

# Klassifizierung polarer Metall-Kohlenstoff-Bindungen in hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen mittels experimenteller Elektronendichteanalyse

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Annika Münch

aus Kassel

Göttingen, 2020



## Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Dietmar Stalke, Anorganische Chemie I, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Thomas Waitz, Fachdidaktik Chemie, Institut für Anorganische Chemie

## Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof.Dr. Dietmar Stalke, Anorganische Chemie I, Institut für Anorganische Chemie

Korreferent Prof. Dr. Thomas Waitz, Fachdidaktik Chemie, Institut für Anorganische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Manuel Alcarazo, Institut für Organische Chemie

Prof. Dr. Burkhard Geil, Institut für Physikalische Chemie

Jun.-Prof. Dr. Nathalie Kunkel, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Thomas Zeuch, Institut für Physikalische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2020



Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dietmar Stalke am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen in der Zeit von November 2016 bis Juni 2020 angefertigt.



# Danksagung

---

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dietmar Stalke für die interessante Themenstellung, die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung der Themengebiete, die außerordentlich hilfsbereite Unterstützung bei den kleinen und großen Problemfragestellungen, die gute Atmosphäre sowie für das große Vertrauen bedanken. Darüber hinaus bedanke ich mich für die Möglichkeiten sowohl internationale Tagungen als auch andere Forschungsinstitute besuchen zu können. Diese Erfahrungen haben mich geprägt und werden mir für das weitere Leben weiterhelfen.

Als nächstes möchte ich mich ausdrücklich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Waitz für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ich danke auch den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission Prof. Dr. Burkhard Geil, Prof. Dr. Manuel Alcarazo, Jun.-Prof. Dr. Nathalie Kunkel und Prof. Dr. Thomas Zeuch für Ihre Arbeit.

Ich bedanke mich bei allen Kooperationspartnern: Prof. Dr. Carsten Strohmann, Prof. Dr. Ricardo Mata, Prof. Dr. Herbert Roesky, Prof. Dr. Lutz Ackermann, Dr. Holger Ott, Dr. Lena Knauer, Lukas Brieger und Andreas Hermann. Vielen Dank auch an meine Service-Partner Dr. Yu-Feng Liang, Dr. Soumen Sinhababu, Dr. Nazish Mohd und Dr. Samir Kumar Sakar.

Für die stets freundliche und kompetente Unterstützung sowie wertvollen Hilfestellungen während meiner Doktorarbeit bedanke ich mich ganz herzlich bei Dr. Regine Herbst-Irmer. Ein weiteres großes Dankeschön möchte ich dem gesamten jetzigen und damaligen ED-Team Helena Keil, Paul Niklas Ruth, Christian Köhler, Dr. Christian Schürmann, Dr. Lennard Krause und Dr. Felix Engelhardt aussprechen. Insbesondere Dir, Helena, möchte ich für das gemeinsame Arbeiten mit den Programmen, die ständigen Diskussionen über neue Inhalte, Kickern und auch für den sozialen Austausch danken. Nur eine ist die wahre Dream-Team-Partnerin! Es war eine sehr schöne Zeit und ohne Dich wäre ich vermutlich nicht nach Erice zur Summer School gefahren. Nochmals ein großes Dankeschön an Dich.

Natürlich möchte ich mich auch beim gesamten Arbeitskreis Stalke für die tolle Zusammenarbeit und schöne Zeit bedanken. Trotz Höhen und Tiefen haben wir gemeinsam eine Menge bewältigen können: Umzug der Diffraktometer, zwei internationale Konferenzen, Aufräumen diverser Labore, Umzug des ED-Büros und so vieles mehr. Danke, dass ich ein Teil dieser Gemeinschaft sein durfte und diese Erfahrungen miterleben konnte. Vor allem die gemeinsamen Mittagspausen mit anschließenden Kickerrunden werden noch lange eine schöne Erinnerung sein. Vielen Dank an Nico, Jochen, Timo, Anne, Dr. Christian Sindlinger und alle anderen Synthetiker, die mich so wunderbar aufgenommen und integriert haben.

Insbesondere bei Nico möchte ich für die großartigen Gespräche, Experimente und auch anderweitigen Arbeiten in der Lehre bedanken. Ohne dich hätte ich niemals die Kameraführung in der Grundvorlesung übernommen und auch nicht die ganzen Experimentalvorlesungen begleiten dürfen. Du warst der Initiator und hast mich ständig auf neue Ideen gebracht: Dankeschön!

Meinen Korrekturlesern, im Besonderen Nico, Regine und Isabelle, aber auch Christian, Gerrit, Helena, Lena, Lukas und Andreas möchte ich dafür danken, dass sie mir geholfen haben, aus wirren Erzählsträngen eine klare Linie zu entwickeln.

Der gesamten Werkstatt-Crew und den Hausmeistern danke ich für die exzellente und kompetente Hilfe.

Natürlich möchte ich ein ganz großes Dankeschön an meine Familie richten. Danke Papa, dass du mir mit deinem unerschöpflichen Vertrauen ständig das Gefühl gegeben hast, die richtige Entscheidung getroffen zu haben. Auch meinen Schwestern, Christina und Marlene, gebührt ein ganz großes Dankeschön. Ihr hattet sowohl während meines Studiums als auch während der Promotion immer für mich Zeit und jederzeit ein offenes Ohr für Problemchen. Ihr seid einfach die Besten! Danke Oma, dass du jederzeit für mich Zeit hast und mit deiner gastfreundlichen Art mich immer herzlich willkommen heißt. Auch dem Rest meiner Familie möchte ich danken.

Zu aller Letzt danke ich auch Dir, Gerrit, Du hast die letzten drei Jahre am meisten meinen Frust, Kummer, aber auch Freude und Spaß miterlebt. Danke, dass du mir jederzeit vertraut hast und auch mir dein Vertrauen geschenkt hast. Die AG schafft das!



# Inhalt

---

Danksagung .....	I
I. Abkürzungsverzeichnis .....	VI
II. Liste der Verbindungen .....	VIII
1 Einleitung .....	1
1.1 Bedeutung metallorganischer Verbindungen .....	1
1.2 Elektronendichteanalyse .....	3
1.2.1 Anwendung von QTAIM .....	3
1.2.2 Topologische Eigenschaften der Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ .....	4
1.2.3 Laplacefunktion: $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ .....	5
1.2.4 Klassifizierung der interatomaren Wechselwirkung anhand der kritischen Punkte 7	
1.2.5 BADER-Ladungen .....	9
1.3 Energiedekompositionsanalyse nach MOROKUMA und ZIEGLER .....	10
1.4 Motivation und Zielsetzung .....	11
2 Ergebnisse und Diskussion .....	13
2.1 Elektronendichteuntersuchung am tri-Butylaluminium-Dimer $[\text{Al}^i\text{Bu}_3]_2$ .....	13
2.1.1 Einleitung .....	13
2.1.2 Strukturbeschreibung .....	14
2.1.3 Elektronendichteanalyse .....	16
2.1.4 Zusammenfassung und Ausblick .....	23
2.2 Elektronendichteuntersuchung an Alkylolithiumverbindungen .....	25
2.2.1 Einleitung .....	25
2.2.2 Strukturbeschreibung .....	31
2.2.3 Elektronendichteanalyse .....	35
2.2.4 Vergleich der Strukturen .....	47
2.2.5 Ausblick .....	54
2.3 Elektronendichteanalyse einer Organo(silyl)lithiumverbindung $[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{PhCH}_2\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$ (5) .....	57

2.3.1	Einleitung .....	57
2.3.2	Elektronendichteanalyse .....	62
2.3.3	Ausblick.....	65
2.4	Elektronendichteuntersuchung am Imido-Analogon der Schwefelsäure ( <sup>t</sup> BuNH) <sub>2</sub> S(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> .....	67
2.4.1	Einleitung .....	67
2.4.2	Strukturbeschreibung .....	69
2.4.3	Elektronendichteanalyse .....	70
2.4.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	76
3	Methodik der Elektronendichteanalyse .....	77
3.1	Theoretische Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse .....	77
3.1.1	Röntgenbeugung an Einkristallen.....	77
3.1.2	Independent Atom Model (IAM).....	82
3.1.3	Multipolmodell .....	82
3.1.4	Anharmonische Schwingung und Gram-Charlier Erweiterung .....	83
3.1.5	Gütekriterien .....	85
3.1.6	Kreuzvalidierungsverfahren – Cross-Validation .....	87
3.1.7	Methoden zur Beschreibung von Wasserstoffatomen.....	89
3.2	Kombination theoretischer und experimenteller Ladungsdichte .....	91
3.3	Daten- und Modell-Validierung der hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten.....	93
3.3.1	Datensammlung und -prozessierung .....	93
3.3.2	Allgemeines Vorgehen bei der Multipolverfeinerung.....	95
3.3.3	Multipolverfeinerung von [Al <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).....	100
3.3.4	Multipolverfeinerung von [(-)-sparteinLi <sup>t</sup> Bu] ( <b>2</b> ) .....	103
3.3.5	Multipolverfeinerung von [(ABCO) <sup>t</sup> BuLi] <sub>2</sub> ( <b>3</b> ).....	107
3.3.6	Multipolverfeinerung von [(ABCO)( <sup>t</sup> PrLi) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) .....	118
3.3.7	Multipolverfeinerung von [(PhCH <sub>2</sub> Li)(SiMe <sub>3</sub> )(SiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Pip)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) .....	126
3.3.8	Multipolverfeinerung von ( <sup>t</sup> BuNH) <sub>2</sub> S(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>6</b> ).....	129
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	132
5	Kristallographische Kooperationen .....	140

5.1	Kristallstrukturen in Kooperation mit Yu-Feng Liang (Arbeitskreis Ackermann).....	141
5.2	Kristallstrukturen in Kooperation Soumen Sinhababu (Arbeitsgruppe Roesky) .....	147
5.3	Kristallstrukturen in Kooperation mit Nazish Mohd (Arbeitsgruppe Roesky).....	151
5.4	Kristallstrukturen in Kooperation mit Samir K. Sarkar (Arbeitsgruppe Roesky).....	159
6	Literaturverzeichnis.....	164
III.	Anhang.....	179
1.	Integrationsmethoden .....	179
i)	Verbindung $[\text{Al}^t\text{Bu}_3]_2$ <b>1</b> .....	179
ii)	Verbindung $[(-)\text{-sparteinLi}^t\text{Bu}]$ <b>2</b> .....	180
iii)	Verbindung $[(\text{ABCO})^t\text{BuLi}]_2$ <b>3</b> .....	182
iv)	Verbindung $[(\text{ABCO})(^i\text{PrLi})_2]_2$ <b>4</b> .....	183
v)	$[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{PhCH}_2\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$ <b>5</b> .....	189
vi)	Verbindung $(^t\text{BuNH})_2\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ <b>6</b> .....	192
2.	Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von <b>1</b> .....	193
3.	Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von <b>2</b> .....	199
4.	Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von <b>3</b> .....	203
5.	Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von <b>4</b> .....	213
6.	Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von <b>5</b> .....	224
7.	Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von <b>6</b> .....	229
IV.	Konferenzen und Fachtagungen.....	232
VI.	Publikationen.....	233

# I. Abkürzungsverzeichnis

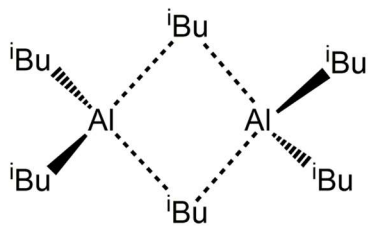
---

°	Grad
Å	Ångström
ABCO	1- <u>A</u> zab <u>i</u> cyclo(2.2.2) <u>o</u> ctan := Chinuclidin
ADP	Auslenkungsellipsoid
AIM	Atome in Molekülen – <i>atoms in molecules</i>
BCP	bindungskritischer Punkt – <i>bond critical point</i>
BP	Bindungspfad
Bu	Butyl
<sup>i</sup> Bu	<i>iso</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
CCP	käfigkritischer Punkt – <i>cage critical point</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ED	Elektronendichte, $\rho(r)$
EDA	Energiezerlegungsanalyse – <i>energy decomposition analysis</i>
$E_{\text{elstat}}$	elektrostatische Wechselwirkung
$E_{\text{int}}$	Interaktionsenergie zwischen zwei Bindungsfragmenten
$E_{\text{Pauli}}$	Pauli-Repulsions-Wechselwirkungsenergie
GOF	<i>Goodnes of Fit</i>
$G(r)$	kinetische Energiedichte
$H(r)$	gesamte elektronische Energiedichte
IAM	<i>Independent Atom Model</i> - unabhängiges Atommodell
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
KZ	Koordinationszahl
M	Metallatom

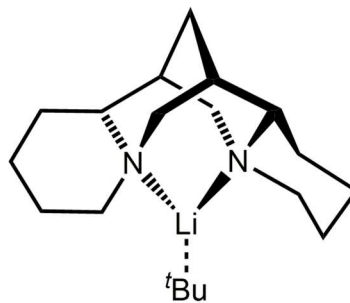
MM	Multipolmodell
NP	Atomposition – <i>nuclear position</i>
QTAIM	Quantentheorie von Atomen in Molekülen – <i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>
PDF	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion – <i>Probably Density Function</i>
RLi	Alkyl lithiumverbindung
R <sub>3</sub> Al	Alkylaluminiumverbindung
RCP	ringkritischer Punkt – <i>ring critical point</i>
TDS	thermisch diffuse Streuung – <i>thermal diffuse scattering</i>
U <sub>ij</sub>	Auslenkungsparameter
V(r)	potentielle Energiedichte
VSCC	Valenzschalenladungsdichtekonzentration – <i>valence shell charge concentration</i>
ZFS	Nullfluss-Oberfläche – <i>zero-flux-surface</i>
$\nabla^2\rho(r)$	Laplacefunktion
$\Delta EN$	Elektronegativitätsdifferenz
2z2e	zwei-Zentren-zwei-Elektronen
3z2e	drei-Zentren-zwei-Elektronen
4z2e	vier-Zentren-zwei-Elektronen

## II. Liste der Verbindungen

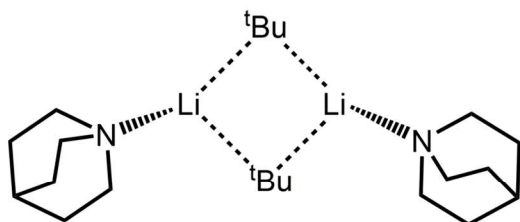
---



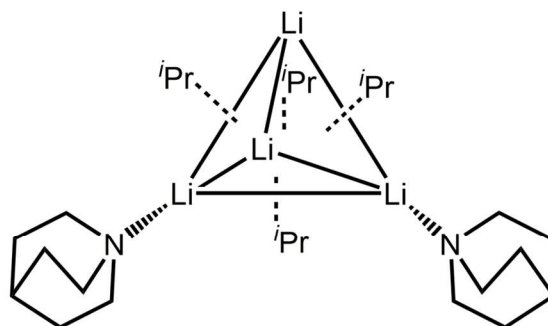
**1**  
[Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub>



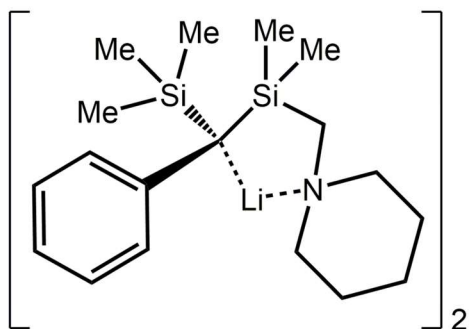
**2**  
[(-)-sparteine Li<sup>t</sup>Bu]



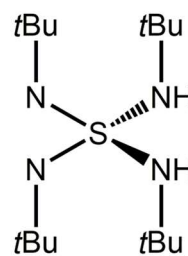
**3**  
[(ABCO)Li<sup>t</sup>Bu]<sub>2</sub>



**4**  
[(ABCO)<sub>2</sub>(Li<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>]



**5**  
[(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pip)(PhCH<sub>2</sub>Li)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>



**6**  
(<sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>



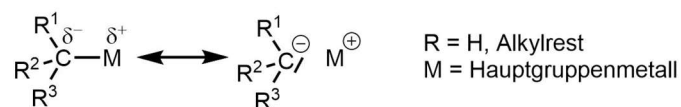




# 1 Einleitung

## 1.1 Bedeutung metallorganischer Verbindungen

Allgemein charakterisieren sich metallorganische Verbindungen durch ihre Metall-Kohlenstoff-Bindung. Diese zeichnet sich durch ihre polare  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  Natur aus.<sup>1,2</sup> Beispiele für diese Verbindungsklasse sind Grignard-Reagenzien<sup>3,4</sup> und Organolithiumverbindungen wie *n*-Butyllithium (*n*BuLi). Sie finden in der Industrie eine breite Anwendung als stöchiometrische Reagenzien, so sind sie beispielsweise sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch für viele Polymerisationsreaktionen nützlich.<sup>1,2,5</sup> Fast alle Synthesen der Polymerchemie aus alkenhaltigen Verbindungen laufen unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren ab. Das weltweit verwendete Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) wird sowohl aus der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse<sup>6-8</sup> als auch homogen, beispielsweise über die Metallocen gesteuerte Katalyse hergestellt.<sup>9-11</sup> Alkylolithium- (RLi) sowie Alkylaluminiumverbindungen ( $R_3Al$ ) sind charakteristische Beispiele für diese Verbindungsklasse, da sie deren Eigenschaften widerspiegeln. Sie werden als hochbasisches nucleophiles und stark reduzierendes Reagenz verwendet.<sup>12</sup>



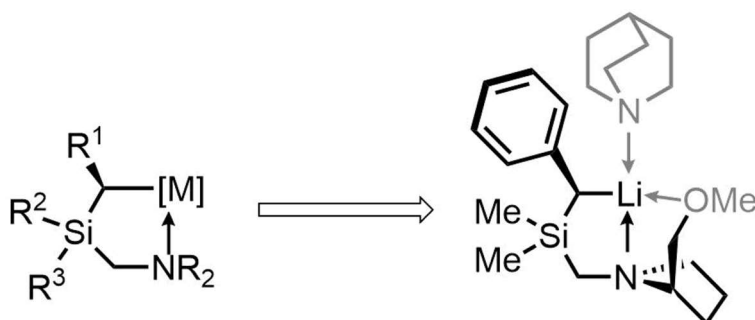
Schema 1-1 Schematische Darstellung polarer Organometallverbindungen.

Insbesondere die polare, bis hin zur ionischen  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  Bindung in kleinen Aggregaten, wird als treibende Kraft der Reaktivität angesehen. Darauf beruhen die vielfältigen Anwendungen. Doch wieso können diese scheinbar stark polaren Reagenzien in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan bereitgestellt und umgesetzt werden?

Der Grund hierfür ist, dass metallorganische Verbindungen - vor allem Alkylolithiumverbindungen - sowohl in Lösung als auch im Festkörper oligomere Einheiten bilden.<sup>12</sup> Das Ziel der aktuellen Forschung ist, diese Aggregate aufzubrechen und so kleinere und reaktivere Reagenzien zu generieren. Durch Zusatz von Additiven kann der Aggregationsgrad erniedrigt werden. Dies wird beispielsweise erreicht, wenn Lewis-Basen und/oder sterisch anspruchsvolle Alkyl-Reste eingesetzt werden. Die Kontrolle über den Aggregationsgrad ist essenziell, da dieser einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität besitzt.<sup>13-15</sup>

Deshalb wurde bereits in vielen Studien der Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhang dieser Verbindungen untersucht. Es konnte für viele Reaktionen gezeigt werden, dass die Reaktivität solcher Reagenzien über die Zusammensetzung der molekularen Struktur<sup>12,14-16</sup> (Zusammenspiel von Donorbase und sterischem Anspruch des Alkylrestes) beeinflusst werden kann.

Neben dem klassischen Einsatzgebiet in Deprotonierungsreaktionen werden lithiumorganische Verbindungen in der Polymerisationsreaktionen zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen eingesetzt. Die Verwendung funktionalisierter RLi-Verbindungen bietet einen wichtigen Zugang zu Natur- und Wirkstoffen. Die Funktionalisierung kann beispielsweise durch den Einbau von Heteroatomen (Silicium) erfolgen. Diese haben den Zweck die negative Ladung am „carbanionischen“-Zentrum<sup>1</sup> festzuhalten. Dadurch können synthetische Probleme bei der Darstellung von Lithiumalkylen, beispielsweise die  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung, vermieden werden.



H. Ott, C. Däschlein **2008**

Schema 1-2 Schematisches Strukturmotiv von Organo(silyl)lithiumverbindungen und eines bereits untersuchten Moleküls.<sup>15</sup>

Schema 1-2 zeigt das prinzipielle Strukturmotiv und ein Beispiel einer erfolgreich charakterisierten Organo(silyl)lithiumverbindung. Der Einfluss weiterer Substituenten auf die Ladungsverteilung in lithiumorganischen Verbindungen wird in Kapitel 2.3 näher beschrieben. Neben der Steuerung der „Primär“-Struktur solcher Verbindungen kann durch Zugabe von Halogenidsalzen, wie LiCl,<sup>17,18</sup> die Reaktivität erhöht werden. Beispiele hierfür sind Turbo-Grignard-Reagenzien<sup>19,20</sup> oder Turbo-Hauserbasen.<sup>21-24</sup> Das Ziel beider Strategien liegt in der Stabilisierung kleiner und zugleich reaktiver Aggregate.<sup>25</sup> Leider wurde eine weitere wichtige Variable, nämlich die Polarität der  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  Bindung bisher noch nicht in Betracht gezogen.

<sup>1</sup> Als „carbanionisches“-Zentrum oder später Carbanion wird das metallierte Kohlenstoff-Zentrum ohne die kovalent gebundenen Reste (-H, -CR<sub>3</sub> oder -SiR<sub>3</sub>) bezeichnet.

Zur Untersuchung dieser Variable eignet sich die Methode der hochaufgelösten Röntgenstrukturanalyse.

### 1.2 Elektronendichteanalyse

Die Methode der Röntgenstrukturanalyse ist seit über 100 Jahren ein gängiges Mittel zur Klassifizierung und Charakterisierung chemischer Verbindungen und deren Anordnung im Kristallgitter. Neben anderen wichtigen Methoden, wie NMR oder Schwingungsspektroskopie, bietet die Röntgenstrukturanalyse einen entscheidenden Vorteil. Mithilfe dieser Methode ist es möglich, die tatsächliche geometrische Anordnung der Atome in einer Kristallstruktur sichtbar zu machen. Die einzige Limitation ist das jeweilig zugrundeliegende Modell, mit dem die entsprechende Elektronendichte im Festkörper beschrieben wird. Für eine reine Beschreibung von Strukturparametern, wie Bindungslängen und Winkel, reicht das sogenannte „Independent Atom Model“ aus (Abschnitt 3.1.2). Allerdings ist es aufgrund der Annahmen, die in diesem vereinfachenden Modell getroffen werden, nicht möglich, die Eigenschaften der chemischen Bindung zu analysieren. So wurde im Jahr 1978 von HANSEN und COPPENS<sup>26</sup> ein Modell zur asphärischen Beschreibung der Elektronendichte vorgeschlagen. Mittels dieses Modells, des Multipolmodells (MM), eröffneten sich neue Möglichkeiten in der Beschreibung der bindenden und nichtbindenden Regionen im Festkörper.<sup>26</sup>

Diese Erweiterung der klassischen Röntgenstrukturanalyse in Verbindung mit der von BADER 1990 etablierten Analyse der Elektronendichte von Atomen in Molekülen (*Atoms in Molecules, AIM*)<sup>27</sup> bietet die Möglichkeit, die Art der Bindung zu charakterisieren und den Ladungstransfer in der Elektronendichteverteilung zu untersuchen. So ergeben sich ergänzende Informationen zu den bereits bekannten geometrischen Eigenschaften, welche wiederum für das Verständnis von chemischen Bindungen und den daraus resultierenden Reaktionen fundamental ist und sich auf die weitere Forschung auswirkt.

#### 1.2.1 Anwendung von QTAIM

Die mit dem MM beschriebene experimentelle Elektronendichte enthält wichtige Informationen über das Molekül. Erstmals nutzte dies R.F.W BADER in seiner Quantentheorie über die Atome in Molekülen (*engl: Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM)). Hierbei beschreibt er die Atome in den Molekülen durch die Topologie der Gesamtelektronendichte. Ursprünglich wurde diese Theorie entwickelt, um theoretisch bestimmte Elektronendichten zu analysieren. Sie erlaubt jedoch auch die Analyse einer experimentell bestimmten Ladungsdichte aus einem hochaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment. Zudem ist es möglich, theoretisch erhaltene Elektronendichten mit denen aus dem Experiment zu vergleichen. Des Weiteren geht die

Theorie davon aus, dass die Eigenschaften eines Moleküls als Summe der Eigenschaften seiner Atome beschrieben werden können. Dabei ist eine eindeutige Definition für ein Atom unumgänglich.

### 1.2.2 Topologische Eigenschaften der Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$

Aus mathematischer Sicht ist die Elektronendichtefunktion oder Elektronendichte (ED)  $\rho(\mathbf{r})^2$  eine dreidimensional skalare Größe, welche durch das Gradientenvektorfeld  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  mit den kartesischen Basisvektoren  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  und  $\mathbf{k}$  analysiert werden kann.

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad 1-1$$

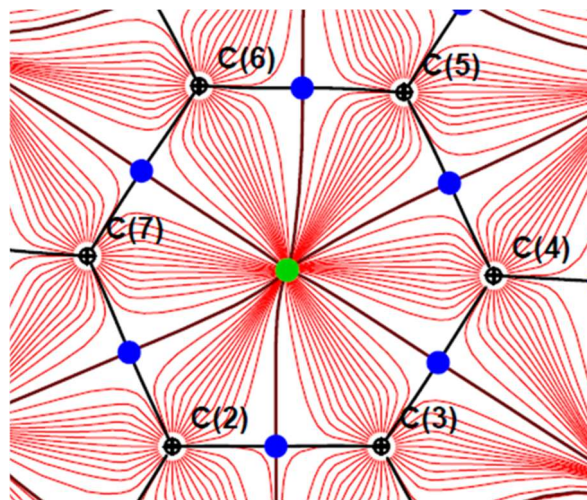


Abbildung 1-1 Gradientenvektorfeld eines Phenylrings aus Verbindung **5**. In rot sind die Gradientenpfade und in schwarz die Bindungspfade dargestellt. Zusätzlich können bindungskritische Punkte (blau) und ein ringkritischer Punkt (grün) abgelesen werden.

Der Gradient entspricht einem Vektorfeld, welches für jeden Punkt die Richtung der größten Änderung in der ED angibt. Senkrecht zu den sogenannten Gradientenpfaden verlaufen die Linien konstanter ED. Ihren Ursprung haben sie immer in einem lokalen Minimum oder Sattelpunkt und enden am Ort der größten ED, also einem Maximum oder Sattelpunkt von  $\rho(\mathbf{r})$ . Bereiche, in denen alle Trajektorien enden, definieren ein lokales Maximum und somit die Position eines Atoms (NP; engl: *nuclear position*).

---

<sup>2</sup>  $\rho(\mathbf{r})$  ist die Funktion der Elektronendichteverteilung im dreidimensionalen Raum. Damit ist  $\mathbf{r}$  der Ortsvektor  $\mathbf{r} = \{x,y,z\}$ .

Dieser Bereich wird auch Bassin  $\Omega$  genannt. Begrenzt wird dieses durch „flusslose Flächen“ (engl: *zero-flux-surface* (ZFS)):

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad 1-2$$

Unter der flusslosen Fläche ist mathematisch die Fläche im Raum gemeint, die nicht von Trajektorien des Gradientenvektorfeldes durchlaufen wird.

Extrema (Minimum, Maximum, Sattelpunkt), das heißt  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ , werden als kritische Punkte definiert. Die weitere Klassifizierung des kritischen Punktes wird über die zweite Ortsableitung der ED hergeleitet. Diese Ableitung kann in Form einer 3x3 Matrix (Hessematrix) aufgestellt werden, deren Eigenwerte  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  die Krümmung der ED in den drei Raumrichtungen angeben.

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad 1-3$$

Ein sogenannter Bindungspfad (BP) besteht aus zwei Trajektorien, welche in einem gemeinsamen BCP beginnen und bei einem Atom enden, siehe Abbildung 1-1. Dieser ist der Pfad der maximalen ED zwischen zwei Atomen. Dieser Bindungspfad kann mittels der topologischen Definition mit einer chemischen Bindung assoziiert werden. Jedoch ist er kein ausschließliches Kriterium für eine chemische Bindung.<sup>28</sup> Die Gesamtanzahl an kritischen Punkten<sup>3</sup> kann mittels der Poincaré-Hopf-Beziehung überprüft werden.

$$n(\text{Atome}) - n(\text{BCP}) + n(\text{RCP}) - n(\text{CCP}) = 1 \quad 1-4$$

### 1.2.3 Laplacefunktion: $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

Die Summe der Eigenwerte der Hessematrix ist allgemein als skalare Laplacefunktion  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  der ED  $\rho(\mathbf{r})$  definiert.

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad 1-5$$

<sup>3</sup> Unter kritischen Punkten kann zwischen bindungskritischen (BCPe), ringkritischen (RCPe) und käfigkritischen (CCPe) Punkten unterschieden werden.

Im Allgemeinen zeigt die Laplacefunktion Regionen, in denen die ED lokal konzentriert oder verarmt ist. Definiert werden diese Regionen durch das Vorzeichen des Wertes der Laplacefunktion von  $\rho(r)$ . Ein positives Vorzeichen definiert Bereiche, in denen die Ladungsdichte verarmt ist, während ein negatives Vorzeichen Bereiche definiert, in denen die Ladungsdichte akkumuliert ist. In Abbildung 1-2 ist das Relief der Laplacefunktion in der ED von einer C-C-Bindung dargestellt.

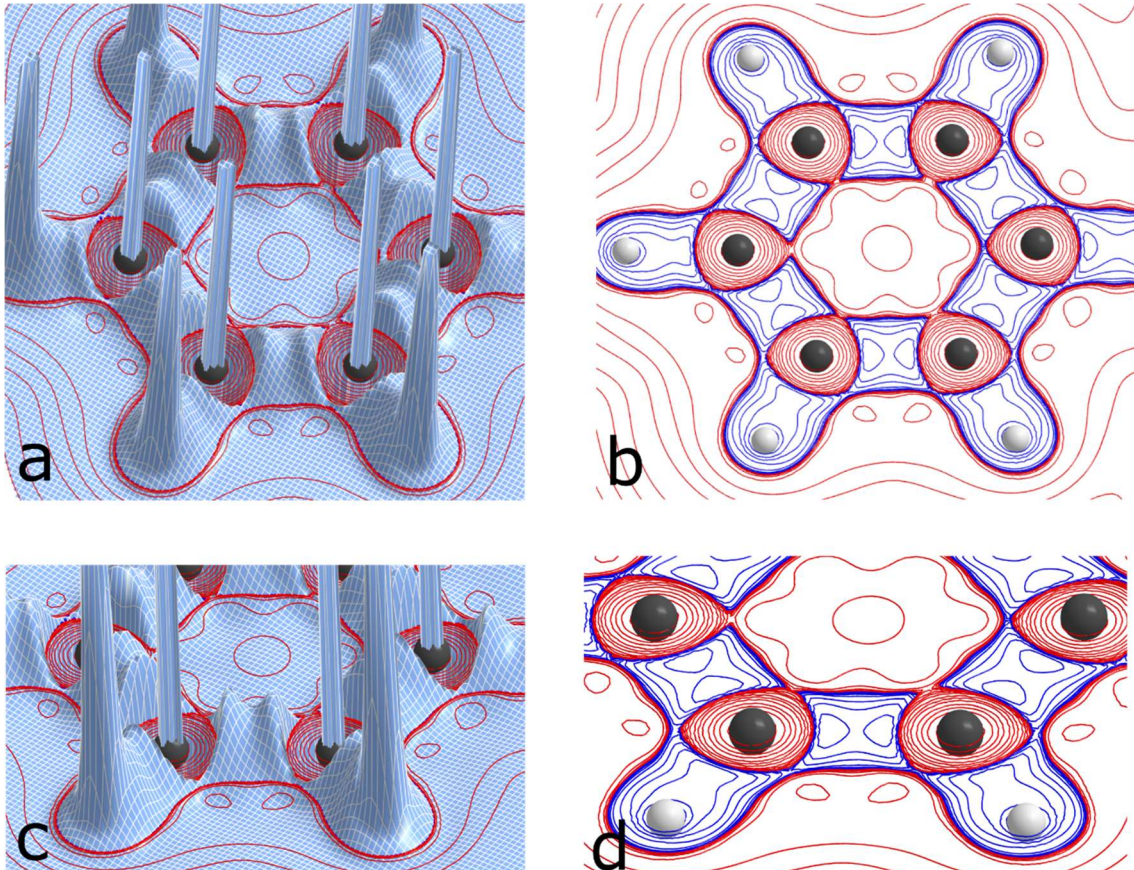


Abbildung 1-2 Dreidimensionale Darstellung der Laplacefunktion (a,c) und die Projektion auf einer zweidimensionalen Ebene mittels der Konturliniendarstellung (b,d). Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien eine Ladungsverarmung ab.

Die Analyse der Laplacefunktion ermöglicht kleine Unterschiede in der ED hervorzuheben. Bereiche von Ladungskonzentrationen in der Nähe von Atompositionen werden als Valenzschalenladungskonzentration (engl: *valence shell charge concentrations*) VSCC bezeichnet. In „nicht-bindenden“ Regionen, kann diese VSCC als freies Elektronenpaar interpretiert werden.

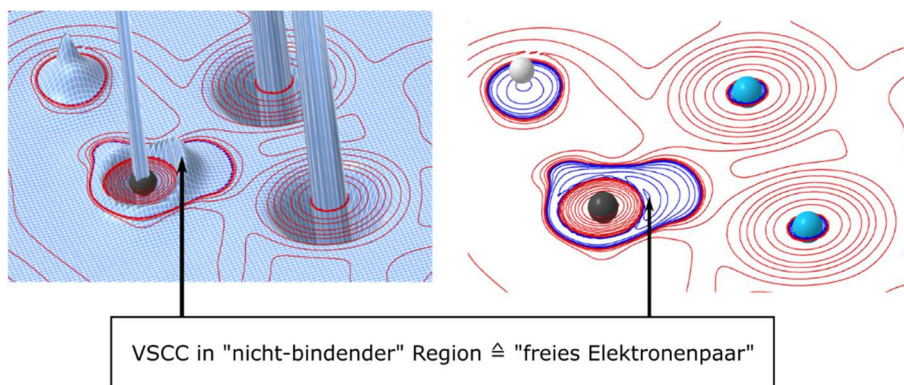


Abbildung 1-3 Valenzschalenladungskonzentration in einem „nicht-bindenden“-Bereich. Beispieldarstellung in einem Li-C-Bindungsgebiet. Links ist die dreidimensionale Darstellung und rechts die zweidimensionale Projektion mittels Konturlinien der Laplacefunktion im Li-C-Bereich abgebildet.

### 1.2.4 Klassifizierung der interatomaren Wechselwirkung anhand der kritischen Punkte

Die Krümmung entlang des Bindungspfades ist stets positiv ( $\lambda_3 > 0$ ). Die Eigenwerte  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  sind dagegen stets negativ und zeigen damit, dass die Ladung am BCP konzentriert ist. Klassifiziert wird ein kritischer Punkt über den Rang  $m$  (Anzahl der Eigenwerte  $\lambda_i \neq 0$ ) und die Signatur  $n$  (Summe der Vorzeichen der Eigenwerte) der Hessematrix. Insgesamt werden somit vier Arten von kritischen Punkten definiert:

Tabelle 1-1 Allgemeine Klassifizierung aller definierten kritischen Punkte in der Elektronendichtefunktion.

<b>m,n</b>	<b>Topologie</b> $\rho(r)$	<b>in</b> $\lambda_i$	<b>Klassifizierung</b>	<b>Interpretation</b>
<b>3,-3</b>	Lokales Maximum	Alle $\lambda_i < 0$	Atomposition	Atomposition (NP)
<b>3,-1</b>	Sattelpunkt	$\lambda_{1,2} < 0$ $\lambda_3 > 0$	Chemische Bindung	Bindungskritischer Punkt (BCP)
<b>3,+1</b>	Sattelpunkt	$\lambda_i < 0$ $\lambda_i > 0$	Zentrum eines Rings	Ringkritischer Punkt (RCP)
<b>3,+3</b>	Lokales Minimum	Alle $\lambda_i > 0$	Zentrum eines Clusters	Käfigkritischer Punkt (CCP)

Die Art der interatomaren Wechselwirkung kann nun anhand dieser Krümmungen klassifiziert werden. Je nachdem welcher Eigenwert ausgeprägter ist, handelt es sich entweder um eine kovalente oder ionische Wechselwirkung. Im Fall der kovalenten Wechselwirkung (*engl: shared interaction*) überwiegt der Anteil der negativen Krümmung

gegenüber der positiven. Daraus resultierend ist am BCP eine relativ große ED und die Laplacefunktion zeigt einen negativen Wert. Hierbei überschneiden sich die Ladungskonzentrationen (VSCCs) der beiden Atome. Im Fall einer ionischen Wechselwirkung (*engl: closed-shell interaction*) überwiegt der Anteil der positiven Krümmung gegenüber der negativen. In diesem Fall ist die Valenzschalenladungskonzentration der Atome voneinander separiert. Am BCP äußert sich dies durch einen relativ kleinen Wert in der ED und einem positiven Wert in der Laplacefunktion. Hier ergibt sich keine Überlappung der beiden VSCCs. Für Wechselwirkungen, die im Übergang von einer reinen kovalenten zur reinen ionischen Wechselwirkung oder andersherum liegen, sind nach BADER nicht definiert. Aufbauend auf der von BADER etablierten Theorie haben zuerst CREMER & KRAKA<sup>29,30</sup> und daran anschließend ESPINOSA et al.<sup>31,32</sup> für schwache Wechselwirkungen die Interpretation der gesamten elektronischen Energiedichte  $H(\mathbf{r})$  am BCP als erweiterndes Werkzeug zur Charakterisierung der Bindungswechselwirkung ergänzend diskutiert. Der Zusammenhang ist durch die Virial-Gleichung gegeben und verknüpft die Laplacefunktion  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  mit der kinetischen  $G(\mathbf{r})$  und potentiellen  $V(\mathbf{r})$  Energiedichte, welche zusammen die elektronische Gesamtenergiedichte  $H(\mathbf{r})$  ergeben (siehe Gleichung 1-6 und 1-7).

$$\frac{1}{2}\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad 1-6$$

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad 1-7$$

In Tabelle 1-2 sind die für eine Bindungscharakterisierung nötigen Kenngrößen aller Konzepte zusammengefasst.



## 1 Einleitung

---

Tabelle 1-2 Klassifizierung der Bindungswechselwirkung nach BADER, CREMER & KRAKA und ESPINOSA et al.  
 $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP,  $V(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ : potentielle Energiedichte am BCP,  $G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ : kinetische Energiedichte am BCP.

Wechselwirkung	BADER	CREMER & KRAKA <sup>29,30</sup>	ESPINOSA et al. <sup>31,32</sup>
kovalent	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \gg 0$ ; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 0$	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \gg 0$ , $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \ll 0$ , $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \ll 0$	$H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 0$ , $ V(\mathbf{r}_{\text{BCP}})  / G(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 2$
Übergang	-	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 0$ , $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ : jeder Wert, $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \ll 0$	$H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 0$ , $1 <  V(\mathbf{r}_{\text{BCP}})  / G(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 2$
ionisch	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 0$ $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 0$	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 0$ , $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 0$ $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \geq 0$	$H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) \geq 0$ , $ V(\mathbf{r}_{\text{BCP}})  / G(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 1$

Weitere Informationen über die Verteilung der ED am BCP bei einer kovalenten homologen Bindung kann die Elliptizität geben.

$$\epsilon = \frac{|\lambda_1|}{|\lambda_2|} - 1 \quad 1-8$$

Die Elliptizität gibt die Abweichung der Ladungsverteilung am BCP von einer idealen Zylindersymmetrie an.

### 1.2.5 BADER-Ladungen

Neben der Quantifizierung der Elektronendichten und der Charakterisierung von Wechselwirkungen können atomare Ladungen bestimmt werden. Die sogenannten BADER-Ladungen werden durch die Integration der ED im Bassin des topologischen Atoms erhalten. Die Grenzen werden dabei durch die Nullfluss-Oberfläche (ZFS) definiert. Diese können in Regionen flacher ED schwanken, woraus eine Unsicherheit in der Berechnung der BADER-Ladungen resultiert. Eine Überprüfung der Genauigkeit der numerischen Integration kann über die Größe  $L(\Omega)$  erreicht werden. Diese ist definiert über Gleichung

1-9 und ist proportional zum Integral der Laplacefunktion über der ED im Bassin oder äquivalent zum Fluss im Gradientenvektorfeld durch die Oberfläche des Atoms.

$$L(\Omega) = -\left(\frac{\hbar}{4m}\right) \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\tau = -\left(\frac{\hbar}{4m}\right) \oint dS(\Omega, \mathbf{r}) \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad 1-9$$

Aufgrund der Quantengrenzbedingung der ZFS sollte der Wert in  $L(\Omega)$  gleich Null sein. Eine Abweichung von Null ist somit ein direkter Test dafür, wie genau die Atomoberfläche im Integrationsverfahren angenähert wurde. Empfohlen ist ein Wert kleiner als  $3 \cdot 10^{-3}$  au.<sup>27</sup>

Die BADER-Ladungen sind insofern hilfreich, da sie einen Eindruck von Tendenzen über die elektronische Situation in der Verbindung liefern können.<sup>26,33,34</sup>

### 1.3 Energiedekompositionsanalyse nach MOROKUMA und ZIEGLER

Die von MOROKUMA<sup>35</sup> und ZIEGLER & RAUK<sup>36</sup> entwickelte Energiedekompositionsanalyse (EDA) untersucht die Bindungsbildung in einem Molekül A-B. Sie ist eine leistungsstarke Methode, um die Wechselwirkungen, die eine chemische Bindung zwischen Fragmenten in einem Molekül darstellen, zu analysieren.

$$\Delta E_{\text{Bindung}} = \Delta E_{\text{Präp}} + \Delta E_{\text{int}} \quad 1-10$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{Orb}} + \Delta E_{\text{Disp}} \quad 1-11$$

Die Energie der Gesamtbindung  $\Delta E_{\text{Bindung}}$  setzt sich aus den Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_{\text{int}}$  zwischen den Fragmenten und der Präparationsenergie  $\Delta E_{\text{Präp}}$ , die bei der Verformung der Fragmente zu den Geometrien im Pro-Molekül beteiligt sind, zusammen.

Die Wechselwirkungsenergie besteht aus Energieformen, die mit den Standardkonzepten der Chemie verwandt sind. Die elektrostatische Anziehungskraft  $\Delta E_e$  und die Pauli-Abstoßung  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  werden zu einem sterischen Abstoßungsterm zusammengefasst.<sup>37</sup> Die stabilisierende Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{Orb}}$  beschreibt die Orbitalmischung und den Ladungstransfer zwischen den Fragmenten, wenn sie das Molekül bilden. Alternativ zerlegt die ETS-NOCV-Analyse<sup>38,39</sup> die Bindungswechselwirkung im Kontext natürlicher Orbitale für die chemische Valenz (NOCV).

## 1.4 Motivation und Zielsetzung

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, die polare  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ -Bindung in Alkylmetallverbindungen durch die experimentelle Elektronendichteanalyse mittels hochauflöser Röntgenbeugung zu charakterisieren. Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur kontroversen Diskussion über die Polarität der M-C-Bindung in Alkylmetallverbindungen zu leisten. Der Fokus liegt auf dem elektronischen Einfluss des Metall-Gegenions auf die carbanionische Einheit, im Speziellen auf der Ladungsdichteverteilung des freien Elektronenpaares.

### **Elektronendichtestudie zur Charakterisierung des Polarisierungseffektes des Metall-Gegenions auf die carbanionische Einheit in Alkylmetallverbindungen**

Am Beispiel von tris-*isobutylaluminium*  $[Al^iBu_3]_2$  (**1**) soll die Ausprägung der Polarisierung durch das Metall-Ion auf die carbanionische Einheit studiert werden. Die Besonderheit dieser Struktur liegt darin, dass derselbe Alkylrest aufgrund der Dimerisierung in zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi vorliegt und keine weiteren Additive oder Heteroatome enthalten sind. Hierbei spielt insbesondere die Ladung des Aluminium-Kations eine wichtige Rolle.

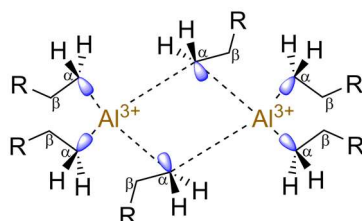


Abbildung 1-4 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in  $[Al^iBu_3]_2$  (**1**).

### **Elektronendichtestudie zur Charakterisierung der Li-C-Bindung in Donorstabilisierten Alkyl-Lithiumverbindungen unterschiedlicher Aggregation**

Am Beispiel dreier unterschiedlich N-Donor-stabilisierter Alkyl-Lithiumverbindungen wird die Li-C/N-Bindung in Abhängigkeit des Aggregationsgrades untersucht. Die erhaltenen Informationen aus der Elektronendichteverteilung in der Li-C-Region sollen einen Beitrag zur Diskussion über die Einlagerung von Halogeniden in RLi-Verbindungen leisten.

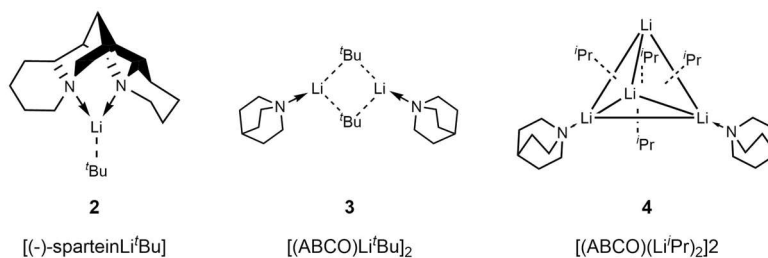


Abbildung 1-5 Schematische Darstellungen der drei untersuchten RLi-Strukturen.

### **Elektronendichtestudie an einer Organo(silyl)lithiumverbindung**

Aufbauend auf den bisher untersuchten Alkylolithiumverbindungen soll eine weitere komplexere lithiumorganische Verbindung untersucht werden. Hierbei handelt es sich um eine Organo(silyl)lithiumverbindung, siehe Abbildung 1-6. Anhand dieser Verbindung kann der Einfluss weiterer Gruppen (Silyl- und Phenylreste) auf die Ladungsverteilung am Carbanion untersucht werden.

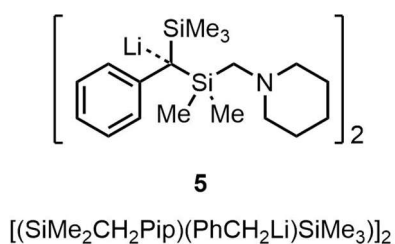


Abbildung 1-6 Schematische Darstellung der Organo(silyl)lithiumverbindung (5).

### **Elektronendichtestudie an $(^t\text{BuNH})_2\text{S}(N^t\text{Bu})_2$ – das Imido-Analogon der Schwefelsäure**

Zum Abschluss soll die Elektronendichteverteilung des Imido-Analogons der Schwefelsäure mittels hochaufgelöster Röntgendaten untersucht werden. Ziel dieser Untersuchung ist es die Polarität der S-N-Bindung zu diskutieren.

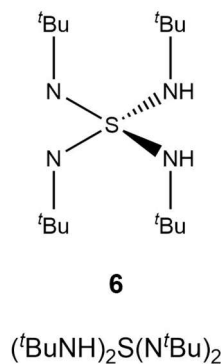


Abbildung 1-7 Schematische Darstellung des Imido-Analogon der Schwefelsäure  $(^t\text{BuNH})_2\text{S}(N^t\text{Bu})_2$  (6).

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Elektronendichteuntersuchung am tri-<sup>i</sup>Butylaluminium-Dimer



#### 2.1.1 Einleitung

Aluminium ist das am dritthäufigsten vorkommende Element in der Erdkruste und auch das am meisten verwendete Metall.<sup>40,41</sup> Seit den frühen 1950er Jahren wurde durch die Arbeit von K. ZIEGLER an Organoaluminiumverbindungen ein neues Feld in der metallorganischen Chemie eröffnet.<sup>42,43</sup> Seine Studie bot einen weiteren Zugang zur metallorganischen Chemie, beispielsweise im Bereich der alkalimetallvermittelten Metallierung.<sup>44–49</sup> Die Besonderheit dieser Strukturklasse liegt in der stark polarisierten Al-C-Bindung. Eine Elektronendichteuntersuchung einer derartigen Alkylaluminium Verbindung konnte bereits 2015 von MITZEL *et al.* durchgeführt werden.<sup>50</sup> Diese diente zur Aufklärung der Bindungssituation in der organometallischen Grundchemikalie  $[\text{AlMe}_3]_2$ . Hier wurde die Al-C-Bindung als überwiegend ionisch gefunden. Dies konnte auch durch berechnete magnetisch induzierte Stromdichtefelder bestätigt werden.

Herrn Andreas Hermann aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. C. STROHMANN an der Technischen Universität Dortmund war es erstmals möglich geeignete Kristalle für ein hochaufgelöstes Röntgenbeugungsexperiment von der Verbindung  $[\text{Al}^i\text{Bu}_3]_2$  (**1**) zu ziehen (siehe Abbildung 3-1)<sup>4</sup>. In Kooperation konnte ein geeigneter Datensatz gemessen werden. Die Struktur bot im Vergleich zu der bereits publizierten  $[\text{AlMe}_3]_2$  die Möglichkeit, die elektronischen Einflüsse der positiven Ladungen der Aluminiumatome auf die  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome zu untersuchen.

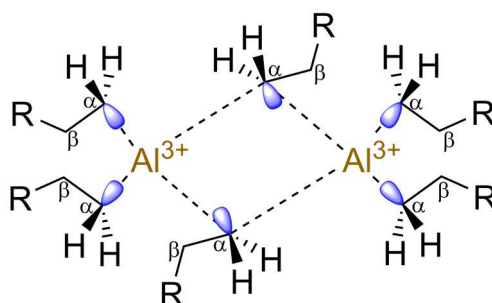


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in  $[\text{Al}^i\text{Bu}_3]_2$  **1**. R:  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

<sup>4</sup>  $\text{Al}^{3+}$  stellt den Extremfall dar. Die Elektronendichteuntersuchung zeigt, dass die effektive Ladung des Aluminiumatoms einer zweifach positiven Ladung entspricht.

Eine weitere Besonderheit dieser Struktur liegt darin, dass derselbe <sup>t</sup>Bu-Rest aufgrund der Dimerisierung in zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi vorliegt. Gleichzeitig sind keine Substituenten, wie beispielsweise eine Trimethylsilylgruppe (TMS) oder ein aromatisches System beteiligt, die einen Ladungstransfer beeinflussen würden. So bietet dieses Modellsystem erstmals die Chance, möglicherweise auftretende Polarisierungseffekte innerhalb eines Alkylrestes einer metallorganischen Verbindung zu untersuchen. Dies war in der Studie von MITZEL *et al.* nicht möglich, da nur dort die Wechselwirkung des kleinsten Alkylrests mit Aluminium untersucht werden konnte. Dennoch kann diese Verbindung im Folgenden für einen strukturellen Vergleich herangezogen werden.

### 2.1.2 Strukturbeschreibung

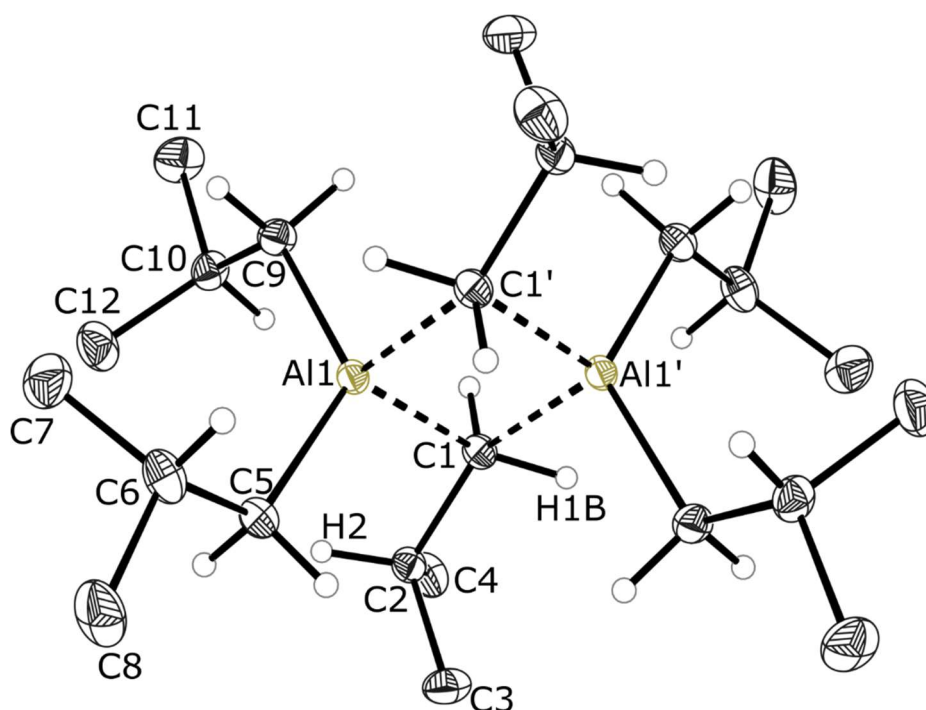


Abbildung 2-2 Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **1**. Die anisotropen Schwingungsellipsoide (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome an Methylgruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Verbindung  $[\text{Al}^t\text{Bu}_3]_2$  **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls, welches durch ein Inversionszentrum in der Mitte des viergliedrigen  $\text{Al}_2\text{-C}_2$ -Rings vervollständigt werden kann. Die verbrückende Einheit besitzt zwei nicht gleichwertige Al-C-Abstände, wie sie beispielsweise auch in  $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2$ <sup>51</sup> vorliegen. Die Festkörperstruktur von Verbindung **1** ist in Abbildung 2-2

dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Der transannularer Al...Al Abstand von 2.60786(12) Å in Verbindung **1** ist unwesentlich länger als in [AlMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>50</sup> und 0.2 Å kürzer als im [Al(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>51</sup>. Der verbrückende Alkyl-Rest zeigt eine kürzere Al1-C1-Bindungslänge und eine um etwa 0.07 Å längere Al1'-C1-Bindung. Der mittlere Al-C-Abstand der terminal koordinierten Alkyl-Gruppen beträgt nur ca. 1.98 Å (ca. 0.14 Å kürzer) und liegt damit im typischen Bereich für diese Art von Verbindung. Das Aluminium weist erwartungsgemäß eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Der Al1-C1-Al1'-Winkel beträgt ca. 74 °. Auffällig ist die Aufweitung des C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-Abstandes in der verbrückenden Alkyl-Gruppe im Vergleich zur terminalen Gruppe. Es handelt sich um eine signifikante Bindungsverlängerung von 0.02 Å.

Tabelle 2-1 Ausgewählte Strukturparameter von **1** (fett) im Vergleich zu [AlMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>50</sup> (kursiv) aus hochaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
<b>Al1 – Al1'</b>	<b>2.60786(12)</b>		
<i>Al1 – Al1'</i>	<i>2.5988(1)</i>		
<b>verbrückend</b>			
<b>Al1 – C1</b>	<b>2.12855(14)</b>	<b>Al1–C1–Al1'</b>	<b>74.003(4)</b>
<i>Al1 – C1</i>	<i>2.1205(2)</i>	<i>Al1–C1–Al1'</i>	<i>75.49(1)</i>
<b>Al1' – C1</b>	<b>2.20350(12)</b>	<b>C1–Al1–C1'</b>	<b>105.997(4)</b>
<i>Al1' – C1</i>	<i>2.1252(2)</i>	<i>C1–Al1–C1'</i>	<i>104.52(1)</i>
<b>C1 – C2</b>	<b>1.55573(15)</b>		
<b>Terminal</b>			
<b>Al1 – C5</b>	<b>1.9827(3)</b>	<b>C5–Al1–C9</b>	<b>126.534(8)</b>
<i>Al1 – C2</i>	<i>1.9526(2)</i>	<i>C2–Al1–C3</i>	<i>123.55(1)</i>
<b>Al1 – C9</b>	<b>1.97515(14)</b>	<b>C5–Al1–C1</b>	<b>113.385(9)</b>
<i>Al1 – C3</i>	<i>1.9586(2)</i>	<i>C2–Al1–C1</i>	<i>106.79(1)</i>
<b>C5 – C6</b>	<b>1.5341(4)</b>	<b>C9–Al1–C1'</b>	<b>103.342(5)</b>
<b>C9 – C10</b>	<b>1.5384(3)</b>	<i>C3–Al1–C1'</i>	<i>106.00(1)</i>

Diese Bindungsverlängerung kann nicht mit einer intermolekularen Wechselwirkung erklärt werden, siehe Abbildung 2-3. Somit kann diese bereits ein Hinweis auf einen Ladungstransfer vom β-ständigen Kohlenstoffatom auf das Carbanion innerhalb des Alkylrestes sein. Des Weiteren zeigt die Struktur einen Al...H<sub>α</sub> Kontakt von 2.06 Å, wobei

sich das  $H_{\alpha}$ -Atom um  $0.2 \text{ \AA}$  über bzw. unterhalb der  $Al_2-C_2$ -Ebene befindet. Trotz des vergleichsweise langen Abstandes kann eine mögliche agostische Wechselwirkung, wie sie bereits von SCHERER *et al.*<sup>52-54</sup> beschrieben wurde, nicht ausgeschlossen werden.

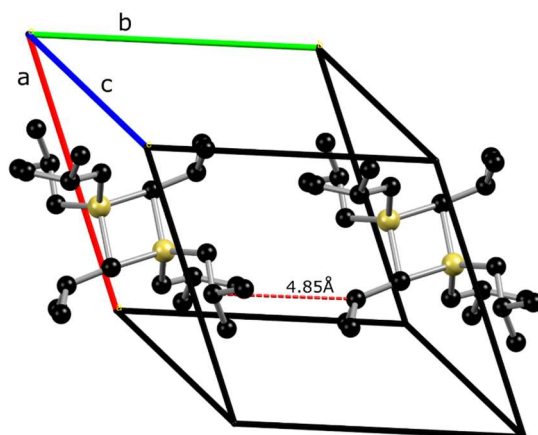


Abbildung 2-3 Darstellung von zwei Molekülen in der Einheitszelle.

Zur Beschreibung und Analyse der Al-C-Bindung in Verbindung **1** wurde eine Multipolverfeinerung basierend auf hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten nach dem Formalismus von HANSEN und COPPENS durchgeführt.<sup>26</sup> Daran anschließend folgte die Analyse nach der von BADER etablierten QTAIM.<sup>27</sup>

### 2.1.3 Elektronendichteanalyse

Alle erwarteten kritischen Punkte (BCPs und RCP) einschließlich der Bindungspfade (BPe) konnten gefunden werden (siehe Anhang). Abbildung 2-4 zeigt den molekularen Graphen ohne die Methylwasserstoffe des verbrückenden  $t$ Bu-Restes und ohne die Wasserstoffatome der terminalen  $t$ Bu-Reste.

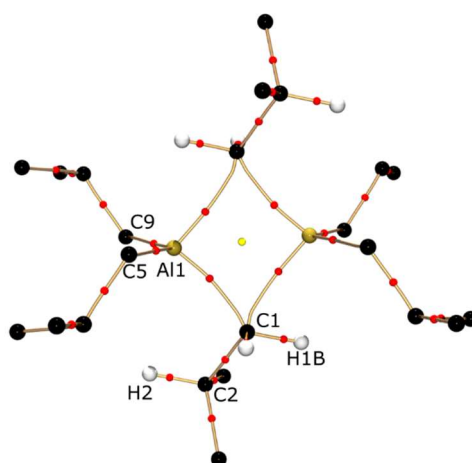


Abbildung 2-4 Molekularer Graph von Verbindung **1**. Bindungspfade sind in gold, bindungskritische Punkte (BCPe) in rot und der ringkritische Punkt (RCP) in gelb dargestellt.



Zu Beginn muss hervorgehoben werden, dass keine BPe mit entsprechenden BCP zwischen Aluminium und  $H_{\omega\beta}$ -Atom (H1b und H2 in Abbildung 2-4) gefunden werden konnten. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine zu flache Verteilung der ED in diesem Bereich sein, so dass kein lokales Maximum in der ED herausgearbeitet werden kann. Dies ist kein unbekanntes Problem bei schwachen Wasserstoff-Interaktionen. So haben SCHERER *et al.* beispielsweise für  $\beta$ -H agostische Wechselwirkungen bei Übergangsmetallen, den  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ - $H_{\beta}$ -Bindungswinkel als mögliches Kriterium zur Identifizierung einer agostischen Wechselwirkung vorgeschlagen, wenn kein BCP mit BP gefunden werden konnte. Das Konzept besagt, dass ein kleiner  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ - $H_{\beta}$ -Bindungswinkel ( $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ - $H_{\beta} < 100^{\circ}$ ) eine agostische Wechselwirkung zwischen  $\beta$ -H und dem entsprechenden Metall prognostiziert.<sup>52,53,55-57</sup> Da dieser Winkel in **1**  $108^{\circ}$  beträgt, kann eine mögliche Al- $H_{\beta}$ -Interaktion ausgeschlossen werden.

Deshalb wird im Folgenden der Fokus auf die Bindungseigenschaften der unterschiedlich gebundenen Alkyl-Reste gelegt.

Tabelle 2-2 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d1/2_{\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP,  $H_b(r_{\text{BCP}})$ : totale elektronische Energiedichte am BCP,  $G_b(r_{\text{BCP}})$ : kinetische Energiedichte am BCP,  $V_b(r_{\text{BCP}})$ : potentielle Energiedichte BCP.<sup>a</sup> Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind im Anhang, Tabelle III-15.

A1	A2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-5</sup> ]	$d_{\text{BP}}$ [Å]	$d1_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}$ [Å]	$H_b(r_{\text{BCP}})$ [E <sub>h</sub> Å <sup>-3</sup> ]	$G_b(r_{\text{BCP}})$ [E <sub>h</sub> Å <sup>-3</sup> ]	$V_b(r_{\text{BCP}})$ [E <sub>h</sub> Å <sup>-3</sup> ]	$ V_b /G_b$
<b>verbrückend</b>										
Al1	C1	0.4	1.0	2.144	0.898	1.248	-0.19	0.26	-0.44	1.7
Al1'	C1	0.3	2.8	2.223	0.909	1.314	-0.02	0.21	-0.23	1.1
<b>terminal</b>										
Al1	C5	0.6	2.8	1.983	0.826	1.156	-0.32	0.49	-0.81	1.7
Al1	C9	0.6	2.9	1.975	0.823	1.151	-0.32	0.52	-0.84	1.6

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in Tabelle 2-2 ausgewählte topologische Parameter der QTAIM Analyse zusammengefasst. Die Position des BCPs ist auf dem Bindungspfad Al- $C_{\text{term}}$  jeweils zum elektropositiveren Aluminiumatom verschoben. Dabei lassen sich erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede zwischen den Bindungen Al1-C5 bzw. Al1-C9, der terminal gebundenen <sup>t</sup>Bu-Reste, feststellen. Sie zeigen sowohl in der ED als auch in der Laplacefunktion am BCP ähnliche Werte. Der Wert der ED am BCP beträgt im Mittel 0.6 eÅ<sup>-3</sup> und der Laplacefunktion 2.85 eÅ<sup>-5</sup>. Das positive Vorzeichen in der Laplacefunktion ist ein eindeutiger Hinweis auf eine ionische Wechselwirkung.

Allerdings kann aufgrund des kleinen Wertes der ED am BCP ein kovalenter Anteil in der Bindung nicht ausgeschlossen werden. Dies bestätigt der Wert der totalen elektronischen Energiedichte, welcher im Mittel  $-0.32 \text{ Eh}\text{\AA}^{-3}$  beträgt. Wie eingangs erwähnt wurde, kann die totale elektronische Energiedichte als Maß der wirkenden Wechselwirkung interpretiert werden. Dabei bedeutet ein negatives Vorzeichen, dass der Anteil der potentiellen Energie im Vergleich zur kinetischen Energie überwiegt. Das Verhältnis beider Energien zeigt, dass die potentielle Energie um einen Faktor 2 größer als die kinetische Energiedichte ist. Sowohl nach der Klassifizierung von BADER<sup>27</sup> als auch CREMER & KRAKA<sup>29,30</sup> und ESPINOSA *et al.*<sup>31,32</sup> befinden sich die beobachteten Werte im Übergangsbereich von einer rein ionischen zu einer rein kovalenten Wechselwirkung. Zusammenfassend handelt es sich somit bei den Al-C<sub>term</sub>-Bindungen um eine überwiegend ionische Wechselwirkung mit einem geringen kovalenten Anteil. Es liegt jeweils eine zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung (2z2e) vor, bei denen der BP und BCP auf der direkten Kern-Kern-Verbindungsline ist.

Die Al-C-Bindungen des verbrückenden iBu-Restes zeigen einen BP der Länge 2.12 Å (Al1-C1) und einen um 0.1 Å verlängerten BP (Al1'-C1). Diese Beobachtung stimmt mit denen aus der strukturellen Beschreibung überein. Bei der kürzeren Al1-C1-Bindung beträgt der Wert der ED  $0.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und der Laplacefunktion  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  am BCP. Der Wert der totalen elektronischen Energiedichte liegt bei  $-0.19 \text{ Hr}\text{\AA}^{-3}$ . Die Werte der längeren Bindung Al1'-C1 sind grundsätzlich kleiner, zeigen aber in der jeweiligen untersuchten topologischen Größe das gleiche Vorzeichen. Wie bei den terminal gebundenen iBu-Resten liegen auch hier die Werte im Übergangsbereich, sodass die Bindung überwiegend ionisch und zum geringen Teil kovalent ist. Im Vergleich zur 2z2e-Bindung, handelt es sich hier um eine 3z2e-Bindung.

Aufgrund der mathematischen Partitionierung der ED nach QTAIM kann ein BP nur zwischen zwei Atomzentren klassifiziert werden, weshalb eine 3z2e-Bindung ein Sonderfall darstellt. Da die ED des verbrückenden Carbanions diffus verteilt ist, kann der BP nur bedingt die gesamte ED wiedergeben. Die breite Verteilung der ED zeigt die starke Krümmung des BP Al1'-C1 im Vergleich zu Al1-C1, siehe Abbildung 2-5.

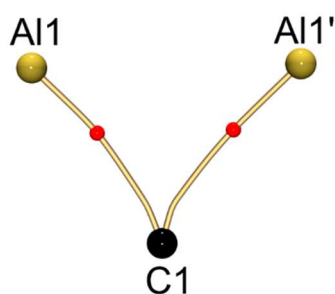


Abbildung 2-5 Bindungspfade zwischen Al1-C1 und Al1'-C1.

Die Analyse der Laplacefunktion im Bereich der verbrückenden Koordination kann Aufschluss über die Verteilung der ED in dieser Region geben. Abbildung 2-6 zeigt die Laplacefunktion im viergliedrigen  $\text{Al}_2\text{C}_2$ -Ring in der Konturliniendarstellung. C1 bzw. C1' zeigt eine deutliche Valenzschalenladungskonzentration (VSCC), welche um ca.  $10^\circ$  aus der Al-C-Winkelhalbierenden ausgelenkt ist (Anhang, Abbildung III-7). Diese Orientierung der VSCC entspricht der Region, in der der kürzere BP mit höheren ED am BCP zu beobachten ist. Daher bildet das verbrückende Carbanion C1 eine weniger stark diffuse sondern vielmehr eine gerichtete Bindung zu Al1 und eine diffuse ungerichtete Bindung zu Al1' aus. Trotz des kleinen Unterschiedes entspricht die gemittelte Bindungswechselwirkung der terminal gebundenen  $\text{tBu}$ -Resten (Al-C5/C9).

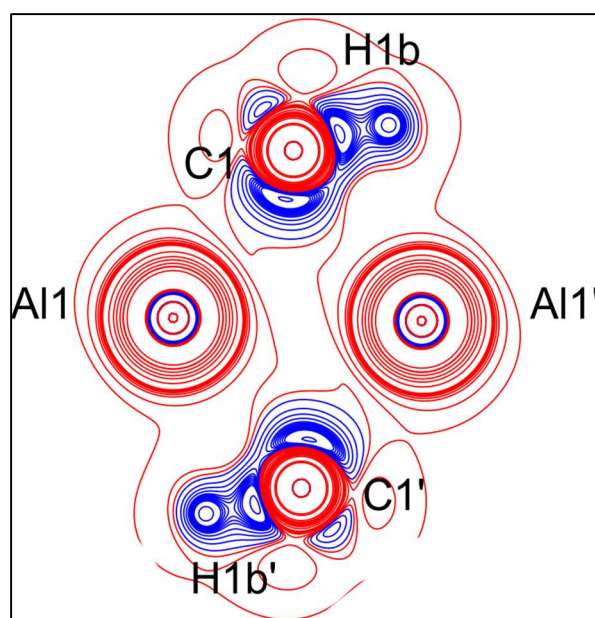


Abbildung 2-6 Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der Al-C-Al-Ebene. Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien eine Ladungsverarmung ab. Konturlinienwerte  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ .

Die beobachtete Bindungsverlängerung der  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindung des verbrückenden  $i$ Bu-Restes im Vergleich zu den terminal gebundenen  $i$ Bu-Resten stimmt mit den Ergebnissen der BPe überein. Der Längenunterschied der Bindungspfade beträgt ca. 0.02 Å. Dieser entspricht der Differenz aus der strukturellen Beobachtung, siehe Tabelle 2-3. Die Werte der BCPe der  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindungen weisen einen hohen negativen Wert in der Laplacefunktion und einen hohen Wert in der ED auf. Zusätzlich ist eine relative Verschiebung des BCPs von ca. 10% der  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindung (C1-C2) des verbrückenden  $i$ Bu-Restes im Vergleich zur  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindung (C5-C6, C9-C10) der terminal gebundenen  $i$ Bu-Reste sichtbar. Die  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindungen entsprechen erwartungsgemäß einer rein kovalenten C-C-Bindung, siehe Abbildung 2-7.

Allerdings kann anhand der relativen Verschiebung des BCPs abgelesen werden, dass eine unterschiedlich starke Polarisierung der  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindung präsent ist. So scheint diese in den terminal gebundenen  $i$ Bu-Reste wenig bis gar nicht polarisiert zu sein. Wohingegen die  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindung des verbrückenden Restes eine deutliche Polarisierung aufweist.

Tabelle 2-3 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d1/2_{\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind im Anhang zu finden, Tabelle III-15.

A1	A2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $e\text{Å}^{-5}$ ]	$d_{\text{BP}}$ [Å]	$d1_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}/d1_{\text{BCP}}$
<b>verbrückend</b>							
<b>C1</b>	C2	1.5	-12.2	1.556	0.812	0.744	0.92
<b>terminal</b>							
<b>C5</b>	C6	1.6	-14.3	1.534	0.759	0.776	1.02
<b>C9</b>	C10	1.6	-14.2	1.538	0.761	0.778	1.02

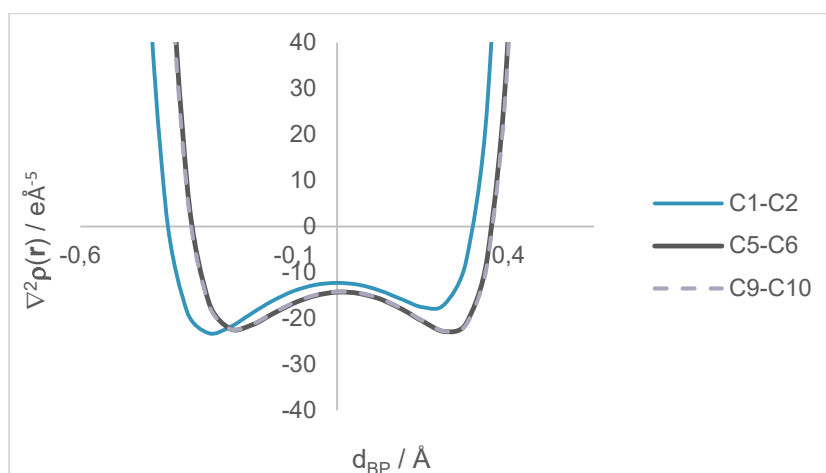


Abbildung 2-7  $\nabla^2\rho(r)$  entlang des Bindungspfades.

Mithilfe der berechneten BADER-Ladungen kann die Gruppenladung des jeweiligen <sup>i</sup>Bu-Restes aufsummiert werden. In Abbildung 2-8 wird dargestellt, dass die Aluminiumkationen jeweils eine positive Ladung von +2 e tragen. Die <sup>i</sup>Bu-Reste in der verbrückenden Position haben eine negative Gesamtladung von -0.6 e. Die Gesamtladung der terminal gebundenen <sup>i</sup>Bu-Reste zeigen den negativen Wert von -0.7 e. Dabei trägt das C<sub>α</sub>-Atom sowohl in der verbrückenden als auch in der terminal gebundenen <sup>i</sup>Bu-Gruppe die Hauptladung mit -0.9 e. Es zeigen sich leichte Unterschiede in der partiellen Ladung des C<sub>β</sub>-Atoms der verbrückenden <sup>i</sup>Bu-Liganden im Vergleich zu den terminalen. So ist das C<sub>β</sub>-Atom in der verbrückenden Gruppe um 0.1 e positiver geladen als in den terminalen Gruppen. Aufgrund der Genauigkeit müssen die Werte der BADER-Ladungen vorsichtig interpretiert werden. Diese können durch eine flache Verteilung der ED stark schwanken.<sup>27,33</sup> Dennoch spiegeln die BADER-Ladungen den Trend einer Ladungsverschiebung wider.

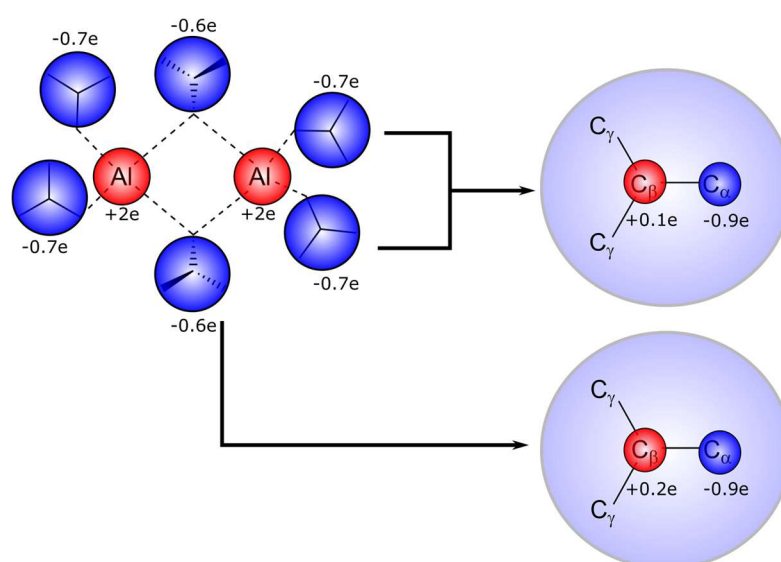


Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der Gruppenladungen.

Anhand dieser Beobachtungen deuten sich Unterschiede in der Stärke der elektronischen Wechselwirkung des stark positiv geladenen Aluminiumkations auf das jeweilige bindende Carbanion in Abhängigkeit seiner Position an. So ist der durch Coulomb Wechselwirkungen induzierte elektronische Beitrag eines Al<sup>2+</sup>-Kations auf jeweils ein einfach negativ geladenes Carbanion in der terminalen Position weniger stark ausgeprägt. Dieser elektrostatische Einfluss ist in der verbrückenden Position stärker. Hier erfährt jeweils ein <sup>i</sup>Bu-Rest effektiv den Ladungseinfluss zweier Al<sup>2+</sup>-Kationen. Die Folge ist, dass in der Elektronendichteanalyse eine Polarisierung der C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-Bindung sichtbar wird. Dieser Polarisierungseffekt ist bei den terminalen Substituenten nicht erkennbar.

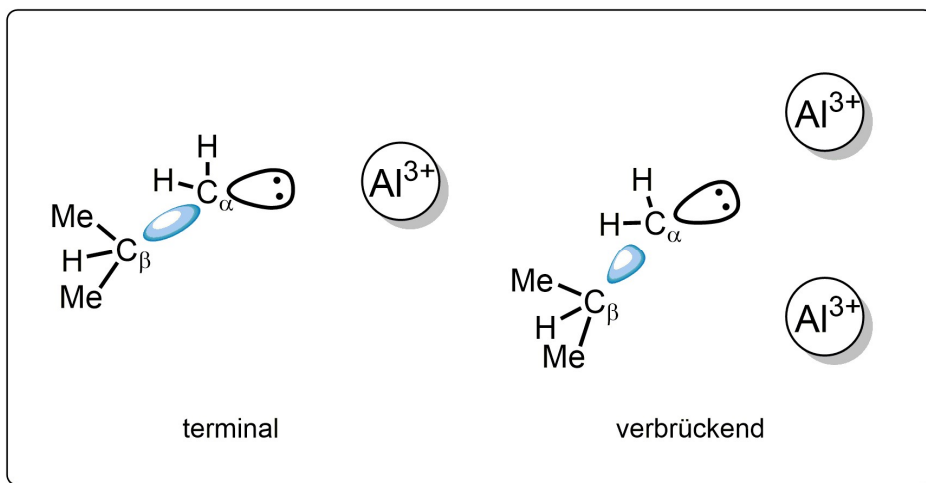


Abbildung 2-9 Schematische Darstellung des elektronischen Effekts des Metall-Kations auf die Bindungsdichte im Alkylrest.

Die unterschiedliche Stärke der Wechselwirkung kann mittels der VSCC bestätigt werden. Anhand von Abbildung 2-10 wird deutlich, dass der Bereich der Ladungskonzentration um das C1 Atom im Vergleich zu C5 und C9 breiter ist. Diese Verbreiterung lässt sich dahingehend interpretieren, dass die Ladungsdichte des verbrückenden Carbanions zwischen beiden Al-Atomen aufgeteilt wird, damit die positive Ladung gleichermaßen ausgeglichen wird. Der effektive Bindungsbereich, den das freie Elektronenpaar absättigen muss, ist größer. Dies resultiert in der Delokalisierung der Ladungsdichte. Gleichzeitig wird die delokalisierte Ladung durch eine polarisierte  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung kompensiert.

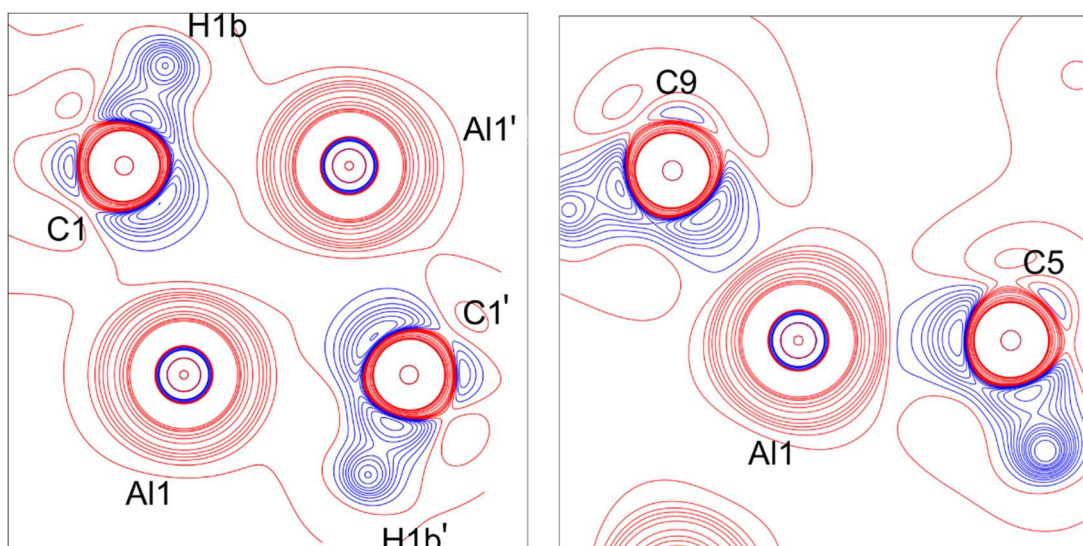


Abbildung 2-10 Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der Al-C1-Al1' -Ebene (links) und C5-Al1-C9 -Ebene (rechts). Blaue Konturlinien bilden den Bereich einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsverarmung ab. Konturlinienwerte  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135)$ .

Im Gegensatz dazu zeigen die VSCCs an C5 und C9 direkt auf das Aluminiumatom Al1. Die Form der VSCCs sind schlanker und gerichteter. Die Verteilung der Ladungsdichte beschränkt sich auf die direkte Al-C-Verbindungsline. Die elektronenziehende Wirkung des Aluminiumatoms ist in dieser Position geringer, sodass kein Ladungstransfer in der C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung sichtbar wird.

### 2.1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen der Struktur- und Elektronendichteuntersuchung von **1** können folgende Eigenschaften und Effekte zusammengefasst werden:

Erstmals konnte die Festkörperstruktur von [Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mittels hochaufgelöster Röntgenbeugungsdaten untersucht werden. Dadurch war es möglich, mittels einer Multipolverfeinerung nach dem HANSEN und COPPENS-Formalismus und anschließender topologischen Analyse nach QTAIM von BADER die Bindungssituation vollständig aufzuklären. Im Speziellen wurde die Al-C-Bindung in zwei unterschiedlichen Bindungsmodi innerhalb einer Verbindung vollständig charakterisiert. Weiterhin wurden die Unterschiede der bindenden <sup>i</sup>Bu-Reste untersucht. Aufgrund der hohen positiven Ladung des Aluminium(III)atoms war der elektronische Einfluss auf die Liganden besonders gut ausgeprägt.

In der Strukturuntersuchung konnte eine Bindungsverlängerung der C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung im verbrückenden Alkylrest gegenüber den terminalen festgestellt werden. Die Ursache dieser Bindungsverlängerung ließ sich weder auf agostische Wechselwirkungen noch auf Interaktionen mit benachbarten Molekülen zurückführen, sodass diese Beobachtung allein anhand der unterschiedlichen Koordinationsmuster begründet werden muss. Die weiterführende Untersuchung der ED zeigt, dass die Stärke der Coulomb Wechselwirkung zwischen den Liganden und einem oder zwei Aluminiumzentrum ein ausschlaggebender Faktor für die auftretende Bindungsverlängerung ist. Während in der terminalen Position die negative Ladung des Carbanions mit einem Aluminiumkation in Wechselwirkung steht, erfährt das Carbanion der verbrückenden Position effektiv zwei positiv geladene Aluminiumkationen. Die deswegen ausgelöste Coulomb Anziehung ist in der verbrückenden Position derart stark, dass die ED des Carbanions im freien Elektronenpaar des C $\alpha$ -Atoms konzentriert ist. Daraus resultiert letztendlich eine Bindungsverlängerung der C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung, welche mit einer Bindungsabschwächung gleichgesetzt werden kann. Es findet ein Ladungstransfer von C $\beta$  auf C $\alpha$  statt, sodass die für die Bindung notwendige ED im freien Elektronenpaar akkumuliert ist.

Des Weiteren konnte mithilfe der Analyse der Laplacefunktion gezeigt werden, dass sich die ED des freien Elektronenpaars in der terminalen Position kompakter und demnach

gerichtet auf der Al-C-Kernverbindungsline befindet. Im Gegensatz dazu erstreckt sich die VSCC des verbrückenden carbanionischen Restes über einen breiteren Bereich, weshalb die VSCC eine ausgedehntere Form zeigt. Zusätzlich wurde eine Gesamtverschiebung der VSCC gegenüber dem Al - - Al-Mittelpunkt sichtbar, woraus sich die zu beobachtenden Unterschiede in der ED der BCPs ergeben.

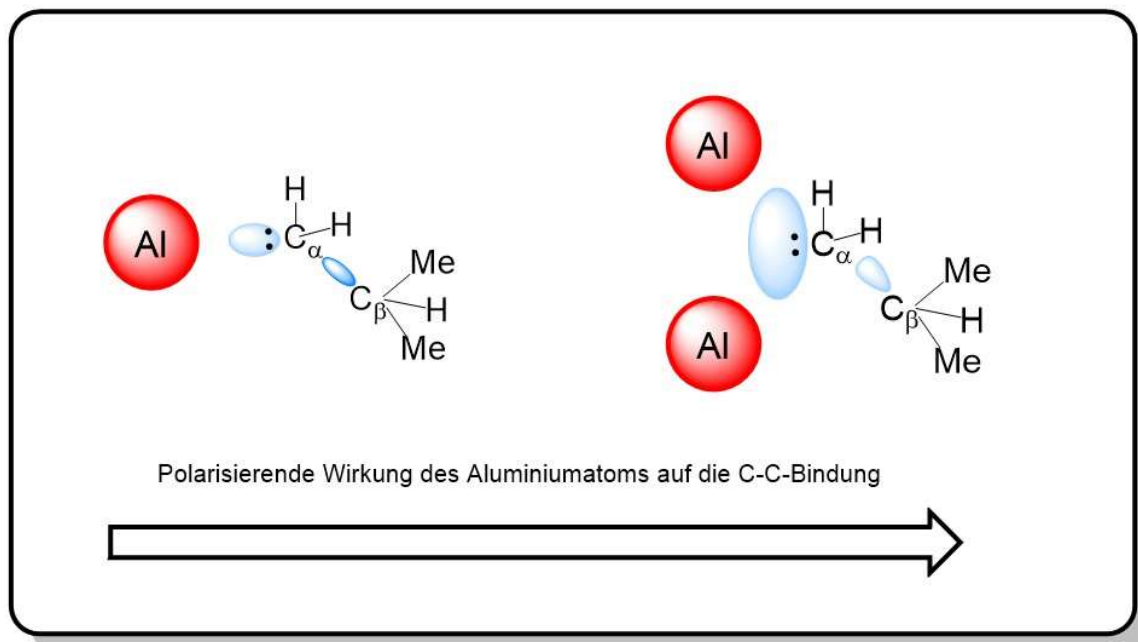


Abbildung 2-11 Schematische Darstellung der Polarisierung in Abhängigkeit des Bindungsmotiv.  $R^1:HC_2H_6$ .

