
EXPERIMENTELLE
LADUNGSDICHTEUNTERSUCHUNGEN
VON NICHTKOVALENTEN WECHSELWIRKUNGEN

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

Helena Keil

aus Podlesnoje

Göttingen, 2021

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Dietmar Stalke, Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Ricardo A. Mata, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Dietmar Stalke, Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Ricardo A. Mata, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Manuel Alcarazo, Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Jörg Behler, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Burkhard Geil, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Jun.-Prof. Dr. Lisa Vondung, Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 8. September 2021

„The training of a crystallographer frequently reminds me of that of a Jedi Knight.“

Peter Müller

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Motivation	5
1.1 Grundlagen	7
1.1.1 Modell der unabhängigen Atome (IAM)	9
1.1.2.1 Thermisch diffuse Streuung (TDS)	12
1.1.3.2 Nichtkovalente Wechselwirkungen	15
1.1.6 Hirshfeld-Oberflächen	22
1.2 Praktische Vorgehensweise bei der Ladungsdichteuntersuchung	24
1.3 Evaluierung der Daten und des Modells	27
1.3.1 Datenqualität	27
1.3.2 Modellqualität	28
2 Si-H...Se Wechselwirkung	32
2.1 Einleitung	32
2.2 Experimentelle Elektronendichte	36
2.2.1 Datensammlung und Datenprozessierung	36
2.2.2 TDS Korrektur	39
2.2.3 Multipolmodellverfeinerung	46
2.3 Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)	49
2.4 Chemische Interpretation	52
2.5 Schlussfolgerung	64
3 Charakterisierung von Kobaltorthophosphat	66
3.1 Einleitung	66
3.2 Experimentelle Elektronendichte	67

3.2.1	Datensammlung und Datenprozessierung	67
3.2.2	Multipolverfeinerung	69
3.3	Chemische Interpretation	74
3.3.1	Strukturbeschreibung	74
3.3.2	Topologische Analyse	77
3.3.3	Überlegungen zur katalytischen Aktivität von Kobaltphosphat	90
3.4	Schlussfolgerung	94
4	Die Natur der chemischen Bindung in Trichlor-Monoanionen	95
4.1	Kenntnisstand und historischer Überblick	95
4.2	Datensammlung, Datenprozessierung und Verfeinerung	99
4.2.1	Integration mit fester Boxgröße	101
4.2.2	Multipolmodell	103
4.2.3	Modellvalidierung	108
4.3	Chemische Interpretation der Ergebnisse	110
4.3.1	Strukturbeschreibung	110
4.3.2	Topologische Analyse	116
4.4	Schlussfolgerung	128
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	129
5	Nachweis von Syntheseprodukten durch Einkristallstrukturanalyse	131
5.1	Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Lutz Ackermann	132
5.2	Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Manuel Alcarazo	137
5.3	Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Alexander Breder	139
5.4	Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Herbert W. Roesky	140
6	Anhang	158
6.1	1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin	158

6.2	Kobaltorthosphosphat	161
6.3	Trichloride.....	164
6.3.1	[NMe ₃ C ₂ H ₄ Cl][Cl ₃] (1)	164
6.3.2	[NMe ₄][Cl ₃] (2)	165
6.3.3	[N ^m Pr ₄][Cl ₃] (3).....	166
Literaturverzeichnis		167
Danksagung.....		175
Lebenslauf		Fehler! Textmarke nicht definiert.
Publikationen		177

Abkürzungsverzeichnis

BCP	bindungskritischer Punkt (<i>bond critical point</i>)
BP	Bindungspfad (<i>bond path</i>)
ca.	circa
DFT	Dichtfunktionaltheorie (<i>density functional theory</i>)
Frame	Beugungsbild
IAM	Modell der unabhängigen Atome (<i>independent atom model</i>)
IAS	interatomare Oberfläche (<i>interatomic surface</i>)
NCI	nicht kovalente Wechselwirkungen (<i>non-covalent interactions</i>)
QTAIM	Quantentheorie der Atome in Molekülen (<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>)
Run	eine Reihe hinter einander aufgenommener Beugungsbilder
TDS	Thermisch diffuse Streuung (<i>Thermal Diffuse Scattering</i>)
VdW	Van-der-Waals Wechselwirkungen

1 Motivation

Nichtkovalente Wechselwirkungen^[1] umfassen verschiedene Arten von elektrostatischen Wechselwirkungen. Dazu zählen Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen (Ladung-Ladung, Ladung-Dipol/Multipol, Dipol-Dipol, ...), Induktions- und/oder Polarisationswechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Multipolen, Dispersionswechselwirkungen zwischen momentanen und induzierten Multipolen sowie Ladungstransfer, die ionische Bindung, und die metallische Bindung. Neben den reinen nichtkovalenten Wechselwirkungen werden auch Wechselwirkungen, die nur einen geringen kovalenten Anteil aufweisen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen und Halogenbindungen, berücksichtigt. Insgesamt umfassen die nichtkovalenten Wechselwirkungen somit eine Vielzahl von schwachen und starken sowie gerichteten und ungerichteten Wechselwirkungen. Dabei gibt es zwei wesentliche Unterschiede zwischen kovalenten und nichtkovalenten Wechselwirkungen: die Reichweite und die Elektronendichte im Bindungsbereich. Die Elektronendichte akkumuliert sich bei kovalenten Wechselwirkungen in Folge der Elektronenpaarbindung im interatomaren Bereich, bei nichtkovalenten Wechselwirkungen dagegen ist eine ähnliche Kategorisierung nicht ohne weiteres möglich. In kovalenten Bindungen ist die Reichweite sehr kurz, weil eine effektive Orbitalüberlappung in einem Abstand von 1-2 Å stattfindet. Bei nichtkovalenten Wechselwirkungen dagegen ist die Reichweite deutlich größer, bei der metallischen Bindung im Speziellen erstreckt sie sich sogar über den ganzen Festkörper.^[2]

Nichtkovalente Wechselwirkungen und das Verständnis darüber sind von grundlegender Bedeutung für die Chemie und die Biologie. Schon das Vorhandensein von Aggregatzuständen lässt sich hauptsächlich auf dieses Phänomen zurückführen. In der flüssigen Phase sind besonders Solvatationseffekte und die Folgen für die Reaktivität von Reagenzien interessant und deshalb fortwährender Gegenstand der Forschung. Im Festkörper sind nichtkovalente zwischenmolekulare Wechselwirkungen dafür verantwortlich, wie sich die einzelnen Moleküle zusammenlagern und welche physikalischen und chemischen Eigenschaften der makroskopische Körper aufweist. Daraus entstanden ist jüngst der große Bereich des Kristall-Engineering^[3], welcher sich mit der Synthese von molekularen Festkörpern und Materialien mit definierter Struktur und speziellen physikalischen Eigenschaften befasst, die auf dem Verständnis und der Nutzung intermolekularer Wechselwirkungen basieren. Die supramolekulare Chemie^[4] beschäftigt sich mit Prozessen der Selbstassemblierung und der Wirt-Gast-Chemie aufgrund von nichtkovalenten Wechselwirkungen, die als Folge supramolekulare Systeme haben. Ein wichtiges Ziel der

Supramolekularer Chemie ist die Aufklärung biochemischer Prozesse und Biomoleküle. Ein Ansatz auf dem Gebiet der Glykobiologie, ist die Herstellung supramolekularer Verbindungen, welche ähnlich wie Glykoproteine Kohlenhydratstrukturen binden können, aber strukturell deutlich weniger komplex sind.^[5] Des Weiteren sind beispielsweise makrozyklische Wirtmoleküle wie Calixarene und Cyclodextrine aufgrund ihrer Eigenschaften als Rezeptoren und Transportmoleküle für organische Moleküle und Ionen von großem Interesse für die Medizin^[6].

Nichtkovalente Wechselwirkungen nehmen eine wichtige Rolle in verschiedenen Systemen ein, daher ist das Verständnis dieses Phänomens essentiell. Die Untersuchung schwacher Wechselwirkungen ist aber im Vergleich zu kovalenten Bindungen schwieriger, sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Ebene. Die meisten experimentell zugänglichen Informationen zu nichtkovalenten Wechselwirkungen bestimmter Dimere oder Komplexe werden mit spektroskopischen Methoden wie zum Beispiel Mikrowellenspektroskopie, Infrarotspektroskopie oder ZEKE Spektroskopie erhalten, wobei meist genaue Informationen über die Struktur und Geometrie fehlen.^[1] Mit verschiedensten quantenmechanischen Methoden lassen sich zum einen Stabilisierungsenergien und deren einzelnen Beiträge berechnen, aber auch die Elektronendichteverteilung, aus der sich viele Bindungseigenschaften ableiten lassen. Ein Vorteil der Elektronendichteverteilung ist, dass es im Gegensatz zu anderen aus der Wellenfunktion erhältlichen Größen, eine Observable ist. Somit ist ein direkter Vergleich zwischen Theorie und Experiment grundsätzlich möglich. Experimentelle Ladungsdichtebestimmungen mittels Kristallstrukturanalyse sind seit einigen Jahren mit dem technischen Fortschritt der Flächendetektoren und starken Röntgenquellen im Laboraufbau zugänglicher geworden. Mit Richard Baders Quantentheorie der Atome in Molekülen^[7] (QTAIM) ist eine Möglichkeit gegeben, diese Elektronendichteverteilung zu interpretieren. Mit der vor kurzem entwickelten NCI-Methode^[8] (*non covalent interactions*), die auf dem reduziertem Dichtegradienten basiert, lassen sich schwache Wechselwirkungen visualisieren und untersuchen.

Fußend auf dieser Entwicklung setzt sich die vorliegende Arbeit mit den topologischen Analysen der Ladungsdichte von drei verschiedenen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen auseinander. Von besonderem Interesse sind bei diesen Verbindungen vor allem die Art und das Auftreten nichtkovalenter Wechselwirkungen. Im Falle des 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin (Kapitel 2) wurde die neuartige intramolekulare Si–H···Se Wechselwirkung an Hand topologischer Werte der experimentell und theoretisch erhaltenen Ladungsdichte, dem Verlauf der Bindungspfade des molekularen Graphen sowie mit der NCI Methode charakterisiert. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen Präkatalysator für Hydrodefluorierungsreaktionen (HDF).^[9,10] Ein besseres Verständnis der Si–H···Se Wechselwirkung, welche einen

Einfluss auf die Reaktivität haben könnte, ist daher wünschenswert. Im Mittelpunkt von Kapitel 3 steht die Verbindung Kobaltorthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Hierbei wurde ebenfalls eine umfangreiche Charakterisierung anhand einer topologischen Analyse der experimentellen und theoretischen Elektronendichte durchgeführt. Diese Untersuchungen beleuchten die Reaktivität von Kobaltorthophosphat als heterogenen Katalysator für oxidative Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen. Im abschließenden Kapitel wurde die Natur der chemischen Bindung in Trichlor-Monoanionen näher beleuchtet (Kapitel 4). Trihalogen-Monoanionen sind schon seit 200 Jahren bekannt. Bereits mit der ersten Beschreibung dieser Verbindungen entstand eine Diskussion über die vorliegenden Bindungsverhältnisse. Bisher wurden in mehreren Publikationen die Bindungsverhältnisse auf theoretischer Basis diskutiert. Mit dieser Arbeit erfolgt die erste experimentelle Ladungsdichteuntersuchung dieser Art von Verbindungen und erlaubt weiteren Einblick in die Natur der Bindung.

1.1 Grundlagen

Die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse^[1] basiert auf der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Elektronen, welche zu Beugungserscheinungen führt. Aus den gemessenen Intensitäten und deren Positionen im Raum kann die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle rekonstruiert und ein Strukturmodell erstellt werden. Der Zusammenhang zwischen der Reflexintensität $I(\mathbf{h})$, welche aus dem Experiment erhalten wird, und der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ der Elementarzelle, ergibt sich nach der kinematischen Streutheorie.¹ Diese Theorie stellt eine gute Näherung für reale Kristalle dar, welche keine perfekte Ordnung besitzen. Dabei stehen die Intensitäten in direkter Abhängigkeit zum Quadrat der Struktur Faktoren $F(\mathbf{h})$, aus welchen durch Fouriertransformation die Elektronendichte berechnet werden kann.

$$I(\mathbf{h}) \sim |F(\mathbf{h})|^2 \quad \text{Gl. 1-1}$$

Aufgrund der Nullpunktsenergie und der thermischen Schwingung befinden sich die Atome nicht an einem Punkt, sondern verteilt um ihre Nullpunktlage. Weil jedoch im Röntgenexperiment der Abstand zwischen zwei „Röntgenblitzen“ (ca. 10^{-18} s) kürzer ist als die Schwingung

¹ $\mathbf{h} = hkl$, Miller-Indices; $\mathbf{r} = (xyz)$, Koordinaten

der Atome (ca. 10^{-14} s), kann hier von einem punktförmigen Streuzentrum ausgegangen werden. Das Aufsummieren der Einzelereignisse führt zu einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Somit ergibt sich der Atomformfaktor $f(\mathbf{h})$ aus der Fouriertransformation der zeitlich gemittelten Elektronendichte $\langle \rho_a(\mathbf{r}) \rangle$ in der Elementarzelle V .

$$f_a(\mathbf{h}) = \int_V \langle \rho_a(\mathbf{r}) \rangle_t \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) dV \quad \text{Gl. 1-2}$$

Der Atomformfaktor f_a ist ein Maß für die Streukraft des Atoms. Er ist abhängig von der Anzahl der Elektronen und deren Verteilung. Die Verteilung kann als kugelsymmetrisch oder asphärisch angenommen werden. Die entsprechenden Modelle werden in den folgenden Kapiteln genauer erläutert. Der Ausdruck im Exponenten steht für die Phasenverschiebung der Atome relativ zum Ursprung der Einheitszelle. Es lässt sich aus den gemessenen Intensitäten jedoch nur die Amplitude, nicht aber die Phasenverschiebung des Strukturfaktors bestimmen, was als sogenanntes Phasenproblem bekannt ist. Summiert man die Streukraft aller Atome innerhalb der Elementarzelle phasengerecht auf, wird der Strukturfaktor $F(\mathbf{h})$ erhalten. Die totale Elektronendichte lässt sich durch eine Fouriertransformation aller Reflexe berechnen.