Abschließend kann festgehalten werden, dass eine Polarisierung der C–C–Bindung im verbrückenden Alkylrest aufgrund der hohen positiven Ladungen sichtbar wird. Abbildung 2-11 fasst diese neue Erkenntnis zusammen. Diese Art der Bindungspolarisation in Substituenten sollte prinzipiell eine Auswirkung auf jede  $M^{n+}$ –C-Bindungen haben. Hier eröffnet sich ein neues Forschungsgebiet für die Bindungstheorie.

Im folgenden Kapitel wird zum Vergleich die Li–C/N-Bindung in Donor stabilisierten Lithiumalkylverbindungen mittels Elektronendichteanalyse untersucht, um festzustellen, ob dieser Effekt in dieser Substanzklasse ebenfalls auftritt.



## 2.2 Elektronendichteuntersuchung an Alkylolithiumverbindungen

### 2.2.1 Einleitung

Vor mehr als 200 Jahren wurde das Element Lithium (Li) erstmals entdeckt.<sup>58</sup> Die erste Synthese von Organolithium-Verbindungen liegt ebenfalls bereits über 100 Jahre zurück.<sup>59</sup> Aus der heutigen Welt ist dieses bedeutsame Element nicht mehr wegzudenken. Denn in unserer modernen Welt sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren ein fester Bestandteil. Sie finden vielfältig Anwendungen in Smartphones, Tablets<sup>60</sup>, e-Bikes und e-Autos oder andere elektronischen Geräten. Dennoch verlangt der Fortschritt der Zeit mehr Elektromobilität, weshalb Verbindungen mit einer höheren Energiedichte benötigt werden.<sup>61</sup> Nicht nur in der Energieversorgung spielt das Element Lithium und seine Verbindungen eine bedeutende Rolle. So wird beispielsweise im medizinischen Bereich Lithiumcarbonat zur Behandlung von bipolaren Störungen<sup>62</sup> eingesetzt und Lithiumoxid in der Produktion zur Fertigung von Glaskeramik zur Verbesserung derer Produkteigenschaften verwendet.<sup>63</sup> Zusätzlich stellen lithiumorganische Verbindungen die wichtigsten und vielseitigsten Ausgangsstoffe<sup>64</sup> der Industrie dar, beispielsweise in Polymerisationsprozessen<sup>65</sup> und im Arzneimitteldesign<sup>66</sup>. Derzeit bieten sie in der aktuellen Forschung die Plattform für hetero-bimetallische Verbindungen zur Verbesserung von Reaktivität und Selektivität.<sup>46</sup>

Von den aufgeführten Beispielen zur Anwendung nimmt die Klasse der Alkylolithium-Verbindungen  $\text{RLi}$  ( $\text{R}$  = Alkylrest. Beispielsweise: Methyl (Me), *iso*-Propyl (*i*Pr), *tert*-Butyl (*t*Bu) oder *n*-Butyl (*n*Bu)) den größten und bedeutsamsten Bereich ein. Alkylolithiumverbindungen zeichnen sich durch ihre polare, fast ionischen ( $\Delta\text{EN}^5 = 1.57$ )<sup>40</sup> Li-C-Bindung aus. Dadurch können diese in der Synthese vielfältig als starke Base und als geeignetes Nucleophil eingesetzt werden. Die Polarität der Bindung zwischen dem Lithium-Kation und dem carbanionischen Kohlenstoff steht bis heute zur ständigen Diskussion: überwiegend ionisch oder kovalent?<sup>67,68</sup>

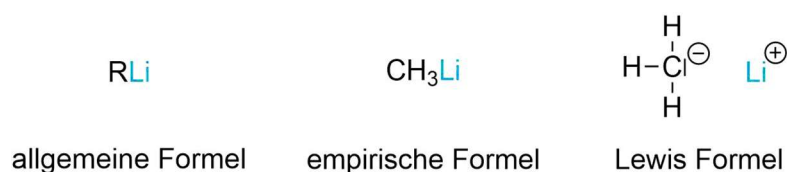


Abbildung 2-12 Allgemeine Formel der Alkylolithiumverbindungen (links), empirische Formel des einfachsten Vertreters einer Alkylolithiumverbindung, Methyllithium (mittig) und die Lewis-Formel von Methyllithium (rechts) in ionischer Grenzform.

<sup>5</sup> Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta\text{EN}$  nach Pauling-Skala.  $\text{EN}(\text{Li}) = 0.98$ ,  $\text{EN}(\text{C}) = 2.55$ .

Grundsätzlich wird von einer ionischen Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Carbanion und dem einfach positiv geladenen Lithiumkation ausgegangen. Allerdings wurde in der Forschung immer wieder ein kovalenter Anteil in diese Bindungsart diagnostiziert, nicht zuletzt aufgrund der detektierbaren  ${}^6,7\text{Li}/{}^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Kopplung.<sup>67,68</sup>

Genau wie Organoaluminiumverbindungen besitzen **RLi**-Verbindungen die Eigenschaft, sowohl in nichtdonierenden Lösungsmitteln als auch im Festkörper vorzugsweise oligomere Strukturen zu bilden.<sup>2,12,13</sup> Die in Abbildung 2-12 dargestellte Schreibweise fasst demnach die wahre Natur der Organolithiumverbindungen nur teilweise zusammen. Es können anhand dieser Darstellung lediglich die Ladungsseparation und die daraus gebildeten Ionenpaare hergeleitet werden. Folglich lässt sich ein vergleichbarer Charakter, wie er von Salzen bekannt ist, ableiten. Aufgrund dessen zeigt sich, dass das Strukturmotiv der kubischen Gitterstruktur des  $[\text{LiF}]_\infty$  auf Organolithium-Tetramere übertragen werden kann und im Speziellen bei  $[\text{MeLi}]_\infty$  gezeigt werden konnte.<sup>69</sup>

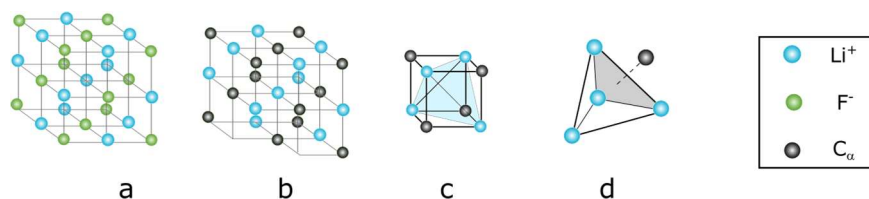


Abbildung 2-13 Schematische Darstellung des Transfers von dem  $[\text{LiF}]_\infty$  zum  $[\text{MeLi}]_\infty$  bis hin zum  $[\text{MeLi}]_4$  Tetraeder.

Das zentrale Strukturmotiv ist die überkappende Position des carbanionischen Restes über einer  $\text{Li}_3$ -Dreiecksfläche. Auf diese Weise kann die positive Ladung der Li-Zentren ausgeglichen werden, da stabilisierende (Coulomb-)Wechselwirkungen zu drei naheliegenden Carbanionen bestehen. Es werden hohe elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Methanid und Li-Kation vorhergesagt. Als Grund wird die Bildung instabiler Aggregate, basierend auf der Ladungsseparation, genannt, welche sehr reaktiv sind.

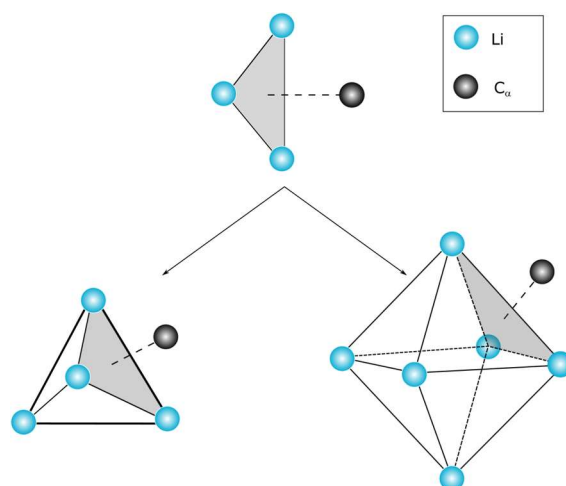


Abbildung 2-14 Aggregation von Organolithiumverbindungen hin zu Polyedern basierend auf der  $\mu_3\text{-C}_\alpha$  Koordination des  $\text{Li}_3$ -Dreiecks.

Das vorherrschende Bindungsmotiv einfacher Alkylolithiumverbindungen ist in Abbildung 2-14 gezeigt. Hier ist beispielhaft das Strukturmotiv für  $\text{RLi}$ -Verbindungen in beobachteten Aggregaten einer tetraedrischen oder auch oktaedrischen Geometrie schematisch dargestellt. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die einzelne polare  $\text{Li-C}$ -Bindung instabil und damit gleichzeitig reaktiv ist. Zur Stabilisierung der Ladungen müssen sich höhere Aggregate bilden, wodurch die Reaktivität herabgesetzt wird.<sup>12</sup>

Folgende Trends konnten aus der Analyse dieser Aggregate herausgearbeitet werden: Die Größe des gebildeten Aggregats ist in erster Linie vom sterischen Anspruch des carbanionischen Restes abhängig. Je größer der sterische Anspruch, desto kleiner ist das zugrundeliegende Aggregat, siehe Abbildung 2-15.

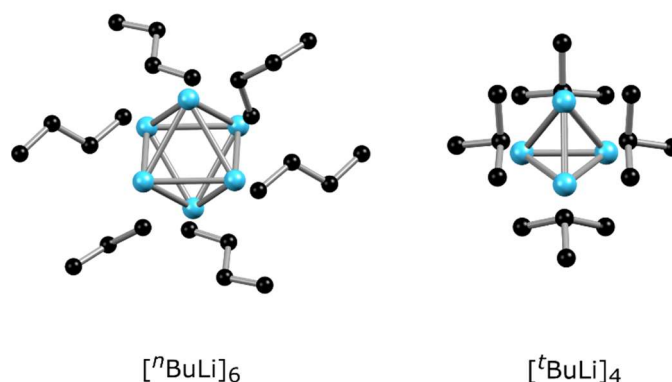


Abbildung 2-15 Festkörperstruktur des sterisch weniger anspruchsvollen  $n\text{Bu}$ -Restes als  $[n\text{BuLi}]_6$ -Hexamer<sup>70</sup> im Vergleich zum sterisch anspruchsvolleren  $t\text{Bu}$ -Rest, welcher ein  $[t\text{BuLi}]_4$ -Tetramer<sup>70</sup> im Festkörper bildet.

Gleichzeitig kann die Aggregation durch Zugabe von Additiven (Lewis-Basen) gesteuert werden, sodass sich kleinere Aggregate bilden. Allerdings kann dies zu einer sterischen

Abschirmung der Carbanionen führen, wodurch diese auf Kosten der Reaktivität nicht mehr für ein Substrat zugänglich sind, siehe Abbildung 2-16.

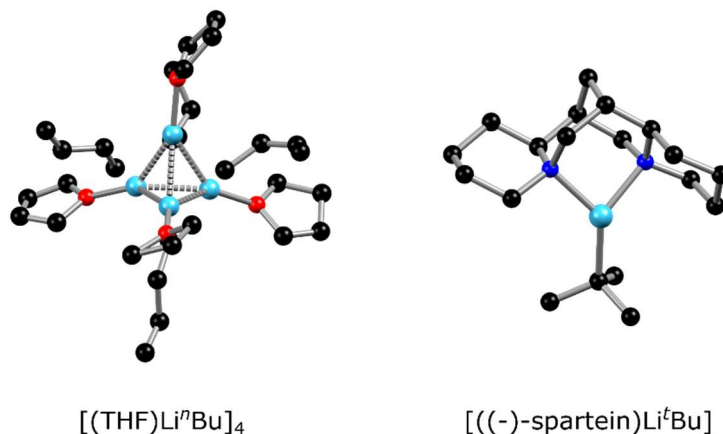


Abbildung 2-16 Festkörperstruktur von donorstabilisierten Alkyl lithiumverbindungen.  $[(\text{THF})\text{Li}^n\text{Bu}]_4$ <sup>71</sup> (links) und  $[((-)\text{-spartein})\text{Li}^t\text{Bu}]$ <sup>72</sup> (2) (rechts).

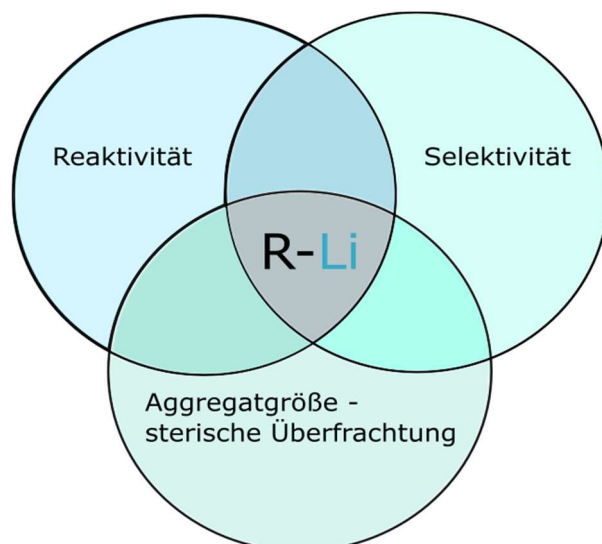


Abbildung 2-17 Schematische Darstellung des Zusammenspiels mehrere Faktoren zur Bildung von RLi-Verbindungen.

Somit ist die Kenntnis der Festkörperstruktur und des jeweiligen Aggregationsgrades für RLi-Verbindungen für das Verständnis ihrer Reaktivität fundamental. Es konnte bereits in vielen Studien gezeigt werden, dass durch eine Vielzahl von Additiven eine Deaggregation verursacht und deren Reaktivität oder Selektivität gesteigert werden kann.<sup>14,70,73–75</sup> Es wird angenommen, dass die monomere RLi-Spezies bei vielen Reaktionen beteiligt ist. Daraus folgt, dass eine vollständige Deaggregation das reaktivste Gemisch ergibt, welches jedoch zumeist die Eigenschaft der Selektivität verliert.<sup>13–15,76–78</sup> Neben der Wahl des richtigen Additivs oder der Größe des gewählten Alkylrestes ist bei der Handhabung reiner RLi-Verbindungen bekannt, dass Verunreinigungen von LiCl vorliegen. Diese

Verunreinigungen sind produktionsbedingt, siehe Abbildung 2-18. Dadurch sind in allen käuflichen Produkten geringe Mengen von Lithiumhalogenidsalzen enthalten.<sup>79</sup>



Abbildung 2-18 Direktverfahren zur Darstellung von Alkylolithiumverbindungen. X: Halogenide.

Studien zeigten, dass die Zugabe von LiCl einen positiven Effekt auf die Reaktivität der RLi-Verbindungen hat.<sup>17</sup> Untersucht ist dieser Effekt bereits im Speziellen bei Turbogignard-Reagenzien<sup>19,21</sup> oder Turbo-Hauserbasen.<sup>21,24,80,81</sup> Ziel ist es stets, ein ausgewogenes Gleichgewicht von Größe, Reaktivität und Selektivität herzustellen, siehe Abbildung 2-17.

In der Doktorarbeit von Frau Dr. Lena Knauer wurde das Additiv Chinuclidin (ABCO) als potentielles Basensystem zur Bildung neuer Aggregate untersucht. Das Ziel dieser Arbeit war unter anderem ein „ideales“ Aggregat mit erhöhter Reaktivität ohne sterische Überfrachtung zu generieren.<sup>82</sup> Hierbei konnten unterschiedliche Chinuclidin-stabilisierte Alkylolithiumverbindungen erfolgreich isoliert und kristallographisch untersucht werden. Mit dem kleinsten hier untersuchten Alkylrest gelang es, das tetramere Aggregat:  $[(\text{ABCO})\text{EtLi}]_4$  zu kristallisieren und strukturell zu charakterisieren. Mit dem Alkylrest <sup>i</sup>Pr wurden aus dem Reaktionsgemisch zwei asymmetrische Aggregate gewonnen, ein Dimer  $[(\text{ABCO})_3(^i\text{PrLi})]$  und ein Tetramer  $[(\text{ABCO})(^i\text{PrLi})_2]_2$  (**4**). Der sterisch anspruchsvollste <sup>t</sup>Bu-Rest bildet ein Dimer  $[(\text{ABCO})^t\text{BuLi}]_2$  (**3**) im Festkörper, siehe Abbildung 2-19.

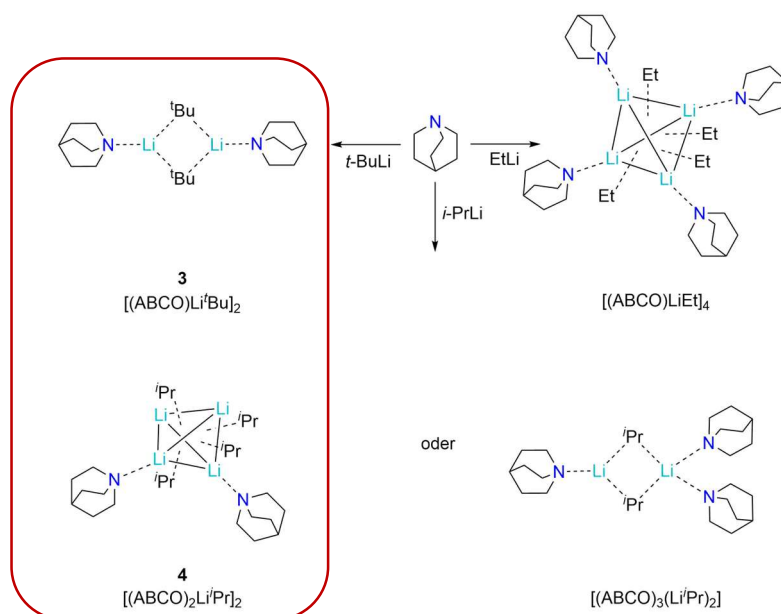


Abbildung 2-19 Mögliche Aggregate einfacher Alkylolithiumverbindungen durch Zugabe des stabilisierenden Donors Chinuclidin (ABCO) aus der Doktorarbeit von Frau. Dr. Lena Knauer.

Sowohl die Kristalle des Tetramers  $[(\text{ABCO})(i\text{PrLi})_2]_2$  (**4**) als auch die des Dimers  $[(\text{ABCO})i\text{BuLi}]_2$  (**3**) zeichneten sich durch eine besonders hohe Qualität aus, sodass ein hochauflösendes Röntgenbeugungsexperiment möglich war. Die Daten wurden 2016 bei Bruker in Karlsruhe von dem Applikationswissenschaftler Dr. Holger Ott aufgenommen. Die monomere Alkyl lithium-Spezies  $[(-)\text{-spartein Li}^i\text{Bu}]$  (**2**) wurde in der Doktorarbeit von Dr. Nikolaus Kocher 2003<sup>83</sup> in einer experimentellen Ladungsdichteanalyse untersucht. Allerdings war die Datenqualität dieses Datensatzes nur mäßig. Vier Jahre später gelang es Dr. Holger Ott erfolgreich einen neuen hochaufgelösten Datensatz mit ausreichender Datenqualität aufzunehmen, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde.

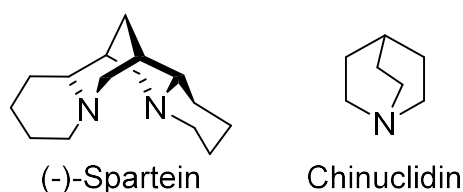


Abbildung 2-20 Verwendete Donorbasensysteme zur Stabilisierung einfacher Alkyl lithiumverbindungen.

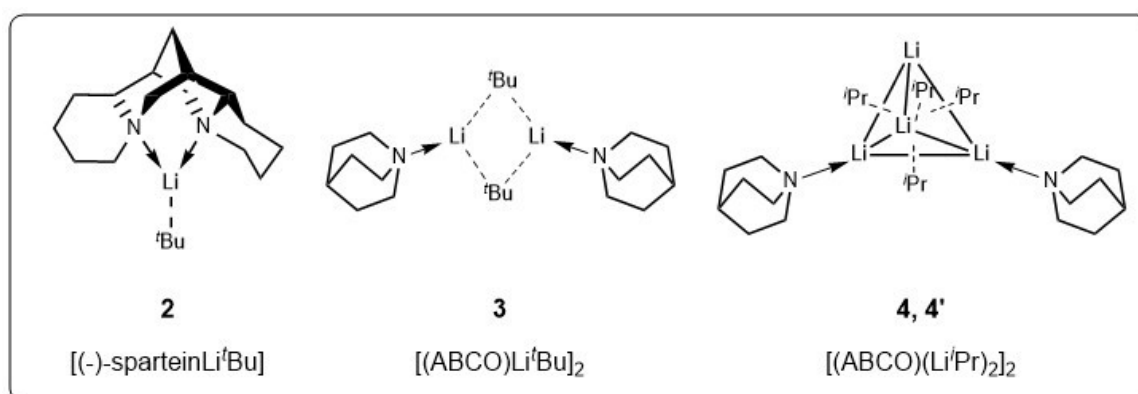


Abbildung 2-21 Zusammenfassung der drei untersuchten Alkyl lithiumverbindungen.

Die experimentellen Elektronendichtebestimmungen sollen einen Beitrag zur kontroversen Diskussion des Charakters der Li-C-Bindung leisten. Zuerst werden für jede Verbindung einzeln die Ergebnisse der ED vorgestellt. Dabei beginnt die Analyse mit den Eigenschaften der jeweiligen BCPe, gefolgt von der detaillierten Beschreibung des Bindungscharakters der jeweiligen Li-C-/N-Bindung anhand der Analyse der Laplacefunktion. Anschließend werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der untersuchten Strukturen zusammengefasst. Zuletzt werden die gewonnenen Erkenntnisse sowohl auf den in Kapitel 2.1.4 beobachteten Effekt der Polarisierung als auch auf die Diskussion von Cl<sup>-</sup>-Ionen in Alkyl lithiumverbindungen bezogen.

## 2.2.2 Strukturbeschreibung

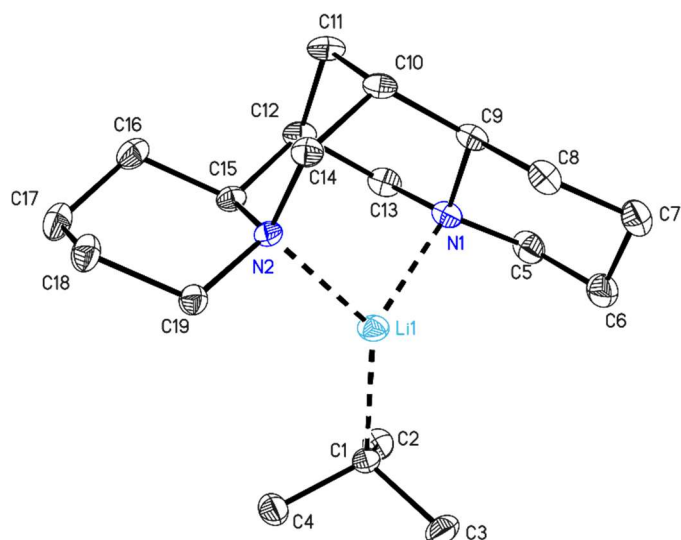


Abbildung 2-22 Molekülstruktur im Kristall von  $[(-)\text{-Sparte inLi}^t\text{Bu}]$  **2**. Die anisotropen Schwingungsellipsoide (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Verbindung  $[(-)\text{-sparte inLi}^t\text{Bu}]$  **2** kristallisiert in der chiralen Raumgruppe  $C_2$  und enthält ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur kann Abbildung 2-22 entnommen werden. Die absolute Struktur ist durch das  $(-)$ -Sparte in festgelegt. Erstmals wurde im Jahr 2003 die Standardstruktur von STROHMANN *et al.* veröffentlicht und eine ausführliche Strukturbeschreibung diskutiert.<sup>72</sup> Aufgrund dessen werden für die anschließende topologische Analyse ausschließlich spezifische Struktureigenschaften beschrieben. Das Lithiumatom wird von dem zweizähligen Liganden  $(-)$ -Sparte in über die Stickstoffatome und über das  $C_\alpha$ -Atom des  $^t\text{Bu}$ -Rest koordiniert. Bei  $(-)$ -Sparte in handelt es sich um ein chirales Molekül. Die Flack-Verfeinerung kommt zum gleichen Ergebnis und belegt die absolute Konfiguration des eingesetzten  $(-)$ -Sparte in. Die Li-C-Bindungslänge beträgt 2.12 Å und die Li-N-Bindungslängen betragen 2.06 Å bzw. 2.07 Å. Die Verbindung  $[(\text{ABCO})\text{Li}^t\text{Bu}]_2$  **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält ebenfalls das vollständige Molekül in der asymmetrischen Einheit. Es handelt sich um ein dimeres Li-Aggregat. Hier wird jeweils ein Lithiumatom von einem Chinuchlidin über den Stickstoff und von zwei carbanionischen  $^t\text{Bu}$ -Resten koordiniert. Im Zentrum bildet sich ein viergliedriger  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Ring, der für diese Strukturart typisch ist. Wie in der von STALKE *et al.* veröffentlichen  $[\text{Et}_2\text{OLi}^t\text{Bu}]_2$ <sup>70</sup> Dimerstruktur liegt auch hier kein planarer  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Ring vor. Entlang der  $\text{C}\cdots\text{C}$ -Verbindungsline sind die  $^t\text{Bu}$ -Reste um ca. 35° nach oben geneigt. Zusätzlich sind die Chinuchlidin-Liganden relativ zur  $\text{Li}\cdots\text{Li}$ -Kernverbindungsachse um 42°

nach unten geneigt, so dass sich im Ganzen eine Schmetterlingskonformation ergibt, siehe Abbildung 2-23.

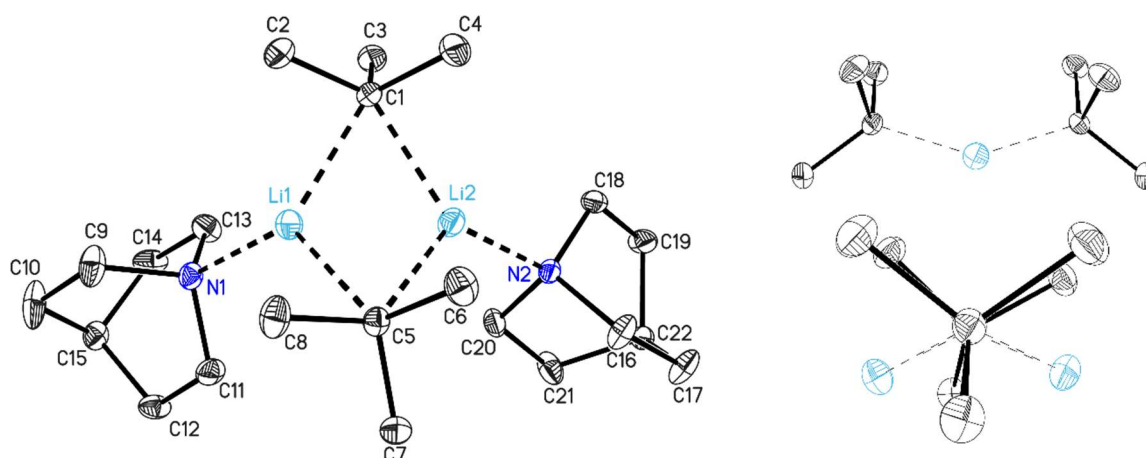


Abbildung 2-23 Molekülstruktur im Kristall von  $[(ABCO)Li^iBu]_2$  **3**. Die anisotropen Schwingungsellipsoide (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Diese Konfiguration ermöglicht eine fast ideale ekliptische Stellung der Methylreste zueinander. Die Li-C-Bindungslängen betragen im Mittel  $2.25 \text{ \AA}$  und sind verglichen mit Verbindung **2** um  $0.04 \text{ \AA}$  verlängert. Diese Verlängerung kann auf die Größe des Aggregats und den damit einhergehenden sterischen Einfluss zurückgeführt werden, wie es bereits bei anderen Aggregaten beobachtet wurde. Die Li-N-Abstände betragen im Mittel  $2.09 \text{ \AA}$  und sind somit ebenfalls zu den Li-N-Abständen des (-)-Sparte in verlängert. Insgesamt deuten die vergleichsweise kurzen Li-N-Abstände (siehe Tabelle 2-4) auf eine starke Bindungswechselwirkung des Chinuchlidin (**3**) bzw. Sparte in-Liganden (**2**) hin.

Bei Verbindung  $[(ABCO)_2(Li^iPr)_4]$  **4** handelt es sich ebenfalls um eine Chinuchlidin donierte Alkyl-Lithiumverbindung, welche den Alkyl-Rest  $iPr$  enthält. Hier ist im Vergleich zu **2** und **3** ein Methyl-Rest durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Diese Verbindung zeigt folglich einen leicht geringeren sterischen Anspruch. Dies äußert sich schließlich in der höheren Aggregation der Lithiumatome zur tetrameren Einheit. Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und es befindet sich die Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Das Molekül wird durch eine zweizählige Achse, die durch die Zentren der  $Li1 \cdots Li1a$  und der gegenüberliegenden  $Li2 \cdots Li2a$  Kanten des  $Li_4$ -Tetraeders verläuft, vervollständigt. Jedes der vier  $Li_3$ -Dreiecksflächen ist von einem  $C_\alpha$ -Atom des  $iPr$ -Restes überkappt. Zwei der vier Lithiumatome werden zusätzlich durch das Stickstoffatom der Donorbase Chinuchlidin koordiniert. Die Koordinationssphären der Lithiumkationen  $Li1$  und  $Li1a$  werden durch je ein Chinuchlidin komplettiert, während  $Li2$  und  $Li2a$  allein durch



<sup>i</sup>Pr-Reste stabilisiert werden. Li1 und Li1a haben folglich eine Koordinationszahl (KZ) von vier, Li2 und Li2a dagegen nur eine von drei.

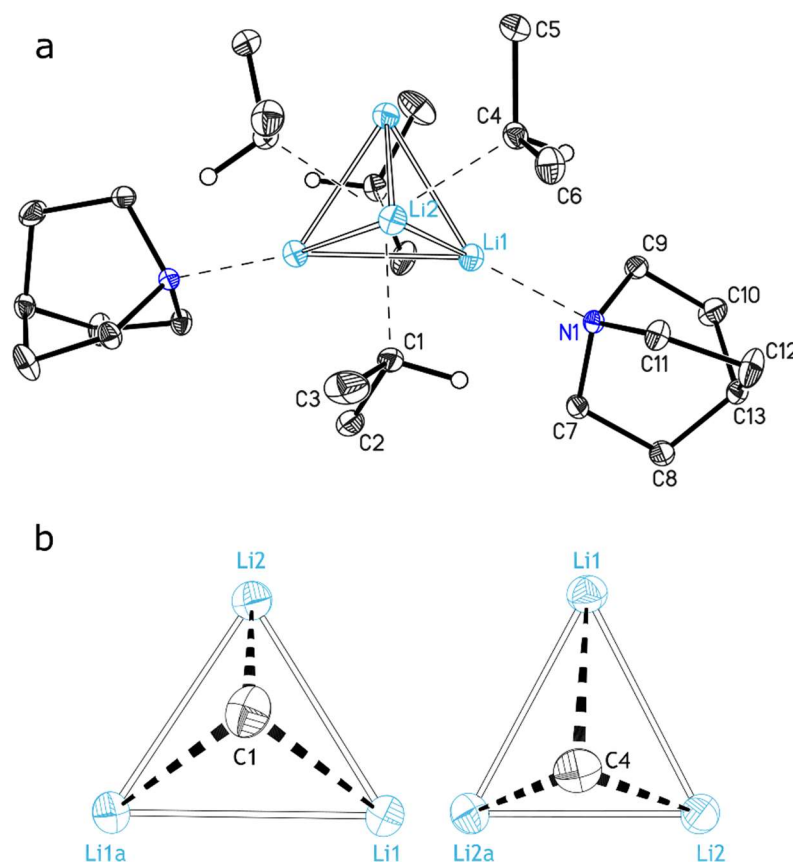


Abbildung 2-24 Molekülstruktur im Kristall von **4** (a). Die anisotropen Schwingungsellipsoide (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Koordination des Carbanions C1 und C4 auf die Li<sub>3</sub>-Dreiecksfläche (b).

Diese asymmetrische Koordination des Li<sub>4</sub>-Aggregats hat ein ähnliches Strukturmotiv wie in der Verbindung [(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>84</sup>. Daraus resultiert eine unterschiedliche Umgebung der <sup>i</sup>Pr-Reste. So befinden sich zwei <sup>i</sup>Pr-Reste (C1-C3, C1a-C3a) zwischen zwei Chinuclidin Liganden, während die anderen zwei <sup>i</sup>Pr-Reste (C4-C6, C4a-C6a)<sup>6</sup> einem Chinuclidin-Liganden gegenüberliegen. Diese unterschiedliche Umgebung der <sup>i</sup>Pr-Reste resultiert in zwei unterscheidbaren  $\mu$ -überkappten Koordinationen. Idealerweise sollte sich der carbanionsche Alkylrest mittig und mit gleichen Li-C-Abständen über der Li<sub>3</sub>-Dreiecksfläche befinden, damit ein Li-Kation gleichermaßen von drei Alkylresten koordinativ gesättigt wird oder ein Alkylrest gleichmäßig die Li<sub>3</sub>-Fläche absättigt. Abbildung 2-24 (Darstellung b) zeigt, dass C1 zwei lange Bindungslängen zu Li1 und Li1a und einen kurzen zu Li2 ausbildet. Somit ist C1 vom Mittelpunkt nach oben verschoben. Im Gegensatz dazu liegen bei C4 zwei kürzere Abstände zu Li2 und Li2a vor, sodass hier

<sup>6</sup> Im Folgenden werden die symmetrieezeugten Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht weiter aufgezählt. Der Symmetrieoperator lautet:  $-x, y, -z+1/2$ .

eine entgegengesetzte Verschiebung auftritt. Somit wird anhand der relativen Verschiebung der <sup>i</sup>Pr-Reste zum Li<sub>3</sub>-Dreieck der Einfluss der zusätzlichen Donorbase sichtbar. Die Li-N-Bindungslänge beträgt 2.19 Å und ist damit die längste beobachtete Bindungslänge der Verbindungen **2-4**. Die Elongation der Bindung kann auf die Größe des Aggregats und somit auf den sterischen Anspruch der Li<sub>4</sub><sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>-Einheit zurückgeführt werden. Ein längerer Li-N-Abstand wird sonst bei sterisch anspruchsvolleren Donorbasen, wie (-)-Sparteine oder TMEDA beobachtet, siehe Tabelle 2-1.

Zusammengefasst führt eine derartige Koordination der Lithiumatome zu einem asymmetrischen Li<sub>4</sub>-Tetraeder mit drei unterscheidbaren Arten von Li⋯Li Abständen. Der kürzeste Abstand besteht zwischen den zwei Lithiumatomen mit der Koordinationszahl drei [Li(KZ=3)] (Li<sub>2</sub>-Li<sub>2a</sub> 2.32 Å). Der längste Abstand wird zwischen den zwei Lithiumatomen mit der KZ vier [Li(KZ=4)] (Li<sub>1</sub>-Li<sub>1a</sub> 2.66) gefunden und die Abstände Li(KZ=3)-Li(KZ=4) liegen dazwischen (im Mittel 2.48 Å). In Tabelle 2-4 werden mittlere Bindungslängen der in dieser Arbeit untersuchten Strukturen mit bereits bekannten Alkylolithiumverbindungen in den Aggregaten Monomer, Dimer und Tetramer verglichen.

Tabelle 2-4 Mittlere Bindungslängen der Li-C, Li-Li und Li-N, *O(kursiv)* Bindung in Alkylolithiumverbindungen. Die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen sind blau hinterlegt. Die genauen Bindungslängen von **2 – 4** sind in Tabelle III-17 (2), Tabelle III-22 (3) Tabelle III-27 (4).

Verbindung	Li-C [Å]	Li⋯Li [Å]	Li-N, <i>O(kursiv)</i> [Å]
<b>Monomere</b>			
[(-)-sparteine Li <sup>i</sup> Bu] ( <b>2</b> )	2.12		2.07
[(R,R)TMEDA Li <sup>i</sup> Bu] <sup>75</sup>	2.08		2.04
[(R,R)TECDA Li <sup>i</sup> Pr] <sup>85</sup>	2.10		2.09
[(R,R)TECDA Li <sup>i</sup> Bu] <sup>86</sup>	2.14		2.10
[TEEDA Li <sup>i</sup> Bu] <sup>87</sup>	2.10		2.10
[(R,R)TMEDA Li <sup>s</sup> Bu] <sup>88</sup>	2.10		2.07
<b>Dimere</b>			
[(ABCO)Li <sup>i</sup> Bu] <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	2.22	2.30	2.08
[N,N'-Dimethylpiperazin Li <sup>i</sup> Bu] <sup>75</sup>	2.23	2.36	2.17
[Et <sub>2</sub> OLi <sup>i</sup> Bu] <sub>2</sub> <sup>70</sup>	2.18	2.30	1.94
[(-)-sparteine Li <sup>n</sup> Bu] <sub>2</sub> <sup>89</sup>	2.27	2.53	2.21
<b>Tetramere</b>			
[(ABCO) <sub>2</sub> (Li <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> ] ( <b>4</b> )			
Li(KZ=3)	2.20	2.32	
Li(KZ=4)	2.35	2.66	2.19
Li(KZ=3)-Li(KZ=4)		2.48	

[(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (LiCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>84</sup>			
Li (KZ=4)	2.23	2.41	1.97
Li(KZ=3)	2.30	2.68	
Li(KZ=3)-Li(KZ=4)		2.56	
[(TMEDALi)Li <sup>n</sup> Bu] <sub>2</sub> <sup>71</sup> Li(KZ=4)	2.22	2.36	2.21
[(thf)MeLi] <sub>4</sub> <sup>90</sup> Li(KZ=4)	2.24	2.51	1.96
[(thf)Li <sup>n</sup> Bu] <sub>4</sub> <sup>71</sup> Li(KZ=4)	2.24	2.54	1.97

### 2.2.3 Elektronendichteanalyse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der topologischen Analyse der experimentellen Daten vorgestellt. Da der Fokus bei dieser Analyse auf der Charakterisierung der Li-C- und Li-N-Bindung liegt, werden als Indikatoren vor allem die Werte der BCPs, die Laplacefunktion am BCP sowie die Ausrichtung der erwarteten VSSC des jeweiligen C<sub>α</sub>- und N-Atom herangezogen. Zusätzlich können mittels der BADER-Ladungen die Ladung der einzelnen Liganden und der Lithiumatome abgeschätzt und der eventuelle Ladungstransfer eingeschätzt werden.

#### **Ergebnisse der topologischen Analyse an [(-)-sparteine Li<sup>n</sup>Bu] (2)**

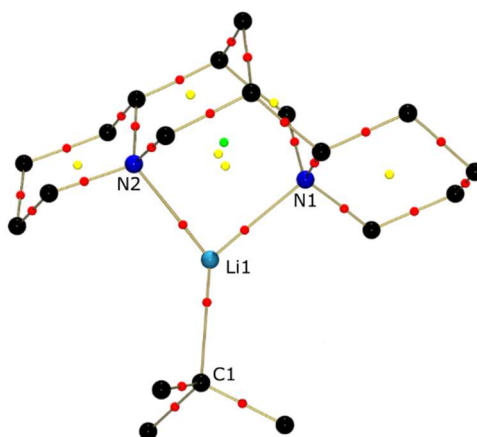


Abbildung 2-25 Molekularer Graph von Verbindung **2**. Die Bindungspfade sind in gold, bindungskritische (BCPe) in rot, ringkritische (RCPe) in gelb und käfigkritische Punkte (CCPe) in grün dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffe nicht dargestellt.

In Abbildung 2-25 ist der molekulare Graph der monomeren Alkyl-Lithium-Verbindung **2** dargestellt. Es wurden alle kritischen Punkte gefunden und die Poincaré-Hopf-Relation ist erfüllt. Die Werte der BCPe aller C-C-Bindungen liegen im typischen Bereich für C-C-Einfachbindungen (siehe Anhang, Tabelle III-21), weshalb auf diese im Weiteren nicht

weiter eingegangen wird. Gleiches gilt für die N-C-Bindungen.<sup>91</sup> Tabelle 2-5 fasst die Eigenschaften der Li-C/N-Bindung von Verbindung **2** zusammen.

Der BCP der Li-C-Bindung weist in  $\rho(r_{\text{BCP}})$  einen Wert von  $0.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und in  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$  einen von  $4.05 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  auf. Grundsätzlich zeigt das positive Vorzeichen von  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$  hier den Charakter einer ionischen Wechselwirkung an. Da die  $\rho(r_{\text{BCP}})$  am BCP zu groß und gleichzeitig  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$  zu klein für eine rein ionische Wechselwirkung ist, muss ein kovalenter Anteil in dieser Bindung enthalten sein.

Tabelle 2-5 Ausgewählte topologische Parameter am BCP von Verbindung **2**.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d_{1/2\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind in Tabelle III-21 zu finden.

Bindung	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-5</sup> ]	$d_{\text{BP}}$ [Å]	$d_{1\text{BCP}}$ [Å]	$d_{2\text{BCP}}$ [Å]	$d_{2\text{BCP}}/d_{1\text{BCP}}$
Li1 C1	0.22	4.1	2.12	0.74	1.38	1.9
Li1 N1	0.16	4.3	2.06	0.75	1.31	1.7
Li1 N2	0.16	4.3	2.07	0.75	1.32	1.8

Es ist anzunehmen, dass eine vergleichbare Wechselwirkung vorliegt, wie sie bei der Al-C-Bindung in Verbindung **1** beobachtet wurde. Zusätzlich zeigt die Position des BCPs eine starke Verschiebung zum elektropositiveren Lithium-Atom ( $d_{2\text{BCP}}/d_{1\text{BCP}} = 1.9$ ), sodass von einer stark polarisierten Bindung ausgegangen werden muss. Gleiches lässt sich bei den Li-N-Bindungen beobachten, welche erwartungsgemäß ionische Bindungen mit einem kovalenten Anteil sind ( $d_{2\text{BCP}}/d_{1\text{BCP}} = 1.75$ ). Insgesamt sind die Unterschiede zwischen der Li-C-Bindung und der Li-N-Bindungen sehr gering. Der Verlauf der Laplacefunktion bestätigt diesen Befund, siehe Abbildung 2-26. Erwartungsgemäß ist das Minimum der Laplacefunktion tiefer, und somit die Ladungsdichte des koordinierenden Elektronenpaares, am Stickstoffatom größer als am Carbanion. Grund hierfür ist die elektronenziehende Wirkung des Stickstoffatoms verglichen mit den gebundenen Kohlenstoffatomen ( $\Delta\text{EN}(\text{N-C})=0.49$ ).

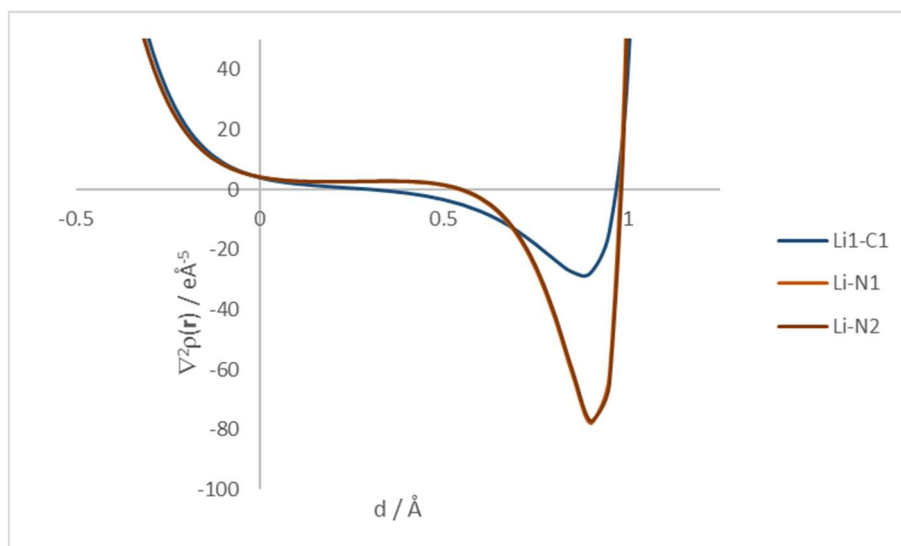


Abbildung 2-26 Laplacefunktion entlang des Li-C/N-Bindungspfad in Verbindung 2

Die Konzentration bzw. Lokalisierung der ED in der Valenzschale lässt sich mittels einer 2D und 3D-Darstellung der Laplacefunktion visualisieren. Anhand von Abbildung 2-27 können sowohl die freien Elektronenpaare der koordinierenden Stickstoffatome (N1,N2) als auch die des carbanionischen C<sub>α</sub>-Atoms (C1) des <sup>t</sup>Bu-Restes in Form einer VSCC repräsentiert werden. Der Vorteil der zweidimensionalen Darstellung besteht darin, dass die relative Größe der akkumulierten Ladungsdichte anhand der Konturlinien abgelesen werden kann. So wird anhand von Abbildung 2-27 (links) der Bereich der Ladungsakkumulation der Stickstoffatome im Vergleich zu dem carbanionischen Kohlenstoff sichtbar.

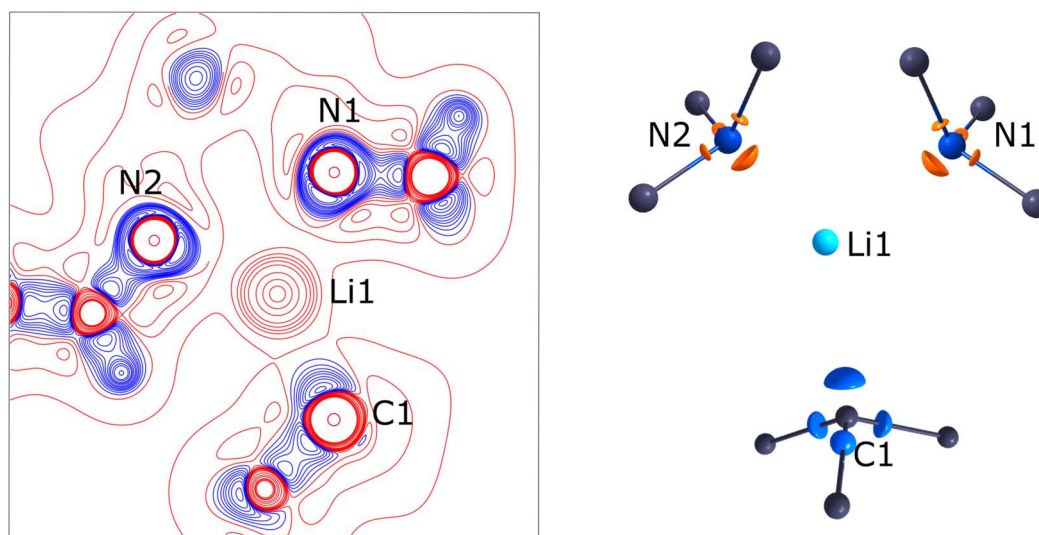


Abbildung 2-27 links: Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der N1-N2-C1-Ebene. Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsverarmung ab. Konturlinien  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) e\text{\AA}^{-5}$ . Rechts: Die Laplacefunktion in der Isoberflächendarstellung am Isowert  $-16 e\text{\AA}^{-5}$  (blau) und  $-45 e\text{\AA}^{-5}$  (orange).

Wie bereits der Abbildung 2-26 entnommen werden konnte, wird der Größenunterschied der VSCCs deutlich. Allerdings kann die geometrische Anordnung der VSCC nicht abgelesen werden. Aufgrund dessen ist in Abbildung 2-27 (rechts) die Laplacefunktion im Bereich des koordinierenden  $C_{\alpha}$  des  $t$ Bu-Restes in der Isoflächendarstellung abgebildet. Es zeigt eine scharf geformte VSCC, welche sich auf der direkten Li-C-Kernverbindungsachse befindet. Des Weiteren befindet sich die VSCC an der Spitze des tetraedrisch umgebenen  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms. Dementsprechend ist der  $C_{\alpha}$ -C-Bindungswinkel aufgrund der lokalen Ladungsdichtekonzentration (freies Elektronenpaar) am  $C_{\alpha}$ -Atom kleiner als der ideale Tetraederwinkel ( $\Sigma \angle_{tBu} = 322^\circ$ ;  $\Sigma \angle_{Tetraeder} = 329^\circ$ ).

### **Ergebnisse der topologischen Analyse an $[(ABC\text{O})Li^t\text{Bu}]_2$ (**3**)**

In Verbindung **3** wurden alle kritischen Punkte gefunden und mittels des Poincare-Hopf-Kriteriums kontrolliert. In Abbildung 2-28 ist der zugehörige molekulare Graph abgebildet. Auffällig ist, dass der gefundene RCP in dem  $Li_2C_2$ -Ring auf den Mittelpunkt der  $Li \cdots Li$ -Kernverbindungsachse liegt.

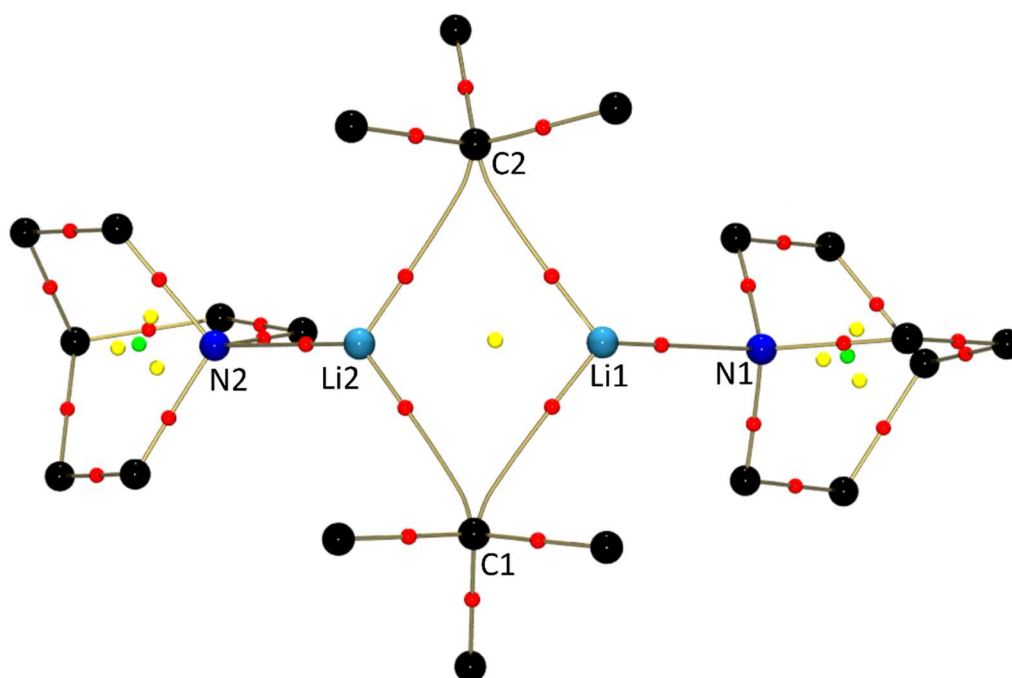


Abbildung 2-28 Molekularer Graph von Verbindung **3**. Der Bindungspfad ist in gold, bindungskritische (BCPs) in rot, ringkritischer (RPs) in gelb und käfigkritische Punkte (CCP) in grün dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Trotz intensiver Suche nach weiteren Bindungspfaden und BCPe im Li...Li-Bereich wurden solche nicht gefunden, sodass nicht von einer Li–Li-Metallbindung ausgegangen werden kann.

In Tabelle 2-6 sind ausgewählte Werte der BCPe zusammengefasst. Sowohl anhand von Abbildung 2-29 als auch anhand von Tabelle 2-6 kann abgelesen werden, dass der BCP der Li-C/N-Bindung in Verbindung **3** in Richtung des elektropositiveren Lithiumatoms verschoben ist. Dies entspricht der Beobachtung aus Verbindung **2** und deutet auf eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen dem Li-Atom und C/N-Atomen hin. Der Wert der Laplacefunktion am BCP der Li-C/N Bindung zeigt ein positives Vorzeichen, sodass von einer ionischen Wechselwirkung auszugehen ist. Die Unterschiede in den Werten der Li-C- und Li-N Bindung sind gering. Daher ist die Intensität der Wechselwirkung der Donorbase mit dem <sup>t</sup>Bu-Rest vergleichbar, wie es in **2** beschrieben wurde. Verglichen mit der dimeren Alkylaluminiumverbindung [Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1**, sind die Alkylreste symmetrisch an die Li-Atome gebunden, sodass ein nahezu gleichförmiger Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring vorliegt.

Tabelle 2-6 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d1/2_{\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind in Tabelle III-26 zusammengefasst.

Bindung	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-5</sup> ]	$d_{\text{BP}}$ [Å]	$d1_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}/d1_{\text{BCP}}$
Li1 C1	0.13	2.9	2.24	0.790	1.447	1.83
Li1 C5	0.13	2.9	2.24	0.791	1.446	1.83
Li2 C1	0.14	3.1	2.21	0.781	1.427	1.83
Li2 C5	0.14	2.9	2.22	0.784	1.437	1.83
Li1 N1	0.15	4.0	2.09	0.761	1.329	1.75
Li1 N2	0.15	4.1	2.08	0.758	1.323	1.75

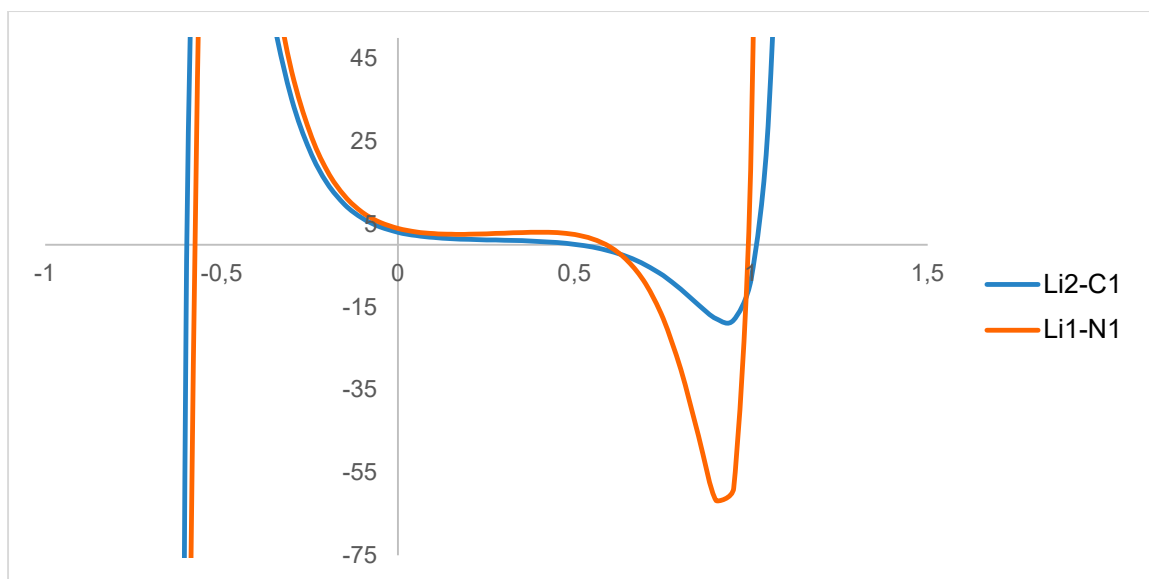


Abbildung 2-29 Laplacefunktion entlang des Li-C/N-Bindungspfades in Verbindung **3**. Hierbei sind die Bindungspfade der Li-C/N jeweils gemittelt dargestellt.

Zur Veranschaulichung der ähnlichen Wechselwirkung kann die Darstellung der Laplacefunktion entlang der Li-C/N-Bindungspfade herangezogen werden. Wie in Verbindung **2** bereits erläutert wurde, ist das Minimum der Laplacefunktion des Stickstoffatoms tiefer als das des  $C_{\alpha}$ -Atoms der koordinierenden <sup>t</sup>Bu-Gruppe.

In Verbindung **3** konnten die erwarteten VSCCs (freien Elektronenpaare) sowohl an  $C_{\alpha}$  als auch an den donierenden Stickstoffatomen (N1,N2) der Chinuclidin-Base gefunden werden, siehe Abbildung 2-30.

Abbildung 2-30 zeigt die Konturliniendarstellung der Laplacefunktion. In a und b ist die Laplacefunktion um die Carbanionen der <sup>t</sup>Bu-Reste in der Li1-L2-C1/5-Ebene dargestellt. In c und d ist die Laplacefunktion der N-Atome in der N1-Li-C1/N2-Li-C5-Ebene dargestellt. Zunächst kann festgestellt werden, dass zwischen a und b bzw. C1 und C5 in **3** keine Unterschiede in der Ladungsdichteverteilung bestehen. Beide VSCCs sind auf den Mittelpunkt der Li...Li-Verbindungsline ausgerichtet. Die Form und Ausprägung beider VSCCs sind im Rahmen der Genauigkeit identisch. Gleiches kann für den Vergleich der Laplacefunktion der donierenden Stickstoffatome N1 und N2 in c und d gesagt werden. Auch hier stimmen Form und Ausprägung beider VSCCs überein, vergleichbar zu Verbindung **2**. Die VSCCs von N1 und N2 sind wie in Verbindung **2** in direkter Kern-Kern-Verbindungsline zu dem jeweiligen Li-Atom orientiert.



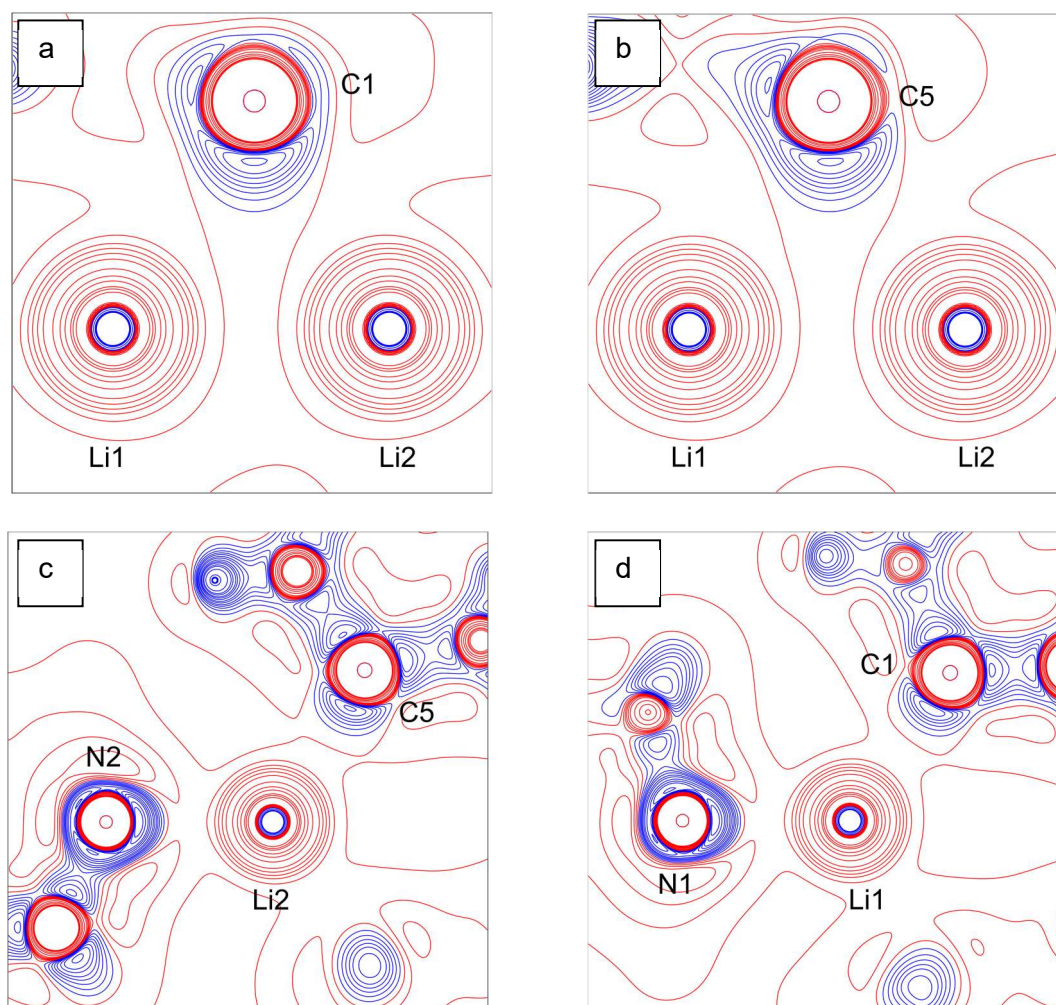


Abbildung 2-30 Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der Li1-Li2-C1 (a), Li1-Li2-C5 (b), N2-Li2-C5 (c) und N1-Li1-C1 (d)-Ebene. Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsverarmung ab. Konturlinien  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ .

In Abbildung 2-31 ist die räumliche Anordnung der VSCCs an den Carbanionen des <sup>t</sup>Bu-Restes dargestellt. Die VSCCs der koordinierenden  $C_{\alpha}$ -Atome (C1, C5) befinden sich an der Spitze einer tetraedrischen Geometrie, wie es bei dem <sup>t</sup>Bu-Rest in **2** beobachtet wurde ( $\Sigma \alpha_{\text{tBu}} = 322^\circ$ ;  $\Sigma \alpha_{\text{Tetraeder}} = 329^\circ$ ). Diese sind so orientiert, dass sie auf den Mittelpunkt der Li  $\cdots$  Li-Verbindungsachse zeigen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die ED des koordinierenden Carbanions gleichmäßig auf beide Lithium-Kationen verteilt.

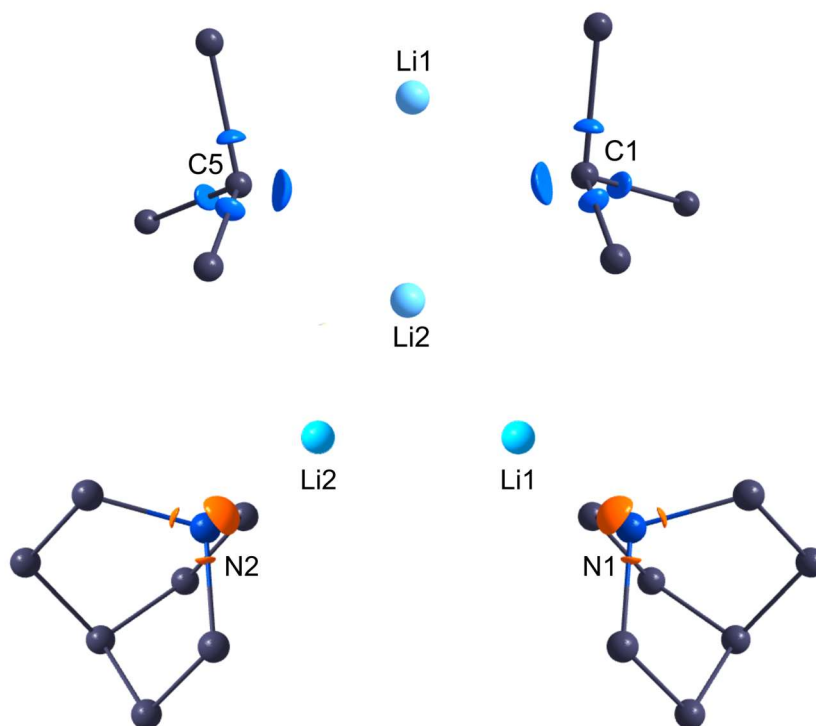


Abbildung 2-31 Isoflächendarstellung der Laplacefunktion aus zwei Perspektiven am Isowert  $-16 \text{ eÅ}^{-5}$  (blau, oben) Li-C $\alpha$ -Bereich und  $-40 \text{ eÅ}^{-5}$  im Li-N-Bereich (orange, unten).

### **Ergebnisse der topologischen Analyse [(ABCO)(<sup>i</sup>PrLi)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4'**)**

Zuletzt folgt die topologische Analyse der dritten untersuchten Verbindung. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass Verbindung [(ABCO)(<sup>i</sup>PrLi)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4**) trotz des bestmöglichen Multipolmodells, basierend auf den gemessenen hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten, eine relativ hohe Restelektronendichte an C1 zeigt. Diese befindet sich im Bereich des zu erwartenden freien Elektronenpaares und damit in der relevanten Bindungsregion. Deshalb ist eine verlässliche Interpretation der experimentell bestimmten ED nicht möglich. Aufgrund dessen wurde eine Multipolverfeinerung mit theoretisch berechneten Struktur Faktoren durchgeführt (**4'**). Zur Einordnung der Ergebnisse wurde für Verbindung **3** ebenfalls eine Multipolverfeinerung basierend auf theoretischen Daten entwickelt. Für beide Verbindungen wurde dieselbe Methode der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Berechnung der ED verwendet (Level: B3LYP-D3/def2-SVP). Das Ergebnis der experimentellen (**3**) und theoretischen (**3'**) ED im Rahmen des QTAIM-Ansatzes gewährleistet einen zuverlässigen Vergleich. Eine ausführliche Beschreibung der erhaltenen Werte des jeweiligen Vorgehens ist in Kapitel 5.2.3/4 erläutert. Deshalb werden im Folgenden die Ergebnisse der topologischen Analyse von **4'** vorgestellt.

Es konnten alle kritischen Punkte gefunden werden. In Abbildung 2-32 ist der molekulare Graph des gesamten Moleküls dargestellt.

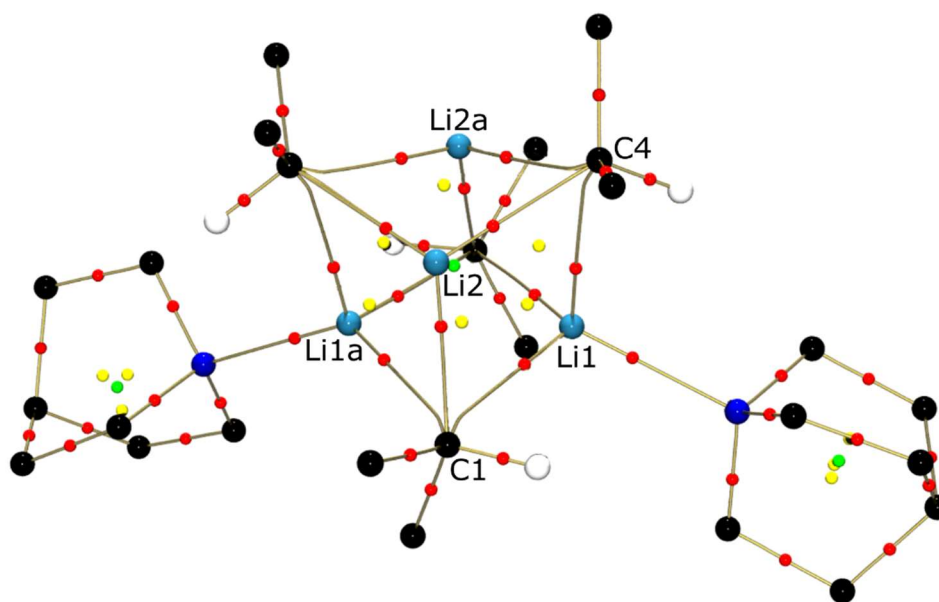


Abbildung 2-32 Molekularer Graph von Verbindung **4'**. Der Bindungspfad ist in gold, bindungskritische (BCP) in rot, ringkritisches (RCP) in gelb und käfigkritisches Punkte (CCP) in grün dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die keine Wasserstoffatome außer die  $H_{\alpha}$ -Pr dargestellt.

Eine intensive Suche nach einem  $Li \cdots Li$ -Bindungspfad führte zu keinem Ergebnis. Es besteht demnach keine  $Li \cdots Li$ -Wechselwirkung. In Tabelle 2-7 sind die topologischen Parameter ausgewählter Li-C/N-Bindungen zusammengefasst. Grundsätzlich zeigt der Wert der Laplacefunktion am BCP für alle Li-C/N-Bindungen ein positives Vorzeichen. Zusätzlich sind alle BCPe in Richtung des elektropositiveren Lithiumatom verschoben. Anhand dessen kann eine stark polarisierte Bindung, wie sie in **1-3** beobachtet wurde, bestätigt werden. Dennoch befinden wir uns hier auch im Übergangsbereich.

Die BCPe der Li-C-Bindungen, in denen das Lithiumatom die KZ drei hat (Li2/Li2a), zeigen einen höheren Wert für  $\rho(r_{BCP})$  (im Mittel  $0.13 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) im Vergleich zu denen mit dem Lithiumatom mit der KZ von vier (Li1/Li1a) (im Mittel  $0.09 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Infolgedessen können alle Li-C-Bindungen, wie es bereits in der Strukturbeschreibung erfolgt ist anhand der KZ des Lithiumatoms in zwei Gruppen (Li2(KZ3)-C und Li1(KZ4)-C) eingeteilt werden. Der Wert der ED des Li1-N1-BCPs besitzt einen Wert von  $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und ist deutlich niedriger als in **2** und **3**. Demnach liegt dieser Wert im selben Bereich wie die Li(KZ4)-C-Bindungen. Der Größenunterschied in der ED deutet somit auf einen stärkeren Elektronenzug der dreifach koordinierten Lithiumatome (Li2/Li2a) hin. Der Ladungsausgleich der dreifachkoordinierten Lithiumatome findet ausschließlich über die ED der  $i$ Pr-Reste statt. Dahingegen kann die positive Ladung der vierfach koordinierten Lithiumatome zusätzlich durch die ED der Donorbase passieren, sodass der ED-Beitrag jedes einzelnen Liganden geringer ist.

Tabelle 2-7 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d1_{\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte in Tabelle III-33 zusammengefasst.

Bindung	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [eÅ <sup>-5</sup> ]	$d_{\text{BP}}$ [Å]	$d1_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}$ [Å]	$d2_{\text{BCP}}/d1_{\text{BCP}}$
<i>Eigenschaften der Li-C Bindung des Li1 mit KZ = 4</i>						
Li1 C1	0.10	2.3	2.30	0.818	1.482	1.81
Li1a C1	0.09	1.9	2.40	0.834	1.558	1.87
Li1 C4	0.08	2.0	2.40	0.839	1.538	1.83
Li1 N1	0.10	3.0	2.19	0.803	1.386	1.73
<i>Eigenschaften der Li-C Bindung des Li2 mit KZ = 3</i>						
Li2 C1	0.15	3.0	2.19	0.781	1.405	1.80
Li2 C4	0.13	3.0	2.23	0.792	1.442	1.82
Li2a C4	0.14	3.1	2.19	0.780	1.410	1.81

Neben den Ergebnissen aus der direkten Analyse der BPe sind gerade bei dieser Verbindung aufgrund der 4z2e-Bindung die Ausprägung, Form und Ausrichtung der VSCCs von großer Bedeutung. Abbildung 2-33 fasst drei Ebenen in der Konturliniendarstellung der Laplacefunktion zusammen. Die oberen Darstellungen zeigen die Li-Li-C-Ebene von C1 und C4 und in der unteren ist die Li1-N1-C1-Ebene dargestellt. Ausschließlich die Größenunterschiede können anhand dieser Darstellung entnommen werden. Wie aus den bereits untersuchten Verbindungen **2** und **3** ist eine größere Ladungsakkumulation am Stickstoffatom im Vergleich zu den Carbanionen aufzufinden. Deshalb wird für die weitere Analyse zu Beurteilung der Ausrichtung und Form die Isoflächendarstellung genutzt, siehe Abbildung 2-34 und Abbildung 2-35.

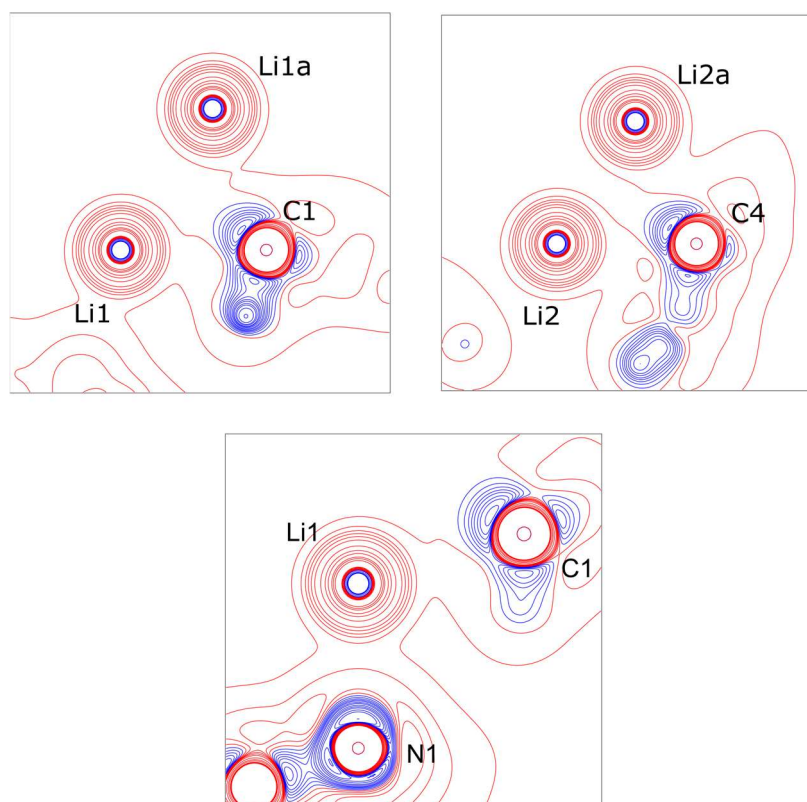


Abbildung 2-33 Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der Li1-Li1a-C1 (a), Li2-Li2a-C4 (b), N1-Li1-C1 (c) -Ebene. Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsverarmung ab. Konturlinien  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ .

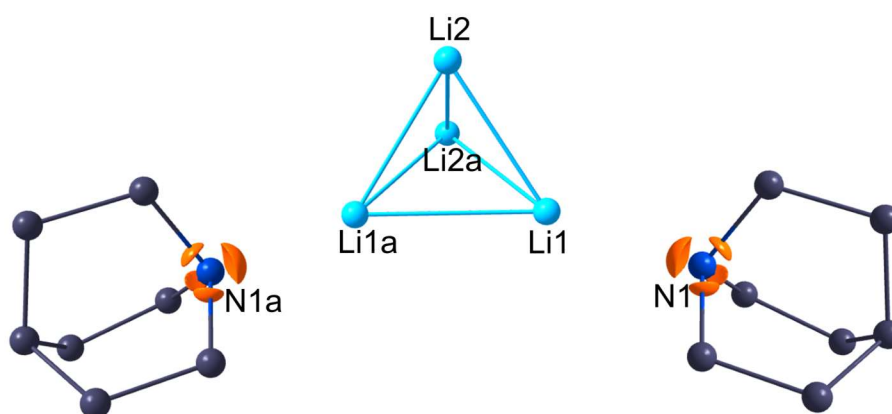


Abbildung 2-34 Darstellung der Laplacefunktion am Isowert  $-40 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  im Li-N-Bereich.

Wie in der Dimeren RLi-Verbindung mit Chinuclidin als Donorbase ist auch hier eine direkte Orientierung des VSSC zum Li1-Atom zu finden. Das VSSC befindet sich auf der Kernverbindungsline der Li-N-Bindung. Wie bei Verbindung 3 befindet sich das VSSC an der Spitze des tetraedrisch umgebenden Stickstoffatoms.

Mittels Abbildung 2-35 kann eindeutig die Orientierung der VSSCs der Carbanionen C1 und C4 entnommen werden. Dieses befindet sich bei beiden Carbanionen der <sup>i</sup>Pr-Reste

an der Tetraederspitze ( $\Sigma \angle_{iPr} = 319^\circ$ ;  $\Sigma \angle_{tBu} = 322^\circ$ ;  $\Sigma \angle_{Tetraeder} = 329^\circ$ ). Der wesentliche Unterschied besteht in der Ausrichtung des freien Elektronenpaares (VSCC) der Carbanionen (C1, C4). So zeigt die VSCC des C1-Atoms nahezu auf den Mittelpunkt des Li<sub>3</sub>-Dreiecks, welches aus einem Li1-Atom (KZ=4) und zwei Li2-Atomen (KZ=3) besteht. Im Fall des C4-Atoms ist die VSCC entlang der Winkelhalbierenden ( $\angle Li2Li1Li2a$ ) des Li<sub>3</sub>-Dreiecks zu den Li2-Atomen verschoben. Diese Orientierung bestätigt die starke Bindungswechselwirkung der Carbanionen mit den dreifach koordinierten Li2-Atomen.

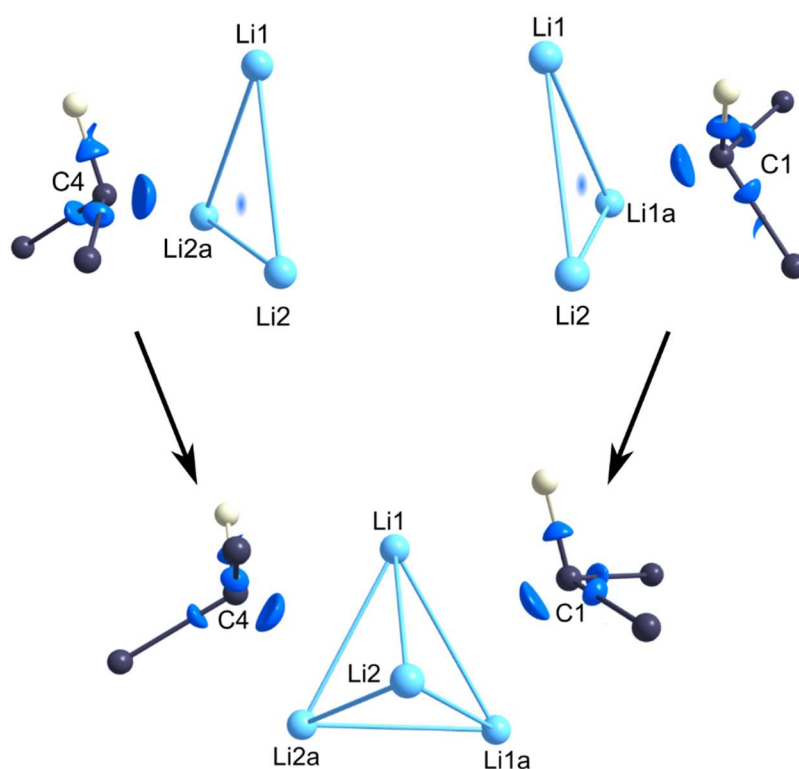


Abbildung 2-35 Darstellung der Laplacefunktion am Isowert  $-16 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  im Li-C $_{\alpha}$ -Bereich. Abstände des Maximums in der Laplacefunktion zum jeweiligen Lithiumatom:  $\nabla^2\rho(r_{\max}, C1)\text{-Li1}$  2.01 Å;  $\nabla^2\rho(r_{\max}, C1)\text{-Li1a}$  2.00 Å;  $\nabla^2\rho(r_{\max}, C1)\text{-Li2}$  1.81 Å;  $\nabla^2\rho(r_{\max}, C4)\text{-Li1}$  2.05 Å;  $\nabla^2\rho(r_{\max}, C4)\text{-Li2}$  1.85 Å;  $\nabla^2\rho(r_{\max}, C4)\text{-Li2a}$  1.80 Å.

Diese Beobachtung unterstützt die Interpretation, dass mehr ED des beteiligten *i*Pr-Rests (C4) an das Lithiumatom (Li2) doniert wird. Die Analyse der BADER-Ladung untermauert diese Interpretation dahingehend, dass die zusätzliche ED, welche das Li1 von der Donorbase Chinuchlidin bekommt, durch die ED am Carbanion der *i*Pr-Reste ausgeglichen wird. Denn die Ladungen beider Lithiumatome ist im Rahmen der Genauigkeit gleich (0.9 e).

## 2.2.4 Vergleich der Strukturen

Zu Beginn kann festgestellt werden, dass die jeweiligen Donorbasen ((-)-Sparteïn und Chinuchlidin) in der Analyse der ED der untersuchten Alkyl-Lithiumverbindungen in unterschiedlichen Aggregaten vergleichbare Wechselwirkungen zeigen. Sowohl die relative Position der BCPe der Li-N-Bindung als auch der Wert der ED am BCP lassen auf eine überwiegend ionische Wechselwirkung schließen, bei der die wesentliche ED am donierenden Stickstoffatom lokalisiert ist. Die um ca.  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  geringere ED am BCP in Verbindung **4'** erklärt sich durch die höhere Koordinationszahl des beteiligten Lithiumatoms.

Tabelle 2-8 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplace-Operator am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d_{1/2\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind im Anhang, 7.5 zu finden.

	Bindung		$\rho(r_{\text{BCP}}) [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	$d_{\text{BP}} [\text{\AA}]$	$d_{2\text{BCP}}/d_{1\text{BCP}}$
<b>2</b>	Li1	N1	0.16	2.07	1.75
	Li1	N2	0.16	2.07	1.75
<b>3</b>	Li1	N1	0.15	2.09	1.75
	Li2	N1	0.15	2.08	1.75
<b>4'</b>	Li1	N1	0.10	2.19	1.74

Der Vergleich der Laplacefunktion im Li-N-Bereich der drei untersuchten Donorbase gebundenen RLi-Verbindungen und vor allem die Analyse der VSCCs auf Form, Ausrichtung und Ausprägung zeigt leichte Unterschiede. Gemeinsam ist die Ausrichtung der VSCCs. Diese befinden sich auf der direkten Kernverbindungsline und bestätigen damit, dass es sich um eine gerichtete 2z2e-Bindung handelt.

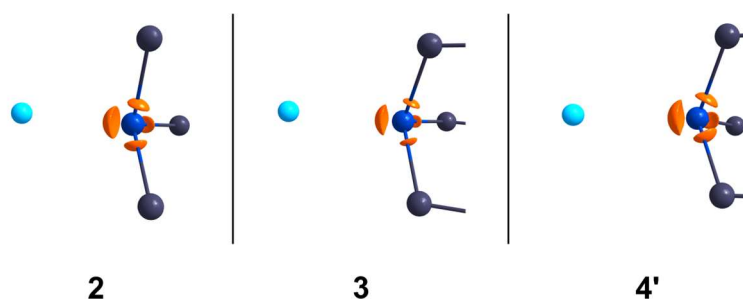


Abbildung 2-36 Darstellung der Laplacefunktion am Isowert  $-40 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  im Li1-N1-Bereich. Sowohl bei Verbindung 2 als auch 3 besteht kein Unterschied zur Li2-N2-Bindung, weshalb nur die eine dargestellt wurde.

Die größte Ausprägung der VSCC ist am Stickstoffatom im Chinclidin in der tetrameren Struktur **4'** ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{max}} \approx -80 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) zu finden. Anhand von Abbildung 2-36 wird klar, dass in **4'** der Bereich der Ladungsakkumulation im VSSC bei einem Isowert von  $-40$  am stärksten ausgedehnt ist. Die kleinste Ausprägung ist an den Stickstoffatomen der Chinuchlidin-

Ligaden in Verbindung **3** ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\max} \approx -63 \text{ e\AA}^{-5}$ ) zu beobachten. Im mittleren Bereich liegt das am meisten symmetrisch geformte VSCC des (-)-Sparteïn-Liganden in der monomeren RLi-Verbindung **2** ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\max} \approx -75 \text{ e\AA}^{-5}$ ).

Bei den Li-C-Bindungen der untersuchten Alkyl lithiumverbindungen lässt sich folgender Trend herausstellen. Es lassen sich zwei unterschiedliche Polarisierungen im Li-C-Bindungsbereich charakterisieren, wobei sie sich nach der Koordinationszahl des Lithiumatoms unterteilen lassen. So liegt in Verbindung **2**, **3** und **4'** (bei Li2) ein dreifach koordiniertes Lithiumatom vor. Die Bindungseigenschaften der untersuchten RLi-Verbindungen sind folgendermaßen:

Tabelle 2-9 Übersicht über die Anzahl der N/C-Kontakte der an das Lithiumatom koordinierenden Liganden in den untersuchten Strukturen.