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{Gl. 1-3}$$

Die zeitlich gemittelte Elektronendichte der einzelnen Atome kann als Produkt der Elektronendichte der statischen Atome und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(\mathbf{u})$ ausgedrückt werden. Hierbei entspricht \mathbf{u} einer Auslenkung aus der Gleichgewichtslage.

$$\langle \rho_a(\mathbf{r}) \rangle = \rho_{a, \text{statisch}}(\mathbf{r}) \cdot P(\mathbf{u}) \quad \text{Gl. 1-4}$$

Um ein Strukturmodell erstellen zu können, müssen die gegebenen Maxima in der Elektronendichtefunktion den entsprechenden Atomen zugeordnet werden. Nach einer ersten Strukturlösung, das heißt, dem Lösen des Phasenproblems, wird das gerechnete Strukturmodell über ein Kleinste-Quadrate-Verfahren an die gemessenen Daten angepasst. Die Genauigkeit der erhaltenen Elektronendichte, bzw. des erhaltenen Strukturmodells, ist durch folgende Faktoren begrenzt:

- experimentelle Fehler der gemessenen Reflexintensitäten
- Phasenproblem: die Information über die Phase geht während der Messung verloren
- es lässt sich nur eine begrenzte Zahl an Reflexen sammeln, Auflösung ist begrenzt
- fehlerhafte oder mangelhafte Modelle

1.1.1 Modell der unabhängigen Atome (IAM)

Seit der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse wird für die Elektronendichteverteilung in der Kristallstruktur das Modell der unabhängigen Atome (*independent atom model*, IAM)^[12] als eine gute Näherung angesehen. Hierbei wird angenommen, dass Atome neutral sind, nicht mit einander wechselwirken und eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung im Grundzustand aufweisen. Somit sind die Werte für die Atomformfaktoren f für fast alle Atome und Ionen nach quantenmechanischen Rechnungen tabelliert.^[13] Da Elektronenhüllen eine gewisse radiale Ausdehnung haben, kommt es zu einer Phasenverschiebung, wenn das Streuzentrum bzw. Volumeninkrement der Elektronenhülle nicht direkt auf den reflektierenden Netzebenen liegt. Deshalb nimmt mit zunehmendem Beugungswinkel die Streuamplitude ab.

Die Normalverteilung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten eines anisotropen harmonischen Oszillators lautet daher^[12]:

$$P(\mathbf{u}) = \frac{|\sigma^{-1}|^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma_{jk}^{-1}(u^j u^k)\right\} \quad \text{Gl. 1-5}$$

Hierbei entspricht σ_{jk} dem thermischen Parameter. Für den zugehörigen Temperaturfaktor des Reflexes \mathbf{h} ergibt sich:

$$T(\mathbf{h}) = \exp\{-2\pi^2 \sigma^{jk} h_j h_k\} \quad \text{Gl. 1-6}$$

Für schwere Atome, deren Valenzdichte nur einen geringen Anteil der Gesamtelektronendichte bildet, ist das IAM eine gute Näherung. Bei leichten Atomen, wie Wasserstoffatomen, deren Gesamtdichte wesentlich zur Bindungsbildung beiträgt, ist das Elektronendichtemaximum deutlich zum Bindungspartner verschoben. Die Position der Wasserstoffatome kann daher nur ungenau bestimmt werden.

1.1.2 Multipolmodell (MM)

Eine deutliche Verbesserung in der Beschreibung der experimentellen Elektronendichte wird durch das Multipolmodell^[12] erzielt. Das zunächst von Stewart^[14] entwickelte und von Hansen und Coppens^[15] abgewandelte Modell ermöglicht eine Beschreibung der asphärischen Elektronendichte eines Atoms durch Verwendung von atomkernzentrierten Kugelflächenfunktionen. Die Elektronendichte im Kristall kann dabei als Summe von asphärischen Pseudoatomen verstanden werden. Das Einführen eines Expansions- bzw. Kontraktionsfaktors κ ermöglicht im Vergleich zum IAM einen Ladungsfluss zwischen den Atomen als Folge von unterschiedlichen

Elektronegativitäten. Zusätzlich kann die Verformung der sphärischen Elektronendichte aufgrund von Bindungseffekten und auch freien Elektronenpaaren in nicht bindenden Bereichen beschrieben werden. Hierbei ist die Gesamtdichte in drei Komponenten aufgeteilt, die sphärische Dichte der kernnahen Elektronen ρ_c , die sphärische Valenzelektronendichte ρ_v und die Deformation der Valenzelektronendichte ρ_d :

$$\rho(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa\mathbf{r}) + \rho_d(\kappa'\mathbf{r}) \quad \text{Gl. 1-7}$$

Die sphärische Kern- und Valenzdichte werden üblicherweise aus atomaren Hartree-Fock-Wellenfunktionen ^[16] erhalten. Der genaue Ausdruck für die Deformation der Valenzschale ρ_d lautet:

$$\rho_d(\kappa'\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa'\mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad \text{Gl. 1-8}$$

Hierbei sind Y_{lm} normierte Kugelflächenfunktionen. Die Normierung bedeutet in diesem Fall, dass für die kugelsymmetrische Funktion P_v eine Population von 1.0 einem Elektron entspricht. Der zusätzliche Monopol P_{00} wird für die Elemente der ersten und zweiten Periode in der Regel nicht verfeinert. Er wird jedoch bei Übergangsmetallen verwendet, um deren diffuse s -Elektronendichteverteilung besser zu beschreiben.^[12] Im Fall, dass beide Parameter verfeinert werden, entspricht die Summe aus P_v und P_{00} der Summe der Valenzelektronen des jeweiligen Atoms. Für nicht sphärische Kugelflächenfunktionen mit $l > 0$, die positive und negative Bereiche aufweisen, bedeutet eine Multipolpopulation eine Verschiebung der Elektronendichte vom negativen in den positiven Bereich. Für die Radialfunktionen R_l werden einfache Slaterfunktionen mit einem aus *single-zeta* Wellenfunktionen abgeleiteten Exponenten a_l ^[17] verwendet:

$$R_l(\mathbf{r}) = \frac{a_l^{n(l)+3}}{(n(l) + 2)!} r^{n(l)} \exp(-a_l \mathbf{r}) \quad \text{Gl. 1-9}$$

Die Kombination aus der Kugelflächenfunktion und der dazugehörigen Radialfunktion wird als Multipol bezeichnet. Die im Programmpaket XD2016 verwendeten Multipole werden in Abbildung 1-1 gezeigt.

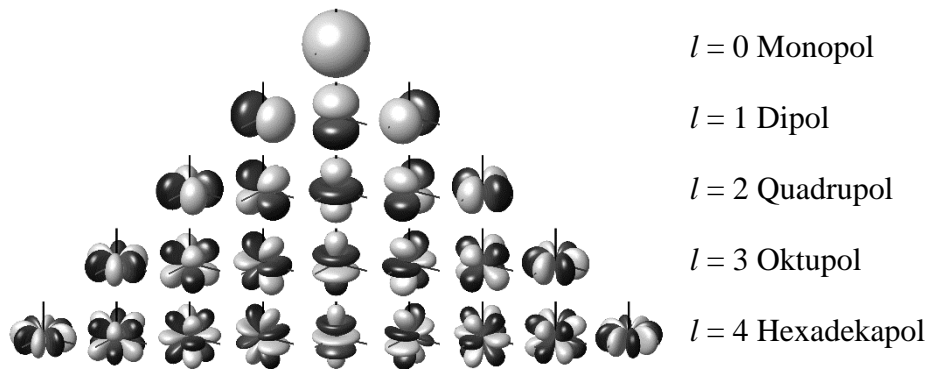


Abbildung 1-1. Multipole für verschiedene l -Werte.

Die Ausdehnung bzw. Kontraktion der sphärischen und asphärischen Valenzdichte kann durch die Parameter κ und κ' gesteuert werden. Dabei werden sowohl die Variablen der Valenzpopulation P_v und P_{lm} , als auch κ und κ' mit dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Verglichen mit dem IAM, können im Multipolmodell deutlich mehr Variablen verfeinert werden. Zuzüglich der 9 Parameter aus dem IAM stehen hier noch weitere 28 Parameter pro Atom (P_v , $25 \times P_{lm}$ für $l_{max} = 4$, κ und κ') zur Verfeinerung zur Verfügung. Durch die gegebene Geometrie der Kugelflächenfunktionen ist es unerlässlich für die Verfeinerung der Multipolparameter, ein lokales Koordinatensystem für jedes Atom festzulegen, welches sich an der lokalen Symmetrie orientiert. Die Anzahl der verwendeten Parameter kann begrenzt werden, wenn Atome mit gleicher chemischer Umgebung die gleiche Multipolpopulation erhalten. Zudem kann die kristallographische Symmetrie, beispielsweise eine spezielle Lage, die Anzahl der Multipolparameter an entsprechenden Atomen limitieren.

Es kann außerdem nötig werden, die anharmonische Schwingung, die oft erst bei hoher Auflösung sichtbar wird, zu verfeinern, um eine akkurate Beschreibung der Elektronendichte zu gewährleisten. Dabei werden weitere 10 (3. Ordnung) oder 25 (4. Ordnung) Parameter eingeführt. Die Abweichung von der Beschreibung des harmonischen Oszillators steigt mit der thermischen Auslenkung. Die von Johnson und Levy^[18] eingeführte Gram-Charlier-Entwicklung ist die gängigste Methode diese zu behandeln. Hierbei werden zusätzliche anharmonische Terme eingeführt, um die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu beschreiben. Die Normalverteilung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte bis zur vierten Ordnung lautet:

$$P(\mathbf{u}) = \left[1 + \frac{1}{3!} c^{jkl} H_{jkl}(\mathbf{u}) + \frac{1}{4!} c^{jklm} H_{jklm}(\mathbf{u}) + \dots \right] P_0(\mathbf{u}) \quad \text{Gl. 1-10}$$

Hierbei sind H_{jkl}, \dots Tchebycheff-Hermite-Polynome und $P_0(\mathbf{u})$ ist die Normalverteilung entsprechend Gl. 1-5.

Der entsprechende Temperaturfaktor ergibt sich mit dem harmonischen Temperaturfaktor $T_0(\mathbf{h})$:

$$T(\mathbf{h}) = \left[1 + \frac{4}{3}\pi^3 c^{jkl} h_j h_k h_l + \frac{2}{3}\pi^4 c^{jklm} h_j h_l h_m + \dots \right] T_0(\mathbf{h}) \quad \text{Gl. 1-11}$$

Um die Gram-Charlier-Parameter sinnvoll verfeinern zu können, ist eine hohe Auflösung der Daten notwendig, weil erst damit die Trennung der Informationen über die Schwingung der Atome und die Bindungselektronendichte möglich wird. Ob eine ausreichende Auflösung für ein bestimmtes Atom vorhanden ist, kann mit der Regel von Kuhs^[19] überprüft werden.

1.1.2.1 Thermisch diffuse Streuung (TDS)

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, wird eine Streuverteilung erhalten mit scharfen Interferenzmaxima (Reflexen), aber auch einem diffusen Streuuntergrund (Thermisch diffuse Streuung, TDS).^[20] Für das Auftreten von scharfen Reflexen ist die kohärente elastische Streuung verantwortlich, bei der zwischen dem einfallenden und ausfallenden Strahl eine feste Phasenbeziehung herrscht. Der diffuse Streuuntergrund dagegen, kommt aufgrund von inkohärenter elastischer Streuung an Gitterfehlern und aufgrund von unelastischer Streuung zu Stande. Bei der unelastischen Streuung führt ein Teil der Energie z.B. zur Anregung von Gitterschwingungen und der restliche Teil wird wieder abgestrahlt. Die in der Röntgenstrukturanalyse getroffene Näherung, welche besagt, dass die gemessenen Reflexintensitäten proportional zum Quadrat der Struktur Faktoren sind, ist jedoch nur dann erfüllt, wenn keine unelastischen Streuprozesse auftreten. Ein Teil dieser unelastischen Streuung erscheint in Form von Hintergrundrauschen im Beugungsbild und ein anderer Teil weist Intensitätsmaxima an der gleichen Stelle auf, wie auch die Bragg-Maxima² (Abbildung 1-2).^[21]

² Ebene Röntgenwellen werden an den Elektronen im Kristall gestreut. Bei genau definierten geometrischen Bedingungen des einfallenden Strahls zum Kristallgitter, kommt es zur konstruktiven Überlagerung der gestreuten Wellen. Die dabei entstehenden Intensitätsmaxima werden auch als Bragg-Reflexe bezeichnet.