Verbindung	Anzahl an N-Kontakten	Anzahl an C-Kontakten	Summe der Li-Kontakte
<b>2</b>	2	2	3
<b>3</b>	1	2	3
<b>4 / 4'</b> (Li2)	0	3	3
<b>4 / 4'</b> (Li1)	1	3	4

Zusätzlich zeigt Verbindung **4 / 4'** eine Li-C-Bindung, bei der eine vierfache Koordination des Lithiumatoms (Li1) vorliegt. Zur Übersichtlichkeit der erhaltenen Eigenschaften sind sie in Tabelle 2-10 nach der Art der Lithiumkoordination zusammengefasst. Abbildung 2-37 fasst die jeweilige Koordination der untersuchten Lithiumatome zusammen.



## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2-10 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d_{1/2\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind im Anhang, 7.5 zu finden. In Grün hinterlegt sind die Li-C-Bindungen, bei denen das Li-Atom durch drei Liganden gebunden ist. In gelb hinterlegt sind die Li-C-Bindungen, bei denen das Li-Atom durch vier Liganden gebunden ist.

	Bindung	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	$d_{\text{BP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	Summe der Li-Kontakte	Bindungsmotiv
Monomer					
<b>2</b>	Li1 C1	0.21	2.12	3	2z2e
Dimer					
<b>3</b>	Li1 C1	0.13	2.23	3	3z2e
	Li1 C5	0.13	2.24	3	
	Li2 C1	0.14	2.21	3	
	Li2 C5	0.14	2.22	3	
Tetramer					
<b>4'</b>	Li2 C4	0.15	2.19	3	4z2e
	Li2a C4	0.13	2.23	3	
	Li2 C1	0.14	2.19	3	
	Li1 C1	0.10	2.30	4	
	Li1a C1	0.09	2.40	4	
	Li1 C4	0.08	2.40	4	

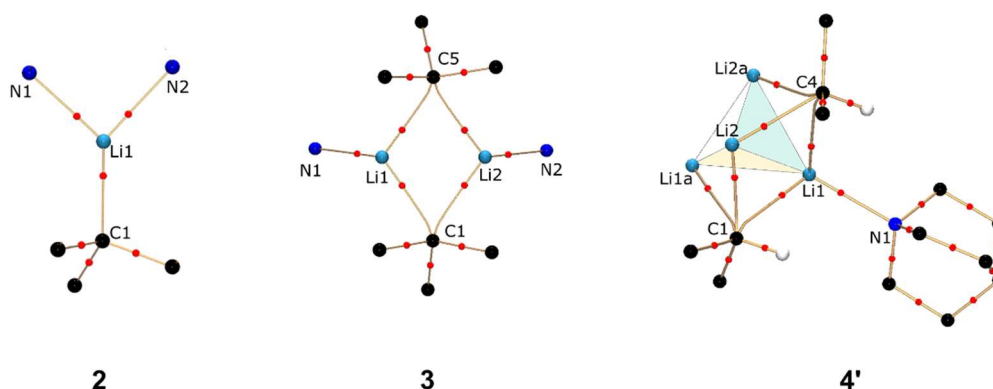


Abbildung 2-37 Molekularer Graph der untersuchten Verbindungen **2-4'**. Zur Übersichtlichkeit ist nur die Koordinationsumgebung der Lithiumatome dargestellt. Des Weiteren wurde auf die Darstellung der RCPs und CCPe verzichtet.

Der höchste Wert der ED am BCP ( $0.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) ist in der monomeren Alkyl lithium-Spezies  $[((-)\text{-spartein})\text{Li}^i\text{Bu}]$  (**2**) zu finden. Gleichzeitig wird hier auch die kürzeste Bindungspfadlänge von den untersuchten Strukturen beobachtet. Es handelt sich um eine 2z2e-Bindung. Im Vergleich dazu liegt die mittlere ED ( $0.14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) der Li-C-Bindungen in der dimeren Struktur (**3**) um ca.  $0.08 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  unter der der Li-C-Bindung, die in Verbindung **2**

festgestellt wurde. Diese Verringerung kann durch den Aggregationsgrad der Lithiumatome erklärt werden. Die für die Koordination verantwortliche Ladungsdichte ist zwar wie in **2** an der Spitze des tetraedrischen Carbanions im <sup>t</sup>Bu-Rest konzentriert, dennoch bilden die BCPe nur einen Teil dieser Ladungskonzentration ab, da es hier eine 3z2e-Bindung ist. Die VSCCs zeigen auf den Mittelpunkt der Li...Li-Kern-Kern-Verbindungsline. Daher ist der Beitrag für den Ladungsausgleich der zwei positiv geladenen Lithiumatome der <sup>t</sup>Bu-Reste gleichmäßig. In Form und Größe der VSCCs konnte kein Unterschied zu Verbindung **2** festgestellt werden. Der kleinste Wert in der ED am BCP ( $0.08 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) wurde bei Verbindung **4'** beobachtet. Hierbei handelt es sich um ein Li<sub>4</sub>-Aggregat. Jedes Carbanion des <sup>i</sup>Pr-Restes besitzt 3 Bindungspfade mit entsprechenden BCPe zu den jeweiligen Lithiumatomen. Folglich muss die ED des carbanionischen Kohlenstoffatoms auf drei Lithiumatome aufgeteilt werden. Es handelt sich um eine 4z2e-Bindung. Zusätzlich sind die Lithiumatome in ihrer Umgebung nicht äquivalent zueinander. So besitzt das Li1-Atom vier Kontakte, drei <sup>i</sup>Pr-Reste und einen zur Donorbase Chinuclidin und das Li2-Atom drei Kontakte, welche ausschließlich <sup>i</sup>Pr-Reste sind. Diese Asymmetrie ermöglicht den unterschiedlich starken Elektronenzug der Lithiumatome in der ED sichtbar zu machen.

Eine geringe ED am BCP bedeutet, dass die ED des Carbanions lokalisierter am Kern des Carbanion befindet und sich weniger über den Li-C-Bereich erstreckt. Dieser Fall trifft für die Koordination von Li<sub>1/2</sub>/Li2-C1 zu. Hier wird weniger ED des Carbanions in den Li-C-Bereich polarisiert. Der Grund hierfür ist, dass zwei Li1-Atome einen zusätzlichen Kontakt zu der Donorbase Chinuclidin aufweisen, welche die positive Ladung ausgleicht.

Deshalb benötigen die Lithiumatome einen geringen Betrag an negativer Ladung der Carbanionen, da zusätzliche ED der Donorbase vorhanden ist. Der Einfluss der Lithiumkationen auf den koordinierenden Alkylrest wird bei der Li-C-Koordination von C4 des <sup>i</sup>Pr-Restes deutlich.

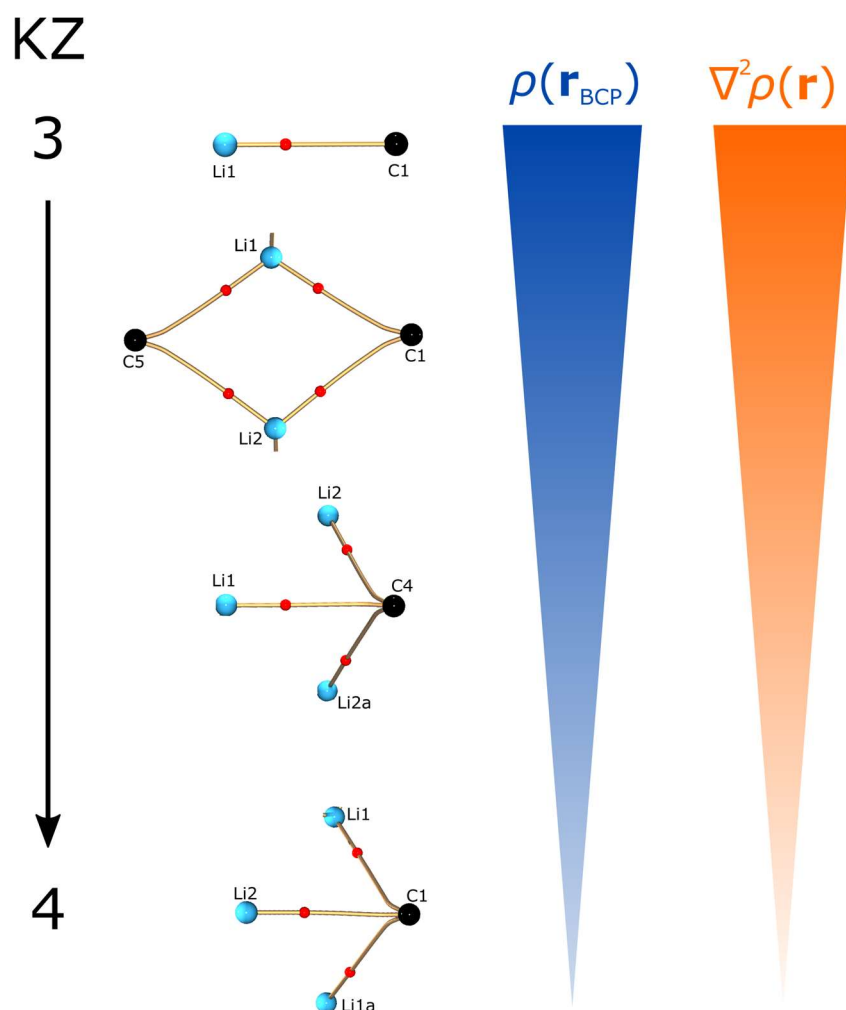


Abbildung 2-38 Schematische Darstellung der beobachteten Trends aus der ED-Analyse.

In diesem Fall liegt eine Koordination zu zwei Li2-Atomen (KZ=3) und eine zu Li1-Atom (KZ = 4) vor. Die ED am BCP ist im Vergleich zu den bei C1 beobachteten Werten signifikant höher ( $\Delta\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), sodass hier eine stärkere Polarisierung der Li-C-Bindung vorliegt. Unter Polarisierung ist hierbei gemeint, dass die Lithiumatome Li2/Li2a eine stärkere elektronenziehende Wirkung auf die ED des Carbanions ausüben als es bei Li1/Li1a der Fall ist. Dieser Befund kann durch die Orientierung der gefundenen VSCC an C4 als auch mithilfe der Abstände zu den Li-Atomen bestätigt werden. Diese zeigt eine deutliche Verschiebung zu den Li2/Li2a-Atomen, weshalb die VSCC nicht wie bei C1 mittig auf die Li<sub>3</sub>-Dreiecksfläche zeigt, siehe Abbildung 2-39.

Der in Kapitel 3.1 herausgearbeitete Effekt der positiven Ladung der Aluminiumatome auf die C-C-Bindungsverlängerung im verbrückenden Alkylrest, konnte bei der Analyse der RLi-Verbindungen **2-4/4'** nicht beobachtet werden.

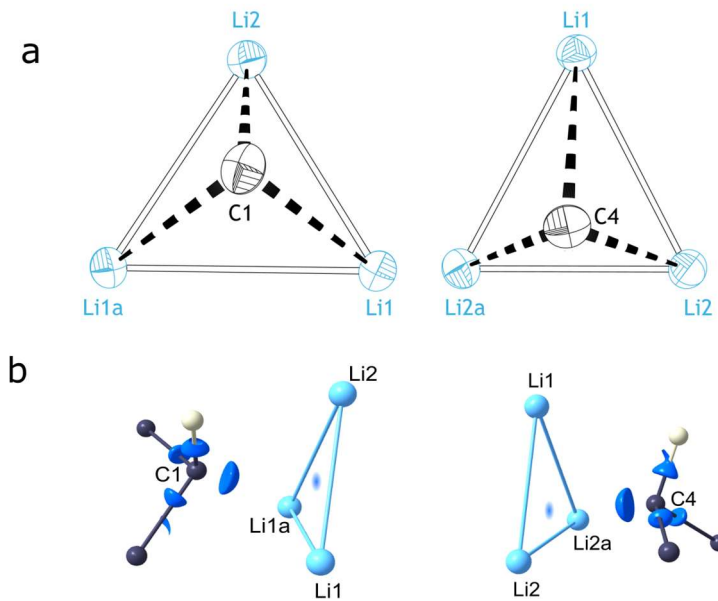


Abbildung 2-39 Darstellung der  $\mu_3$ -Koordination der  $C_\alpha$ -Atome auf die  $Li_3$ -Dreiecksfläche aus der Strukturbeschreibung (a) und Elektronendichteanalyse (b).

Gründe hierfür sind zum einen die im Vergleich zum Al-Kation vergleichsweise geringe Ladung des Li-Kations (+2e bei Al zu +0.9e bei Li). Zum anderen wird ein Teil des Ladungsausgleichs von den N-donierenden-Liganden übernommen. Zudem kann keine Verlängerung der C-C-Bindung in den untersuchten Alkylresten beobachtet werden, da eine gleichmäßige Verteilung der ED am Carbanion gegeben ist. Es handelt sich bei diesen Strukturen um tertiäre oder sekundäre Alkylreste anstatt um einen primären Alkylrest, wie in Verbindung **1**. Dies könnte die Folge haben, dass ein möglicher Effekt aufgrund der Anordnung des Alkylrestes nicht sichtbar ist. Deshalb kann nur die gleichmäßige Verteilung der ED, welche anhand der visualisierten VSCCs und auch in der nahezu symmetrischen Koordination im Li-Dimer (**3**) sichtbar ist, beobachtet werden. Allerdings zeigte das Ergebnis der CCDC-Datenbanksuche, dass eine  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindungsverlängerungen sowohl bei reinen Alkyl-Lithiumverbindungen wie  $[Li^iBu]_6$ <sup>70</sup> ( $\Delta d=0.007$  Å) als auch beispielsweise bei donorstabilisierten dimeren  $[(DPE-6)Li^iBu]_2$ <sup>92</sup> ( $\Delta d=0.009$  Å) und tetrameren  $[(O^iBu)Li^iBu]_4$ <sup>93</sup> ( $\Delta d=0.03$  Å) Alkyl-Lithiumverbindungen auftreten kann.

In Verbindung **4'** kann dagegen trotz vorhandener Donorbase eine stärkere Wechselwirkung ausgehend von den Lithium-Kationen festgestellt werden. Diese zeigt sich vor allem in dem Koordinationsmotiv des <sup>i</sup>Pr-Restes zu den zwei Lithiumatomen Li2, welche ausschließlich durch die Wechselwirkung des carbanionischen  $C_\alpha$ -Atoms der <sup>i</sup>Pr-Reste dominiert sind. Dies äußert sich in einer breiteren Verteilung der ED des Carbanions

C4, da formal drei positive Ladungen ausgeglichen werden müssen. Allerdings kann auch hier keine C-C-Bindungsverlängerung in dem <sup>1</sup>Pr-Rest beobachtet werden. Allein die Verschiebung des VSCCs und die relativ hohen Werte in der ED lassen diesen Rückschluss zu.

Abschließend kann aus der Elektronendichteanalyse zusammengefasst werden, dass es sich sowohl bei der Li-N- als auch bei der Li-C-Bindung um eine überwiegend ionische Bindungswechselwirkung handelt, wobei ein schwach kovalenter Anteil in Form einer Ladungsdichtendelokalisierung vorhanden ist. Der kovalente Anteil wird in diesem Zusammenhang mit der Ausdehnung / Polarisierung der ED im Bindungsbereich zwischen dem Lithiumatom und dem jeweiligen Bindungspartner, nämlich dem Stickstoffatom der Donorbase oder dem C<sub>α</sub>-Atom der carbanionischen Einheit, interpretiert.

Als ergänzende Methode zur Charakterisierung der carbanionischen Einheit im Li-C-Bindungsbereich wurde eine Energiezerlegungsanalyse (engl: *energy-decomposition analysis* - EDA-NOCV) durchgeführt.<sup>7</sup> Tabelle 2-11 fasst die aus der EDA erhaltenen Energien zusammen. Für die Analyse wurde folgende Fragmentierung gewählt: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>-</sup> und [((-)-spartein)Li]<sup>+</sup> in **2**, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> und [(ABCO)Li]<sub>2</sub><sup>2+</sup> in **3** und (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub><sup>4-</sup> und [(ABCO)<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> in **4**. Anhand der erhaltenen Energien aus der EDA kann folgender Trend beobachtet werden. Je höher der Aggregationsgrad des Lithiumatoms ist, desto geringer ist der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ΔE<sub>el</sub> (73% in **2** und 38% in **4**) bzw. desto größer ist die stabilisierende Orbitalwechselwirkungsenergie ΔE<sub>orb</sub> (21% in **2** und 60% in **4**) im Li-C-Bindungsbereich.

Tabelle 2-11 Energiezerlegungsanalyse (EDA-NOCV) von **2** – **4/4'** auf B86-D3BJ/augTZ2P Theorielevel. Energien sind in kJmol<sup>-1</sup> angegeben, der prozentuale Anteil steht in Klammern. Es wird der prozentuale Anteil der Energie zur attraktiven Gesamtenergie angegeben.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4/4'</b>
ΔE <sub>int</sub>	-124.31	-470.86	-1756.50
ΔE <sub>Pauli</sub>	51.95	78.88	655
ΔE <sub>Disp</sub>	-10.24 (5.8%)	-24.34 (4.4%)	-44.26 (1.8%)
ΔE <sub>el</sub>	-128.42 (72.9%)	-189.62 (61.1%)	-921.57 (38.2%)
ΔE <sub>orb</sub>	-38.60 (21.3%)	-335.78 (34.5%)	-1446.25 (60%)

Die Ergebnisse der EDA bestätigen den Trend der Polarisierung im Li-C-Bindungsbereich in Abhängigkeit der Aggregation, welche in der experimentellen und theoretischen Elektronendichtenanalyse beobachtet wurde.

<sup>7</sup> Experimentelle Details zu dieser Untersuchung sind in Kapitel 4 zusammengefasst.

Abschließend kann nun folgender Trend in der Polarisierung der Lithium-Kohlenstoff-Bindung im Bindungsbereich festgehalten werden, siehe Abbildung 2-40. Dieser bekräftigt die in Kapitel 2.1 aufgestellte Hypothese der polarisierenden Wirkung des Metall-Kations auf das freie Elektronenpaar.

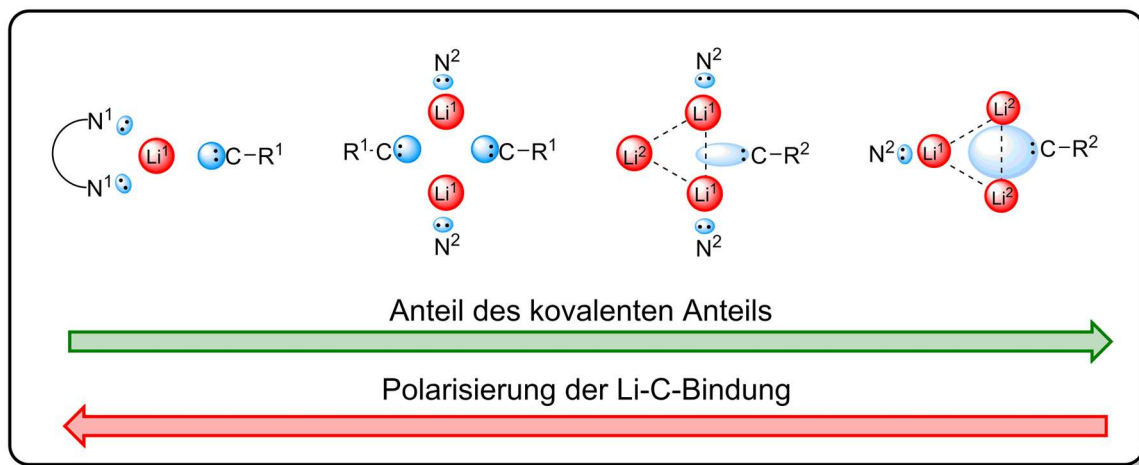


Abbildung 2-40 Schematische Darstellung des Polarisierungsgrades in Abhängigkeit des RLi-Strukturmotivs. Li<sup>1</sup>: dreifach koordiniertes Lithium-Kation, Li<sup>2</sup>: vierfach koordiniertes Lithium-Kation; N<sup>1</sup>: (-)-Sparteïn; N<sup>2</sup>-Chinuclidin; R<sup>1</sup>: C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>.

### 2.2.5 Ausblick

Die aus der Elektronendichteanalyse erhaltenen Beobachtungen über den steigenden elektrostatischen Anteil in kleineren Li-Aggregaten stimmen mit den Beobachtungen bezüglich der Einlagerung von Halogeniden in diese Struktur motive überein. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Chlorids ist der Li-Cl-Kontakt so stark polarisiert, dass Ionenpaare entstehen. Eine Einlagerung von Chlorid in kleine Aggregate mit einer ähnlich hohen Polarisierung der Li-C-Bindung ist demnach am wahrscheinlichsten. Dies konnte bereits in einem gemischten LiCl/LiMe-Dimer in Lösung von MADDALUNO et al.<sup>94</sup> beobachtet werden. Der zunehmende ionische Beitrag der Li-C-Bindung in kleinen Aggregaten (**2,3**), wie es in der Elektronendichteanalyse beobachtet wurde, gibt nun einen weiteren Ansatz für weiterführende Studien. So ist die Zugabe von Halogenidsalzen zu organometallischen Reagenzien zur Erhöhung der Reaktivität und Selektivität ein synthetisches Konzept von wachsendem Interesse, das seinen Niederschlag in den Beobachtungen von Turbo-Grignard-Reagenzien<sup>19,21</sup> und Turbo-Hauserbasen<sup>71,72</sup> hat. Ein detailliertes Wissen über die Wechselwirkung der Halogenid-Einlagerung in Organometallverbindungen könnten dazu beitragen, diese Reaktivitäten zu verstehen und eine synthetische Anwendung zu fördern.

Die Feststellung über die höhere Polarisierung in kleineren Aggregaten ergänzt somit die früheren Erkenntnisse über die Einlagerung der Chlorid-Ionen in diesen Aggregaten anstelle von gemischten Tetrameren. In Tetrameren findet eine stärkere Delokalisierung der ED im Li-C-Bindungsbereich aufgrund von Stabilisierungseffekten statt. Dementsprechend ist dort eine weniger „salzähnliche“ separierte Ladungsdichteverteilung vorzufinden, welche den Einbau von Chlorid nicht begünstigt.





## 2.3 Elektronendichteanalyse einer Organo(silyl)lithiumverbindung $[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{PhCH}_2\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$ (5)

### 2.3.1 Einleitung

Neben den klassischen RLi-Verbindungen, die durch unterschiedliche Donorbasen stabilisiert werden, können an das Carbanion gebundene Substituenten die Ladungsverteilung direkt beeinflussen.<sup>95,96</sup> Bezogen auf die Optimierungen von industriellen Prozessen in der Polymerherstellung mit Silikonen ist eine Kenntnis über die Verteilung der ED in solchen Reagenzien von großer Bedeutung. Mögliche Effekte bezüglich des Ladungstransfers am metallierten Kohlenstoffzentrum sind in Abbildung 2-41 graphisch zusammengefasst.

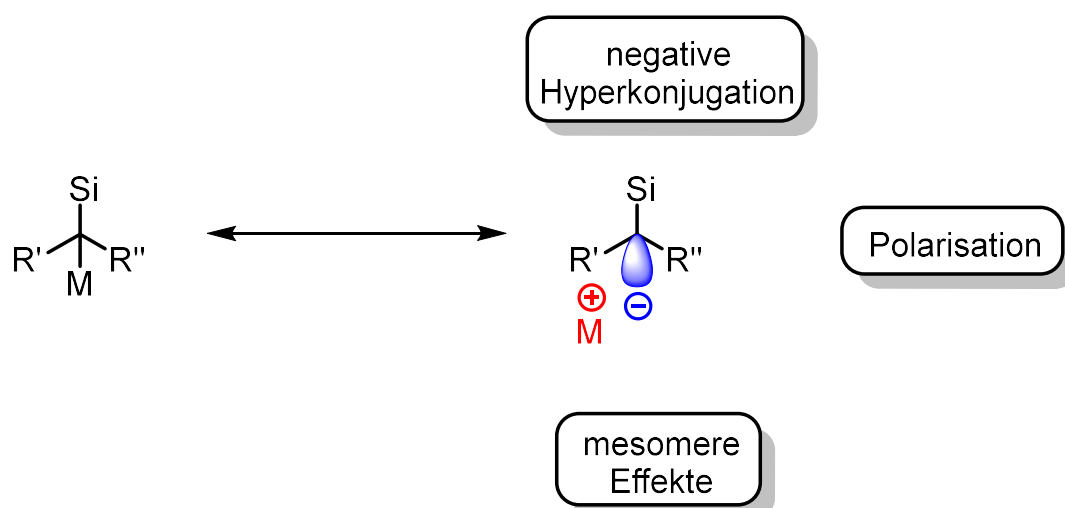
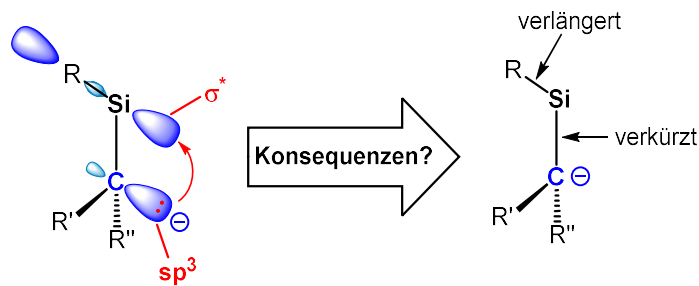


Abbildung 2-41 Schematische Darstellung verschiedener Effekte, die eine Ladungsverchiebung verursachen.

### Ladungstransfer durch negative Hyperkonjugation in $\alpha$ -Stellung zum metallierten Kohlenstoffzentrum

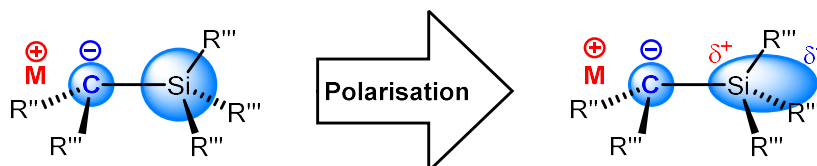
Eine Lokalisierung der negativen Ladung am carbanionischen Kohlenstoffzentrum erfolgt durch eine Wechselwirkung des nichtbindenden „anionischen“ *lone-pair*-Orbitals mit einem unbesetzten, antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital einer benachbarten Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung, die zu einer energetischen Absenkung des besetzten Orbitals führt. Die Folgen einer derartigen Wechselwirkung auf die molekulare Struktur sind die Verkürzung der Carbanion-Heteroatom-Bindung, die antiperiplanare Anordnung des Metall-Kohlenstoff- und der Heteroatom-Kohlenstoffbindung und die Verlängerung der Kohlenstoff-Heteroatombindung. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der ED am BCP zu erwarten.



Schema 2-1 Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen „anionischem“ lone-pair- und  $\sigma^*$ -Orbital.

## Ladungstransfer durch Polarisation

Die Polarisierung eines Moleküls kann als Maß für die Verschiebung seiner ED angesehen werden. Je größer ein Molekül ist, desto leichter lässt sich seine Valenzelektronendichte verschieben (polarisieren) und es erfolgt eine Stabilisierung benachbarter Ladungen (elektrostatiches Modell).<sup>96</sup> Silicium besitzt eine leicht polarisierbare Valenzelektronendichte und kann somit Carbanionen durch Polarisierung stabilisieren.

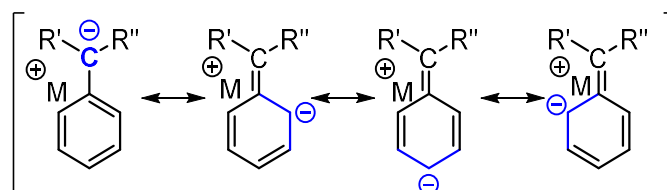


Schema 2-2 Schematische Darstellung der Polarisierung des Siliciumzentrums durch ein metalliertes Kohlenstoffzentrum.

Die Konsequenz einer derartigen Stabilisierung auf die Molekülstruktur bedeutet, dass es im Vergleich zur neutralen Spezies zu einer Verkürzung der Carbanion-Silicium-Bindung kommt.<sup>95-97</sup>

## Mesomere Effekte – Phenylsubstituenten in $\alpha$ -Position zum carbanionischen Zentrum

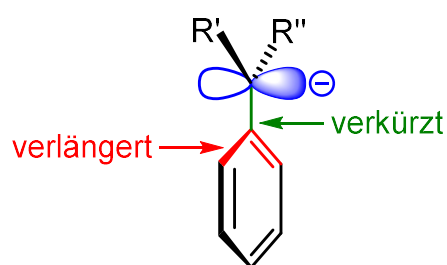
Auch Phenylsubstituenten können einen Effekt auf das metallierte Kohlenstoffzentrum ausüben. Hierbei kommt es zu einer Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System.<sup>15</sup> Die Mesomeriestabilisierung der formal negativen Ladung ist in Schema 2-3 dargestellt.



Schema 2-3 Mesomere Grenzstrukturen eines  $\alpha$ -phenylsubstituierten Carbanions.

Beobachtet wird dieser Effekt, wenn die negative Ladung in  $\alpha$ -Position zu dem konjugierten System steht. Für eine optimale Delokalisierung der negativen Ladung müsste die Benzyleinheit eine planare Geometrie einnehmen.

Die Auswirkungen auf die molekulare Struktur sind eine Verkürzung der Carbanion-*ipso*-Kohlenstoff-Bindung und die Verlängerung der C-C-Bindung zwischen den *ortho*- und *ipso*-Kohlenstoffatomen, siehe Schema 2-4.



Schema 2-4 Lokalisierung der negativen Ladung am Benzylanion und Verlängerung der Bindungslängen.

Herr Lukas Brieger aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. C. STROHMANN an der Technischen Universität Dortmund konnte die Organo(silyl)lithiumverbindung  $[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{PhCH}_2\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$  (**5**) synthetisieren und drei hochaufgelöste Röntgenstrukturdatensätze aufnehmen. Die verschiedenen Datensätze unterschieden sich in der Vollständigkeit der Niederwinkeldaten. In dieser Arbeit konnte aus zeitlichen Gründen nur eine Modell- und Datenvalidierung von zwei der drei aufgenommenen Datensätze durchgeführt werden, siehe Kapitel 3.3.7.

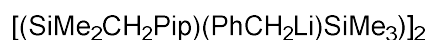
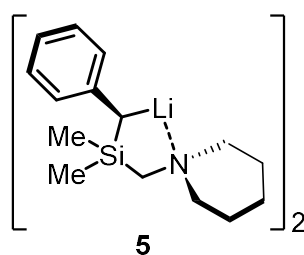


Abbildung 2-42 Lewis-Formel von Verbindung **5**.

Verbindung **5** dient als Modellsystem zur Untersuchung der oben aufgeführten Ladungstransfereffekte auf das metallierte Kohlenstoffzentrum. Mittels der Elektronendichteanalyse soll der elektronische Einfluss der Substituenten aufgeklärt werden und ein Hinweis auf mögliche Stabilisierungseffekte gefunden werden.

Da der Fokus dieser wissenschaftlichen Arbeit auf der Untersuchung des Polarisierungseffektes des Metalls lag, konnte aufgrund von Zeitmangel keine ausführliche und finale Datenvalidierung abgeschlossen werden. Dennoch kann

basierend auf den bereits ausgewerteten Daten eine vorläufige Strukturbeschreibung mit anschließender Elektronendichteanalyse gemacht werden, sodass ein Eindruck über die Ladungsverteilung gewonnen werden kann.

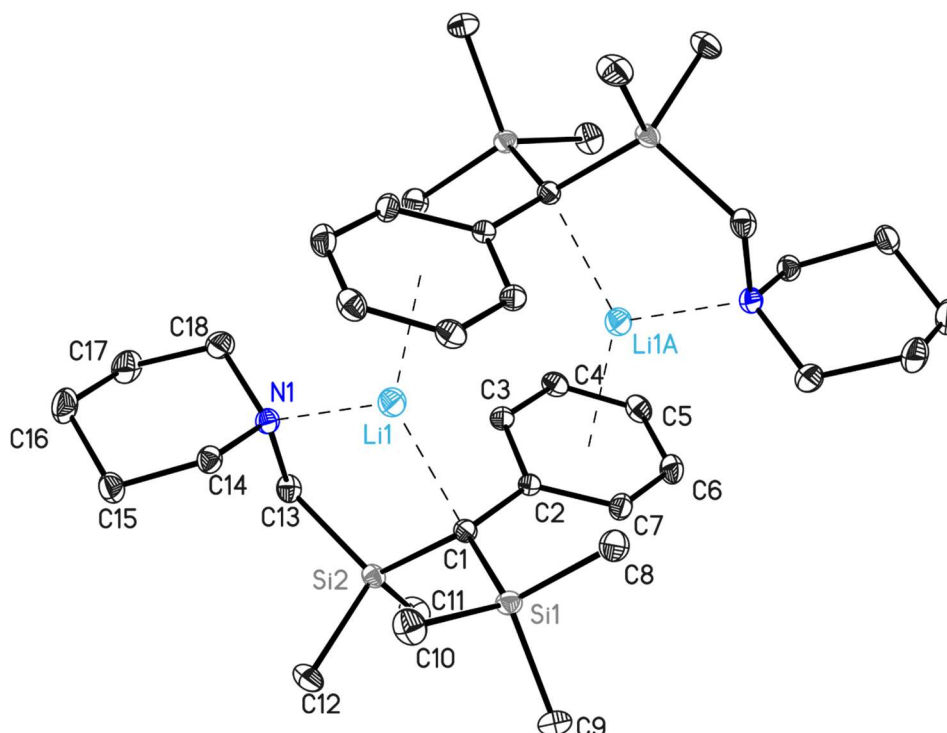
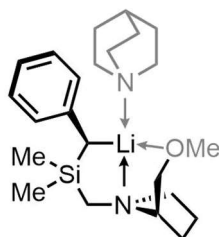


Abbildung 2-43 Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **5**. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffe werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Verbindung  $[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{PhCH}_2\text{Li})\text{SiMe}_3]$  **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  aus *n*-Pentan und enthält die Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Es handelt sich hierbei, wie bei Verbindung **3**, um ein Li-Dimer. Allerdings wird dieses über eine aromatische Wechselwirkung des  $\pi$ -Systems des Benzylrestes im zweiten Fragment (C2A-C7A) verknüpft. Zusätzlich wird das Lithiumatom Li1 durch das Stickstoffatom des Piperidyl-Restes (N1) und ein Kohlenstoffatom (C1) koordiniert. Die Li-C-Bindungslänge beträgt 2.23 Å und liegt damit im typischen Bereich für Li-C-Abstände in dimeren Li-Aggregaten, siehe Tabelle 2-4. Der Li-N-Abstand beträgt 2.12 Å und ist ebenfalls im typischen Bereich für beobachtete Li-N-Bindungslängen, siehe Tabelle 2-4.



H. Ott, C. Däschlein 2008

Abbildung 2-44 Lewis-Struktur des  $\alpha$ -lithierten-Benzylsilans (**9**) von STROHMANN et al.

Im Vergleich zum  $\alpha$ -lithierten-Benzylsilan (**9**) von STROHMANN et al.<sup>15</sup> weist das metallierte Kohlenstoffzentrum eine leicht verzerrte tetraedrische Geometrie auf ( $\Sigma\alpha_{C1,5} = 348^\circ$ ;  $\Sigma\alpha_{\text{Tetraeder}} = 329^\circ$ ;  $\Sigma\alpha_{C1,9} = 358^\circ$ ;  $\Sigma\alpha_{\text{Trigonal,planar}} = 360^\circ$ ). Des Weiteren ist der Benzylrest mit einem Torsionswinkel von ca.  $44^\circ$  zur Li-C-Bindungsebene herausgedreht. Die Si1-C1-Bindungslänge beträgt 1.84 Å und der Si2-C1-Abstand ist unwesentlich um 0.01 Å verlängert. Der Abstand der C1-C2-Bindung beträgt 1.47 Å und weist eine signifikante Verkürzung zu einer Standard Alkyl-Aryl-Bindung auf. Außerdem zeigen die Bindungslängen der Phenyl-Einheit zwei verlängerte C2-C3 und C2-C7-Bindungslängen von 1.42 Å und vier verkürzte C-C-Bindungslängen mit ca. 1.40 Å. Diese Längenunterschiede der Benzyl-Einheit konnten bereits in Verbindung **9** beobachtet werden und zeigen keine signifikanten Unterschiede. Der mittlere Si1-C<sub>Me</sub>-Abstand beträgt 1.89 Å und liegt im Bereich von bereits beobachteten Si-C-Abständen.<sup>98</sup>

Zusätzlich zeigen die Wasserstoffe der Methyl-Einheit von C8 eine Lagefehlordnung mit der Besetzung von 50.4%. Die detaillierte Beschreibung dieser Fehlordnung ist in Kapitel 3.3.7 zu finden.

### 2.3.2 Elektronendichteanalyse

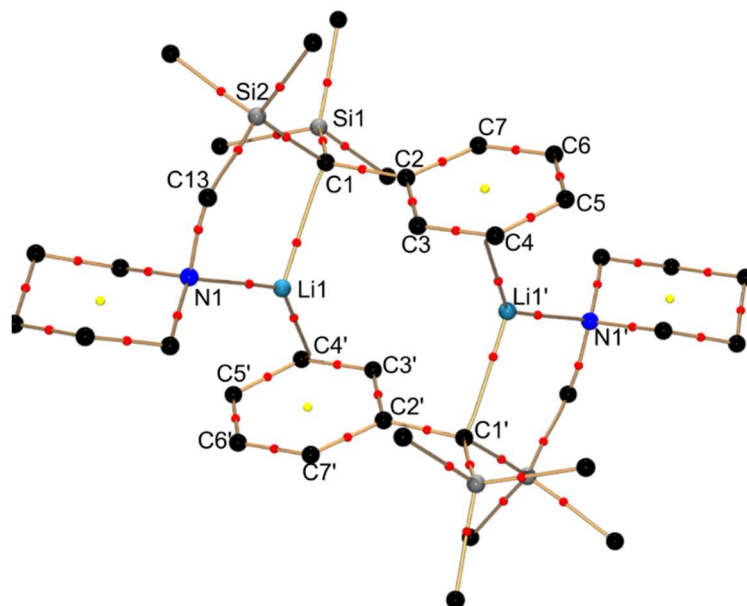


Abbildung 2-45 Molekularer Graph von Verbindung  $[(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})(\text{PhCH}_2\text{Li})\text{SiMe}_3]$  **5**. Der Bindungspfad ist in gold, bindungskritische Punkte in rot und ringkritische Punkte in gelb dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Bindungspfade und kritische Punkte abgebildet.

In Abbildung 2-45 ist der molekulare Graph von Verbindung **5** dargestellt. Es konnten zwei verknüpfende Bindungspfade mit BCPe von Li1/Li1' zu dem nächstgelegenen Kohlenstoffatom der Benzyl-Einheit (C4'/C4) gefunden werden. Der Wert der ED der BCPe liegt im Mittel bei  $0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und der Wert der Laplacefunktion beträgt  $2.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ . Aufgrund des kleinen Wertes der ED am BCP kann auf eine sehr schwach ionische Wechselwirkung geschlossen werden. Es zeigt sich eine grundsätzliche Wechselwirkung des aromatischen  $\pi$ -Systems des Phenylrestes mit dem Lithiumatom.

Der Fokus der Studie liegt in der Elektronendichteverteilung des metallierten Kohlenstoffzentrum und der Substituenten (Benzylrest und Silylreste). Zunächst werden die auftretenden Li-C/N-Bindungen mit den bereits untersuchten Strukturen verglichen. Sowohl der BCP der Li-C- als auch der Li-N Bindung ist zum elektropositiven Lithiumatom verschoben. Des Weiteren ist der Wert der ED am BCP im Mittel  $0.125 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und die Laplacefunktion zeigt einen positiven Wert. Diese Beobachtungen reihen sich in die von Kapitel 2.2 beschriebenen Eigenschaften einer Li-C/N-Bindung in einem dimeren Li-Aggregat ein. Es wird somit eine überwiegend ionische Wechselwirkung beobachtet, wobei die ED des koordinierenden Atoms (C1 und N1) nicht in die Richtung des Li-Atoms polarisiert ist, siehe Verbindung **3** (Tabelle 2-6).

Die Schlussfolgerung aus diesen Werten ist, dass die negative Ladung des Carbanions schwach in den Li-C-Bereich polarisiert und mehr am Kohlenstoffzentrum lokalisiert ist. Dies wird durch die Analyse der Laplacefunktion im Bereich des C1 bestätigt.

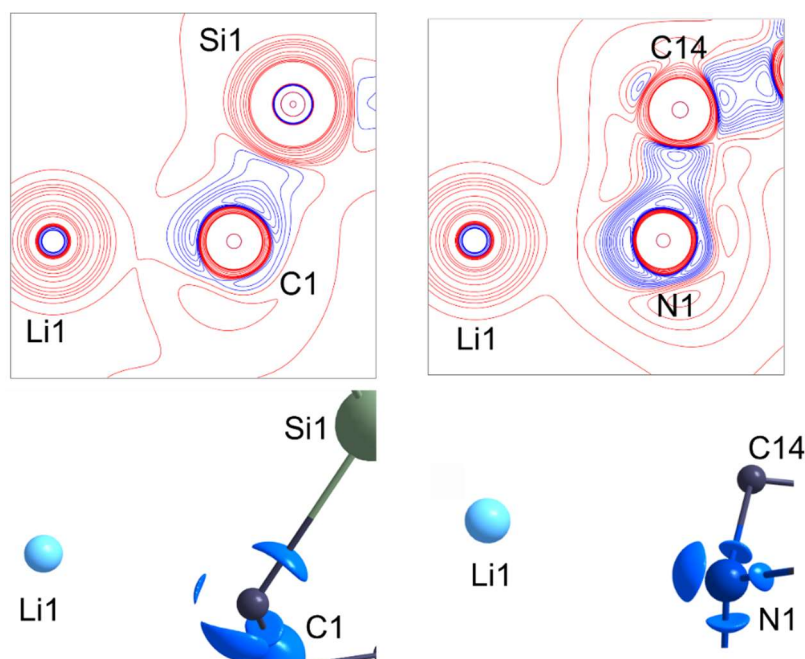


Abbildung 2-46 Oben: Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der Li1-C1-Si1-Ebene (links), Li1-N1-N1-Ebene (rechts). Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsverarmung ab. Konturlinien  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ . Unten: Darstellung der Laplacefunktion am Isowert  $-12 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  für das C1 (links) und  $-40 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  für N1 (rechts).

Abbildung 2-46 zeigt die Verteilung der Laplacefunktion in der Umgebung des koordinierenden Stickstoffatoms (N1) und Kohlenstoffatoms (C1). Es kann für beide Atome eine klare Ladungskonzentration (VSCC) beobachtet werden. Diese Ladungskonzentration kann als freies Elektronenpaar interpretiert werden. Im Vergleich zu den zuvor analysierten Alkyl-Lithiumverbindungen kann festgestellt werden, dass das Maximum der Ladungskonzentration  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{max}} = 13 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  am metallierten Kohlenstoffatom im Vergleich zu  $[(\text{ABCO})^t\text{BuLi}]_2 \mathbf{3}$  ( $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{max}} = 22 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) kleiner ist. Dies deutet bereits auf eine elektronische Veränderung der ED durch die Silyl-Substituenten und/ oder des Phenyl-Rests hin. Für eine weitere Untersuchung wurden nun die BCPs der jeweiligen Substituenten und des Benzylrestes ausgewählt. Tabelle 2-12 fasst ausgewählte topologische Parameter zusammen. Es können anhand der Kenngrößen am BCP wie bei den Bindungslängen zwei Gruppen im Phenylrest festgestellt werden. Die verlängerten C-C-Bindungslängen zeigen einen leicht kleineren Wert in der ED und der Laplacefunktion im Vergleich zu den restlichen C-C-Bindungen. Des Weiteren sind keine Unterschiede in der Si1/Si2-C1-Bindung der Silyl-Reste zum metallierten Kohlenstoffatom zu beobachten. Die Si-C1-Bindung hat einen ED-Wert von  $0.94 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und einen negativen Wert in der

Laplacefunktion von  $-2.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ . Diese Werte sprechen für eine sehr stark polarisierte Bindung, was auch die Lage des BCPs auf der Si-C Bindung wiedergibt.

Tabelle 2-12 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplacefunktion am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d1/2_{\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP. Alle aufgelisteten Werte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet. Die ausführlichen Werte sind im Anhang zu finden.

Bindung		$\rho(r_{\text{BCP}}) [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}}) [\text{e}\text{\AA}^{-5}]$	$d_{\text{BP}} [\text{\AA}]$	$d1_{\text{BCP}} [\text{\AA}]$	$d2_{\text{BCP}} [\text{\AA}]$
Li1	N1	0.13	3.6	2.123	0.773	1.350
Li1	C1	0.12	2.6	2.231	0.798	1.433
Si1	C1	0.95	-2.9	1.841	0.784	1.057
Si2	C1	0.93	-2.9	1.845	0.756	1.059
C2	C3	2.02	-17.2	1.426	0.707	0.719
C2	C7	2.03	-17.3	1.424	0.706	0.718
C3	C4	2.15	-19.2	1.396	0.693	0.703
C4	C5	2.16	-18.9	1.394	0.700	0.695
C5	C6	2.13	-18.4	1.399	0.698	0.702
C6	C7	2.16	-19.6	1.391	0.700	0.690

Aufgrund der momentanen Datenauswertung wird auf eine weiterführende Interpretation in diesem Rahmen verzichtet.



### 2.3.3 Ausblick

Eine aussagekräftige Interpretation der experimentellen Daten zur Überprüfung des eingangs erwähnten Effekts auf eine Ladungsverschiebung kann erst mit dem Vergleich weiterer Datensätze ähnlich modifizierter Strukturen erfolgen. Dies war im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Geplant ist, weitere hochaufgelöste Röntgenstrukturdaten von folgenden Strukturen aufzunehmen:

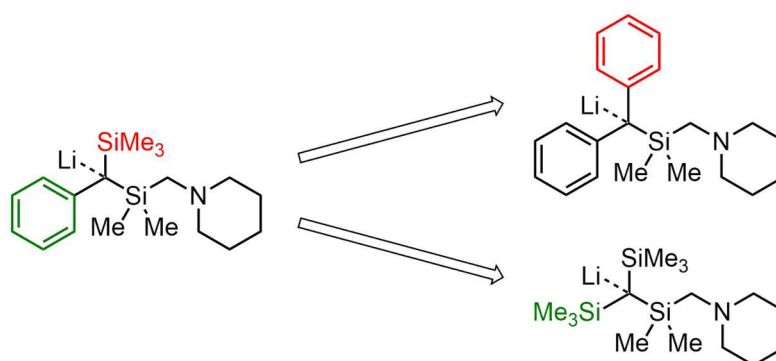


Abbildung 2-47 Darstellung geplanter Modifikationen der Organo(silyl)lithiumverbindung.

Das Ziel der Variation des Strukturmotivs ist, die jeweiligen Effekte den einzelnen Gruppen gezielt zuzuordnen. Zusätzlich ist auch eine Analyse von einer Struktur geplant, bei der der Phenylrest mit dem aromatischen  $\pi$ -System keine Wechselwirkung mit dem Metallkation eingeht.

Eine detaillierte Analyse der ED dieser Systeme scheint ein vielversprechender Gegenstand zukünftiger Untersuchungen zu sein. Diese bietet die Chance die elektronischen Stabilisierungseffekte dieser Systeme zu verstehen.



## 2.4 Elektronendichteuntersuchung am Imido-Analogen der Schwefelsäure ( $t\text{BuNH}$ ) $_2\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2$

### 2.4.1 Einleitung

Das Interesse an Schwefelstickstoffverbindungen wurde in den 1970er Jahren durch die Entdeckung ungewöhnlicher Eigenschaften in leitenden Polymerverbindungen (SN) $_x$  geweckt.<sup>99</sup> Eine spezielle Gruppe der Schwefelstickstoffverbindungen sind die sogenannten Schwefelimide  $\text{S}(\text{NR})_n^{m-}$ . Diese können durch die Substitution von oxo-Liganden in klassischen  $\text{SO}_n^{m-}$  polyoxo-Schwefelanionen durch die isovalente Imido-Gruppe  $[\text{NR}]^{2-}$  erhalten werden.<sup>100,101</sup> Dieser Austausch einer oder mehrerer oxo-Liganden durch  $[\text{NR}]^{2-}$ -Gruppen generierte eine neue Klasse von p-Block Polyanionen, welche verglichen mit den verwandten oxo-Anionen signifikant unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.<sup>102</sup> Sie zeichnen sich vor allem durch die kovalente, aber polare S-N-Bindung aus. So können diese  $\text{S}(\text{NR})_n^{m-}$ -Liganden<sup>8</sup> in der Metallkoordination multifunktionell eingesetzt werden.<sup>103-105</sup> Abbildung 2-48 zeigt einige Beispiele von analogen Verbindungen. Die dargestellte formale Ladung des Schwefelatoms wurde bereits Mitte der 80er Jahre aufgrund der hohen Energiedifferenz zwischen dem p- und d-Orbital des Schwefels prognostiziert, sodass eine d-Orbitalbeteiligung des Schwefels für einen hypervalenten Charakter nicht sinnvoll ist.<sup>106</sup> Die endgültige experimentelle Bestätigung lieferten die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Ladungsdichteuntersuchung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  von GATTI, STALKE und IVERSEN 2012<sup>107</sup> sowie von GRABOWSKY 2019<sup>108</sup>.

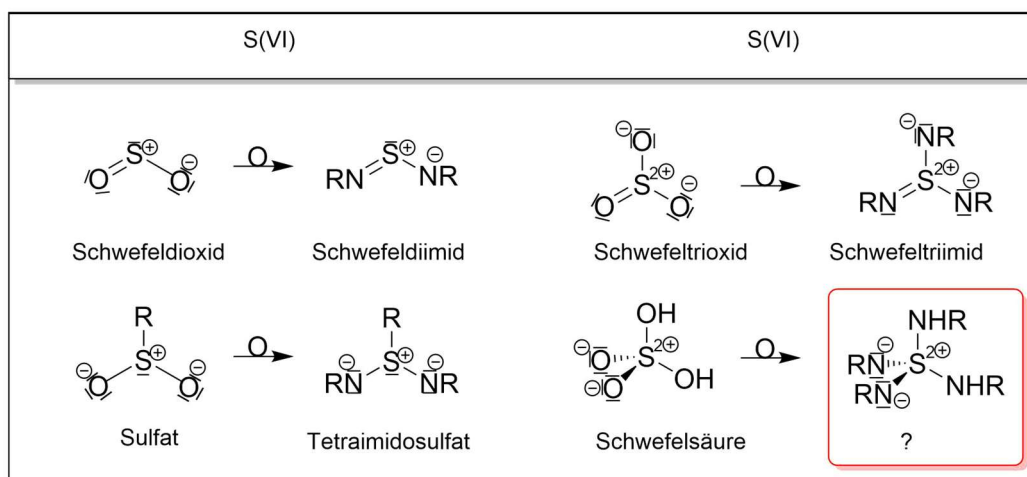


Abbildung 2-48 Lewis-Strukturen ausgewählter Schwefelimido-Analoga der jeweiligen oxo-Verbindung. Die rot umrandete Struktur wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Jochen Jung erstmal kristallographisch untersucht.

<sup>8</sup>  $n = 2, 3, 4$  und  $m = 0, 2$

Nicht nur als leitende Polymerverbindungen sondern auch in der Synthese von Einzelmolekülmagneten sind schwelhaltige Liganden aufgeblüht. Zuletzt wurde gezeigt, dass Schwefelatome ein vorteilhafter Donor<sup>109</sup> in der Chemie der Einzelmolekülmagneten sind(engl.: single molecule magnets (SMM)). Unter Zuhilfenahme der der Methode der Ladungsdichteuntersuchung konnte die elektronische Konfiguration des Metallzentrums in SMMs untersucht werden.<sup>110</sup> 2015 konnten magnetische Eigenschaften eines schwefelzentrierten Liganden in einer d-Metall Koordination nachgewiesen werden, welches als SMM bestätigt wurde.<sup>111</sup>

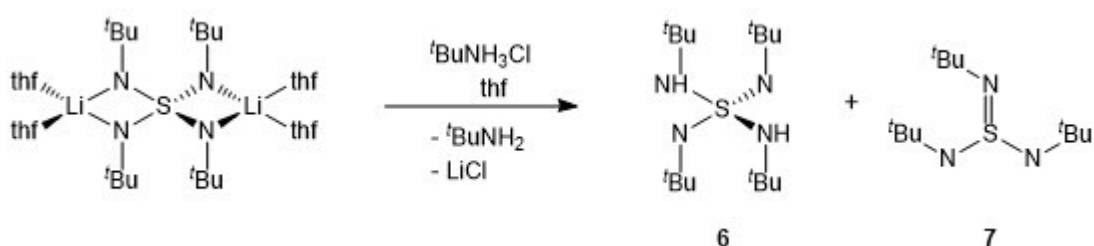


Abbildung 2-49 Synthese von  $(\text{tBuNH})_2\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  **6**.

Diese erfolgsversprechenden Ergebnisse führten zu einer weiterführenden Synthese von SMMs mit schwefelzentrierten Liganden für f-Metallkoordination, welche Herr Jochen Jung aus dem Arbeitskreis STALKE durchgeführt hat.<sup>112</sup> Während dieser Arbeit konnte durch Protonierung des lithierten Tetraimidodithiolat  $[(\text{thf})_4\text{Li}_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{S}]$ <sup>113</sup> mit  $\text{tBuNH}_3\text{Cl}$  im Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur<sup>114</sup> erstmals das Imido-Analogon zur Schwefelsäure  $(\text{tBuNH})_2\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  (**6**) synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden. Es handelt sich hierbei um eine bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch im Festkörper instabile Verbindung, welche nur bei Temperaturen unter  $-35^\circ\text{C}$  gelagert werden kann. Untersuchungen zeigten, dass ein Gleichgewicht zwischen  $(\text{tBuNH})_2\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  (**6**) und  $\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_3$ , vorliegt, welches bei Temperaturerhöhung zur Steigerung der Verunreinigungen führt. Aufgrund gleicher Löslichkeit beider Komponenten, können diese mittels Kristallisation nicht voneinander getrennt werden. Das Verhältnis dieser beiden Komponenten kann durch die  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie und Integration der entsprechenden Signale eindeutig bestimmt werden. Trotz dieser Problematik gelangen die Kristallisation, die Isolierung und die hochaufgelöste strukturelle Charakterisierung von **6**.

Teil dieser Arbeit besteht in der kristallographischen Charakterisierung und in der Auswertung der hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten. Im Folgenden wird die molekulare Struktur näher beschrieben, anschließend folgt die Analyse der gemessenen ED.

## 2.4.2 Strukturbeschreibung

Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe C2/c ohne Anzeichen einer N(H)/N Wasserstoffordnungsstellung, Abbildung 2-50. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch eine zweizählige Achse durch das Schwefelatom und die NSN- bzw. (H)NSN(H) Kantenmitte verläuft. Daher nimmt das Schwefelatom eine tetraedrisch verzerrte Geometrie an, die durch jeweils zwei N<sup>t</sup>Bu-Imido und zwei (H)N<sup>t</sup>Bu-Amido Gruppen erzeugt wird. Der größte Bindungswinkel liegt zwischen zwei Imidogruppen (N2-S1-N2' 127.8°) und der kleinste zwischen den Amido/Imidogruppen (N1-S1-N2 100.8°). Der Imido-Abstand S1-N2 beträgt 1.53 Å. und der Amido-Abstand.

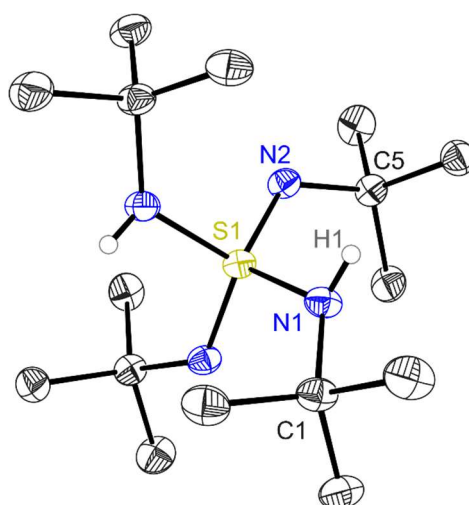


Abbildung 2-50 Kristallstruktur von **6**. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Methylwasserstoffatome werden aus Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Damit entsprechen sie sehr gut den bereits bestimmten Abständen in S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> (**7**) und S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (**8**) in der Gasphase<sup>115</sup> und im Festkörper<sup>115, 116</sup>. Die in 2002 von Stalke et al veröffentlichte Methandi(triimido)sulfonsäure CH<sub>2</sub>{S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(NH<sup>t</sup>Bu)}<sub>2</sub><sup>117</sup> (**9**) wurde ebenfalls mittels experimenteller Elektronendichteuntersuchung analysiert. Im Vergleich zu Verbindungen **8** und **9** besitzt diese Struktur eine formale S-N(H)R-Einfachbindung und zwei formale S=NR-Doppelbindungen, welche der hier untersuchten Verbindung **6** ähnlich ist. Der Amido-Abstand S1-N1(H) 1.648 Å entspricht dem S1-N1(H)-Abstand in **9**, siehe Tabelle 2-13. Abbildung 2-51 fasst die Lewis-Strukturen der untersuchten Verbindung **6** und die aus der Literatur bekannten Vergleichsstrukturen (**7-9**) zusammen.

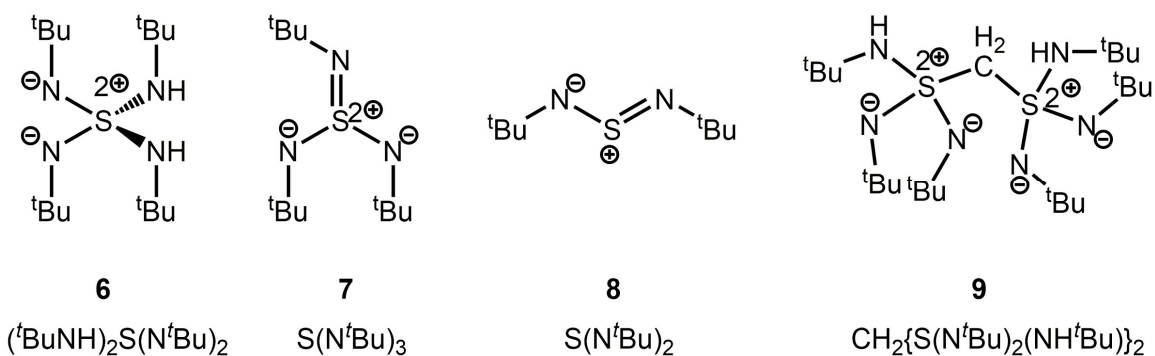


Abbildung 2-51 LEWIS-Strukturen der diskutierten Verbindungen **6** - **9**.

Die abgewandte Orientierung des N1(H)-Protons und der N2 Einzelpaare verhindert, dass sich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet, wie sie beispielweise in **9** beobachtet wurde.

Tabelle 2-13 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Verbindungen **6** – **9**. Hierbei wird zwischen der formal Einfachbindung S-N(H) und einer formal Doppelbindung S=N unterschieden.

	S-N(H)	S=N	N-S-N(H)	N-S-N
<b>6</b>	1.6482(2)	1.5273(3)	100.75(13)	127.83(2)
<b>7</b> <sup>116</sup>		1.5116(2)		120.2(2)
		1.5120(2)		119.9(1)
		1.5113(2)		119.9(1)
<b>8</b> <sup>116</sup>		1.5437(4)		117.4(1)
		1.5279(4)		
<b>9</b> <sup>117</sup>	1.6494(2)	1.5279(3)	102.4(3)	126.8(2)
		1.5177(6)	110.2(1)	

Um die Ladungsdichteverteilung in **6** zu untersuchen, insbesondere die Bindungssituation der verschiedenen SN-Bindungen, die für das Verhalten des Einzelmolekülmagneten von entscheidender Bedeutung sind, wurde eine Multipolverfeinerung mit dem HANSEN-und-COPPENS-Formalismus durchgeführt. Anschließend folgte die topologische Analyse, welche auf der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM) von BADER basiert

### 2.4.3 Elektronendichteanalyse

Entscheidende Größen zur Charakterisierung der Bindung sind  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  und die Elliptizität  $\varepsilon$  am BCP. Hierbei sind nicht nur die Bindungsart der SN-Bindung im Hinblick auf Einfach- und Doppelbindungscharakter sowie die Polarität von besonderem Interesse, sondern auch die Verteilung der ED um das zentrale Schwefelatom, da dieses eine Schlüsselkomponente für SMM-bildende Liganden sein kann. Zunächst wird die ED am BCP der jeweiligen Bindungspfade analysiert. Sie stellt ein notwendiges Kriterium für eine

Bindung dar. Alle erwarteten kritischen Punkte (CP) einschließlich der Bindungspfade (BP) konnten gefunden werden. Ausgewählte BPs und CPs sind im molekularen Graphen in Abbildung 2-52 dargestellt. Die S-N-Bindung wurde bereits 2002 und 2004 in Verbindung **7**, **8** und **9** mit hochaufgelösten Daten untersucht.<sup>116,117</sup> Ausgewählte topologische Parameter sind in Tabelle 2-14 zusammengefasst.

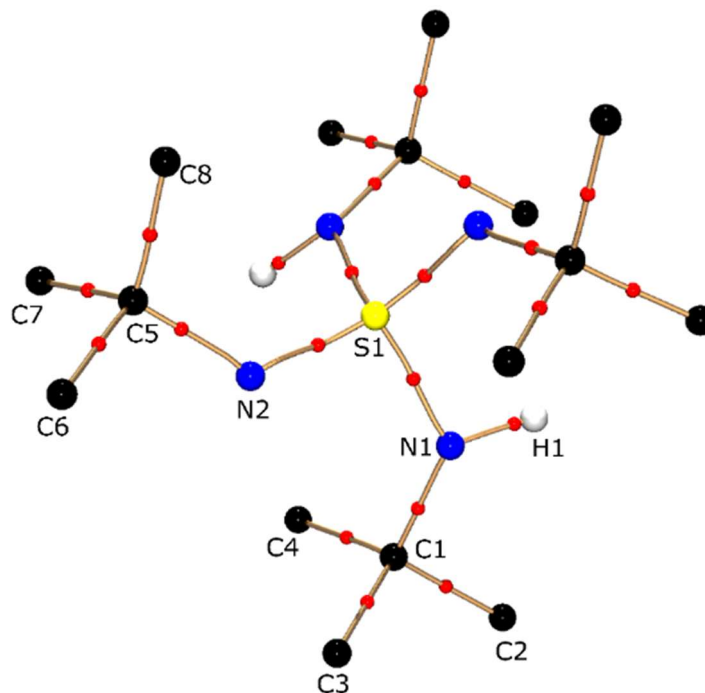


Abbildung 2-52 Molekularer Graph von Verbindung **6**. Der Bindungspfade sind in gold und BCPe in rot dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte BPe dargestellt.

Tabelle 2-14 Ausgewählte topologische Parameter am BCP.  $\rho(r_{\text{BCP}})$ : ED am BCP,  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ : Laplace-Operator am BCP,  $d_{\text{BP}}$ : Bindungspfadlänge,  $d_{1/2\text{BCP}}$ : Abstand des Atoms 1/2 zum BCP.

	Bindung	$d_{\text{BP}}$ [Å]	$d_{1/2\text{BCP}}$ [Å]	$d_{2\text{BCP}}$ [Å]	$d_1/d_2$	$\rho(r)$ [ $\text{e}\text{Å}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho(r)$ [ $\text{e}\text{Å}^{-5}$ ]	$\epsilon$
<b>6</b>	S1-N1(H)	1.648	0.80	0.84	0.95	1.81	-14.8	0.43
	S1-N2	1.543	0.74	0.79	0.94	2.17	-21.2	0.32
<b>7</b> <sup>[a]</sup>	S1-N1	1.513	0.74	0.77	0.96	2.27	-10.6	0.22
<b>8</b> <sup>[a]</sup>	S1-N1	1.546	0.68	0.87	0.78	1.93	-9.4	0.07
	S1-N2	1.531	0.79	0.74	1.1	2.24	-9.4	0.07
<b>9</b>	S1-N1(H)	1.650	0.780	0.870	0.90	1.89	-13.4	0.11
	S1-N2	1.530	0.718	0.812	0.88	2.31	-16.6	0.10
	S1-N3	1.520	0.718	0.802	0.90	2.37	-16.4	0.06

Allgemein lässt sich für alle Verbindungen außer für die S1-N2 in **8** feststellen, dass die Position des BCPs in Richtung des elektropositiven Schwefelatoms verschoben ist ( $d_1/d_2 < 1$ ). Gleichzeitig zeigt die Laplacefunktion in allen Verbindungen ein negatives Vorzeichen. Diese beiden charakteristischen Größen weisen deutlich auf eine polare kovalente S-N-Bindung hin. In Verbindung **6** ist der BCP der Amido S1-N1(H)-Bindung etwas weniger in Richtung des Schwefelatoms verschoben, sodass hier eine geringere Polarisierung als bei der Imido S1-N2-Bindung beobachtet wird. Diese Beobachtung stimmt mit den Werten der S1-N1(H)-Bindung aus Verbindung **9** gut überein. Trotz des Bindungslängenunterschiedes der S1-N2-Bindung in Verbindung **6** von  $\Delta d = 0.12 \text{ \AA}$ , welcher die Interpretation eines Doppelbindungscharakters zulassen könnte, müssen beide Bindungen als Einfachbindung interpretiert werden. Gleiches wurde bereits in Verbindung **9** festgestellt. Abbildung 2-53 zeigt den zentralen Ausschnitt des molekularen Graphen von Verbindung **5**. Anhand dieser Darstellung wird deutlich, dass beide Bindungspfade nicht gerade entlang der S-N-Verbindungsline verlaufen, sondern eine deutliche Krümmung aufweisen, die für polare Bindungen symptomatisch ist.<sup>118</sup>

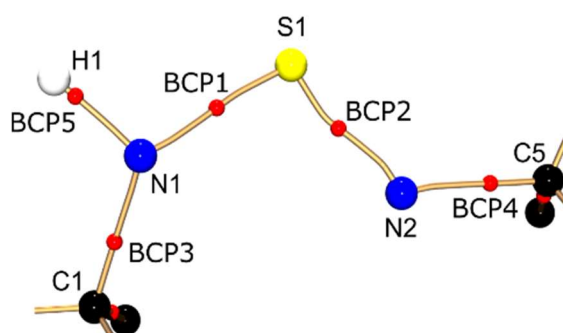


Abbildung 2-53 Molekularer Graph des zentralen Ausschnittes von **6**.

Der Wert der Elliptizität beider S-N-Bindungen ist ungewöhnlich hoch (0.43 bzw. 0.32), selbst im Vergleich zu Verbindung **7** und **8**. Aufgrund der über und unter der zylindrischen Bindung verteilten ED wird dieser Wert bei einer unpolaren C-C-Bindung mit dem Doppelbindungscharakter ( $\pi$ -Charakter) assoziiert. In diesem Fall ist es anders: Die ED an jedem Stickstoffatom gleicht die hohe positive Ladung des Schwefelatoms ( $+2e$ ) aus. Dies wird in der Verformung des Bindungspfades sichtbar. Interessanterweise fällt die Summe der vier beobachteten S-N-Bindungslängen in **6** ( $6.36 \text{ \AA}$ ) in den bereits beobachteten Bereich von  $[\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ -Tetraimido-Anionen unabhängig vom koordinierenden Metall (von  $6.27 \text{ \AA}$  für Cu(II) bis  $6.40 \text{ \AA}$  für Li/Zn).<sup>119</sup> Die  $\text{SN}_4$ -Einheit reagiert offensichtlich auf unterschiedliche elektronische Anforderungen, die durch unterschiedliche Metallkationen in Bezug auf die Verschiebung des Schwefelatoms relativ zu einer ansonsten festen tetraedrischen  $\text{N}_4$ -Umgebung hervorgerufen werden.<sup>120</sup> Die



experimentellen Ergebnisse unterstreichen somit die Annahmen einer stark polarisierten S-N-Bindung.

In Abbildung 2-54 ist die Isoflächendarstellung bei konstanten  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  Werten um das N1- und N2-Atom sowie die Konturdarstellung der Laplacefunktion in der H1-N1-VSCC1 und VSSC2-N2-VSCC3-Ebene dargestellt. Diese Darstellung der Laplacefunktion zeigt in bindenden und nichtbindenden die jeweiligen Ladungskonzentrationen an. Sowohl für das Amido-N1(H)-Atom als auch das Imido-N2-Atom können alle VSCCs beobachtet werden. In nichtbindenden Regionen werden VSCCs mit freien Elektronenpaaren assoziiert. Die Analyse der Laplacefunktion in den nicht bindenden Regionen der Stickstoffatome bestätigt das Argument, dass es sich bei der S1-N2-Imido Bindung nicht um eine Doppelbindung handelt. Am Imido-Stickstoffatom N2 konnten zwei VSCCs,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\max}(\text{VSCC2}) = 57.3 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ,  $(\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\max}(\text{VSCC3}) = 47.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5})$  gefunden werden, welche als zwei freie Elektronenpaare interpretiert werden können, siehe Abbildung 2-54. Die beiden VSCCs des Imido-Stickstoffatoms N2 zeigen eine stark verzerrte tetraedrische Anordnung ( $\Sigma\alpha_{\text{VSCC}(2,3,4)} = 358^\circ$ ;  $\Sigma\alpha_{\text{VSCC}(1,3,4)} = 306^\circ$ ;  $\Sigma\alpha_{\text{Tetraeder}} = 329^\circ$ ), wobei sich beide VSCCs gleichermaßen zum elektropositiveren Schwefel neigen, siehe Abbildung 2-55. Eine ähnliche Art der Verzerrung in der Ausprägung der VSCCs konnte in der Methandi(triminido)dulfonsäure (**9**)  $\text{CH}_2\{\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})\}_2$ <sup>117</sup> beobachtet werden. Hiermit konnten ebenso die ungewöhnlich hohen Werte in der Elliptizität am BCP erklärt werden.

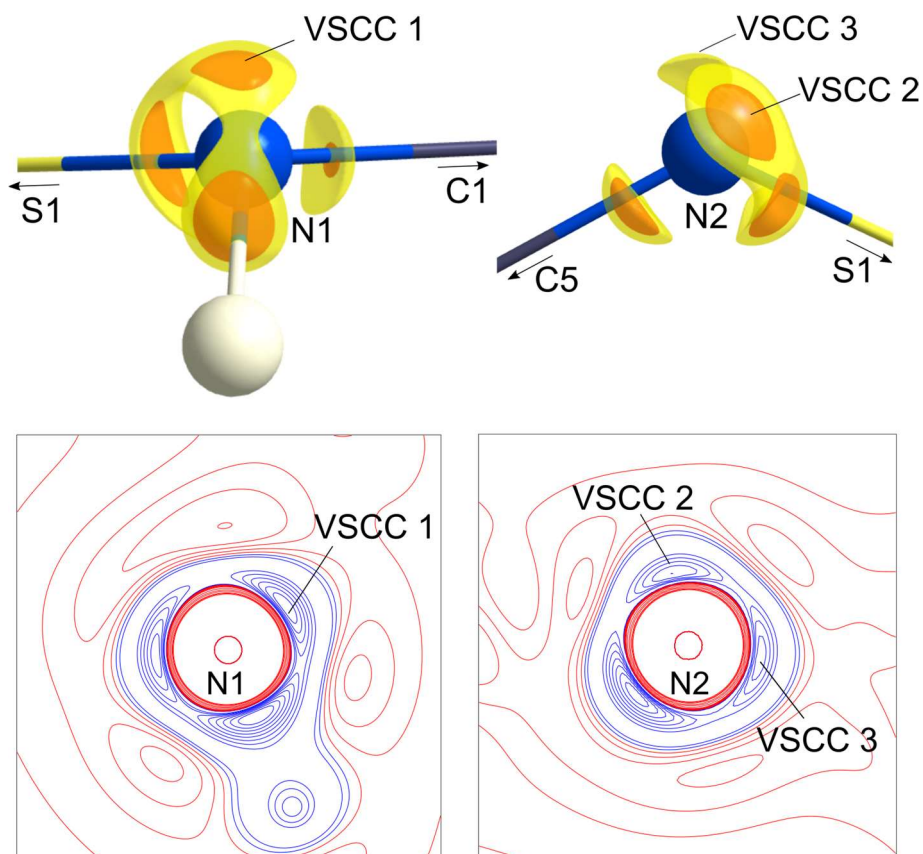


Abbildung 2-54 Oben: Laplacefunktion am Isowert  $-52 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  (orange) und  $-35 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  (gelb) um N1 und N2 in Verbindung 6. Unten: Konturliniendarstellung der Laplacefunktion in der H1-N1-VSCC1 und VSCC2-N2-VSCC3-Ebene. Blaue Konturlinien bilden Bereiche einer Ladungskonzentration und rote Konturlinien einer Ladungsverarmung ab. Konturlinien  $\pm (1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 115, 135) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ .

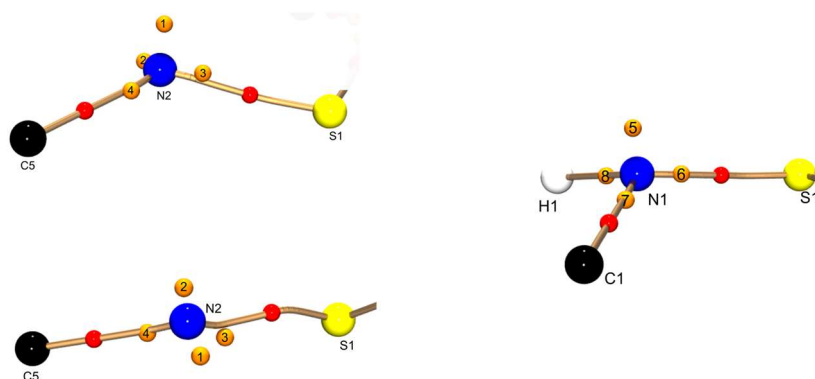


Abbildung 2-55 Verteilung der Maxima (orange) in der Laplacefunktion um N2 in zwei Orientierungen und um N1.

Das freie Elektronenpaar an N1 kann sowohl in der Isoflächendarstellung als auch in den Maxima der Laplacefunktion eindeutig bestimmt werden. Die Geometrie an N1 einschließlich des freien Elektronenpaares beschreibt eine verzerrte tetraedrische Gestalt ( $\sum \alpha_{\text{VSCC}(6,7,8)} = 347^\circ$ ;  $\sum \alpha_{\text{Tetraeder}} = 329^\circ$ ), mit dem VSCC in der apikalen Position. Auch hier

ist eine Verschiebung der ED in Richtung des Schwefelatoms sichtbar. Diese ist allerdings weniger stark ausgeprägt.

Zusammenfassend bestätigt die Analyse der Laplacefunktion in der Region der Stickstoffatome, dass die ED nicht symmetrisch verteilt ist, sondern eine klare Verzerrung in Richtung des Schwefelatoms sichtbar macht. Diese Beobachtung unterstreicht nochmals den stark polarisierten Bindungscharakter der S-N-Bindung.

#### 2.4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf der hier vorgestellten Elektronendichteuntersuchung an Verbindung **6** können folgende Eigenschaften der S-N-Bindung zusammengefasst werden:

Erstmals konnte das Imid-Analogon der Schwefelsäure isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Wie bei den bisher charakterisierten Imid-Analoga der  $\text{SO}_x$ -Verbindungen konnten auch hier mittels der Elektronendichteanalyse die freien Elektronenpaare des Imids visualisiert werden. Dies ist ein weiterer bekräftigender Befund, dass keine Hypervalenz am Schwefel vorliegt und trotz der Bindungslängenverkürzung keine Doppelbindung in der Festkörperstruktur präsent ist. Des Weiteren konnte herausgearbeitet werden, dass die S-N-Bindungen stark polarisiert sind. Diese Art der Polarisierung hat den Vorteil, dass die jeweilige  $\text{SN}_4$ -Einheit sich äußeren unterschiedlichen elektronischen Anforderungen, wie es bei der Koordination von f-Gruppen-Metallen nötig ist, anpassen kann. Diese Art der Flexibilität gegenüber elektronischen Wechselwirkungen zwischen eines Liganden und Metall deutet auf ein vielversprechendes System für die Bildung von Einzelmolekülmagneten hin.

Es bietet sich nun an, den Unterschied zwischen der freien Imido-Schwefelsäure und dem Sulfat-Ion in einer Metallkoordination mittels hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten zu untersuchen. Zusätzlich wäre es möglich, die Unterschiede einer Koordination an verschiedenen Metallen des Liganden in einer Kristallstruktur Unterschiede aufzuzeigen und benötigte Eigenschaften zur Bildung von SMMs aufzuklären.

## 3 Methodik der Elektronendichteanalyse

---

### 3.1 Theoretische Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

Ziel dieses Kapitels ist es, kurz die Methode der Röntgenstrukturanalyse vorzustellen sowie den Weg von gemessenen Reflexintensitäten bis hin zu experimentellen Elektronendichten aufzuzeigen. Außerdem werden die daraus gewonnenen topologischen Kenngrößen vorgestellt, mithilfe derer die physikalischen und chemischen Molekül- bzw. Bindungseigenschaften abgeleitet werden können. Dies scheint notwendig, um die in dieser Arbeit gewonnen Kriterien und methodischen Verfeinerungen zur Modellverbesserung bewerten zu können. Bei der Interpretation der ED bestehen grundsätzlich Probleme<sup>121</sup>, die als „Stalkes Dilemma“ in der Literatur Einzug gefunden haben.<sup>122</sup>

#### 3.1.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Methode der Röntgenbeugung an Einkristallen wurde erstmals im Jahre 1912 von dem Physiker Max von LAUE an Kupfersulfatkristallen durchgeführt.<sup>123,124</sup> Hierbei wurden die Interferenzerscheinungen genutzt, die aus der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und dem Kristallgitter resultieren.<sup>125,126</sup> Kristalle sind Festkörper von kleinsten Bausteinen (Atomen, Ionen oder Molekülen) mit dreidimensionaler-periodischer Anordnung von kleinsten Bausteinen in Raumgittern. Deren interatomare Abstände in den Größenbereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlen fallen.<sup>127–129</sup> Wird ein solches Gitter mit dem Gitterabstand  $d$  mit monochromatischer Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  bestrahlt, so können Interferenzerscheinungen, im speziellen Beugung, beobachtet werden. Ihr Zustandekommen kann gedeutet werden, wenn von jedem Punkt des Gitters kohärente kugelförmige HUYGENS-Sekundärwellen als Streuwelle derselben Wellenlänge emittiert werden. Je nach Einfallswinkel  $\mu$ , Ausfallswinkel  $\nu$  und dem Gitterabstand  $d$  wird ein sogenannter Gangunterschied  $\Delta$  hervorgerufen. Für eine konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches ( $n\lambda$ ) der Wellenlänge sein. In diesem Fall wird im Beugungsbild ein Reflex beobachtet. Insgesamt ergeben sich nun drei Atomreihen im dreidimensionalen Raum, an welchen Röntgenstrahlen gebeugt werden können. Für eine konstruktive Interferenz gelten die LAUE-Gleichungen:

$$a \cos \mu_a + a \cos \nu_a = n_1 \lambda \quad 3-1$$

$$b \cos \mu_b + b \cos \nu_b = n_2 \lambda \quad 3-2$$

$$c \cos \mu_c + c \cos \nu_c = n_3 \lambda \quad 3-3$$

Anhand der drei Punkte im Gitter kann eine Netzebene definiert werden, an welcher eine solche Beugung stattfindet. Die Netzebene wird mittels der Miller-Indizes (hkl) definiert. Eine Netzebene schneidet nach der Definition die a-, b- und c- Achse der Elementarzelle mit den Achsenabschnitten 1/h, 1/k, und 1/l. Der von ihr ausgehende Reflex wird mit den hkl-Indizes benannt. Bei der Betrachtung der Beugung an den Netzebenen kann mittels der BRAGG-Reflexion und der dazugehörigen BRAGG-Gleichung eine gleichwertige Erklärung für das Entstehen eines Reflexes gefunden werden. Ein Teil der Röntgenwelle wird auf der obersten Netzebene gebeugt und ein weiterer Teil auf der nächsten tieferliegenden Ebene. Auch hier gilt die allgemeine Bedingung für Interferenz, sodass die LAUE-Gleichungen durch die BRAGG-Gleichung ersetzt werden können.<sup>128,130</sup>

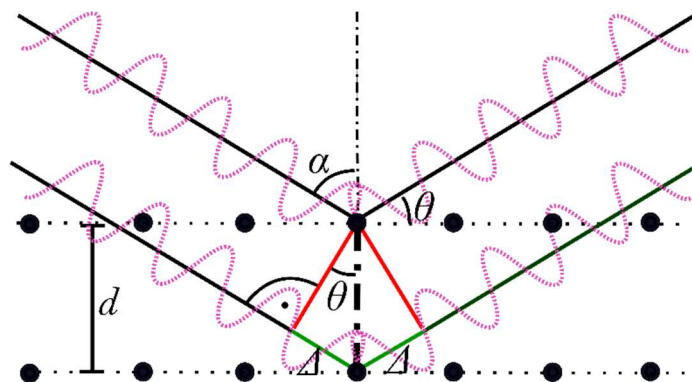


Abbildung 3-1 BRAGG-Reflexion einer ebenen Röntgenwelle an einer Netzebenenchar.

## Das reziproke Gitter und die EWALD-Konstruktion

Für eine einfache mathematische Darstellung der Netzebenencharen der resultierenden Reflexe wird sich der Darstellung eines reziproken Raumes bedient. Die Netzebenenchar wird als Punkt abgebildet, welcher aus dem Vektor, der mit der Richtung der Flächennormale und der Länge des Netzebenenabstandes, konstruiert wird. Die Basisvektoren der reziproken Achsen sind wie folgt definiert:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad 3-4$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V} \quad 3-5$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{b}}{V} \quad 3-6$$

Hierbei ist  $V$  das Volumen der Elementarzelle. Der reziproke Netzebenenabstandsvektor  $d^*$ , auch Streuvektor genannt, lässt sich durch die Koordinaten  $h,k,l$  darstellen. Das reziproke Gitter ist nicht nur für die übersichtliche Darstellung der Netzebenenschar nützlich, sondern in Kombination mit der sogenannten Ewald-Konstruktion auch für die Auswertung von Beugungsexperimenten von Nutzen. In Abbildung 3-2 ist die Ewald-Konstruktion dargestellt. Dabei sind die Vorgänge im realen Raum in schwarz und die Vorgänge im reziproken Raum grün abgebildet. Gezeigt wird, dass ein Röntgenstrahl im Punkt  $K$  unter dem Winkel  $\theta$  auf eine Netzebene mit dem Abstand  $d$  trifft und nach BRAGG gebeugt wird. Wenn die BRAGG-Gleichung in Form von 3-7 umformuliert wird, lassen sich ein Kreis mit dem Radius  $1/\lambda$  und ein rechtwinkliges Dreieck gemäß der geometrischen Sinus-Definition konstruieren.

$$\sin\theta = \frac{d^*\lambda}{2} \quad 3-7$$

Die Gültigkeit der BRAGG-Gleichung für eine bestimmte Netzebene mit dem Abstand  $d$  bedeutet, dass der zugehörige Streuvektor  $d^*$  auf dem EWALD-Kreis liegt. Alle auf der EWALD-Sphäre liegenden Punkte erfüllen die LAUE-Gleichungen und führen zu beobachtbaren Reflexen auf dem Detektor.

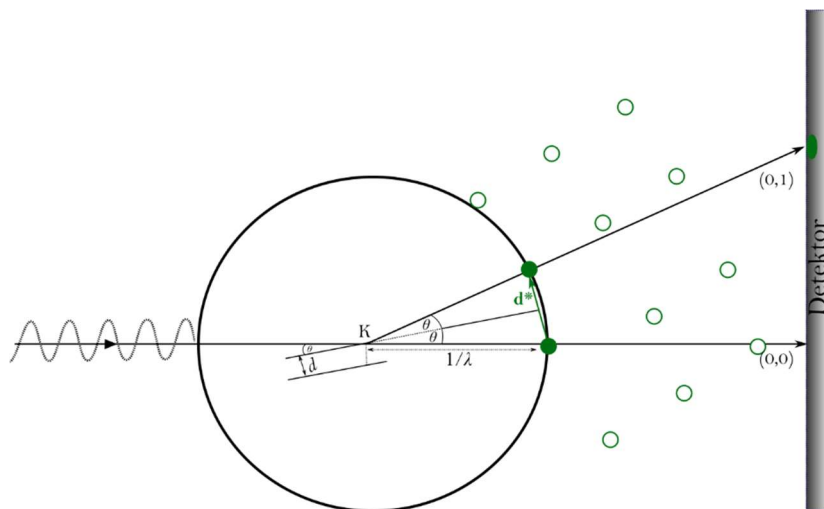


Abbildung 3-2 Die EWALD-Konstruktion. Schwarz: Vorgänge im realen Raum; grün: Vorgänge im reziproken Raum.

## Strukturfaktor und Strukturlösung

Sowohl die LAUE- als auch die BRAGG-Gleichung beschreiben lediglich die Richtungen, in denen die im räumlich periodischen Gitter gebeugten Röntgenstrahlen konstruktiv interferieren. Die relative gemessene Intensität der verschiedenen Reflexe hängt von allen

Atomen mit ihrem elementspezifischen Streuvermögen ab. Dieser physikalische Zusammenhang ist Gleichung 3-8 beschrieben.

$$I(hkl) = K I_0 L P A E |F(hkl)|^2 \quad 3-8$$

Dabei ist  $K$  der Skalierungsfaktor,  $I_0$  die Intensität des Röntgenstrahls,  $L$  der Lorentzfaktor,  $P$  der Polarisationsfaktor,  $A$  der Absorptionsparameter und  $E$  der Extinktionsfaktor. Der winkelabhängige Polarisationsfaktor  $P$  verrechnet die eventuelle Abnahme der Reflexintensität durch Polarisierungseffekte.<sup>127</sup> Die unterschiedlichen Zeiten, in welchen die Netzebenenscharen in einzelnen Reflexionsstellungen verbleiben, werden durch den Lorentzfaktor beschrieben.

Auf ihrem Weg durch den Kristall verlieren primäre und gebeugte Röntgenstrahlen durch unterschiedliche Absorptionseffekte an Intensität. Diese werden im Absorptionsparameter zusammengefasst. Durch die Erzeugung der gebeugten Sekundärstrahlen im Kristall erleidet der Röntgenstrahl ebenfalls einen Intensitätsverlust, welcher durch den Extinktionsfaktor verrechnet werden kann. Die für die gesamte Struktur resultierende Streuwelle wird Strukturfaktor  $F$  genannt. Der Strukturfaktor kann für jeden Reflex  $i$  mit dem Index  $hkl$  berechnet werden:

$$F(\text{Atom } i) = f_i e^{i\Phi_i} \quad 3-9$$

Dabei ist  $f_i$  der Atomformfaktor und  $\Phi$  die Phasenverschiebung einer von der Atomsorte  $i$  ausgehenden Streuwelle bezogen auf den Ursprung der Elementarzelle.

Die gesamte Streuwelle resultiert aus der Summation für jeden Reflex  $hkl$ . Jeder Reflex enthält somit Informationen über die gesamte Elektronendichte (ED) des Kristalls, sodass folgender Zusammenhang gilt:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx_i + ky_i + iz_i)} \quad 3-10$$

Gleichung 3-10 beschreibt den Zusammenhang zwischen der ED in der Elementarzelle und dem Strukturfaktor  $F_{hkl}$ . Der Ausdruck im Exponenten gibt die Phasenverschiebung der Atome relativ zum Ursprung der Elementarzelle an. Aus der gemessenen Intensität lässt sich die Amplitude  $|F_{hkl}|^2$  der gestreuten Welle direkt ablesen, jedoch nicht die

---

<sup>9</sup>  $\mathbf{r}$  repräsentiert den Ortsvektor in der Elementarzelle.



Phasenverschiebung des Strukturfaktors, da es sich hierbei um eine komplexe Größe handelt. Dieser Umstand wird oftmals als das Phasenproblem der Röntgenbeugung bezeichnet, welches mittels verschiedener Strukturlösungsmethoden gelöst werden kann. Der Strukturfaktor selbst kann allerdings mittels einiger Näherungen berechnet werden. Eine mögliche Näherung besteht in dem Independent Atom Model (IAM). Bei diesem Modell sind Atome unabhängig, neutral und sphärisch. Hierbei ist der sogenannte Atomformfaktor  $f_0$  eine spezifische Kenngröße für das jeweilige Atom und dessen Elektronendichteverteilung, welche einen direkten Einfluss auf das Streuvermögen der gebeugten Welle hat. Die Werte des Atomformfaktors ist für fast alle Atome und Ionen in den International Tables of Crystallography<sup>131,132</sup> tabelliert. Der Strukturfaktor ist temperaturabhängig, weil die thermische Schwingung der Atome temperaturabhängig ist.

Die thermische Bewegung der Atome zur hat Folge, dass sich die Atome in der Realität nicht auf fixierten Positionen auf der Netzebene befinden, sondern mehr oder weniger starke thermische Schwingungen um die Nullpunktslage ausführen. Dieser Effekt wird durch einen zusätzlichen Faktor, den Auslenkungsparameter, beschrieben. Hierbei wird angenommen, dass jedes Atom isotrop schwingt, dass es also gaußförmig in alle Richtung gleich ausgedehnt ist. Allerdings kann eine Auslenkung nicht nur durch thermische Schwingungen verursacht werden, weshalb im Allgemeinen der anisotrope Auslenkungsfaktor  $U_{ij}$  verwendet wird. Insgesamt wird die anisotrope Auslenkung der Atome mittels sechs  $U_{ij}$ -Parameter beschrieben. Diese bilden ein für jedes Atom spezifisches Auslenkungsellipsoid (ADP) (*engl.: anisotropic displacement parameter*).<sup>127</sup>

Es wird nun jeweils auf Basis verschiedener Algorithmen aus den gemessenen Intensitäten  $|F_o(hkl)|^2$  eine Strukturlösung mit berechneten Struktur Faktoren  $|F_c(hkl)|$  erstellt, die näherungsweise ermittelte Phaseninformationen enthalten. Diese Phaseninformationen werden dann jeweils auf die zugehörigen gemessenen Struktur Faktoren übertragen. Durch Fouriersynthese wird für jeden Punkt die entsprechende Elektronendichte durch die Funktion  $\rho(\mathbf{r})$  beschrieben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-i2\pi (hx+ky+lz)} \quad 3-11$$

Den Maxima dieser Elektronendichteverteilung werden die entsprechenden Atompositionen der betreffenden Atome zugeordnet. Auf Grundlage dieser Werte wird dann eine Differenzfouriersynthese durchgeführt. Hieraus resultiert eine dreidimensionale Differenzelektronendichtefunktion, in welcher die Differenzelektronendichte zwischen Modelldaten und Messdaten sichtbar wird. Mit der Methode der kleinsten-Fehlerquadrate (*engl.: least-squares-method*) wird die Struktur schrittweise vervollständigt und optimiert.

### 3.1.2 Independent Atom Model (IAM)

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt wurde, wird im IAM angenommen, dass die ED auf Kernpositionen lokalisiert ist und nicht mit anderen Atomen wechselwirkt. Das IAM beschreibt deshalb ausschließlich die isotrope oder anisotrope, sphärische Verteilung der ED um Kernpositionen. Modelliert wird die ED unter diesen Annahmen für jedes Atom mit effektiv neun Parametern ( $xyz + 6 U_{ij}$ ). Eine Beschreibung der bindenden Regionen, also eine chemische Bindung oder freie Elektronenpaare können somit nicht beschrieben werden. Dennoch lassen sich daraus die Abstände und Bindungswinkel im kristallinen Festkörper bestimmen. Deshalb ist das IAM die Methode für die Strukturbestimmung kleiner Moleküle.

### 3.1.3 Multipolmodell

Für die Beschreibung der ED in bindenden oder in nicht bindenden Regionen ist eine asphärische Beschreibung der Elektronendichte nötig. Diese kann mittels des sogenannten Multipol-Ansatzes oder durch das von HANSEN und COPPENS etablierten asphärischen Multipolmodell durchgeführt werden.<sup>26</sup>

Da bei einer chemischen Bindung die beteiligten Atome einen Teil ihrer atomaren ED in die Bindungsregion abgeben, wird diese asphärisch deformiert. Zur Beschreibung dieser asphärischen ED ist das IAM nicht mehr geeignet. Stattdessen eignet sich das 1978 von HANSEN und COPPENS entwickelte Multipolmodell.<sup>26</sup> Dabei wird die ED  $\rho(r)$  eines Atoms in einen kernnahen und einen Valenzanteil zerlegt. Insgesamt lässt sich dies mithilfe von drei Termen beschreiben:

$$\rho(r) = \overbrace{P_c}^{\text{Kern}} + \underbrace{P_v \kappa \rho_{sph}(k, r)}_{\text{sphärisch}} + \overbrace{\sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa' R_l(\kappa', r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}^{\text{Valenz}}_{\text{asphärisch}} \quad 3-12$$

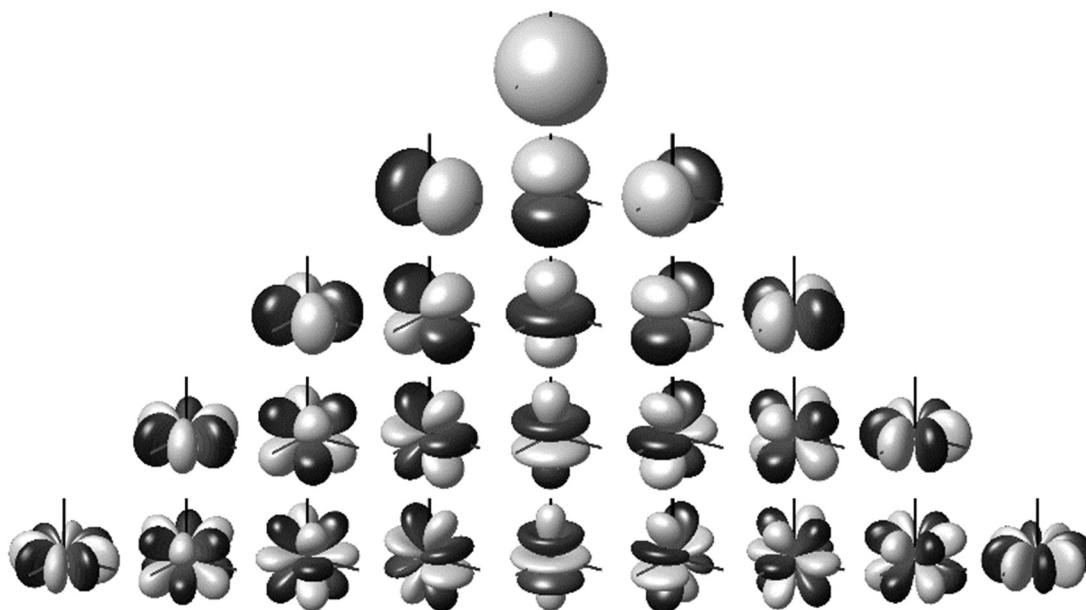


Abbildung 3-3 Darstellung der Kugelflächenfunktionen bis hin zu den Hexadekapolen.<sup>133</sup>

Der erste Term beschreibt die sphärische Kernladungsdichte und der zweite den sphärischen Anteil der Valenzelektronendichte. Der dritte Term bestimmt die Verformung der sphärischen ED. Die Radialfunktionen  $R_l(\kappa', r)$  entsprechen den aus der Quantenchemie bekannten Slater-Funktionen<sup>134–136</sup>, wobei  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  die Kugelflächenfunktionen sind. Insgesamt ist dieses Modell zur Beschreibung der ED sehr flexibel. Die Populationsparameter  $P_v$  und  $P_{lm}$  sowie die radialen Expansions-/Kontraktionsparameter  $\kappa$  und  $\kappa'$  werden mittels dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (englisch: *least squares method*) verfeinert.<sup>137–139</sup>

Während im IAM maximal 9 Parameter pro Atom verfeinert werden, können im Multipolmodell bei einer üblichen Verfeinerung auf Hexadekapol-Level bis zu 25 zusätzliche Parameter pro Atom verfeinert werden. Aufgrund dessen hat das Verwenden des Multipolansatzes einen entscheidenden Einfluss auf das Beugungsexperiment. Während für eine Standardstrukturbestimmung mit dem IAM eine Datensammlung mit einer Auflösung von  $0.80 \text{ \AA}$  ( $\sin\theta/\lambda = 0.63$ ) ausreichend ist, wird zur Beschreibung der ED im Multipolmodell eine Datensammlung von mindestens  $0.5 \text{ \AA}$  ( $\sin\theta/\lambda = 1$ ) benötigt. Dies ist nötig, damit die Informationen über das Schwingungsverhalten ( $d < 0.7 \text{ \AA}$ ) von denen zur Beschreibung der Bindungsdichte ( $d < 1 \text{ \AA}$ ) separiert werden können.

### 3.1.4 Anharmonische Schwingung und Gram-Charlier Erweiterung

Bei der Verfeinerung der ED kann angenommen werden, dass die thermische Schwingung bestimmter Atome nicht - wie üblich angenommen - harmonisch, sondern anharmonisch ist, um eine genauere Beschreibung zu erhalten. Eine gängige Methode hierfür ist die von Johnson und Levy eingeführte Gram-Charlier-Erweiterung.<sup>140</sup> Bei dieser Methode wird die

Aufenthaltswahrscheinlichkeit (*englisch: Propability Density Function* (PDF)) eines Atoms, das von anharmonischen Schwingungen betroffen ist, durch eine Reihe zusätzlicher Begriffe (Gram-Charlier-Koeffizienten  $C_{ijk}$ ) approximiert, um die Abweichung von der Normalverteilung zu beschreiben. In der Regel wird maximal bis zur vierten Ordnung der Gram-Charlier-Koeffizienten  $C_{ijk}$  verfeinert.

$$p(x) = \left(1 + \frac{1}{3}C_{ijk}H_{ijk} + \frac{1}{4}D_{jklm}H_{jklm} + \dots\right) \cdot p_0(x) \quad 3-13$$

$H_{jkl}$  sind dreidimensionale Hermite Polynome bestehend aus  $\mathbf{U}$  und  $\mathbf{x}$ .

$$t_{hk} = \left(1 - \frac{4}{3}\pi^3 C_{jkl}h_j h_k h_l + \frac{2}{3}\pi^4 D_{jklm}h_j h_k h_l h_m + \dots\right) \cdot t_{0,hk} \quad 3-14$$

1992 veröffentlichte Kuhs eine Regel zur Schätzung der minimal notwendigen Datenauflösung  $d_{kuh}(Q_n)$ , die für eine sinnvolle Einführung von Gram-Charlier-Parametern bis zur n-ten Ordnung erforderlich ist.<sup>141</sup>

$$Q_n = 2n^{\frac{1}{2}}(2\pi)^{-\frac{1}{2}}(2\ln(2))^{\frac{1}{2}}\langle x^2 \rangle \quad 3-15$$

Die Einführung von Gram-Charlier-Koeffizienten 3. Ordnung ( $C_{ijk}$ ) für ein Atom fügt der Verfeinerung 10 Parameter hinzu, während die Koeffizienten 4. Ordnung ( $D_{ijkl}$ ) für ein Atom weitere 15 Parameter hinzufügen. Es gibt keine direkte physikalische Bedeutung der Koeffizienten. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass diese Einfluss auf das Modell nehmen können.<sup>142</sup> Daher sollten sie auf ihre Gültigkeit und Signifikanz überprüft werden.<sup>143,144</sup> Die aus den verfeinerten Koeffizienten resultierenden PDFs sollten keine negativen Bereiche enthalten, da dies theoretisch durch die mathematische Definition eines PDF verboten und unphysikalisch ist. Aufgrund der begrenzten Genauigkeit bei der Verfeinerung können jedoch negative Anteile in den PDFs auftreten. In diesem Fall müssten die PDFs der betroffenen Atome sorgfältig untersucht werden. Darüber hinaus sollte mindestens einer der eingeführten anharmonischen Koeffizienten signifikant sein und für jedes behandelte Atom einen Wert erreichen, der deutlich über  $3\sigma$  liegt.<sup>145</sup> Eine hohe Korrelation zwischen Multipolparametern und Gram-Charlier-Koeffizienten weist ebenfalls auf Probleme hin.<sup>146</sup> Wie bei allen anderen Nicht-Multipol-Parametern werden die Gram-Charlier-Koeffizienten bei der Berechnung der molekularen Eigenschaften auf Grundlage der ED nicht berücksichtigt. Sie bewirken lediglich eine Anpassung anderer verfeinerter Parameter basierend auf der modellierten anharmonischen Bewegung.

### 3.1.5 Gütekriterien

Für die Beurteilung der verfeinerten Strukturmodelle werden die sogenannten Zuverlässigkeitsfaktoren oder  $R$ -Werte berechnet. Außerdem werden weitere Parameter zur Bewertung der Datenqualität herangezogen. So kann bereits während der Messung überprüft werden, ob die Reflexintensität signifikant ist. Dafür sollte das Signal-Rausch-Verhältnis  $|I/3\sigma|$  mindestens über drei liegen. Zusätzlich spricht die Vollständigkeit (engl.: completeness), die das Verhältnis zwischen theoretisch messbaren und gemessenen Reflexen angibt und bei 100% liegen sollte für die Datenqualität. Auch die sogenannte Multiplizität, welche die Häufigkeit mit der ein Reflex gemessen wurde beschreibt, sollte möglichst hoch sein, um eine hohe Datenqualität zu gewährleisten. Die Qualität des Strukturmodells kann mittels verschiedener  $R$ -Werte (Residualwerte) nach der Integration überprüft werden. Dabei sollten diese möglichst klein ausfallen. Die  $R_{int}$  und  $R_{\sigma}$ -Werte geben ein Maß für die Abweichung symmetrieäquivalenter Reflexe vom Mittelwert an.

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o|^2 - \langle F_o^2 \rangle}{\sum F_o^2} \quad 3-16$$

Zwar ist darauf zu achten, dass  $R_{int}$  einen möglichst kleinen Wert annimmt, allerdings ist aus Gleichung 3-16 ersichtlich, dass bei einer hohen Multiplizität auch  $|F_o|^2$  größer wird.  $R_{\sigma}$  ist proportional zu den Standardabweichungen der gemessenen Struktur Faktoren  $|F_o|^2$  und hilft ebenfalls bei der Beurteilung der Qualität.

$$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma F_o^2}{\sum F_o^2} \quad 3-17$$

Für die Beurteilung der Qualität des Strukturmodells nach der Verfeinerung werde vor allem  $R_1$  und  $wR_2$  herangezogen.

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad 3-18$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum F_o^4}} \quad 3-19$$

Bei dem konventionellen  $R_1$ -Wert ist zu beachten, dass dieser ungewichtet ist und gegen  $F_o$  verfeinert wird, sodass stets die verwendeten Reflexe angegeben werden sollten. Eine bessere Alternative zur Beurteilung ist der gewichtete  $wR_2$ -Wert. Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der „Goodness of fit“ oder auch GoF-Wert genannte Parameter:

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

3-20

m = Anzahl der Reflexe, n = Parameteranzahl

Bei diesem Gütefaktor wird bei der Differenz m-n auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter berücksichtigt. Im Idealfall sollte dieser Wert 1 sein. Ein weiterer wichtiger Qualitätsindikator ist die Differenz- bzw. Residualdichte. Die Differenzelektronendichte wird bei der Fouriertransformation von der Differenz  $|F_o| - |F_c|$  erhalten. Im Idealfall stimmen die theoretisch berechneten Strukturfaktoren mit den experimentell bestimmten Strukturfaktoren zu 100% überein, sodass die Differenzelektronendichte nicht vorhanden ist. Im realen Experiment ist dies nicht zu erreichen. Dennoch ist der Anspruch, dass die Differenzelektronendichte so klein wie möglich und frei von systematischem Rauschen ist. Zur Beurteilung dieser Differenzelektronendichte und deren Qualität kann der sogenannte Henn&Meindl-Plot<sup>147</sup> verwendet werden, siehe Abbildung 3-4. Für rauschfreie Daten wird eine schmale Verteilung der Funktion mit einem Maximum bei (0,3) erwartet. Ziel ist es, diesen Zustand zu erreichen. Zur Beurteilung können der höchste Peak und das tiefste Loch herangezogen werden. Diese entsprechen dem minimalen und maximalen Wert auf der x-Achse. Das Maximum wird mit dem Ausmaß der systematischen Musterung assoziiert. Eine weitere Gütezahl, die von Meindl & Henn vorgeschlagen wird, ist die Bruttoanzahl der nicht beschriebenen Elektronen aus der Brutto-Differenzelektronendichte  $\rho_{\text{gross}}$ <sup>147</sup>:

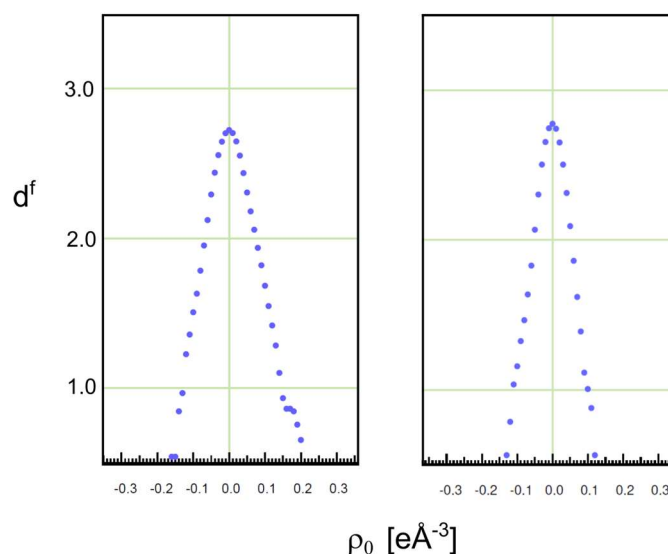


Abbildung 3-4 Henn&Meindl-Diagramm. Links ist eine Schulter in der Auftragung sichtbar, welche auf ein systematisches Rauschen hindeutet. Rechts: ist eine nahezu symmetrische Auftragung zu sehen.

Neben den Qualitätsindikatoren der Differenzelektronendichte ist auch das Beurteilen der gemessenen Strukturfaktoren und das damit einhergehende Verhältnis der gemessenen und berechneten Strukturfaktoren in Abhängigkeit der Auflösung sehr wichtig. Dieses kann mit Hilfe des DRK-Diagramms <sup>148</sup> dargestellt werden. Dieses Verhältnis gibt Aufschluss über die Eignung des Modells in Bezug auf die gemessenen Daten. Im Idealfall sollte dieses Verhältnis gleich eins sein. Jeder Punkt in der Auftragung ist für einen definierten Bereich der Auflösung berechnet. Diese Auftragung bietet die Möglichkeit, auflösungsabhängige Fehler oder einzelne „Ausreißerreflexe“ zu detektieren.<sup>149</sup> Alle Abweichungen bis zu 5% können auftreten und sind kein Hinweis auf Probleme in der Skalierung der Daten. Abbildung 3-5 zeigt zwei Beispiele des Drk-Diagramms.

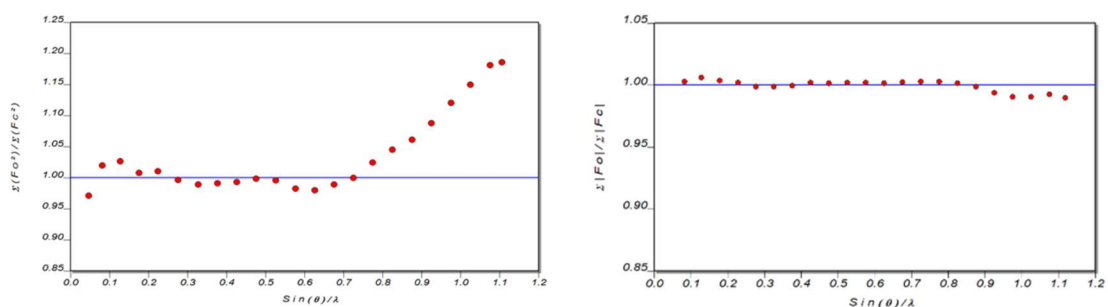


Abbildung 3-5 DRK-Diagramm. Darstellung des auflösungsabhängigen Skalierungsfaktors. Links: Abweichung des Skalierungsfaktors in den Hochwinkeldaten ( $\sin(\theta)/\lambda > 0,9\text{\AA}^{-1}$ ). Rechts: DRK-Diagramm einer guten Skalierung über alle Daten.

Eine auflösungsabhängige Skalierungsproblematik, wie sie in Abbildung 3-5 links dargestellt ist, kann beispielsweise durch thermisch diffuse Streuung (engl: thermal diffuse scattering) TDS auftreten. Diese ist eine unelastische Streuung, die durch Phononenabsorption und -emission entsteht.<sup>150</sup> Der Beitrag durch TDS hat Maxima an den gleichen Positionen wie die Bragg-Reflexe<sup>151–153</sup> und steigt mit der Auflösung  $\sin(\theta)/\lambda$  an. Daraus resultiert überwiegend eine Unterschätzung der atomaren Verschiebungsparameter, aber auch die Maxima der ED werden ohne Korrektur beeinflusst.<sup>144,154</sup> Eine mögliche Korrektur besteht zum einen in der Integration mit einer kleineren Integrationsboxgröße<sup>155</sup> oder im empirisch auflösungsabhängigen Korrekturfaktor.<sup>156</sup>

#### 3.1.6 Kreuzvalidierungsverfahren – Cross-Validation

Aufgrund der hohen Anzahl an verfügbaren Parametern kann im Speziellen bei einer Multipolverfeinerung eine Überanpassung der Daten passieren. Zur Vermeidung dieser Problematik wird, beispielsweise in der Standard Röntgenstrukturanalyse, ein Daten-zu-Parameter-Verhältnis von mindestens 10:1 als Kriterium genannt. So kann eine

Überinterpretation der Ladungsdichte vermieden werden. Dies ist allerdings kein valides Kriterium für hochaufgelöste Datensätze, da aufgrund der größeren Menge an Daten gewöhnlich das Daten-zu-Parameter-Verhältnis höher als bei Routinestrukturen ist. Somit kann ein scheinbar hohes Daten-zu-Parameter-Verhältnis täuschen, wodurch es zu einer Überanpassung kommen kann. Die Qualität der Modelle kann somit nicht verringert werden, wenn zusätzliche Parameter verwendet werden, die an die Daten angepasst wurden. Zusätzlich tragen nicht alle Reflexe zu allen Parametern gleichermaßen bei und es ist möglich einen signifikanten Abfall des  $R$ -Wertes zu erzielen, ohne das Modell zu verbessern. Eine Methode zur Beurteilung von hoch parametrisierten Modellen stellt die sogenannte Kreuzvalidierung dar.<sup>157,158</sup> Allgemein sind Kreuzvalidierungsverfahren Testverfahren der Statistik. Diese dienen zur Beurteilung der Qualität eines Datensatzes. In der Protein-Kristallographie werden diese Verfahren bereits verwendet<sup>159,160</sup>. Seit 2017 ist dieses Testverfahren auch für hochaufgelöste Röntgenstrukturanalysen verfügbar.<sup>161</sup> Hierbei handelt es sich um eine Methode, die der von BRÜNGER et al. entwickelten  $R_{\text{free}}$ -Verfahren zur Proteinstrukturanalyse ähnelt. Bei diesem Ansatz werden die gemessenen Daten in einen Arbeitssatz und einen Testsatz aufgeteilt. Nun wird das Modell gegen die Daten des Arbeitssatzes verfeinert ( $R_{\text{work}}$ ). Währenddessen wird der Testsatz genutzt, um einen separaten  $R$ -Wert zu berechnen ( $R_{\text{free}}$ ). Das Hinzufügen von Parametern führt somit zwangsläufig zur Verbesserung des  $R_{\text{work}}$ -Wertes. Allerdings verbessern nur Parameter die Modellqualität im Vergleich zu den Daten sinnvoll, welche auch den  $R_{\text{free}}$  verringern. Damit eine verlässliche Aussage zwischen  $R_{\text{work}}$  und  $R_{\text{free}}$  getroffen werden kann, wird eine  $k$ -fache Kreuzvalidierung durchgeführt. Hierbei werden alle Daten in  $k$  Teilmengen aufgeteilt, wobei eine Menge als Testsatz und die anderen Mengen als Arbeitssätze dienen. Der Mittelwert aller  $R_{\text{free}}$  -Werte, wird  $R_{\text{cross}}$  genannt:

$$R_{\text{cross}} = \frac{\sum F_o^2 - F_c^2}{\sum F_o^2} \quad 3-21$$

Zur Vermeidung einer Überanpassung der Daten wurden alle Verfeinerungen in dieser Arbeit mittels des von Krause et al. entwickelten Python-Skripts<sup>162</sup> untersucht. Abbildung 3-6 zeigt eine Beispielausgabe für das von dem Skript generierte  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm.



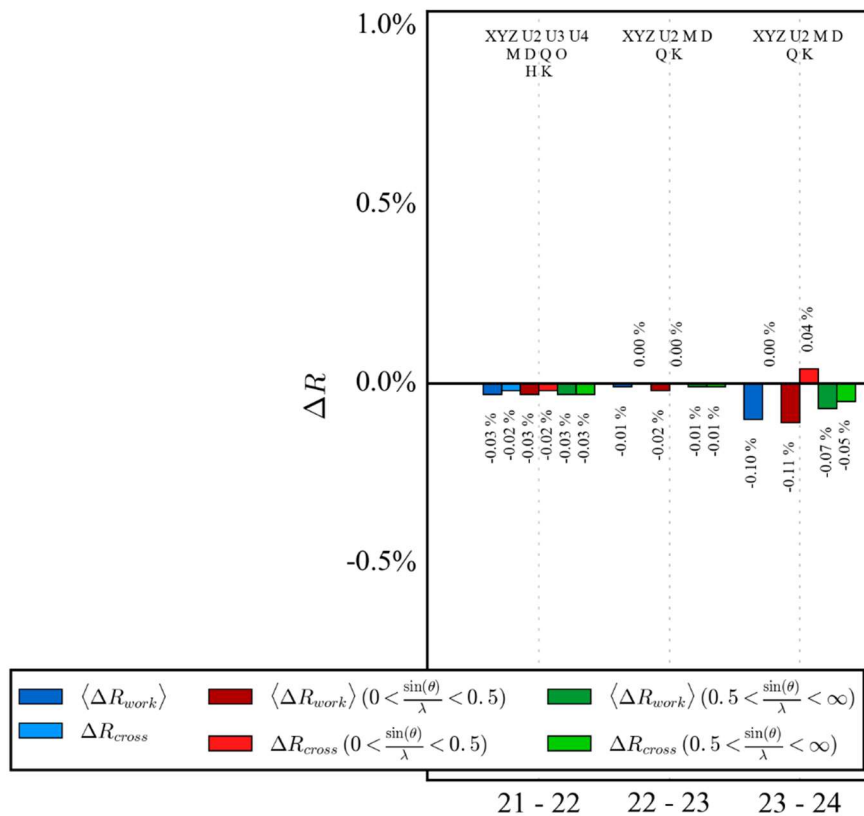


Abbildung 3-6 Beispielausgabe des  $R_{cross}$ -Diagramms. Aufgeschlüsselt ist für jeden Schritt die Änderung in den Niederwinkeldaten (rot), Hochwinkeldaten (grün) und Gesamtheit aller Daten (blau).

### 3.1.7 Methoden zur Beschreibung von Wasserstoffatomen

Röntgenstrahlen werden im Kristall nur an Elektronen, welche sich näherungsweise zentrisch um einen Nichtwasserstoffkern befinden, gebeugt. Aufgrund dieses physikalischen Zusammenhangs werden Röntgenstrahlen an Elementen mit einer geringen Gesamtelektronenzahl schwächer gebeugt. Dies hat zur Folge, dass im Röntgenstruktorexperiment diese ‚leichten Atome‘, wie Wasserstoffatome, für das

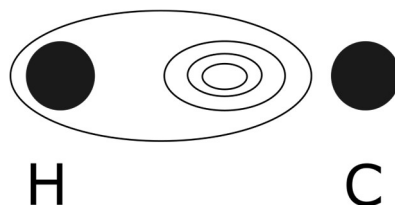


Abbildung 3-7 Schematische Darstellung der Elektronendichte bei einer H-C kovalenten Bindung.

Experiment ‚unsichtbar‘ sind.<sup>163,164</sup> Die Konsequenz ist, dass die Positions- und Schwingungsparameter solcher Atome nicht mit der gleichen Präzision bestimmt werden können wie bei Elementen mit einer größeren Gesamtelektronenzahl. Zusätzlich befindet

sich das kovalent gebundene Wasserstoffelektron mit größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Region zwischen den beiden Atomen. Da Atompositionen als Ort größter ED abgeschätzt werden, wird der Abstand einer kovalenten Wasserstoffbindung systematisch unterschätzt, siehe Abbildung 3-7. Zur Bestimmung von exakten Wasserstoffatompositionen und dahingehend auch Schwingungsparameter (ADP) wird sich bei der Methode der Neutronenbeugung bedient. Neutronen haben im Gegensatz zu Röntgenstrahlen den Vorteil, dass sie an den Atomkernen gebeugt werden. Somit können auch ‚leichte Atome‘ mittels Neutronenbeugung für das Experiment sichtbar gemacht werden.<sup>165,166</sup>

Für die Verfeinerung von Routinestrukturen wird normalerweise ein Reitmodell verwendet, um die Positionen und Schwingungen von H-Atomen zu beschreiben. Im Verfeinerungsprogramm SHELXL<sup>167</sup> werden beispielsweise Wasserstoff-ADPs (H-ADPs) proportional zu den ADPs gebundener schwererer Atome bestimmt. Die Wasserstoffpositionen werden auf Neutronenabstände gesetzt. Während diese Näherung zur Bestimmung von Bindungsabständen und -winkeln möglich ist, können sie zu erheblichen Fehlern bei der Untersuchung der Bindungseigenschaften mittels Ladungsdichteanalyse führen, da das Bader-QTAIM im modellierten ED eine hohe Qualität verlangt. Daher wurden mehrere Strategien zur genaueren Beschreibung von H-Atomen entwickelt.<sup>168</sup> Im Folgenden wird eine Auswahl von Methoden zur Modellierung von H-ADPs in der Ladungsdichteverfeinerung vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf den für diese Arbeit verwendeten Methoden liegt.

## SHADE-Webserver

Die SHADE-Software („Simple Hydrogen Atom Displacement Estimator“) von MADSEN et al.<sup>169–171</sup> verwendet eine Standard-TLS-Analyse mit dem Programm THMA<sup>172</sup>, um die externen Schwingungen eines Atoms zu bestimmen. Die interne Bewegung wird aus einer Bibliothek tabellarischer Daten abgeleitet, die auf der Grundlage von Neutronenmessungen erstellt wurden. Die Summe der Beiträge aus den verschiedenen internen Schwingungsmoden umfasst die gesamte interne Bewegung. Die aktualisierte Version des Programms SHADE2 verwendet eine erweiterte Datenbank basierend auf einem größeren Satz von Neutronendaten. In der neuesten Installation des Programms SHADE3 wurden weitere zusätzliche Funktionen hinzugefügt: Die neue Routine SHADE bietet die Möglichkeit, mithilfe des Programms CRYSTAL09<sup>173</sup> interne Schwingungen eines Moleküls aus periodischen Berechnungen der HF- und Dichtefunktionaltheorie zu erhalten. Alternativ können experimentelle innere Schwingungen aus Experimenten mit

Neutronenbeugungsspektroskopie importiert werden.<sup>170,174,175</sup> In dieser Arbeit wird nur der leicht verfügbare SHADE2-Ansatz getestet.

## Verfeinerung gegen hochaufgelöste Röntgenstrukturdaten

Bei der anisotropen Verfeinerung von Wasserstoffatomen anhand hochaufgelöster Röntgendaten ist mit einer Verbesserung verschiedener Qualitätsindikatoren zu rechnen. Es ist jedoch Vorsicht geboten, da diese Verbesserungen möglicherweise chemisch und/oder physikalisch nicht interpretierbar sind. So kann die Ladungsdichte aufgrund von zufälligen Fehlern in den Daten in schlecht bestimmte Wasserstoffschwingungen „absorbiert“ werden, was zu einer signifikanten Abnahme des *R*-Werts führt. Des Weiteren muss die Ausrichtung aller H-ADP sorgfältig geprüft werden. Angemessene thermische Schwingungen von Wasserstoffatomen sollten die gleiche Orientierung wie gebundene schwere Atome haben. Schwingungen sollten insbesondere nicht in Bindungsrichtung auftreten. Darüber hinaus sollten die ADPs für Atome in vergleichbaren chemischen Umgebungen ähnlich sein. Da die freie anisotrope Verfeinerung von Wasserstoffatomen die einzige Methode zur Modellierung von H-ADPs ist, welche neue verfeinerte Parameter einführt, sollte auch das Vorhandensein einer Überanpassung durch Kreuzvalidierung untersucht werden. 2006 wurde von MATA et al. gezeigt, dass eine Verfeinerung des bindungszeigenden Quadrupol (*Q*<sub>0</sub>) für Wasserstoffatome die Qualität des Modells verbessert.<sup>176</sup> In der Arbeit von Köhler et al. wurde bereits der Einfluss des *Q*<sub>0</sub> auf die anisotrope Verfeinerung der Wasserstoffatome getestet. Es zeigt sich, dass es zu einer signifikanten Verbesserung des Modells führt.<sup>168</sup>

Eine alternative Methode zur Verfeinerung von Wasserstoffschwingung basierend auf Röntgendaten ist das Hirshfeld Atom Refinement (HAR).<sup>177</sup> Mithilfe dieser Methode können präzise Wasserstoffpositionen und Wasserstoffabstände mit gleicher Qualität wie aus Neutronendaten erreicht werden.<sup>178</sup> In dem Verfeinerungsprogramm Olex2<sup>179</sup> wurde bereits die Funktion einer anisotropen Beschreibung der Wasserstoffatome unter der Funktion HARt implementiert.<sup>180</sup>

## 3.2 Kombination theoretischer und experimenteller Ladungsdichte

Die eingangs erläuterte Quantentheorie zur Beschreibung von Atomen in Molekülen wurde ursprünglich für quantenchemisch berechnete Elektronendichten entwickelt und anschließend auf die experimentell erhaltende Elektronendichten aus Röntgenbeugungsexperimenten angewendet. So ist diese Methode eine Schnittstelle, um von der Theorie vorhergesagte Phänomene mit den experimentellen Beobachtungen zu überprüfen. So ist beispielsweise das Programm DENPROP<sup>181</sup> fähig aus einer quantenchemisch berechneten Wellenfunktion Strukturfaktoren für ein theoretisches

Modell zu berechnen. Dies kann anschließend mittels eines Multipolmodells beschrieben werden. Der entscheidende Vorteil ist, dass sowohl für das Experiment als auch für die Theorie die gleichen Methoden (XD2016) in der MM-Verfeinerung angewendet werden und somit eine stabile Basis für einen Vergleich geschaffen wird.

Neben dem Programmpaket XD2016<sup>182</sup> können quantenchemisch berechnete Wellenfunktionen, ob optimiert oder nicht-optimiert, direkt im Programmpaket AIMALL<sup>183</sup> analysiert werden. Diese Software bietet eine Interpretation der Wellenfunktion im Rahmen des QTAIM-Formalismus und ist ein zusätzliches Werkzeug zur Analyse der jeweiligen Struktur.

### 3.3 Daten- und Modell-Validierung der hochaufgelösten

#### Röntgenstrukturdaten

Im folgenden Abschnitt wird der Weg zum finalen Multipolmodell der in dieser Arbeit untersuchten Strukturen näher beschrieben. Hierbei wird vor allem auf die spezifischen Eigenschaften der Kristallstruktur und deren Verfeinerung im Multipolmodell eingegangen. Im allgemeinen Abschnitt werden alle Spezifikationen beschrieben, die für alle Strukturen gleichermaßen relevant sind und somit nicht für jede Struktur einzeln aufgeführt werden müssen. Anschließend wird das Verfahren der Multipolverfeinerung strukturspezifisch erläutert.

#### 3.3.1 Datensammlung und -prozessierung

Die hochaufgelösten Einkristall Röntgenstrukturdaten wurden an einer Bruker SRA TXS Drehanode mit Molybdän als Anodenmaterial, ausgestattet mit einem APEX II Detektor (2,6), mit einem Bruker fixed-Chi Goniometer gemessen. Des Weiteren wurden Diffraktometer verwendet, die mit einem PHOTON II Detektor und einer Mo  $\mu$ S microfocuss Quelle einschließlich der Incotec multilayers optics (1,3,5) bzw. Mo Sealed Tube mit TRIUMPH monochromator (4) ausgestattet waren, gesammelt. Jeder Einkristall wurde mit perfluoriertem Öl bei niedriger Temperatur unter Verwendung der X-Temp<sup>2184</sup> montiert.

Zur Datenvalidierung wurde für jedes Datenset verschiedene Integrationsmethoden getestet. Hierbei wurden unterschiedliche Variablen variiert, beispielsweise die Integrationsboxgröße, Messdurchläufe, auflösungsabhängige Integration oder individuelle Maskierung der Detektorbereiche. Die ausführlichen Tabellen sind im Anhang aufgeführt. Tabelle 3-1 fasst die Ergebnisse aus der finalen Integration zusammen.

Tabelle 3-1 Tabellarische Zusammenfassung der hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten von 1-6.

Datensatz	Anzahl gesammelter Reflexe	Vollständigkeit	Mittlere Redundanz $\infty - d_{\max}$	Maximale Auflösung $d_{\max} / \text{Å}$
1	274516	99.9	16.17	0.44
2	94761	99.7	9.04	0.45
3	306003	99.7	11.42	0.45
4	292240	99.8	18.54	0.46
5	880191	99.8	36.47	0.44
6	169442	98.7	25.06	0.50

Die anschließende Integration wurde mit Saint<sup>185</sup> v.8.37A(2-4) und v.8.38A (1,5,6) durchgeführt. In 1, 2 und 5, wurde eine feste Integrationsboxgröße<sup>10</sup> (0.4°,0.4°,0.4° (2); 0.6°,0.6°,0.8° (3); 0.4°,0.4°,0.4° (6)) und in 1,4 und 5 eine verfeinerte Integrationsboxgröße verwendet. Im Datensatz 3 ist ein höheres Hintergrundrauschen an speziellen Detektorpositionen sichtbar geworden. Hier wurde die für die Integration dieser betroffenen Messdurchgänge eine spezielle Maske gezeichnet und ebenfalls die Option „best-plane“ zur Hintergrundbestimmung gewählt. Alle getesteten Integrationsoptionen sind tabellarisch im Anhang zu finden.

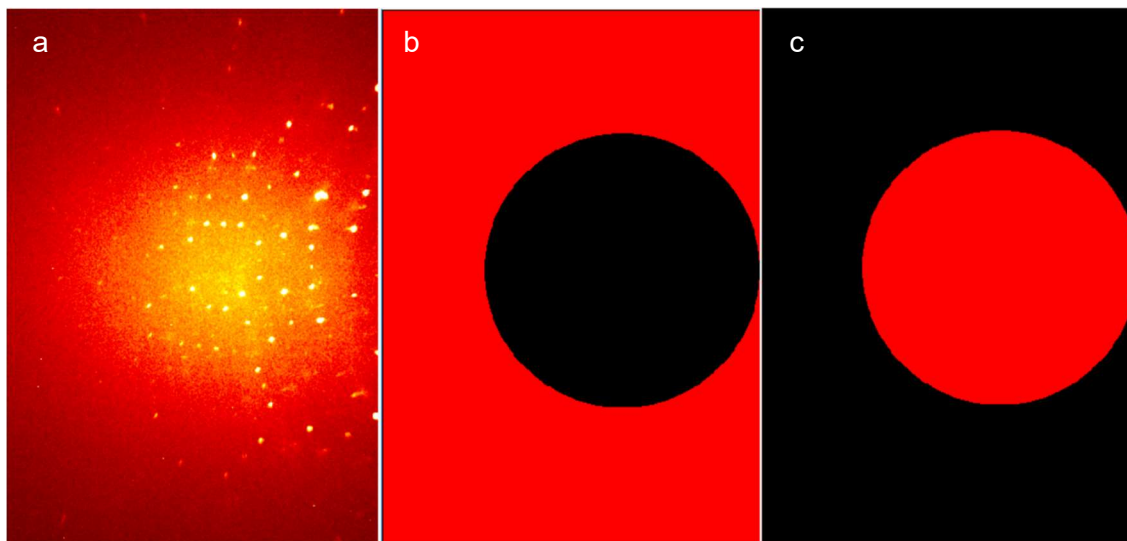


Abbildung 3-8 Frame bei der Detektorstellung 72.89°. b verwendete Maske 1, c verwendete Maske 2.

Die anschließende Absorptionskorrektur, Skalierung und das Vereinigen der Daten wurden mit SADABS 2016/2<sup>186</sup> durchgeführt. Für die Datensätze 2-4 wurden die experimentellen Fehler unkorrigiert übernommen (Fehlermodell 0; K=1, g=0), in 1 wurde das Standard Fehlermodell 5 (K für jeden Messdurchlauf und g über alle verfeinert) verwendet und in 5 wurde das Fehlermodell 1 (K=1, g=verfeinert über alle Messdurchläufe) verwendet. Zusätzlich musste im Datensatz 5 der Reflex 110 herausgenommen werden, da dieser durch den Beamstop beeinflusst ist. In allen Datensätzen wurden systematische Auslöschungen und Reflexe mit negativen Intensitäten gelöscht. Die Struktur wurde in SHELXT<sup>187</sup> gelöst und das Startmodell wurde in SHELXL<sup>167</sup> gegen  $F^2$  unter Verwendung der graphischen Benutzeroberfläche ShelXle.<sup>188</sup> verfeinert. Anschließend wurde die Multipolverfeinerung mittels des Programmpakets XD2006.542<sup>189</sup> durchgeführt.

---

<sup>10</sup> In diesen Datensätzen zeigte sich ein auflösungsabhängige Skalierungsproblematik, wie sie in Kapitel 3.1.5 erläutert wurde.

#### 3.3.2 Allgemeines Vorgehen bei der Multipolverfeinerung

Der erste Schritt für eine Ladungsdichteuntersuchung mittels des Multipolmodells ist die Erstellung eines geeigneten Startmodells. Dieses Startmodell wird als IAM (siehe Kapitel 3.1.2) in SHELXL verfeinert. Wichtige Kriterien für ein gutes Startmodell sind präzise Atompositionen (XYZ) und Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) von jedem Atom. Hierfür wird folgende Vorgehensweise verwendet:

In den Hochwinkeldaten sind insbesondere Informationen über die Positionen und Schwingung der Nichtwasserstoffatome enthalten, sodass zu ihrer Bestimmung eine IAM-Verfeinerung gegen die hochaufgelösten Daten ( $d < 0.6 \text{ \AA}$ ) durchgeführt wird. Die Informationen über die Wasserstoffatome sind dagegen in den Niedrigwinkeldaten ( $d > 1 \text{ \AA}$ ) enthalten. Somit wird eine Verfeinerung gegen eine maximale Auflösung von  $1 \text{ \AA}$  durchgeführt, während die Positions- und Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome festgehalten werden. Dieses Vorgehen erzielt eine möglichst genaue Bestimmung der jeweiligen Positionen, indem die Informationen aus den Röntgendaten separiert verwendet werden. Das so erreichte Startmodell wurde für jede Struktur zu Beginn erstellt.

Das hier verwendete Multipolmodell (MM) basiert auf der von HANSEN und COPPENS etablierten asphärischen Beschreibung der ED (siehe Kapitel 3.1.3). Angewendet wurde es mit dem kernzentrierten MM gegen  $F^2$  mit einer full-matrix-least-squares Verfeinerung im Programm XDLSM, welches im XD2006 Programm<sup>189</sup> implementiert ist. Die Kerndichte und sphärische Valenzdichte werden für das Atom aus relativistischen S3 Dirac-Fock Wellenfunktionen zusammengesetzt, welche von Su, Coppens und Macchi hinterlegt wurden (SCM Datenbank-Datei).<sup>138,190</sup> Die radiale Anpassung dieser Funktionen werden mittels der Ausdehnungs-Kontraktions-Parameter  $\kappa$  und  $\kappa'$  optimiert. Für alle Nicht-Wasserstoffatome (Li, Al, C, N, Si, S) wurden Kugelflächenfunktionen bis hin zu den Hexadecapolen verwendet, wobei für alle Multipole ( $nl = 1-4$ ) der gleiche  $\kappa'$  Wert verwendet wird. Für die Wasserstoffatome wurden die in Bindungsrichtung beschreibenden Dipole und eventuelle Quadrupole<sup>175</sup> (meist getestet) verfeinert, wobei der Ausdehnungs-Kontraktions-Parameter für alle Wasserstoffatome auf einem festen Wert gehalten wurde ( $\kappa = 1.1$  und  $\kappa' = 1.18$ )<sup>191</sup>. Des Weiteren wurden die  $U_{iso}$ -Werte der Wasserstoffatome auf  $1.5 U_{eq}$  des dazu gebundenen  $sp^3$  Kohlenstoffatoms und  $1.2$  für alle anderen Kohlenstoffatome gesetzt. Nach jedem Verfeinerungszyklus wurde ebenfalls der Abstand der Wasserstoffatome auf deren Neutronenabstand gesetzt.<sup>192</sup>

Für das weitere Vorgehen der Multipolverfeinerung muss zunächst ein lokales Koordinatensystem für jedes Atom individuell gesetzt werden. Dies hat den Sinn, dass

eine lokale Symmetrie (ausgehend von dem jeweiligen Atom bis hin zu den benachbarten Atomen) angenommen werden kann, welche den Multipolparametern zugrunde liegen muss. Somit wird zu Beginn der Verfeinerung kein Maximum an Multipolparametern verwendet. Hierbei ist ebenfalls darauf zu achten, dass das lokale Koordinatensystem auch chemisch sinnvoll ist. Beispielsweise werden anhand der Molekülstruktur lokale Symmetrien direkt sichtbar. Bei dem <sup>t</sup>Bu-Rest am C<sub>α</sub>-Atom ist eine 3 zählige Achse (C<sub>3</sub>) wie auch eine Spiegelsymmetrie (*m*) vorhanden. Hierbei wurde versucht, das lokale Koordinatensystem so zu legen, dass die höchstmögliche Symmetrie beschrieben werden kann. Insgesamt wurde bei den Wasserstoffen eine zylindrische Symmetrie gewählt, sodass die z-Achse des Koordinatensystems auf das jeweilige Kohlenstoffatom zeigt, damit hier die ED entlang der Bindung modelliert werden kann. Neben der lokalen Symmetrie können auch sogenannte „chemical constraints“<sup>11</sup> gesetzt werden. Dies bedeutet, dass die Parameter von „gleichgesetzten Atomen“ auf denselben Wert festgesetzt werden. Dies dient zum Einsparen von Parametern und auch zur Stabilisierung der Verfeinerung. Zu Beginn wird immer mit der Verfeinerung des Skalierungsfaktors gestartet und anschließend werden die entsprechenden Parameter schrittweise immer mehr verfeinert.

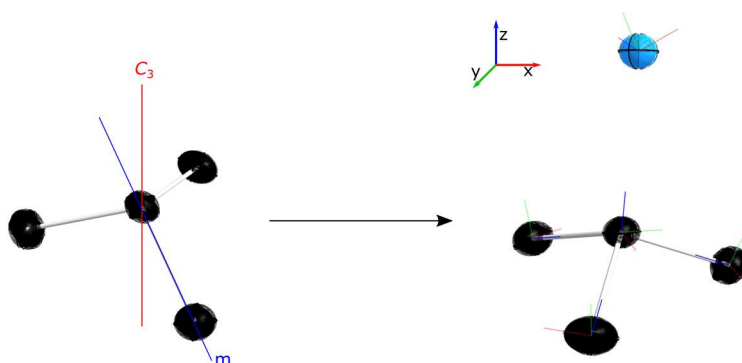


Abbildung 3-9 Beispieldarstellung der lokalen Symmetrie an einem Kohlenstoffatom in einer <sup>t</sup>Bu-Gruppe.

Im Vergleich zum IAM können im Multipolmodell bis zu 25 weitere Multipolparameter pro Atom verfeinert werden. Es kann also schnell dazu kommen, dass eine Vielzahl an Parametern verfeinert wird, welche allerdings nicht mehr zur Verbesserung des Modells führen, sondern andere Erscheinungen in den Daten, wie individuelle Fehler oder Rauschen, anpassen. Dieses Phänomen wird Überanpassung genannt. Als mögliches Analysetool kann das Parameter-zu-Daten-Verhältnis als Orientierung verwendet werden. Für eine IAM-Verfeinerung sollte dieses nicht unter 10 liegen. Da dieses Kriterium für

---

<sup>11</sup> Der Begriff „chemical constraints“ bezeichnet, dass Parameter von Atomen äquivalenter Umgebung auf den gleichen Wert verfeinert werden.



Standard-IAM-Verfeinerungen entwickelt wurde, ist keine Übertragbarkeit auf eine hochaufgelöste Messung gegeben. Der Grund ist, dass aufgrund der großen Datenmenge bei einem hochaufgelösten Datensatz eher selten das Verhältnis von 10 unterschritten wird. In der makromolekularen Chemie wurde bereits eine statistische Technik zur Vermeidung von Überanpassung entwickelt und auch verwendet. Die sogenannte Kreuzvalidierung (engl. *Cross-Validation*) ist ein Werkzeug zur Vermeidung von Überanpassung während der Modellentwicklung. Diese Technik wurde ebenfalls für IAM-Verfeinerung<sup>193</sup> als auch für die hochaufgehöste Ladungsdichte<sup>161</sup> kleiner Moleküle eingeführt. Diese letzte sogenannte  $R_{\text{cross}}$ -Validierung wurde für alle Datensätze zum Testen aller Parameter verwendet (siehe Kapitel 3.1.6). Für eine Stabilisierung der Verfeinerung wurden als Start die maximale Anzahl an „chemical constraints“ und die Symmetrie Restriktionen für die Multipolparameter verwendet. In der finalen Verfeinerungsstrategie können auch diese zum Teil aufgehoben werden (siehe Strategie –Validierung der einzelnen Strukturen). Die Strategie zur Verfeinerung baut sich durch schrittweises Hinzufügen von Parametern auf. Daraus folgt, dass im letzten Verfeinerungszyklus alle Parameter (außer  $\kappa'$ ) in einem Schritt bis zum Erreichen der Konvergenz verfeinert werden.

In der allgemeinen Einführung wurde bereits das Phänomen der anharmonischen Schwingung erläutert. Bezogen auf eine MM-Verfeinerung werden an dieser Stelle nun einige Beurteilungsindikatoren aufgezählt, die zur Beschreibung des anharmonischen Schwingungsverhaltens mittels Gram-Charlier-Koeffizienten benötigt werden (siehe Kapitel 3.1.4)<sup>144,194,195</sup>:

- Peaks mit ca. 0.5 Å Entfernung sollten kleiner werden oder ganz verschwinden
  - Gleiches gilt für das typisch auftretende „Schaschlik-Muster“
- möglichst kleine Werte im PDF
- mindestens 1 Gram-Charlier-Parameter muss signifikant sein
- Kuhs' Regel sollte erfüllt sein<sup>141</sup>
- keine Korrelation von MM-Parameter mit Gram-Charlier-Parameter<sup>146</sup>

In Abbildung 3-10 ist ein Beispiel für ein anharmonisch schwingendes Kohlenstoffatom gezeigt. Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 zeigen exemplarisch, welche Werte vor bzw. nach der Verfeinerung überprüft wurden.

Tabelle 3-2 Minimale Datenauflösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A.'s: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{\text{Kuh's}}$  Mindestauflösung für  $Q_n$ .

Atom	M.D.A.'s / Å			$d_{\text{Kuh's}} / \text{Å}^{-1}$	
				n = 3	n = 4
C(17)	0.208	0.168	0.103	0.85	0.98

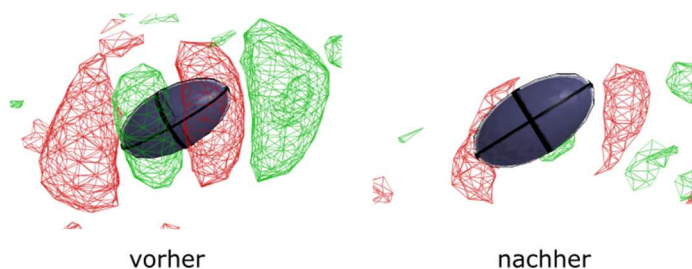


Abbildung 3-10 Restelektronendichtemuster an einem Kohlenstoffatom vor („Schaschlickmuster“) und nach der Verfeinerung der Gram-Charlier-Parameter dritter Ordnung. Restdichtelevel  $\pm 0.07 \text{eÅ}^{-3}$ .

Tabelle 3-3 Berechnete Werte aus der thermischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.  $-P_{\text{gesamt}}$ : Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit;  $+P_{\text{gesamt}}$ : Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit;  $\text{PDF}_{\text{max}}$ : Maximaler Wert im PDF;  $\text{PDF}_{\text{min}}$ : Minimaler Wert im PDF;  $-V_{\text{gesamt}}$ : Integriertes Volumen der negativen Wahrscheinlichkeit;  $+V_{\text{gesamt}}$ : Integriertes Volumen der positiven Wahrscheinlichkeit.

Atom	$-P_{\text{gesamt}}$ [%]	$+P_{\text{gesamt}}$ [%]	$\text{PDF}_{\text{max}}$	$\text{PDF}_{\text{min}}$	$-V_{\text{gesamt}}$ [Å <sup>3</sup> ]	$+V_{\text{gesamt}}$ [Å <sup>3</sup> ]
C(17)	-0.048	100.038	26637.74	-36.48	0.91	3.017

### 3 Methodik der Elektronendichteanalyse

Tabelle 3-4 Zusammenfassung kristallographischer Details der IAM- und MM-Verfeinerungen.

Verbindung	1	2	3	4	5	6
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> Al <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> LiN <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> LiN <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> S
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	C2	<i>P</i> $\bar{1}$	C2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	C2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.418(2)	18.123(3)	8.389(2)	22.246(3)	8.746(2)	17.133(3)
<i>b</i> (Å)	9.420(2)	9.381(2)	11.624(2)	9.093(2)	13.092(3)	8.612(2)
<i>c</i> (Å)	9.602(3)	12.241(2)	13.213(3)	17.511(2)	16.936(3)	15.278(2)
$\alpha$ (°)	68.32(2)	90	114.52(3)	90	90	90
$\beta$ (°)	63.42(2)	119.36(2)	95.98(2)	126.56(2)	92.76(3)	117.14(2)
$\gamma$ (°)	69.56(3)	90	91.19(2)	90	90	90
unabhängige Refl.	16958	20355	26636	15325	23903	8338
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0264	0.0166	0.0290	0.0262	0.0353	0.0389
IAM gegen experimentelle Daten						
Daten /Restr./	16958 / 0	20355 / 1 /	26659 /0/	15325 /	23905 / 0 /	8338 / 1 /
Para.	/ 130	202	241	0/157	205	106
<i>R</i> 1 [   <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) ]	0.0270	0.0349	0.0361	0.0481	0.0250	0.0284
<i>wR</i> 2 (alle Refl.)	0.0949	0.0971	0.1251	0.1449	0.0902	0.0988
GOF	1.048	1.038	1.017	1.042	1.022	1.060
Flack-Parameter		0.24(11)				
Höchster Peak und Loch (eÅ <sup>-3</sup> )	0.621 / - 0.382	0.482/- 0.172	0.510/ - 0.353	1.586/ - 0.911	0.602 / -0.406	0.460 / - 0.385
Multipolmodell gegen experimentelle Daten						
Daten / Para.	39.2	53.6	32.5	42.8	46.06	35.3
<i>R</i> 1 (F <sup>2</sup> )	0.0174	0.0255	0.0165	0.0218	0.0152	0.0248
GOF	2.65	2.23	2.07	1.17	2.59	1.88
Höchster Peak und Loch (eÅ <sup>-3</sup> )	0.212 / -0.117	0.159 / -0.119	0.131 / -0.123	0.211 / -0.125	0.172 / -0.204	0.187 / -0.123
Multipolverfeinerung gegen theoretische Daten						
Daten / Para.			26292 / 109	46945 / 124		
<i>R</i> 1 (F <sup>2</sup> )			0.0055	0.0076		
GOF			0.0386	0.0437		
Höchster Peak und Loch (eÅ <sup>-3</sup> )			0.005 / -0.003	0.104 / -0.071		

### 3.3.3 Multipolverfeinerung von $[\text{Al}^i\text{Bu}_3]_2$ (**1**)

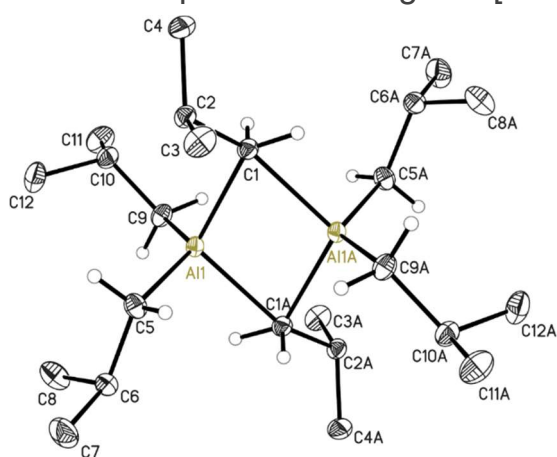


Abbildung 3-11 Molekülstruktur im Festkörper von **1**

Der im Arbeitskreis STROHMANN entstandene Datensatz der Verbindung  $[\text{Al}^i\text{Bu}_3]_2$  (**1**) konnte erstmals hochaufgelöst gemessen werden. Es handelt sich bei der Festkörperstruktur um ein Dimer. Die Besonderheit dieser Struktur liegt darin, dass der  $^i\text{Bu}$ -Rest in zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi vorliegt, sowohl terminal als auch asymmetrisch verbrückend. Aufgrund dessen wurde bei der Definition des lokalen Koordinatensystems und vor allem

bei den „chemical constraints“ innerhalb dieser Gruppen (verbrückend und terminal) unterschieden (Anhang, Tabelle III-12).

Tabelle 3-5 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: M: Monopol; HM: Monopol der Wasserstoffatome; HD: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; D: Dipole; Q: Quadrupole; O: Oktopole; H: Hexadecapole, k: Kappa; iBu: Kohlenstoffatome in der  $^i\text{Bu}$ -Gruppe; Methyl: Methylkohlenstoffe in der  $^i\text{Bu}$ -Gruppe; nosymm: keine lokale Symmetrie, nocon: keine CHEMCON; d/p: Daten zu Parameter Verhältnis; low/MP: Niedrigwinkeldaten (bis 1Å) zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung aber keine Überanpassungen vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Schritt	Parameter	d/p	$R1(F^2)$	Low/MP	GOF
1	Skalierungsfaktor	14610	0.0599	289.4	10.77
2	M, HM	1217.5	0.0529	120.6	10.29
3	DQOH,HD, HQ	166	0.0333	16.4	6.38
4	U2	88	0.0315	16.4	6.06
5	XYZ	71.3	0.0299	16.4	5.68
6	k	69.6	0.0273	15.6	4.80
7	HXYZ	17.6	0.0248	0	8.81
8		69.6	0.024	15.6	4.10
9	k'	2435	0.0235	0	3.99
10		69.6	0.023	15.6	3.94
11	sigobs 0	78.2	0.023	15.6	3.73
12	U3 (C3,C4,C5,C6,C7,C8,C10,C11,12)	54.8	0.0202	15.6	3.14
13	U4(C6,C8,C10,C11)	45.6	0.0193	15.6	3.03
14	nosymm @C1	44.4	0.0186	14.1	2.88
15	nosymm @Al1	43.2	0.0185	12.8	2.87
16	mx@C2	42.3	0.0183	12	2.84
17	nocon C5,C9	40.8	0.0182	12	2.83
18	nocon iBu	37.5	0.018	10.2	2.81
19	mx @C6,C10	36.2	0.0181	9.2	2.80

20	nosymm @ C2,C6,C10	33.9	0.0175	7.7	2.74
21	nosymm @ C5,C9	32.6	0.0175	7.3	2.73
22	3z@Methyl	31.8	0.0175	7	2.72
23	Nosymm @C3,C4	30	0.0172	6.1	2.70
24	Nosymm @all	26.8	0.0164	5.4	2.59
25	nocon @all	24.2	0.0161	4.7	2.53

Die Schritte 1 bis 10 zeigen keine Auffälligkeiten in der Kreuzvalidierung, sodass ab Schritt 12 weiterführende Parameter getestet wurden, siehe Abbildung 3-12.

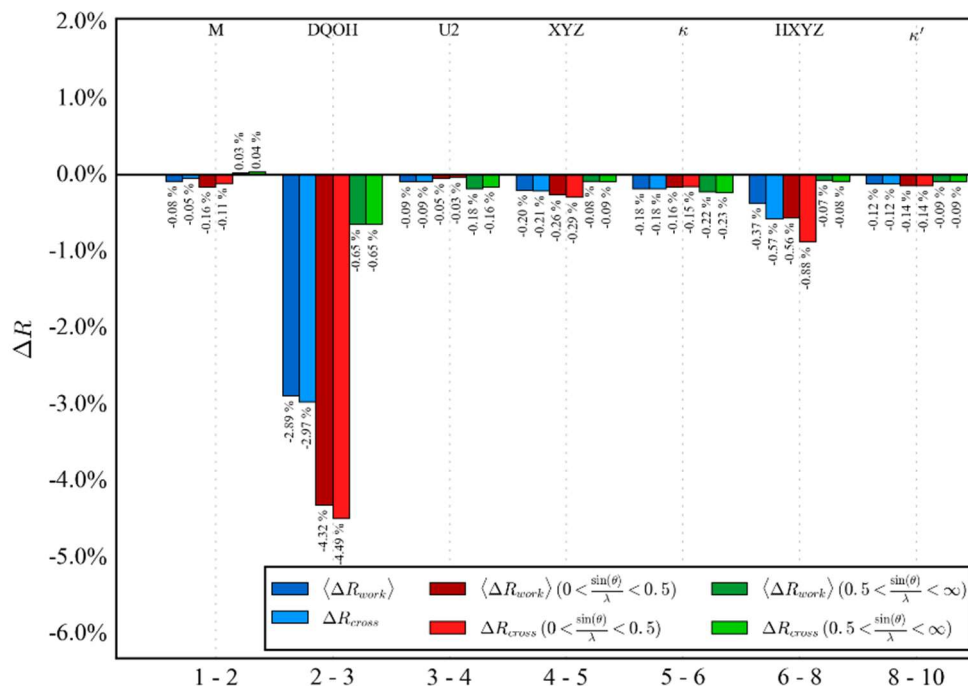


Abbildung 3-12  $R_{cross}$ -Diagramm von Schritt 1 bis 10.

Viele Kohlenstoffatome zeigten, vor allem in den endständigen Bu-Resten, Anzeichen eines anharmonischen Schwingungsverhaltens. So konnte bereits eine deutliche Verbesserung in der Restelektronendichte erreicht werden, indem an den betreffenden Atomen die Gram-Charlier-Koeffizienten 3ter-Ordnung verfeinert wurden (Abbildung 3-13). Zusätzlich wurden an C6, C8, C10 und C11 Gram-Charlier-Koeffizienten 4ter Ordnung verfeinert. Alle berechneten thermischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (engl: *Probability Density Function* PDF) genügten den Kriterien einer anharmonischen Schwingung. Zudem war die Auflösung zur Beschreibung dieser Koeffizienten erreicht (Anhang, Tabelle III-41&Tabelle III-42).

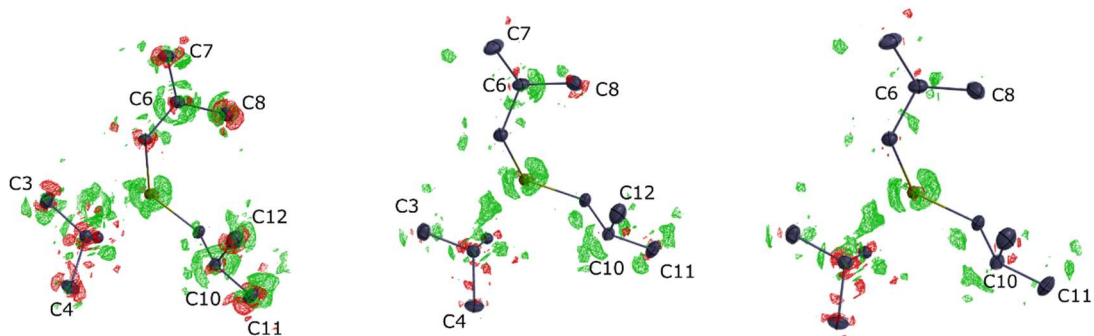


Abbildung 3-13 . Differenzelektronendichte nach Schritt 11 (ohne Gram-Charlier-Koeffizienten), 13 (mit Gram-Charlier-Koeffizienten 3ter Ordnung) und 14 (mit Gram-Charlier-Koeffizienten 4ter Ordnung). Positive Differenzelektronendichte ist in grün dargestellt und negative in rot. Das Konturlevel liegt bei  $\pm 0.070 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Im finalen Modell wurden alle sinnvollen Parameter bis Schritt 16 verfeinert. Anschließend wurde nochmals  $k'$  verfeinert. Die finale Strategie mit entsprechenden Qualitätsindikatoren fasst Tabelle 3-6 zusammen.

Tabelle 3-6 Finale Verfeinerungsschritte.

Schritt	Parameter	d/p	$R1(F^2)$	Low/MP	GOF
1 – 16	Wie zuvor				
15	$k'$	2737.7	0.0179	0	2.70
17	XYZ U MDQO HM HD HQ k U3(C3,C4,C5,C6,C7,C8,C10,C11,12) U4(C6,C8,C10,C11) nosymm @Al1,C1, mx@C2	42.3	0.0178	12	2.69

3.3.4 Multipolverfeinerung von [(-)-sparteinLi<sup>t</sup>Bu] (2)

Verbindung **2** wurde bereits in der Doktorarbeit von Dr. Nikolaus Kocher<sup>83</sup> mittels eines Multipolmodells beschrieben. 2007 gelang es Dr. Holger Ott einen neuen hochaufgelösten Datensatz aufzunehmen, welcher in dieser Arbeit final bearbeitet wurde. Basierend auf dieser Vorarbeit konnte ein ähnliches jedoch verbessertes Modell erstellt werden. In Tabelle 3-7 sind alle getesteten Parameter tabellarisch aufgeführt.

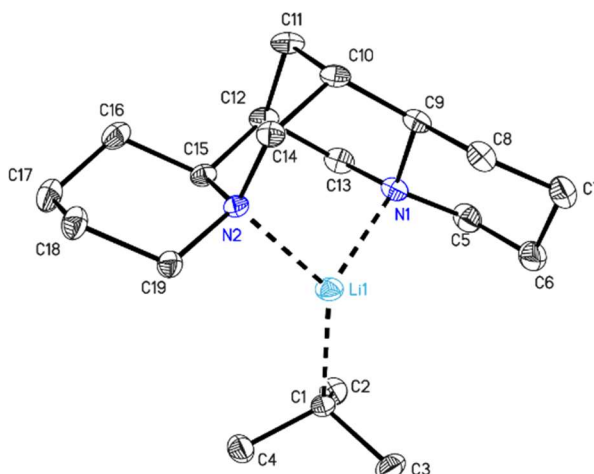


Abbildung 3-14 Molekülstruktur im Festkörper von 2.

Tabelle 3-7 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: M: Monopol; HM: Monopol der Wasserstoffatome; HD: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; D: Dipole; Q: Quadrupole; O: Oktupole; H: Hexadecapole, k: Kappa; iBu: Kohlenstoffatome in der <sup>t</sup>Bu-Gruppe; Methyl: Methylkohlenstoffe in der <sup>t</sup>Bu-Gruppe; nosymm: keine lokale Symmetrie, nocon: keine CHEMCON; sigobs[0]: alle Daten; d/p: Daten zu Parameter Verhältnis; low/MP: Niedrigwinkeldaten (bis 1Å) zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung aber keine Überanpassungen vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Schritt	Parameter	d/p	R1(F <sup>2</sup> )	low/MP	GOF
1	Skalierungsfaktor	15907	0.0817	377.8	8.22
2	D Q O HD	227.2	0.0433	27.4	4.53
3	M, HM	185	0.0416	22	4.17
4	U2	73	0.0404	22	4.06
5	XYZ	56.2	0.0394	22	3.93
6	k	55.2	0.0375	20.8	3.87
7	HXYZ	122.9	0.0332	0	3.57
8	wie schritt 6	55.2	0.0321	20.8	3.13
9	H	49.4	0.0299	15.1	2.89
10	k'	2651.2	0.0285	0	2.72
11	Wie schritt 9	49.4	0.027	15.1	2.63
12	SIGOBS[0]	61.9	0.027	15.2	2.36
13	U3(C4,C2,C5,C16,C17)	53.6	0.0264	15.2	2.30
14	mx @N1,N2	52.4	0.0264	14.3	2.30
15	3z @ C1	51.1	0.0262	13.3	2.28
16	nosymm @N1,N2	50.1	0.0262	12.6	2.28
17	nosymm @C1	48.9	0.0261	11.8	2.28
18	3z @C2,C3,C4	47.9	0.026	11.2	2.26
19	noconn @C2,C3,C4	44.7	0.026	9.5	2.24
20	mx @ C6,C7,C8,C11,C12	41.7	0.026	8.2	2.23

21	nocon @ N1,N2	40.4	0.0258	7.7	2.21
22	nosymm @C2,C3,C4	38.1	0.0256	6.9	2.20
23	nosymm @all	32.5		5.2	2.13
24	nocon @all	25.3		4.3	2.00

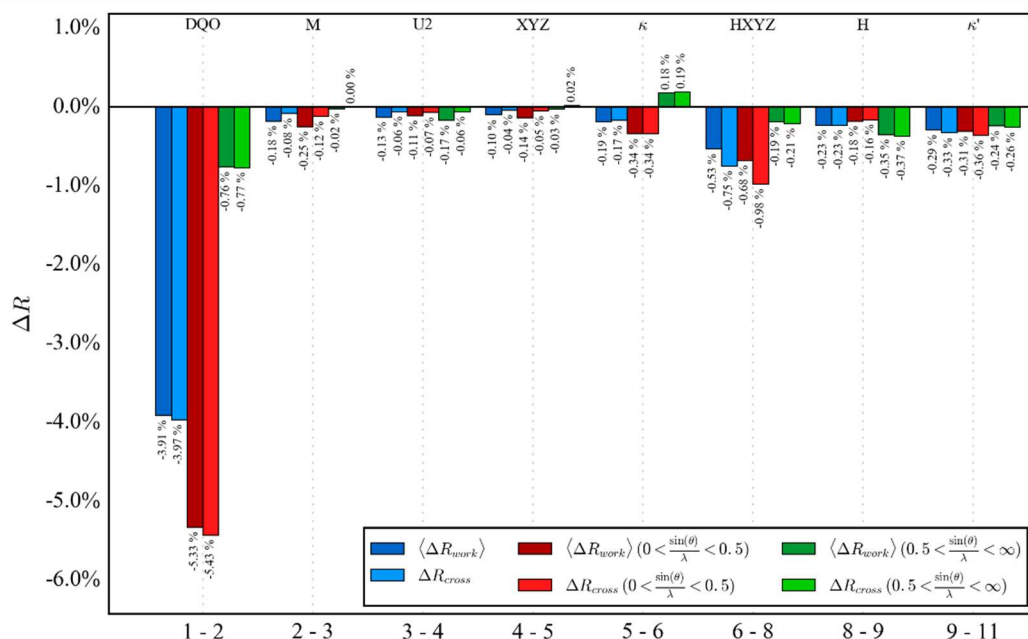


Abbildung 3-15  $R_{cross}$ -Diagramm der Schritte 1 -11.

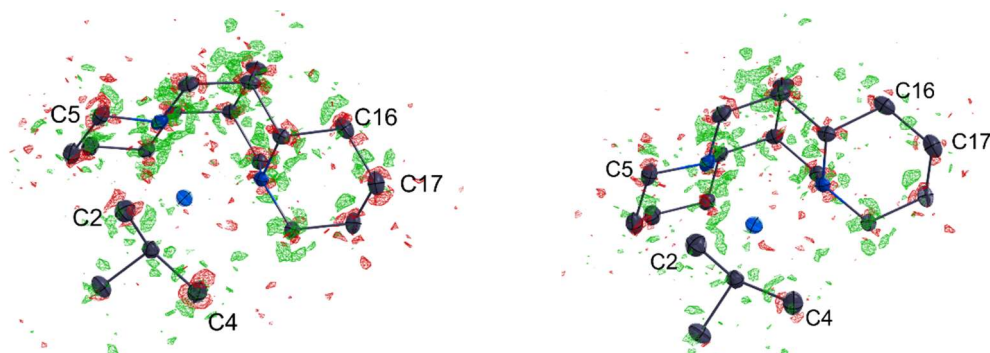
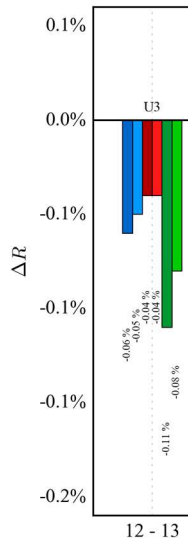


Abbildung 3-16 Differenzelektronendichte. In grün ist die positive und in rot die negative Differenzelektronendichte dargestellt. Links ist die Dichte vor und rechts nach der Verfeinerung der anharmonischen Verfeinerung mit Gram-Charlier-Koeffizienten dritter Ordnung dargestellt. (Konturwert  $\pm 0.057 e \text{ \AA}^{-3}$ ).

In den Schritten 1 bis 11 wurden alle relevanten Parameter zur Verfeinerung der asphärischen Elektronendichte einmal verfeinert und getestet. Bis hierhin ist die Verfeinerung stabil und es wird keine Überanpassung deutlich. Nach Schritt 11 wurde an einigen Atomen ein „Schaschlik-Muster“ der ED sichtbar. Dies deutet auf ein anharmonisches Schwingungsverhalten<sup>194,196,197</sup> der Atome hin. Aufgrund dessen wurde im Schritt 13 getestet, ob eine Verfeinerung der Parameter 3ter Ordnung eine Verbesserung des Modells und gleichzeitig zu keiner Überanpassung der Daten führt



(Tabelle III-24). In Abbildung 3-16 wird die Verbesserung an den jeweiligen Atomen (C2,C4,C5,C16,C17) in der Restelektronendichte sichtbar. Auch das  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm zeigt eine deutliche Verbesserung des Modells durch das Verfeinern dieser Parameter, siehe Abbildung 3-17.



Gleichzeitig kann mittels der berechneten PDFs gezeigt werden, dass die Schwingung ein physikalisch sinnvolles Verhalten zeigt (Anhang, Tabelle III-25). Somit führt die anharmonische Verfeinerung zu einem sinnvollen Modell und kann für die weitere Bearbeitung verwendet werden. Ab Schritt 14 wurde das Ziel verfolgt die lokale Symmetrie an einzelnen Atomen nacheinander aufzulösen, bis keine Symmetrie bzw. CHEMCON vorhanden ist. Abbildung 3-18 zeigt das Ergebnis der  $R_{\text{cross}}$ -Validierung.

Es wird deutlich, dass ab Schritt 14 keine Verbesserung des Modells durch die Auflösung der lokalen Symmetrie erreicht wird. Des Weiteren beginnt ab Schritt 16 die Überanpassung der Daten. Somit wurden nur bis Schritt 13 die verwendeten Parameter verfeinert. Für das finale Modell wurde nochmals  $\kappa'$  verfeinert, um im letzten Schritt alle als sinnvoll bestimmten Parameter bis einschließlich Schritt 13 zu verfeinern. Tabelle 3-8 fasst die endgültigen Werte der finalen Verfeinerung Abbildung 3-17 zusammen.

$R_{\text{cross}}$ -Diagramm für Schritt 13.

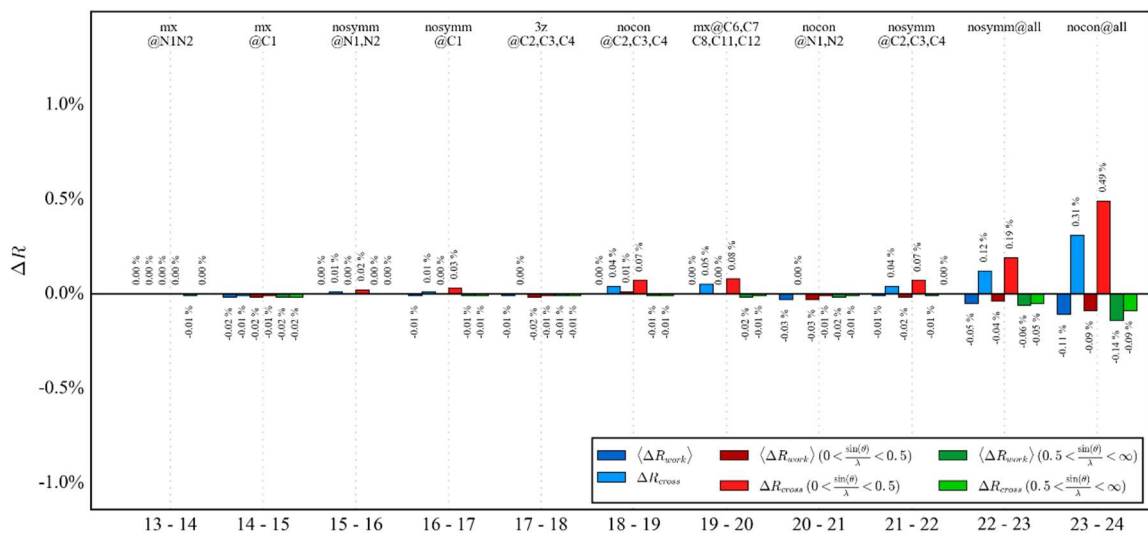


Abbildung 3-18  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm der Schritte 14-24.

Tabelle 3-8 Finale Verfeinerungsstrategie.

Schritt	Parameter	d/p	Low/M	$R1(F^2)$	GOF
1-13	Wie in zuvor	53.6	15.2	0.0264	2.303
14	k'	3321.5	0	0.0259	2.238
15	SIGOBS[0] M D Q O H XYZ U2 k HD HM U3(C4,C2,C5,C16,C17)	53.6	15.2	0.0255	2.228

#### 3.3.5 Multipolverfeinerung von $[(\text{ABCO})^t\text{BuLi}]_2$ (3)

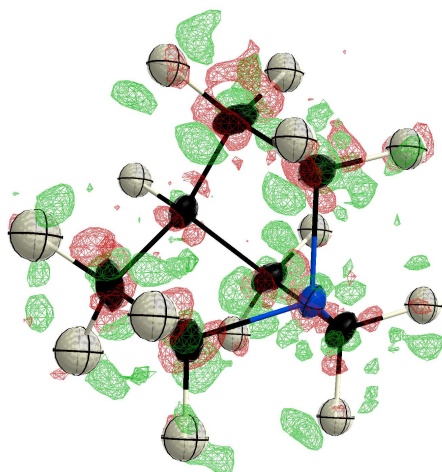


Abbildung 3-19 Differenzelektronendichte am Chinuclidin vor anharmonischer Verfeinerung.

Dieser Datensatz bot die Möglichkeit, verschiedene Methoden zur Behandlung der Wasserstoffatome zu testen und zu vergleichen. Wie in Kapitel 2.2.2 bereits erläutert, wurde hier Chinuclidin als Donorbase eingesetzt. Chinuclidin hat aufgrund seiner molekularen Struktur mehrere Freiheitsgrade und ist somit keine starre Gruppe. Diese Freiheitsgrade haben zur Folge, dass diese Atome in der Kristallstruktur große Auslenkungsellipsoide aufweisen, welche auf eine dynamische Fehlordnung hinweist. Falls jedoch eine statische

Fehlordnung im Kristall präsent ist, sollte eine Fehlordnung auf zwei Positionen möglich sein. Eine derartige Fehlordnung konnte nicht gefunden werden. Deshalb wurden Methoden zur Beschreibung des starken Schwingungsverhaltens angewendet. Besonders bei den Wasserstoffatomen war die Anisotropie deutlich sichtbar. Dementsprechend wurden aufgrund der aktuellen Diskussion<sup>168</sup> zu anisotropen Wasserstoffen unterschiedliche Methoden zur Verfeinerung der Wasserstoffschwingung getestet. Die in Kapitel 2.3 vorgestellten Methoden wurden verwendet und miteinander verglichen.

Zu Beginn wurde ein lokales Koordinatensystem für jedes Atom definiert (Anhang, Tabelle III-22). Anschließend wurde ein Modell entwickelt, welches die Wasserstoffatome nicht besonders behandelt. Dieses Modell war der ausgehende Vergleichs- und Startpunkt für die weiteren getesteten Modelle. In Tabelle 3-9 sind die geprüften Parameter für das Multipolmodell in XD zusammengefasst.