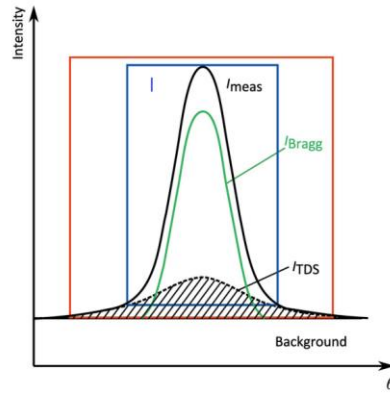


Abbildung 1-2. Schematische Darstellung einer TDS Intensität (I_{TDS}) (gestrichelte Linie) an einem Bragg-Reflex (I_{Bragg}) (grüne Linie). I_{meas} (schwarze Linie) entspricht der Gesamtintensität des beobachteten Reflexes. Der rote und blaue Kasten stellen Integrationsboxen dar. Bei der Wahl der blauen Integrationsbox kann ein Teil der TDS Intensität entfernt werden.^[22]

Dies kann zu systematischen Fehlern in den Daten führen, vor allem weil der TDS Beitrag mit der Auflösung ($\sin(\theta)/\lambda$) zunimmt und dadurch die Schwingungsparameter der Atome falsch bestimmt bzw. unterschätzt werden. Besonders für hochaufgelöste Datensätze, die zur Ladungsdichteuntersuchung dienen sollen, kann das problematisch werden. Die beobachtete Reflexintensität (I_{meas}) lässt sich somit als Summe der Bragg-Intensität (I_{Bragg}) und des TDS Beitrags (I_{TDS}) formulieren.

$$I_{meas} = I_{Bragg} + I_{TDS} = I_{Bragg}(1 + \alpha) \quad \text{Gl. 1-12}$$

Ein Ansatz systematische Fehler, die auf TDS zurückgehen, zu minimieren, ist der Versuch das TDS Maximum von dem Bragg-Reflex zu trennen. Das gelingt zum Teil, in dem während des Integrationsprozesses die Größe der Integrationsbox, der Bereich in dem die Pixel auf dem Detektor aufsummiert werden und einem Reflex zugeordnet werden, manuell angepasst und nicht wie üblich verfeinert wird. Wie in Abbildung 1-2 gezeigt wird, kann dabei ein Teil der TDS Intensität vom Bragg-Reflex entfernt werden, wodurch systematische Fehler reduziert werden.^[22] Dieses Verfahren ist jedoch sehr zeitaufwendig, da mehrmals mit verschiedenen Boxgrößen integriert werden muss, bis eine optimale Box gefunden ist. Ein empirisches Verfahren wurde von Niepötter et al.^[22] entwickelt. Es wird über das folgende Polynom^[23] eine Näherung für den Korrekturfaktor α aus der Gl. 1-12 gefunden.

$$\alpha = a \cdot \left(\frac{\sin(\vartheta)}{\lambda} \right)^2 + b \cdot \left(\frac{\sin(\vartheta)}{\lambda} \right)^3 ; a, b \in \mathbb{R} \quad \text{Gl. 1-13}$$

Dabei wird ein vereinfachtes Multipolmodell, bei dem mehrere Verfeinerungsschritte zusammengefasst sind, gegen die unkorrigierten Daten verfeinert. Die unbekannt Variablen a und b , die mit dem Startwert von Null beginnen werden, abwechselnd so lange schrittweise verändert, bis die Standardabweichung der auflösungsabhängigen Skalierungsfaktoren möglichst klein ist. Am Ende werden korrigierte Daten erhalten, welche für die vollständige Verfeinerungsstrategie verwendet werden. Bei diesen Verfahren kann nicht garantiert werden, dass nur der TDS Beitrag minimiert wird, sondern auch, dass andere skalierungs- und temperaturabhängige Fehler, deren Ursprung oft unbekannt ist, mitbehandelt werden.

1.1.3 Von der Elektronendichte abgeleitete Funktionen

1.1.3.1 Deformationselektronendichte

Vor allem in früheren Ladungsdichteuntersuchungen war die Untersuchung der Deformationselektronendichte, kurz Deformationsdichte, der erste Versuch Informationen über die Bindungssituation aus der Elektronendichteverteilung zu erhalten. Hierbei wird von der Gesamtdichte eine Referenzdichte abgezogen.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{ref}}(\mathbf{r}) \quad \text{Gl. 1-14}$$

Die Idee dabei ist, die Deformation der Valenzdichte als Folge der Ausbildung einer chemischen Bindung im Vergleich zu ursprünglich wechselwirkungsfreien Atomen aufzuzeigen.

Deshalb wird die Referenzdichte in der Regel aus neutralen kugelsymmetrischen Atomen im Grundzustand berechnet. Die Referenzdichte entspricht somit der durch das IAM beschriebenen Dichte. Die Gesamtdichte hingegen wird durch das Multipolmodell beschrieben. Eine positive Deformationsdichte bedeutet, dass eine Ladungserhöhung und eine negative Ladungserniedrigung gegenüber einem isolierten kugelsymmetrischen Atom eingetreten sind.

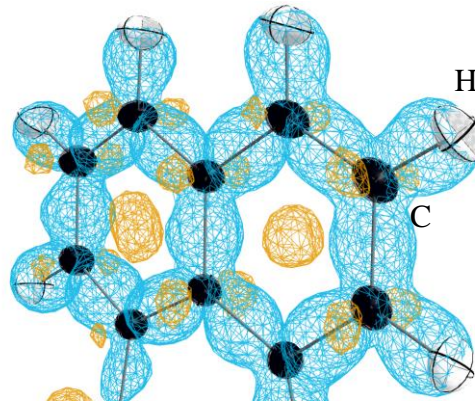


Abbildung 1-3. Deformationsdichte eines Naphthalinderivats. Isofläche: $+0.092 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (hellblau) und $-0.092 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (orange). Die Umverteilung der Elektronendichte durch die Multipole wird verdeutlicht.

In Abbildung 1-3 ist als Beispiel die Deformationsdichte einer Naphthalinverbindung gezeigt. Da die Deformationsdichte stark davon abhängt, welches Referenzsystem gewählt wird, kommt es vor, dass zu viel Valenzdichte abgezogen wird, sodass zwischen gebundenen Atomen keine Ladungsanhäufung auf der Bindung sichtbar wird. Daher dient die Deformationsdichte im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich dafür die Qualität des Multipolmodells zu beurteilen.

1.1.3.2 Nichtkovalente Wechselwirkungen

Nichtkovalente Wechselwirkungen (*non covalent interactions*, NCI) bzw. schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals Wechselwirkungen (VdW), Wasserstoffbrückenbindungen oder sterische Abstoßung, spielen für die Kristallpackung eine wichtige Rolle. Johnson et al.^[8] entwickelten eine Methode, um die intermolekularen NCI anhand des reduzierten Dichtegradienten (*reduced density gradient*, RDG) auszuwerten (Gl. 1-15). Der RDG ist eine dimensionslose Größe, welche aus der Dichtefunktionaltheorie (DFT), in Form einer Näherung für den Austausch-Korrelation Term, bekannt ist.^[24]

$$\text{RDG} = s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} \quad \text{Gl. 1-15}$$

In Bereichen, die weit vom Atomkern/Molekül entfernt sind und in denen die ED exponentiell auf null abfällt, nimmt der RDG sehr große positive Werte an. Umgekehrt nimmt der RDG sehr kleine, gegen Null gehende Werte für Bereiche sowohl kovalenter Bindungen als auch nicht kovalenter Wechselwirkungen an. Graphische Auftragungen der Isoflächen bei geringen RDG-

Werten bieten daher eine leicht zugängliche Visualisierung spezifischer NCI. Darüber hinaus kann das Verwenden des zweiten Eigenwerts λ_2 der ED-Hessematrix helfen, zwischen attraktiven ($\lambda_2 < 0$) und repulsiven ($\lambda_2 > 0$) Wechselwirkungen zu unterscheiden. Die Definition und Bedeutung der Hessematrix für die topologische Analyse werden im nächsten Kapitel näher erläutert. Das Auftragen des Produkts der ED und des Vorzeichens des zweiten Eigenwerts der Hessematrix ($\rho \times \text{sign}(\lambda_2)$) auf die Isofläche des RDG bieten den Vorteil, dass der Charakter und die Stärke der Wechselwirkung gleichzeitig dargestellt werden können.

1.1.4 Topologische Analyse der Elektronendichte

Wichtige Struktur- und Bindungseigenschaften können aus der Topologie der Elektronendichte abgeleitet werden. Die Grundlage hierfür entwickelte Bader^[7] in seiner Quantentheorie der Atome in Molekülen (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM). Topologische Analyse bedeutet die Untersuchung der Elektronendichtefunktion in Hinsicht auf ihren Verlauf und ihre Extrempunkte. Die dafür benötigten Programme sind im Softwarepaket XD2016^[25] enthalten und wurden im Rahmen dieser Arbeit für alle untersuchten Strukturen verwendet.

Die Kenngrößen der topologischen Analyse können über mathematische Beziehungen des Gradientenvektorfeldes der Elektronendichtefunktion $\nabla\rho(\mathbf{r})$ erhalten werden. Der Gradientenvektor ist definiert als die dreidimensionale partielle Ableitung von $\rho(\mathbf{r})$ nach dem Ort. In einem kartesischen Koordinatensystem mit den Basisvektoren \mathbf{i} , \mathbf{j} und \mathbf{k} gilt:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad \text{Gl. 1-16}$$

Der Gradientenvektor von $\rho(\mathbf{r})$ an einem bestimmten Punkt zeigt in die Richtung der maximalen Vergrößerung. Das bedeutet, dass die daraus entstehenden Vektorlinien, Trajektorien, an einem Minimum oder Sattelpunkt ihren Ursprung haben und in einem Maximum oder Sattelpunkt enden (Abbildung 1-4).

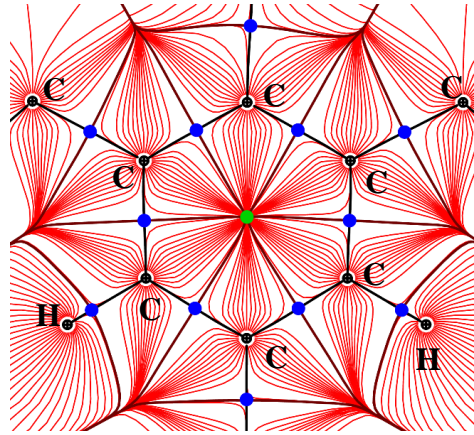


Abbildung 1-4. Gradientenvektorfeld der Elektronendichte einer Mesitylengruppe. Die roten Linien entsprechen den Trajektorien, die an einem Minimum beginnen und in einem Attraktor enden. Die blauen Punkte repräsentieren die bindungskritischen Punkte und der grüne einen ringkritischen Punkt. Die fettgezeichneten schwarzen Linien stellen entweder den Bindungspfad oder die Grenzen der interatomaren Oberfläche (*interatomic surface*, IAS) dar.

Ein Punkt, in welchem die Steigung null ist, ist als Extrempunkt definiert. In Bezug auf die Elektronendichtefunktion werden Extrempunkte als kritische Punkte (*critical point*, CP) bezeichnet und lassen sich über die Begriffe Rang und Signatur (ω, σ) charakterisieren. Diese Begriffe beziehen sich auf die Hessematrix $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, eine 3×3 Matrix, welche die zweite Ableitung von $\rho(\mathbf{r})$ am kritischen Punkt beschreibt:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 1-17}$$

Die Diagonalelemente der Hessematrix nach der Diagonalisierung entsprechen den Eigenwerten λ_1 , λ_2 und λ_3 . Es gilt $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$.

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 1-18}$$

Hierbei ist der Rang (ω) definiert als die Anzahl der Eigenwerte (Krümmungen), die nicht Null sind. Kritische Punkte mit einem Rang $\omega = 3$ gelten als stabil. Wenn der Rang $\omega < 3$ ist, das heißt mindestens eine Krümmung einen Wert von Null aufweist, gilt der entsprechende BCP als degeneriert. Degeneriert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der BCP bei einer kleinen

Änderung der Kernpositionen verschwindet oder sich in weitere nicht degenerierte ($\omega = 3$) BCP spaltet. Dies kann ein Hinweis entweder auf instabile Bindungsverhältnisse oder auf stark delokalisierte Bindungen^[26] sein, weil hier in Bindungsregionen die ED sehr flach verläuft (Bindungskatastrophe^[7]). Die Signatur (σ) ist die Summe der Vorzeichen der Krümmungen. Folgende kritische Punkte können unterschieden werden:

- (3,-3): Alle Krümmungen sind negativ, dies entspricht einem lokalen Maximum. Diese kritischen Punkte lassen sich typischerweise an Kernorten finden (*core critical point*, CCP).
- (3,-1): Zwei der Krümmungen sind negativ und eine ist positiv. In der Topologie der Elektronendichte entspricht dies einem Sattelpunkt. Solche kritischen Punkte befinden sich zwischen zwei interagierenden Atomen. Sie werden deshalb als bindungskritische Punkte (*bond critical point*, BCP) bezeichnet.
- (3,+1): Zwei der Krümmungen sind positiv und eine ist negativ. Sie werden als ringkritische Punkte bezeichnet (*ring critical point*, RCP).
- (3,+3): Alle Krümmungen sind positiv, dies entspricht einem lokalem Minimum. Diese kritischen Punkte findet man in Käfigstrukturen. Sie werden als käfigkritische Punkte bezeichnet (*cage critical point*, CCP).

Ob die gefundenen kritischen Punkte einen vollständigen Satz bilden, kann mit der Poincaré-Hopf-Beziehung^[27] bei Molekülstrukturen und der Morse-Beziehung^[28,29] bei Salzstrukturen entschieden werden. Die Poincaré-Hopf Beziehung besagt, dass für eine Anzahl unterschiedlicher kritischer Punkte folgende Gleichung erfüllt sein muss:

$$n - b + r - c = 1 \quad \text{Gl. 1-19}$$

Die Variablen n , b , r und c stehen für den kern-, bindungs-, ring- und käfigkritischen Punkt. In der leicht abgewandelten Morse-Beziehung gilt:

$$n - b + r - c = 0; \quad c \geq 1, r \geq 3, b \geq 3, n \geq 1 \quad \text{Gl. 1-20}$$

Ein lokales Maximum, welches typischerweise einem Atomkern entspricht und als Attraktor bezeichnet wird, bildet mit den ihm zugeordneten Trajektorien, die im Unendlichen beginnen und an diesem Punkt enden, ein sogenanntes Bassin. Die Elektronendichte im Bereich eines Bassins wird einem bestimmten Kern zugeordnet und entspricht in seiner Gesamtheit einem topologischen Atom. Auf diese Weise kann die Gesamtelektronendichte auf natürliche Weise partitioniert werden. Die Bassins sind durch eine interatomare Oberfläche (*interatomic surface*, IAS), einer Nullfluss-Oberfläche (*zero flux surfaces*, ZFS) des Gradientenvektorfeldes,

voneinander abgegrenzt. Die ZFS wird nicht von den Trajektorien von $\nabla\rho(\mathbf{r})$ gekreuzt und ist definiert als ein Skalarprodukt:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{Gl. 1-21}$$

Hierbei entspricht $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ dem Normalenvektor auf der Nullfluss-Oberfläche. Die Integration des von der ZFS eingeschlossenen Volumens in der Elektronendichte ergibt die Population und somit die Ladung eines Atoms (Bader-Ladung).

Eine notwendige Bedingung für das Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen zwei Atomen stellt der Bindungspfad (BP) dar. Der Pfad setzt sich zusammen aus zwei Trajektorien, die am kritischen Punkt (3,-1) zwischen den beteiligten Atomen ihren Ursprung haben und jeweils an einem Atomkern enden. Zwischen zwei wechselwirkenden Atomen ist der Bindungspfad (BP) der Pfad der maximalen Elektronendichte. Dabei muss der BP nicht zwingend dem kürzesten Abstand zwischen zwei Atomen entsprechen. Bei gespannten Ringsystemen und an den Rändern von Käfigstrukturen ist der BP gewöhnlich gekrümmt.