## MM-Verfeinerung mit isotropen Wasserstoffen

Tabelle 3-9 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: **M**: Monopol; **HM**: Monopol der Wasserstoffatome; **HD**: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **HQ**: Quadrupol der Wasserstoffe in Bindungsrichtung; **D**: Dipole; **Q**: Quadrupole; **O**: Oktupole; **H**: Hexadecapole, **U2**: Uij, **k**: Kappa, **U3**(Atomname): Gram Charlier-Koeffizienten 3. Ordnung; **U4**(Atomname): Gram Charlier-Koeffizienten 4. Ordnung; **tBu**: Kohlenstoffatome der t-Butyl-Gruppe; **Qui**: Atome des Chinuclidins; **nosymm**: kein lokale Symmetrie, **nocon**: keine CHEMCON; **d/p**: Daten zu Parameter Verhältnis; **low/MP**: niedrigwinkeldaten zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung aber kein Überanpassen<sup>161</sup> vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Step	Parameter	#p	d/p	low/MP	R1(F <sup>2</sup> )
1	Skalierungsfaktor	1	20582	0	0.0883
2	D Q O (all) HD HQ	43	478.6	56.4	0.0469
3	M HM	52	395.8	45.5	0.0397
4	U2	207	99.4	46.4	0.0385
5	XYZ	286	72	45.5	0.0359
6	k	292	70.5	40.8	0.0353
7	HXYZ	133	17.8	0	0.032
8	Schritt 6	292	70.5	40.8	0.0313
9	k'	7	2940.3	0	0.0307
10	Schritt 8	292	70.5	40.8	0.0293
11	Sig obs 0	292	86.1	41.9	0.0292
12	H	310	81.1	31.9	0.0273
13	U3 C(2-4;6-14;16-19;21)	480	52.4	31.9	0.0231
14	U4 (C10)	494	50.9	32.4	0.0231
15	k'	7	3593.1	0	0.0225
16	Schritt 14	494	50.9	32.4	0.0217
17	mx @tBu	511	49.2	26.4	0.0209
18	nosymm @C1(C5)	521	48.3	23.8	0.0209
19	nocon @C1,C5	546	46.1	19.1	0.0209
20	mx@Qui	562	44.8	17	0.0208
21	nocon @tBu	637	39.5	14	0.0206
22	nosymm @tBu	697	36.1	12	0.0203
23	nosymm @all	737	34.1	10	0.0201
24	nocon @all	1037	24.2	5.2	0.0192

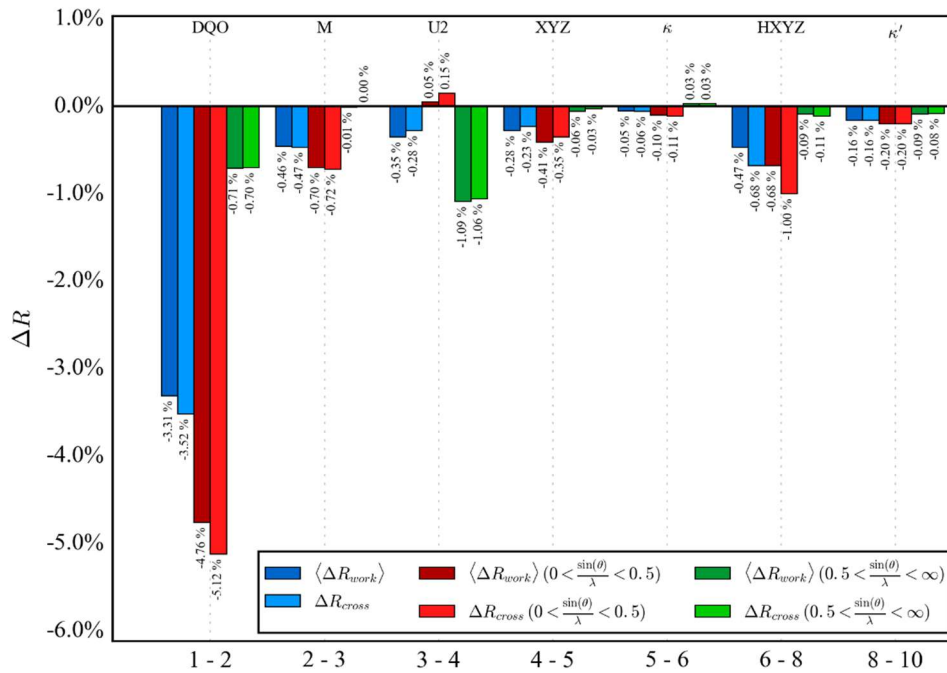
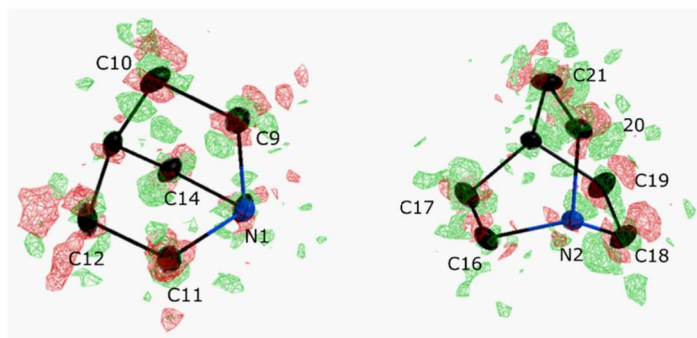


Abbildung 3-20  $R_{cross}$ -Diagramm der Schritte 1 – 10.

In den Schritten 1 bis 10 wurden alle notwendigen Parameter bis auf die Hexadekapole an den Nichtwasserstoffatomen getestet. Die  $R_{cross}$ -Validierung zeigt keine Auffälligkeiten, sodass die Testung weiterer Parameter in den Schritten 12 bis 17 fortgesetzt wurde. In Schritt 12 folgte die Testung der Hexadekapole, da an allen Nichtwasserstoffatomen noch eine deutlich positive Differenzelektronendichte zu erkennen war.

Trotz einer erheblichen Verbesserung des Modells (siehe Tabelle 3-9 (Schritt 12)) waren vor allem an den Kohlenstoffatomen der Chinuchlidin-Base Muster in der Differenzelektronendichte sichtbar. Diese Art der Muster deutete, wie bei Verbindung **1** und **2**, ebenfalls auf ein anharmonisches Schwingungsverhalten oder Fehlordnung hin. Deshalb wurde auch hier die anharmonische Verfeinerung an diesen Atomen getestet. Laut Kuhs' Regel ist es für alle Atome, die diese Muster zeigen, erlaubt die Gram-Charlie Koeffizienten dritter Ordnung zu verfeinern (Anhang, Tabelle III-24).

Vorher



Nachher

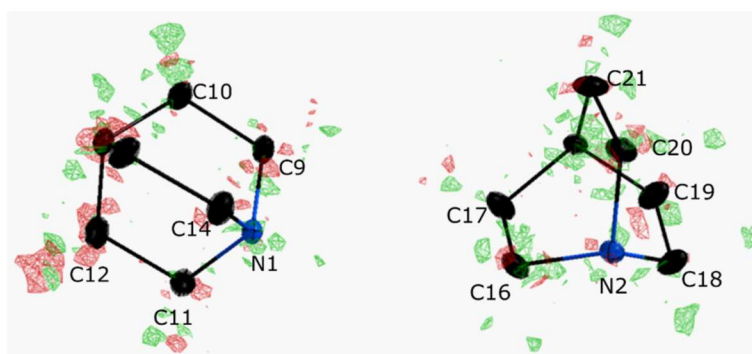


Abbildung 3-21 Differenzelektronendichte an den Chinuchlidin Basen vor und nach anharmonischer Verfeinerung mit Gram-Charlier-Koeffizienten dritter Ordnung. Positive Dichte ist in grün dargestellt und negative in rot. Das Konturlevel liegt bei  $\pm 0.071 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .

Sowohl die  $R_{\text{cross}}$ -Statistik als auch die Restdichte an den betroffenen Atomen stellen eine deutliche Verbesserung des Modells dar, siehe Abbildung 3-21 und Abbildung 3-22.

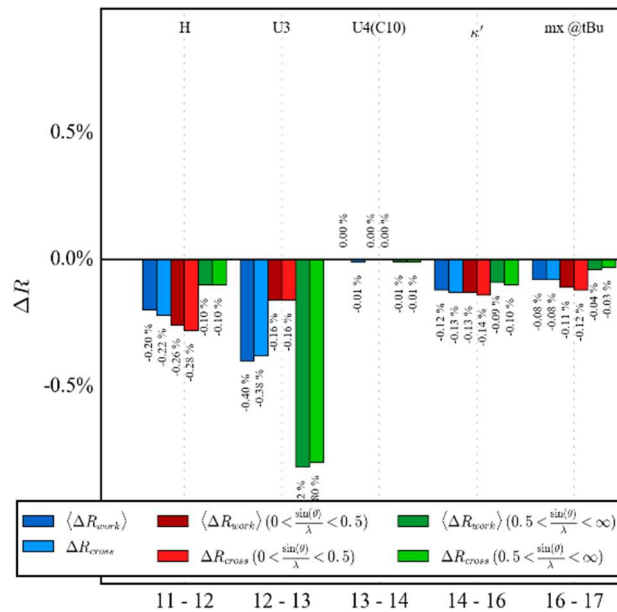


Abbildung 3-22  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm für die Schritte 12-17.

Da am Atom C10 darüber hinaus noch Restelektronendichtepicks und Muster in der Restelektronendichte sichtbar waren, wurde hier auch die vierte Ordnung der Gram-Charlie-Koeffizienten verfeinert. Zur Verdeutlichung des anharmonischen Schwingungsverhaltens kann mittels des Programms MolecoolQt<sup>198</sup> die Abweichung zur harmonischen Schwingung dargestellt werden. Dies ist in Abbildung 3-23 repräsentiert. Anhand dieser Darstellung kann entnommen werden, dass viele Kohlenstoffatome violette Bereiche aufweisen, welche für eine über 50%ige Abweichung zum harmonischen Schwingungsverhalten darstellen. Des Weiteren sind diese Bereiche entlang einer C-C-Bindung auf der gleichen Seite. Diese Anzeichen deuten darauf hin, dass es sich hierbei möglicherweise um eine dynamische Fehlordnung handelt.

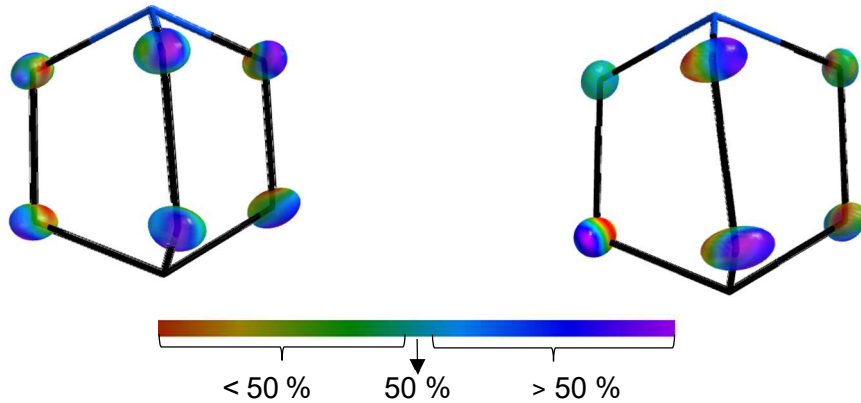


Abbildung 3-23 Darstellung der Abweichung der harmonischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion auf einer Isooberfläche. Links ist das Chinuclidin 1 (C9-C15) und rechts das Chinuclidin 2 (C16-C22) dargestellt. Türkis: 50%ige Abweichung zum harmonischen Schwingungsverhalten; ab grün bis rot: <50%ige Abweichung zum harmonischen Schwingungsverhalten; ab blau bis lila: >50%ige Abweichung zum harmonischen Schwingungsverhalten.

In den darauffolgenden Schritten wurden nacheinander die lokale Symmetrie und die CHEMCON-Befehle aufgelöst.

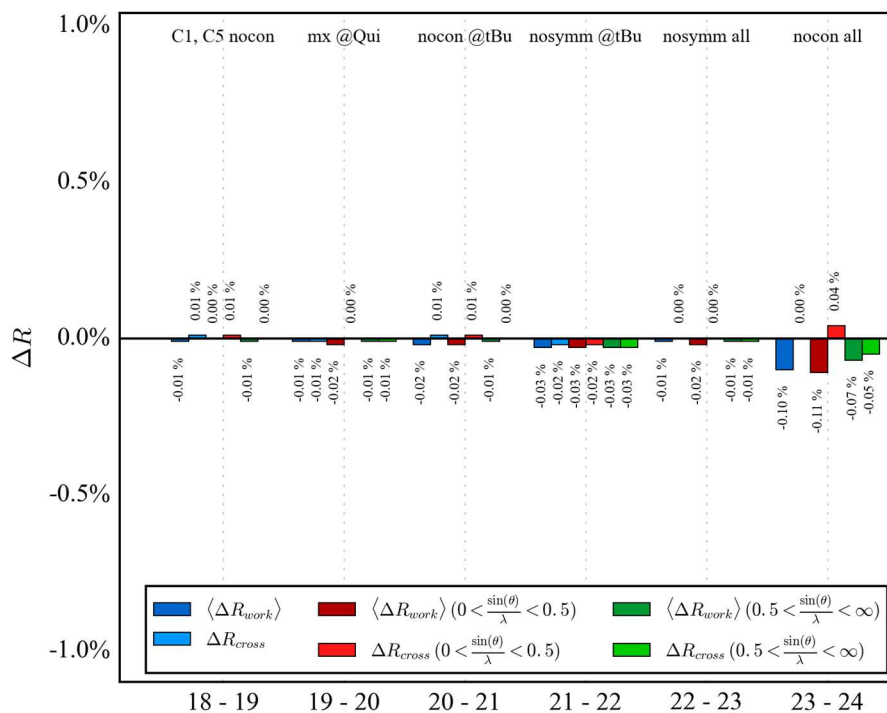


Abbildung 3-24  $R_{cross}$ -Diagramm der Schritte 19 bis 24

Anhand von Abbildung 3-24 ist deutlich sichtbar, dass diese Schritte zur Überinterpretation der Daten geführt haben. Somit wurde das endgültige Modell mit isotropen Wasserstoffen nach Schritt 17 gefunden. In Abbildung 3-25 ist die Restelextronendichte auf einem



Konturlevel von  $0.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  dargestellt. Trotz des bestmöglichen Multipolmodells befindet sich neben den Wasserstoffatomen eine positive Restelektronendichte, welche auf anisotropes Schwingungsverhalten der Wasserstoffatome hindeutet.

Der letzte Schritt, der nicht zum Überanpassen der Daten geföhrt und eine Modell-Verbesserung erzielt hatte, war Schritt 17 (Tabelle 3-9 und Abbildung 3-25, siehe Anhang).

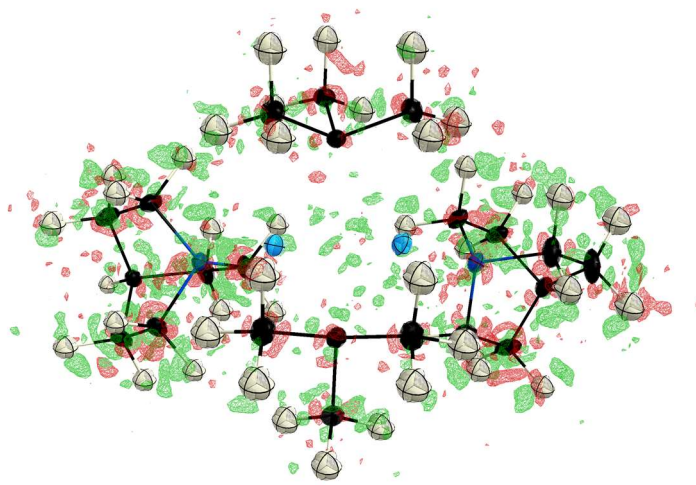


Abbildung 3-25 Differenzelektronendichte des finalen Modells mit isotropen Wasserstoffen. Konturlevel  $\pm 0.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

#### ***MM-Verfeinerung mit anisotropen Wasserstoffen gegen hochaufgelöste Röntgendaten (Frei-H)***

Als erste Methode zur Beschreibung von anisotropen Wasserstoffen wurde die freie Verfeinerung (Frei-H) der Wasserstoffschwingung angewendet. Hierfür wurde das Modell der isotropen Wasserstoff-Verfeinerung als Ausgangspunkt genommen und somit wurden in Schritt 18 die Schwingungsparameter der Wasserstoffatome unabhängig von allen anderen Parametern verfeinert. Das Ergebnis der  $R_{\text{cross}}$ -Validierung ist in Abbildung 3-26 zu sehen. Es wird eine deutliche Verbesserung in der R-Wert-Statistik sichtbar. Zusätzlich sind keine Anzeichen auf ein mögliches Überschätzen der Daten deutlich. Auch das Daten-zu-Parameter-Verhältnis (32.5), welches ab diesem Schritt deutlich sinkt, bleibt im vorgegebenen Rahmen. Abbildung 2-37 zeigt eine deutliche Reduzierung der Restelektronendichte bei den Wasserstoffen. Es wird sichtbar, dass die Ellipsoide mancher Wasserstoffatome sehr groß geworden sind. Allerdings zeigt eine genauere

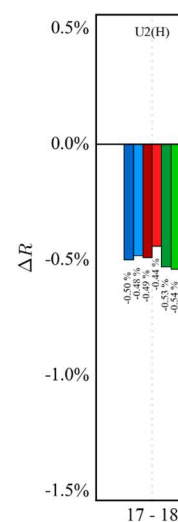


Abbildung 3-26  $R_{\text{cross}}$ -Validierung Diagramm von Schritt 18.

Betrachtung dieser Wasserstoffatome, dass es vor allem die sind, bei denen ebenfalls die Kohlenstoffatome ein großes Ellipsoid zeigen.

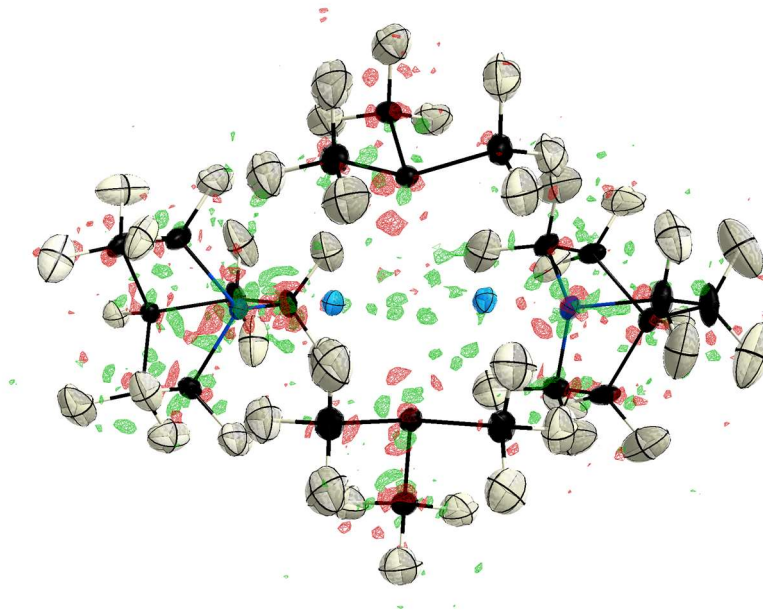


Abbildung 3-27 Differenzelektronendichte des finalen Modells mit frei verfeinerten anisotropen Wasserstoffen. Konturlevel  $\pm 0.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Wichtig bei der Verfeinerung von Schwingungen, sowohl bei Nichtwasserstoffatomen als auch bei Wasserstoffatomen, ist, dass sie keinesfalls in Bindungsrichtung schwingen. Dies wäre eine nicht physikalische Beschreibung des möglichen Schwingungsverhaltens. Dies ist bei keinem der vorhandenen Wasserstoffatome der Fall. In Tabelle 3-10 wurden die Strategie für das finale Multipolmodell zusammengefasst.

Tabelle 3-10 Finale Verfeinerungsstrategie mit frei anisotrop verfeinerten Wasserstoffschwingungen.

Step	Parameter	#p	D2p	Low/MP	$R1(F^2)$
1-17	as before				
18	U2(H)	775	32.5	26.4	0.0151
19	HXYZ	133	18.3	0	0.0148
20	Schritt 18	775	32.5	26.4	0.0149
21	k'	7	3593.1	0	0.0148
22	Schritt 20	775	32.5	26.4	0.0146

#### ***MM-Verfeinerung mit anisotropen Wasserstoffen mit der SHADE- und HART-Methode***

Die zweite Methode zur Beschreibung anisotroper Wasserstoffschwingungen wurde mittels des sogenannten SHADE-Servers durchgeführt. Mit Hilfe dieser Beschreibung werden aus dem finalen Modell mit isotropen Wasserstoffen aus den Schwingungsparametern der Nichtwasserstoffatome die Schwingungsparameter der Wasserstoffatome abgeschätzt. Diese werden anschließend direkt als Startmodell für die Multipolverfeinerung verwendet. Deshalb unterscheiden sich die Schritte der Multipol-Verfeinerung der isotropen und SHADE-Wasserstoffe nicht. Auch die  $R_{\text{cross}}$ -Validierung ist dieselbe, weshalb sie hier nicht nochmal aufgeführt ist. Gleiches gilt für die anisotropen Schwingungsparameter aus der HART-Methode.

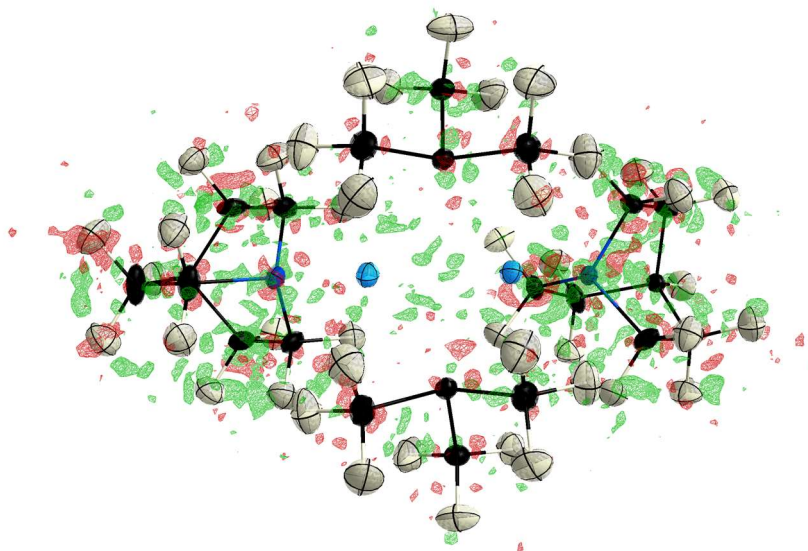


Abbildung 3-28 Differenzelektronendichte des finalen Modells mit SHADE-generierten anisotropen Wasserstoffen. Konturlevel  $\pm 0.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Der Vergleich der Differenzelektronendichte der verschiedenen Methoden bringt hervor, dass die Beschreibung der frei verfeinerten Wasserstoffatome zum besten Modell führt. Hier zeigt die Differenzelektronendichte deutlich weniger Muster. Die Beschreibung der Wasserstoffatome mittels der SAHDE-Methode oder HART führt zu einer Verbesserung des Modells. Allerdings sind neben den Wasserstoffatomen noch deutliche Bereiche positiver und negativer Restelektronendichte vorhanden. Auch der Vergleich der Daten-/Modellqualitätsindikatoren zeigt, dass die Verfeinerung mit frei verfeinerten Wasserstoffatomen zum besten Modell führt, siehe Tabelle 3-11.<sup>168</sup>

Tabelle 3-11 Finale Modellindikatoren der drei angewendeten Methoden zur Beschreibung der Wasserstoffschwingung im Multipol Modell. Abkürzungen: Iso-H: isotrope Wasserstoffschwingung, SHADE-H: Wasserstoffschwingung generiert aus SHADE-Server, HART: Wasserstoffschwingungen aus der HART-Methode, Frei-H: frei verfeinerte Wasserstoffschwingung gegen hochaufgelöste Röntgendaten.

	R1( $F^2$ ) [%]	GOF	Extrema in Restelektronendichte $e\text{\AA}^{-3}$
Iso-H	2.09	2.7	-0.145/+0.151
Shade-H	1.91	2.5	-0.129/+0.155
HART	1.67	2.14	-0.151/+0.133
Frei-H	1.46	1.8	-0.119/+0.119

### 3.3.5.1 Multipolverfeinerung aus theoretischer Elektronendichte von **3**.

Neben der Verfeinerung der experimentell bestimmten ED aus hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten konnte zum Vergleich eine Multipol-Verfeinerung von der theoretisch berechneten ED durchgeführt werden. Zur Berechnung der theoretischen ED wurden die Koordinaten aus der experimentellen Verfeinerung verwendet und nicht optimiert. Dies hat den Vorteil, dass ein direkter Vergleich zwischen Theorie und Experiment möglich ist. Mittels des Programms DENPROP<sup>181</sup> können aus der Wellenfunktion die Strukturfaktoren zurückgerechnet werden, wodurch die Verfeinerung eines Multipol Modells möglich ist. Der Unterschied zwischen der Verfeinerung und den experimentellen Daten liegt vor allem darin, dass in den Strukturfaktoren keine Informationen über die Schwingung der Atome enthalten ist. Für einen Vergleich mit den experimentellen Daten wurde bei der Erstellung des Startmodells darauf geachtet, dass dieses dasselbe lokale Koordinatensystem hat. Auch die Schritte der Multipol-Verfeinerung im Programm XD2016 haben sich an denen des Experiments orientiert.

### 3 Methodik der Elektronendichteanalyse

Tabelle 3-12 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: **M**: Monopol; **HM**: Monopol der Wasserstoffatome; **HD**: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **HQ**: Quadrupol der Wasserstoffe in Bindungsrichtung; **D**: Dipole; **Q**: Quadrupole; **O**: Oktupole; **H**: Hexadecapole, **U2**: Uij, **k**: Kappa, **U3(Atomname)**: Gram Charlier 3. Ordnung; **U4(Atomname)**: Gram Charlier 4. Ordnung; **tBu**: Kohlenstoffatome der t-Butyl-Gruppe; **Qui**: Atome des Chinuclidins; **nosymm**: kein lokale Symmetrie, **nocon**: keine CHEMCON; **d/p**: Daten zu Parameter Verhältnis; **low/MP**: Niedrigwinkeldaten zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung und kein Überanpassen<sup>161</sup> vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Schritt	Parameter	d/p	R1(F <sup>2</sup> )	low/MP
1	Skalierungsfaktor	65665	0.0322	993.8
2	D Q O (all) HD HQ	1527.1	0.0177	142
3	M HM	1262.8	0.0136	114.7
4	k	1132.2	0.0102	102.8
5	k'	9380.7	0.0095	0
6	Schritt 4	1132.2	0.0086	102.8
7	H	864	0.0068	78.5
8	mx @tBu	713.8	0.0064	64.8
9	nosymm @C1,C5	643.8	0.0064	58.5
10	mx @N1N2,C15,C22	556.5	0.0063	50.5
11	Nocon @C1,C5	459.2	0.0063	41.7
12	nocon @iPr	301.2	0.0063	34.5
13	nosymm @iPr	236.2	0.0062	29.4
14	nosymm all	206.5	0.0062	24.5
15	Nocon @qui	106.2	0.006	12.7
16	nocon all	106.2	0.0059	12.7

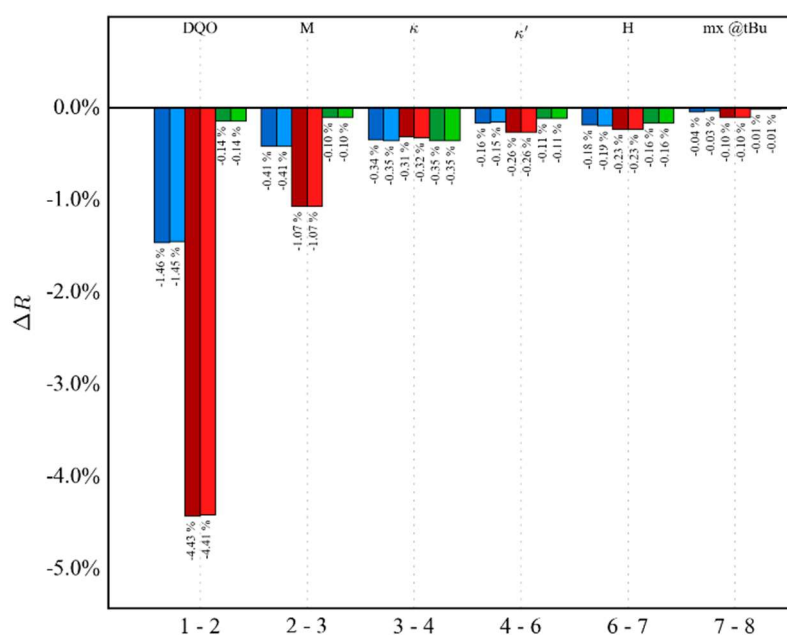


Abbildung 3-29  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm der Schritte 1 bis 8.

Abbildung 3-29 zeigt die  $R_{\text{cross}}$ -Validierung des Multipolmodells gegen theoretische Daten. Wie im Experiment ist auch hier keine Überanpassung der Daten bis Schritt 8 sichtbar. Allerdings kann auch bei einer Verfeinerung gegen theoretische Daten gezeigt werden, dass keine Vielzahl an Parametern von Nutzen ist, um ein Modell vollständig zu beschreiben. So wird anhand von Abbildung 3-30 eindeutig sichtbar, dass ein weiteres Lockern der Symmetrie-Constraints oder „chemical-constraints“ keine deutliche Verbesserung im Modell bewirkt. Somit wurde auch hier nach Schritt 8 das finale Modell für eine weitere Analyse gefunden.

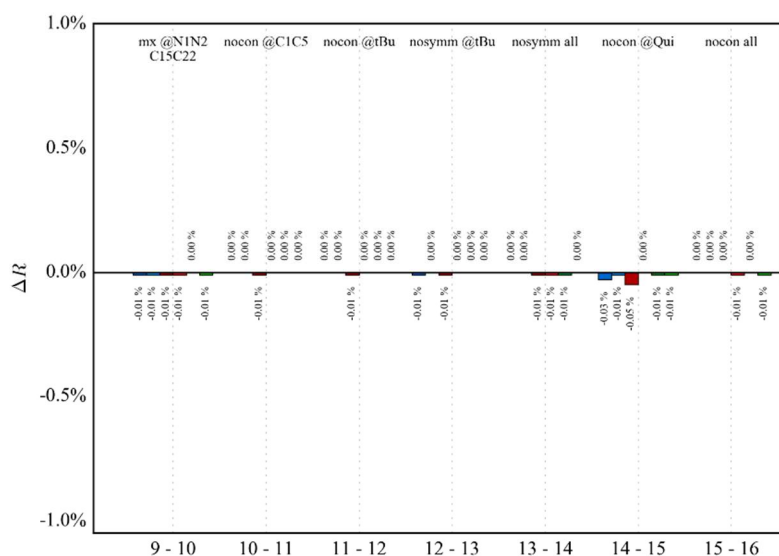


Abbildung 3-30  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm der Schritte 10 bis 16.

### 3.3.6 Multipolverfeinerung von $[(\text{ABCO})(i\text{PrLi})_2]_2$ (**4**)

Wie in Kapitel 2.2 bereits angedeutet wurde, konnte für die Interpretation der ED für diese Verbindung nur die theoretisch gewonnene ED verwendet werden. In diesem Abschnitt wird eingehend die Problematik des Datensatzes **4** ausgeführt.

Zur Verfeinerung eines Multipolmodells wird eine besonders hohe Qualität an hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten und auch Niederwinkeldaten benötigt. Dies wird anhand einiger Qualitätsindikatoren sowohl während der Messung als auch in der Datenverarbeitung überprüft (siehe Kapitel 3.1.5). Für diesen Datensatz genühten alle Qualitätskriterien für eine hochaufgelöste Elektronendichteanalyse. Während der Verfeinerung kristallisierte sich jedoch heraus, dass die Skalierung der Niederwinkeldaten zu den Hochwinkeldaten schwankte und der GOF einen beachtlich hohen Wert ( $\text{GOF} > 4$ ) hatte. Dies gab den Hinweis, dass mögliche systematische Fehler, welche nicht über die gängigen Qualitätsindikatoren eindeutig zu klassifizieren waren, vorhanden sind. Auch wenn die Beschreibung des Chinuclidin, wie in **3**, möglich war, so zeichnete sich hier das

Bild einer möglichen Fehlordnung deutlicher ab. Entscheidend war, dass trotz des besten Modells, ein Maximum in der ED genau in der Region des freien Elektronenpaares eines <sup>1</sup>Pr-Restes gefunden wurde. Dies bedeutet, dass das Modell nicht in der Lage ist, die vorhandenen Daten entsprechend zu beschreiben. Dies gab den Anlass, die Interpretation der experimentellen Ladungsdichte für eine ausführliche topologische Analyse zu verwerfen.

Im Gegensatz zu **2** und **3** befindet sich hier aufgrund der kristallographischen Symmetrie nur die Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Ansonsten wurde auch hier zu Beginn das lokale Koordinatensystem und die „chemical constraints“ gesetzt. Wie bei Verbindung **3** ist auch hier die Donorbase Chinuchlidin vorhanden. Die Problematik der Wasserstoffverfeinerung wurde auch bei dieser Struktur getestet, wobei hier nur die Ergebnisse der SHADE-Wasserstoffe diskutiert werden. Erwähnenswert ist auch, dass es sich um ein asymmetrisches Tetramer handelt. Dies hat die Konsequenz, dass die beiden <sup>1</sup>Pr-Reste nicht die gleiche chemische Umgebung besitzen. Dies wurde bereits bei der Bildung des Modells berücksichtigt, sodass C1 und C4 nicht wie bei **3** aufeinander geconstraint sind (Anhang, Tabelle III-27).

Anschließend wurden alle Parameter wie zuvor auch schrittweise eingeführt und mittels Kreuzvalidierung getestet. In Tabelle 3-13 ist das schrittweise Vorgehen zusammengestellt.

Tabelle 3-13 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: **M**: Monopol; **HM**: Monopol der Wasserstoffatome; **HD**: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **HQ**: Quadrupol der Wasserstoffe in Bindungsrichtung; **D**: Dipole; **Q**: Quadrupole; **O**: Oktupole; **H**: Hexadecapole, **U2**: Uij, **k**: Kappa, **U3**(Atomname): Gram Charlier 3. Ordnung; **U4**(Atomname): Gram Charlier 4. Ordnung; **nosymm**: kein lokale Symmetrie, **nocon**: keine CHEMCON; **d/p**: Daten zu Parameter Verhältnis; **low/MP**: Niedrigwinkeldaten zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung und kein Überanpassen<sup>161</sup> vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Step	Parameter	d/p	R1(F <sup>2</sup> )	low/MP	GOF
1	Skalierungsfaktor	12176	0.0867	None	
2	M (all)	1217.6	0.0823		162
3	DQOHHD	164.54	0.0459		36.45
4	U	71.62	0.0454		36.45
5	XYZ	55.85	0.0428		36.45
6	k	54.36	0.0424		31.7
7	HXYZ	17.78	0.0402	None	
8	Wie Schritt 6	54.36	0.0404		31.7
9	K'	1739.43	0.0393	None	
10	Wie schritt 8	54.36	0.0377		31.7

11	Sigobs 0	62.24	0.0377	32.13
12	U3(C2,3,8,10,12)	50.88	0.025	32.13
13	U4(C10,12)	45.86	0.0247	32.13
14	K'	1991.71	0.0239	None
15	Wie Schritt 13	45.86	0.0229	32.13
16	nosymm (C1,C4)	43.71	0.0226	27.37
17	mx @C2, C3, C5, C6	38.51	0.0218	19.45
18	noccon C2 –C6	35.57	0.0214	16.07
19	nochemcon all	35.21	0.0213	15.4
20	nosymm all	23.71	0.02	7.62

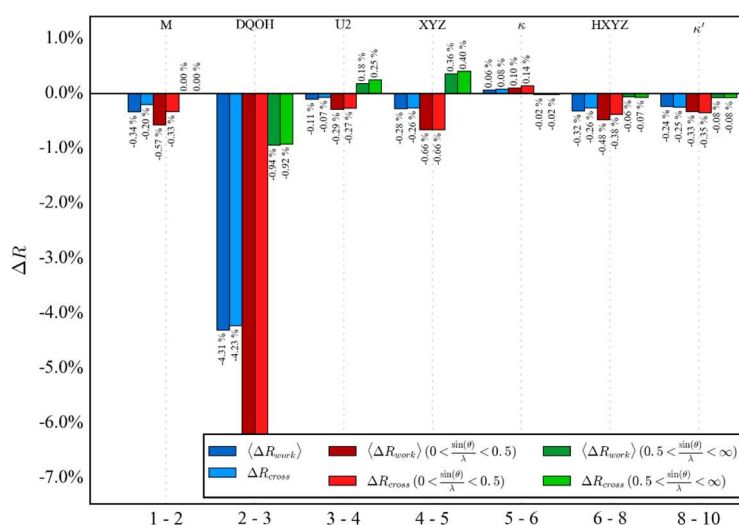


Abbildung 3-31  $R_{\text{cross}}$ -Diagramm der Schritte 1 -10.

Abbildung 3-31 zeigt den resultierenden  $R_{\text{cross}}$ -Plot für die Schritte 1- 10. Im Vergleich zu allen bisherigen Darstellungen zeigt sich, dass sowohl für  $U_{ij}$  als auch für XYZ, die äußeren Daten eine Abweichung beinhalten. Auffällig war zudem, dass die Verfeinerung der  $\kappa$  eine Verschlechterung des Modells zeigte. Dies kann bereits ein Anzeichen auf „schlechte“ Niederwinkeldaten sein. Dennoch lässt sich eine Gesamtverbesserung des Modells erzielen (blaue Balken). Nach Testung der Grundparameter wurde wie bei Verbindung **3** eine anharmonische Verfeinerung und das Auflösen der lokalen Symmetrie an C1 und C4 getestet. In diesem Fall zeigten insbesondere zwei Methyl-C des <sup>i</sup>Pr-Restes sowie drei C-Atome des Chinuchlidins ein starkes anharmonisches Schwingungsverhalten. Die Verfeinerung der Gram-Charlier-Parameter war nach den Kriterien der anharmonischen Verfeinerung möglich. Die erhaltenden PDFs sind in Abbildung 3-32 dargestellt.



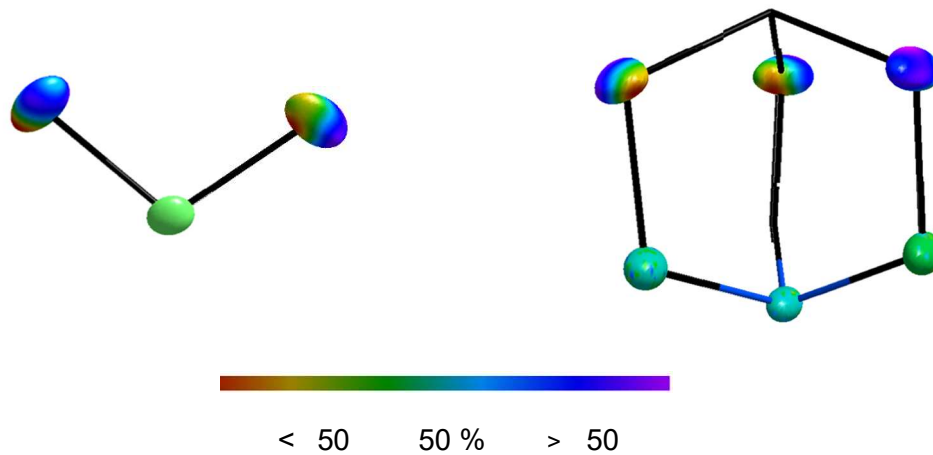


Abbildung 3-32 Darstellung der Abweichung der harmonischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion auf einer Isooberfläche. Links ist iPr (C1-C3) und rechts das Chinuclidin (C13) dargestellt.

Auffällig war an dieser Stelle, dass das Atom C10 eine Abweichung von mehr als 50% des harmonischen Schwingungsverhaltens aufweist, also eine starke anharmonische Schwingung hat. Gleiches wird durch die Betrachtung des minimalen Wertes der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von  $-681.06$  verdeutlicht. Dieser ist bei C10 am höchsten, wobei auch alle anderen Atome, welche anharmonisch verfeinert wurden, eine sehr starke Abweichung anzeigen (Anhang, 8.4). Deshalb muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass diese enorm großen Werte auf eine mögliche dynamische Fehlordnung hindeuten.

Alle darauffolgend getesteten Parameter (17- 20) führten zu keiner Verbesserung des Modells oder deuteten auf eine Überanpassung hin (siehe Anhang, 8.4). Somit konnte nach Schritt 16 das in diesem Rahmen beste Modell zur Beschreibung der ED gefunden werden. Nach der Analyse der resultierenden Differenzelektronendichte und Datenqualitätsindikatoren, vor allem des Normalwahrscheinlichkeitsdiagramms (**Normal Probability-Plot (NP-Plot)**) und des GOFs, wird offensichtlich, dass die aus dem Experiment übernommenen Fehler der Intensitäten unterschätzt werden.

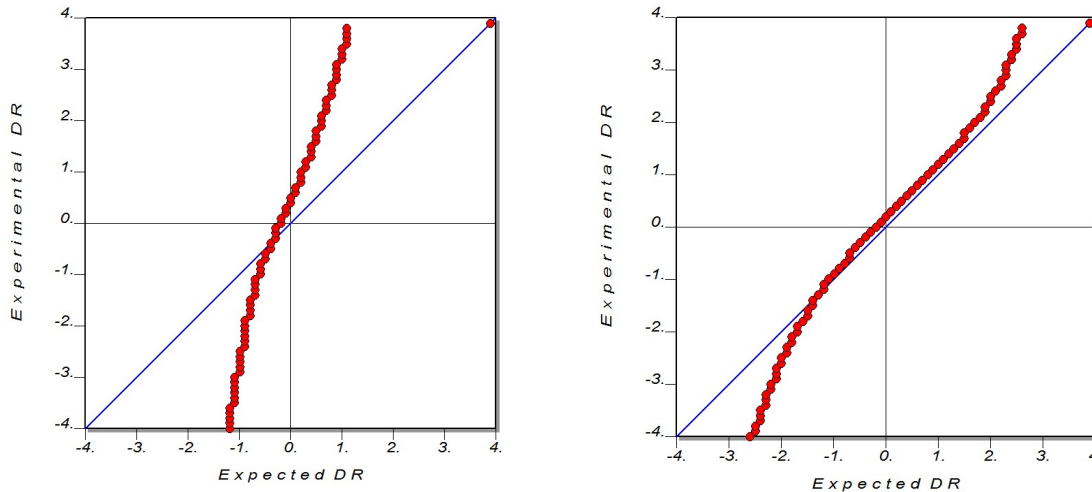


Abbildung 3-33 NP-Plot nach dem 16. Verfeinerungsschritt in XD. Links: ohne Gewichtung; Rechts: mit Gewichtung.

Der NP-Plot ist eine grafische Technik zur Darstellung von Abweichungen von der Normalverteilung. Dies beinhaltet beispielsweise die Identifizierung von Ausreißern. Diese Art der Darstellung nutzt Rohdaten sowie Residuen von Modellanpassungen und geschätzten Parametern. Hierbei werden die experimentell gewonnenen Daten gegen die erwarteten (normalverteilten) Daten aufgetragen, sodass sich im Idealfall eine Ursprungsgerade ergibt. Dementsprechend deuten Abweichung von der Geraden (hier in blau dargestellt) auf Abweichung von der Normalverteilung hin. So zeigt der NP-Plot an, dass die aus dem Experiment gewonnen Fehler stark von einer Normalverteilung abweichen (Abbildung 3-33, links). Gleichzeitig wird dies mit dem Wert des GOFs von 5.3 bestätigt. Aufgrund dessen wurden die experimentellen Fehler gewichtet, so wie es auch im IAM gängig ist. Hierfür wurde ein von Herrn Paul Niklas Ruth in Python speziell entwickeltes Skript geschrieben, welches eine Anpassung des Gewichtungsschemas unter der Bedingung vollzieht, dass  $GOF \geq 1$  sein muss. Dies erbrachte eine deutliche Verbesserung des Modells ( $GOF_w = 1.17$ ) und auch der NP-Plot zeigte keine starken Abweichungen an (Abbildung 3-33, rechts). Die Analyse der Gewichtungparameter verdeutlicht vor allem, dass eine auflösungsabhängige Korrektur vorgenommen wurde. (siehe Anhang, 8.4).

Trotz Anpassung der experimentellen Fehler lässt ein Vergleich der Modelle mit und ohne Gewichtungsschema keine signifikante Verbesserung erkennen.

Tabelle 3-14 Gütekriterien nach finaler Verfeinerung mit und ohne angepasstem Gewichtungsschema.

	R1 (F <sup>2</sup> )	GOF	Extrema in der Differenzelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>
<b>Ohne Gewichtungsschema</b>	0.0218	5.3	-0.211 / 0.242
<b><u>Mit</u> Gewichtungsschema</b>	0.0220	1.17	-0.125 / 0.211

Des Weiteren wird in der Analyse der Differenzelektronendichte deutlich, dass das Maximum am C1-Atom weiterhin besteht, siehe Abbildung 3-34. Dies lässt darauf schließen, dass sowohl das Modell als auch Daten nicht zuverlässig für eine vollständige Analyse der Ladungsdichte sind. Aufgrund dessen und mit dem Wissen über die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Verbindung **3** konnte auch hier eine Multipolverfeinerung gegen theoretisch gewonnene Strukturformfaktoren angefertigt werden. Im folgenden Abschnitt wird diese im Detail beschrieben.

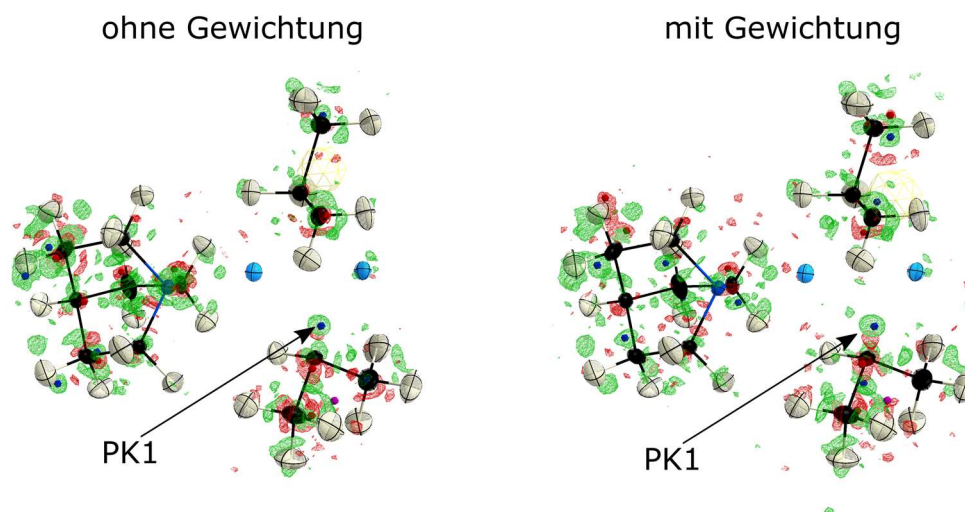


Abbildung 3-34 Vergleich der Differenzelektronendichte von **4**. PK1: höchste Restelektronenpeak an C1. Isowert 0.06 eÅ<sup>-3</sup>.

### 3.3.6.1 Multipolverfeinerung gegen theoretische Daten

Analog zu Verbindung **3** wurden die Koordinaten der Atompositionen aus der Verfeinerung der experimentellen Ladungsdichte für die theoretische Berechnung zu Grunde gelegt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass diese während der theoretischen Berechnung nicht optimiert wurden. Somit ergeben sich folgende Schritte für die Verfeinerung mittels Multipolmodell, siehe Tabelle 3-15 (lokales Koordinatensystem, siehe Anhang 8.4).

Tabelle 3-15 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: **M**: Monopol; **HM**: Monopol der Wasserstoffatome; **HD**: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **D**: Dipole; **Q**: Quadrupole; **O**: Oktupole; **H**: Hexadecapole, **k**: Kappa; **nosymm**: kein lokale Symmetrie, **nocon**: keine CHEMCON; **d/p**: Daten zu Parameter Verhältnis; **low/MP**: Niedrigwinkeldaten zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung und kein Überanpassen vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Schritt	Parameter	d/p	R1(F <sup>2</sup> )	Low/MP
1	Skalierungsfaktor	46945	0.0311	618.9
2	D Q O HD	823.6	0.0198	78.8
3	HD HM	690.4	0.0158	65.6
4	H	489	0.0154	46.1
5	k	455.8	0.011	42.9
6	k'	5868.1	0.0096	0
7=5	M D Q O H HD HM k	455.8	0.0082	42.9
8	mx @C2,C3,C5,C6	394.5	0.0081	37
9	nosymm C1,C4	337.7	0.0081	31.6
10	nosymm C2, C3, C5,C6	295.2	0.0081	27.6
11	mx @N1, C13	268.3	0.0081	25
12	nosymm all	218.3	0.0081	20.3
13	nocon @C2, C5	177.2	0.008	16.5
14	noconn all	121	0.0079	14.5

Bereits hier zeigte sich, dass zur Beschreibung der Ladungsdichte mittels des Multipol Modells nicht die lokale Symmetrie an den jeweiligen Atomen gelockert werden musste, wie es im Experiment nötig war, siehe Tabelle 3-15 und Abbildung 3-35. Alle darauffolgenden Parameter, die in den Schritten 8 bis 14 getestet wurden, haben keine signifikante Verbesserung des Modells erbracht, weshalb diese nicht für die finale Strategie verwendet wurden. Die finale Strategie konnte somit mittels der Schritte 1 bis 7 erfolgreich durchgeführt werden.

Das resultierende Modell wies keine auffälligen Restelektronenpeaks in der Nähe der zu untersuchenden Atome auf, weshalb dies eine weitere Bestätigung dafür ist, dass systematische Fehler in den Daten vorhanden sind und die wohlmöglich vorhandene

Fehlordnung des Chinuclidins nicht mittels der experimentellen Daten beschrieben werden kann. Die Gütekriterien des finalen Modells waren wie bei Verbindung **3**, wie erwartet, sehr gut (siehe Anhang).

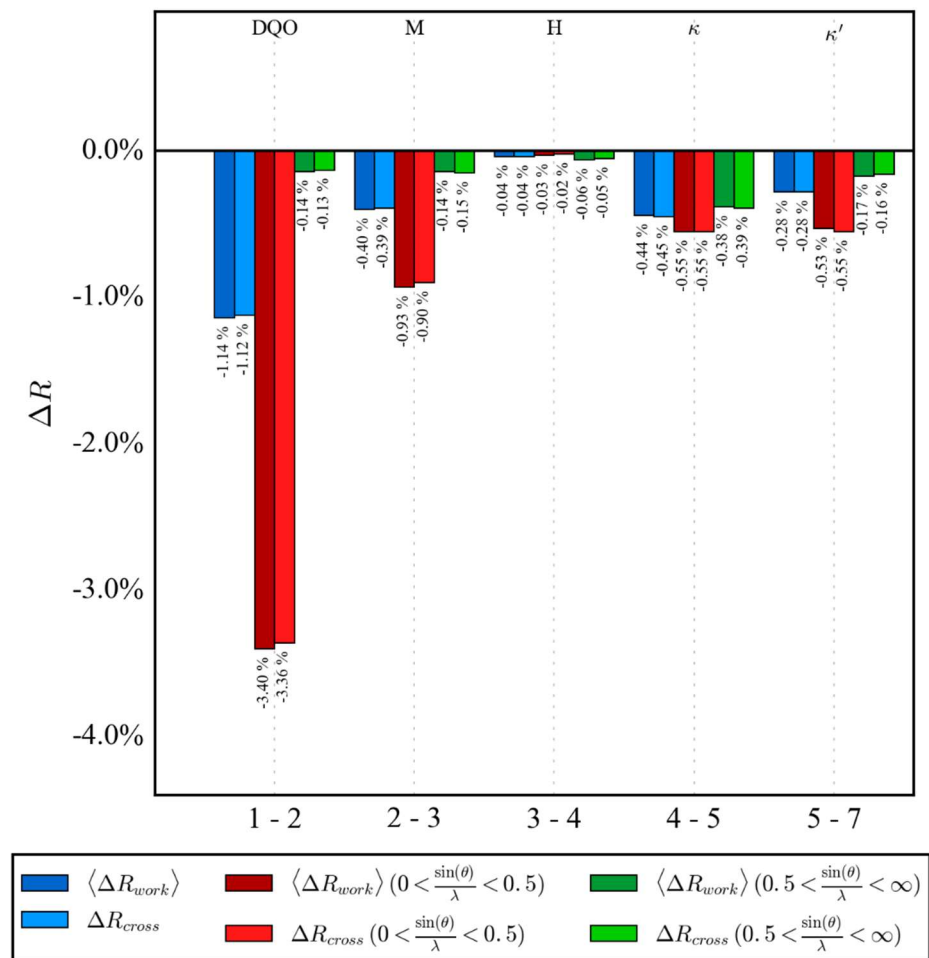


Abbildung 3-35 R<sub>cross</sub>-Diagramm der Schritte 1 bis 7.

### 3.3.7 Multipolverfeinerung von $[(\text{PhCH}_2\text{Li})(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Pip})]_2$ (**5**)

Bei Verbindung **5** handelt es sich um eine Organo(silyl)lithiumverbindung. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Verbindungen enthält diese Kristallstruktur zusätzlich das Element Silicium. Eine weitere Besonderheit dieser Kristallstruktur ist eine Wasserstoffehlordnung an einem Methylrest der TMS-Gruppe. Die Anzeichen einer Wasserstoffehlordnung zeigten sich bereits in der IAM-Verfeinerung. Obwohl eine Fehlordnung in hochaufgelösten Röntgenstrukturdatensätzen zum Ausschluss einer Multipolverfeinerung führt, wurde bereits in früheren Arbeiten gezeigt, dass die Verfeinerung einer Wasserstoffehlordnung möglich ist.<sup>199</sup> Zudem war es nicht das Ziel, an dieser Struktur inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen der Wasserstoffatome zu untersuchen, sodass eine besonders hohe Präzision nicht notwendig ist.

Für die Beschreibung der Fehlordnung wurde der Methylrest mit einer gestaffelten Konformation auf zwei Positionen fehlgeordnet. Die Besetzung der Hauptkomponente wurde auf den Wert 0.5041 mittels SHELXL<sup>167</sup> verfeinert und im Weiteren festgesetzt. Die Kohlenstoffatome (C8, C8A) sind auf dieselbe Position mit gleichen Auslenkungsparametern festgehalten worden. Die Orientierung des lokalen Koordinatensystems zur Beschreibung der Multipolparameter wurde an die Ausrichtung der fehlgeordneten Wasserstoffatome angepasst (siehe Anhang: Tabelle III-31). Die Multipolparameter des fehlgeordneten Methylrestes wurden auf einen nicht fehlgeordnete Methylrest (C9) „geconstraint“.

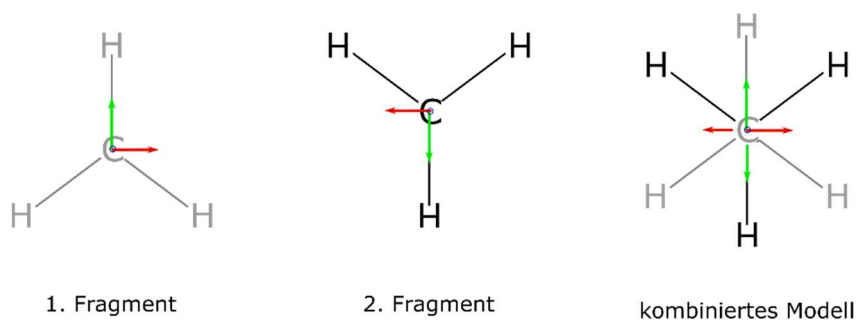


Abbildung 3-36 Prinzip der Verschiebung des lokalen Koordinatensystems des fehlgeordneten Methyl-Restes.

Das Vorgehen des anschließenden Multipolmodells unterscheidet sich nicht von den bereits vorgestellten Verfahrensweisen. Die getesteten Parameter sind in Tabelle 5-14 zusammengefasst.

### 3 Methodik der Elektronendichteanalyse

Tabelle 3-16 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: **M**: Monopol; **HM**: Monopol der Wasserstoffatome; **HD**: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **HQ**: Quadrupol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **D**: Dipole; **Q**: Quadrupole; **O**: Oktupole; **H**: Hexadecapole, **U2**: Uij, **k**: Kappa, **U3**(Atomname): Gram Charlier 3. Ordnung; **U4**(Atomname): Gram Charlier 4. Ordnung; **nosymm**: keine lokale Symmetrie, **nocon**: keine CHEMCON; **d/p**: Daten zu Parameter Verhältnis; **low/MP**: Niedrigwinkeldaten zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung und kein Überanpassen<sup>161</sup> vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Step	Parameter	d/p	R1(F <sup>2</sup> )	Low/MP	GOF
1	Skalierungsfaktor	20523	0.0886	0	17
2	M, HM	1207.2	0.0864	106.4	16.7
3	D,QOH,HD,HQ	118.6	0.081	12.7	14.5
4	U2	67.3	0.0302	12.7	6.02
5	XYZ	55.3	0.0213	12.7	4
6	k	54.7	0.0196	12.4	3.68
7	HXYZ	22.9	0.0184	0	7.7
8	Schritt6	54.7	0.0181	12.4	3.29
9	k'	4104.6	0.0177	0	3.17
10	Schritt8	54.7	0.0173	12.4	3.11
11	sigobs0	61.8	0.0173	12.4	2.94
12	U3 (C15,C16,C17,C18)	55.8	0.0163	12.4	2.75
13	U3 (Si1,Si2)	53.3	0.016	12.4	2.69
14	nosymm @Si1, Si2	49.4	0.0154	10.3	2.57
15	nosymm @N1	47.6	0.015	9.4	2.5
16	mx @C10	45.3	0.015	8.7	2.49
17	nosymm @C10	43.2	0.0148	7.9	2.45
18	nosymm @all	38.2	0.0147	6.4	2.4
19	nocon @all	30.7	0.0146	4.9	2.32

Nach der Kreuzvalidierung der getesteten Parameter gegen die Daten wurden alle Parameter bis einschließlich Schritt 15 für die Beschreibung der Elektronendichte verwendet (Anhang). Wie aus Tabelle 5-14 hervorgeht, wurde bei dieser Verbindung sowohl an den Siliciumatomen (Si1, Si2) als auch an den Kohlenstoffatomen des Piperidinrestes (C15-C18) eine anharmonische Beschreibung der Auslenkungsparameter vorgenommen (Anhang: Tabelle III-36 & Tabelle III-37). Mittels dieser Beschreibung konnte eine deutliche Verbesserung in der Differenzelektronendichte erzielt werden, siehe Abbildung 3-37.

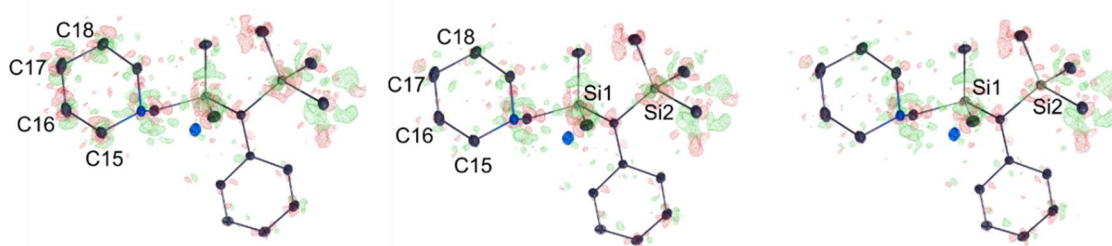


Abbildung 3-37 Anharmonische Verfeinerung an ausgewählten Atomen. Restelextronendichteniveau  $\pm 0.068\text{e}\text{\AA}^{-3}$ .

Tabelle 3-17 Strategie der finalen Verfeinerung in XD.

Schritt	Parameter	d/p	R1(F <sup>2</sup> )	Low : MP	GOF
1-15	Wie zuvor				
16	K'	4633.2	0.0148	0	2.43
17	Wie 15	47.6	0.0146	9.4	2.421

Die Strategie des vorläufig finalen Multipolmodells fasst Tabelle 5-15 zusammen. An dieser Stelle soll betont werden, dass diese Beschreibung der ED nicht endgültig ist und eine erweiterte Analyse des Multipolmodells sicherlich zu einer Verbesserung führen wird. Beispielsweise könnte eine detaillierte Untersuchung verschiedener Integrationsmethoden zu einer besseren Datenqualität beitragen, wodurch schließlich ein besseres Modell entsteht. Dennoch sind die bereits erreichten Datenqualitätskriterien in einem angemessenen Bereich, sodass basierend auf diesem Modell eine vorläufige Analyse der Elektronendichte möglich ist.



3.3.8 Multipolverfeinerung von  $(t\text{BuNH})_2\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  (**6**)

Herrn Jochen Jung gelang es erstmals, dieses Molekül zu synthetisieren und geeignete Einkristalle zu züchten. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Strukturen und deren Multipol-Verfeinerung, handelt es sich bei dieser Struktur nicht um eine metallorganische Verbindung, sondern um ein isovalentes Analogon zur Schwefelsäure. Aufgrund seiner hohen Reaktivität war es bisher noch nicht gelungen, einen geeigneten Kristall für eine Ladungsdichteanalyse zu kristallisieren und hochaufgelöste Röntgendaten zu messen. Im Anhang befindet sich das verwendete lokale Koordinatensystem für die Multipol-Verfeinerung. Hierbei ist zu erwähnen, dass das Schwefelatom sich auf einer speziellen Lage befindet, sodass es hier nicht erlaubt ist, alle Multipol-Parameter zu verfeinern. Es liegt hier die Symmetrie einer 2-zähligen Achse zugrunde (Anhang, Tabelle III-39).

Für die Beschreibung der ED mittels des Multipol-Formalismus wurden auch hier alle Parameter schrittweise eingeführt und mittels Kreuzvalidierung getestet. Tabelle 3-18 fasst alle Schritte zur Testung der Strategie zusammen. Hierbei ist der letzte Schritt, welcher eine Modellverbesserung und gleichzeitig zur Konvergenz geführt hat in grün hinterlegt. Auch wurde hier nicht direkt zu Beginn die Hexadekapole verwendet, da meist auch eine Beschreibung bis hin zu den Oktupolen genügt. Deshalb wurden erst ab Schritt 9 die Hexadekapole eingeführt.

Auch bei diesem Datensatz wurde in Schritt 13 eine anharmonische Behandlung einiger Atome getestet. Vor allem am Schwefelatom konnten nach Schritt 12 die typischen Anzeichen eines anharmonischen Schwingungsverhaltens festgestellt werden. Abbildung 3-38 zeigt den Vergleich der Differenzdichte vor (Schritt 12) und nach der anharmonischen Verfeinerung (Schritt 13).

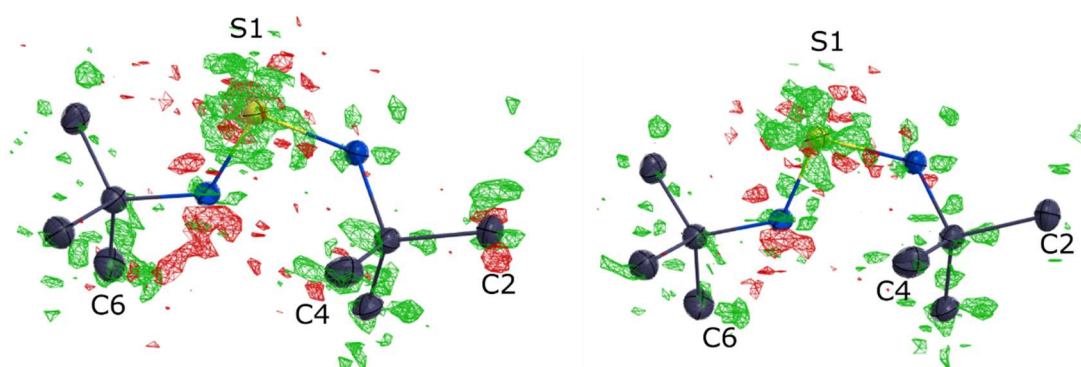


Abbildung 3-38 . Differenzelektronendichte nach Schritt 12 (links) und Schritt 13 (rechts). Positive Dichte ist in grün dargestellt und negative in rot. Das Konturlevel liegt bei  $\pm 0.071 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

Tabelle 3-18 Verfeinerungsstrategie in XD. Abkürzungen: **M**: Monopol; **HM**: Monopol der Wasserstoffatome; **HD**: Dipol der Wasserstoffatome in Bindungsrichtung; **D**: Dipole; **Q**: Quadrupole; **O**: Oktupole; **H**: Hexadecapole, **U2**: Uij, **k**: Kappa, **U3**(Atomname): Gram Charlier 3. Ordnung; **U4**(Atomname): Gram Charlier 4. Ordnung; **nosymm**: keine lokale Symmetrie, **nocon**: keine CHEMCON; **tBu** Kohlenstoffatome in *tert*-Butyl-Gruppe, **d/p**: Daten zu Parameter Verhältnis; **low/MP**: Niedrigwinkeldaten zu Multipolparameter-Verhältnis. Der letzte Verfeinerungsschritt, in dem eine Modellverbesserung und kein Überanpassen<sup>161</sup> vorliegt, ist in grün gekennzeichnet.

Step	Parameter	#p	D2p	R1(F <sup>2</sup> )	Low/MP	GOF
1	Skalierungsfaktor	1	6499	0.0632	None	7.3514
2	D Q O (all) HD	40	162.47	0.0366	42.38	4.0221
3	M HM	46	141.28	0.0357	32.81	3.8038
4	U2	110	59.08	0.0354	32.81	3.6413
5	XYZ	141	46.09	0.033	32.81	3.1936
6	k	146	44.51	0.0328	28.25	3.0943
7	HXYZ	58	17.53	0.0311	None	4.8019
8	Schritt 6	146	44.51	0.0305	28.25	2.6167
9	H	167	38.92	0.0275	22.11	2.3373
10	k'	6	1083.17	0.0271	None	2.2756
11	Schritt 9	167	38.92	0.0269	22.11	2.275
12	sigobs[0]	167	46.97	0.0269	22.8	2.092
13	U3 (C2,C4,C6)S1)	217	36.15	0.026	22.8	1.9751
14	nosymm @N(2)	227	34.56	0.0255	21.41	1.9441
15	2z@S1	231	33.96	0.0252	20.98	1.9178
16	nocon C1/C5	238	32.96	0.0251	19.43	1.9036
17	3z @C1/C5	240	32.68	0.0251	19.07	1.9037
18	3z @C1/C5 C2	244	32.15	0.025	18.4	1.8971
19	nosymm @C2	260	30.17	0.0247	16.14	1.8801
20	nosymm @C1,C5,	292	26.86	0.0244	12.95	1.8524
21	nocon @tBu	417	18.81	0.0234	7.18	1.7368
22	nocon @all	417	17.39	0.0231	5.83	1.7133

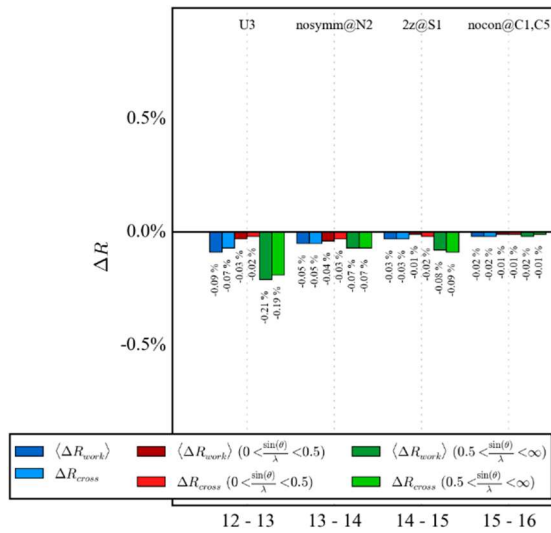


Abbildung 3-39 Rcross-Diagramm der Schritte 12 – 16.

Im finalen Modell wurde diese anharmonische Behandlung der betreffenden Atome angewendet, da sie alle den Kriterien der anharmonischen Verfeinerung genügen (siehe Anhang, Tabelle III-41 & Tabelle III-42). Das resultierende Multipolmodell wies nach Schritt 16 eine strukturlose Differenzelektronendichte auf, sodass es für die topologische Analyse verwendet werden konnte.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die topologische Analyse der experimentell gewonnenen Elektronendichte mithilfe der von R. F. W. BADER entwickelten QTAIM verwendet, um die Bindungssituation der hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen und des Imidoanalogon der Schwefelsäure aufzuklären. Die Elektronendichte wurde unter Verwendung des HANSEN-COPPENS Formalismus für eine Beschreibung mittels eines geeigneten Multipolmodells gegen hochaufgelöste Röntgenbeugungsdaten erhalten. Als stützende Methode wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Neben der Aufklärung der polaren Metall-Kohlenstoff- bzw. Schwefel-Stickstoffbindung, konnten aufgrund der hervorragenden Qualität der Röntgenbeugungsdaten verschiedener Datenverarbeitungsmethoden sowie Modelle zur Beschreibung der ED erprobt werden. Der Fokus dieser Untersuchung lag in der Beschreibung der Wasserstoffschwingung mithilfe unterschiedlicher Methoden.

Zu Beginn konnte am Beispiel der dimeren  $[Al^iBu_3]_2$  (**1**) Verbindung der elektronische Wirkung des Metall-Gegenions auf die entsprechenden Liganden in unterschiedlichen Positionen untersucht werden. Anhand der hohen positiven Ladung der zwei Aluminium(III)atome war der Effekt der Ladungsverschiebung innerhalb der Liganden besonders gut ausgeprägt.

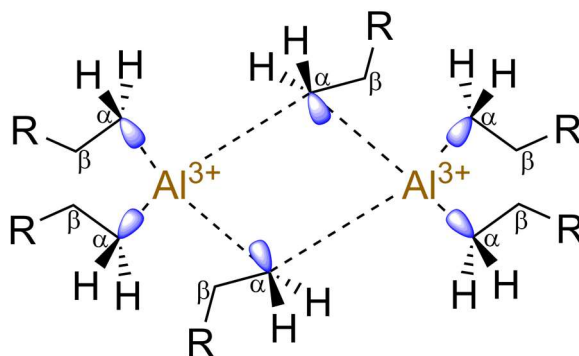


Abbildung 4-1 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in  $[Al^iBu_3]_2$  (**1**). R:  $C_2H_6$ .

Die beobachtete Bindungsverlängerung der  $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung des verbrückenden Alkylrestes konnte auf die Wechselwirkung mit den Aluminium-Gegenionen zurückgeführt werden. Sowohl agostische als auch eine intermolekulare Wechselwirkung benachbarter Moleküle konnte ausgeschlossen werden. Die Elektronendichteanalyse zeigte, dass die Stärke der Coulomb Wechselwirkung zwischen einem Liganden mit einem Metallatom oder einem Liganden mit zwei Metallatomen der ausschlaggebende Effekt für die Bindungsverlängerung ist. Begründet wurde diese mittels der auftretenden Ladung.

Während in der terminalen Position die negative Ladung des Carbanions effektiv ein zweifach positives Aluminiumkation ausgleicht, erfährt das Carbanion der verbrückenden Position effektiv eine positive Gesamtladung von vier. Dieser Ladungsunterschied verursacht, dass innerhalb des Liganden ein Ladungstransfer von  $C_\beta$  auf  $C_\alpha$  erfolgen muss, damit die für die Bindung notwendige ED im freien Elektronenpaar konzentriert ist. Diese Wirkung des Metallkations auf den entsprechenden Liganden ist in Abbildung 4-2 schematisch zusammengefasst.

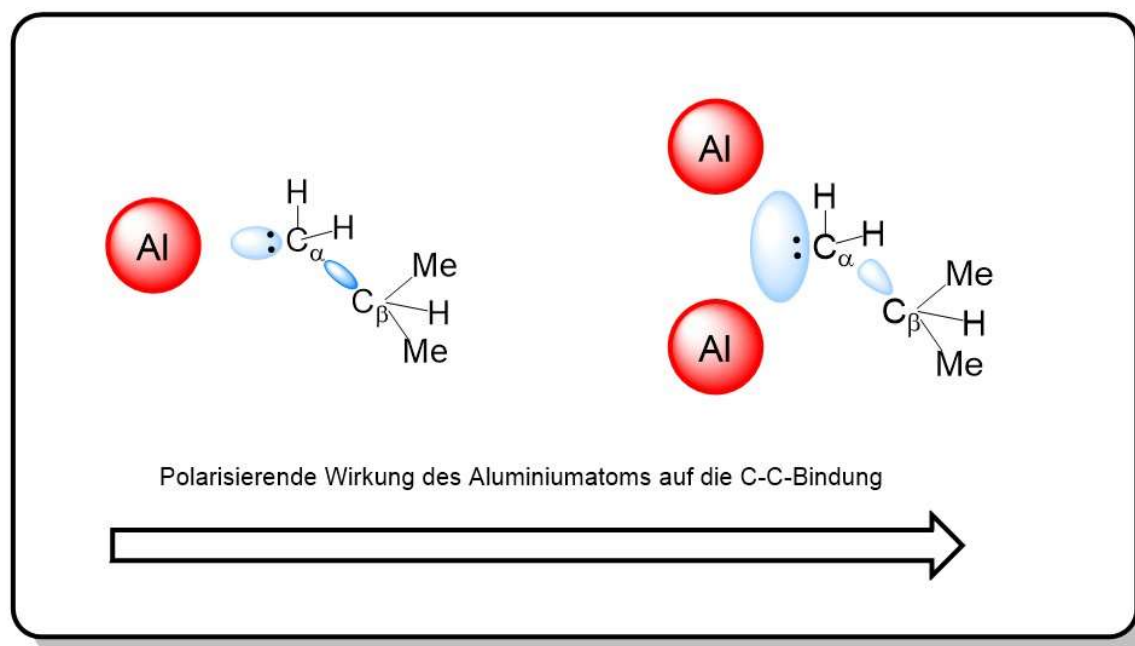


Abbildung 4-2 Schematische Darstellung der Polarisierung in Abhängigkeit des Bindungsmotivs.

Diese Art der Ladungsverschiebung innerhalb der Liganden sollte prinzipiell eine Auswirkung auf jede  $M^{n+}-C^-$ -Bindung haben. Dies eröffnet ein neues Forschungsgebiet für die Bindungstheorie und bietet die Grundlage für weitere Elektronendichteanalysen ähnlichen Systemen.

Aufbauend auf diesen neuen Erkenntnissen war es möglich das Zusammenspiel von Alkyl-Ligand und Donorbase in drei Alkylaluminiumverbindungen verschiedener Aggregation mittels experimenteller Elektronendichteanalyse zu untersuchen, siehe Abbildung 4-3. Unterstützend wurden quantenchemische Berechnungen zum einen für den direkten Vergleich der Ergebnisse und für die EDA-NOCV verwendet.

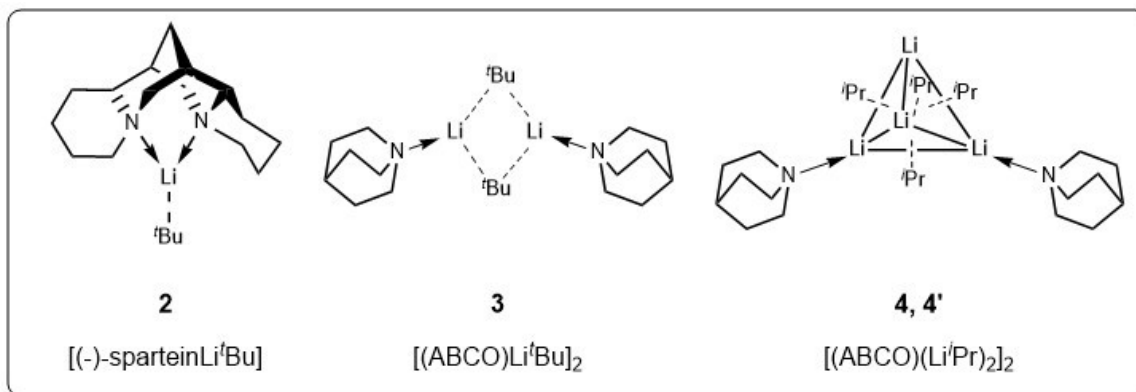


Abbildung 4-3 Schematische Darstellung der drei untersuchten Alkyl-Lithium-Strukturen.

Der Fokus dieser Analyse lag in der Charakterisierung der Li-C/N-Bindung. Hierbei sollte sowohl der Vergleich innerhalb eines Moleküls als auch mit den zwei weiteren erfolgen. Insgesamt konnten drei unterschiedliche Bindungsmotive der Li-C-Bindung festgestellt werden. Dabei handelt es sich bei der monomeren  $[(\text{-})\text{-spartein})\text{Li}^t\text{Bu}]$  (**2**) Spezies um eine  $2z2e$ -Bindung, wie sie in allen Aggregaten der Li-N-Bindung entspricht. Die dimere  $[(\text{ABCO})\text{Li}^t\text{Bu}]_2$  (**3**) Verbindung zeigte eine Schmetterlingskonformation sowie eine  $4z4e$ -Bindung im zentralen  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Ring. Das tetramere Aggregat  $[(\text{ABCO})(\text{Li}^t\text{Pr})_2]_2$  (**4/4'**) wies das typische Bindungsmotiv einer  $4z2e$ -Bindung auf, welches aus bereits bekannten tetrameren oder höher aggregierten Lithiumverbindungen bekannt ist. Abbildung 4-4 fasst die verschiedenen Bindungsmotive zusammen.

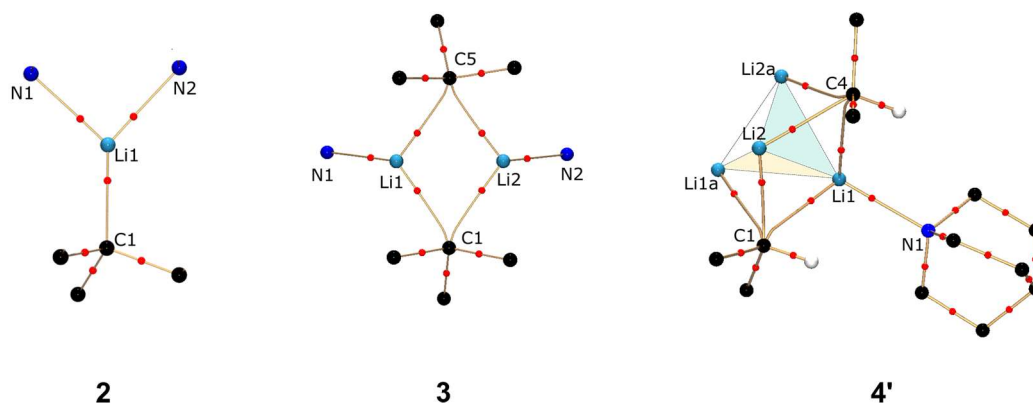


Abbildung 4-4 Molekularer Graph der untersuchten Verbindungen 2-4'. Zur Übersichtlichkeit ist nur die Koordinationsumgebung der Lithiumatome dargestellt. Des Weiteren wurde auf die Darstellung der RCPe und CCPe verzichtet.

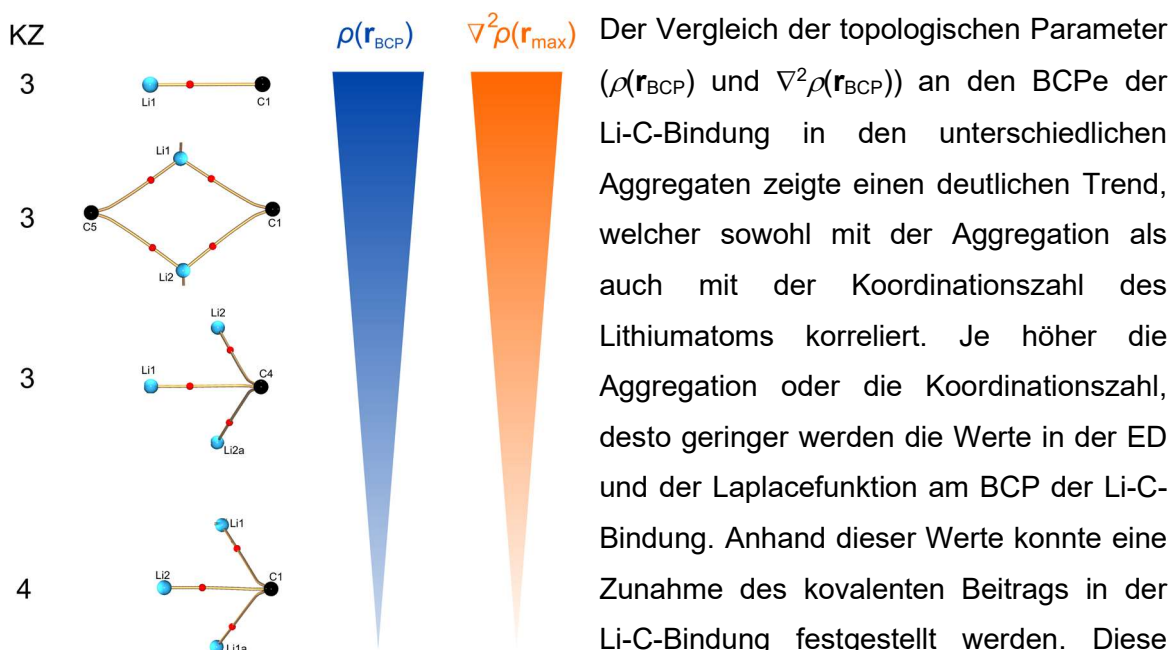


Abbildung 4-5 Trends der topologischen Parameter in den untersuchten Alkyl-Lithiumverbindungen.

Polarisierungsgrad der drei Aggregaten festgehalten werden, siehe Abbildung 4-6: Je höher die Aggregation ist, desto größer ist der kovalente Beitrag in der Li-C-Bindung. Sichtbar wird diese Steigerung durch die Ausdehnung der für die Bindung zur Verfügung stehende ED im Li-C-Bindungsbereich. Der Grad der lokalisierten Ladungsakkumulation, welche mit der Polarisierung in Zusammenhang gesetzt werden kann, nimmt von der monomeren RLi-Spezies zur tetrameren RLi-Spezies ab. Diese Erkenntnisse über die erhöhte Bindungspolarisation in kleinen Aggregaten bestätigen hiermit die bevorzugte Einlagerung von Halogeniden in diese Verbindungen, da die Li-C-Bindung eine vergleichsweise stark polarisierte Bindung aufweist, welche denen einer Halogenidbindung ähnlich ist.

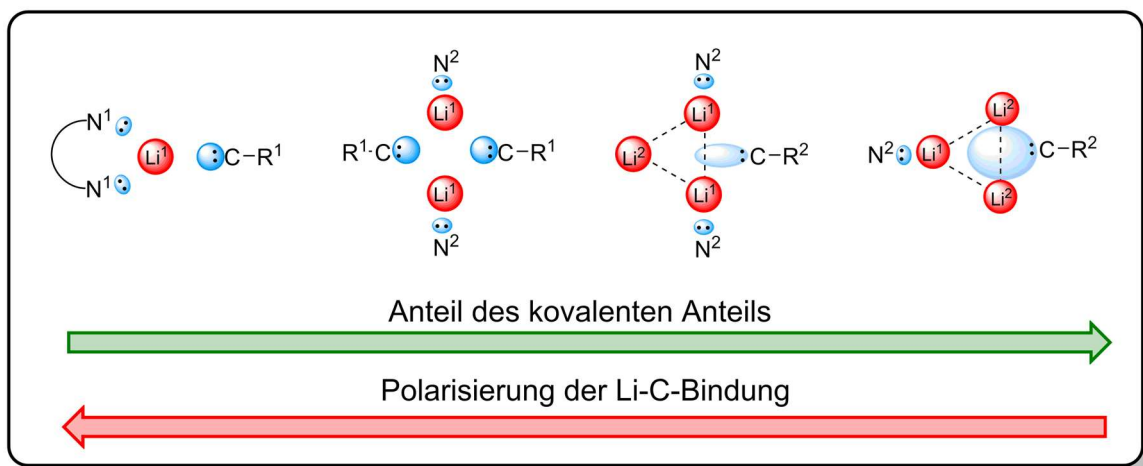


Abbildung 4-6 Schematische Darstellung der Bindungssituation und des Trends innerhalb der untersuchten RLi-Verbindungen.

Der Erhalt dieser Erkenntnisse regte eine weiterführende Untersuchung eines durch andere Substituenten gebundenes Carbanion an. Als Ausgangsstruktur wurde hier für eine Organo(silyl)lithiumverbindung herangezogen. Dabei wird das Carbanion von zwei Silyl-Resten und einem Phenyl-Rest gebunden.

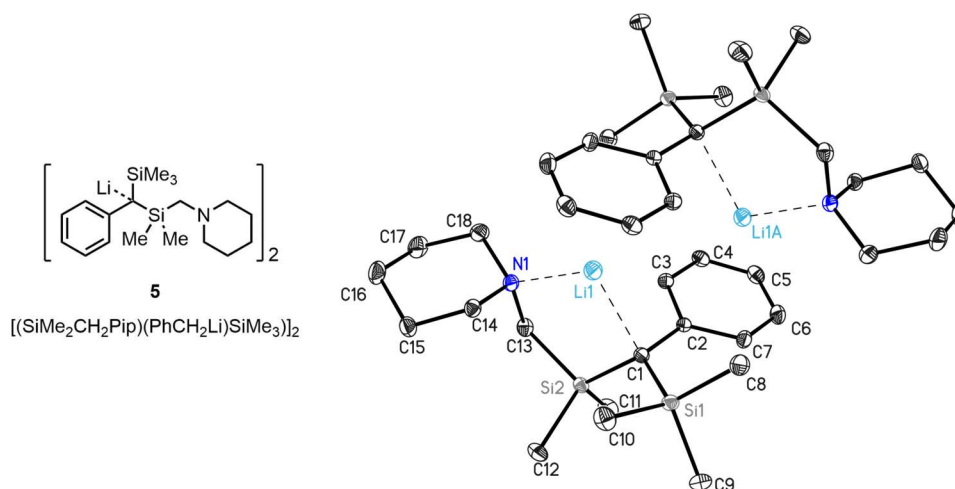


Abbildung 4-7 Lewis-Formel von Verbindung **5** und die Molekülstruktur im Festkörper. Die anisotropen Schwingungsellipsoide zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ziel dieser Untersuchung war die Ladungsverteilung des Carbanions und der gebundenen Substituenten zu untersuchen und diese Ergebnisse mit denen aus den Alkylolithiumverbindungen zu vergleichen. 2008 wurde bereits eine ähnliche Struktur von STROHMANN et al. mittels experimenteller Elektronendichteanalyse untersucht, allerdings konnte im Bereich des Carbanions kein freies VSCC aufgelöst werden. Wegen dieser Schwierigkeiten wurde versucht einen besonders präzisen und mit einer ausgesprochen hohen Qualität einen hochaufgelösten Röntgenstrukturdatensatz aufzunehmen. Deshalb



wurden insgesamt 3 Datensätze dieser Verbindung aufgenommen, von denen in dieser Arbeit insgesamt zwei Datensätze bearbeitet und verglichen wurden. Die Schwierigkeit lag insbesondere in der vollständigen Datensammlung der Niedrigwinkeldaten, welche die wichtigen Informationen für die Beschreibung des Bindungsbereichs beinhalten. Obwohl der Fokus dieser Doktorarbeit auf der Untersuchung der Metall-Kohlenstoff-Bindungen lag und aufgrund von Zeitmangel keine finale Datenvalidierung aller Datensätze abgeschlossen werden konnte, war basierend auf den ausgewerteten Daten eine vorläufige Elektronendichteanalyse möglich. Neben einer vollständigen Strukturbeschreibung konnte das vorhandene freie Elektronenpaar am Carbanion aufgelöst werden. Verglichen mit denen aus der zuvor erhaltenen Analyse wurde direkt ein Unterschied sichtbar. Die Form und Ausprägung des aufgelösten VSCCs liegt signifikant unter denen der untersuchten Alkyl-Lithiumverbindungen, siehe Abbildung 4-8.

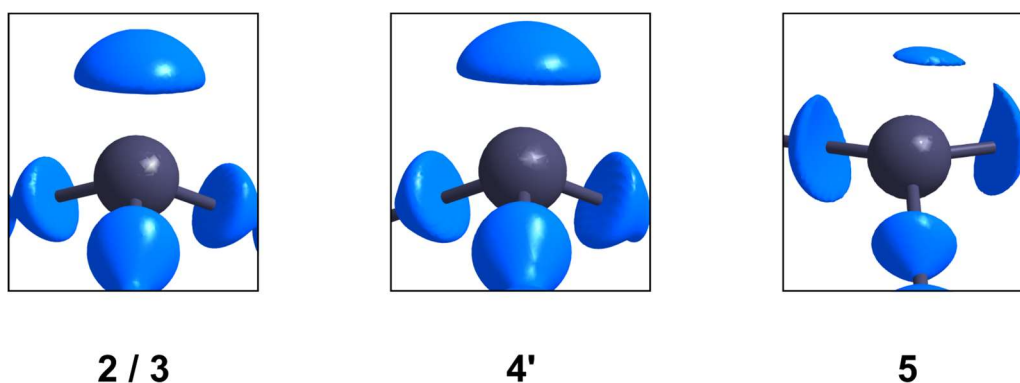


Abbildung 4-8 Laplacefunktion am Isowert von  $-13 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  drei Carbanionen. **2/3**: Carbanion in einem <sup>t</sup>Bu-Rest, **4'**: Carbanion im <sup>i</sup>Pr-Rest, **5**: Carbanion gebunden von einem Phenylrest und zwei Silyl-Resten.

Dieser vorläufige Befund deutet bereits auf einen Ladungstransfer hin, welcher durch die Substituenten induziert ist. Eine vollständige Untersuchung des Effekts auf die Ladungsverschiebung konnte aus zeitlichen Gründen nicht gemacht werden. Dennoch bieten diese Ergebnisse einen neuen Ausgangspunkt für weitere Projekte, damit die Bindungssituation in hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen umfassend beschrieben werden kann. Trotz der vielfältigen Anwendung dieser Verbindungen sind die endgültige Bindungssituation dieser Verbindungen bis heute unter ständiger Diskussion. Teile dieser Arbeiten bieten hiermit einen weiteren Baustein für das Verständnis der Li-C-Bindung in Alkyl-Lithiumverbindungen. Ein nächster Schritt könnte in der Untersuchung anderer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen liegen.

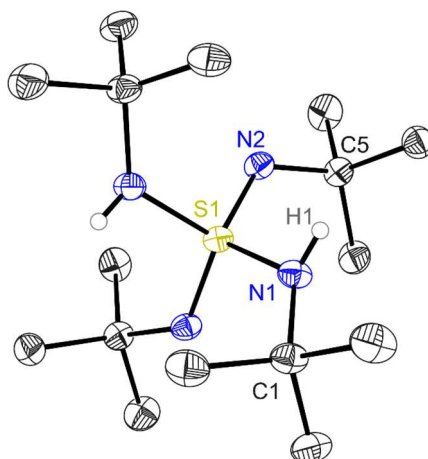


Abbildung 4-9 Molekülstruktur im Festkörper von **6**. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Methylwasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Als zweites Projekt konnte erfolgreich das Imido-Analogon der Schwefelsäure  $(t\text{BuNH})_2\text{S}(N^t\text{Bu})_2$  (**6**) vollständig mittels des hochaufgelösten Röntgenstrukturbewegungsexperimentes analysiert werden, siehe Abbildung 4-9. Die Besonderheit dieser Struktur liegt in den zwei nicht identischen S-N-Bindungen. So ist das Schwefelatom durch zwei (H) $N^t\text{Bu}$ -Amido-Resten und zwei  $N^t\text{Bu}$ -Imido-Resten gebunden. Mithin bot diese Verbindung die Chance die unterschiedlichen S-N-Bindungen innerhalb eines Moleküls zu untersuchen.

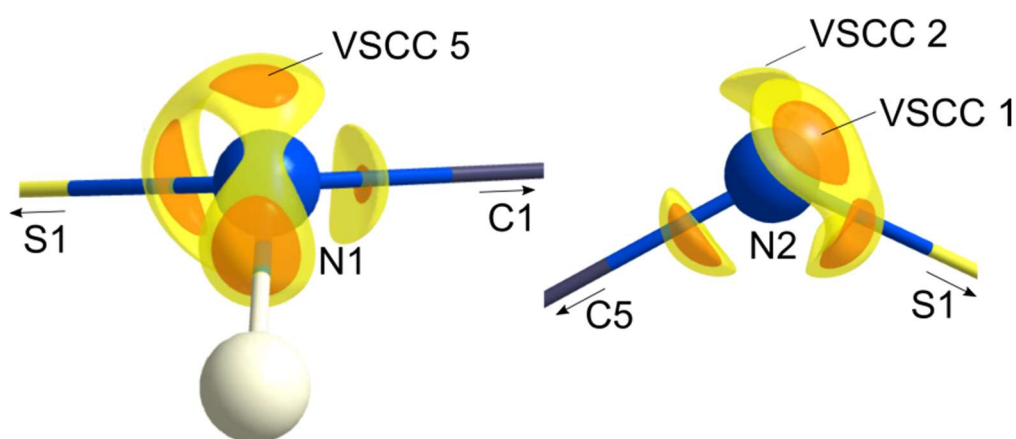


Abbildung 4-10 Laplacefunktion am Isowert  $-52 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  (orange) und  $-35 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  (gelb) um N1 und N2 in Verbindung **6**.

Anhand der Auswertung der topologischen Analyse konnte festgestellt werden, dass die Laplacefunktion an den Stickstoffatomen nicht symmetrisch verteilt ist, siehe Abbildung 4-10. Sie weist für beide Stickstoffatome eine Verschiebung in Richtung des

Schwefelatoms auf. Dieser Verzerrung der ED konnten die Analyse der Strukturparameter nicht widerspiegeln, sodass dies ein eindeutiger Hinweis auf die Flexibilität der ED sowohl des zentralen Schwefelatoms als auch der gebundenen Stickstoffatome ist. Die stark polarisierten S-N-Bindungen bieten den Vorteil, dass die gesamte  $SN_4$ -Einheit sich unterschiedlichen elektronischen Anforderungen anpassen kann. Diese Art der Flexibilität gegenüber elektronischen Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metall deuten auf ein vielversprechendes System für die Bildung von Einzelmolekülmagneten hin.

Abschließend kann festgehalten werden, dass es sich in hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen und hierbei im Speziellen bei lithium- und aluminiumorganischen Verbindungen um eine polare Metall-Kohlenstoff-Bindung handelt. Trotz überwiegend ionischen Anteil enthalten alle diese Bindungen in unterschiedlichem Ausmaß einen kovalenten Beitrag, welcher sowohl in der gerichteten Al-C-Bindung der verbrückenden Einheit als auch im tetrameren RLi-Aggregat durch erhöhte ED im Bindungsbereich ausgeprägt ist. Diese neuen Erkenntnisse konnten in der Studie der RLi-Verbindungen mithilfe der Methode der Energiezerlegungsanalyse bestätigt werden. So kann hier ein signifikant höherer orbitaler Bindungsbeitrag im tetrameren Aggregat im Vergleich zum monomeren gefunden werden. Diese neuen Erkenntnisse helfen nun für weitere Anwendungen in der Synthese und bieten eine Grundlage für weiterführende Studien solcher Verbindungen. Mithilfe der experimentellen Elektronendichteanalyse konnten zwei unterschiedliche S-N-Bindungen innerhalb eines Moleküls charakterisiert werden. Die hier gewonnenen Informationen über die Flexibilität der  $SN_4$ -Einheit zeigen die Besonderheit dieses Liganden und bieten neue Ansätze in der Ligandsynthese und Metallkoordination.

## 5 Kristallographische Kooperationen

---

Luft- und wasserempfindliche Kristalle wurden im Argon-Gegenstrom aus dem Schlenkkolben mit einem Spatellöffel, der leicht mit perfluoriertem Polyetheröl benetzt war, entnommen. Andernfalls konnten die Kristalle direkt aus dem Glasgefäß entnommen werden. Bei temperaturempfindlichen Kristallen wurde zusätzlich die XTEMP2<sup>184</sup> zur Hilfe genommen. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurde jeweils ein geeigneter Einkristall ausgewählt. Kriterien bei der Kristallauswahl waren klar definierte Kanten, eine passende Größe von etwa 0,2 mm Kantenlänge sowie eine gleichmäßige Reflexion des polarisierten Lichts. Eine nicht gleichmäßige Reflexion ließ auf Lufteinschlüsse, Risse oder Kristallverwachsungen schließen. Anschließend wurde der geeignete Kristall auf einem Glasfaden oder einen MiTeGen Microloop positioniert und mit einer dünnen Ölschicht auf dem Goniometerkopf platziert, während der Kristall von einem Stickstoffstrom von ca. 100 K umschlossen war. Diese Art der Applikation hatte den Vorteil, dass der Kristall durch die Temperatur im ausgehärteten Öl fixiert war und anschließend mithilfe einer Videokamera zentriert werden konnte. Die anschließende Datenaufnahme wurde an einem Diffraktometer mit D8 Dreikreis-Goniometer System von Bruker ausgestattet und mit einem Smart APEX II CCD Detektor durchgeführt. Als Quelle für die Röntgenstrahlen diente eine Incotec microfocus source ( $I_{\mu S}$ ) mit einer Silber- oder Molybdänanode (0.56 Å bzw. 0.71 Å). Für sehr schwach streuende oder besonders kleine Kristalle wurde meist die SRA TXS Drehanode von der Firma Bruker mit Molybdän als Anodenmaterial und einem APEX II CCD Detektor verwendet.

Nach der Datenaufnahme wurden anschließend mittels des Softwareprogrammes APEX II/APEXIII<sup>200</sup> (Firma Bruker) die Daten verarbeitet. Dies schließt die Bestimmung der Zellparameter und die Integration der gemessenen Reflexintensitäten ein. Die Skalierung und empirische Adsorptionskorrektur der Daten wurden mittels des Programmes SADABS<sup>186</sup> durchgeführt. Falls eine Kontamination durch  $3\lambda$  bestand, konnte auch diese Korrektur<sup>201</sup> mittels des Programmes SADABS bearbeitet werden. Im nächsten Schritt konnten mittels der systematischen Auslöschungen unter Verwendung des Programmes XPREP die Raumgruppe bestimmt werden. Die abschließende Strukturlösung wurde mithilfe des Programmes SHELXT<sup>187</sup> durchgeführt. Zur Verfeinerung der Struktur wurde SHELXL<sup>167</sup> in der GUI SHELXLE<sup>188,202</sup> genutzt. Nach Erhalten des richtigen Modells wurden mittels des Programms CHECKCIF<sup>153</sup> die Daten nochmals überprüft.

## 5.1 Kristallstrukturen in Kooperation mit Yu-Feng Liang (Arbeitskreis Ackermann)

Yu-Feng Liang, Valentin Müller, Weiping Liu, Annika Münch, Dietmar Stalke, Lutz Ackermann „Methylenecyclopropane Annulation by Manganese(I)-Catalyzed Stereoselective C-H/C-C Activation” *Angew. Chem.* 2017, 129, 9543-9547; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9415-9419.

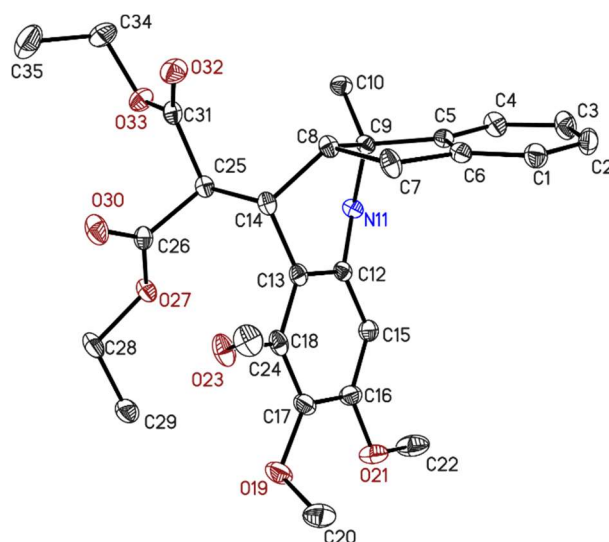


Abbildung 5-1 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_LJF. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_LJF	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.314
CCDC Nr..	1540611	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.095
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>7</sub>	F(000)	1032
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	483.54	$\theta$ -Bereich [°]	26.395
Messtemperatur [K]	100	Gesammelte Reflexe	83421
Wellenlänge [Å]	0.71073	Unabhängige Reflexe	5003
Kristallsystem	Monoklin	$R_{\text{int}}$	0.0310
Raumgruppe	$P2_1/n$	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$	100.0
		[%]	
	a= 13.675(3)		
Zellparameter [Å, °]	b= 8.049(2) $\beta$ = 104.50(3)	Data/ rest./ para.	5003/0/326
	c= 22.942(3)	GoF	1.026
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2444.8(9)	$R_1$	0.0325
Z	4	wR2 (alle Daten)	0.0848
Kristallgröße [mm]	0.237 x 0.052 x 0.112	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ] [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.310
			/ -0.194

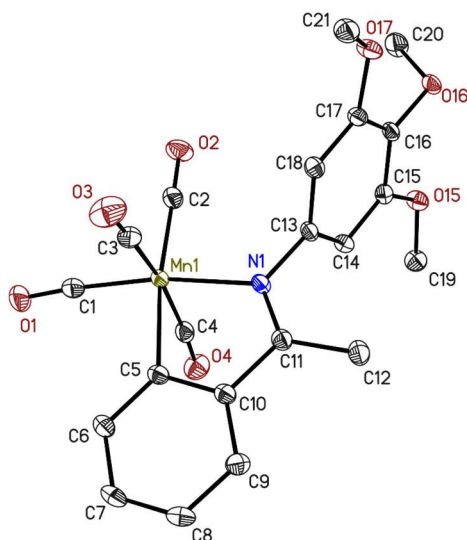


Abbildung 5-2 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_LJF\_3\_120. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_LJF_3_120	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.461
CCDC Nr..	1540612	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.686
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> MnNO <sub>7</sub>	F(000)	464
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	451.30	$\theta$ -Bereich [°]	26.022
Messtemperatur [K]	100	Gesammelte Reflexe	55752
Wellenlänge [Å]	0.71073	Unabhängige Reflexe	4034
Kristallsystem	Triklin	$R_{\text{int}}$	0.0290
Raumgruppe	<i>P</i> -1	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
Zellparameter [Å, °]	a = 8.365(2) $\alpha$ = 118.10(3) b = 12.045(3) $\beta$ = 104.50(3) c = 12.063(3) $\gamma$ = 103.17(3)	Data/ rest./ para.	4034/0/275
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1025.8(5)	GOF	1.058
Z	2	$R_1$	0.0227
Kristallgröße [mm]	0.291 x 0.130 x 0.074	wR2 (alle Daten)	0.0593
		$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.321 / -0.264

Yu-Feng Liang, Ralf Steinbock, Annika Münch, Dietmar Stalke, Lutz Ackermann  
 „Manganese-Catalyzed Carbonylative Annulations for Redox-Neutral Late-Stage  
 Diversification“ *Angew. Chem.* 2018, 130, 5482-5486; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57,  
 5384-5388.

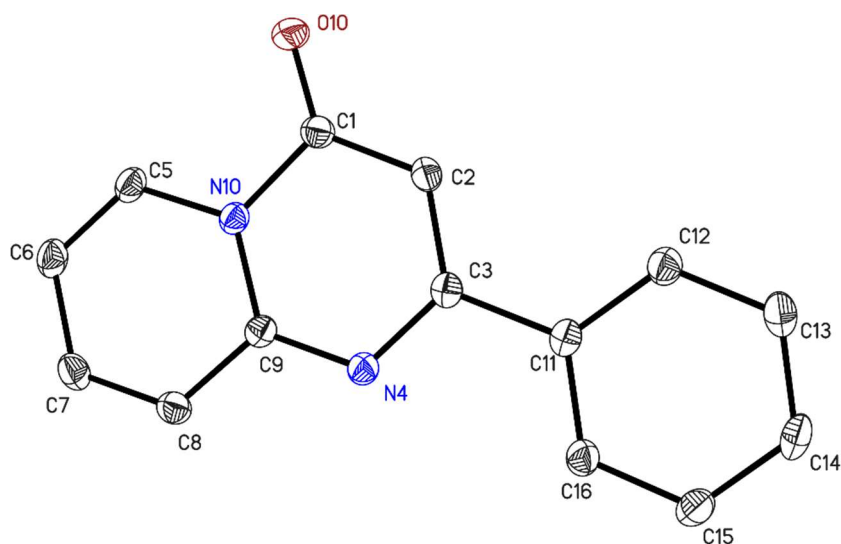


Abbildung 5-3 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_LYF\_3\_42. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_LYF_3_42	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.435
CCDC Nr..	1586715		
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.093
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	222.24	F(000)	232
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ -Bereich [°]	26.729
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	22841
Kristallsystem	Triklin	Unabhängige Reflexe	2186
Raumgruppe	P-1	$R_{\text{int}}$	0.0283
Zellparameter [Å, °]	a = 6.840(2) $\alpha$ = 88.10(3)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
	b = 7.352(2) $\beta$ = 82.29(2)	Data/ rest./ para.	2186/0/154
	c = 10.756(3) $\gamma$ = 73.59(2)	GOF	1.039
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	514.2(3)	$R_1$	0.0342
Z	2	wR2 (alle Daten)	0.1053
Kristallgröße [mm]	0.432 x 0.167 x 0.095	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.241 / -0.218

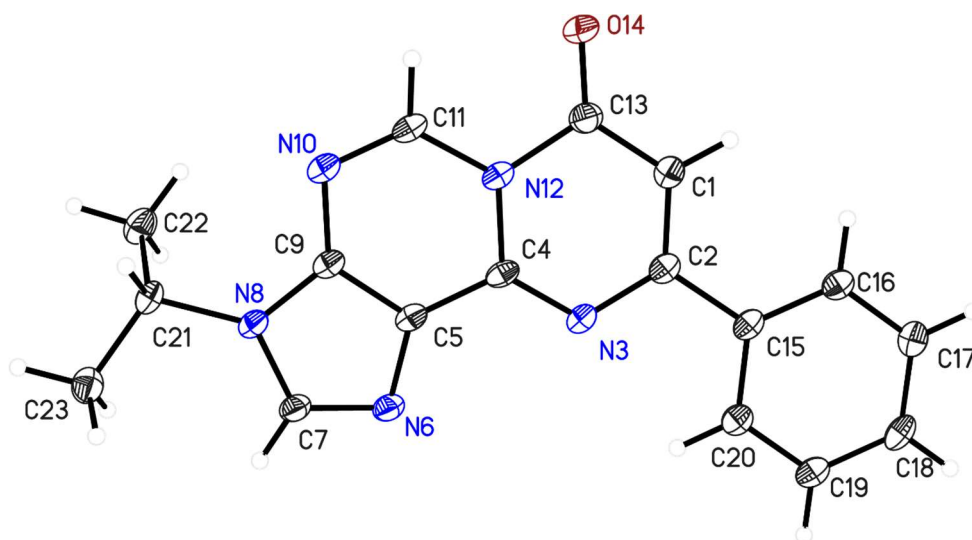


Abbildung 5-4 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_LJF\_4\_71. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_YFL_4_71	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.412
CCDC Nr..	1586714	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.093
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O	F(000)	320
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	305.34	$\theta$ -Bereich [°]	25.367
Messtemperatur [K]	100	Gesammelte Reflexe	36848
Wellenlänge [Å]	0.71073	Unabhängige Reflexe	2631
Kristallsystem	Triklin	$R_{\text{int}}$	0.0300
Raumgruppe	P-1	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
Zellparameter [Å, °]	a = 7.895(2) $\alpha$ = 102.28(3)	Data/ rest./ para.	2631/0/210
	b = 8.209(2) $\beta$ = 92.37(2)	GOF	1.060
	c = 11.351(3) $\gamma$ = 90.19(2)	$R_1$	0.0321
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	718.2(3)	wR2 (alle Daten)	0.0848
Z	2	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.179
Kristallgröße [mm]	0.155 x 0.113 x 0.054		/ -0.260



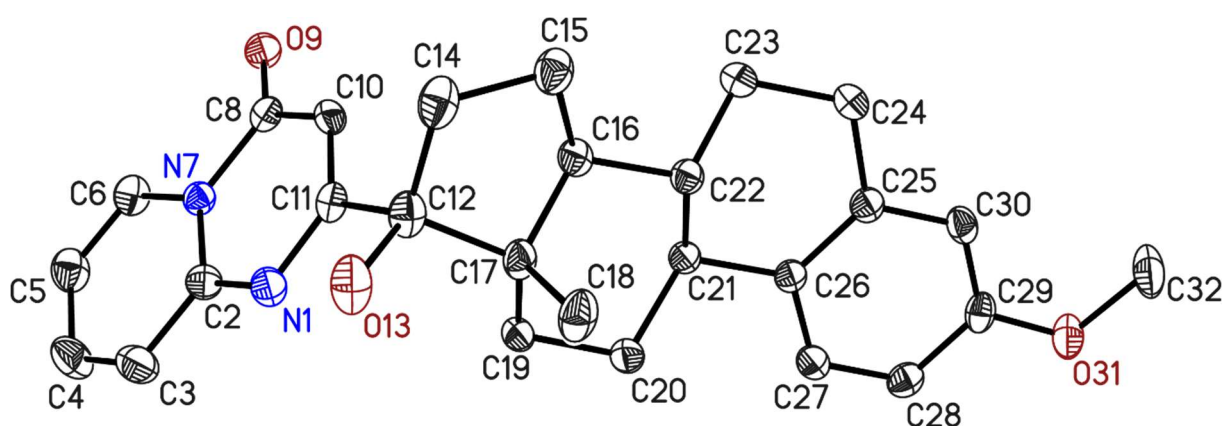


Abbildung 5-5 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_LYF\_4\_146. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_LYF_4_146	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.286
CCDC Nr..	1586951		
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.084
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	420.53	F(000)	920
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ -Bereich [°]	26.0197
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	25216
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	4395
Raumgruppe	C2	$R_{\text{int}}$	0.0461
Zellparameter [Å, °]	a = 17.013(3)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
	b = 8.167(2) $\beta$ = 108.32(3)	Data/ rest./ para.	4395/1/295
	c = 16.864(3)	GOF	1.061
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2224.3(3)	$R_1$	0.0343
Z	4	wR2 (alle Daten)	0.0812
Kristallgröße [mm]	0.264 x 0.098 x 0.096	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.226 / -0.173

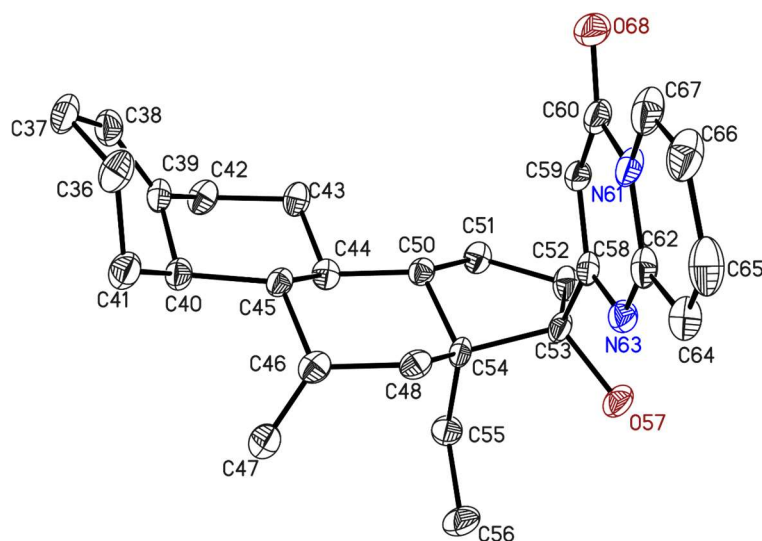


Abbildung 5-6 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_LYF\_114. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Diese Verbindung kristallisiert als nicht-merohedrischer Zwilling mit dem zugehörigen Gesetz  $-0.031, -0.002, 0.969, 0.013, -1, 0.001, 1.030, 0.003, 0.031$ . Der Beitrag der kleinen Komponente wurde zu dem Wert  $0.1922(14)$ . Das Fehlgeordnete Chloroform-Molekül wurde auf drei Positionen fehlgeordnet unter zu Hilfenahme von Restraints und Constraints. Die Besetzung der Positionen wurden näherungsweise zu  $0.77(2), 0.11(7)$  und  $0.10(8)$  verfeinert und im Abschluss auf die Werte  $0.77, 0.12$  und  $0.11$  festgesetzt.

Strukturcode	AM_LYF_114	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.286
CCDC Nr..	1587175		
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.084
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	420.53	F(000)	920
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ -Bereich [°]	26.0197
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	25216
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	4395
Raumgruppe	C2	$R_{\text{int}}$	0.0461
Zellparameter [Å, °]	a = 17.013(3)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
	b = 8.167(2) $\beta$ = 108.32(3)	Data/ rest./ para.	4395/1/295
	c = 16.864(3)	GOF	1.061
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2224.3(3)	$R_1$	0.0343
Z	4	wR2 (alle Daten)	0.0812
Kristallgröße [mm]	0.264 x 0.098 x 0.096	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.173

## 5.2 Kristallstrukturen in Kooperation Soumen Sinhababu (Arbeitsgruppe Roesky)

Mujahuddin M. Siddiqui, Soumen Sinhababu, Sayan Dutta, Subrata Kundu, Paul Niklas Ruth, Annika Münch, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, Debasis Koley, Herbert W. Roesky „Silanylidene and Germanylidene Anions: Valence Isoelectronic Species to the Well-studied Phosphinidene“ *Angew. Chem.* 2018, 130, 11950-11954; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 11776-11780.

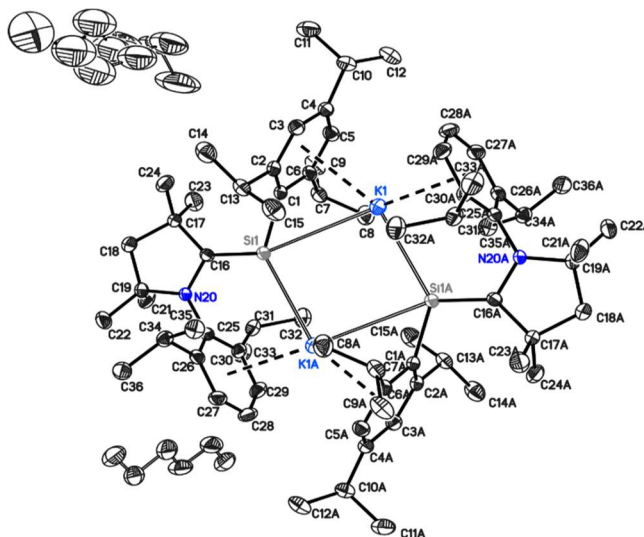


Abbildung 5-7 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SS\_SiK. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SS_SiK	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.058
CCDC Nr..	1843189		
Summenformel	C <sub>70</sub> H <sub>108</sub> Si <sub>2</sub> K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.197
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	420.53	F(000)	2632
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ -Bereich [°]	25.363
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	118752
Kristallsystem	Tetragonal	Unabhängige Reflexe	6897
Raumgruppe	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	$R_{\text{int}}$	0.0917
Zellparameter [Å, °]	a = 25.949(3) c = 11.167(2)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
		Data/ rest./ para.	6897/474/514
		GOF	1.033
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7519(3)	$R_1$	0.0433
Z	4	$wR_2$ (alle Daten)	0.1257
Kristallgröße [mm]	0.214 x 0.148 x 0.122	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.312

Treatment of Silylene-Phosphinidene with Chalcogens Resulted Exclusively in the Formation of Silicon Bonded Chalcogens Soumen Sinhababu,<sup>[a]</sup> Subrata Kundu,<sup>[a]</sup> Samir Kumar Sarkar,<sup>[a]</sup> Annika Münch,<sup>[a]</sup> Regine Herbst-Irmer,<sup>[a]</sup> Dietmar Stalke,<sup>\*,[a]</sup> and Herbert W. Roesky<sup>\*,[a]</sup>.

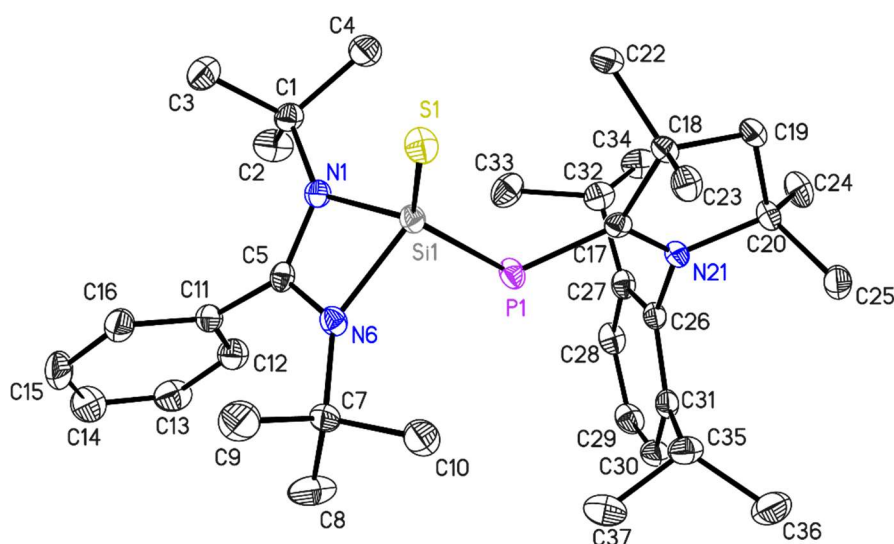


Abbildung 5-8 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SS\_SiS. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SS_SiS	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.110
CCDC Nr..	1891853		
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>54</sub> N <sub>3</sub> PSSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.192
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	607.93	F(000)	1320
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ Bereich [°]	27.502
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	54419
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	8340
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0627
Zellparameter [Å, °]	a = 13.870(3)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	99.9
	b = 10.073(2) $\beta$ = 101.65(2)	Data/ rest./ para.	8340/0/384
	c = 26.585(3)	GOF	1.014
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3637.7(12)	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0387
Z	4	w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0973
Kristallgröße [mm]	0.111 x 0.248 x 0.271	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.324
			/ -0.251

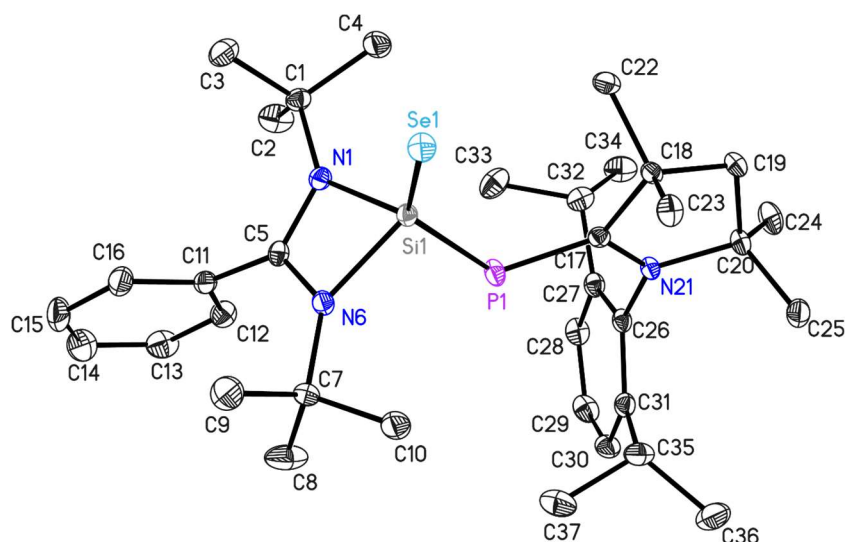


Abbildung 5-9 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SS\_SiSe. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	SS_SiSe	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.192
CCDC Nr..	1891854		
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>54</sub> N <sub>3</sub> PSeSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.132
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	654.83	F(000)	1392
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ Bereich [°]	28.342
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	125128
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	9105
Raumgruppe	P21/c	R <sub>int</sub>	0.0424
Zellparameter [Å, °]	a = 13.903(3)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
	b = 10.077(2) $\beta$ = 102.18(3)	Data/ rest./ para.	9105/0/384
	c = 26.651(3)	GOF	1.028
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3649.8(11)	R <sub>1</sub>	0.0252
Z	4	wR <sub>2</sub>	0.0640
Kristallgröße [mm]	0.351 x 0.257 x 0.145	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.406
			/ -0.182

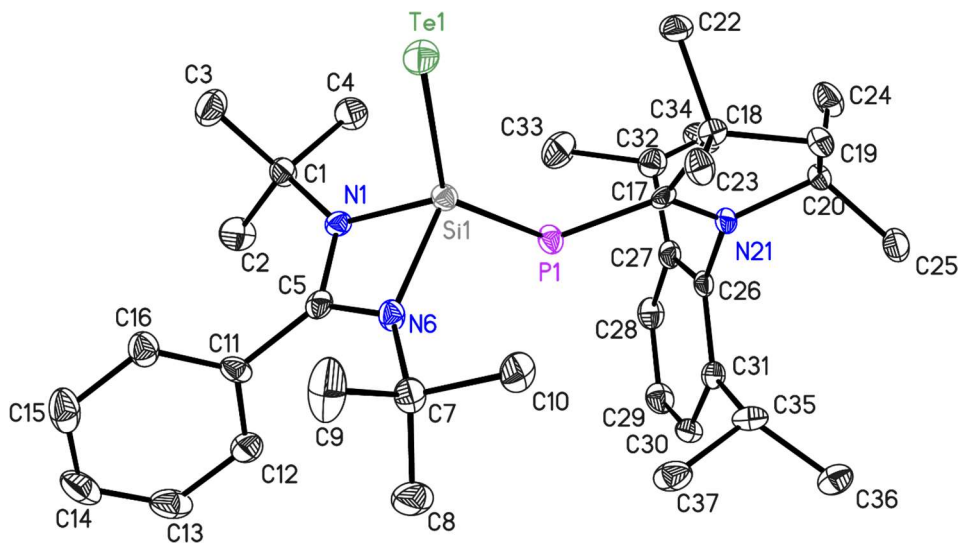


Abbildung 5-10 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SS\_SiTe. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Diese Verbindung kristallisiert als pseudo-merohedrischer Zwilling mit dem Gesetz  $1\ 0\ 1\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1$ . Die zweite Komponente wird zu einem Wert von 0.5086(4) verfeinert.

Strukturcode	SS_SiTe	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.268
CCDC Nr..	1891855		
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>54</sub> N <sub>3</sub> PSiTe	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.909
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	703.47	F(000)	2928
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ -Bereich [°]	25.324
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	120742
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	13421
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0522
Zellparameter [Å, °]	$a = 35.937(3)$	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0
	$b = 9.237(2)$ $\gamma = 102.18(3)$	Data/ rest./ para.	13421/0/768
	$c = 23.498(3)$	GOF	1.060
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	73718(2)	$R_1$	0.0259
Z	8	$wR_2$ (alle Daten)	0.0500
Kristallgröße [mm]	0.254 x 0.119 x 0.082	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.570
			/ -0.559

### 5.3 Kristallstrukturen in Kooperation mit Nazish Mohd (Arbeitsgruppe Roesky)

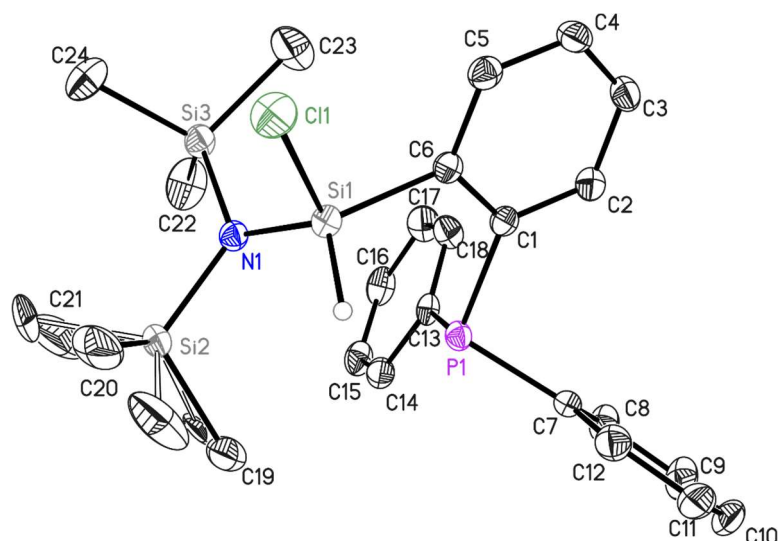


Abbildung 5-11 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NS\_86. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NS_86	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.219
CCDC Nr..			
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> CINPSi <sub>3</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.352
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	486.20	F(000)	1032
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.325/26.387
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	25332
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	5430
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	$R_{\text{int}}$	0.0351
Zellparameter [Å]	a = 16.755(3) b = 11.544(2) c = 14.928(3)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$ [%]	100
	$\beta = 113.45(2)$	Data/ rest./ para.	5430/69/306
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2648.9(9)	GOF	1.061
Z	4	$R_1$	0.0338
Kristallgröße [mm]	0.342 x 0.229 x 0.189	$wR_2$ (alle Daten)	0.0851
		$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.378 / -0.235

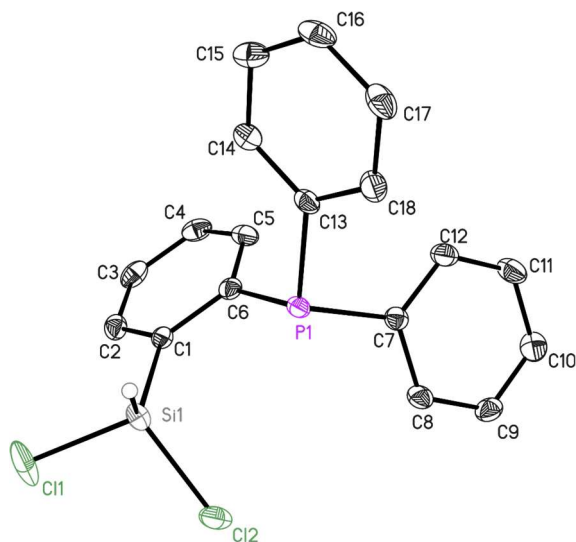


Abbildung 5-12 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_84. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_84	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.425
CCDC Nr..			
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> PSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.545
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	361.26	F(000)	1488
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.641/26.814
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	10894
Kristallsystem	Orthorhombisch	Unabhängige Reflexe	3559
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	$R_{\text{int}}$	0.0397
	a = 7.293(2)	Data/ rest./ para.	99.9
	b = 18.602(2)	GOF	1.096
	c = 24.823(3)	$R_1$	0.0515
Volume. [Å <sup>3</sup> ]	3367.6(11)	wR2 (alle Daten)	0.1277
Z	8	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.590/ -0.591
Kristallgröße [mm]	0.252 x 0.238 x 0.160		



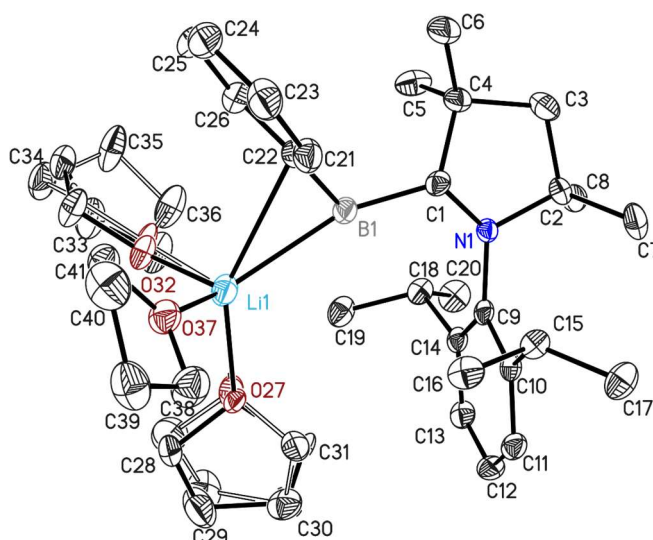


Abbildung 5-13 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_28. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_28	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.082
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>62</sub> BLiNO <sub>3</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.065
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	599.51	F(000)	1319.5
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.63 / 25.34
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	44865
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	6731
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	R <sub>int</sub>	0.0411
Zellparameter [Å, °]	a = 11.798(2)	Data/ rest./ para.	6731/466/505
	b = 17.298(3) $\beta$ = 105.91(2)	GOF	1.036
	c = 18.751(3)	R <sub>1</sub>	0.0415
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3680(1)(11)	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1010
Z	4	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.260 / -0.190
Kristallgröße [mm]	0.237 x 0.210 x 0.118		

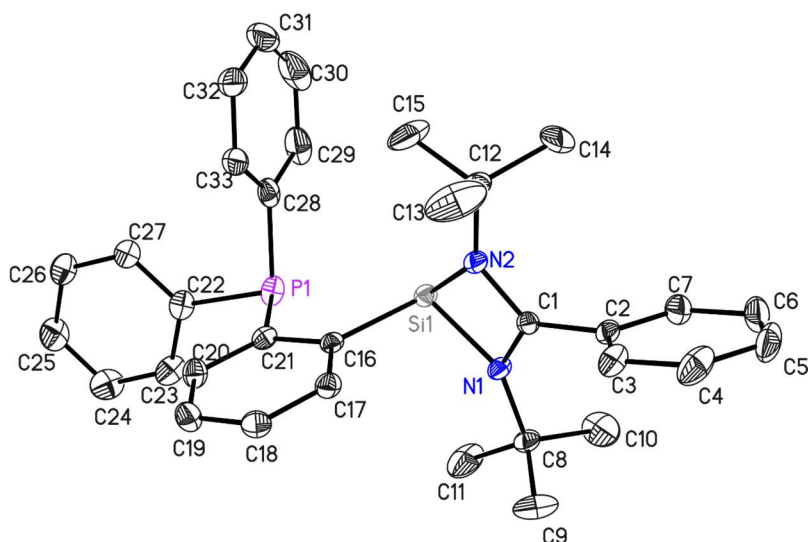


Abbildung 5-14 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_108. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_108	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.147	
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> PSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.087	
Molare Masse [gmol <sup>-1</sup> ]	520.70	F(000)	2224	
Messtemperatur [K]	100	$\theta$ Bereich [°]	1.61/20.89	
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	107510	
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	6435	
Raumgruppe	C2/c	$R_{\text{int}}$	0.0418	
Zellparameter [Å, °]	a = 15.895(2)	Vollständigkeit bis $\theta_{\text{max}}$	100	
	b = 12.894(2)	[%]		
	c = 29.686(3)	Data/ rest./ para.	6435/0/341	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6029.6(14)	$\beta$ = 97.68(3)	GOF	1.066
Z	8		$R_1$	0.0407
Kristallgröße [mm]	0.635 x 0.404 x 0.292		wR2 (alle Daten)	0.1074
		$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.402
				/ -0.336

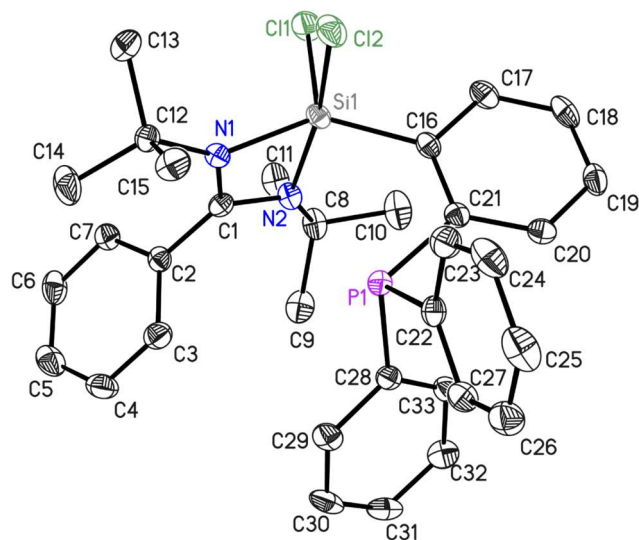


Abbildung 5-15 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_113. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_113	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.275
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> PSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.327
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	591.60	F(000)	1248
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.540 / 25.388
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	50154
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	5663
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0968
Zellparameter [Å, °]	a = 8.783(2)	Data/ rest./ para.	5663 / 0 / 358
	b = 19.561(3) $\beta$ = 93.51(3)	GOF	1.049
	c = 17.975(3)	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0462
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3082.4(10)	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1174
Z	4	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.549 / -0.370
Kristallgröße [mm]	0.100 x 0.100 x 0.100		

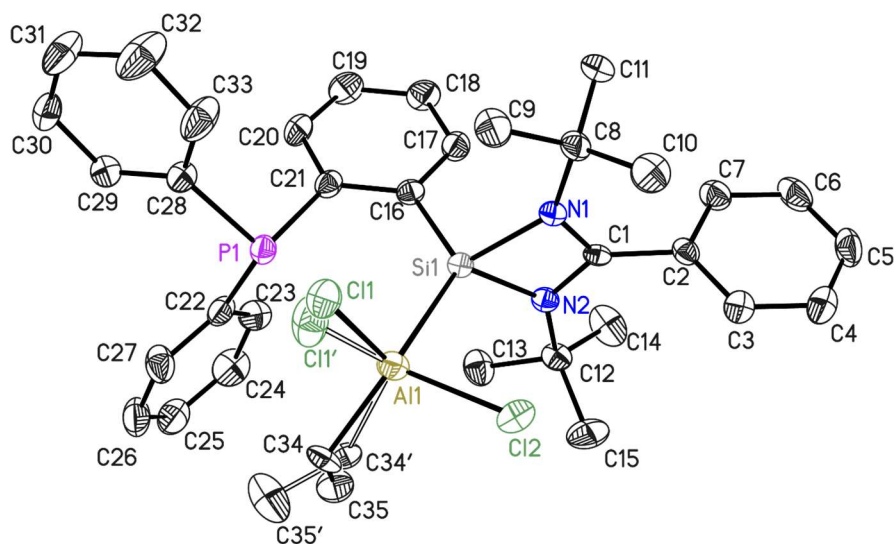


Abbildung 5-16 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_129. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_129	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.245
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>42</sub> AlCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> PSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.321
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	647.64	F(000)	1368
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.503 / 25.385
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	31197
Kristallsystem	Orthorhombisch	Unabhängige Reflexe	6360
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0532
Zellparameter [Å]	a = 8.822(2)	Data/ rest./ para.	6360 / 89 / 413
	b = 16.509(2)	GOF	1.042
	c = 23.720(3)	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0352
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3454.6(10)	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0807
Z	4	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.277 / -0.263
Kristallgröße [mm]	0.190 x 0.146 x 0.125		

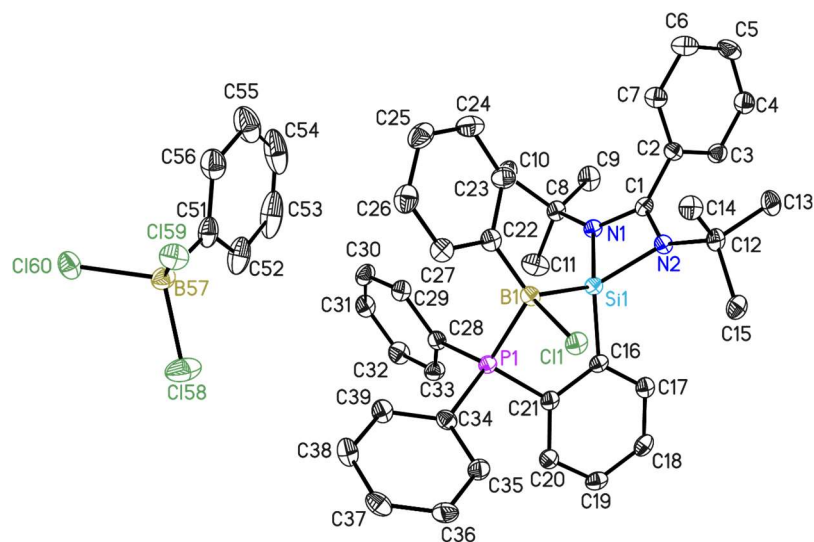


Abbildung 5-17 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_159. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_159	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.295
Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>47</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> PSi	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.375
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	838.32	F(000)	876
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	2.255/ 26.527
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	44441
Kristallsystem	Triklin	Unabhängige Reflexe	8889
Raumgruppe	<i>P</i> -1	$R_{\text{int}}$	0.0496
Zellparameter [Å, °]	a = 9.207(2) $\alpha$ = 108.67(3)	Data/ rest./ para.	8889/72 / 502
	b = 13.994(2) $\beta$ = 97.55(2)	GOF	1.015
	c = 17.954(3) $\gamma$ = 95.43(2)		
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2149.4(8)	$R_1$	0.0399
Z	2	$wR_2$ (alle Daten)	0.1093
Kristallgröße [mm]	0.334 x 0.184 x 0.164	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.704 / -0.394

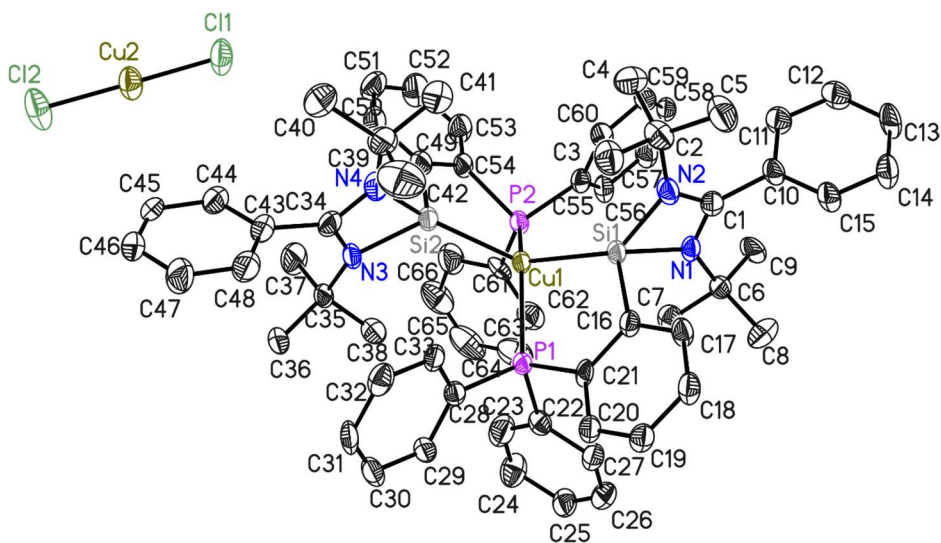


Abbildung 5-18 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_NM\_150. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_NM_150	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.234
Summenformel	C <sub>195</sub> H <sub>220</sub> C <sub>14</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.648
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	3307.98	F(000)	3492
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.47 / 25.12
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	108376
Kristallsystem	Triklin	Unabhängige Reflexe	30666
Raumgruppe	<i>P</i> -1	$R_{\text{int}}$	0.0829
Zellparameter [Å, °]	a= 14.480(2) b= 22.782(2) c= 28.789(3)	$\alpha = 99.83(2)$ $\beta = 102.72(3)$ $\gamma = 99.98(2)$	Data/ rest./ para. 31322/7081/2197
Volume. [Å <sup>3</sup> ]	8905(2)	$R_1$	0.0615
Z	2	wR2 (alle Daten)	0.1580
Kristallgröße [mm]	0.289 x 0.198 x 0.130	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.308 / -0.424

## 5.4 Kristallstrukturen in Kooperation mit Samir K. Sarkar (Arbeitsgruppe Roesky)

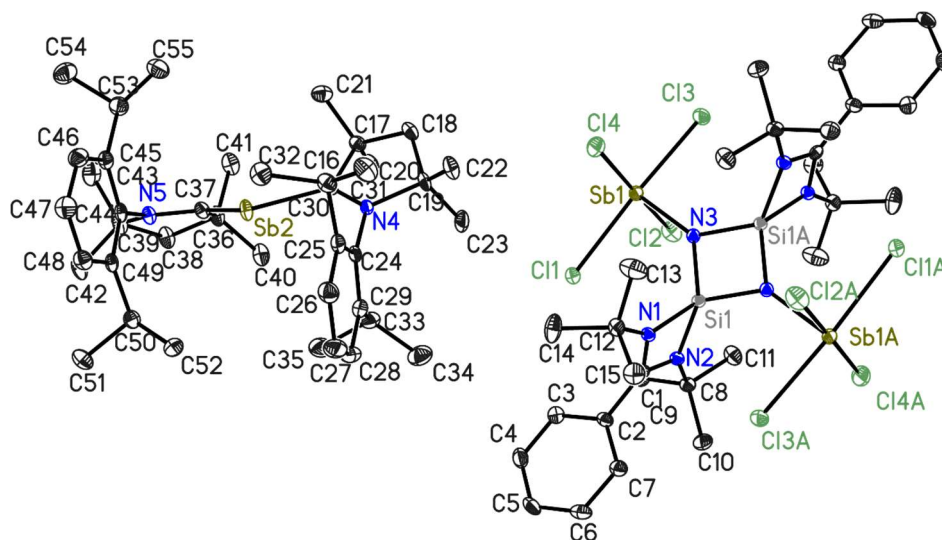


Abbildung 5-19 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SKS\_41. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SKS_41	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.336
Summenformel	C <sub>69</sub> H <sub>101</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> Si	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.980
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	1414.32	F(000)	2938
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.678 / 26.432
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	136558
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	14442
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0507
Zellparameter [Å, °]	a = 18.492(2)	Data/ rest./ para.	14442 / 804 / 881
	b = 18.323(2) $\beta$ = 108.80(2)	GOF	1.032
	c = 21.917(3)		
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7029.9(2)	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0247
Z	4	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0591
Kristallgröße [mm]	0.373 x 0.297 x 0.197	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.561 / -0.538

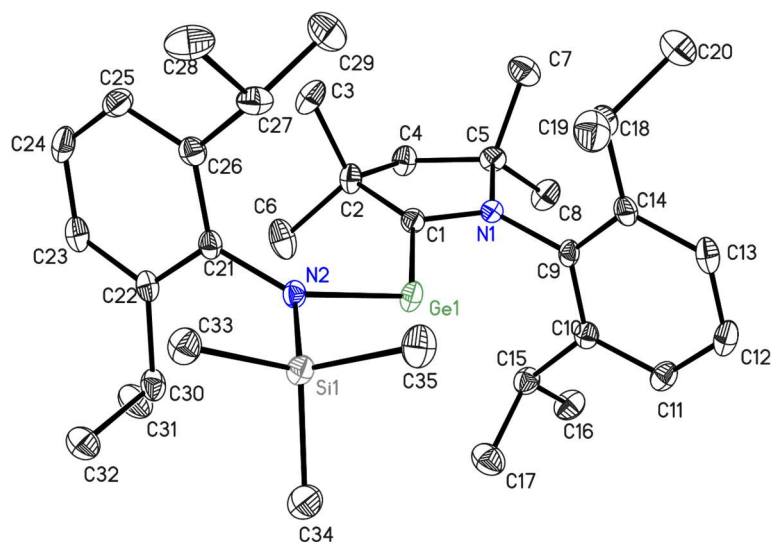


Abbildung 5-20 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SKS\_57. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SKS_57	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.171
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>57</sub> GeN <sub>2</sub> Si	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.950
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	1414.32	F(000)	654
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.290 / 25.338
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	41499
Kristallsystem	Trinklin	Unabhängige Reflexe	6248
Raumgruppe	<i>P</i> -1	$R_{\text{int}}$	0.0595
Zellparameter [Å, °]	a = 9.394(2) $\alpha$ = 77.87(2)	Data/ rest./ para.	6248 / 0 / 367
	b = 12.067(3) $\beta$ = 87.45(3)	GOF	1.057
	c = 16.146(2) $\gamma$ = 73.96(2)		
Volume. [Å <sup>3</sup> ]	1719.6(6)	$R_1$	0.0379
Z	2	wR2 (alle Daten)	0.0888
Kristallgröße [mm]	0.230 x 0.220 x 0.150	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.074/-0.492



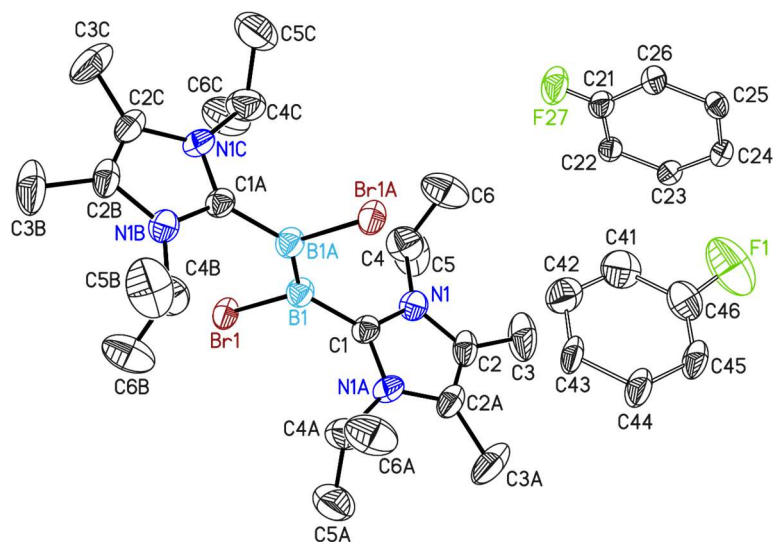


Abbildung 5-21 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SKS\_129. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SKS_129	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.319
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.230
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	734.22	F(000)	760
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	2.175 / 26.543
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	37622
Kristallsystem	Orthorhombisch	Unabhängige Reflexe	2029
Raumgruppe	<i>Pnmm</i>	$R_{\text{int}}$	0.0272
Zellparameter [Å]	a = 13.243(3)	Data/ rest./ para.	2029 / 160 / 202
	b = 13.243 Å	GOF	1.146
	c = 10.542(2)		
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1848.8(5)	$R_1$	0.0389
Z	2	$wR_2$ (alle Daten)	0.1037
Kristallgröße [mm]	0.372 x 0.312 x 0.237	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.708/-0.305

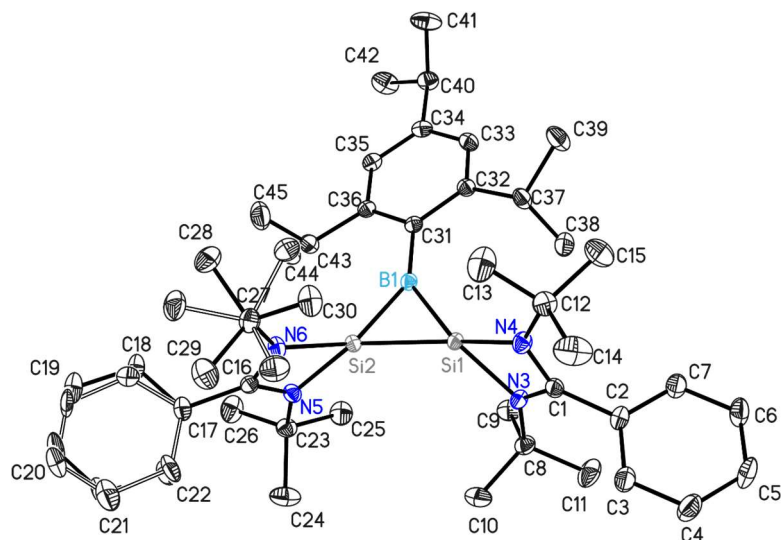


Abbildung 5-22 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SKS\_119. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SKS_119	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.097
Summenformel	C <sub>55.50</sub> H <sub>81</sub> BN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.106
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	871.23	F(000)	1900
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.480 / 26.389
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	145086
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	2029
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$R_{\text{int}}$	0.0272
Zellparameter [Å, °]	a = 13.832(2)	Data/ rest./ para.	2029 / 160 / 202
	b = 15.313(3) $\beta$ = 95.86(2)	GOF	1.146
	c = 25.031(3)		
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5274.1(14)	$R_1$	0.0389
Z	4	$wR_2$ (alle Daten)	0.1037
Kristallgröße [mm]	0.331 x 0.311 x 0.208	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.708/-0.305

## 5 Kristallographische Kooperationen

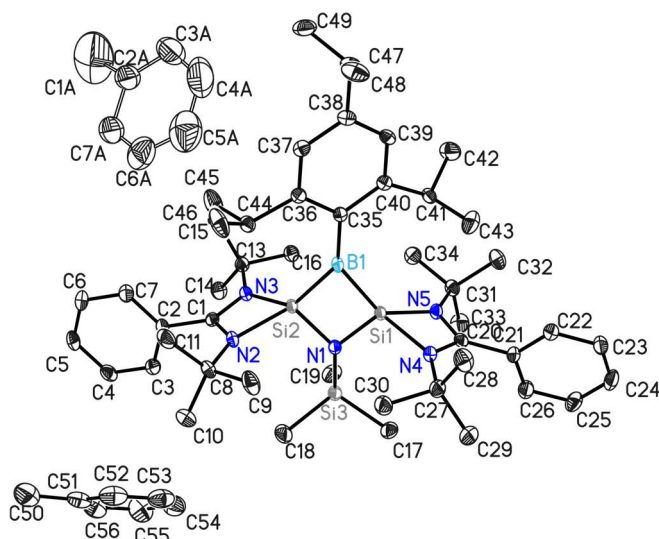


Abbildung 5-23 Molekülstruktur im Festkörper von AM\_SKS\_3. Die anisotropen Schwingungsparameter (ADP) zeigen die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Strukturcode	AM_SKS_3	$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.091
Summenformel	C <sub>58.50</sub> H <sub>90</sub> BN <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.121
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	958.43	F(000)	1900
Messtemperatur [K]	100(2)	$\theta$ -Bereich [°]	1.43 / 25.07
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	163478
Kristallsystem	Monoklin	Unabhängige Reflexe	10336
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>n</i>	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0746
Zellparameter [Å, °]	<i>a</i> = 16.058(3)	Data/ rest./ para.	10336/ 188 / 622
	<i>b</i> = 13.824(2) $\beta$ = 95.56(2)	GOF	1.07
	<i>c</i> = 26.418(3)		
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5836.8(15)	<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0353
Z	4	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0908
Kristallgröße [mm]	0.215 x 0.087 x 0.080	$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.245/-0.256

## 6 Literaturverzeichnis

---

- (1) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; Oxford University Press: Oxford, op. 2012.
- (2) Elschenbroich, C. *Organometallchemie*; Vieweg+Teubner Verlag, 2008.
- (3) Bickelhaupt, F. Organomagnesium chemistry: Nearly hundred years but still fascinating. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1–14.
- (4) Seyferth, D. The Grignard Reagents. *Organometallics* **2009**, *28*, 1598–1605.
- (5) Elvers, B.; Ullmann, F., Eds. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7. comp. rev. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (6) Sinn, H.; Kaminsky, W. Ziegler-Natta Catalysis. In *Advances in organometallic chemistry. Vol. 18*; Stone, F. G. A., West, R., Eds.; Advances in Organometallic Chemistry; Academic Press: New York, London, 1980; pp 99–149.
- (7) Natta, G. Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–566.
- (8) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- (9) Gurubasavaraj, P. M.; Roesky, H. W.; Nekoueishahraki, B.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. From Unstable to Stable: Half-Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324–5331.
- (10) Aulbach, M.; Küber, F. Metallocene - maßgeschneiderte Werkzeuge zur Herstellung von Polyolefinen. *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28*, 197–208.
- (11) Chaffin, K. A.; Knutsen, J. S.; Brant, P.; Bates, S. F. High-strength welds in metallocene Polypropylene/Polyethylene laminates. *Science* **2000**, *288*, 2187–2190.
- (12) Stey, T.; Stalke, D. Lead structures in lithium organic chemistry. *The chemistry of organolithium compounds*, Jan 1, 2004, 47–120.
- (13) Carl, E.; Stalke, D. Structure-Reactivity Relationship in Organolithium Compounds. In *Lithium Compounds in Organic Synthesis - From Fundamentals to Applications*; Luisi, R., Capriati, V., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2014; pp 1–13.
- (14) Gessner, V. H.; Däschlein, C.; Strohmam, C. Structure formation principles and reactivity of organolithium compounds. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- (15) Ott, H.; Däschlein, C.; Leusser, D.; Schildbach, D.; Seibel, T.; Stalke, D.; Strohmam, C. Structure/Reactivity Studies on an  $\alpha$ -Lithiated Benzylsilane: Chemical Interpretation of Experimental Charge Density. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901–11911.

- (16) Kroesen, U.; Unkelbach, C.; Schildbach, D.; Strohmann, C. Controlling the Coordination Sphere of Alkylolithiums Results in Selective Reactions with Allylic Amines. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14352–14356.
- (17) Hevia, E.; Mulvey, R. E. Split personality of lithium chloride: recent salt effects in organometallic recipes. *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 6576–6578. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6448–6450.
- (18) Krasovskiy, A.; Krasovskaya, V.; Knochel, P. Mixed Mg/Li amides of the type  $R_2NMgCl \cdot LiCl$  as highly efficient bases for the regioselective generation of functionalized aryl and heteroaryl magnesium compounds. *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3024–3027. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958–2961.
- (19) Ziegler, D. S.; Wei, B.; Knochel, P. Improving the Halogen-Magnesium Exchange by using New Turbo-Grignard Reagents. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2695–2703.
- (20) Krasovskiy, A.; Knochel, P. A LiCl-Mediated Br/Mg Exchange Reaction for the Preparation of Functionalized Aryl- and Heteroarylmagnesium Compounds from Organic Bromides. *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3396–3399. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336.
- (21) Krasovskiy, A.; Kopp, F.; Knochel, P. Soluble lanthanide salts ( $LnCl_3 \cdot 2LiCl$ ) for the improved addition of organomagnesium reagents to carbonyl compounds. *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 511–515. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 497–500.
- (22) Neufeld, R.; Teuteberg, T. L.; Herbst-Irmer, R.; Mata, R. A.; Stalke, D. Solution Structures of Hauser Base  $iPr_2NMgCl$  and Turbo-Hauser Base  $iPr_2NMgCl \cdot LiCl$  in THF and the Influence of LiCl on the Schlenk-Equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4796–4806.
- (23) Bachmann, S.; Neufeld, R.; Dzemski, M.; Stalke, D. New External Calibration Curves (ECCs) for the Estimation of Molecular Weights in Various Common NMR Solvents. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8462–8465.
- (24) Neufeld, R.; Stalke, D. Solution Structure of Turbo-Hauser Base  $TMPMgCl \cdot LiCl$  in [D8]THF. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12624–12628.
- (25) Gimbert, Y.; Lesage, D.; Fressigné, C.; Maddaluno, J. Lithium Amide Protected against Hydrolysis by Aggregated Lithium Halides: An MS + DFT Investigation. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8141–8147.
- (26) Hansen, N. K.; Coppens, P. Testing Aspherical Atom Refinements on Small-Molecule Data Sets. *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909–921.
- (27) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, New York, 1990.
- (28) Bader, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.

- (29) Cremer, D.; Kraka, E. Chemische Bindungen ohne Bindungselektronendichte -reicht die Differenzdichteanalyse zur Bindungsbeschreibung aus? *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614.
- (30) Cremer, D.; Kraka, E. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy. *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259–1281.
- (31) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J.; Molins, E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions. *Chem Phys Lett* **2001**, *336*, 457–461.
- (32) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529–5542.
- (33) Spackman, M. A.; Maslen, E. N. Chemical properties from the promolecule. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2020–2027.
- (34) Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J.-W.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M. Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 189–210.
- (35) Morokuma, K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O···H–O Hydrogen Bond in H<sub>2</sub>CO···H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>CO···2H<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- (36) Ziegler, T.; Rauk, A. Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as .sigma. donors and .pi. acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755–1759.
- (37) Bickelhaupt, F. M.; Evert Jan Baerends. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In *Rev. Comput. Chem.*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; Wiley: New York, Chichester, 2001; pp 1–76.
- (38) Mitoraj, M.; Michalak, A. Donor–Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence. *Organometallics* **2007**, *26*, 6576–6580.
- (39) Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- (40) Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC handbook of chemistry and physics*, 97<sup>th</sup> ed., 2017.
- (41) International Aluminium Institute. *Alumina Produktion*. 143,412 Tausend Tonnen an Aluminium wurden von Januar 2019 bis Januar 2020 produziert. <http://www.world-aluminium.org> (accessed March 14, 2020).
- (42) Ziegler, K.; Colonius, H. Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. V. Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1930**, *479*, 135–149.

- (43) Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Zosel, K.; Lehmkuhl, W.; Pfohl, W. Herstellung von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumhydriden. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 424.
- (44) Krause, M. J.; Orlandi, F.; Saurage, A. T.; Zietz, J. R. Aluminum Compounds, Organic. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Ed 6 2003-; Wiley-Blackwell: Weinheim, 2003-; p 1.
- (45) Mole, T.; Jeffery, E. A. *Organoaluminium compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1972.
- (46) Robertson, S. D.; Uzelac, M.; Mulvey, R. E. Alkali-Metal-Mediated Synergistic Effects in Polar Main Group Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8332–8405.
- (47) Armstrong, D. R.; Crosbie, E.; Hevia, E.; Mulvey, R. E.; Ramsay, D. L.; Robertson, S. D. TMP (2,2,6,6-tetramethylpiperidide)-aluminate bases: lithium-mediated aluminatation or lithiation–alkylaluminium-trapping reagents? *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3031–3045.
- (48) Barley, H. R. L.; Clegg, W.; Dale, S. H.; Hevia, E.; Honeyman, G. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E. Alkali-Metal-Mediated Zincation of Ferrocene: Synthesis, Structure, and Reactivity of a Lithium Tmp/Zincate Reagent. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6018-6021. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6172–6175.
- (49) Crosbie, E.; García-Álvarez, P.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Robertson, S. D. Structurally Engineered Deprotonation/Aluminatation of THF and THTP with Retention of Their Cycloanionic Structures. *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 9578–9581. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9388–9391.
- (50) Stammer, H.-G.; Blomeyer, S.; Berger, R. J. F.; Mitzel, N. W. Trimethylaluminum: Bonding by Charge and Current Topology. *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 14021–14026. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13816–13820.
- (51) Kramer, M. U.; Robert, D.; Nakajima, Y.; Englert, U.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Alkyl Abstraction from a Trialkyltitanium Complex [YR<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) Using a Group-13 Element Lewis Acid ER<sub>3</sub> (E = B, Al, Ga, In) – Structural Characterisation of the Ion Pair [YR<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[GaR<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and of ER<sub>3</sub> (E = B, Al, Ga). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 665–674.
- (52) Scherer, W.; Herz, V.; Brück, A.; Hauf, C.; Reiner, F.; Altmannshofer, S.; Leusser, D.; Stalke, D. The nature of β-agostic bonding in late-transition-metal alkyl complexes. *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 2897–2902. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2845–2849.
- (53) Scherer, W.; Herz, V.; Brück, A.; Hauf, C.; Reiner, F.; Altmannshofer, S.; Leusser, D.; Stalke, D. Über die Natur der β-agostischen Bindung in späten Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2845–2849. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2897–2902.
- (54) Scherer, W.; Priermeier, T.; Haaland, A.; Volden, H. V.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Boese, R.; Bläser, D. Molecular Structures of EtTiCl<sub>3</sub> and EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe) (dmpe =

- Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>): New Insights into β-Agostic Bonding. *Organometallics* **1998**, *17*, 4406–4412.
- (55) Scherer, W.; Sirsch, P.; Shorokhov, D.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Gullo, E. Valence Charge Concentrations, Electron Delocalization and β-Agostic Bonding in d<sup>0</sup> Metal Alkyl Complexes. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057–6070.
- (56) Sirsch, P. Die Natur der agostischen Wechselwirkung in Komplexen des Lithiums und der frühen Übergangsmetalle, Augsburg, 2003.
- (57) Scherer, W.; Sirsch, P.; Grosche, M.; Spiegler, M.; Mason, S. A.; Gardiner, M. G. Agostic deformations based on electron delocalization in the alkyllithium-complex [(2-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CLiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>]. *Chem. Commun.* **2001**, 2072–2073.
- (58) Wietelmann, U.; Klett, J. 200 Years of Lithium and 100 Years of Organolithium Chemistry. *Z. anorg. allg. Chem* **2018**, *644*, 194–204.
- (59) Schlenk, W.; Holtz, J. Über die einfachsten metallorganischen Alkylverbindungen. *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 262–274.
- (60) Winter, M.; Barnett, B.; Xu, K. Before Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11433–11456.
- (61) Schmuch, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat Energy* **2018**, *3*, 267–278.
- (62) Saunders, K. E. A.; Cipriani, A.; Rendell, J.; Attenburrow, M.-J.; Nelissen, N.; Bilderbeck, A. C.; Vasudevan, S. R.; Churchill, G.; Goodwin, G. M.; Nobre, A. C.; *et al.* Oxford Lithium Trial (OxLith) of the early affective, cognitive, neural and biochemical effects of lithium carbonate in bipolar disorder: study protocol for a randomised controlled trial. *Trials* **2016**, *17*, 116.
- (63) J. Petzoldt; W. Pannhorst. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 119–198.
- (64) Rathman, T. 'L.'; Schwindeman, J. A. Preparation, Properties, and Safe Handling of Commercial Organolithiums: Alkyllithiums, Lithium sec -Organoamides, and Lithium Alkoxides. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 1192–1210.
- (65) Quirk, R. P.; Gomochak, D. L. Recent Advances in Anionic Synthesis of Chain-End Functionalized Elastomers Using Epoxides and Related Compounds. *Rubber Chem. Technol.* **2003**, *76*, 812–831.
- (66) Wu, G.; Huang, M. Organolithium reagents in pharmaceutical asymmetric processes. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2596–2616.



- (67) Streitwieser, A.; Williams, J. E.; Alexandratos, S.; McKelvey, J. M. Ab initio SCF-MO calculations of methyllithium and related systems. Absence of covalent character in the carbon-lithium bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778–4784.
- (68) Kaufmann, E.; Raghavachari, K.; Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. Methyllithium and its oligomers. Structural and energetic relationships. *Organometallics* **1988**, 1597–1607.
- (69) Weiss, E.; Lucken, E. A. C. Die Kristall und Elektronenstruktur des Methyllithiums. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197–205.
- (70) Kottke, T.; Stalke, D. Structures of Classical Reagents in Chemical Synthesis: (nBuLi)<sub>6</sub>, (tBuLi)<sub>4</sub>, and the Metastable (tBuLi · Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 619–621. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580–582.
- (71) Nichols, M. A.; Williard, P. G. Solid-state Structures of n-Butyllithium-TMEDA, -THF, and -DME Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572.
- (72) Strohmam, C.; Seibel, T.; Strohmam, K. [tBuLi·(-)-Sparteine]: Molecular Structure of the First Monomeric Butyllithium Compound. *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 4669–4671. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531–4533.
- (73) Carl, E.; Stalke, D., Eds. *Structure-Reactivity Relationship in Organolithium Compounds in Lithium Compounds in Organic Synthesis – From Fundamentals to Applications*, 1-31; Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
- (74) Kroesen, U.; Knauer, L.; Strohmam, C. The Reactivity of Benzyl Lithium Species is Regulated by Intermediate Structures. *Angew. Chem.*, **2017**, *129*, 6328–6331. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 6232–6235.
- (75) Strohmam, C.; Gessner, V. H. From Monomeric tBuLi·(R,R)-TMEDA to α-Lithiated (R,R)-TMEDA. *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 8429–8432. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281–8283.
- (76) Setzer, W. N.; Schleyer, P. v. R. X-Ray Structural Analyses of Organolithium Compounds. *Adv Organomet Chem, Volume 24*, 353–451.
- (77) Sapse, A.-M.; Schleyer, P. v. R. *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*; Wiley: New York, 1994.
- (78) Weiss, E. Structures of Organo Alkali Metal Complexes and Related Compounds. *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1565–1587. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1501–1523.
- (79) G. Wittig. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. *Angew. Chem.* **1940**, *53*, 241–264.
- (80) Krasovskiy, A.; Malakhov, V.; Gavryushin, A.; Knochel, P. Efficient Synthesis of Functionalized Organozinc Compounds by the Direct Insertion of Zinc into Organic Iodides and Bromides. *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 6186–6190. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6040–6044.

- (81) Schnegelsberg, C.; Bachmann, S.; Kolter, M.; Auth, T.; John, M.; Stalke, D.; Koszinowski, K. Association and Dissociation of Grignard Reagents RMgCl and Their Turbo Variant RMgCl·LiCl. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7752–7762.
- (82) Lena Knauer. Aktivierung gehemmter Deprotonierungsreaktionen mit gebräuchlichen Lithiumalkylen: Erzeugung polyolithierter Synthesebausteine durch mikrowellenbasierte und konventionelle Energiezufuhr. Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2019.
- (83) Kocher, N. Experimental Charge Density Studies of Highly Polar Bonds. Dissertation, Würzburg, J.-M.-U., Würzburg, 2003.
- (84) Tatic, T.; Meindl, K.; Henn, J.; Pandey, S. K.; Stalke, D. The first asymmetric organolithium tetramers with simple ether donor bases. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4562–4564.
- (85) Strohmam, C.; Gessner, V. H.; Damme, A. Isopropyllithium diamine adducts: from a non symmetric aggregate to monomeric i-PrLi (1R,2R)-N,N,N0,N0-tetraethylcyclohexane-1,2-diamine. *Chem. Commun.* **2008**, 3381.
- (86) Gessner, V. H.; Strohmam, C. Lithiation of Diamine Ligands to Chiral Building Blocks: Syntheses, Selectivities, and Lithiated Intermediates. *Organometallics* **2010**, *29*, 1858–1861.
- (87) Gessner, V. H.; Strohmam, C. Lithiation of TMEDA and its higher homologous TEEDA: understanding observed alpha- and beta-deprotonation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412–14413.
- (88) Strohmam, C.; Gessner, V. H. Crystal Structures of the Chiral Diamine (R,R)-TMEDA with the Commonly Used Alkylolithium Bases Methylolithium, iso-Propyllithium, and sec-Butyllithium. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- (89) Strohmam, C.; Strohfeltd, K.; Schildbach, D. The Crystal Structures of the Chiral Alkylolithium Bases [n-BuLi(-)-Sparteine]<sub>2</sub> and [Et<sub>2</sub>O·(i-PrLi)<sub>2</sub>(-)-Sparteine]. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672–13673.
- (90) Ogle, C. A.; Huckabee, B. K.; Johnson, H. C.; Sims, P. F.; Winslow, S. D.; Pinkerton, A. A. Isolation, characterization, and crystal structure of [MeLi·THF]<sub>4</sub>. *Organometallics* **1993**, *12*, 1960–1963.
- (91) Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1627.
- (92) Nichols, M.; Sobinsky, R.; Hunter, A.; Zeller, M. Crystal structure of a butyllithium 1,2-dipiperidinoethane dimer complex. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 433–438.

- (93) Marsch, M.; Harms, K.; Lochmann, L.; Boche, G. [nBuLi · LiOtBu]<sub>4</sub>, Solid-State Structure of an *n*-Butyllithium–Lithium *tert*-Butoxide Complex. *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 334–336. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 308–309.
- (94) Lecachey, B.; Oulyadi, H.; Lameiras, P.; Harrison-Marchand, A.; Gérard, H.; Maddaluno, J. MeLi + LiCl in THF: One Heterodimer and No Tetramers. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5976–5983.
- (95) Lambert, C.; Schleyer, P. v. R. Are Polar Organometallic Compounds “Carbanions” ? The Gegenion Effect on Structure and Energies of Alkali-Metal Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 1129–1140. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187–1199.
- (96) Lambert, C.; Schleyer, P. v. R. Methoden Org. Chemie. In *Carbanionen*; Hanack, M., Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1993.
- (97) Auner, N.; Weis, J. *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials*; Wiley: Weinheim, 2008.
- (98) Allen, F. H.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. Typical interatomic distances: organic compounds. In *International tables for crystallography*, 1. online ed.; Fieß, H., Ed.; International Tables for Crystallography; Springer: Berlin, 2006; pp 790–811.
- (99) Labes, M. M.; Love, P.; Nichols, P. J. Polysulfur Nitride-A Metallic, Superconducting Polymer. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 1–15.
- (100) Fleischer, R.; Freitag, S.; Pauer, F.; Stalke, D. [S(NtBu)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> – ein zum Sulfit-Ion isoelektronisches, zum Radikalanion oxidierbares, kappenförmiges Dianion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 204–206. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 208–211.
- (101) Fleischer, R.; Freitag, S.; Pauer, F.; Stalke, D. [S(NtBu)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>—A Cap-Shaped Dianion, Isoelectronic with the Sulfite Ion and Oxidizable to a Stable Radical Anion. *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 208–211. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 204–206.
- (102) Stalke, D. Polyimido sulfur anions and ylides. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9559–9573.
- (103) Fleischer, R.; Stalke, D. A new route to sulfur polyimido anions S(NR)<sub>n</sub><sup>m-</sup>: reactivity and coordination behavior. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 431–450.
- (104) Brask, J. K.; Chivers, T. Imido Analogues of Common Oxo Anions: A New Episode in the Chemistry of Cluster Compounds. *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 4082–4098. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3960.
- (105) Chivers, T.; Laitinen, R. S. Fundamental chemistry of binary S,N and ternary S,N,O anions: analogues of sulfur oxides and N,O anions. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5182–5192.
- (106) Kutzelnigg, W. Chemical Bonding in Higher Main Group Elements. *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 262–286. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 272–295.

- (107) Schmøkel, M. S.; Cenedese, S.; Overgaard, J.; Jørgensen, M. R. V.; Chen, Y.-S.; Gatti, C.; Stalke, D.; Iversen, B. B. Testing the Concept of Hypervalency: Charge Density Analysis of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8607–8616.
- (108) Fugel, M.; Malaspina, L. A.; Pal, R.; Thomas, S. P.; Shi, M. W.; Spackman, M. A.; Sugimoto, K.; Grabowsky, S. Revisiting a Historical Concept by Using Quantum Crystallography: Are Phosphate, Sulfate and Perchlorate Anions Hypervalent? *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6523–6532.
- (109) Craven, M.; Nygaard, M. H.; Zadrozny, J. M.; Long, J. R.; Overgaard, J. Determination of d-Orbital Populations in a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet Using Single-Crystal X-ray Diffraction. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6913–6920.
- (110) Bunting, P. C.; Atanasov, M.; Damgaard-Møller, E.; Perfetti, M.; Crassee, I.; Orlita, M.; Overgaard, J.; van Slageren, J.; Neese, F.; Long, J. R. A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state. *Science (New York, N.Y.)* **2018**, *362*.
- (111) Carl, E.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Stalke, D. Triimidosulfonates as Acute Bite-Angle Chelates: Slow Relaxation of the Magnetization in Zero Field and Hysteresis Loop of a Co(II) Complex. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10109–10115.
- (112) Jochen Jung. *Mit schwefel-zentrierten Liganden zu molekularen Einzelmagneten*; AK-Seminarvortrag, 2019.
- (113) Fleischer, R.; Rothenberger, A.; Stalke, D. S(NtBu)<sub>4</sub><sup>2-</sup>: A Dianion Isoelectronic to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and the Related MeS(NtBu)<sub>3</sub><sup>-</sup>. *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1140–1142. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1105–1107.
- (114) Fleischer, R.; Walfort, B.; Gbureck, A.; Scholz, P.; Kiefer, W.; Stalke, D. Raman Spectroscopic Investigation and Coordination Behavior of the Polyimido S<sup>VI</sup> Anions [RS(NR)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and [S(NR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2266–2279.
- (115) Hinchley, S. L.; Trickey, P.; Robertson, H. E.; Smart, B. A.; Rankin, D. W. H.; Leusser, D.; Walfort, B.; Stalke, D.; Buhl, M.; Obrey, S. J. Bis(tert-butyl)sulfurdiimide, S(NBut)<sub>2</sub>, and tris(tert-butyl)sulfurtriimide, S(NBut)<sub>3</sub>: structures by gas electron diffraction, X-ray crystallography and ab initio calculations. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4607–4616.
- (116) Leusser, D.; Henn, J.; Kocher, N.; Engels, B.; Stalke, D. S=N versus S<sup>+</sup>-N<sup>-</sup>: An Experimental and Theoretical ChargeDensity Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1781–1793.
- (117) Leusser, D.; Walfort, B.; Stalke, D. Charge-Density Study of Methane Di(triimido)sulfonic Acid H<sub>2</sub>C{S(NtBu)<sub>2</sub>(NHtBu)}<sub>2</sub>—the NR Analogue of H<sub>2</sub>C{S(O)<sub>2</sub>(OH)}<sub>2</sub>. *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 2183–2186. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2079.