Die Elliptizität beschreibt die Ladungsverteilung in einer Ebene senkrecht zum Bindungspfad am bindungskritischen Punkt und ist definiert als:

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad \text{Gl. 1-22}$$

Daher, wenn die beiden Eigenwerte bzw. Krümmungen, die senkrecht zum BP liegen, gleich sind, gilt $\epsilon = 0$. Das entspricht einer zylindrischen Ladungsverteilung, was auf einen σ - Charakter einer C-C-Bindung hinweist. Wenn die Elliptizität dagegen größer als Null ist, ist dies ein Hinweis auf einen Doppelbindungscharakter einer C-C-Bindung.

Eine weitere wichtige Funktion, die aus der Elektronendichte abgeleitet werden kann, ist die Laplace-Funktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, oder kurz der Laplacian. Die Laplace-Funktion der Elektronendichte ist die Spur der diagonalisierten Hessematrix.

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad \text{Gl. 1-23}$$

Wenn der Laplacian einen negativen Wert annimmt ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), ist die Elektronendichte in diesem Bereich konzentriert, da zwei negative Krümmungen λ_1 und λ_2 überwiegen ($|\lambda_1| + |\lambda_2| > |\lambda_3|$). Wenn jedoch die positive Krümmung λ_3 überwiegt, ist die Funktion positiv ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$), was eine Verarmung der Elektronendichte am BCP bedeutet. Bei isolierten Atomen zeigt der

Laplacian eine Schalenstruktur mit ladungskonzentrierten Bereichen (*charge concentration*) und ladungsverarmten Bereichen (*charge depletion*).

Für leichte Atome, also Elemente bis zur dritten Periode, entspricht es genau der elektronischen Hüllenstruktur der Atome. Bei schweren Atomen können die äußeren Schalen oft aufgrund des diffusen Charakters nicht mehr unterschieden werden. Anhand der Laplace-Funktion können charakteristische Valenzschalenladungskonzentrationen (*valence shell charge concentration*, VSCC) visualisiert werden.

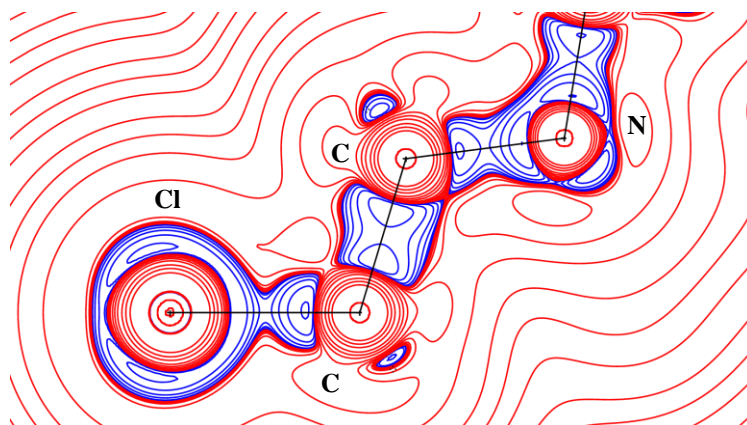


Abbildung 1-5. Laplacian an einem Ammoniumrest mit positiven Werten in Rot und negativen Wert in Blau. Die Konturlinien liegen bei $\pm\{0.001\ 0.002\ 0.004\ 0.008\ 0.02\ 0.04\ 0.08\ 0.2\ 0.4\ 0.8\ 2\ 4\ 8\ 16\ 32\ 64\ 80\ 200\ 400\ 800\}$ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$. Diese Graphik wurde mit dem Programm XDGRAPH^[30] erzeugt.

Bei einer kovalenten Bindung, zum Beispiel einer C–C oder C–N-Bindung (Abbildung 1-5), befinden sich zwei der VSCCs auf der Bindung, jeweils in der Nähe des einen und des anderen Atoms. Wenn freie Elektronenpaare vorhanden sind, bilden sich auch an diesen Stellen VSCCs aus. In der Abbildung 1-5 ist dies für das Chloratom gezeigt.

Das heißt, die Geometrie und Größe der VSCCs lässt sich mit dem klassischen Lewis- und dem VSEPR-Modell^[31] gut verknüpfen. Hierbei kann die lokale Ladungskonzentration als Lewis-Base oder Nucleophil und eine lokale Ladungsverarmung als eine Lewis-Säure interpretiert werden. Da die beiden äußeren Valenzschalen der an der Bindung beteiligten Atome zum Teil überlappen, ist die Größe des Laplacian am BCP eine hilfreiche Kenngröße, um die Stärke der Bindung zu charakterisieren. Eine weitere in der topologischen Analyse oft verwendete Kenngröße ist die elektronische Gesamtenergiedichte $H(\mathbf{r})$ am BCP, die aus der kinetischen $G(\mathbf{r})$ und potentiellen Energiedichte $V(\mathbf{r})$ zusammengesetzt ist.

$$H(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

Gl. 1-24

Die kinetische Energiedichte $G(\mathbf{r})$ kann nur über eine von Abramov^[32] vorgeschlagene Näherung direkt aus der experimentellen Elektronendichte bestimmt werden. Mehrere Studien^[33,34] zeigten jedoch, dass die aus experimentellen und theoretischen Daten auf diese Weise berechnete kinetische Energie am BCP korrelieren und daher die getroffene Näherung angemessen ist. Die potentielle Energiedichte kann über die lokale Form des Virialsatzes^[35] berechnet werden.

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad \text{Gl. 1-25}$$

Im folgenden Kapitel werden die im Laufe der Zeit von verschiedenen Wissenschaftlern eingeführten Klassifizierungsmethoden einer Bindung genauer erläutert.

1.1.5 Klassifizierung einer Bindung

Gemäß der von Bader und Essén^[36] vorgeschlagenen Klassifizierung kann zwischen *shared shell interactions* (kovalente und polare Atombindungen) und *closed-shell interactions* (ionische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen) unterschieden werden. Eine kovalente Wechselwirkung ist dadurch charakterisiert, dass die an der Bindung beteiligten Atome Bindungselektronen teilen, sodass im interatomaren Raum am BCP die Elektronendichte ρ_{BCP} relativ hoch ist. Die Laplace-Funktion $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, die eine Ladungskonzentration anzeigt, weist dabei einen hohen negativen Wert auf. Für die *closed-shell* Wechselwirkungen gilt das Gegenteil. Hier weist ρ_{BCP} einen kleinen Wert auf, weil die Ladungsdichte der Valenzschalen eher an den Atomen akkumuliert ist. $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ zeigt mit seinem positiven Wert eine Ladungsverarmung an, weil der Anteil der kinetischen Energiedichte die der potentiellen Energiedichte überwiegt ($|V_{\text{BCP}}| < 2G_{\text{BCP}}$). Je nachdem wie der Abstand des BCP zur Knotenfläche der Laplace-Funktion ist, kann zwischen einer Wechselwirkung im Übergangsbereich (*intermediate interaction*), also einer Wechselwirkung mit kovalentem und ionischem Anteil und einer rein ionischen Wechselwirkung unterschieden werden. Je näher sich der BCP an der Knotenfläche befindet, desto größer ist der kovalente Anteil.

Die Klassifizierung von Cremer und Kraker^[37] dagegen stützt sich hauptsächlich auf den Wert von ρ_{BCP} und den Wert der lokalen Gesamtenergiedichte am BCP. Wenn die potentielle Energiedichte überwiegt ($|V_{\text{BCP}}| > G_{\text{BCP}}$) ist die Gesamtenergiedichte negativ, was auf eine kovalente Wechselwirkung hinweist. Wenn jedoch die kinetische Energiedichte überwiegt $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 0$,

wird eher von einer ionischen Wechselwirkung gesprochen. Das heißt, je negativer der Wert für die Gesamtenergiedichte ist, desto größer ist der kovalente Anteil in einer Wechselwirkung. Um Bindungen, die im Übergang zwischen kovalenter und ionischer Wechselwirkung liegen, besser zu erkennen und zu charakterisieren, entwickelten Espinosa et al.^[38] eine Klassifizierung, die auf dem Verhältnis der potentiellen zur kinetischen Energiedichte basiert;

- Wenn das Verhältnis $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 1$ und $H_{\text{BCP}} > 0$ ist, wird von *closed-shell* Wechselwirkungen gesprochen
- wenn $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} > 2$ und $H_{\text{BCP}} < 0$ ist, wird von *shared shell* Wechselwirkungen gesprochen.
- Ein Verhältnis zwischen 1 und 2 kann einer Übergangsbinding zu geordnet werden. Obwohl hier nur ein kleiner Wert für ρ_{BCP} gefunden wird, ist $H_{\text{BCP}} < 0$, was für die Stabilisierung der Elektronendichte in der Bindungsregion spricht.

Die Abweichung des BCP vom „nicht polaren Mittelpunkt“ (*non-polar midpoint*, NPMP) einer Bindung A-B kann als Messwert für die effektive Elektronegativität eines Atoms benutzt werden.^[39] Der NPMP entspricht damit einem BCP zwischen zwei Atomen, deren Valenzschalen zwar überlappen, aber kein Ladungstransfer stattfindet. Bei einer homonuklearen Bindung liegt der NPMP auf der halben Strecke zwischen den Atomen. Bei heteronuklearen Bindungen wird die Summe der Atomradien bzw. Ionenradien der kovalenten Radien von A und B durch den tatsächlichen Abstand korrigiert. Für den NPMP von Atom A gilt:

$$m_A = \frac{r_A \cdot r_{AB}}{(r_A + r_B)} \quad \text{Gl. 1-26}$$

Hierbei entspricht m_A dem Abstand des NPMP von Atom A, r_A und r_B sind die Atom- oder Ionenradien von A und B und r_{AB} ist die Länge der A–B-Bindung.

1.1.6 Hirshfeld-Oberflächen

Die von M. Spackman (1997) eingeführten Hirshfeld-Oberflächen^[40,41] (HO) dienen dem Zweck, Moleküle im Kristall zu definieren. Die Aufteilung der Elektronendichte im Kristall folgt dem Prinzip des Anteilseigner-Partitionierungsschemas^[42] von F.L Hirshfeld zur Definition von Atomen in einem Molekül. Die Hirshfeld-Oberfläche wird mit Hilfe einer Gewichtungsfunktion (Gl. 1-27) berechnet. Dabei wird der Quotient der Summe aller sphärisch gemittelten atomaren Elektronendichten (Promoleküle) eines Moleküls, und der Summe aller

gemittelten atomaren Elektronendichten im Kristall (Prokristall) gebildet. Dies entspricht annäherungsweise der tatsächlichen Elektronendichteverteilung im Kristall.

$$w(r) = \frac{\sum_{A \in \text{Molekül}} \rho_A(r)}{\sum_{A \in \text{Kristall}} \rho_A(r)} \geq 0.5 \quad \text{Gl. 1-27}$$

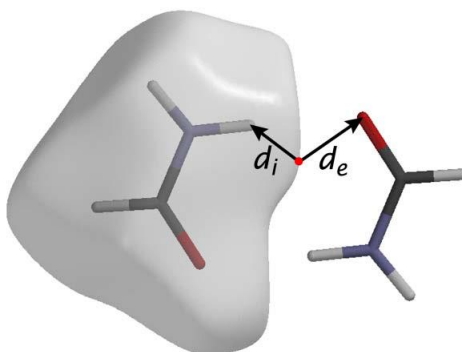


Abbildung 1-6. Für einen beliebigen Punkt (rot) auf der Hirshfeldoberfläche am Beispiel von Formamid sind der d_i und der d_e mit jeweils einem Pfeil gezeigt.^[43]

Das heißt, dass die Elektronendichte, die zu 50 % oder mehr einem Molekül oder Molekülfragment zugeordnet werden kann, innerhalb der HO liegen muss. Die Hirshfeld-Oberfläche selbst ist als eine Isofläche bei $w(r) = 0.5$ definiert, sodass es nicht zu Überschneidungen mit benachbarten Molekülen kommt. Das Besondere an Hirshfeld-Oberflächen ist, dass sie im Vergleich zu anderen Isoflächen, die zum Beispiel auf van-der-Waals-Abständen oder *ab initio* Elektronendichten basieren, nicht nur Informationen über das Molekül selbst, sondern auch über intermolekulare Wechselwirkungen enthalten.

Das Programm CrystalExplorer v17.5^[44] berechnet Hirshfeld-Oberflächen und kann außerdem mit Hilfe von verschiedenen Farbkodierungen auf der Oberfläche unterschiedliche Eigenschaften der Kristallpackung hervorheben, die mit konventionellen Methoden schwieriger zu erkennen sind.

Kurze intermolekulare Abstände sind in Kristallpackungen von besonderem Interesse, da sie oft mit starken Wechselwirkungen assoziiert werden. Um diese auffindig zu machen, wird auf der HO die Summe (d_{norm}) der normierten Differenzen zwischen dem Abstand zur Oberfläche und dem vdW-Radius des betrachteten Atoms innerhalb und außerhalb der Hirshfeld-Oberfläche aufgetragen.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad \text{Gl. 1-28}$$

Dabei ist d_i der Abstand eines Punktes auf der Oberfläche zum nächstliegenden Atom innerhalb der Fläche und d_e der Abstand von der Fläche zu einem Atom außerhalb der Fläche. r_e^{vdW} und r_i^{vdW} entsprechen den van-der-Waals-Radien der Atome außerhalb und innerhalb der HO. Kurze intermolekulare Abstände werden auf der HO rot markiert und längere blau.

1.2 Praktische Vorgehensweise bei der Ladungsdichteuntersuchung

Für ein erfolgreiches hochauflösendes Röntgenbeugungsexperiment ist die Wahl eines geeigneten Kristalls von entscheidender Bedeutung. Oft ist die Kristallauswahl sehr langwierig, da die Qualität des Kristalls oft erst im Laufe der Datensammlung oder Verfeinerung ausreichend bewertet werden kann. Wie bei Standardmessungen findet die Auswahl zunächst an Hand optischer Kriterien unter dem Mikroskop statt. Dabei sollte der Kristall möglichst klar und gleichmäßig ausgebildete Kanten und Flächen aufweist und weder Risse noch sichtbare Verzwilligung aufweisen. In der Regel zeigen kleinere Kristalle eine bessere Kristallinität. Da die Absorption und Extinktion der Strahlung mit der Größe des Kristalls korrelieren, können zudem durch die Wahl eines kleineren Kristalls systematische Fehler in der Messung minimiert werden. Natürlich muss bei der Größe des Kristalls ein Kompromiss gefunden werden, da die Streukraft bei kleinen Kristallen geringer ist. Von einem hochauflösenden Datensatz wird gesprochen, wenn eine Auflösung von mindestens $d \leq 0.5 \text{ \AA}$ bzw. $\sin \theta / \lambda \geq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht wird.^[45,46] Um eine bessere Auflösung zu erreichen, wird das Experiment in der Regel bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da hier die thermale Schwingung der Atome geringer ist. Luft- und Temperaturempfindliche Kristalle sollten schon während der Kristallauswahl mittels einer geeigneten Apparatur gekühlt und unter Schutzatmosphäre gehalten werden.^[47] Zum einen ist die Gesamtzeit der Datensammlung abhängig von der Symmetrie des Kristallsystems. Zum anderen hängt sie von der erzielten Auflösung der Daten ab, da gilt: je mehr Hochwinkeldaten hinzukommen, desto mehr Reflexe werden gefunden. Zunächst jedoch sollte eine Standardmessung mit einer niedrigeren Auflösung und Redundanz durchgeführt werden, um die Qualität des Kristalls zu bewerten. Wenn der Kristall Verzwilligung oder Fehlordnung von größeren Gruppen aufweist (Wasserstofffehlordnung kann behandelt werden) kann der Datensatz nicht verwendet werden. Minimale Fehlordnung wird manchmal erst während der Multipolverfeinerung sichtbar und kann zum Ausschluss des Datensatzes führen. Ein guter Kompromiss muss zwischen der Länge der Datensammlung und der maximalen Redundanz gefunden werden, da

empfindliche Kristalle, auch wenn sie durch einen Stickstoffstrom gekühlt werden, sich mit der Zeit zersetzen. Eine möglichst hohe Redundanz ist, vor allem für innere Daten, erstrebenswert, um durch Mittelung äquivalenter Reflexe mögliche Messfehler zu minimieren. Da vor allem die inneren Daten Informationen über die Valenzdichte und Wasserstoffpositionen enthalten, und diese im Verhältnis zu den äußeren Daten einen kleinen Anteil im Datensatz haben, kann das Fehlen von Reflexen später zu Fehlern im Modell führen. Es muss daher oft ein größerer Aufwand betrieben werden, um alle inneren Reflexe zu sammeln, da diese zum Teil überbelichtet sind oder hinter dem *Beamstop* liegen.

Die Integration der Daten, mit der Software SAINT^[48], gibt Aufschluss darüber wie der erste Eindruck der Datenqualität ist, und ob der Datensatz vollständig vorliegt. Während der Integration findet gleichzeitig eine Skalierung der Daten statt. Schlecht bestimmte, starke Reflexe können die Qualität des gesamten Datensatzes massiv beeinflussen. Das Aussortieren bestimmter Datenabschnitte, ohne Redundanz einzubüßen, kann langwieriger sein, verspricht aber eine hohe Qualität des Modells. Dadurch werden aufgrund von auflösungsabhängigen Fehlern oder aufgrund von thermischen Effekten (z.B. TDS (Kapitel 1.1.2.1)) fehlerbehaftete Reflexe korrigiert. Eine empirische Korrektur dieser Effekte kann mit Hilfe des Programms TDS_korrektor, wie vor kurzem von Niepötter et al.^[22] vorgestellt, durchgeführt werden. Des Weiteren können Fehler in den Intensitäten korrigiert werden, wenn die Größe der Integrationsbox manuell bestimmt wird und nicht während der Integration verfeinert wird.

Mit der Software SADABS^[49,50] wird anschließend eine Absorptionskorrektur und Skalierung durchgeführt. Symmetrieäquivalenter Reflexe werden gemittelt. SADABS erlaubt eine numerische oder eine semi-empirische Absorptionskorrektur. Für eine numerische Absorptionskorrektur werden Kristalle mit sehr gut definierten Kristallflächen benötigt. Jedoch sind diese Kristalle meist zu klein, um von der Kamera ausreichend erfasst zu werden. Deshalb zeigt diese Methode in der Regel schlechtere Ergebnisse, als die semi-empirische Methode. Außerdem wird diese Methode bei Verwendung einer Mikrofokus als Röntgenquelle in der Literatur bevorzugt.^[50]

Zudem benutzt SADABS in den Standardeinstellungen ein empirisches Fehlermodell, um die mit SAINT bestimmten Standardunsicherheiten der Reflexintensitäten zu skalieren.

$$\sigma^2(I_{\text{korrigiert}}) = K [\sigma^2(I_{\text{unbehandelt}}) + (g\langle I \rangle)^2] \quad \text{Gl. 1-29}$$

Hierbei wird die korrigierte Standardunsicherheit $\sigma^2(I_{\text{korrigiert}})$ aus der Standardunsicherheit der Reflexe $\sigma^2(I_{\text{unbehandelt}})$ und den unbehandelten Reflexintensitäten I durch Einführen der

Korrekturfaktoren K und g berechnet. Jørgenson et al.^[51] zeigten jedoch, dass dieses Fehlermodell aufgrund von Unterschreiten des Poisson-Limits zu unphysikalischen Standardunsicherheiten führen kann. Um dem entgegenzuwirken, wird innerhalb dieser Arbeit auf das Skalieren der Fehler durch SADABS verzichtet.

Vor einer Multipolverfeinerung wird eine IAM-Verfeinerung durchgeführt, welche anschließend als Startmodell für die MM-Verfeinerung dient. Um ein möglichst gutes Startmodell zu erhalten, wird das Modell zunächst gegen äußere Daten ($\sin(\theta)/\lambda \geq 0.5\text{-}0.6 \text{ \AA}^{-1}$) verfeinert, um genaue Positionen und Schwingungen der Nicht-Wasserstoffatome zu erhalten. Während die Atompositionen festgehalten werden, folgt die Verfeinerung gegen innere Daten, um möglichst genaue Wasserstoffpositionen zu erhalten. Da die C–H-Bindungslängen, die aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhalten werden, systematisch unterschätzt sind^[52], werden diese auf die aus einem Neutronenexperiment bestimmten Abstände festgesetzt.^[53] Das Multipolemodell wird gegen das Quadrat des Strukturfaktors F^2 verfeinert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm XDLSM, welches im Programmpaket XD2016^[25] enthalten ist, benutzt. Da Multipole eine Ausrichtung haben, muss, bevor eine Multipolverfeinerung begonnen wird, ein lokales Koordinatensystem an jedem Atom festgelegt werden. Dies ist zum einen wichtig für Atome auf speziellen Lagen, bei denen aufgrund von Symmetrie nicht alle Multipole verfeinert werden dürfen und zum anderen beim Setzen von *constraints* an Atomen oder Atomgruppen mit gleicher Umgebung. Des Weiteren kann die Population der d-Orbitale aus der Multipolbesetzung berechnet werden, was aber Kenntnis über die Orientierung des Koordinatensystems erfordert. Um die Konvergenz der Verfeinerung zu verbessern, dürfen anschließend nicht alle Parameter gleichzeitig verfeinert werden und müssen entweder stufenweise aufeinander aufbauend oder bei bestimmten Parametern nur unabhängig vom Rest verfeinert werden. Zum letzteren gehören der Expansionsparameter κ' und die Position der Wasserstoffatome. Diese werden jeweils in einzelnen Verfeinerungsschritten, nur gleichzeitig mit dem Skalierungsfaktor verfeinert, während alle anderen Parameter festgehalten werden. Die Wasserstoffstoffpositionen werden gegen innere Daten ($d < 0.5 \sin(\theta)/\lambda$) verfeinert. Außerdem wird in der Regel nur der Dipol und manchmal der Quadrupol entlang der Bindungsachse verfeinert.^[54] Die Schwingung der Wasserstoffe wird üblicherweise isotrop verfeinert. Wenn die isotrope Beschreibung jedoch unzureichend ist, gibt mögliche unterschiedliche Alternativen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von anisotropen Wasserstoffschwingungen aus einer Datenbank (*SHADE-Webserver*)^[55–57], die auf Neutronenbeugungsdaten basieren. Weiterhin können mit dem Programm *APD-Toolkit*^[58], welches auf die *Invariom*-Datenbank^[59] zurückgreift, anisotrope Schwingungen berechnet werden. Wenn es die Datenqualität zulässt, können freiverfeinerte anisotrope

Schwingungen zu einem besseren Modell führen, was die Untersuchung von Köhler et al.^[60] zeigte. Um Nicht-Wasserstoffatome, die von anharmonischer Schwingung (siehe 1.1.2) betroffen sind, verfeinern zu können, werden zusätzlich Gram-Charlier Parameter dritter und vierter Ordnung verwendet.^[61,62] Um die Konvergenz während der Verfeinerung zu verbessern, werden oft die schwachen Daten ($I > 3\sigma(I)$) erst zum Ende der Verfeinerung berücksichtigt.

1.3 Evaluierung der Daten und des Modells

1.3.1 Datenqualität

Während der Datensammlung werden symmetrieunabhängige und symmetrieäquivalente Reflexe über unterschiedliche Beugungsgeometrien mehrmals gemessen. Die Redundanz der gemessenen Reflexe hilft systematische Fehler zu reduzieren. Nach dem Mitteln dieser Reflexe kann die mittlere Abweichung unterschiedlicher äquivalenter Reflexgruppen dazu genutzt werden, die Datenqualität zu bewerten. Der R_{int} -Wert gibt die gemittelte mittlere Abweichung symmetrieäquivalenten Reflexe an.

$$R_{int} = \frac{\sum_h \sum_i |F_{o,i}^2(h) - \langle F_o^2(h) \rangle|}{\sum_h F_o^2(h)} \quad \text{Gl. 1-30}$$

Da der R_{int} mit der Höhe der Multiplizität steigt, kann dies missverständlicherweise auf eine Verschlechterung der Datenqualität hindeuten. Da jedoch eine hohe Multiplizität der Reflexe eine genauere Messung bedeutet, wurde von Weiss (2001) der multiplizitätsunabhängige $R_{r.i.m}$ eingeführt. Der Faktor N entspricht der Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe.

$$R_{r.i.m} = \frac{\sum_h \left(\frac{N}{N-1}\right) \sum_i |F_{o,i}^2(h) - \langle F_o^2(h) \rangle|}{\sum_h F_o^2(h)} \quad \text{Gl. 1-31}$$

$$R_{p.i.m} = \frac{\sum_h \left(\frac{N}{N-1}\right) \sum_i |F_{o,i}^2(h) - \langle F_o^2(h) \rangle|}{\sum_h F_o^2(h)} \quad \text{Gl. 1-32}$$

Das mittlere Signal-zu-Rausch-Verhältnis, bzw. die mittlere Genauigkeit äquivalenter Reflexe R_{sigma} , gibt Auskunft darüber wie gut Reflexe vom Hintergrund unterscheidbar sind.

$$R_{sigma} = \frac{\sum_h \sigma(F_o^2(h))}{\sum_h F_o^2(h)} \quad \text{Gl. 1-33}$$

1.3.2 Modellqualität

Die Verfeinerung des Strukturmodells mit dem Kleinste-Quadrate-Verfahren liefert mehrere *Zuverlässigkeitsfaktoren* oder auch *R-Werte* genannt.

$$R_1(F) = \frac{\sum_h |F_o(h) - F_c(h)|}{\sum_h |F_o(h)|} \quad R_1(F^2) = \frac{\sum_h |F_o^2(h) - F_c^2(h)|}{\sum_h |F_o^2(h)|} \quad \text{Gl. 1-34}$$

Die *konventionellen R-Werte* geben die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren (F_o und F_c) an. In der IAM-Verfeinerung wird üblicherweise der $R_1(F)$ angegeben, obwohl die Verfeinerung normalerweise gegen F^2 vorgenommen wird. Nach der MM-Verfeinerung wird in der Literatur dagegen der $R_1(F^2)$ angegeben. Wenn bei der Verfeinerung des Strukturmodells eine Gewichtung vorgenommen wird, hat der *gewogene wR-Wert* eine größere Aussagekraft.

$$wR_2(F^2) = \frac{\sum_h w\{F_o^2(\mathbf{h}) - F_c^2(\mathbf{h})\}}{\sum_h w\{F_o^2(\mathbf{h})\}} \quad \text{Gl. 1-35}$$

Ein weiterer Gütefaktor ist der *Goodness of fit*. Der *Goof* setzt die Fehler des Modells zu den Fehlern der Messung ins Verhältnis und nimmt bei einer adäquaten Beschreibung der Struktur Werte um 1 an.

$$Goof = \frac{\sqrt{\sum_h w\{F_o^2(\mathbf{h}) - F_c^2(\mathbf{h})\}}}{\sqrt{N_{Reflexe} - N_{Parameter}}} \quad \text{Gl. 1-36}$$

Eine Schwäche dieser Gütekriterien ist, dass obwohl sie den Grad der Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Struktur Faktoren anzeigen, nicht ausdrücken können, ob ein Modell chemisch sinnvoll ist oder nicht. Das heißt, wenn systematische Fehler in den Daten mit dem Modell beschrieben werden, sinkt der *R-Wert*, obwohl die Struktur nicht adäquat beschrieben ist.

Eine weitere Möglichkeit ein Strukturmodell zu bewerten, ist das Betrachten der Differenzelektronendichte, die nicht nur möglichst klein, sondern auch flach und gleichmäßig sein sollte. Berechnet wird diese aus der Fouriertransformation der Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Struktur Faktoren:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h (F_o - F_c) \cdot \exp(i\phi_{calc}) \cdot \exp(-e\pi\mathbf{h}\mathbf{r}) \quad \text{Gl. 1-37}$$

Um die gerade beschriebenen Anforderungen an die Restelektronendichte zu überprüfen, wurde von Henn und Meindl (2008)^[63] eine sehr elegante graphische Methode vorgeschlagen. Hierbei wird die Differenzelektronendichte gegen seine fraktale Dimension d^f aufgetragen.