- (118) Niepötter, B.; Herbst-Irmer, R.; Kratzert, D.; Samuel, P. P.; Mondal, K. C.; Roesky, H. W.; Jerabek, P.; Frenking, G.; Stalke, D. Experimental Charge Density Study of a Silylone. *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 2806–2811. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2766–2770.
- (119) Matussek, J.; Herbst-Irmer, R.; Objartel, I.; Stalke, D. Transition metal complexes containing the  $S(NtBu)_4^{2-}$  tetraimidodisulfate dianion. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15944–15949.
- (120) Matussek, J.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. Lithium Complexes of Asymmetric Hydrogen Tetraimido Sulfate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 166–170.
- (121) Henn, J.; Leusser, D.; Stalke, D. Chemical interpretation of molecular electron density distributions. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317–2324.
- (122) Jacobsen, H. Chemical bonding in view of electron charge density and kinetic energy density descriptors. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1093–1102.
- (123) Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. v. *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, von W. Friedrich, P. Knipping und M. Lane; Verlag der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften: München, 1912.
- (124) Laue, M. v. Concerning the detection of x-ray interferences. *Nobel Lectures, Physics*, 1914.
- (125) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci. A* **1913**, *88*, 428–438.
- (126) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The reflection of X-rays by crystals (II.). *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **1913**, *89*, 246–248.
- (127) Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg & Teubner: Wiesbaden, 2011.
- (128) Schwarzenbach, D. *Crystallography*; Wiley: Chichester, 1996.
- (129) Borchardt-Ott, W. *Kristallographie*; Kristallographie; Springer: Berlin, 2002.
- (130) Bennett, S.; Brown, S. M.; Conole, G.; Kessler, M.; Rowling, S.; Sinn, E.; Woodward, S. Structure and mechanism in aerobic alkene epoxidations promoted by ruthenium complexes of bis(dihydrooxazole) ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 367–376.
- (131) *International Tables for X-ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, 1974.
- (132) Prince, E., Ed. *International Tables for Crystallography, Mathematical, Physical and Chemical Tables*; online edition, 2006.
- (133) File:Spherical Harmonics deg5.png - Wikimedia Commons.  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spherical\\_Harmonics\\_deg5.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spherical_Harmonics_deg5.png) (accessed January 19, 2020).
- (134) Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Physical Review* **1930**, *36*, 57–64.

- (135) Atkins, P. W.; Friedman, R. *Molecular quantum mechanics*, 5. ed.; Oxford Univ. Press: Oxford, 2011.
- (136) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IV. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals. Extension to Second-Row Molecules. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2769–2773.
- (137) Clementi, E.; Roetti, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \leq 54$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, *14*, 177–478.
- (138) Macchi, P.; Coppens, P. Relativistic analytical wave functions and scattering factors for neutral atoms beyond Kr and for all chemically important ions up to I-. *Acta Crystallogr.* **2001**, *A57*, 656–662.
- (139) Macchi, P. Modern charge density studies: the entanglement of experiment and theory. *Cryst. Rev.* **2013**, *19*, 58–101.
- (140) Johnson, C. K.; Levy, H. A. Thermal motion analysis using Bragg diffraction data. *International Tables for X-ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, 1974; pp 311–336.
- (141) Kuhs, W. F. Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis. *Acta Crystallogr.* **1992**, *A48*, 80–98.
- (142) Trueblood, K. N.; Bürgi, H.-B.; Burzlaff, H.; Dunitz, J. D.; Gramaccioni, C. M.; Schulz, H. H.; Shmueli, U.; Abrahams, S. C. Atomic Displacement Parameter Nomenclature - Report of a Subcommittee on Atomic Displacement Parameter Nomenclature. *Acta Crystallogr.* **1996**, *A52*, 770–781.
- (143) Schürmann, C. J.; Herbst-Irmer, R.; Teuteberg, T. L.; Kratzert, D.; Erker, G.; Mata, R. A.; Stalke, D. Experimental charge density study on FLPs and a FLP reaction product. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2018**, *233*, 723–731.
- (144) Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. Experimental charge-density studies: Data reduction and model quality: the more the better? *Acta Crystallogr.* **2017**, *B73*, 531–543.
- (145) Herbst-Irmer, R.; Henn, J.; Holstein, J. J.; Hübschle, C. B.; Dittrich, B.; Stern, D.; Kratzert, D.; Stalke, D. Anharmonic motion in experimental charge density investigations. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 633–641.
- (146) Mallison, P. R.; Koritsanszky, T.; Elkaim, E.; Li, N.; Coppens, P. The Gram-Charlier and Multipole Expansions in accurate X-ray Diffraction Studies: Can They Be Distinguished. *Acta Crystallogr.* **1988**, *A44*, 336–342.
- (147) Meindl, K.; Henn, J. Foundations of residual-density analysis. *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 404–418.
- (148) Adam Stash. *DRKplot*; Moscow, 2007.

- (149) Zhurov, V. V.; Zhurova, E. A.; Pinkerton, A. A. Optimization and evaluation of data quality for charge density studies. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 340–349.
- (150) Tsarkov, A. G.; Tsirelson, V. G. Anharmonic Effects in the Thermal Diffuse Scattering of X-Rays. *physica status solidi* **1991**, *B 167*, 417–428.
- (151) Willis, B.T.M. Thermal diffuse scattering of X-rays and neutrons. In *International Tables for Crystallography, Reciprocal Space*; Shmueli, U., Ed.; online edition, 2001; pp 400–406.
- (152) Alexandropoulos, N. G.; Cooper, M. J.; Suortti, P.; Willis, B.T.M. Correction of systematic errors. In *International Tables for Crystallography, Mathematical, Physical and Chemical Tables*; Prince, E., Ed.; online edition, 2006; pp 653–665.
- (153) Bärnighausen, E. Messung der elastischen und inelastischen Streuanteile im Bereich der Bragg-Reflexe eines Pentaerythrit-Einkristalls mit Hilfe von Mossbauer-Quelle und -Absorber. *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 221–228.
- (154) Helmholdt, R. B.; Vos, A. Errors in atomic parameters and in electron density distributions due to thermal diffuse scattering of X-rays. *Acta Crystallogr.* **1977**, *A33*, 38–45.
- (155) Niepötter, B. Charge Density Analysis of Low-Valent Tetrels, Georg-August Universität Göttingen, Göttingen, 2015.
- (156) Niepötter, B.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. Empirical correction for resolution- and temperature-dependent errors caused by factors such as thermal diffuse scattering. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 1485–1497.
- (157) Seni, G.; Elder, J. F. Ensemble Methods in Data Mining: Improving Accuracy Through Combining Predictions. *Synthesis Lectures on Data Mining and Knowledge Discovery* **2010**, *2*, 1–126.
- (158) Olson, D. L.; Wu, D. *Predictive Data Mining Models*, 2<sup>nd</sup> ed. 2020; Computational Risk Management; Springer Singapore; Imprint Springer: Singapore, 2020.
- (159) Brünger, A. T. Free R value: a novel statistical quantity for assessing the accuracy of crystal structures. *Nature* **1992**, *355*, 472–475.
- (160) Brünger, A. T. Free R value: Cross-validation in crystallography. In *Methods in Enzymology*; Charles W. Carter Jr, Robert M. Sweet, Ed.; Academic Press, 1997; pp 366–396.
- (161) Krause, L.; Niepötter, B.; Schürmann, C. J.; Stalke, D.; Herbst-Irmer, R. Validation of experimental charge-density refinement strategies: When do we overfit? *IUCrJ* **2017**, *4*, 420–430.
- (162) Krause, L. *XDRfree*; unpublished program.

- (163) Lusi, M.; Barbour, J. Determining Hydrogen Atom Positions for Hydrogen Bonded Interactions: A Distance-Dependent Neutron-Normalized Method. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5515–5521.
- (164) Farrugia, L. J. Accurate H-atom parameters from X-ray diffraction data. *IUCrJ* **2014**, *1*, 265–266.
- (165) Hippert, F.; Geissler, E.; Hodeau, J. L.; Lelièvre-Berna, E.; Regnard, J.-R., Eds. *Neutron and X-ray Spectroscopy*; Springer: Dordrecht, 2006.
- (166) Shull, C. G. Early development of neutron scattering. *Rev. Mod. Phys.* **1995**, *67*, 753–757.
- (167) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8.
- (168) Köhler, C.; Lübben, J.; Krause, L.; Hoffmann, C.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. Comparison of Different Strategies for Modelling Hydrogen Atoms in Charge-Density Analyses. *Acta Crystallogr.* **2019**, *B75*, 424–441.
- (169) Madsen, A. Ø. SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 757–758.
- (170) Madsen, A. Ø.; Hoser, A. A. SHADE3 server: a streamlined approach to estimate H-atom anisotropic displacement parameters using periodic ab initio calculations or experimental information. *J. Appl. Cryst.* **2014**, *47*, 2100–2104.
- (171) Madsen, A. Ø. Modeling and Analysing Thermal Motion in Experimental Charge Density Studies. In *Modern Charge-Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer Netherlands, 2012; pp 133–163.
- (172) Schomaker, V.; Trueblood, K. N. Correlation of Internal Torsional Motion with Overall Molecular Motion in Crystals. *Acta Cryst.* **1998**, *B54*, 507–514.
- (173) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; *et al.* *CRYSTAL*; Turin, Italy, 2009.
- (174) Madsen, A. Ø.; Mason, S.; Larsen, S. A neutron diffraction study of xylitol: derivation of mean square internal vibrations of H atoms from a rigid-body description. *Acta Crystallogr.* **2003**, *B59*, 653–663.
- (175) Roversi, P.; Destro, R. Approximate anisotropic displacement parameters for H atoms in molecular crystals. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 472–478.
- (176) Mata, I.; Espinosa, E.; Molins, E.; Veintemillas, S.; Maniukiewicz, W.; Lecomte, C.; Cousson, A.; Paulus, W. Contributions to the application of the transferability principle and the multipolar modeling of H atoms: electron-density study of L-Histidinium dihydrogen orthophosphate orthophosphoric acid. *Acta Crystallogr.* **2006**, *A62*, 365–378.



- (177) Capelli, S. C.; Bürgi, H.-B.; Dittrich, B.; Grabowsky, S.; Jayatilaka, D. Hirshfeld atom refinement. *IUCrJ* **2014**, *1*, 361–379.
- (178) Woińska, M.; Grabowsky, S.; Dominiak, P. M.; Woźniak, K.; Jayatilaka, D. Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography. *Science Advances* **2016**, *2*, e1600192.
- (179) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- (180) Fugel, M.; Jayatilaka, D.; Hupf, E.; Overgaard, J.; Hathwar, V. R.; Macchi, P.; Turner, M. J.; Howard, J. A. K.; Dolomanov, O. V.; Puschmann, H.; *et al.* Probing the accuracy and precision of Hirshfeld atom refinement with HART interfaced with Olex2. *IUCrJ* **2018**, *5*, 32–44.
- (181) Volkov, A.; King, H. F.; Koritsanszky, T. *DenProp version 04/01/16*, 2016.
- (182) Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P. R.; Richter, T.; Koritsanszky, T. *XD2016- Manual: A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors*; XD2016, 2016.
- (183) Keith, T. A. *AIMALL*; TK Gristmill Software: Overland Park KS, 2017.
- (184) Kottke, T.; Stalke, D. Crystal handling at low temperatures. *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- (185) Bruker AXS Inc. *SAINT*; Madison, 2016.
- (186) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10.
- (187) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystalstructure determination. *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3–8.
- (188) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- (189) Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P. R.; Richter, T.; Koritsanszky, T. *XD2006*, 2006.
- (190) Su, Z.; Coppens, P. Nonlinear Least-Squares Fitting of Numerical Relativistic Atomic Wave Functions by a Linear Combination of Slater-Type Functions for Atoms with Z=1-36. *Acta Crystallogr.* **1998**, *A54*, 646–652.
- (191) Volkov, A.; Abramov, Y. A.; Coppens, P. Density-optimized radial exponents for X-ray charge-density refinement from ab initio crystal calculations. *Acta Crystallogr.* **2001**, *A57*, 272–282.

- (192) Allen, F. H.; Bruno, I. J. Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X—H bond lengths from neutron diffraction data. *Acta Crystallogr.* **2010**, *B66*, 380–386.
- (193) Lübben, J.; Bourhis, L. J.; Dittrich, B. Estimating temperature-dependent anisotropic hydrogen displacements with the invariom database and a new segmented rigid-body analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 1785–1793.
- (194) Herbst-Irmer, R.; Henn, J.; Meindl, K. Anharmonic nuclear motion in charge-density studies. *Acta Crystallogr.* **2010**, *A66*, 283.
- (195) Herbst-Irmer, R. Anharmonic motion in experimental charge-density investigations. *Acta Crystallogr.* **2013**, *A69*, 188.
- (196) Bürgi, H. B.; Capelli, S. C.; Birkedal, H. Anharmonicity in anisotropic displacement parameters. *Acta Crystallogr.* **2000**, *A56*, 425–435.
- (197) Meindl, K.; Herbst-Irmer, R.; Henn, J. On the effect of neglecting anharmonic nuclear motion in charge density studies. *Acta Crystallogr.* **2010**, *A66*, 362–371.
- (198) Hübschle, C. B.; Dittrich, B. MoleCoolQt - a molecule viewer for charge-density research. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 238–240.
- (199) Schürmann, C. J.; Herbst-Irmer, R.; Teuteberg, T. L.; Kratzert, D.; Erker, G.; Mata, R. A.; Stalke, D. Experimental charge density study on FLPs and a FLP reaction product. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2018**, *233*, 723–731.
- (200) *APEX2 v2.2012.2-0*; WI, USA: Madison, 2012.
- (201) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. An empirical correction for the influence of low-energy contamination. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 1907–1913.
- (202) Spek, A. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.

### III. Anhang

#### 1. Integrationsmethoden

##### i) Verbindung $[Al/Bu_3]_2$ 1

Table III-1 Getestete Integrationsmethoden für Verbindung  $[Al/Bu_3]_2$  1. Rot markierte Stellen sind nicht ausgefüllt, da bereits in den Schritten davor ein nicht ausreichendes Ergebnis beobachtet wurde. Finale Integration ist grün markiert.

set	saint			sadabs				xprep				XD			
	Beschreibung	box	d <sub>max</sub>	g	error model	mean weight	wR2	r <sub>merge</sub> (1.80)	r <sub>merge</sub> (1.30)	r <sub>rim</sub>	r <sub>plm</sub>	R1(I <sup>2</sup> )	GOF	e <sub>gross</sub>	Δρ <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>
0	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.8, 0.64)	0.47,0.47,0.87 refined	0.43	0	0	89.32	2.95	1.27	1.79	1.26	0.16	2.22	7.43	6.74	-0.066/0.07
			0.0151	5	89.32	2.95	1.27	1.79	1.26	0.16	2.26	4.89	6.54	-0.051/0.07	
1	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.75, 0.64)	0.47,0.47,0.87 refined	0.43	0	0	86.74	3.67	1.75	2.4	1.77	0.23	2.21	6.03	6.87	-0.067/0.07
			0.0184	5	86.74	3.67	1.75	2.4	1.77	0.23	2.21	3.59	6.52	-0.060/0.70	
2	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.75, 0.64)	0.47,0.47,0.87 fix	0.44	0	0	86.71	4.76	1.51	2.3	1.53	0.25	2.38	5.85	6.7	-0.067/0.07
			0.0234	5	86.71	4.76	1.51	2.3	1.53	0.25	2.51	3.66	6.65	-0.063/0.070	
3	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.75, 0.64) ohne Eis	0.47,0.47,0.87 refined	0.44	0	0	89.24	3.05	1.25	1.86	1.26	0.16	2.24	5.76	6.89	-0.068/0.70
			0.0137	5	89.24	3.05	1.25	1.86	1.26	0.16	2.22	3.96	6.65	-0.061/0.70	
4	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.8, 0.64)	0.47,0.47,0.87 refined	0	0	0	89.6	2.94	1.26	1.81	1.27	0.16	2.18	6.88	6.4	-0.063/0.07
			0.0137	5	89.6	2.94	1.26	1.81	1.27	0.16	2.2	4.7	6.21	-0.051/0.07	
5	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.8, 0.64) ohne Eis und ohne schlechte Runs	0.47,0.47,0.87 refined	0.44	0	0	90.11	2.88	1.25	1.83	1.27	0.19	2.19	6.1	6.51	-0.062/0.07
			0.0133	5	90.11	2.88	1.25	1.83	1.27	0.19	2.2	4.27	6.36	-0.051/0.07	
6	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.8, 0.64) ohne Eis und ohne schlechte Runs und bei high order daten boxsize auflösungsabhängig korrigiert	0.47,0.47,0.87 refined	0.44	0	0	90.12	2.86	1.25	1.83	1.27	0.19	-	-	-	-
			0.01336	5	90.12	2.86	1.25	1.83	1.27	0.19	-	-	-	-	

7	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.8, 0.64) ohne Eis und ohne schlechte Runs und bei high order daten boxsize auflösungsabhängig korrigiert	0.47,0.47,0.87 fix	0.44	0	0	87.48	3.98	1.28	1.95	1.3	0.19	-	-	-	-
				0.0257	5	87.48	3.98	1.28	1.95	1.3	0.19	-	-	-	-
8	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.8, 0.64) ohne Eis und ohne schlechte Runs und bei 60a frames mit Maske integriert	0.47,0.47,0.87 refined	0.44	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				0.0141	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	nach Auflösungen integriert (0.43, 0.81, 0.69) ohne Eis und ohne schlechte Runs und bei 60a frames mit Maske integriert	0.47,0.47,0.87 refined	0.44	0	0	90.52	2.86	1.25	1.86	1.27	0.18	2.18	6.19	6.48	-0.063/0.07
				0.0138	5	90.52	2.86					2.2	4.33	6.3	-0.051/0.070
10	5-11,13,14.17-21,23,24,26-28,30,32-35,38-39,41-44,46	0.47,0.47,0.87 refined	0.44	0	0	90.18	2.88	1.27	1.86	1.28	0.2	2.19	5.62	6.5	0.062/0.070
				0.0131	5	90.18	2.88	1.27	1.86	1.28	0.2	2.22	3.98	6.37	-0.051/0.070

## ii) Verbindung [(-)-sparteinLi<sup>t</sup>Bu] 2

Tabelle III-1 Getestete Integrationsmethoden für Verbindung [(-)-sparteinLi<sup>t</sup>Bu] 2. Rot makierte Stellen sind nicht ausgefüllt, da bereits in den Schritten davor ein nicht ausreichendes Ergebnis beobachtet wurde. Finale Integration ist grün makiert.

set	saint			sadabs				xprep	XD		
	Beschreibung	box	d <sub>max</sub>	g	error model	mean weight	wR2	R <sub>merge</sub> (1.89)	R1(I <sup>2</sup> )	GOF	Δρ <sub>min/max</sub> eÅ <sup>-3</sup>
1	Refined box	1.2 1.08 0.72	0.45	0.0109	5	0.9515	0.0176	0.0086	0.0305	2.56	-0.225 / 0.538
2	Fix box	0.7 0.7 0.6	0.45	0.0135	5	0.9511	0.0184	0.009	0.0253	2.31	-0.178 / 0.313
3	Fix box	0.5 0.5 0.6	0.45	0.0137	5	0.9524	0.0184	0.009	0.0253	2.31	-0.178 / 0.313
4	Fix box	0.4 0.4 0.4	0.45	0.0375	5	0.9472	0.0297	0.0125	0.0239	2.26	-0.148 / 0.217
5	Fix box	0 3 0.3 0.4	0.45	0.0519	5	0.9380	0.0429	0.0159	0.0256	2.28	-0.131 / 0.189
6	Fix box	0.2 0.2 0.4	0.45	0.0805	5	0.9112	0.0687	0.022	0.0805	2.31	-0.150 / 0.171

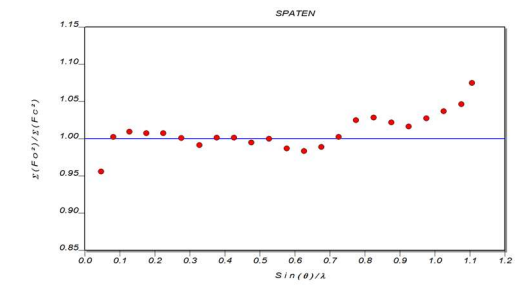
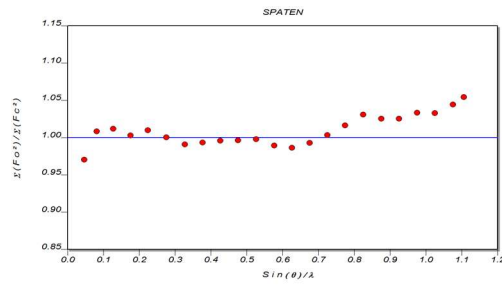
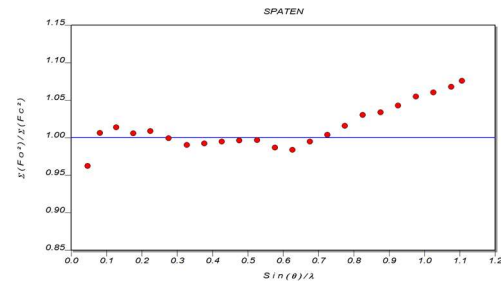
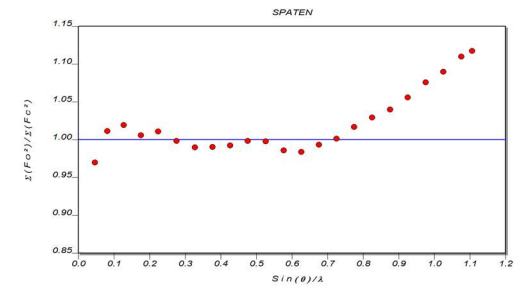
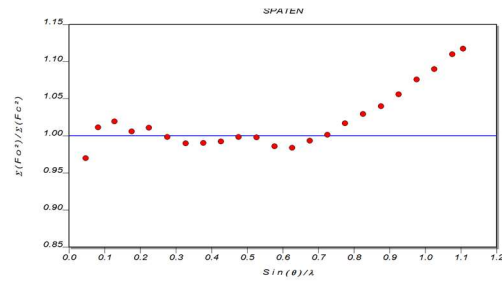
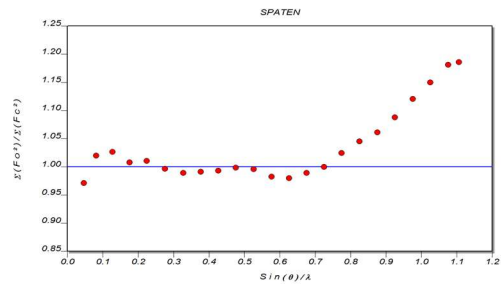


Abbildung III-1 DRK-Diagramm von 1 -6. Oben 1-3 und unten 4 -6.

### iii) Verbindung [(ABCO)<sup>t</sup>BuLi]<sub>2</sub> 3

Tabelle III-2 Getestete Integrationsmethoden für Verbindung [(ABCO)<sup>t</sup>BuLi]<sub>2</sub> 3. Rot markierte Stellen sind nicht ausgefüllt, da bereits in den Schritten davor ein nicht ausreichendes Ergebnis beobachtet wurde. Finale Integration ist grün markiert.

set	saint		sadabs			xprep		XD			
	Beschreibung	Box	mean wt	WR <sub>2int</sub>	errormodel	redundanz	r_merge (1.82)	R1(F <sup>2</sup> )	GOF	e <sub>gross</sub>	Δρ <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>
1	standard	ON	0.9003	0.0282	0	21.58	0.0141	0.0291	4.07	12.5	-0.189 / 0.271
2	standard	ON	0.9003	0.0282	1	21.58	0.0141	0.0307	3.03	12.6	-0.162 / 0.199
3	standard	ON	0.9022	0.0487	5	22.03	0.0203	0.03	3.30	12.6	-0.153 / 0.199
4	standard	fix 0.9 0.8 0.8	0.9012	0.082	0	21.3	0.0137	0.0280	4.03	11.8	-0.163 / 0.230
5	standard	fix 0.75 0.75 0.75	0.9024	0.0279	0	21.5	0.0137	0.0286	3.999	12.1	-0.180 / 0.252
6	standard	fix 0.7 0.5 0.5	0.9063	0.0276	0	21.96	0.0135	0.028	4.0256	12.1	-0.180 / 0.252
7	standard	fix 0.7 0.5 0.5	0.9063	0.0276	5	21.96	0.0137	0.0278	3.25	12.1	-0.148 / 0.199
8	standard	fix 0.7 0.5 0.5	0.9063	0.0276	1	21.96	0.0135	0.0285	0.9132	11.9	-0.155 / 0.200
9	standard	fix 0.7 0.5 0.5	0.9063	0.0276	8	21.96	0.0137	0.0278	1.97	12.6	-0.226 / 0.235
10	standard	fix 0.7 0.5 0.5	0.9081	0.0466	5	22.37	0.0195	0.0297	3.2975	12.6	-0.216 / 0.217
11	bp	ON	0.902	0.0284	0	21.42	0.0146	0.028	3.8565	11.9	-0.179 7 0.249
12	bp	ON	0.092	0.0284	1	21.42	0.0145	0.028	2.98	11.4	-0.162 / 0.200
13	bp	fix 0.7 0.5 0.5	0.904	0.0296	0	21.75	0.0143	0.0272	3.9444	11.2	-0.169 / 0.185
14	bp	fix 0.7 0.5 0.5	0.904	0.0296	1	21.75	0.0143	0.0272	2.9566	11.1	-0.166 / 0.189
15	bp	fix 0.7 0.5 0.5	0.904	0.0296	2	21.75	0.0144	0.0276	3.0703	11.3	-0.166 / 0.189
16	midorder_cut_std	ON	0.9133	0.0262	0	20.31	0.0146	0.0284	4.0475	12.3	-0.179 / 0.249
17	midorder_cut_std	ON	0.9133	0.0262	1	20.31	0.0145	0.0291	3.1855	12.2	-0.157 / 0.192
18	midorder_cut_std	fix 0.7 0.5 0.5	0.9199	0.0255	0	20.75	0.0137	0.0274	4.0228	11.6	-0.164 / 0.213

19	midorder_cut_std	fix 0.7 0.5 0.5	0.9093	0.0259	1	20.75	0.0137	0.0276	3.22	11.5	-0.147 / 0.195
20	midorder_cut_std	fix 0.7 0.5 0.5	0.9199	0.0255	1	20.75	0.0137	0.0276	3.2178	11.2	-0.133 / 0.138
21	midorder_cut_std	fix 0.7 0.5 0.5	0.9199	0.0255	5	20.75	0.0137	0.0277	3.3963	11.6	-0.146 / 0.197
22	midorder_cut_bp	ON	0.9154	0.0266	0	20.17	0.0151	0.0278	3.1591	11.2	-0.154 / 0.196
23	midorder_cut_bp	ON	0.9154	0.0266	1	20.17	0.015	0.075	3.1072	11.2	-0.156 / 0.220
24	midorder_cut_bp	fix 0.7 0.5 0.5	0.9173	0.0276	0	20.59	0.0148	0.0272	3.9634	11.2	-0.158 / 0.188
25	midorder_cut_bp	fix 0.7 0.5 0.5	0.9173	0.0276	1	20.59	0.0147	0.0272	3.0924	11.1	-0.157 / 0.191

#### iv) Verbindung [(ABCO)(PrLi)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 4

Tabelle III-3 Getestete Integrationsmethoden für Verbindung [(ABCO)(PrLi)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 4. Rot markierte Stellen sind nicht ausgefüllt, da bereits in den Schritten davor ein nicht ausreichendes Ergebnis beobachtet wurde. Finale Integration ist grün markiert.

set	Saint					Sadabs			xprep	XD			
	runs	fast scans		box size	box	mean weight	wR <sub>2</sub> int	Error-model	r <sub>merge</sub> (inf-2.50)	R1(F <sup>2</sup> )	wR(F <sup>2</sup> )	GOF	Δρ <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>
1	1-43	1 17 20 21 22 23	std ohne 402	1.258 1.181 1.620	refined	0.9009	0.0217	0	0.00730	0.0332	0.0353	9.62210	-0.287 / 0.031
1	1-43	1 17 20 21 22 23	std ohne 402	1.258 1.181 1.620	refined	0.9022	0.0464	5	0.01370	0.0361	0.0449	4.76480	-0.217 / 287
2	1-20;24-26;28-30;33-40	1 17 20	Std	1.266 1.193 1.604	refined	0.9002	0.0222	0	0.0077	0.0256	0.027	6.33070	0.072 / -0.072
3	1-20;24-26;28-30;33-40	1 17 20 21 22 23	Std	0.8 0.8 0.8	fix	0.9054	0.0238	0		0.025	0.0274	5.6044	0.069 / -0.069
4	1-20;24-26;28-30;33-40	1 17 18 19 20 21 22 23	Bp	0.8 0.8 0.8	fix	0.9014	0.0284	0	0.00830	0.03160	0.03020	5.67510	0.081 / -0.081
5	1-20;24-26;28-30;33-40	1 20 21 22 23	Std	1.5 1.5 2.5	fix	0.8987	0.0217	5	0.00720	0.03120	0.04230	3.77690	0.087 / -0.087
6	1-43	20 21 22 23	Bp	1.159 1.144 1.477	refined	0.8960	0.0239	0	0.00750	0.02660	0.02720	6.54360	0.071 / -0.071
7	1-43	1 17 18 19 20 21 22 24 25 26	Std	0.7 0.7 0.7	fix	0.9042	0.0278	1	0.00750	0.02700	0.03840	3.43500	0.068 / -0.068
8	1-43	1 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26	Std	2.2 1.8 3.0	fix	0.8916	0.0209	0	0.00660	0.03030	0.02820	6.45690	0.096 / -0.096
9	1-43	1 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26	Std	0.5 0.5 0.5	fix	0.9043	0.0442	0					

10	1-36. 38-40	1 20 21 22 23 24 25 26	Std	2.2 1.8 3.0	fix	0.8913	0.0206	0	0.00670	0.03000	0.02790	5.99480	0.096 / -0.096
11	1-43	20 21 22 23	Std	1.159 1.183 1.511	refined	0.8881	0.0223	0	0.00810				
12	low und high order		bp 9	1.335 1.174 1.642	refined	0.9036	0.0232	0	0.00920	0.03380	0.03510	9.46420	-0.291 / 0.512
13	1-43	1 17 20 21 22 23	bp 9	0.8 0.8 0.8	fix	0.9057	0.0238	0	0.00820	0.02280	0.02550	6.77120	0.064 / -0.064
13	1-43	1 17 20 21 22 23	bp 9	0.8 0.8 0.8	fix	0.9057	0.0238	5	0.0081	0.0252	0.0371	4.2839	0.064 / -0.064
14	1-43	1 17 20 21 22 23	Std	0.6 0.6 0.6	fix	0.9075	0.0339	0	0.0109				
15	1-43	1 17 20 21 22 23	Std	1.4 1.4 1.8	fix	0.8995	0.0217	0	0.00740	0.0276	0.0274	7.4199	0.078 / -0.078
16	1-43	1 17 20 21 22 23	bp	1.322 1.177 1.642	refined	0.9084	0.0221	0	0.00760	0.0259	0.0264	7.0181	0.064 / -0.064
16	1-43	1 17 20 21 22 23	bp	1.322 1.177 1.642	refined	0.9084	0.0221	5	0.00760	0.0264	0.0355	4.2511	0.062 / -0.062
17	1-43	1 17 20 21 22 23	bp	1.330 1.175 1.638	refined	0.9085	0.0221	0	0.00760	0.0253	0.0265	7.0475	0.064 / -0.064
18	1-43	1 17 20 21 22 23	bp	1.335 1.174 1.642	refined	0.9085	0.0220	0	0.00760	0.0329	0.034	9.0345	-0.270 / 0.394
19	1-43	1 17 20 21 22 23	Std	1.334 1.182 1.659	refined	0.9004	0.0217	0	0.00730	0.0262	0.0268	7.2808	0.074 / -0.074
20	high low	1 7	Std		refined	0.9027	0.0140	0		0.026	0.0269	7.2803	0.076 / -0.076
21	1-43	1 17 20 21 22 23	Std	1.258 1.181 1.620	refined	0.9014	0.0216	0	0.0074	0.0255	0.0265	7.25	0.072 / -0.072
24	1-43	1 17 20 21 22 23	bp 14 queue	1.335 1.174 1.642	refined	0.9081		0		0.0339	0.0345	9.3	
25	1-43	1 17 20 21 22 23	bp 14 0.46	0.6 0.6 0.6	fix	0.8845	0.0419	0	0.0135				
26	1-43	1 17 20 21 22 23	bp 14 queue 0.48	1.335 1.174 1.642	refined	0.9126	0.0437	0		0.0335	0.0362	11.2626	-0.271 / 0.428
27	1-19;24-26;28-30;33-40	1 17	bp 9	1.335 1.174 1.642	refined	0.9104	0.0221	0	0.0073	0.0322	0.0336	7.9875	-0.248 / 0.337
28	1-19;24-26;28-30;33-40	1 17	bp 9 0.46	0.8 0.8 0.8	fix	0.9027	0.0279	0	0.0088	0.034	0.033	7.1433	-0.438 / 0.246
29	1-19;24-26;28-30;33-36	1 17	bp 9 0.47	1.335 1.174 1.642	refined	0.9108	0.0217	0	0.0073				
27_04 5	1-19;24-26;28-30;33-40	1 17	bp 9	1.335 1.174 1.642	refined	0.9074	0.0222	0	0.0073	3.25	3.33	7.41	-0.312 / 0.359
32_04 5	1-19;24-26;28-30;33-40	1 17	Std 9	1.335 1.174 1.642	refined	0.9008	0.0222	0	0.0073	3.78	3.47	7.93	-0.285 / 0.515
33_04 5	1-19;24-26;28-30;33-36	1 17	bp	1.335 1.174 1.642	refined	0.9077	0.0218	0	0.0072	2.52	2.57	5.3817	
34_04 5	1-19;24-26;28-30;33-36	1 17	Std	1.335 1.174 1.642	refined	0.9007	0.0216	0	0.0072	3.06	2.64	5.66	
34_04 5	1-19;24-26;28-30;33-36	1 17	Std	1 1 1	fix	0.9002	0.0224	0	0.007				



35	2-16;18-19;24-26;28-30;33-37		Std		refined	0.8957	0.0222	0	0.0076				
36	masken	1	Std		refined	0.9014	0.0236	0	0.0076	0.0245	0.0247	6.0411	-0.256 / 0.228

## Vergleich von best-plane vs standard Integration ohne Masken

Tabelle III-4 Tabellarische Zusammenfassung.

	<i>Best-plane</i>			<i>standard</i>		
Runs	1-19;24-26;28-30;33-40			1-19;24-26;28-30;33-40		
Fast scan	1 17			1 17		
Auflösung	0.45			0.45		
Boxsize	1.242	1.163	1.536	1.2	1.2	1.7
Box	Verfeinert		Festgehalten	Verfeinert	Festgehalten	
Mean weight	0.9074			0.9083	0.9008	0.8995
wR2(int)	0.0222			0.0221	0.0221	0.0221
Errormodel	0			0	0	0
Rmerge (inf-2.5)	0.0073			0.0076	0.0073	0.0074
	Exp. weight	weight	Exp weight	Exp weight	Exp weight	
R1(F <sup>2</sup> )	2.45	2.49	2.46	2.51	2.49	
wR2	2.51	3.92	2.58	2.58	2.60	
GoF	5.59	1.43	5.77	5.89	5.94	
e <sub>gross</sub>	25	24.2	25.6	29	29.6	
Δρ <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	-0.278 / 0.220	-0.123 / 0.209	-0.342 / 0.224	-0.260 / 0.336	-0.241 / 0.309	

## Vergleich von best-plane vs standard Integration ohne Masken

Tabelle III-5 Tabellarische Zusammenfassung.

	<i>Best-plane</i>				<i>standard</i>			
Runs	1-19;24-26;28-30;33-40				1-19;24-26;28-30;33-40			
Fast scan	1 17				1 17			
Auflösung	0.45				0.45			
Boxsize	verfeinert		verfeinert		verfeinert		verfeinert	
Box			maske				maske	
Mean weight	0.9074		0.9083		0.9008		0.8995	
wR2(int)	0.0222		0.0221		0.0221		0.0221	
Errormodel	0		0		0		0	
Rmerge (inf-2.5)	0.0073		0.0076		0.0073		0.0074	
	Exp. weight	weight	Exp weight	weight	Exp weight	weight	Exp weight	weight
R1(F <sup>2</sup> )	0.0244	0.0250	0.0245	0.0246	0.0251	0.0256	0.0255	0.0259
wR2	0.0255	0.0402	0.0247	0.0395	0.0262	0.0477	0.0252	0.0476
GoF	5.6914	1.3305	6.0411	1.3043	5.9868	1.1181	6.2574	1.1128
e <sub>gross</sub>	25.7	25.2	25.3	25.1	29.4	28.8	29.6	28.8
Δρ <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	-0.276 / 0.218	-0.129 / 0.193	-0.256 / 0.228	-0.126 / 0.189	-0.261 / 0.332	-0.148 / 0.188	-0.241 / 0.309	-0.133 / 0.205

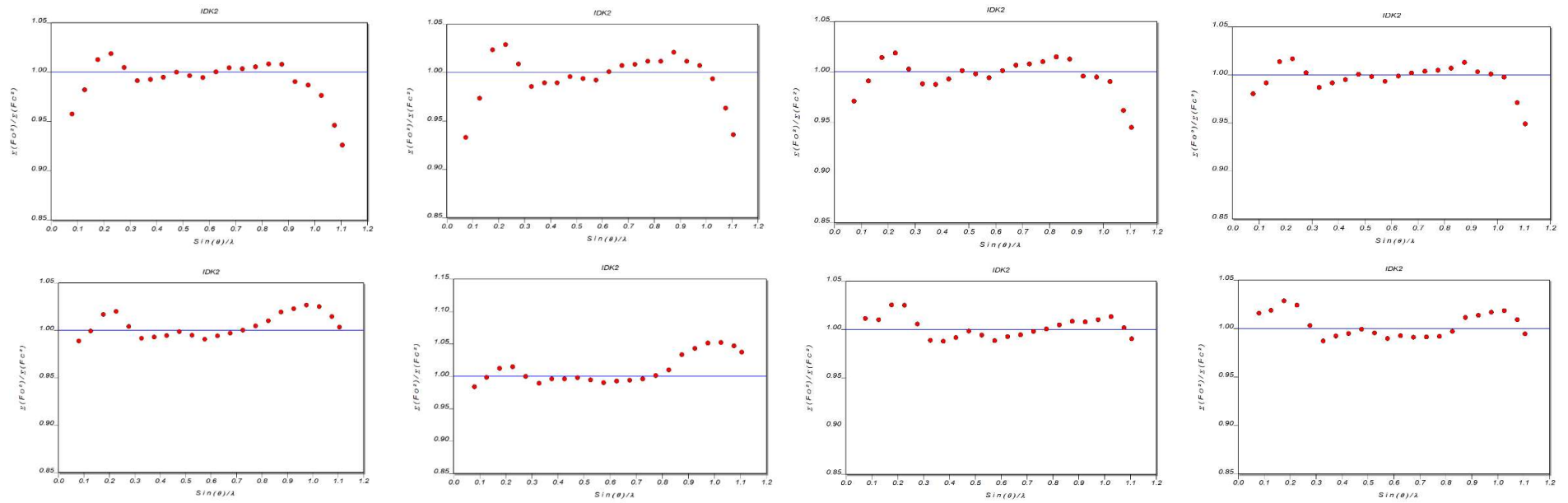


Abbildung III-2 Oben ist mit bp integriert und unten mit standard in saint. Von links nach rechts: verfeinerte Box; verfeinerte Box und MASKE; verfeinerte Box mit weighting scheme von niklas (a, b, c); verfeinerte Box ,Maske und weighting scheme von Niklas (a,b,c).

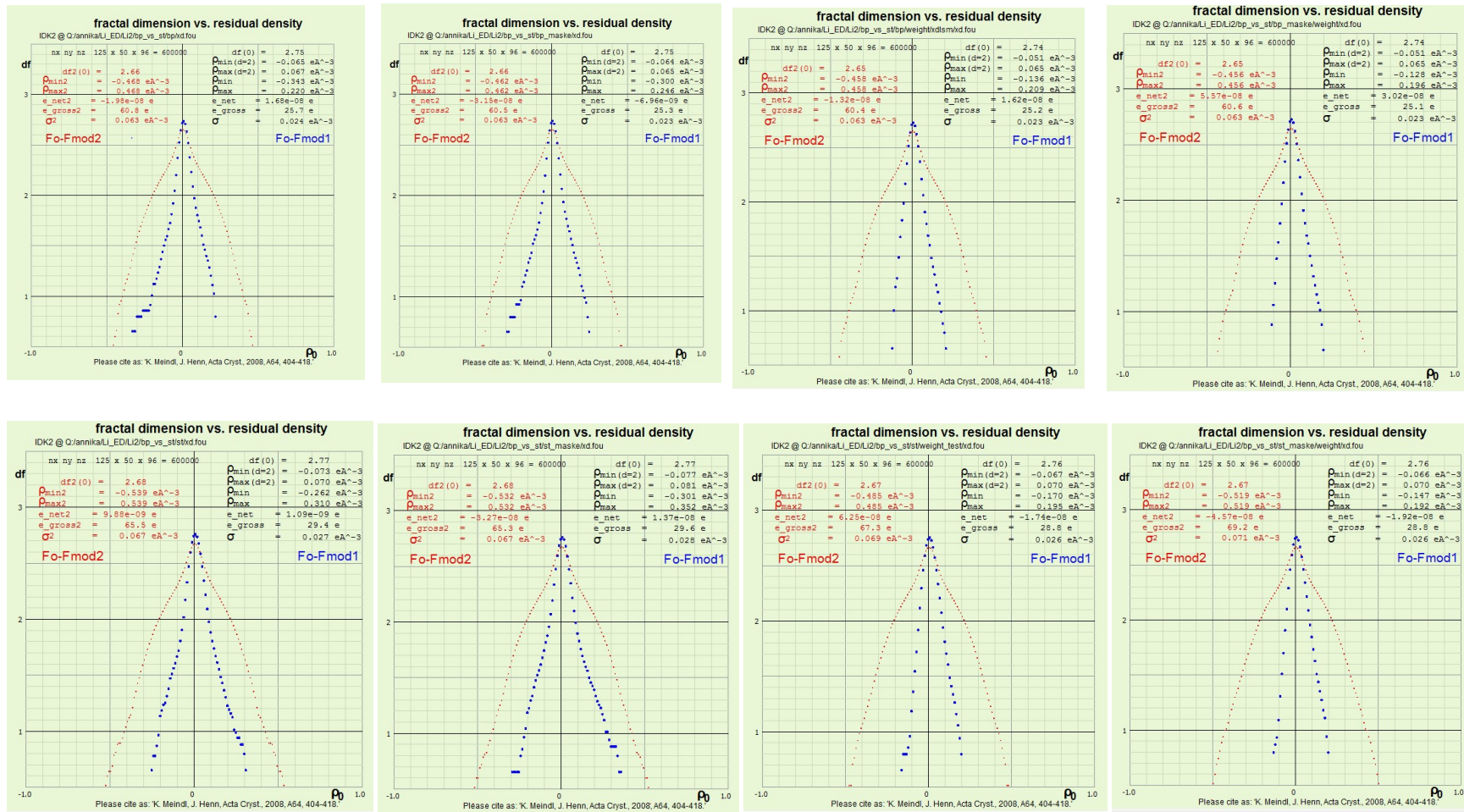


Abbildung III-3 Oben ist mit bp integriert und unten mit standard in saint. Von links nach rechts: verfeinerte Box; verfeinerte Box und MASKE; verfeinerte Box mit weighting scheme von niklas (a, b, c); verfeinerte Box ,Maske und weighting scheme von Niklas (a,b,c).

v) [(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pip)(PhCH<sub>2</sub>Li)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 5

Tabelle III-6 Getestete Integrationsmethoden für Verbindung [(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pip)(PhCH<sub>2</sub>Li)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 5. Rot markierte Stellen sind nicht ausgefüllt, da bereits in den Schritten davor ein nicht ausreichendes Ergebnis beobachtet wurde. Finale Integration ist grün markiert. Datensatz C0049.

set	saint			sadabs				xprep	XD			
	Beschreibung	box	d <sub>max</sub>	g	error model	mean weight	wR2	r <sub>merge</sub> (1.80)	R1(I <sup>2</sup> )	GOF	e <sub>gross</sub>	Δρ <sub>min/max</sub>
1	Alle zusammen, 1-84, mit fastscan	refined	0.44	0.0138	5	0.8632	0.0357	0.0169	0.0193	3.46	37.6	-0.301 / 0.232
2	Nach Auflösung getrennt, 1-84, mit fastscan	refined	0.44	0.0157	5	0.8755	0.0356	0.0167	0.0214	4.22	18.1	-0.329 / 0.309
3	Ohne 17,18,58, , mit fastscan	refined	0.44	0.0141	5	0.8609	0.0370	0.0164	0.0235	4.62	39.6	-0.375 / 0.307
4	Makse, Ohne 17,18,58, mit fastscan	refined	0.44	0.0138	5	0.8799	0.0357	0.0163	0.0211	4.25	19.7	-0.346 / 0.308
5	Alle zusammen, mehr fastscan, 1,2,58,93,84,85,86	refined	0.44	0.0132	5	0.8774	0.0348	0.0166	0.0220	4.34	19.0	-0.350 / 0.304
6	Alle zusammen, mehr fastscan, 1,2,58,83,84,85,86	refined	0.44	0.0123	5	0.8692	0.0349	0.0167	0.0221	4.43	19.3	-0.361 / 0.324
7	Alle zusammen, fastscan 1,2,58,83,84,85,86	fix	0.44	0.0297	5	0.8666	0.0461	0.0204	0.0285	3.57	23.8	-0.429 / 0.275
8	Nach auflösung getrennt, fastscan 1,16,17,60	refined	0.44	0.0156	5	0.8763	0.0356	0.0167	0.0192	3.13	38.3	-0.278 / 0.214
9	Neue_saint, sonst wie in set 2	refined	0.44	0.0158	5	0.8761	0.0357	0.0167	0.0192	3.13	37.6	-0.322 / 0.228
10	Nur 3 bis 55, 58-84,86, fastscan 55	refined	0.44	0.0152	5	0.8967	0.0352	0.0177	0.0193	1.92	22.8	-0.242 / 0.182
11	Ohne 58, 2, neue saint	Refined	0.44	0.0158	5	0.8752	0.0366	0.0181	0.0167	2.80	18.5	-0.248 / 0.175
12	Alle zusammen, auflösungsabhängig, neue saint, keine fastscans	refined	0.45	0.0155	5	0.8761	0.0359	0.0221	0.0178	3.56	43	-0.236 / 0.261
13	3-57, 59-84,86, auflösungsabhängig, bp, fastscan 1,82,83	refined	0.44	0.0158	5	0.8757	0.0356	0.0165	0.0164	2.86	18.1	-0.297 / 0.245
14	3-19,21-32,34-36,38-42,46-57,59,65,67-74,76-83,85-86, auflösungsabhängig; fastscan 1,74,75,76	refined	0.44	0.0145	5	0.8740	0.0355	0.0162	0.0182	2.77	19.9	-0.315 / 0.217
Final 15	3-57,59-84,86, fastscan: 1,82,83	refined	0.45	0.0156	5	0.8776	0.0358	0.0162	0.0193	3.82	19.9	-0.247 / 0.254
					1	0.8776	0.0358	0.0162	0.0192	3.67	19.1	-0.249 / 0.242

					0	0.8776	0.0358	0.0162	0.0191	5.14	19.8	-0.254 / 0.241
fixbo x	1, 3-56,58-84,86, fastscan: 1,56,83	fix	0.44	0.0170	5	0.8715	0.0389	0.0164	0.0181	2.93	18.8	-0.348 / 0.233
Ohne fasts can	3-56,59-82,86	refined	0.44	0.0151	5	0.8780	0.0359	0.0170	0.0159	2.69	18	-0.311 / 0.239

Tabelle III-7 Datensatz -Vergleich C0049 vs. B1437

C0049	B1437
<ul style="list-style-type: none"> <li>Nach bester Integration:  <math>r_{int} = 0.0922</math>, <math>g = 0.0156</math>, <math>r_{merge} = 0.0167 / 0.0290</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>Es fehlen 3 Reflexe (-101,101,211) und 2 müssen omitted werden (002,011)</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nach bester Integration:  <math>r_{int} = 0.0939</math>, <math>g = 0.0137</math>, <math>r_{merge} = 0.0155 / 0.0348</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>Es fehlen 5 Reflexe (-111,011,021,-202,-103) zusätzlich muss der 101 omitted werden</li> </ul> </li> </ul>

Tabelle III-8 Vergleich der Datensätze uneinander und zusammengefügt. Finales Modell ist grün markiert.

Datensatz	Fehlende Reflexe	R1(F <sup>2</sup> )	wR(F <sup>2</sup> )	GOF	Max peak/hole
C0049	5	0.017	0.0213	2.996	-0.176/0.174
B1437	6	0.0161	0.0221	2.662	-0.180/0.199
merged	3	0.0165	0.0195	3.319	-0.160/0.185

Tabelle III-9 Vergleich der verschiedenen Datensätze mit unterschiedlicher Beschreibung der Wasserstoffschwingung. 2HPos: isotrope Wasserstoff ADP auf zwei Fehlordnungslagen; 2HPos+shade: anisotrope Wasserstoff ADPs von SHADE generiert und 2 Fehlordnungslagen; 3HPos: isotrope Wasserstoff ADP auf drei Fehlordnungslagen. Finales Modell ist in grün markiert.

Datensatz	Wasserstoff	R(F <sup>2</sup> )	wR(F <sup>2</sup> )	GOF	Restdichte	Max peak/hole
C0049	2HPos	0.017	0.0213	2.96	0.065	-0.176/0.174
	2HPos+shade	0.017	0.0214	2.99	0.065	-0.185/0.184
	3HPos	0.0203	0.0219	3.058	0.075	-0.238/0.220
B1437	2HPos	0.0161	0.0221	2.66	0.062	-0.180/0.199
	2HPos+shade	0.0161	0.0222	2.27	0.063	-0.176/0.174
	3HPos	0.0168	0.0222	2.68	0.068	-0.261/0.230
Merge	2HPos	0.0165	0.0195	3.319	0.065	-0.160/0.185
	2HPos+shade	0.0171	0.020	3.404	0.066	-0.177/0.188
	3HPos	0.0194	0.0201	3.411	0.074	-0.234/0.220

## vi) Verbindung (tBuNH)<sub>2</sub>S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> **6**

Tabelle III-10 Getestete Integrationsmethoden für Verbindung (tBuNH)<sub>2</sub>S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> **6**. Rot makierte Stellen sind nicht ausgefüllt, da bereits in den Schritten davor ein nicht ausreichendes Ergebnis beobachtet wurde. Finale Integration ist grün makiert.

set	saint			sadabs				xprep	XD		
	Beschreibung	box	d <sub>max</sub>	g	error model	mean weight	wR2	r <sub>merge</sub> (2.11)	R1(F <sup>2</sup> )	GOF	Δρ <sub>min/max</sub>
1	alle	refined	0.5	0	0	92.56	0.0339	0.0204	0.0333	4.67	-0.315 / 0.798
2	Auflösungsabhängig integriert	refined	0.5	0	0	92.66	0.0333	0.0202	0.0334	4.39	-0.300 / 0.763
3	alle	Fix, 0.7 0.7 0.5	0.5	0	0	92.75	0.0338	0.0208	0.0305	4.34	-0.252 / 0.600
4	alle	Fix, 0.5 0.5 0.4	0.5	0	0	92.79	0.0356	0.0210	0.0279	4.02	-0.200 / 0.454
5	Alle	Fix, 0.3 0.3 0.2	0.5	0	0	91.13	0.0530	0.0242	0.0256	3.58	-0.155 / 0.385
6	Alle	Fix 0.3 0.3 0.4	0.5	0	0	91.5	0.0488	0.0244	0.0258	3.55	-0.157 / 0.346
7	Alle, omit 002,110	Fix 0.3 0.3 0.4	0.5	0	0	91.53	0.0487	0.0243	0.0272	3.55	-0.156 / 0.349
				0.0601	5	91.53	0.0487	0.0243	0.0252	3.16	-0.144 / 0.505
8	Alle, omit 002,110 und alle runs aussortiert, die r <sub>int</sub> > 0.08 hatten, nicht run 14	Fix 0.3 0.3 0.4	0.5	0	0	91.93	0.0481	0.0244	0.0276	3.5	-0.17 / 0.378
6_mod	Nicht 14,24,26,49,50,53	Fix 0.3 0.3 0.4	0.5	0	0	92.04	0.0473	0.0240	0.0263	3.63	-0.183 / 0.382
				0.0564	5	92.04	0.0473	0.0240	0.0297	2.70	-0.166 / 0.501
				0.0302	1	92.04	0.0473	0.0240	0.0275	2.44	-0.153 / 0.429



## 2. Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von 1

Tabelle III-11 Bindungslängen und -winkel nach MM-Verfeinerung.

Bindungslänge / Å				Bindungswinkel / °					
AL(1)	-	AL(1a)	2.60786(12)	AL(1)	-	C(1)	-	AL(1a)	74.003(4)
AL(1)	-	C(1)	2.12855(14)	AL(1)	-	C(1)	-	C(2)	100.525(8)
AL(1a)	-	C(1)	2.20350(12)	AL(1)	-	C(1)	-	H(2)	74.323(4)
AL(1)	-	C(5)	1.9827(3)	AL(1)	-	C(5)	-	C(6)	118.56(2)
AL(1)	-	C(9)	1.97515(14)	AL(1)	-	C(5)	-	H(6)	100.769(12)
AL(1)	-	H(1B)	2.04822(6)	AL(1)	-	C(9)	-	C(10)	119.738(14)
C(1)	-	C(2)	1.55573(15)	AL(1)	-	C(9)	-	H(10)	101.215(6)
C(1)	-	H(2)	2.16780(11)	C(1)	-	AL(1)	-	C(5)	113.385(9)
C(2)	-	C(3)	1.5260(4)	C(1)	-	AL(1)	-	C(9)	103.342(5)
C(2)	-	C(4)	1.5307(3)	C(1)	-	AL(1)	-	H(1B)	134.633(4)
C(2)	-	H(1A)	2.19186(12)	C(1)	-	C(2)	-	C(3)	110.993(12)
C(2)	-	H(1B)	2.10693(11)	C(1)	-	C(2)	-	C(4)	109.981(12)
C(2)	-	H(3A)	2.17367(13)	C(2)	-	C(1)	-	H(2)	28.780(5)
C(2)	-	H(3B)	2.14100(13)	C(3)	-	C(2)	-	C(4)	110.349(16)
C(2)	-	H(3C)	2.19362(12)	C(5)	-	AL(1)	-	C(9)	126.534(8)
C(2)	-	H(4A)	2.14909(13)	C(5)	-	AL(1)	-	H(1B)	89.170(8)
C(2)	-	H(4B)	2.17741(11)	C(5)	-	C(6)	-	C(7)	111.47(3)
C(2)	-	H(4C)	2.17168(12)	C(5)	-	C(6)	-	C(8)	112.11(2)
C(3)	-	H(2)	2.1496(3)	C(7)	-	C(6)	-	C(8)	109.61(3)
C(4)	-	H(2)	2.1468(3)	C(9)	-	AL(1)	-	H(1B)	91.547(4)
C(5)	-	C(6)	1.5341(4)	C(9)	-	C(10)	-	C(11)	111.24(2)
C(5)	-	H(6)	2.1492(3)	C(9)	-	C(10)	-	C(12)	111.91(2)
C(6)	-	C(7)	1.5256(5)						
C(6)	-	C(8)	1.5223(5)						
C(6)	-	H(5A)	2.1293(3)						
C(6)	-	H(5B)	2.1277(4)						
C(6)	-	H(7A)	2.1559(3)						
C(6)	-	H(7B)	2.1760(3)						
C(6)	-	H(7C)	2.1684(3)						
C(6)	-	H(8A)	2.1877(3)						
C(6)	-	H(8B)	2.1308(3)						
C(6)	-	H(8C)	2.1755(4)						
C(7)	-	H(6)	2.1184(4)						
C(8)	-	H(6)	2.1436(4)						
C(9)	-	C(10)	1.5384(3)						
C(9)	-	H(10)	2.14750(12)						
C(10)	-	C(11)	1.5274(5)						
C(10)	-	C(12)	1.5251(5)						
C(10)	-	H(9A)	2.1386(3)						
C(10)	-	H(9B)	2.1357(3)						
C(10)	-	H(11A)	2.1917(3)						
C(10)	-	H(11B)	2.1416(3)						

C(10)	-	H(11C)	2.1724(3)						
C(10)	-	H(12A)	2.1853(3)						
C(10)	-	H(12B)	2.1751(3)						
C(10)	-	H(12C)	2.1506(3)						
C(11)	-	H(10)	2.1296(4)						
C(12)	-	H(10)	2.1475(4)						

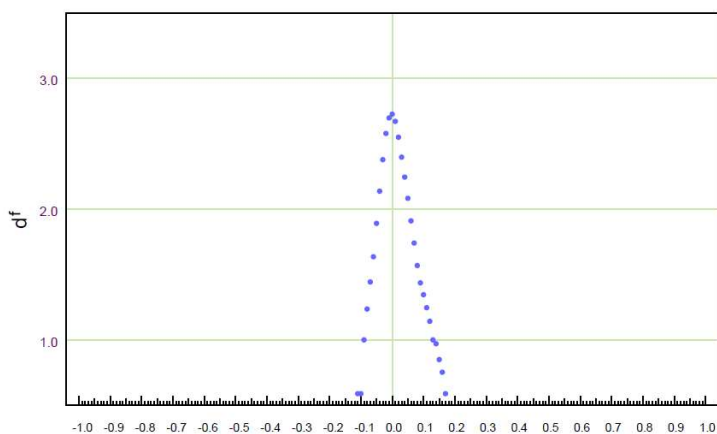
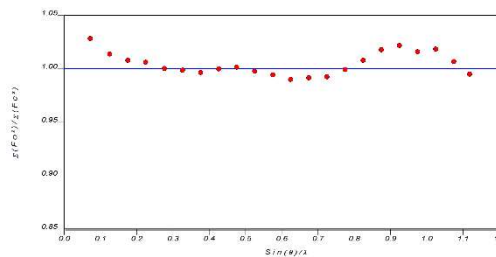
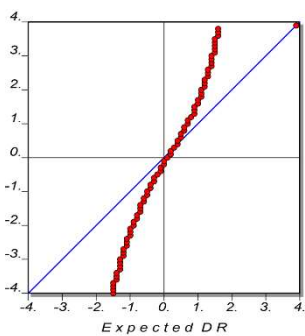


Abbildung III-4 Normal Probability -Plot, Drk-Plot, Henn-Meindl-Plot,  $e_{\text{gross}}: 5.08 e$ .

Tabelle III-12 Lokales Koordinatensystem

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	SITESYM	CHEMCON
Al(1)	DUM0	Z	Al(1)	C(9)	Y	my	
C(1)	Al(1)	Z	C(1)	C(2)	Y	mx	
C(2)	DUM1	Z	C(2)	C(3)	Y	3zmx	
C(3)	C(2)	Z	C(3)	H(3A)	Y	3zmx	
C(4)	C(2)	Z	C(4)	H(4B)	Y	3zmx	C(3)
C(5)	Al(1)	Z	C(5)	C(6)	Y	mx	
C(6)	DUM3	Z	C(6)	C(7)	Y	3zmx	
C(7)	C(6)	Z	C(7)	H(7C)	Y	3zmx	
C(8)	C(6)	Z	C(8)	H(8C)	Y	3zmx	C(7)
C(9)	Al(1)	Z	C(9)	C(10)	Y	mx	C(5)
C(10)	DUM2	Z	C(10)	C(11)	Y	3zmx	C(6)
C(11)	C(10)	Z	C(11)	H(11C)	Y	3zmx	C(7)

C(12)	C(10)	Z	C(12)	H(12C)	Y	3zmx	C(7)
-------	-------	---	-------	--------	---	------	------

Tabelle III-13 Minimale Datenaufösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A's: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{kuh}$  Mindestaufösung für  $Q_n$ .<sup>141</sup>

Atom	M.D.A's / Å			$d_{kuh} / \text{Å}^{-1}$	
C(3)	0.174	0.136	0.120	1.09	1.26
C(4)	0.215	0.131	0.098	0.92	1.06
C(6)	0.199	0.148	0.081	0.97	1.12
C(7)	0.249	0.182	0.085	0.83	0.95
C(8)	0.231	0.191	0.091	0.81	0.94
C(10)	0.161	0.137	0.097	1.01	1.16
C(11)	0.205	0.137	0.134	0.83	0.96
C(12)	0.208	0.175	0.099	0.85	0.98

Tabelle III-14 Berechnete Werte aus der thermische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. -Pgesamt: Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit; +Pgesamt: Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit; PDFmax: Maximaler Wert im PDF; PDFmin: Minimaler Wert im PDF; -Vgesamt: Integriertes Volumen für negative Wahrscheinlichkeit; +Vgesamt: Integriertes Volumen für positive Wahrscheinlichkeit.

Atom	-Pgesamt [%]	+Pgesamt [%]	PDFmax	PDFmin	-Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]	+Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]
C(3)	-0.003	100.003	12979.07	-1.39	0.638	2.894
C(4)	-0.001	99.993	13326.59	-0.42	0.582	2.95
C(6)	0	100	18269.97	-0.13	0.663	2.868
C(7)	0	99.985	17058.19	0	0	3.532
C(8)	-0.001	99.916	9572.91	-1.06	0.477	3.055
C(10)	0	99.999	18951.85	0	0	3.532
C(11)	-0.037	100.017	10310.75	-5.42	0.843	2.689
C(12)	-0.01	99.994	10236.17	-3.99	0.428	3.104

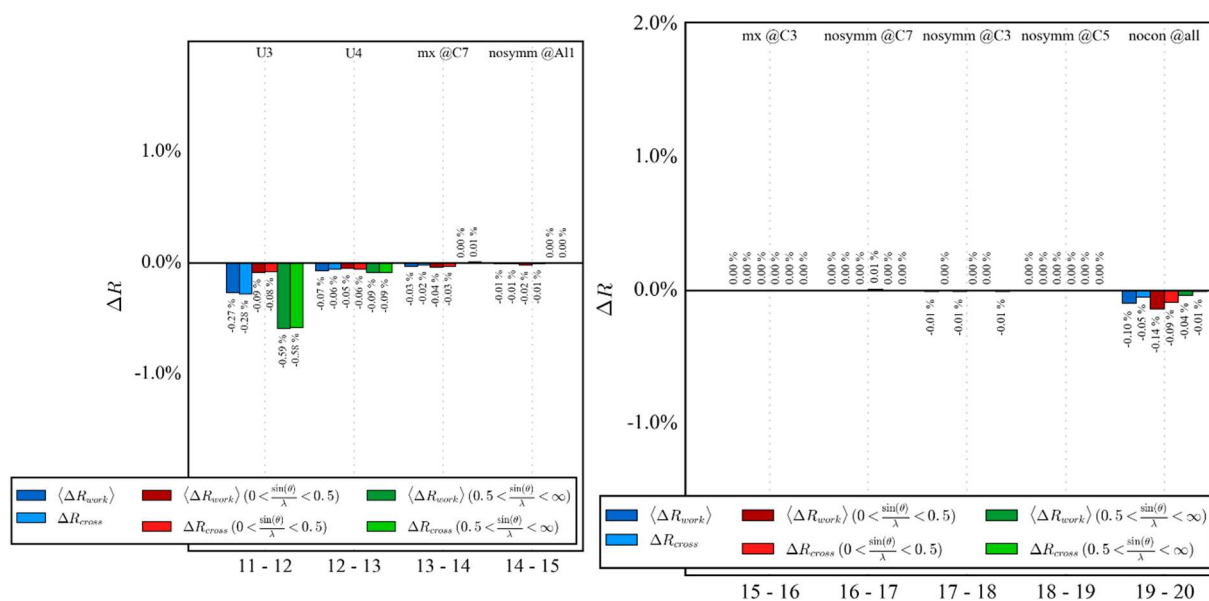


Abbildung III-5  $R_{cross}$ -Diagramm von Schritt 12 bis 15 (links) und 16 bis 20 (rechts).

Tabelle III-15 Topologische Parameter. Standardabweichung wurde mittels Kreuzvalidierung abgeschätzt.

Bond A1-A2	$\rho(r)_{BCP}$	$\nabla^2\rho(r)_{BCP}$	$R_{ij}$	d1	d2	eII
Al1-C1	0.440(5)	1.0(1)	2.1443(13)	0.8978(17)	1.2475(18)	0.100(15)
Al1'-C1	0.245(4)	2.80(15)	2.223(3)	0.909(4)	1.314(4)	1.8009(12)
Al1-C5	0.630(4)	2.55(12)	1.9832(2)	0.8262(10)	1.1569(11)	0.160(13)
Al1-C9	0.641(5)	2.88(14)	1.97520(8)	0.8234(10)	1.1517(11)	0.130(1)
C1-C2	1.518(4)	-12.2(2)	1.55570(9)	0.812(3)	0.744(3)	0.060(16)
C2-C3	1.698(4)	-15.22(18)	1.5260(5)	0.724(5)	0.802(5)	0.030(14)
C2-C4	1.657(4)	-15.0(2)	1.5307(4)	0.710(4)	0.821(5)	0.070(12)
C5-C6	1.603(4)	-14.28(14)	1.5341(4)	0.759(3)	0.776(3)	0.080(9)
C6-C7	1.731(5)	-16.48(15)	1.5256(6)	0.709(3)	0.817(4)	0.010(10)
C6-C8	1.702(3)	-15.8(2)	1.5223(4)	0.698(4)	0.825(4)	0.040(12)
C9-C10	1.596(4)	-14.18(14)	1.5384(2)	0.761(3)	0.778(3)	0.080(9)
C10-C11	1.726(5)	-16.39(15)	1.5275(5)	0.709(3)	0.818(4)	0.010(10)
C10-C12	1.696(3)	-15.7(2)	1.5251(4)	0.700(4)	0.826(4)	0.030(12)

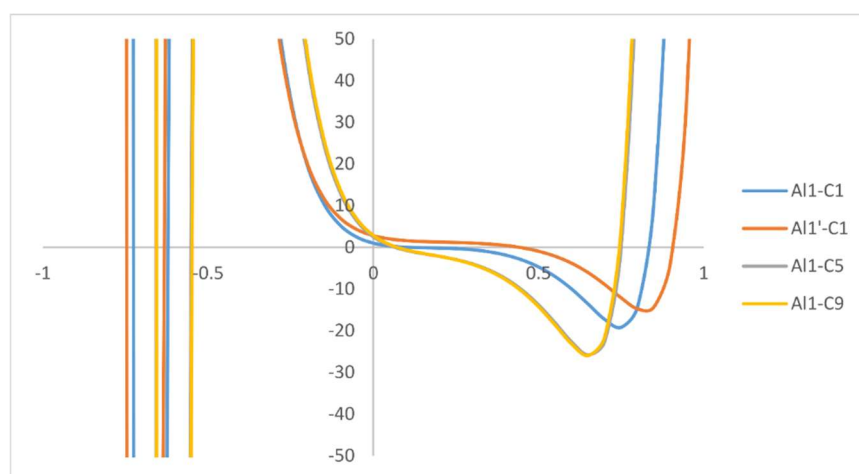


Abbildung III-6  $-\nabla^2\rho(r)$  entlang des Bindungspfades.

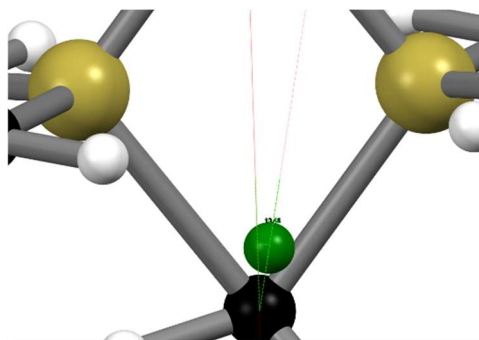


Abbildung III-7 Abweichung des Maximums in der VSCC von C1 vom Mittelpunkt der Al-Al-Verbindungslinie.

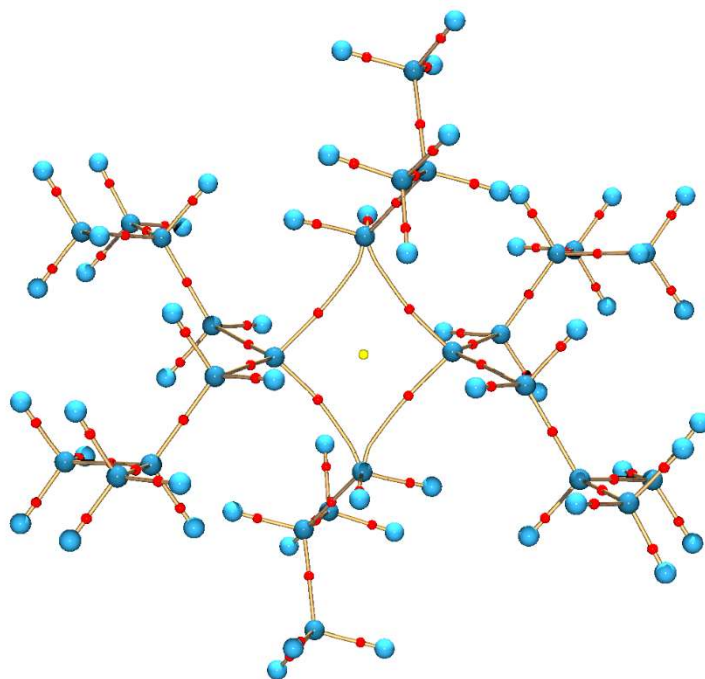


Abbildung III-8 Molekularer Graph zur Darstellung aller gefundenen Bindungspfade und kritischen Punkte.

Tabelle III-16 BADER-Ladungen.

Atom	q [e]
Al(1)	2.0
C(1)	-0.9
C(2)	0.2
C(3)	-0.2
C(4)	-0.2
H(1A)	0.1
H(1B)	0.1
H(2)	0.0
H(3A)	0.0

H(3B)	0.0
H(3C)	0.0
H(4A)	0.0
H(4B)	0.0
H(4C)	0.0
C(5)	-0.9
C(6)	0.1
C(7)	-0.2
C(8)	-0.2
H(5A)	0.1
H(5B)	0.1
H(6)	0.1

H(7A)	0.0
H(7B)	0.0
H(7C)	0.0
H(8A)	0.0
H(8B)	0.0
H(8C)	0.0
C(9)	-0.9
C(10)	0.1
C(11)	-0.2
C(12)	-0.2
H(9A)	0.1
H(9B)	0.1
H(10)	0.1
H(11A)	0.0
H(11B)	0.0
H(11C)	0.0
H(12A)	0.0
H(12B)	0.0
H(12C)	0.0

### 3. Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von 2

Tabelle III-17 Bindungslängen und -winkel nach MM-Verfeinerung.

Bindungslänge / Å			Bindungswinkel / °			
N(1)	C(5)	1.4713(4)	C(5)	N(1)	C(9)	110.12(2)
N(1)	C(9)	1.4817(3)	C(5)	N(1)	C(13)	108.53(2)
N(1)	C(13)	1.4787(4)	C(5)	N(1)	LI(1)	110.33(2)
N(1)	LI(1)	2.0666(5)	C(9)	N(1)	LI(1)	113.44(2)
N(2)	C(14)	1.4736(3)	C(13)	N(1)	LI(1)	102.28(2)
N(2)	C(15)	1.4906(3)	C(14)	N(2)	C(15)	113.875(19)
N(2)	C(19)	1.4787(3)	C(14)	N(2)	C(19)	112.116(19)
N(2)	LI(1)	2.0705(5)	C(14)	N(2)	LI(1)	112.61(2)
C(1)	C(2)	1.5266(4)	C(2)	C(1)	C(3)	107.04(2)
C(1)	C(3)	1.5245(4)	C(2)	C(1)	C(4)	107.40(2)
C(1)	C(4)	1.5259(4)	C(3)	C(1)	C(4)	107.54(2)
C(1)	LI(1)	2.1168(5)	C(5)	C(6)	C(7)	110.31(3)
C(5)	C(6)	1.5231(5)	C(5)	C(6)	H(6A)	106.69(3)
C(6)	C(7)	1.5270(4)	C(5)	C(6)	H(6B)	110.23(3)
C(7)	C(8)	1.5295(4)	C(7)	C(6)	H(6A)	114.25(3)
C(8)	C(9)	1.5285(4)	C(7)	C(6)	H(6B)	108.27(3)
C(9)	C(10)	1.5356(4)	C(6)	C(7)	C(8)	109.69(3)
C(10)	C(11)	1.5304(4)	C(7)	C(8)	C(9)	111.09(2)
C(10)	C(14)	1.5328(4)	C(8)	C(9)	C(10)	113.64(2)
C(11)	C(12)	1.5310(4)	C(9)	C(10)	C(11)	108.75(2)
C(12)	C(13)	1.5312(4)	C(9)	C(10)	C(14)	116.02(2)
C(12)	C(15)	1.5389(4)	C(11)	C(10)	C(14)	108.56(2)
C(15)	C(16)	1.5372(4)	C(10)	C(11)	C(12)	106.25(3)
C(15)	H(15)	1.0990(3)	C(11)	C(12)	C(13)	108.54(2)
C(16)	C(17)	1.5272(5)	C(11)	C(12)	C(15)	110.77(2)
C(16)	H(16A)	1.0920(3)	C(13)	C(12)	C(15)	113.58(2)
C(16)	H(16B)	1.0920(3)	C(12)	C(15)	C(16)	111.66(2)
C(17)	C(18)	1.5268(4)	C(15)	C(16)	C(17)	111.34(2)
C(17)	H(17A)	1.0920(3)	C(16)	C(17)	C(18)	108.84(2)
C(17)	H(17B)	1.0920(3)	C(17)	C(18)	C(19)	110.01(2)
C(18)	C(19)	1.5300(4)				

Tabelle III-18 Lokales Koordinatensystem, lokale Symmetrie (SITESYMM) und chemical constraints (CHEMCON).

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	SITESYM	CHEMCON
N(1)	Li(1)	Z	N(1)	C(5)	Y	3zmx	
N(2)	Li(1)	Z	N(2)	C(19)	Y	3zmx	N(1)
C(1)	Li(1)	Z	C(1)	C(2)	Y	3zmx	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	Li(1)	Y	3zmx	
C(3)	C(1)	Z	C(3)	Li(1)	Y	3zmx	C(2)
C(4)	C(1)	Z	C(4)	Li(1)	Y	3zmx	C(2)
C(5)	N(1)	X	C(5)	C(6)	Y	mz	
C(6)	DUM5	Z	C(6)	C(7)	Y	mm2	
C(7)	DUM2	Z	C(7)	C(8)	Y	mm2	
C(8)	DUM6	Z	C(8)	C(10)	Y	mm2	
C(9)	DUM0	X	C(9)	N(1)	Y	mz	
C(10)	H(10)	Z	C(10)	C(9)	Y	3zmx	
C(11)	DUM8	Z	C(11)	C(12)	Y	mm2	
C(12)	H(12)	Z	C(12)	C(13)	Y	3zmx	C(10)
C(13)	N(1)	X	C(13)	C(12)	Y	mz	
C(14)	N(2)	X	C(14)	C(10)	Y	mz	C(13)
C(15)	DUM1	X	C(15)	N(2)	Y	mz	C(9)
C(16)	DUM7	Z	C(16)	C(15)	Y	mm2	C(8)
C(17)	DUM3	Z	C(17)	C(16)	Y	mm2	C(7)
C(18)	DUM4	Z	C(18)	C(17)	Y	mm2	C(6)
C(19)	N(2)	X	C(19)	C(18)	Y	mz	C(5)
Li(1)	N(1)	X	Li(1)	N(2)	Y	cy	

Tabelle III-19 Minimale Datenauflösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A's: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{\text{Kuh}}$  Mindestauflösung für  $Q_n$ .<sup>141</sup>

Atom	M.D.A's / Å			$d_{\text{Kuh}} / \text{Å}^{-1}$	
				n = 3	n = 4
C(2)	0.208	0.168	0.103	0.85	0.98
C(4)	0.233	0.144	0.106	0.85	0.98
C(5)	0.245	0.147	0.099	0.85	0.98
C(16)	0.197	0.154	0.108	0.87	1.01
C(17)	0.225	0.147	0.11	0.84	0.97



Tabelle III-20 Berechnete Werte aus der thermische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. -P<sub>gesamt</sub>: Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit; +P<sub>gesamt</sub>: Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit; PDF<sub>max</sub>: Maximaler Wert im PDF; PDF<sub>min</sub>: Minimaler Wert im PDF; -V<sub>gesamt</sub>: Integriertes Volumen für negative Wahrscheinlichkeit; +V<sub>gesamt</sub>: Integriertes Volumen für positive Wahrscheinlichkeit.

Atom	-P <sub>gesamt</sub> [%]	+P <sub>gesamt</sub> [%]	PDF <sub>max</sub>	PDF <sub>min</sub>	-V <sub>gesamt</sub> [Å <sup>3</sup> ]	+V <sub>gesamt</sub> [Å <sup>3</sup> ]
C(13)	-0.004	100.003	30707.83	-5.3	0.72	3.068
C(17)	-0.017	100.011	27593.79	-10.3	0.854	2.934
C(2)	-0.003	100	27866.83	-3.22	0.845	2.943
C(4)	-0.006	99.977	28232.6	-13.43	0.283	3.505
C(5)	-0.019	99.992	28120.23	-14.46	0.899	2.889

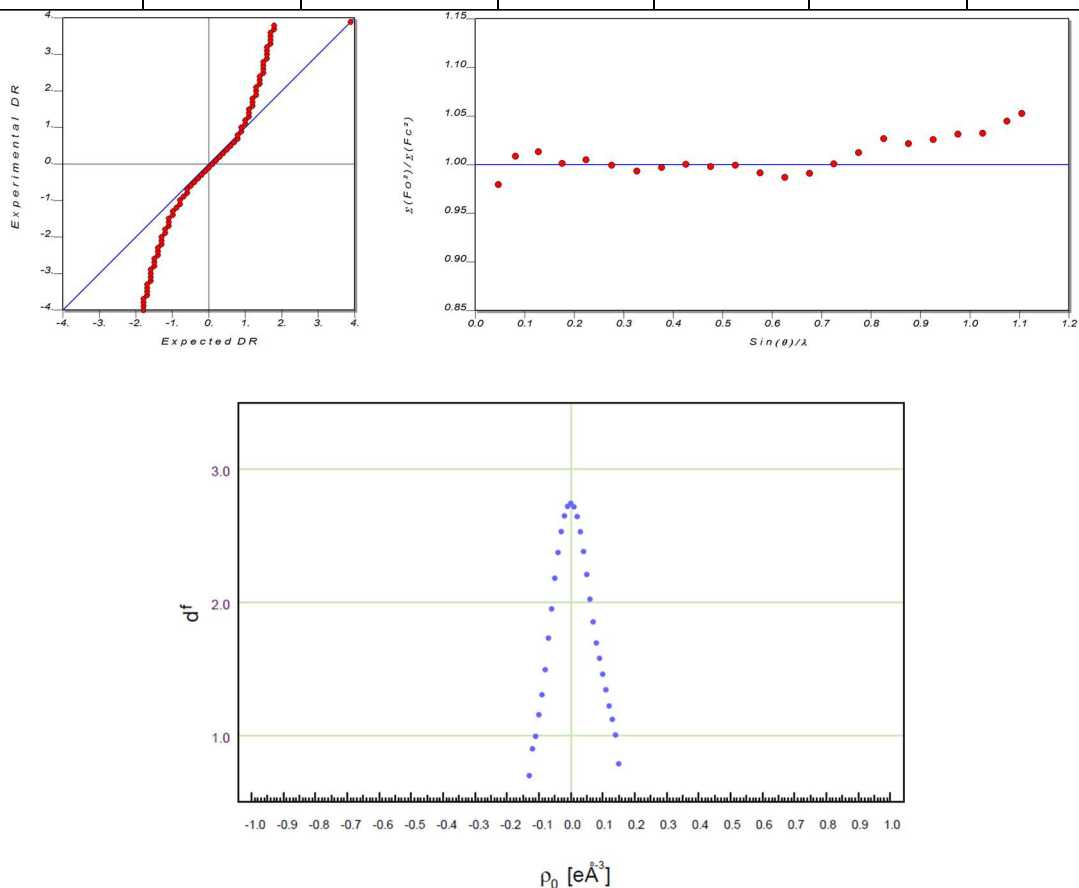


Abbildung III-9 Normal Probability -Plot, Drk-Plot, Henn-Meindl-Plot,  $e_{\text{gross}}$ : 15 e

Tabelle III-21 Topologische Parameter. Standardabweichung wurde mittels Kreuzvalidierung abgeschätzt.

A1	A2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ ]	$R_{\text{BP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$R_{\text{A1-BCP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$R_{\text{A2-BCP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	ell
C1	C2	1.617(8)	-12.9(3)	1.5243(6)	0.740(11)	0.784(11)	0.060(11)
C1	C3	1.615(9)	-12.9(3)	1.5249(2)	0.740(11)	0.785(11)	0.050(10)
C1	C4	1.611(9)	-12.9(3)	1.5269(7)	0.741(10)	0.786(11)	0.050(10)
C1	LI1	0.207(6)	4.01(4)	2.1166(3)	1.375(2)	0.742(2)	0.0(0)
C10	C11	1.765(7)	-17.7(2)	1.5317(3)	0.748(3)	0.783(3)	0.040(14)
C10	C14	1.764(7)	-17.5(2)	1.5339(2)	0.739(4)	0.795(4)	0.060(10)
C10	C9	1.724(7)	-16.3(2)	1.5362(2)	0.746(3)	0.791(3)	0.030(8)
C11	C12	1.767(8)	-17.7(2)	1.5314(2)	0.784(3)	0.747(3)	0.040(14)
C12	C13	1.767(8)	-17.6(2)	1.5337(5)	0.739(4)	0.795(4)	0.050(10)
C12	C15	1.720(6)	-16.2(2)	1.5389(2)	0.747(3)	0.792(3)	0.020(6)
C13	N1	1.845(11)	-16.9(4)	1.4784(6)	0.622(4)	0.857(4)	0.100(10)
C14	N2	1.855(12)	-17.5(4)	1.4741(2)	0.618(4)	0.856(4)	0.100(10)
C15	C16	1.689(6)	-14.7(2)	1.5362(4)	0.790(3)	0.746(3)	0.010(8)
C15	N2	1.792(8)	-15.9(3)	1.4912(2)	0.627(3)	0.864(3)	0.040(10)
C16	C17	1.727(8)	-16.0(2)	1.5220(10)	0.747(2)	0.775(3)	0.000(8)
C17	C18	1.708(10)	-15.8(2)	1.5290(8)	0.782(4)	0.747(4)	0.040(10)
C18	C19	1.694(9)	-15.4(2)	1.5298(3)	0.745(6)	0.785(6)	0.090(11)
C19	N2	1.865(15)	-18.5(5)	1.4787(1)	0.619(4)	0.860(4)	0.090(13)
C5	C6	1.721(8)	-16.0(2)	1.5185(9)	0.779(6)	0.740(6)	0.090(11)
C5	N1	1.887(14)	-19.1(5)	1.4721(7)	0.613(4)	0.859(4)	0.060(12)
C6	C7	1.712(9)	-15.9(2)	1.5278(2)	0.746(4)	0.782(4)	0.040(10)
C7	C8	1.709(8)	-15.6(2)	1.5298(3)	0.779(2)	0.751(2)	0.010(8)
C8	C9	1.707(5)	-15.0(2)	1.5287(2)	0.742(3)	0.786(3)	0.020(7)
C9	N1	1.818(8)	-16.7(3)	1.4808(4)	0.619(3)	0.862(3)	0.020(11)
LI1	N1	0.161(2)*	4.27(3)*	2.0645(8)*	0.7527(14)*	1.3118(13)*	0.04(0)*
LI1	N2	0.158(2)*	4.21(3)*	2.0701(3)*	0.7543(14)*	1.3159(15)*	0.050(4)*

## 4. Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von 3

Tabelle III-22 Bindungslängen und -winkel nach MM-Verfeinerung.

Bindungslänge / Å			Bindungswinkel / °			
N(1)	C(9)	1.4784(2)	C(9)	N(1)	C(11)	108.587(14)
N(1)	C(11)	1.4789(2)	C(9)	N(1)	C(13)	108.543(14)
N(1)	C(13)	1.4806(2)	C(9)	N(1)	LI(1)	116.624(11)
N(1)	LI(1)	2.08936(18)	C(11)	N(1)	C(13)	108.509(13)
N(2)	C(16)	1.4784(2)	C(11)	N(1)	LI(1)	107.835(10)
N(2)	C(18)	1.4802(2)	C(13)	N(1)	LI(1)	106.499(11)
N(2)	C(20)	1.48208(12)	C(16)	N(2)	C(18)	108.355(13)
N(2)	LI(2)	2.08061(18)	C(16)	N(2)	C(20)	108.804(11)
C(1)	C(2)	1.5326(3)	C(16)	N(2)	LI(2)	113.715(11)
C(1)	C(3)	1.5240(3)	C(18)	N(2)	C(20)	108.351(10)
C(1)	C(4)	1.5324(3)	C(18)	N(2)	LI(2)	114.824(10)
C(1)	LI(1)	2.23128(19)	C(20)	N(2)	LI(2)	102.411(7)
C(1)	LI(2)	2.20317(18)	C(2)	C(1)	C(3)	107.439(13)
C(4)	H(4C)	1.0770(2)	C(2)	C(1)	C(4)	105.810(16)
C(5)	C(6)	1.5308(3)	C(2)	C(1)	LI(1)	77.413(10)
C(5)	C(7)	1.5227(3)	C(2)	C(1)	LI(2)	130.005(11)
C(5)	C(8)	1.5309(3)	C(3)	C(1)	C(4)	107.025(13)
C(5)	LI(1)	2.23085(18)	C(3)	C(1)	LI(1)	122.558(10)
C(5)	LI(2)	2.21663(18)	C(3)	C(1)	LI(2)	118.621(11)
C(9)	C(10)	1.5406(3)	C(4)	C(1)	LI(1)	127.116(11)
C(10)	C(15)	1.5304(3)	C(4)	C(1)	LI(2)	79.260(10)
C(11)	C(12)	1.5431(3)	LI(1)	C(1)	LI(2)	62.447(6)
C(12)	C(15)	1.5251(3)	C(6)	C(5)	C(7)	106.997(13)
C(13)	C(14)	1.5412(3)	C(6)	C(5)	C(8)	105.807(13)
C(14)	C(15)	1.5280(3)	C(6)	C(5)	LI(1)	124.850(11)
C(16)	C(17)	1.5444(3)	C(6)	C(5)	LI(2)	81.782(10)
C(16)	C(18)	2.3989(3)	C(7)	C(5)	C(8)	106.827(13)
C(17)	C(22)	1.5251(3)	C(7)	C(5)	LI(1)	124.882(10)
C(18)	C(19)	1.5462(3)	C(7)	C(5)	LI(2)	113.999(11)
C(19)	C(22)	1.5239(3)	C(8)	C(5)	LI(1)	77.867(11)
C(20)	C(21)	1.5455(3)	C(8)	C(5)	LI(2)	134.150(12)
C(21)	C(22)	1.5291(3)	LI(1)	C(5)	LI(2)	62.246(6)
LI(1)	LI(2)	2.2988(2)	N(1)	C(9)	C(10)	111.843(19)
			C(9)	C(10)	C(15)	109.017(18)
			N(1)	C(11)	C(12)	112.146(17)
			C(11)	C(12)	C(15)	108.696(18)
			N(1)	C(13)	C(14)	112.070(18)
			C(10)	C(15)	C(12)	108.259(16)
			C(10)	C(15)	C(14)	108.037(16)
			N(2)	C(16)	C(17)	111.895(17)

			N(2)	C(16)	C(18)	35.846(7)
			C(17)	C(16)	C(18)	89.102(14)
			C(16)	C(17)	C(22)	108.575(17)
			N(2)	C(18)	C(16)	35.798(7)
			N(2)	C(18)	C(19)	111.829(17)
			C(16)	C(18)	C(19)	93.235(13)
			C(18)	C(19)	C(22)	108.596(17)
			N(2)	C(20)	C(21)	111.607(12)
			C(17)	C(22)	C(19)	108.191(14)
			C(17)	C(22)	C(21)	108.538(15)
			C(19)	C(22)	C(21)	108.758(14)
			N(1)	LI(1)	C(1)	124.122(8)
			N(1)	LI(1)	C(5)	122.535(8)
			N(1)	LI(1)	LI(2)	135.173(9)
			C(1)	LI(1)	C(5)	108.860(7)
			C(1)	LI(1)	LI(2)	58.177(6)
			C(5)	LI(1)	LI(2)	58.574(6)
			N(2)	LI(2)	C(1)	125.510(8)
			N(2)	LI(2)	C(5)	121.176(8)
			N(2)	LI(2)	LI(1)	137.901(9)
			C(1)	LI(2)	C(5)	110.409(7)
			C(1)	LI(2)	LI(1)	59.376(6)
			C(5)	LI(2)	LI(1)	59.180(6)

Tabelle III-23 Lokales Koordinatensystem an den Nichtwasserstoffatomen.

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	SITESYM	CHEMCON
N(1)	Li(1)	Z	N(1)	C(9)	Y	3zmx	
N(2)	Li(2)	Z	N(2)	C(16)	Y	3zmx	N(1)
C(1)	DUM1	Z	C(1)	C(3)	Y	3zmx	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	H(2C)	Y	3zmx	
C(3)	C(1)	Z	C(3)	H(3B)	Y	3zmx	C(2)
C(4)	C(1)	Z	C(4)	H(4B)	Y	3zmx	C(2)
C(5)	DUM1	z	C(5)	C(7)	Y	3zmx	C(1)
C(6)	C(5)	Z	C(6)	H(6B)	Y	3zmx	C(2)
C(7)	C(5)	Z	C(7)	H(7B)	Y	3zmx	C(2)
C(8)	C(5)	Z	C(8)	H(8B)	Y	3zmx	C(2)
C(9)	N(1)	X	C(9)	C(10)	Y	mz	
C(10)	C(9)	X	C(10)	C(15)	Y	mz	
C(11)	N(1)	X	C(11)	C(12)	Y	mz	C(9)
C(12)	C(11)	X	C(12)	C(15)	Y	mz	C(10)
C(13)	N(1)	X	C(13)	C(14)	Y	mz	C(9)
C(14)	C(13)	X	C(14)	C(15)	Y	mz	C(10)

C(15)	N(1)	Z	C(15)	C(12)	Y	3zmx	
C(16)	N(2)	X	C(16)	C(17)	Y	mz	C(9)
C(17)	C(16)	X	C(17)	C(22)	Y	mz	C(10)
C(18)	N(2)	X	C(18)	C(19)	Y	mz	C(9)
C(19)	C(18)	X	C(19)	C(22)	Y	mz	C(10)
C(20)	N(2)	X	C(20)	C(21)	Y	mz	C(9)
C(21)	C(20)	X	C(21)	C(22)	Y	mz	C(10)
C(22)	N(2)	Z	C(22)	C(19)	Y	3zmx	C(15)
Li(1)	N(1)	X	Li(1)	Li(2)	Y	mz	
Li(2)	N(2)	X	Li(2)	Li(1)	Y	mz	Li(1)

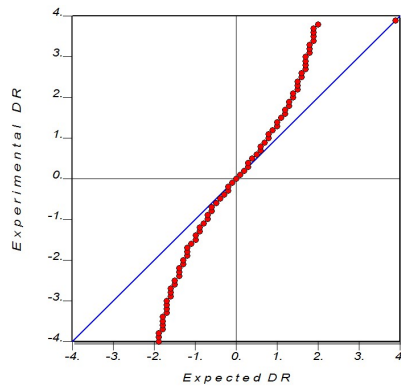
Tabelle III-24 Minimale Datenaufösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A's: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{\text{Kuh}}$  Mindestaufösung für  $Q_n$ .<sup>141</sup>

Atom	M.D.A's / Å			$d_{\text{Kuh}} / \text{Å}^{-1}$	
				n = 3	n = 4
C(2)	0.182	0.146	0.108	0.91	1.05
C(3)	0.168	0.132	0.108	0.97	1.12
C(4)	0.187	0.16	0.098	0.91	1.05
C(6)	0.206	0.14	0.097	0.92	1.06
C(7)	0.166	0.134	0.106	0.97	1.12
C(8)	0.212	0.135	0.101	0.91	1.05
C(9)	0.236	0.127	0.102	0.89	1.03
C(10)	0.286	0.154	0.086	0.83	0.96
C(11)	0.171	0.146	0.093	0.98	1.13
C(12)	0.175	0.132	0.102	0.97	1.12
C(13)	0.188	0.135	0.103	0.94	1.09
C(14)	0.182	0.133	0.107	0.95	1.09
C(16)	0.19	0.116	0.102	0.99	1.14
C(17)	0.194	0.13	0.102	0.95	1.09
C(18)	0.149	0.138	0.093	1.04	1.2
C(19)	0.165	0.156	0.089	0.98	1.14
C(21)	0.231	0.133	0.092	0.92	1.06

Tabelle III-25 Berechnete Werte aus der thermische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. -P<sub>gesamt</sub>: Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit; +P<sub>gesamt</sub>: Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit; PDF<sub>max</sub>: Maximaler Wert im PDF; PDF<sub>min</sub>: Minimaler Wert im PDF; -V<sub>gesamt</sub>: Integriertes Volumen für negative Wahrscheinlichkeit; +V<sub>gesamt</sub>: Integriertes Volumen für positive Wahrscheinlichkeit.

Atom	-P <sub>gesamt</sub> [%]	+P <sub>gesamt</sub> [%]	PDF <sub>max</sub>	PDF <sub>min</sub>	-V <sub>gesamt</sub> [Å <sup>3</sup> ]	+V <sub>gesamt</sub> [Å <sup>3</sup> ]
C(2)	-0.007	100.007	23286.82	-4.01	0.839	3.089

C(3)	-0.003	100.003	27988.52	-1.37	1.205	2.722
C(4)	-0.005	100.004	23031.87	-2.54	0.919	3.008
C(6)	-0.002	100.001	24082.25	-1.47	1.03	2.897
C(7)	-0.002	100.002	28595.58	-0.91	0.982	2.945
C(8)	0	99.994	23395.06	-0.06	0.83	3.097
C(9)	-0.006	100.003	22363.14	-5.31	0.778	3.15
C(10)	-0.012	99.996	18353.83	-9.83	0.548	3.379
C(11)	-0.001	100.001	29081.03	-2.21	0.657	3.27
C(12)	-0.007	100.006	28438.74	-6.14	0.968	2.959
C(13)	-0.007	100.007	26038.31	-7.05	0.853	3.074
C(14)	-0.03	100.029	26184.76	-29.59	1.052	2.875
C(16)	-0.066	100.061	30776.09	-58.24	1.181	2.747
C(17)	-0.048	100.038	26637.74	-36.48	0.91	3.017
C(18)	-0.016	100.016	35230.87	-15.98	1.074	2.853
C(19)	-0.031	100.031	29489.14	-22.43	1.02	2.908
C(21)	-0.041	100.038	24097.67	-34.01	0.636	3.292



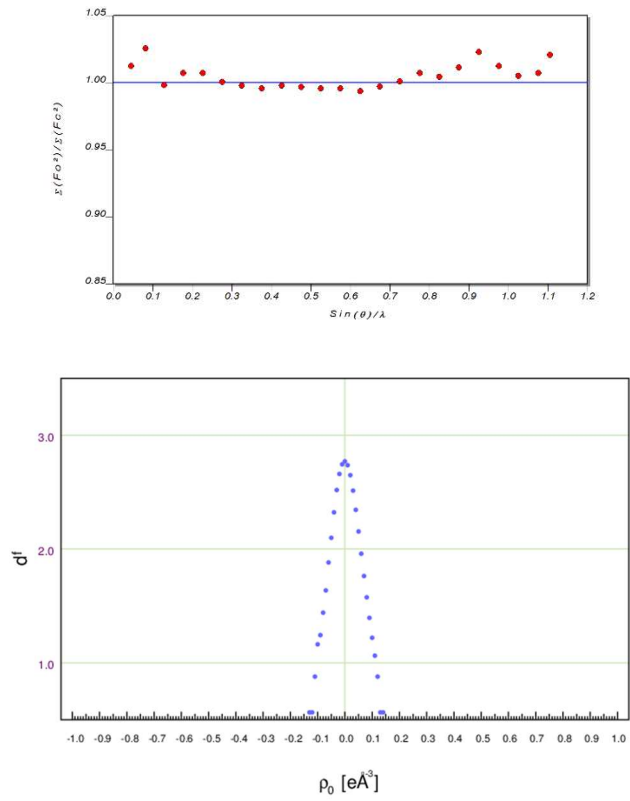


Abbildung III-10 Normal Probability -Plot, Drk-Plot, Henn-Meindl-Plot,  $e_{\text{gross}}(\text{Frei-H}): 9.7 \text{ e}$

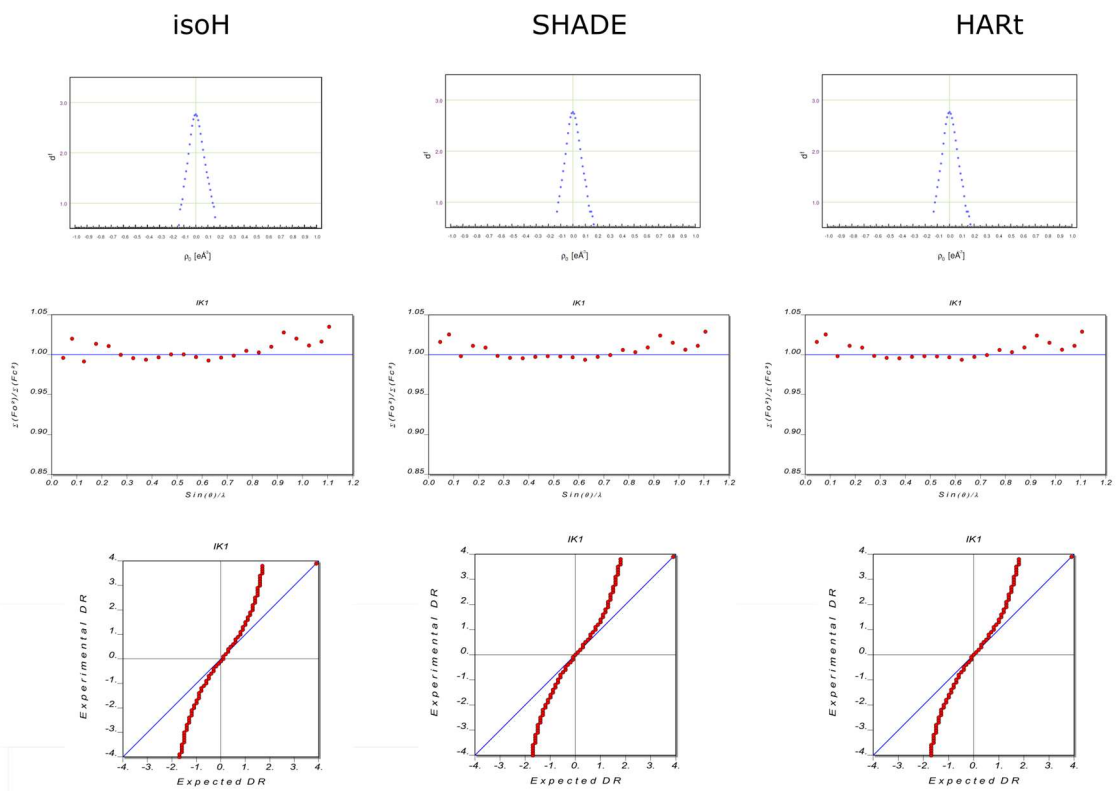


Abbildung III-11 Normal Probability -Plot, Drk-Plot, Henn-Meindl-Plot,  $e_{\text{gross}}(\text{isoH}): 9.91 \text{ e}$ ,  $e_{\text{gross}}(\text{SHADE}): 9.69 \text{ e}$ ,  $e_{\text{gross}}(\text{HART}): 9.17 \text{ e}$ .

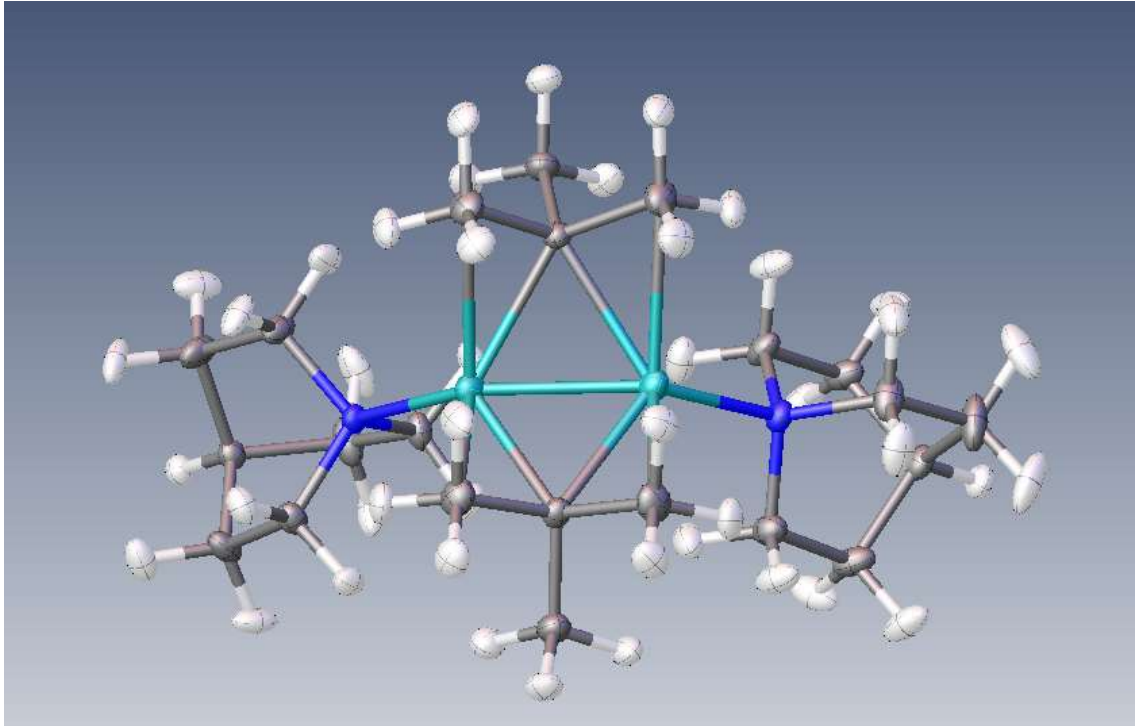


Abbildung III-12 Darstellung der anisotropen Wasserstoffe mittels HART in OLEX2.



Tabelle III-26 Topologische Parameter. Standardabweichung wurde mittels Kreuzvalidierung abgeschätzt.

A1	A2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ ]	$R_{\text{BP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$R_{\text{A1-BCP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$R_{\text{A2-BCP}}$ [ $\text{\AA}$ ]	ell
tBu1							
C1	C2	1.613(3)	-13.48(8)	1.52980(17)	0.724(2)	0.806(2)	0.140(5)
		1.561(3)	-12.21(5)	1.53290(16)	0.7608(16)	0.7721(15)	0.110(2)
		1.6000(10)	-12.81(2)	1.5317(0)	0.7291(3)	0.8027(3)	0.11(0)
C1	C3	1.637(4)	-14.05(9)	1.52970(16)	0.724(2)	0.800(2)	0.110(6)
		1.584(3)	-12.65(6)	1.52440(14)	0.7583(17)	0.7661 (17)	0.090(4)
		1.630(2)	-13.4(4)	1.5229(0)	0.7286(3)	0.7943(3)	0.120(4)
C1	C4	1.614(3)	-13.48(8)	1.5297(2)	0.724(2)	0.806(2)	0.130(5)
		1.563(2)	-12.21(5)	1.5328(17)	0.7608(15)	0.7719(16)	0.110(2)
		1.5990(10)	-12.8(2)	1.532(0)	0.7295(3)	0.8025(3)	0.11(0)
C1	LI1	0.1310(8)	2.860(6)	2.2345(3)	1.4426(6)	0.7918(4)	0.110(5)
		0.133(6)	2.862(5)	2.2367(1)	1.4468(4)	0.7899(3)	0.080(3)
		0.1260(3)	2.861(5)	2.23380(8)	1.4404(3)	0.7934(2)	0.1(0)
C1	LI2	0.143(7)	3.106(6)	2.2062(2)	1.4232(5)	0.7821(4)	0.080(6)
		0.144(7)	3.036(5)	2.20830(13)	1.4265 (3)	0.7818 (3)	0.080(3)
		0.1360(3)	3.048(5)	2.20570(6)	1.4207(3)	0.7850(2)	0.070(4)
tBu2							
C5	C6	1.6180(16)	-13.52(7)	1.5282(1)	0.723(2)	0.805(2)	0.130(4)
		1.566(14)	-12.26(5)	1.5311(16)	0.7600(16)	0.7711(16)	0.110(2)
		1.6030(7)	-12.85(2)	1.53040(5)	0.7284(3)	0.8021(3)	0.11(0)
C5	C7	1.642(3)	-14.09(10)	1.51980(17)	0.721(2)	0.799(2)	0.110(7)
		1.588(2)	-12.67(6)	1.5231(16)	0.7579(18)	0.7652(17)	0.090(4)
		1.6350(11)	-13.43(4)	1.521(0)	0.7279(3)	0.7931(3)	0.120(2)
C5	C8	1.6150(14)	-13.57(8)	1.52810(17)	0.713(2)	0.813(2)	0.110(4)

		1.5650(13)	-12.28(5)	1.53130(13)	0.7594(15)	0.7719(16)	0.110(3)
		1.6030(8)	-12.92(2)	1.53(0)	0.7277(3)	0.8023(3)	0.110(5)
C5	LI1	0.128(7)	2.831(6)	2.2345(3)	1.4407(5)	0.7938(4)	0.12(5)
		0.131(6)	2.846(5)	2.2371(2)	1.4457(4)	0.7914(3)	0.09(5)
		0.123(5)	2.829(5)	2.23460(10)	1.4395(3)	0.7952(2)	0.10(2)
C5	LI2	0.1380(8)	2.942(6)	2.2196(2)	1.4334(5)	0.7862(4)	0.070(4)
		0.142(6)	2.945(5)	2.2213(2)	1.4370(3)	0.7842(3)	0.090(4)
		0.1330(3)	2.957(5)	2.21930(6)	1.4319(2)	0.7874(2)	0.070(1)
Quinchlidine 1							
LI1	N1	0.1460(10)	3.977(10)	2.08930(14)	0.763(4)	1.3273(4)	0.020(1)
		0.148(6)	3.95(7)	2.0893(8)	0.7606(3)	1.3288(3)	0.020(1)
		0.134(0)	3.900(3)	2.0904(0)	0.76760(13)	1.32280(11)	0.020(1)
C9	N1	1.807(4)	-16.91(9)	1.4774(2)	0.63960(13)	0.83790(12)	0.040(4)
		1.732(3)	-14.24(7)	1.47840(15)	0.6298(9)	0.8486(8)	0.020(4)
		1.7470(10)	-13.9(3)	1.4785(0)	0.6332(2)	0.8453(2)	0.020(4)
C11	N1	1.806(2)	-16.26(9)	1.47770(17)	0.6394(13)	0.83830(12)	0.050(4)
		1.735(2)	-14.3(7)	1.47930(16)	0.6291(9)	0.8502(8)	0.05(0)
		1.7450(10)	-13.74(3)	1.47760(4)	0.6329(2)	0.8446(2)	0.03(0)
C13	N1	1.803(2)	-16.26(8)	1.4790(17)	0.64060(13)	0.83840(12)	0.050(5)
		1.731(2)	-14.15(7)	1.48110(13)	0.6305(9)	0.8506(8)	0.05(0)
		1.7390(10)	-13.53(3)	1.4799(0)	0.6351(2)	0.8448(2)	0.03(0)
C10	C9	1.677(3)	-16.44(8)	1.5344(3)	0.7625(2)	0.772(2)	0.03(0)
		1.584(3)	-13.95(6)	1.5406(2)	0.7637(9)	0.77690(10)	0.02(2)
		1.6340(10)	-13.63(1)	1.53900(3)	0.7584(3)	0.7805(3)	0.04(0)
C10	C15	1.693(3)	-15.74(7)	1.5278(2)	0.78210(14)	0.74580(14)	0.030(4)
		1.642(3)	-14.23(6)	1.53050(17)	0.74710(15)	0.78330(15)	0.020(3)
		1.6600(10)	-14.056(18)	1.53(0)	0.7676(2)	0.7624(2)	0.01(0)

C11	C12	1.6730(15)	-16.33(7)	1.5366(3)	0.773(2)	0.7635(2)	0.030(3)
		1.580(10)	-13.83(6)	1.5432(2)	0.7786(9)	0.7649(9)	0.00(0)
		1.6290(7)	-13.53(18)	1.5409(0)	0.7814(3)	0.7594(3)	0.040(4)
C12	C15	1.704(5)	-15.95(8)	1.5224(2)	0.77950(14)	0.74290(14)	0.040(4)
		1.654(3)	-14.47(6)	1.5251(2)	0.7446(16)	0.7805(14)	0.020(4)
		1.6720(10)	-14.314(18)	1.5242(0)	0.7650(2)	0.7592(2)	0.01(0)
C13	C14	1.6770(15)	-16.42(7)	1.5346(2)	0.772(2)	0.753(2)	0.04(0)
		1.584(11)	-13.91(6)	1.5413(1)	0.7774(9)	0.7639(9)	0.00(0)
		1.6340(8)	-13.61(1)	1.539(0)	0.7804(3)	0.7586(3)	0.04(0)
C14	C15	1.697(5)	-15.83(7)	1.5253(2)	0.7810(15)	0.74420(14)	0.030(4)
		1.647(3)	-14.34(6)	1.5280(18)	0.7462(15)	0.7818(15)	0.020(4)
		1.6650(10)	-14.194(18)	1.527(0)	0.7664(2)	0.7606(2)	0.01(0)
Quinchlidine 2							
LI2	N2	0.150(9)	4.0680(11)	2.08080(13)	0.7594(4)	1.3214(4)	0.010(1)
		0.152(6)	4.071(7)	2.0806(8)	0.7576(3)	1.3230(3)	0.010(1)
		0.138(0)	4.007(3)	2.0809(0)	0.76450(12)	1.31640(13)	0.0(0)
C16	N2	1.809(2)	-16.42(8)	1.47750(16)	0.63930(13)	0.83830(12)	0.050(5)
		1.783(2)	-13.34(6)	1.4784(11)	0.6397(9)	0.8387(8)	0.030(4)
		1.7460(9)	-13.88(3)	1.4788(0)	0.6333(2)	0.8455(2)	0.020(1)
C16	C17	1.6700(16)	-16.29(7)	1.5377(3)	0.7735(2)	0.7642(2)	0.040(1)
		1.6330(10)	-13.34(6)	1.5443(2)	0.7780(10)	0.7663(9)	0.020(1)
		1.6270(7)	-13.5(1)	1.5419(0)	0.7819(3)	0.7600(3)	0.040(1)
C17	C22	1.7030(18)	-15.92(7)	1.52290(17)	0.77350(15)	0.76420(14)	0.040(4)
		1.6860(10)	-14.19(6)	1.52510(15)	0.75570(15)	0.7694(15)	0.010(4)
		1.6710(6)	-14.266(18)	1.5253(0)	0.7655(2)	0.7598(2)	0.010(1)
C18	N2	1.801(2)	-16.42(8)	1.4775(1)	0.6393(13)	0.83830(12)	0.040(3)
		1.773(1)	-13.05(6)	1.48020(11)	0.6418(9)	0.8384(8)	0.030(2)

		1.7430(8)	-13.73(3)	1.479(0)	0.6343(2)	0.8448(2)	0.020(3)
C18	C19	1.6670(15)	-16.22(7)	1.5392(2)	0.7741(2)	0.7651(2)	0.040(0)
		1.6290(11)	-13.27(6)	1.5462(2)	0.7789(9)	0.7673(10)	0.02(0)
		1.6230(6)	-13.435(18)	1.5435(0)	0.7828(3)	0.7607(3)	0.04(0)
C19	C22	1.7060(17)	-16.00(7)	1.52130(16)	0.77890(15)	0.74230(14)	0.040(4)
		1.6890(10)	-14.24(6)	1.52390(13)	0.75520(15)	0.76880(15)	0.010(4)
		1.6770(6)	-14.388(18)	1.5225(0)	0.7643(2)	0.7582(2)	0.01(0)
C20	N2	1.789(3)	-15.62(9)	1.48180(8)	0.64380(12)	0.83810(12)	0.070(5)
		1.769(2)	-12.84(6)	1.48260(6)	0.6424(8)	0.8402(8)	0.050(2)
		1.7240(7)	-13.05(3)	1.4825(0)	0.6383(2)	0.8442(1)	0.04(0)
C20	C21	1.6660(14)	-16.17(7)	1.5403(2)	0.7752(2)	0.7651(2)	0.040(3)
		1.6320(13)	-13.29(6)	1.54420(16)	0.7780(9)	0.7662(9)	0.02(0)
		1.6240(6)	-13.446(18)	1.5433(0)	0.7828(3)	0.7604(3)	0.040(5)
C21	C22	1.694(1)	-15.75(7)	1.5270(2)	0.78170(15)	0.7453(14)	0.040(4)
		1.6760(12)	-14.03(6)	1.52910(15)	0.75750(15)	0.77160(15)	0.010(4)
		1.6610(7)	-14.098(18)	1.5292(0)	0.7673(2)	0.7619(2)	0.01(0)

## 5. Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von 4

Tabelle III-27 Bindungslängen und -winkel nach MM-Verfeinerung.

Bindungslänge / Å			Bindungswinkel / °			
N(1)	C(7)	1.48444(18)	C(7)	N(1)	C(8)	34.834(11)
N(1)	C(9)	1.48349(16)	C(7)	N(1)	C(9)	108.506(11)
N(1)	C(11)	1.48544(17)	C(7)	N(1)	C(10)	86.128(13)
N(1)	LI(1)	2.1904(3)	C(7)	N(1)	C(11)	107.844(11)
C(1)	C(2)	1.5301(5)	C(7)	N(1)	C(12)	90.996(13)
C(1)	C(3)	1.5362(5)	C(7)	N(1)	C(13)	69.294(8)
C(1)	LI(1)	2.2979(3)	C(7)	N(1)	LI(1)	112.408(12)
C(1)	LI(1)	2.3877(3)	C(8)	N(1)	C(9)	91.157(12)
C(1)	LI(2)	2.1834(4)	C(8)	N(1)	C(10)	59.171(16)
C(2)	LI(1)	2.6690(5)	C(8)	N(1)	C(11)	85.778(12)
C(4)	C(5)	1.5421(2)	C(8)	N(1)	C(12)	59.058(16)
C(4)	C(6)	1.5406(2)	C(8)	N(1)	C(13)	34.702(10)
C(4)	LI(1)	2.3728(4)	C(8)	N(1)	LI(1)	147.008(14)
C(4)	LI(2)	2.2312(4)	C(9)	N(1)	C(10)	34.742(12)
C(4)	LI(2)	2.1858(4)	C(9)	N(1)	C(11)	108.157(11)
C(5)	LI(2)	2.4650(4)	C(9)	N(1)	C(12)	85.844(14)
C(6)	LI(2)	2.3982(4)	C(9)	N(1)	C(13)	69.210(8)
C(7)	C(8)	1.5402(4)	C(9)	N(1)	LI(1)	109.775(12)
C(8)	C(13)	1.5256(4)	C(10)	N(1)	C(11)	91.143(14)
C(9)	C(10)	1.5369(4)	C(10)	N(1)	C(12)	59.134(18)
C(10)	C(13)	1.5265(5)	C(10)	N(1)	C(13)	34.733(11)
C(11)	C(12)	1.5408(4)	C(10)	N(1)	LI(1)	144.374(14)
C(12)	C(13)	1.5280(5)	C(11)	N(1)	C(12)	34.788(12)
LI(1)	LI(1)	2.6618(6)	C(11)	N(1)	C(13)	69.265(8)
LI(1)	LI(2)	2.4825(4)	C(11)	N(1)	LI(1)	110.035(12)
LI(1)	LI(2)	2.5047(5)	C(12)	N(1)	C(13)	34.745(11)
LI(2)	LI(2)	2.3236(6)	C(12)	N(1)	LI(1)	144.384(14)
			C(13)	N(1)	LI(1)	178.290(10)
			C(2)	C(1)	C(3)	107.50(3)
			C(2)	C(1)	LI(1)	106.01(2)
			C(2)	C(1)	LI(1)	82.777(16)
			C(2)	C(1)	LI(2)	148.854(18)
			LI(1)	C(1)	LI(1)	69.203(13)
			LI(1)	C(1)	LI(2)	67.222(12)
			C(1)	C(2)	C(3)	36.335(16)
			C(1)	C(2)	LI(1)	62.562(16)
			C(3)	C(2)	LI(1)	77.642(17)
			C(1)	C(3)	C(2)	36.165(16)
			C(1)	C(3)	LI(2)	61.300(17)
			C(2)	C(3)	LI(2)	93.216(19)

			C(5)	C(4)	C(6)	107.825(13)
			C(5)	C(4)	LI(1)	138.350(13)
			C(5)	C(4)	LI(2)	122.455(13)
			C(5)	C(4)	LI(2)	80.786(12)
			C(6)	C(4)	LI(1)	113.544(13)
			C(6)	C(4)	LI(2)	76.540(12)
			C(6)	C(4)	LI(2)	135.859(13)
			LI(1)	C(4)	LI(2)	65.174(12)
			LI(1)	C(4)	LI(2)	66.513(12)
			C(4)	C(5)	C(6)	36.067(8)
			C(4)	C(5)	LI(2)	61.080(11)
			C(6)	C(5)	LI(2)	88.610(10)
			C(4)	C(6)	C(5)	36.108(8)
			C(4)	C(6)	LI(2)	64.798(11)
			C(5)	C(6)	LI(2)	85.642(10)
			N(1)	C(7)	C(8)	111.762(18)
			N(1)	C(7)	C(9)	35.734(6)
			N(1)	C(7)	C(11)	36.092(6)
			N(1)	C(7)	C(13)	76.941(8)
			C(8)	C(7)	C(9)	93.456(17)
			C(8)	C(7)	C(11)	88.421(17)
			C(8)	C(7)	C(13)	35.228(16)
			C(9)	C(7)	C(11)	59.993(6)
			C(9)	C(7)	C(13)	61.116(6)
			C(11)	C(7)	C(13)	61.276(6)
			N(1)	C(8)	C(7)	33.404(11)
			N(1)	C(8)	C(10)	60.381(13)
			N(1)	C(8)	C(12)	60.522(13)
			N(1)	C(8)	C(13)	76.149(17)
			C(7)	C(8)	C(10)	86.099(19)
			C(7)	C(8)	C(12)	91.09(2)
			C(7)	C(8)	C(13)	109.16(3)
			C(10)	C(8)	C(12)	60.025(18)
			C(10)	C(8)	C(13)	35.924(15)
			C(12)	C(8)	C(13)	36.056(15)
			N(1)	C(9)	C(7)	35.760(6)
			N(1)	C(9)	C(10)	111.886(19)
			N(1)	C(9)	C(11)	35.949(6)
			N(1)	C(9)	C(13)	77.034(8)
			C(7)	C(9)	C(10)	88.453(17)
			C(7)	C(9)	C(11)	59.829(6)
			C(7)	C(9)	C(13)	61.212(6)
			C(10)	C(9)	C(11)	93.68(2)

			C(10)	C(9)	C(13)	35.295(18)
			C(10)	C(9)	H(2C)	133.98(2)
			C(10)	C(9)	H(7A)	93.128(18)
			C(11)	C(9)	C(13)	61.258(6)
			N(1)	C(10)	C(8)	60.448(12)
			N(1)	C(10)	C(9)	33.372(11)
			N(1)	C(10)	C(12)	60.517(13)
			N(1)	C(10)	C(13)	76.191(18)
			C(8)	C(10)	C(9)	91.12(2)
			C(8)	C(10)	C(12)	59.942(16)
			C(8)	C(10)	C(13)	35.899(14)
			C(9)	C(10)	C(12)	86.03(2)
			C(9)	C(10)	C(13)	109.13(3)
			C(12)	C(10)	C(13)	36.000(16)
			N(1)	C(11)	C(7)	36.064(7)
			N(1)	C(11)	C(9)	35.894(6)
			N(1)	C(11)	C(12)	111.842(19)
			N(1)	C(11)	C(13)	76.943(8)
			C(7)	C(11)	C(9)	60.178(6)
			C(7)	C(11)	C(12)	93.728(18)
			C(7)	C(11)	C(13)	61.297(6)
			C(9)	C(11)	C(12)	88.381(19)
			C(9)	C(11)	C(13)	61.181(6)
			C(12)	C(11)	C(13)	35.346(17)
			N(1)	C(12)	C(8)	60.420(13)
			N(1)	C(12)	C(10)	60.349(13)
			N(1)	C(12)	C(11)	33.370(11)
			N(1)	C(12)	C(13)	76.032(18)
			C(8)	C(12)	C(10)	60.033(16)
			C(8)	C(12)	C(11)	85.90(2)
			C(8)	C(12)	C(13)	35.990(15)
			C(10)	C(12)	C(11)	91.01(2)
			C(10)	C(12)	C(13)	35.959(16)
			C(11)	C(12)	C(13)	108.97(3)
			N(1)	C(13)	C(7)	33.766(4)
			N(1)	C(13)	C(8)	69.148(16)
			N(1)	C(13)	C(9)	33.755(4)
			N(1)	C(13)	C(10)	69.077(17)
			N(1)	C(13)	C(11)	33.792(4)
			N(1)	C(13)	C(12)	69.224(17)
			C(7)	C(13)	C(8)	35.615(16)
			C(7)	C(13)	C(9)	57.672(6)
			C(7)	C(13)	C(10)	85.434(17)
			C(7)	C(13)	C(11)	57.427(6)

			C(7)	C(13)	C(12)	90.301(18)
			C(8)	C(13)	C(9)	90.483(17)
			C(8)	C(13)	C(10)	108.18(3)
			C(8)	C(13)	C(11)	85.207(16)
			C(8)	C(13)	C(12)	107.95(3)
			C(9)	C(13)	C(10)	35.574(16)
			C(9)	C(13)	C(11)	57.561(6)
			C(9)	C(13)	C(12)	85.342(17)
			C(10)	C(13)	C(11)	90.363(18)
			C(10)	C(13)	C(12)	108.04(3)
			C(11)	C(13)	C(12)	35.687(16)
			N(1)	LI(1)	C(1)	127.379(15)
			N(1)	LI(1)	C(2)	97.478(15)
			N(1)	LI(1)	C(4)	104.823(13)
			N(1)	LI(1)	LI(1)	152.444(11)
			N(1)	LI(1)	LI(2)	133.848(16)
			N(1)	LI(1)	LI(2)	149.288(17)
			C(1)	LI(1)	C(1)	108.898(13)
			C(1)	LI(1)	C(2)	108.140(16)
			C(1)	LI(1)	C(4)	104.851(13)
			C(1)	LI(1)	LI(1)	56.989(12)
			C(1)	LI(1)	LI(2)	54.187(11)
			C(1)	LI(1)	LI(2)	100.357(14)
			C(1)	LI(1)	C(2)	34.661(12)
			C(1)	LI(1)	C(4)	102.052(13)
			C(1)	LI(1)	LI(1)	53.807(11)
			C(1)	LI(1)	LI(2)	98.537(14)
			C(1)	LI(1)	LI(2)	52.944(11)
			C(1)	LI(1)	H(1)	135.201(15)
			C(1)	LI(1)	H(2C)	54.720(8)
			C(1)	LI(1)	H(4)	108.875(14)
			C(2)	LI(1)	C(4)	132.427(17)
			C(2)	LI(1)	LI(1)	70.904(14)
			C(2)	LI(1)	LI(2)	127.445(17)
			C(2)	LI(1)	LI(2)	87.554(16)
			C(2)	LI(1)	H(2C)	23.651(9)
			C(4)	LI(1)	LI(1)	101.135(8)
			C(4)	LI(1)	LI(2)	54.660(11)
			C(4)	LI(1)	LI(2)	53.165(11)
			LI(1)	LI(1)	LI(2)	58.148(11)
			LI(1)	LI(1)	LI(2)	57.337(11)
			LI(2)	LI(1)	LI(2)	55.537(16)
			C(1)	LI(2)	C(3)	38.109(14)



			C(1)	LI(2)	C(4)	113.980(15)
			C(1)	LI(2)	C(4)	115.786(15)
			C(1)	LI(2)	C(5)	133.012(16)
			C(1)	LI(2)	C(6)	114.706(15)
			C(1)	LI(2)	LI(1)	58.591(11)
			C(1)	LI(2)	LI(1)	60.777(12)
			C(1)	LI(2)	LI(2)	109.922(9)
			C(3)	LI(2)	C(4)	140.776(19)
			C(3)	LI(2)	C(4)	109.738(18)
			C(3)	LI(2)	C(5)	103.441(17)
			C(3)	LI(2)	C(6)	115.944(18)
			C(3)	LI(2)	LI(1)	96.072(18)
			C(3)	LI(2)	LI(1)	81.157(18)
			C(3)	LI(2)	LI(2)	142.189(17)
			C(4)	LI(2)	C(4)	108.351(15)
			C(4)	LI(2)	C(5)	112.194(15)
			C(4)	LI(2)	C(6)	38.662(8)
			C(4)	LI(2)	LI(1)	60.166(11)
			C(4)	LI(2)	LI(1)	110.436(15)
			C(4)	LI(2)	LI(2)	57.313(13)
			C(4)	LI(2)	C(5)	38.134(8)
			C(4)	LI(2)	C(6)	128.460(16)
			C(4)	LI(2)	LI(1)	112.851(15)
			C(4)	LI(2)	LI(1)	60.322(11)
			C(4)	LI(2)	LI(2)	59.218(14)
			C(5)	LI(2)	C(6)	106.434(14)
			C(5)	LI(2)	LI(1)	149.411(17)
			C(5)	LI(2)	LI(1)	95.232(14)
			C(5)	LI(2)	LI(2)	87.867(14)
			C(6)	LI(2)	LI(1)	85.228(13)
			C(6)	LI(2)	LI(1)	147.286(16)
			C(6)	LI(2)	LI(2)	94.289(17)

Tabelle III-28 Lokales Koordinatensystem an den Nichtwasserstoffatomen.

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	SITESYM	CHEMCON
N(1)	Li(1)	Z	N(1)	C(7)	Y	3zmx	
C(1)	DUM3	Z	C(1)	H(1)	Y	mx	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	H(2A)	Y	3zmx	
C(3)	C(1)	Z	C(3)	H(3A)	Y	3zmx	C(2)
C(4)	DUM2	Z	C(4)	H(4)	Y	mx	
C(5)	C(4)	Z	C(5)	H(5A)	Y	3zmx	
C(6)	C(4)	Z	C(6)	H(6A)	Y	3zmx	C(5)
C(7)	N(1)	X	C(7)	C(8)	Y	mz	
C(8)	C(7)	X	C(8)	C(13)	Y	mz	
C(9)	N(1)	X	C(9)	C(10)	Y	mz	C(7)
C(10)	C(9)	X	C(10)	C(13)	Y	mz	C(8)
C(11)	N(1)	X	C(11)	C(12)	Y	mz	C(7)
C(12)	C(11)	X	C(12)	C(13)	Y	mz	C(8)
C(13)	N(1)	Z	C(13)	C(12)	Y	3zmx	
Li(1)	Li(2)	Z	Li(1)	C(1)	Y	NO	
Li(2)	Li(1)	Z	Li(2)	C(4)	Y	NO	Li(1)

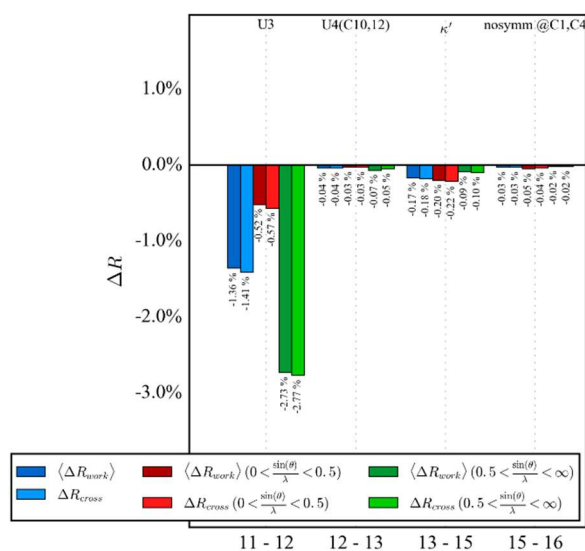


Abbildung III-13 Rcross-Diagramm für Schritt 12 – 16.

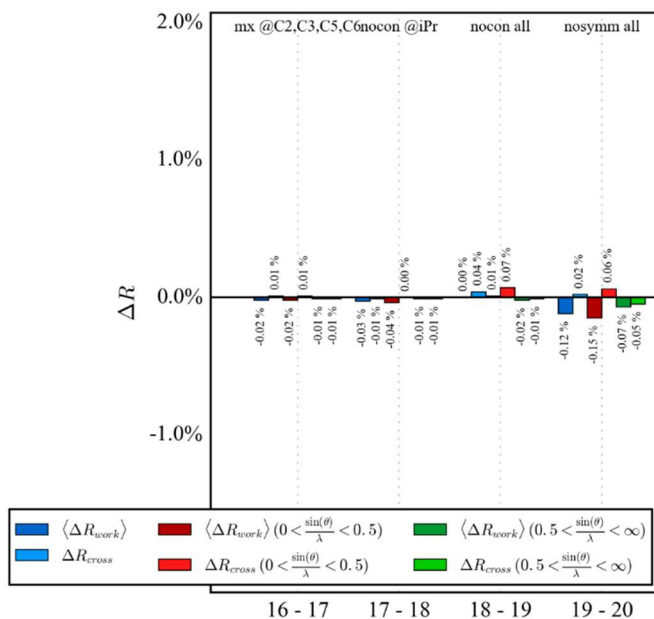


Abbildung III-14 Rcross-Diagramm der Schritte 17-20

Tabelle III-29 Minimale Datenaufösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A's: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{Kuh}$  Mindestauflösung für  $Q_n$ .<sup>141</sup>

Atom	M.D.A's / Å			$d_{Kuh} / \text{Å}^{-1}$	
				n=3	n=4
C(2)	0.235	0.134	0.078	0.96	1.11
C(3)	0.198	0.144	0.121	0.86	0.99
C(8)	0.226	0.118	0.079	1.01	1.17
C(9)	0.144	0.13	0.075	1.16	1.34
C(10)	0.21	0.155	0.079	0.95	1.09
C(12)	0.271	0.132	0.073	0.94	1.09

Tabelle III-30 Berechnete Werte aus der thermische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. -Pgesamt: Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit; +Pgesamt: Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit; PDFmax: Maximaler Wert im PDF; PDFmin: Minimaler Wert im PDF; -Vgesamt: Integriertes Volumen für negative Wahrscheinlichkeit; +Vgesamt: Integriertes Volumen für positive Wahrscheinlichkeit.

Atom	-Pgesamt [%]	+Pgesamt [%]	PDFmax	PDFmin	-Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]	+Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]
C(10)	-0.674	100.658	71443.41	-681.06	0.472	3.025
C(12)	-0.231	99.898	63781.47	-328.4	1.036	2.461
C(2)	-0.082	100.06	58139.02	-128.46	1.013	2.484

C(3)	-0.023	100.021	40672.62	-40.38	0.543	2.954
C(8)	-0.207	100.184	68711.21	-436.57	1.065	2.432

### **ANPASSUNG DES GEWICHTUNGSSCHEMATA**

In XDLSM<sup>182</sup> kann, wie bei SHELXL für eine Verfeinerung gegen F<sup>2</sup>, folgendes Gewichtungsschemata angewendet werden:

$$w = \frac{q}{[s_2^2 + (ap)^2 + bp + d + e \times \sin(\theta)]}$$

wobei

$$s_2 = \sigma(F_o^2)$$

$$p = f \times F_o^2 + (1 - f) \times F_c^2; \text{ mit } f = \frac{1}{3}$$

$$q = 1, \text{ wenn } c = 0$$

$$q = \exp\left(c \times \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right), \text{ wenn } c > 0$$

$$q = 1.0 - \exp\left(c \times \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right), \text{ wenn } c < 0$$

Wichtig hierbei ist, dass insgesamt die Möglichkeit besteht 5 Parameter anzupassen. Bei einer Routinenstrukturverfeinerung, wie es in SHELXL gemacht wird, wird nur der Parameter a und b angepasst. In diesem Fall wurde die zusätzliche Möglichkeit gegeben den Wert c anzupassen. Es ergaben sich folgende Parameter: a = 0.0060, b = 0.0871, c = 0.7481, d = 0.0, e = 0.0 f = 0.3333.

Tabelle III-31 Lokales Koordinatensystem und chemische CHEMCONs der Verfeinerung gegen DENPROP-Daten.

Atom	Atom0	Ax1	Atom1	Atom2	Ax2	LMX	Sitesym	Chemcon
N(1)	Li(1)	Z	N(1)	C(7)	Y	4	3zmx	
C(1)	DUM1	Z	C(1)	H(1)	Y	4	mz	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	H(2A)	Y	4	3zmx	
C(3)	C(1)	Z	C(3)	H(3A)	Y	4	3zmx	C(2)
C(4)	DUM0	Z	C(4)	H(4)	Y	4	mz	
C(5)	C(4)	Z	C(5)	H(5A)	Y	4	3zmx	
C(6)	C(4)	Z	C(6)	H(6A)	Y	4	3zmx C(5)	
C(7)	N(1)	X	C(7)	C(8)	Y	4	mz	
C(8)	C(7)	X	C(8)	C(13)	Y	4	mz	
C(9)	N(1)	X	C(9)	C(10)	Y	4		

C(10)	C(9)	X	C(10)	C(13)	Y	4		
C(11)	N(1)	X	C(11)	C(12)	Y	4		
C(12)	C(11)	X	C(12)	C(13)	Y	4		
C(13)	N(1)	Z	C(13)	C(12)	Y	4	3zmx	
Li(1)	Li(2)	Z	Li(1)	C(1)	Y	4	NO	
Li(2)	Li(1)	Z	Li(2)	C(4)	Y	4	NO	Li(1)

Tabelle III-32 Fraktionale Koordinaten der Dummies.

Dummy	x	y	z
DUM0	-0.08236	0.58866	0.01727
DUM1	0.00904	0.42859	0.10483

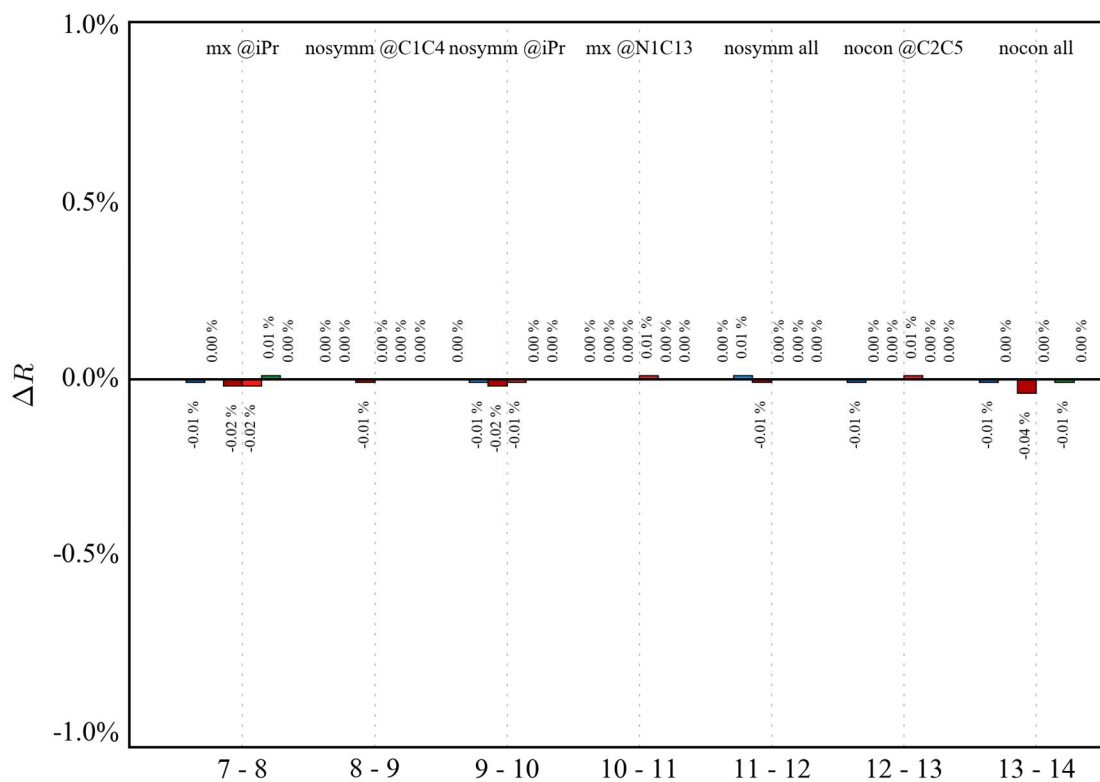


Abbildung III-15 Rcross-Diagramm von Schritt 7 bis 14.

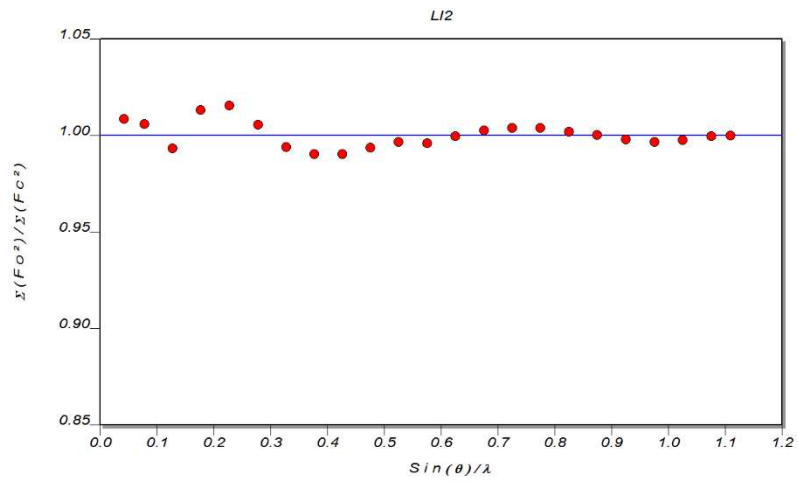
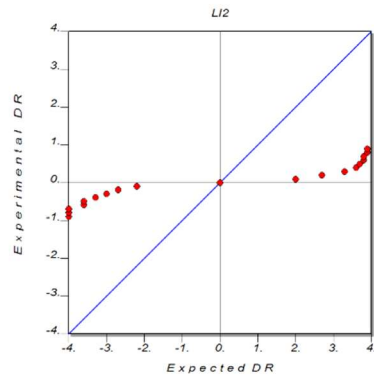


Abbildung III-16 Drk-Diagramm und NP-Plot der theoretischen Daten nach Multipolverfeinerung.

Tabelle III-33 Topologische Parameter. Standardabweichung wurde mittels Kreuzvalidierung abgeschätzt.

A1	A2	$\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ ]	Rij [ $\text{\AA}$ ]	R1 [ $\text{\AA}$ ]	R2 [ $\text{\AA}$ ]	ell
C1	C2	1.6150(12)	-13.93(3)	1.5283(0)	0.7369(10)	0.7914(10)	0.090(2)
C1	C3	1.608(2)	-13.64(3)	1.53260(3)	0.7410(10)	0.7916(10)	0.100(5)
C1	H1	1.671(3)	-15.93(8)	1.099(0)	0.6829(9)	0.4161(9)	0.120(4)
C1	LI1	0.1010(4)	2.258(6)	2.30080(16)	1.4824(3)	0.8184(3)	0.140(4)
C1	LI2	0.1470(6)	3.040(6)	2.18600(17)	1.4053(3)	0.7807(3)	0.09(0)
C10	C13	1.684(2)	-14.76(4)	1.52610(3)	0.7669(6)	0.7592(6)	0.01(0)
C10	C9	1.6590(9)	-14.45(2)	1.5356(0)	0.7640(5)	0.7715(5)	0.02(0)
C11	C12	1.6490(11)	-14.25(2)	1.5404(0)	0.7738(5)	0.7665(5)	0.02(0)
C11	N1	1.707(2)	-12.47(6)	1.48610(2)	0.6389(3)	0.8473(3)	0.050(2)
C12	C13	1.682(2)	-14.73(4)	1.5269(0)	0.7672(6)	0.7597(6)	0.01(0)
C13	C8	1.6860(14)	-14.8(4)	1.5252(0)	0.7588(6)	0.7664(6)	0.01(0)
C4	C5	1.589(2)	-13.31(4)	1.5409(0)	0.7433(9)	0.7976(10)	0.110(3)
C4	C6	1.593(2)	-13.33(4)	1.53910(4)	0.7432(9)	0.7959(10)	0.110(3)
C4	H4	1.677(2)	-16.11(7)	1.099(0)	0.6848(10)	0.4142(10)	0.110(2)
C4	LI1	0.0820(6)	1.967(8)	2.3768(2)	1.5379(6)	0.8390(5)	0.290(8)
C4	LI2	0.1300(6)	2.885(8)	2.2342(1)	1.4422(5)	0.7919(4)	0.110(6)
C7	C8	1.6510(11)	-14.29(2)	1.5394(0)	0.7733(5)	0.7661(5)	0.02(0)
C7	N1	1.712(2)	-12.61(6)	1.4848(0)	0.6376(3)	0.8472(3)	0.050(2)
C9	N1	1.712(2)	-12.59(6)	1.4839(0)	0.6372(3)	0.8467(3)	0.050(2)
LI1	N1	0.0960(3)	2.872(8)	2.189(0)	0.8033(4)	1.3857(4)	0.02(0)

## 6. Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von 5

Tabelle III-34 Bindungslängen und -winkel nach MM-Verfeinerung.

SI(1)	-	C(1)	1.84015(13)		C(1)	-	SI(1)	-	C(8)	113.880(6)
SI(1)	-	C(8)	1.89410(15)		C(1)	-	SI(1)	-	C(8A)	113.880(6)
SI(1)	-	C(9)	1.89462(15)		C(1)	-	SI(1)	-	C(9)	114.968(7)
SI(1)	-	C(10)	1.88714(18)		C(1)	-	SI(1)	-	C(10)	111.338(7)
SI(2)	-	C(1)	1.84499(13)		C(8)	-	SI(1)	-	C(9)	104.415(7)
SI(2)	-	C(11)	1.88358(15)		C(8)	-	SI(1)	-	C(10)	104.943(7)
SI(2)	-	C(12)	1.88730(15)		C(8A)	-	SI(1)	-	C(9)	104.415(7)
SI(2)	-	C(13)	1.91389(15)		C(8A)	-	SI(1)	-	C(10)	104.943(7)
C(1)	-	C(2)	1.46869(17)		C(9)	-	SI(1)	-	C(10)	106.464(7)
C(2)	-	C(3)	1.42555(14)		C(1)	-	SI(2)	-	C(11)	112.159(7)
C(2)	-	C(7)	1.42405(17)		C(1)	-	SI(2)	-	C(12)	116.706(6)
C(3)	-	C(4)	1.39641(17)		C(1)	-	SI(2)	-	C(13)	112.148(6)
C(4)	-	C(5)	1.39356(19)		C(11)	-	SI(2)	-	C(12)	104.111(7)
C(5)	-	C(6)	1.39930(18)		C(11)	-	SI(2)	-	C(13)	104.106(7)
C(6)	-	C(7)	1.39133(18)		C(12)	-	SI(2)	-	C(13)	106.544(7)
C(14)	-	C(15)	1.5263(4)		SI(1)	-	C(1)	-	SI(2)	117.894(7)
C(15)	-	C(16)	1.5260(5)		SI(1)	-	C(1)	-	C(2)	119.304(9)
C(16)	-	C(17)	1.5274(7)		SI(2)	-	C(1)	-	C(2)	110.391(8)
C(17)	-	C(18)	1.5258(5)		C(1)	-	C(2)	-	C(3)	121.639(10)
					C(1)	-	C(2)	-	C(7)	124.271(10)
					C(3)	-	C(2)	-	C(7)	114.035(12)
					C(2)	-	C(3)	-	C(4)	123.286(12)
					C(3)	-	C(4)	-	C(5)	120.604(12)
					C(4)	-	C(5)	-	C(6)	117.908(13)
					C(5)	-	C(6)	-	C(7)	121.389(13)
					C(2)	-	C(7)	-	C(6)	122.650(12)

Tabelle III-35 Lokales Koordinatensystem und chemische Einschränkungen (CHEMCON).

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	SITESYM	CHEMCON
Si(1)	C(1)	Z	Si(1)	C(9)	Y	3zmx	
Si(2)	C(1)	Z	Si(2)	C(11)	Y	mm2	
N(1)	Li(1)	Z	N(1)	C(14)	Y	3zmx	
C(1)	Li(1)	Z	C(1)	Si(1)	Y	NO	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	C(7)	Y	mm2	
C(3)	C(6)	Z	C(3)	C(4)	Y	mm2	
C(4)	C(7)	Z	C(4)	C(5)	Y	mm2	
C(5)	C(2)	Z	C(5)	C(4)	Y	mm2	
C(6)	C(3)	Z	C(6)	C(7)	Y	mm2	C(4)
C(7)	C(4)	Z	C(7)	C(6)	Y	mm2	C(3)
C(8)	Si(1)	Z	C(8)	H(8A)	Y	3zmx	
C(8A)	Si(1)	Z	C(8A)	H(8D)	Y	3zmx	



C(9)	Si(1)	Z	C(9)	H(9A)	Y	3zmx	
C(10)	Si(1)	Z	C(10)	H(10A)	Y	3zmx	
C(11)	Si(2)	Z	C(11)	H(11A)	Y	3zmx	
C(12)	Si(2)	Z	C(12)	H(12A)	Y	3zmx	C(11)
C(13)	Si(2)	Z	C(13)	N(1)	Y	NO	
C(14)	N(1)	Z	C(14)	C(15)	Y	mx	
C(15)	C(14)	Z	C(15)	C(16)	Y	mx	
C(16)	C(15)	Z	C(16)	C(17)	Y	mx	
C(17)	C(16)	Z	C(17)	C(18)	Y	mx	C(15)
C(18)	N(1)	Z	C(18)	C(17)	Y	mx	C(14)
Li(1)	N(1)	Z	Li(1)	C(1)	Y	NO	
H(3)	C(3)	Z	H(3)	C(4)	Y	cy	
H(4)	C(4)	Z	H(4)	C(5)	Y	cy	H(3)
H(5)	C(5)	Z	H(5)	C(4)	Y	cy	H(3)
H(6)	C(6)	Z	H(6)	C(7)	Y	cy	H(3)
H(7)	C(7)	Z	H(7)	C(6)	Y	cy	H(3)
H(8A)	C(8)	Z	H(8A)	H(8B)	Y	cy	
H(8B)	C(8)	Z	H(8B)	H(8A)	Y	cy	H(8A)
H(8C)	H(8D)	Z	H(8C)	H(8E)	Y	cy	H(8A)
H(8D)	C(8)	Z	H(8D)	H(8E)	Y	cy	
H(8E)	C(8A)	Z	H(8E)	H(8D)	Y	cy	H(8D)
H(8F)	C(8A)	Z	H(8F)	H(8D)	Y	cy	H(8D)
H(9A)	C(9)	Z	H(9A)	H(9B)	Y	cy	
H(9B)	C(9)	Z	H(9B)	H(9A)	Y	cy	H(9A)
H(9C)	C(9)	Z	H(9C)	H(9B)	Y	cy	H(9A)
H(10A)	C(10)	Z	H(10A)	H(10C)	Y	cy	H(9A)
H(10B)	C(10)	Z	H(10B)	H(10C)	Y	cy	H(9A)
H(10C)	C(10)	Z	H(10C)	H(10A)	Y	cy	H(9A)
H(11A)	C(11)	Z	H(11A)	H(11B)	Y	cy	H(9A)
H(11B)	C(11)	Z	H(11B)	H(11A)	Y	cy	H(9A)
H(11C)	C(11)	Z	H(11C)	H(11B)	Y	cy	H(9A)
H(12A)	C(12)	Z	H(12A)	H(12B)	Y	cy	H(9A)
H(12B)	C(12)	Z	H(12B)	H(12A)	Y	cy	H(9A)
H(12C)	C(12)	Z	H(12C)	H(12B)	Y	cy	H(9A)
H(13A)	C(13)	Z	H(13A)	H(13B)	Y	cy	
H(13B)	C(13)	Z	H(13B)	H(13A)	Y	cy	H(13A)
H(14A)	C(14)	Z	H(14A)	H(14B)	Y	cy	
H(14B)	C(14)	Z	H(14B)	H(14A)	Y	cy	H(14A)
H(15A)	C(15)	Z	H(15A)	H(15B)	Y	cy	H(14A)
H(15B)	C(15)	Z	H(15B)	H(15A)	Y	cy	H(14A)
H(16A)	C(16)	Z	H(16A)	H(16B)	Y	cy	H(14A)
H(16B)	C(16)	Z	H(16B)	H(16A)	Y	cy	H(14A)
H(17A)	C(17)	Z	H(17A)	H(17B)	Y	cy	H(14A)
H(17B)	C(17)	Z	H(17B)	H(17A)	Y	cy	H(14A)
H(18A)	C(18)	Z	H(18A)	H(18B)	Y	cy	H(14A)
H(18B)	C(18)	Z	H(18B)	H(18A)	Y	cy	H(14A)

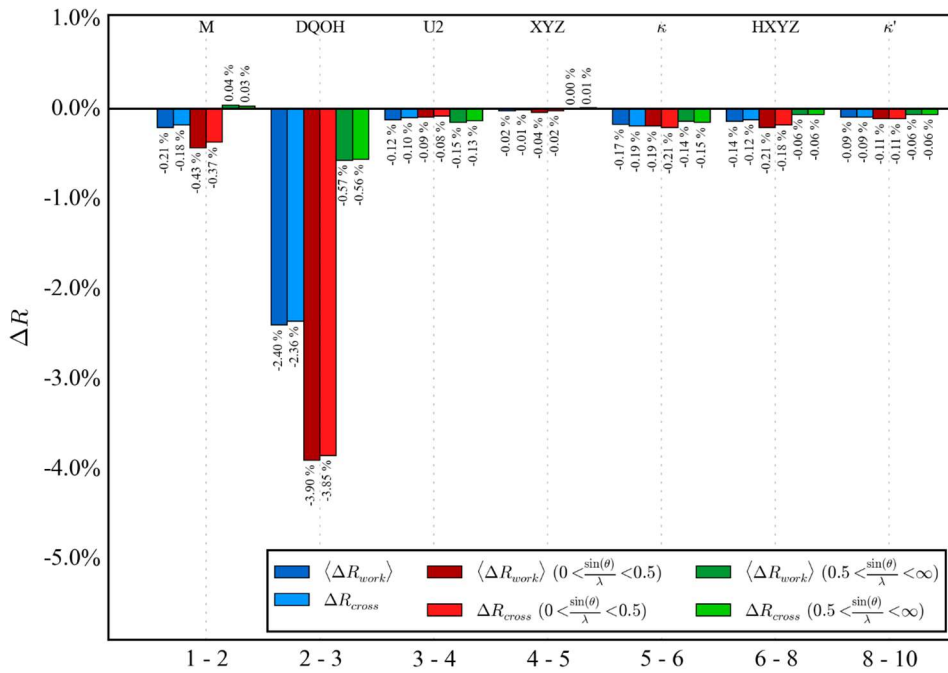


Abbildung III-17 Rcross-Diagramm. Schritt 1- 10.

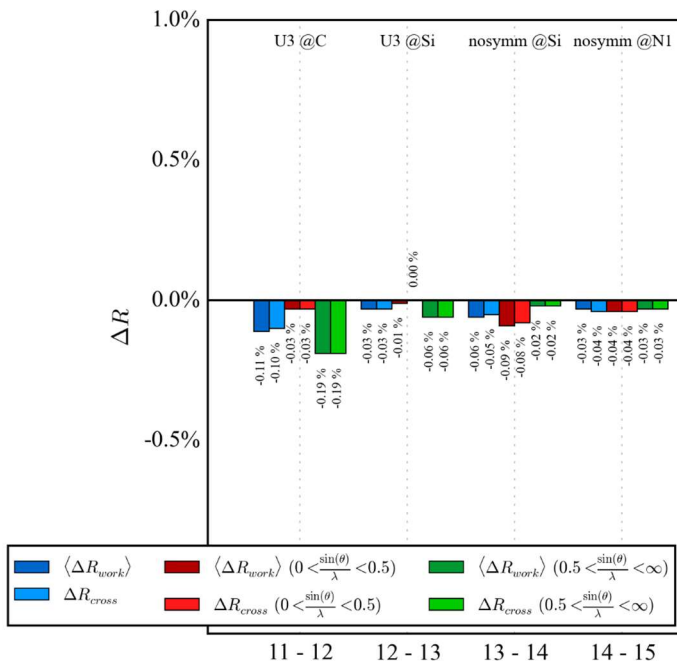


Abbildung III-18 Rcross-Diagramm. Schritt 12-15.

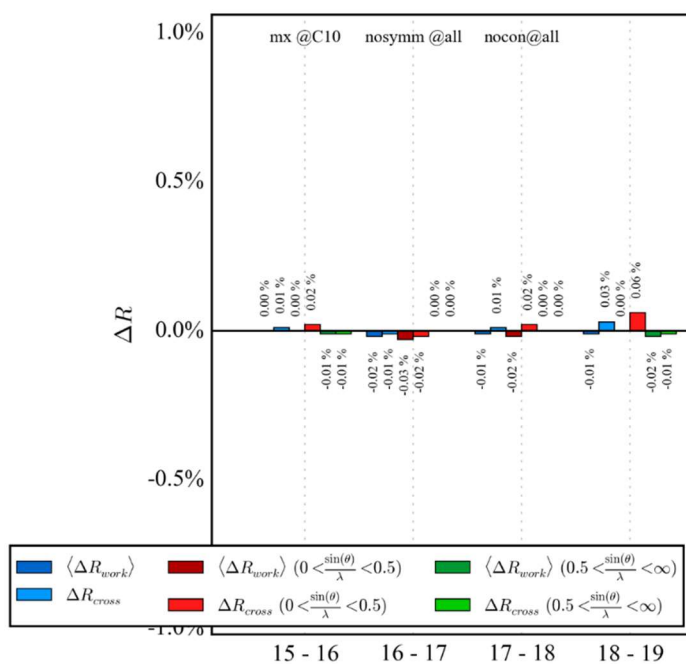


Abbildung III-19 Rcross-Diagramm. Schritt 16-19.

Tabelle III-36 Minimale Datenaufösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A's: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{\text{Kuh}}$  Mindestauflösung für  $Q_n$ .<sup>141</sup>

Atom	M.D.A's / Å			$d_{\text{Kuh}} / \text{Å}^{-1}$	
Si(1)	0.124	0.116	0.105	1.13	1.3
Si(2)	0.13	0.11	0.095	1.17	1.35
C(15)	0.16	0.139	0.112	0.95	1.1
C(16)	0.186	0.162	0.108	0.87	1.01
C(17)	0.182	0.164	0.107	0.88	1.01
C(18)	0.159	0.135	0.117	0.95	1.1

Tabelle III-37 Berechnete Werte aus der thermische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. -Pgesamt: Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit; +Pgesamt: Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit; PDFmax: Maximaler Wert im PDF; PDFmin: Minimaler Wert im PDF; -Vgesamt: Integriertes Volumen für negative Wahrscheinlichkeit; +Vgesamt: Integriertes Volumen für positive Wahrscheinlichkeit.

Atom	-Pgesamt [%]	+Pgesamt [%]	PDF <sub>max</sub>	PDF <sub>min</sub>	-Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]	+Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]
C(15)	-0.019	100.019	49142.62	-28.76	1.042	3.309
C(16)	-0.036	100.036	37989.43	-42.02	1.353	2.997
C(17)	-0.02	100.02	38412.55	-29.59	0.886	3.464
C(18)	-0.001	100.001	48754.86	-1.31	1.304	3.046

SI(1)	0	100	81137.62	-0.21	0.841	3.509
SI(2)	0	100	90760.8	-0.42	0.99	3.36

ATOM1	ATOM2	DIST	DMSDA	ATOM3	DIST	DMSDA	ATOM4	DIST	DMSDA
N1	C(13)	1.4861	3	C(14)	1.4826	3	C(18)	1.4806	3
C(1)	C(2)	1.4687	-1						
C(2)	C(3)	1.4257	1	C(7)	1.424	1			
C(3)	C(4)	1.3963	2						
C(4)	C(5)	1.3936	0						
C(5)	C(6)	1.3993	0						
C(6)	C(7)	1.3912	-3						
C(14)	C(15)	1.5263	2						
C(15)	C(16)	1.5261	1						
C(16)	C(17)	1.5275	1						
C(17)	C(18)	1.526	-5						

## 7. Erweiterte Details zur Multipolverfeinerung von 6

Tabelle III-38 Bindungslängen und -winkel nach MM-Verfeinerung.

S(1)	-	N(1)	1.6482(3)		N(1)	-	S(1)	-	N(1)	113.00(2)
S(1)	-	N(1)	1.6482(3)		N(1)	-	S(1)	-	N(2)	100.750(13)
S(1)	-	N(2)	1.5273(3)		N(1)	-	S(1)	-	N(2)	107.392(13)
S(1)	-	N(2)	1.5273(3)		N(1)	-	S(1)	-	N(2)	107.392(13)
C(1)	-	C(2)	1.5314(5)		N(1)	-	S(1)	-	N(2)	100.750(13)
C(1)	-	C(3)	1.5291(3)		N(2)	-	S(1)	-	N(2)	127.83(2)
C(1)	-	C(4)	1.5295(5)		S(1)	-	N(1)	-	H(1)	108.07(2)
C(5)	-	C(6)	1.5308(5)		S(1)	-	N(1)	-	H(1)	108.07(2)
C(5)	-	C(7)	1.5340(3)		C(2)	-	C(1)	-	C(3)	108.99(2)
C(5)	-	C(8)	1.5327(3)		C(2)	-	C(1)	-	C(4)	109.30(3)
					C(3)	-	C(1)	-	C(4)	110.53(2)
					C(6)	-	C(5)	-	C(7)	108.86(2)
					C(6)	-	C(5)	-	C(8)	109.21(2)
					C(7)	-	C(5)	-	C(8)	109.470(18)

Tabelle III-39 Lokales Koordinatensystem von Verbindung 6.

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	SITESYM	CHEMCON
S(1)	DUM0	Z	S(1)	N(1)	X	Mm2	
N(1)	S(1)	Z	N(1)	C(1)	Y	Nosymm	
N(2)	S(1)	Z	N(2)	N(1)	X	Mx	
C(1)	N(1)	Z	C(1)	C(3)	Y	3zmx	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	H(2C)	Y	3zmx	
C(3)	C(1)	Z	C(3)	H(3A)	Y	3zmx	C(2)
C(4)	C(1)	Z	C(4)	H(4C)	Y	3zmx	C(2)
C(5)	N(2)	Z	C(5)	C(8)	Y	3zmx	C(1)
C(6)	C(5)	Z	C(6)	H(6C)	Y	3zmx	C(2)
C(7)	C(5)	Z	C(7)	H(7C)	Y	3zmx	C(2)
C(8)	C(5)	Z	C(8)	H(8B)	Y	3zmx	C(2)
H(1)	N(1)	Z	H(1)	C(1)	Y	cy	
H(2A)	C(2)	Z	H(2A)	H(2C)	Y	cy	
H(2B)	C(2)	Z	H(2B)	H(2C)	Y	cy	H(2A)
H(2C)	C(2)	Z	H(2C)	H(2B)	Y	cy	H(2A)
H(3A)	C(3)	Z	H(3A)	H(3B)	Y	cy	H(2A)
H(3B)	C(3)	Z	H(3B)	H(3A)	Y	cy	H(2A)
H(3C)	C(3)	Z	H(3C)	H(3B)	Y	cy	H(2A)
H(4A)	C(4)	Z	H(4A)	H(4C)	Y	cy	H(2A)
H(4B)	C(4)	Z	H(4B)	H(4C)	Y	cy	H(2A)
H(4C)	C(4)	Z	H(4C)	H(4A)	Y	cy	H(2A)

H(6A)	C(6)	Z	H(6A)	H(6B)	Y	cy	H(2A)
H(6B)	C(6)	Z	H(6B)	H(6A)	Y	cy	H(2A)
H(6C)	C(6)	Z	H(6C)	H(6A)	Y	cy	H(2A)
H(7A)	C(7)	Z	H(7A)	H(7C)	Y	cy	H(2A)
H(7B)	C(7)	Z	H(7B)	H(7C)	Y	cy	H(2A)
H(7C)	C(7)	Z	H(7C)	H(7B)	Y	cy	H(2A)
H(8A)	C(8)	Z	H(8A)	H(8C)	Y	cy	H(2A)
H(8B)	C(8)	Z	H(8B)	H(8A)	Y	cy	H(2A)
H(8C)	C(8)	Z	H(8C)	H(8A)	Y	cy	H(2A)

Tabelle III-40 Fraktionelle Koordinaten des Dummy-Atoms.

DUM0	0.5	0.829473	0.75
------	-----	----------	------

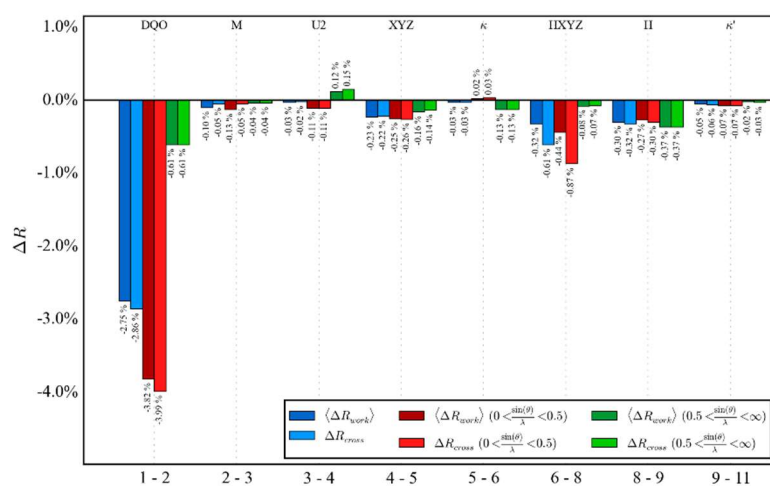


Abbildung III-20 Rcross-Diagramm für die Schritte 1 bis 11.

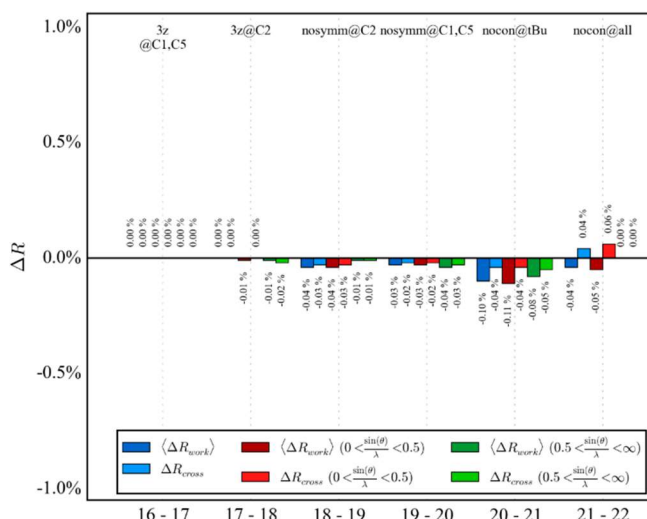


Abbildung III-21 Rcross-Diagramm der Schritte 16 – 22. Ab Schritt 16 ist keine Verbesserung im R-Wert sichtbar und alle darauffolgenden Schritte wurden nicht verwendet, da sie zu einem überschätzten der Parameter bzw. das Low/MP Verhältnis kleiner 10 wird.

Tabelle III-41 Minimale Datenaufösung für eine sinnvolle Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter (Gram-Charlier-Koeffizienten), für die betreffenden anisotropen Atome nach Kuhs's Regel. M.D.A's: relative mittlere quadratische Verschiebungsamplituden;  $d_{\text{Kuh}}$  Mindestauflösung für  $Q_n$ .<sup>141</sup>

Atom	M.D.A's / Å			$d_{\text{Kuh}} / \text{Å}^{-1}$	
S1	0.167	0.122	0.097	1.03	1.19
C2	0.222	0.175	0.111	0.79	0.92
C4	0.208	0.151	0.126	0.82	0.94
C6	0.247	0.149	0.118	0.79	0.92

Tabelle III-42 Berechnete Werte aus der thermische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. -Pgesamt: Insgesamt integrierte negative Wahrscheinlichkeit; +Pgesamt: Insgesamt positive integrierte Wahrscheinlichkeit; PDFmax: Maximaler Wert im PDF; PDFmin: Minimaler Wert im PDF; -Vgesamt: Integriertes Volumen für negative Wahrscheinlichkeit; +Vgesamt: Integriertes Volumen für positive Wahrscheinlichkeit.

Atom	-Pgesamt [%]	+Pgesamt [%]	PDF <sub>max</sub>	PDF <sub>min</sub>	-Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]	+Vgesamt [Å <sup>3</sup> ]
C(2)	-0.026	100.011	26382.27	-18.88	0.823	3.053
S(1)	0.001	100.001	57010.51	-0.58	0.923	2.953
C(4)	-0.002	99.994	28430.52	-2.74	0.578	3.298
C(6)	0	99.976	26105.44	-0.78	0.626	3.250

## IV. Konferenzen und Fachtagungen

---

8. International Charge Density Meeting (ICDM), Postervortrag: '*Charge Density of Tetraimidofuric acid*', 21.07.2019.
7. Meeting of the Centre for Materials Crystallography (CMC), Mitglied des Organisationsteams, Göttingen, 09.11.2018
6. International School of Quantum Crystallography (52. Course), Teilnehmer, 01.06 – 10.06.2018.
5. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Postervortrag: '*Charge Density of Organolithium Compounds*', 07.03.2018.
4. Meeting of the Centre for Materials Crystallography (CMC), Vortrag: '*Charge Density of Organolithium Compounds*', Aarhus, 03.10.2017.
3. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium (NDDK), Vortrag: '*Charge Density of Organolithium Compounds*', Kiel, 21.09.2017.
2. Anglo-German Inorganic Chemistry Meeting (AGICHEM), Mitglied des Organisationsteams, Göttingen, 01.08.2017.
1. Meeting of the Centre for Materials Crystallography (CMC), Mitglied des Organisationsteams, Göttingen, 27.01.2017.



## VI. Publikationen

9. Münch, A.; Knauer, L.; Ott, H.; Sindlinger, C.; Herbst-Irmer, R.; Strohmann, C.; Stalke, D. Insight in Bonding and Aggregation of Alkylolithiums by Experimental Charge Density Studies and Energy Decomposition Analyses. JACS, submitted 2020.
8. Münch, A.; Hermann, A.; Herbst-Irmer, R.; Strohmann, C.; Stalke, D. Experimental charge density analysis of the tris-ibutylaluminium - dimer. in preparation 2020.
7. Jung, J.; Münch, A.; Herbst-Irmer, R.; Demir, S.; Stalke, D. Tetraimido sulfuric acid (tBuNH)<sub>2</sub>S(NtBu)<sub>2</sub> and its anion [S(NtBu)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in f-metal single molecule magnets. in preparation, 2020.
6. Nazish, M.; Banerjee, S.; Siddiqui, M. M.; Münch, A.; Legendre, C.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Roesky, H. W. Synthesis and Coordination Behavior of a New Hybrid Bidentate Ligand with Phosphine and Silylene Donors. in preparation 2020.
5. Sarkar, S.; Chaliha, R.; Siddiqui, M.; Banerjee, S.; Münch, A.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Jemmis, E.; Roesky, H. Aromaticity with Pseudo  $\pi^*$  Orbitals: A Neutral  $2\pi$  Aromatic Disilaborirane. JACS, submitted 2020.
4. Sinhababu, S.; Siddiqui, M. M.; Sarkar, S. K.; Münch, A.; Herbst-Irmer, R.; George, A.; Parameswaran, P.; Stalke, D.; Roesky, H. W. Treatment of Silylene-Phosphinidene with Chalcogens Resulted Exclusively in the Formation of Silicon-Bonded Chalcogens. Chem. Eur. J 2019, 25, 11422–11426.
3. Siddiqui, M. M.; Sinhababu, S.; Dutta, S.; Kundu, S.; Ruth, P. N.; Münch, A.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Koley, D.; Roesky, H. W. Silanylidene and Germanylidene Anions: Valence-Isoelectronic Species to the Well-Studied Phosphinidene. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 11776–11780.
2. Liang, Y.-F.; Steinbock, R.; Münch, A.; Stalke, D.; Ackermann, L. Manganese-Catalyzed Carbonylative Annulations for Redox-Neutral Late-Stage Diversification. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 130, 5482–5486.
1. Liang, Y.-F.; Müller, V.; Liu, W.; Münch, A.; Stalke, D.; Ackermann, L. Methylenecyclopropane Annulation by Manganese(I)-Catalyzed Stereoselective C-H/C-C Activation. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9415–9419.

Göttingen, 20.08.2020

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Annika Münch (geb. 16.09.1991, Kassel), dass die hier vorliegende Dissertation mit dem Titel „Klassifizierung polarer Metall-Kohlenstoff-Bindungen in hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen mittels experimenteller Elektronendichteanalyse“ von mir selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt wurde. Dabei wurden ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Alle sinngemäß oder wörtlich übernommenen Ausführungen sind als solche gekennzeichnet.

---

*Annika Münch*