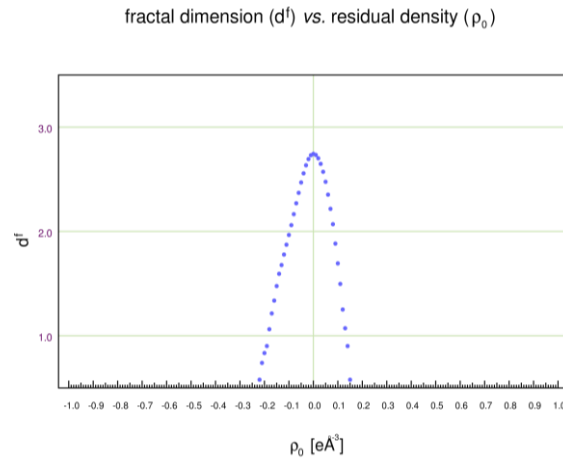


Abbildung 1-7. Fraktale Dimension der Differenzelektronendichte nach der Multipolverfeinerung.

Die parabolische Form des Graphen, in Abbildung 1-2 nahezu ideal, zeigt, dass die Differenzelektronendichte gleichmäßig in der Elementarzelle verteilt ist. Die Breite der Parabel, zeigt, dass die Differenzelektronendichte flach bzw. klein ist. Zudem liegt das Maximum der fraktalen Dimension bei einer Differenzelektronendichte von null, $d^f(0)$ bei 2.74, nahe bei dem Maximalwert von ca. 3.0 und ist ein weiteres Indiz für hervorragende Qualität des Modells.

Eine weitere von Henn und Meindl eingeführte Größe zur Validierung der Differenzelektronendichte ist der sogenannte e_{gross} -Wert, der folgendermaßen berechnet wird:

$$\rho_{\text{gross}} = \frac{1}{2V} \int_V |\Delta\rho(r)| d^3r \quad \text{Gl. 1-38}$$

$$e_{\text{gross}} = \rho_{\text{gross}} \cdot V \quad \text{Gl. 1-39}$$

Der e_{gross} -Wert entspricht also der Gesamtzahl der noch unbeschriebenen Elektronen in der Zelle und ist besonders nützlich beim Vergleich verschiedener Modelle.

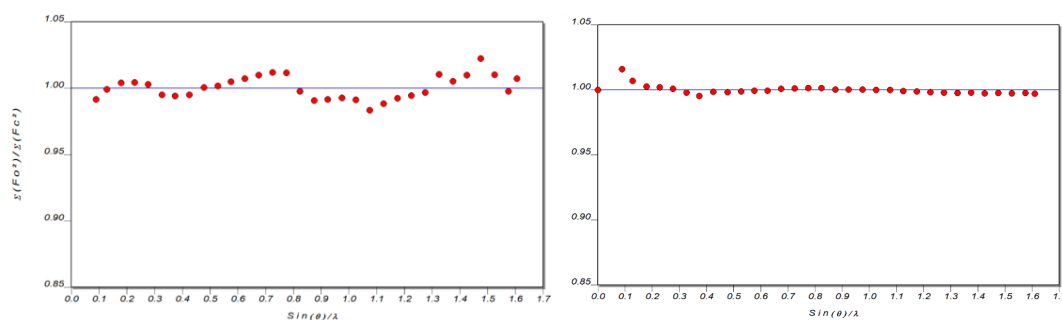


Abbildung 1-8. Beispiele für die Auftragung des Quotienten $\Sigma F_o^2 / \Sigma F_c^2$ gegen die Auflösung $\sin(\theta)/\lambda$. Links: nach Verfeinerung des Modells gegen beobachtete Intensitäten. Rechts: nach Verfeinerung des Modells gegen theoretische Strukturfaktoren.

Mit dem Programm DRKplot^[64,65] lässt sich der Quotient $\sum F_o^2 / \sum F_c^2$ auflösungsabhängig darstellen. Für das Beispiel in Abbildung 1-8 wurde dieser Quotient gegen die Auflösungsschalen in 0.5 \AA^{-1} Schritten aufgetragen.

Diese Darstellung kann nicht nur Hinweise auf Fehler im Modell, sondern auch auf systematische Fehler in den Daten geben, die oft auflösungsabhängig sind (z.B. TDS). Im Idealfall, wenn die beobachteten und berechneten Reflexintensitäten gleich sind, sollte der Quotient unabhängig von der Auflösungsschale 1.00 sein. Abweichung von bis zu 5 % werden jedoch weitestgehend akzeptiert. In der Regel wird eine Abweichung vom Idealfall in den Auflösungsschalen mit den Niedrigwinkelreflexen beobachtet. Weil hier aber die Schalen meist wesentlich weniger Reflexe beinhalten, können schon einzelne Reflexe zu einer großen Abweichung führen und müssen oft aufwendig begutachtet werden.

Da während einer Multipolverfeinerung sehr viele Parameter verfeinert werden können, kann es zu einer Überanpassung des Modells kommen, weil zu viele Parameter an zu wenig Daten angepasst werden. Um das Modell auf die Überanpassung zu testen, wurde von Krause et al.^[45] die Methode Kreuz-Validierung, die schon seit einiger Zeit in der Proteinkristallographie bekannt ist^[66], für die Multipolverfeinerung adaptiert und leicht modifiziert. Bei dieser Kreuz-Validierung wird der Datensatz auf k -Sets aufgeteilt. Aus jedem Set wird ein zufälliger Teil (z.B. 5 %) der Daten herausgenommen, welcher dann als *free set* bezeichnet wird. Anschließend wird ein Modell gegen das *work set*, das Set, welches 95 % der Daten beinhaltet, verfeinert. Mit dem verfeinerten Modell werden ein R_{work} und ein R_{free} berechnet. Dies wird k -mal durchgeführt und ein Mittelwert für den R_{work} und den R_{free} bestimmt. Für die Auswertung wird dann nicht der $\langle R_{\text{free}} \rangle$, sondern der sogenannte R_{cross} benutzt. Um diesen auszurechnen, werden die k -Modelle und die Daten der k -*free sets* mit jeweils ihren n Reflexen benötigt.

$$R_{\text{cross}} = \frac{\sum_k \sum_n |F_o^2 - F_c^2|}{\sum_k \sum_n F_o^2} \quad \text{Gl. 1-40}$$

Für jeden Schritt in der Verfeinerung werden nun R_{work} und R_{cross} berechnet und die Differenz zum nächsten Schritt in einer Graphik dargestellt (Abbildung 1-9). Wenn keine Überanpassung vorliegt, bewegen sich beide Größen in eine Richtung. Wenn jedoch der R_{work} kleiner wird, aber der R_{cross} zunimmt, wie das in Schritt 7 und 8, in denen die chemischen *constraints* und die

lokale Symmetrie aufgelöst wurden, zu sehen ist, kann von einer Überanpassung des Modells an die Daten ausgegangen werden.

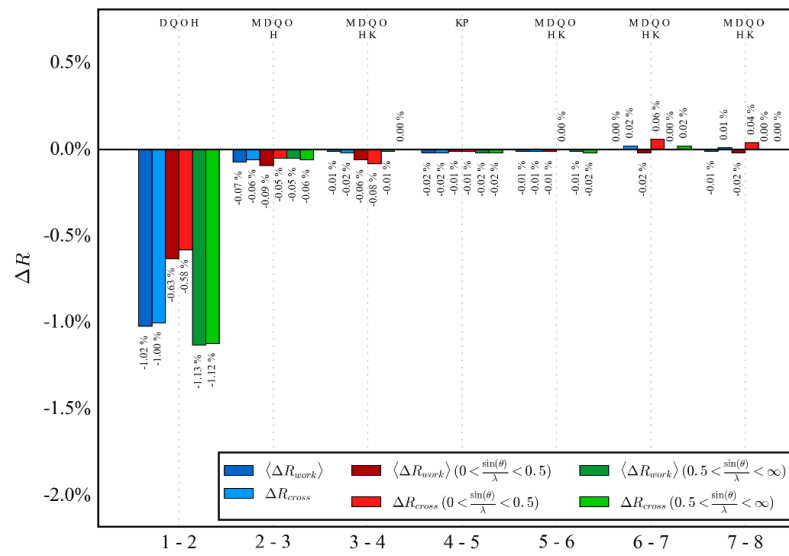


Abbildung 1-9. Beispiel für die graphische Darstellung einer Kreuzvalidierung.

2 Si–H⋯Se Wechselwirkung

In diesem Kapitel wird die Si–H⋯Se Wechselwirkung in 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin (**1**) mittels Röntgenstruktur- und Ladungsdichteanalyse beschrieben und mit bisher bekannten „Hydrid-Bindungen“ und Wechselwirkungen verglichen. Die Publikation der Ergebnisse wurde eingereicht.


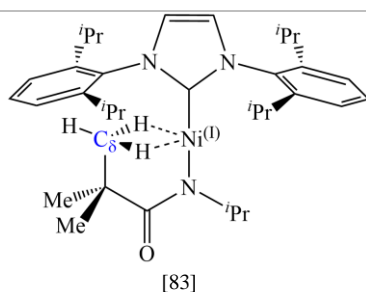
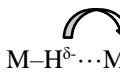
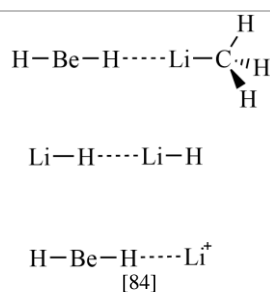
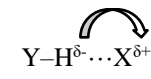
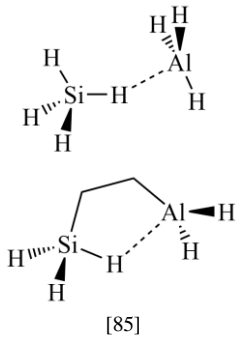
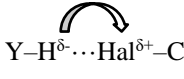
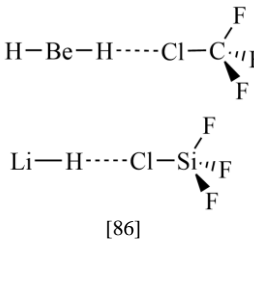
2.1 Einleitung

Bevor näher auf die Si–H⋯Se Wechselwirkung eingegangen wird, sollen kurz die wichtigsten „Hydrid-Bindungen“ vorgestellt werden. „Hydrid-Bindungen“ wird hier in Anführungszeichen gesetzt, weil der Begriff Hydrid-Bindung in der Literatur eine nur kleine Gruppe von Verbindungen mit ausschließlich ausgewählten Atomgruppen umfasst. Dieser Begriff lässt sich jedoch auch allgemeiner verstehen. Hierbei wären alle Wechselwirkungen eingeschlossen, bei denen ein negativ polarisiertes Wasserstoffatom beteiligt ist, welches als ein Lewis-Base-Zentrum mit einer Lewis-Säure interagiert. Die bekannteste und wahrscheinlich wichtigste schwache Wechselwirkung für katalytische Reaktionen ist die agostische Wechselwirkung, die vor Kurzem als Spezialfall der Hydrid-Bindung^[67] eingestuft wurde. Der Begriff der agostischen Wechselwirkung wird allgemein für Interaktionen verwendet, in denen ein Wasserstoffatom gleichzeitig an ein Kohlenstoffatom und ein Übergangsmetall kovalent gebunden ist.^[68,69] Schon in den 1960er Jahren wurde in den ersten Übergangsmetallkomplexen, z.B. den Verbindungen Ru(PPh₃)₃Cl₂^[70] und *trans*-Pd(PPhMe₂)₂I₂^[71] eine Ausrichtung des Wasserstoffatoms einer C–H-Bindung der Arylphosphanliganden auf das Metall bemerkt, was eine Wechselwirkung impliziert. Seitdem ist das wissenschaftliche Interesse an solchen schwachen Wechselwirkungen vor allem auf dem Gebiet der Katalyse und Bindungstheorie stetig gewachsen. Das Konzept der agostischen Wechselwirkung wurde erstmals 1983 von Brookhart und Green^[68] für Übergangsmetallkomplexe eingeführt. Obwohl sich der Begriff noch immer nur auf intramolekulare Wechselwirkungen bezieht – intermolekulare Wechselwirkungen dieser Art sind üblicherweise unter der Bezeichnung σ -Komplex^[72] bekannt – wurde er inzwischen von vielen Wissenschaftlern hinsichtlich der beteiligten Atomgruppen erweitert. Die C–H-Gruppe kann demnach durch andere Atomgruppen, wie z.B. Si–H^[73], B–H^[74], C–C^[75], Si–C^[76], ersetzt werden und statt der Übergangsmetalle sind Alkali-^[77], Erdalkalimetalle^[78] sowie Metalle der dritten Hauptgruppe möglich^[79]. Die beiden Autoren, die ursprünglich die agostische Wechselwirkung definiert haben, bestehen jedoch darauf, dass der Begriff nur für die M–H–C Gruppe mit

Übergangsmetallen verwendet wird.^[80] Damit soll betont werden, dass die Beteiligung einer C–H-Gruppe an einer 3-Zentren-2-Elektronen-Wechselwirkung ungewöhnlich ist.

Neben der C–H Aktivierung ist die Reaktion von Hydrosilanen mit Übergangsmetallen in den letzten Jahrzehnten besonders wichtig geworden.^[73,81] Dabei ist die oxidative Addition der Si–H- σ -Bindung an das Übergangsmetall meist ein entscheidender Schritt in übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungs- und Silandehydrokupplungsreaktionen. Damit lassen sich industrierelevante Alkylsilane, Silikone und organische Polysilane herstellen.^[82]

Tabelle 2-1. Schematische Darstellung und einige Beispiele für „Hydrid-Bindungen“.

Wechselwirkung	Beispiel	Wechselwirkung	Beispiel
agostische Bindung 	 [83]	invertierte Wasserstoffbrückenbindung 	 [84]
ladungsinvertierte Wasserstoffbrückenbindung 	 [85]	Halogen-Hydrid-Bindung 	 [86]

Um die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms zu einem Hauptgruppenmetall von der agostischen Wechselwirkung und dem σ -Komplex abzugrenzen, wurden diese auf ihre Eigenschaften untersucht, um Unterschiede aufzudecken. Die Tabelle 2-1 zeigt Beispiele für die bisher bekannten schwachen Wechselwirkungen mit Beteiligung eines Wasserstoffatoms. Die ladungsinvertierte Wasserstoffbrücke^[85] (*charge-inverted hydrogen bond*, CIHB) beschreibt eine schwache Wechselwirkung zwischen einem hydridischen Wasserstoffatom, welches z.B. an einem Silizium oder Germanium gebunden ist, und Elektronenmangelverbindungen der dritten Hauptgruppe, z.B. Verbindungen mit B, Al und Ga. Ein Unterschied wird gemacht zu den invertierten Wasserstoffbrücken (*inverse hydrogen bonds*)^[84,87,88], auch Hydrid-Bindungen (HydB) genannt, bei denen ein hydridisches Wasserstoffatom kovalent an ein Alkali- oder

Erdalkalimetall gebunden ist und einen schwachen Kontakt zu einem weiteren Alkali- oder Erdalkalimetall aufweist. In beiden Fällen gibt der Name einen Hinweis darauf, dass die invertierte Situation im Vergleich zu einer Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, bei der sich ein positiv protisches Wasserstoffatom zwischen zwei elektronegativen Atomen befindet. Wie kürzlich gezeigt wurde, können Hydride auch eine Wechselwirkung zu Halogenen eingehen^[86], was einen Spezialfall der Halogenbindung^[89] darstellt. Die Halogenbindung ist eine nichtkovalente Wechselwirkung zwischen einem Halogen, welches als Lewis-Säure mit einer Lewis-Base, welches ebenfalls ein Halogenatom oder ein anderes Atom mit freien Elektronenpaaren sein kann, wechselwirkt. Durch eine ungleiche Ladungsverteilung entsteht eine elektrophile Region am Halogen, welche als ein Sigma-Loch^[90] bekannt ist. Die Halogen-Hydrid Wechselwirkung ist im Vergleich zur Halogenbindung schwächer und weist keinen kovalenten Charakter auf.

Es ist schon seit einiger Zeit bekannt, dass geometrische Parameter, wie Bindungslänge und -winkel, nicht immer ausreichen, um agostische Wechselwirkungen vollständig zu charakterisieren. Trotzdem werden solche Kriterien genutzt, um z.B. zwischen einer agostischen und einer anagostischen Wechselwirkung zu unterscheiden.^[80] Im Festkörper gehören die Einkristall-Röntgen- und Neutronenbeugung somit zu den am häufigsten eingesetzten Methoden. Um die C–H- oder Si–H-Bindungsaktivierung in Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen, werden oft auch spektroskopische Methoden verwendet, wie z.B. die NMR-Spektroskopie. Anhand der chemischen Verschiebung und der Änderungen der Kopplungskonstanten lassen sich grundsätzlich Aussagen über die Änderung der Bindungsstärke treffen.^[91] Durch die Verlängerung der aktivierten Bindung im Vergleich zu nichtaktivierten Bindungen ändert sich z.B. die Streckschwingung der C–H-Bindung, sodass sich die schwingungsspektroskopischen Methoden ebenfalls als nützlich erweisen. Eine detaillierte Ausführung dieser und weiterer Methoden mit ihren Vor- und Nachteilen wird in dem Überblicksartikel von Scherer und McGrady geliefert.^[92] Abgesehen vom genauen Betrachten der elektronischen Struktur im Sinne der Molekülorbitaltheorie, lassen sich auch darüber hinaus durch die Untersuchung der Ladungsdichteverteilung wichtige Erkenntnisse über die Bindungssituation erhalten. Diese Methode wurde erfolgreich für die agostische Bindung^[93,94] und auch für andere „Hydrid-Bindungen“^[86,95,96] eingesetzt. Zum Beispiel argumentierte Saßmannshausen^[97] in seiner Untersuchung verschiedener Rutheniumkomplexe, dass die räumliche Nähe von Metall und Wasserstoff, also die geometrische Situation, nicht zwangsläufig eine Wechselwirkung impliziert. Mit der Quantentheorie der Atome in Molekülen^[7] (QTAIM) zeigte er, dass es in einer der untersuchten Verbindungen keinen Bindungspfad zwischen Metall und Wasserstoffatom gibt und somit keine Indikation für eine Wechselwirkung, obwohl die räumliche Nähe dafür spräche. Die topologische

Analyse der Ladungsdichteverteilung, wie sie nach QTAIM durchgeführt wird, bietet weiterhin nicht nur den Vorteil, dass die leicht zugängliche theoretisch berechnete Ladungsdichte, sondern auch die experimentell für den Festkörper bestimmte Ladungsdichte untersucht werden kann. Deshalb ist sie im Rahmen dieser Arbeit die Methode der Wahl.

Im Rahmen dieser Arbeit soll es um das Motiv Si–H···E gehen, bei dem E ein Hauptgruppenelement ist, aber die Geometrie des Kontakts einer δ -agostischen Wechselwirkung ähnelt. Ein Beispiel für eine δ -agostischen Wechselwirkung ist in (Tabelle 2-1) gezeigt. Es soll dabei die Frage geklärt werden, ob der Kontakt durch sterische Gründe gegeben ist oder aufgrund von Anziehung zustande kommt. Für diesen Zweck eignen sich Silylnaphthylchalkogene besonders gut, weil durch ihre 1,8-Disubstitution am Naphthalin die nötige Nähe der beteiligten Gruppen gewährleistet wird. Diese Art von Verbindungen werden darüber hinaus verwendet, um katalytisch aktive Silylkationen herzustellen, die in Hydrodefluorierungsreaktionen (HDF) eingesetzt werden.^[9,10] Für die Untersuchung wurden zunächst hochaufgelöste Röntgenbeugungsdaten von 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆] (**1**) (Abbildung 2-1) gesammelt und ein Multipolmodell gegen diese Daten verfeinert.

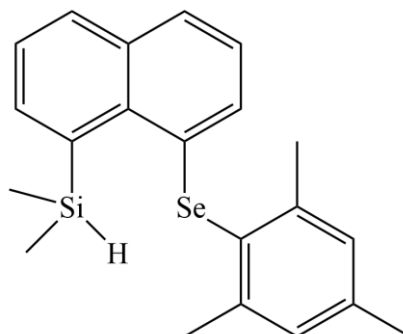


Abbildung 2-1. Lewis-Struktur von [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆] (**1**).

Anschließend wurde eine topologische Analyse nach QTAIM durchgeführt. Die Bindungseigenschaften wurden mit theoretischen Werten, die mittels Dichtefunktionaltheorie erhalten wurden, verglichen. Zudem wurde die untersuchte Wechselwirkung, die sich zunächst zu keiner der bisher bekannten Wechselwirkungen zuordnen lässt, mit diesen verglichen und in Hinsicht auf ihre Stärke bewertet.

2.2 Experimentelle Elektronendichte

In den folgenden Unterkapiteln soll zunächst auf die wichtigsten Schritte und die dabei aufgetretenen Herausforderungen von der Datensammlung bis zur finalen Verfeinerung von 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆] (**1**) eingegangen werden. Anschließend wird die Interpretation der topologischen Analyse diskutiert.

2.2.1 Datensammlung und Datenprozessierung

Die Synthese und Kristallisation wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Müller, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, durchgeführt. Die luftstabile ölige Verbindung kristallisierte bei Raumtemperatur ohne Zugabe von Lösungsmittel und ergab hellgelbe Kristalle (Abbildung 2-2). Die Datensammlung erfolgte in Göttingen auf einem Bruker SRA TXS Diffraktometer mit einem D8-Dreikreis-Goniometersystems. Als Röntgenquelle diente die TURBO X-RAY SOURCE (TXS), eine Molybdän-Drehanode. Zum Detektieren der Molybdän-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) wurde der Bruker APEX II CCD-Detektor verwendet. Nachdem ein geeigneter Einkristall ausgewählt wurde, konnte dieser mit Hilfe einer kleinen Menge eines Inertöls (perfluoriertes Polyetheröl) auf die Spitze eines Kunststoff-Loops, *MiTeGen micromount*TM, gebracht werden. Der Loop wurde anschließend auf dem Goniometerkopf platziert und mittels einer Stickstoffkühlung auf 100 K runtergekühlt.

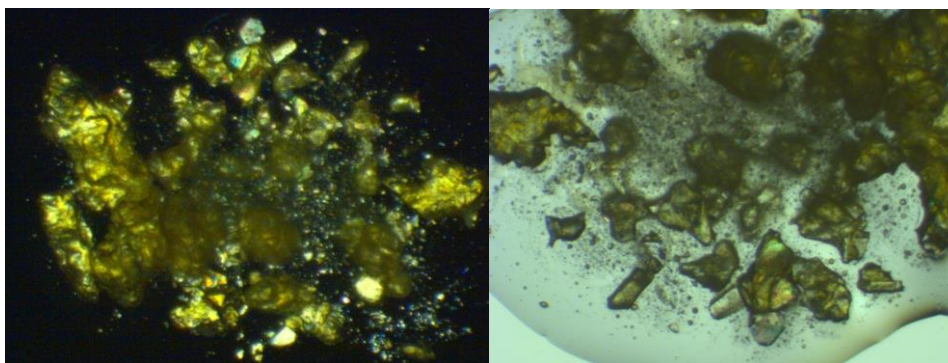


Abbildung 2-2. Mikroskopbilder der Kristalle von Verbindung **1** unter linear polarisiertem (links) und natürlichem (rechts) Licht.

Über die APEX2 Suite^[98] wurde eine Messstrategie erstellt, die eine 100%ige Vollständigkeit der Reflexe bis zu einer Auflösung von 0.40 \AA mit der Redundanz von mindestens 3 vorgab. Um eine möglichst hohe Messgenauigkeit der Reflexintensitäten zu erhalten, wurde eine ω - bzw. φ -Winkeldrehung des Kristalls während der Belichtung von 0.5° gewählt. Für Niedrigwinkeldaten wurden Belichtungszeiten von zwei bis zehn Sekunden und bis zu 180 Sekunden für Hochwinkeldaten genommen. Die Strategie umfasste 40 *Runs* mit Detektorstellungen

zwischen $0^\circ \leq 2\theta \leq 92^\circ$. Ein *Run* entspricht der Menge an Beugungsbildern, die hintereinander aufgenommen werden, dieselbe Detektorstellung (2θ -Winkel) aufweisen und sich nur im ω -Winkel oder im φ -Winkel unterscheiden. Um schlecht bestimmbar Reflexe, z.B. schwache Reflexe im Hochwinkelbereich oder überbelichtete Reflexe besser zu erfassen, wurde die Messstrategie nach Beendigung der ersten Strategie mehrmals in Hinsicht auf Belichtungszeiten optimiert und erweitert. In der Auflösungsschale zwischen 0.45 und 0.40 Å konnte aufgrund von vielen schwachen Reflexen keine ausreichende Vollständigkeit der Reflexe erzielt werden, sodass die anschließende Datenprozessierung und Verfeinerung mit einer Auflösung von 0.45 Å vorgenommen wurde.

Die Integration der Rohdaten erfolgte mit der Software SAINT^[48] zunächst mit der Standardeinstellung des Programms. Aufgrund von Selen in der Struktur, erfolgte anschließend die semiempirische Absorptionskorrektur für einen starken Absorber und Skalierung der Daten mit der Software SADABS^[49,50].

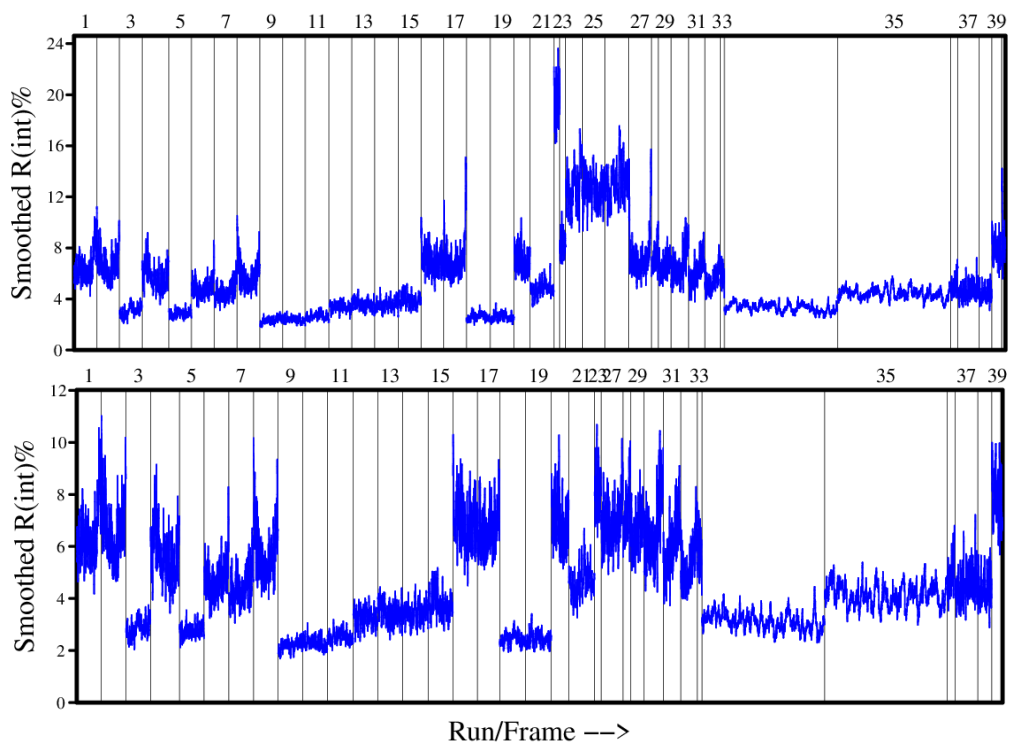


Abbildung 2-3. Auftragung des R_{int} -Wertes gegen die *Run/Frame* Nummer. Oben: Auswertung nach unbearbeiteter Integration. Untern: Auswertung nach aussortierten *Runs/Frames* und als *Fast Scans* eingestuftem *Runs*.

Die daraus erhaltenen Statistiken, z.B. die Auftragung des R_{int} -Wertes gegen die *Run/Frame*-Nummer, wurden genutzt, um schlechte *Frames* (Beugungsbilder) auszusortieren oder diese

nur als *Fast Scans* zu verwenden. Während der Skalierung mit SADABS^[49,50] werden aus den *Fast Scans*, in diesem Datensatz Run 22, 24, 25, 26 und 40, nur einzelne Reflexe verwertet, wenn diese im restlichen Datensatz fehlen. Die obere Abbildung 2-3 zeigt die Skalierung vor der Optimierung und die untere nach Aussortieren einzelner Runs und Frames mit einem hohen R_{int} -Wert.

Die optimierten Daten wurden für die anschließende Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELXT^[99] und SHELXL^[100] benutzt. Für die Multipolverfeinerung wurden die Daten bezogen auf die Raumgruppe gemittelt und es wurden alle negativen und ausgelöschten Reflexe entfernt. Für die Raumgruppenbestimmung und statistische Informationen der Daten wurde die Software XPREP^[101] verwendet. Für diese Struktur ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Moleküleinheit in der asymmetrischen Zelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2. Ausgewählte kristallographische Daten bei 100 K.

Verbindung	1	IAM-Verfeinerung	
CCDC Nummer	2075684	Daten / restraints / Parameter	21350 / 0 / 217
Formel	C ₂₁ H ₂₄ SeSi	R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0283$,
λ (Å)	0.71073		$wR_2 = 0.0989$
Kristallsystem,	Monoklin	R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0388$,
Raumgruppe	$P2_1/c$		$wR_2 = 0.1154$
a (Å)	13.445(2)	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	2.170, -0.337
b (Å)	8.281(2)		
c (Å)	17.425(3)	MM-Verfeinerung	
β (°)	107.01(2)	Daten / Parameter	20079 / 405
Volumen (Å ³)	1855.2(6)	$R_1(F^2)$	0.016
Z	4	<i>Goof</i>	1.035
Dichte (Mg/m ³)	1.373	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.442, -0.307
μ (mm ⁻¹)	2.086		
F(000)	792		
$(\sin(\theta)/\lambda)_{\text{min}}$,	0.039,		
$(\sin(\theta)/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	1.112		
Gesammelte Ref.	330666		
unabhängige Ref.	21350		
R_{int}	0.0390		

2.2.2 TDS Korrektur

Bevor im nächsten Unterkapitel auf die konkrete MM-Verfeinerung und Modellvalidierung eingegangen wird, soll zunächst auf die, in diesem Datensatz, aufgetretenen Schwierigkeiten hingewiesen werden.

Selenverbindungen stellen für die Röntgenstrukturanalyse und besonders für Ladungsdichteuntersuchungen eine Herausforderung dar, weil zum einen Selen einen relativ hohen Absorptionskoeffizienten bei der Mo-Wellenlänge ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufweist und zum anderen Röntgenfluoreszenz^[102] zeigt. Hierbei können Atome durch Absorption der Röntgenstrahlung in einen angeregten Zustand übergehen. Beim Relaxieren in den Grundzustand wird die absorbierte Energie wieder vollständig emittiert, was zu einem stark erhöhten Hintergrund auf den Beugungsbildern führt. Der Versuch diese Verbindung am Synchrotron zu messen, um die beschriebenen Effekte zu minimieren, war nicht erfolgreich. Weil die hochenergetische Strahlung Kristallschäden verursacht hat, konnte keine vollständige Datensammlung erfolgen.

Die Abbildung 2-4 zeigt die Differenzelektronendichtekarte der fertigen IAM-Verfeinerung und der ersten MM-Verfeinerung. Schon nach der IAM-Verfeinerung zeigte sich, dass um das Selenatom viel unbeschriebene Differenzelektronendichte, in der Graphik durch eine grüne Wolke dargestellt, bleibt.

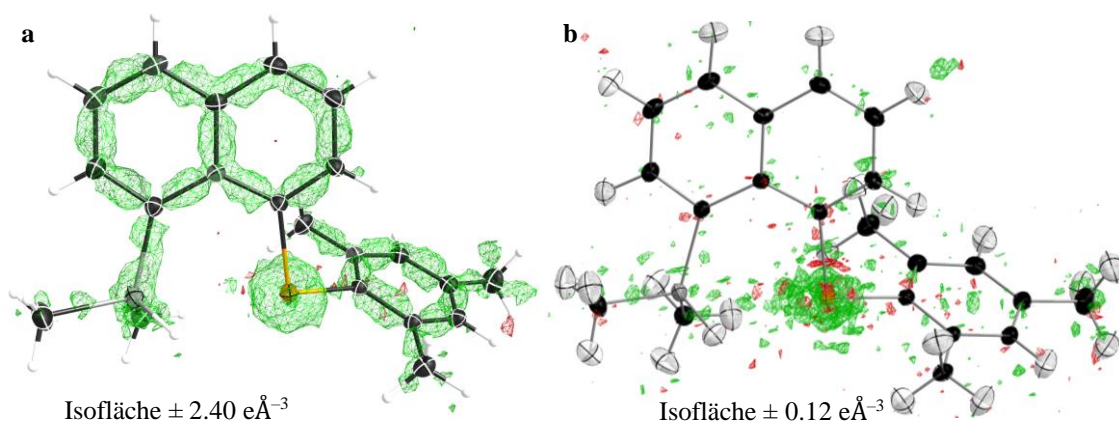


Abbildung 2-4. Differenzelektronendichtekarte, nach der IAM-Verfeinerung (a) und nach einer ersten MM-Verfeinerung (b). Die grüne und rote Isofläche stellen positive und negative Differenzelektronendichte dar. Die Graphiken wurden mit der Software ShelXle^[103] (IAM) und MoleCoolQT^[61] (MM) erstellt.

Die Bindungselektronendichte, die im IAM zwischen den Kohlenstoffatomen noch deutlich sichtbar ist, wird mit dem MM vollständig beschrieben. Obwohl das allgemeine

Differenzelektronendichteniveau mit $\pm 0.12 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ im MM im Vergleich zum IAM wesentlich geringer ist, ist es für eine MM-Verfeinerung jedoch immer noch relativ hoch und besonders um das Selenatom herum zu stark strukturiert.

Da vor allem die unbeschriebene Elektronendichte am Selenatom einen sichtbaren Einfluss auf die topologischen Bindungseigenschaften hat, wurden unterschiedliche Versuche unternommen, um diese Differenzelektronendichte zu reduzieren. Die Methoden sollen im Folgenden mit Blick auf die Gütekriterien einer Verfeinerung verglichen werden (Tabelle 2-3). Außerdem werden kurz die Unterschiede der topologischen Analysen diskutiert und mit den Werten aus der DFT Struktur verglichen. Mögliche Gründe für die sichtbaren Probleme sind, eine noch nicht optimale Integration, skalierungsabhängige Fehler oder Probleme bei der Multipolverfeinerung.

Nachdem das Multipolmodell als eine mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen werden konnte, indem Verfeinerungsstrategien getestet wurden, wurde ein skalierungsabhängiger Fehler in den Daten vermutet. Der DRK Plot (Abbildung 2-5) zeigt, dass die Reflexe im Niedrigwinkel- und Hochwinkelbereich ($\sin(\theta)/\lambda < 0.25$ $\sin(\theta)/\lambda > 0.85$) größer sind als die berechneten Intensitäten. Eine Möglichkeit skalierungsabhängige Fehler zu reduzieren, ist das Verfeinern mit mehr als einem Skalierungsfaktor. Hierbei wurden 10 Skalierungsfaktoren verfeinert, die sich jeweils auf 10 Auflösungsschalen beziehen.

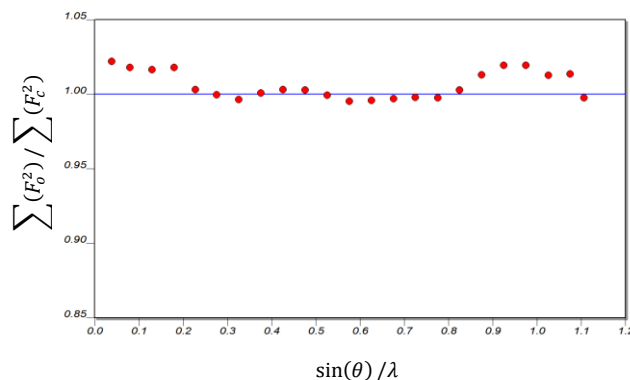


Abbildung 2-5. DRK-Plot für die MM-Verfeinerung mit den unkorrigierten Daten.

Eine weitere Möglichkeit ist das Durchführen der Integration mit einer festen Box (siehe Kapitel 1.1.6). Hierbei wird zunächst die Größe der verfeinerten Box ermittelt und anschließend mit einer kleineren und festen Box erneut integriert. Um die optimale Box zu finden, wurden die Kantenlängen der Integrationsbox solange schrittweise verkleinert, bis die betrachteten Gütekriterien die besten Werte erreichten. In der Regel ist der *mean weight*, ein gemittelter

Gewichtungsfaktor für die Reflexintensitäten (SADABS), ein erster Indikator für eine erfolgreiche Integration. Je höher der *mean weight* ist, wobei er höchstens eins werden kann, desto weniger Reflexe werden aufgrund von Abweichung vom Mittelwert heruntergewichtet. Des Weiteren wurden die MM-Verfeinerungen der verschiedenen Integrationen in Hinsicht auf ihren *R*-Wert, die Differenzelektronenmaxima und -minima und den e_{gross} -Wert untereinander verglichen. Für die vorliegenden Daten wurde die Box mit der Größe $0.7 \times 0.7 \times 0.4 \text{ \AA}$ ausgewählt, wobei nur die Daten ab einer Auflösung $\sin(\theta)/\lambda > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ mit der festen Box verfeinert wurden.

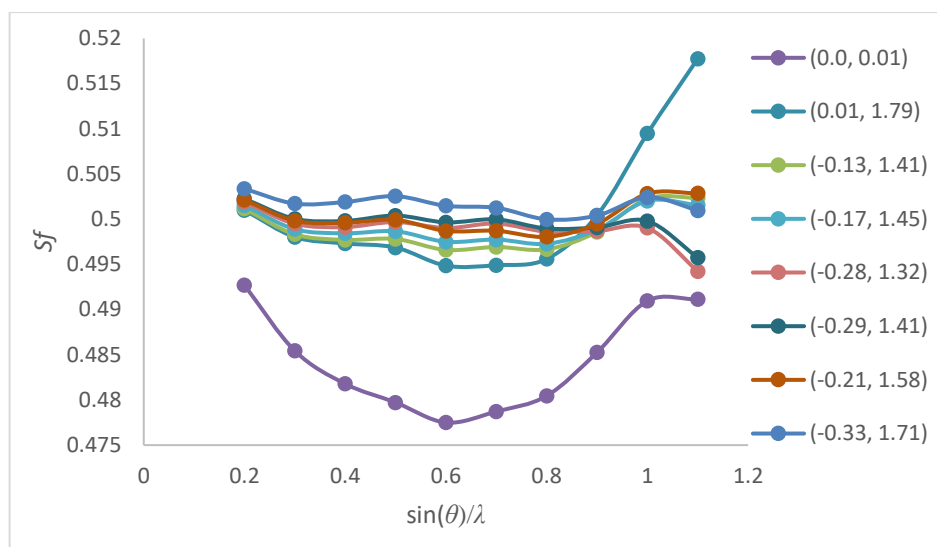


Abbildung 2-6. Auflösungsabhängigkeit des Skalierungsfaktors (S_f) für verschiedene (a,b)-Werte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden einige Zwischenschritte in der Graphik weggelassen.

Bei der dritten Methode handelt es sich um die empirische Korrektur der auflösungsabhängigen Fehler, die durch die thermisch diffuse Streuung^[22] (TDS) verursacht werden können. Hierzu wurde ein nahezu fertig entwickeltes Multipolmodell verwendet, welches gegen die unkorrigierten Daten verfeinert wurde. Wie in Kapitel 1.1.2.1 beschrieben, wird dabei über mehrere Verfeinerungszyklen ein Näherungswert für den Korrekturfaktor α (Gl. 1-11) gesucht, sodass die 10 verwendeten Skalierungsfaktoren am Ende nahezu gleich sind. Für die Variablen *a* und *b* (Gl. 1-12) wurden die Werte -0.33 und 1.71 erhalten (Abbildung 2-6).

Tabelle 2-3. Vergleichender Überblick der Gütekriterien der diskutierten Modelle.

Modell	sigobs	$R(F^2)$	$GooF$	e_{gross}	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$
ohne Korr.	0	0.0177	1.4742	33.2	0.613, -0.417
10 Skalen	0	0.0160	1.3122	31.4	0.572, -0.453
feste Box	1	0.0165	1.3725	27.3	0.380, -0.355
TDS Korr.	0	0.0160	1.0347	21.8	0.442, -0.307

In der Tabelle 2-3 sind die wichtigsten Gütekriterien für die eben aufgeführten Modelle aufgeführt. In Hinsicht auf den $GooF$ und e_{gross} -Wert zeigt die Verfeinerung, bei der die TDS Korrektur vorgenommen wurde, das beste Ergebnis. Zudem kann die Differenzelektronendichte am Selen durch die TDS Korrektur deutlich reduziert werden (Abbildung 2-8, 1d). Anhand des R -Wertes lässt sich jedoch keine Präferenz innerhalb der diskutierten Modelle festlegen.

In Abbildung 2-7 sind die DRK Plots und Henn-Meindl Plots der vier Modelle vergleichend neben einander dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Strukturfaktoren in Abhängigkeit der Auflösung für das Modell „feste Box“ am besten ist. Im Modell „TDS Korr.“ dagegen scheinen die inneren Daten zu stark korrigiert worden zu sein. Die Intensität der gemessenen Reflexe war vor der Korrektur (Abbildung 2-5) größer und nach der TDS Korrektur geringer als die der berechneten Reflexe. Die Verteilung der Differenzelektronendichte in der Elementarzelle ist für die Modelle „feste Box“ und „TDS Korr.“ vergleichbar, aber deutlich flacher und geringer als die der Modelle „ohne Korr.“ und „10 Skalen“. Hinsichtlich der Differenzelektronendichte am Selenatom zeigt das Modell „TDS Korr.“ jedoch das beste Ergebnis (1d in Abbildung 2-8).

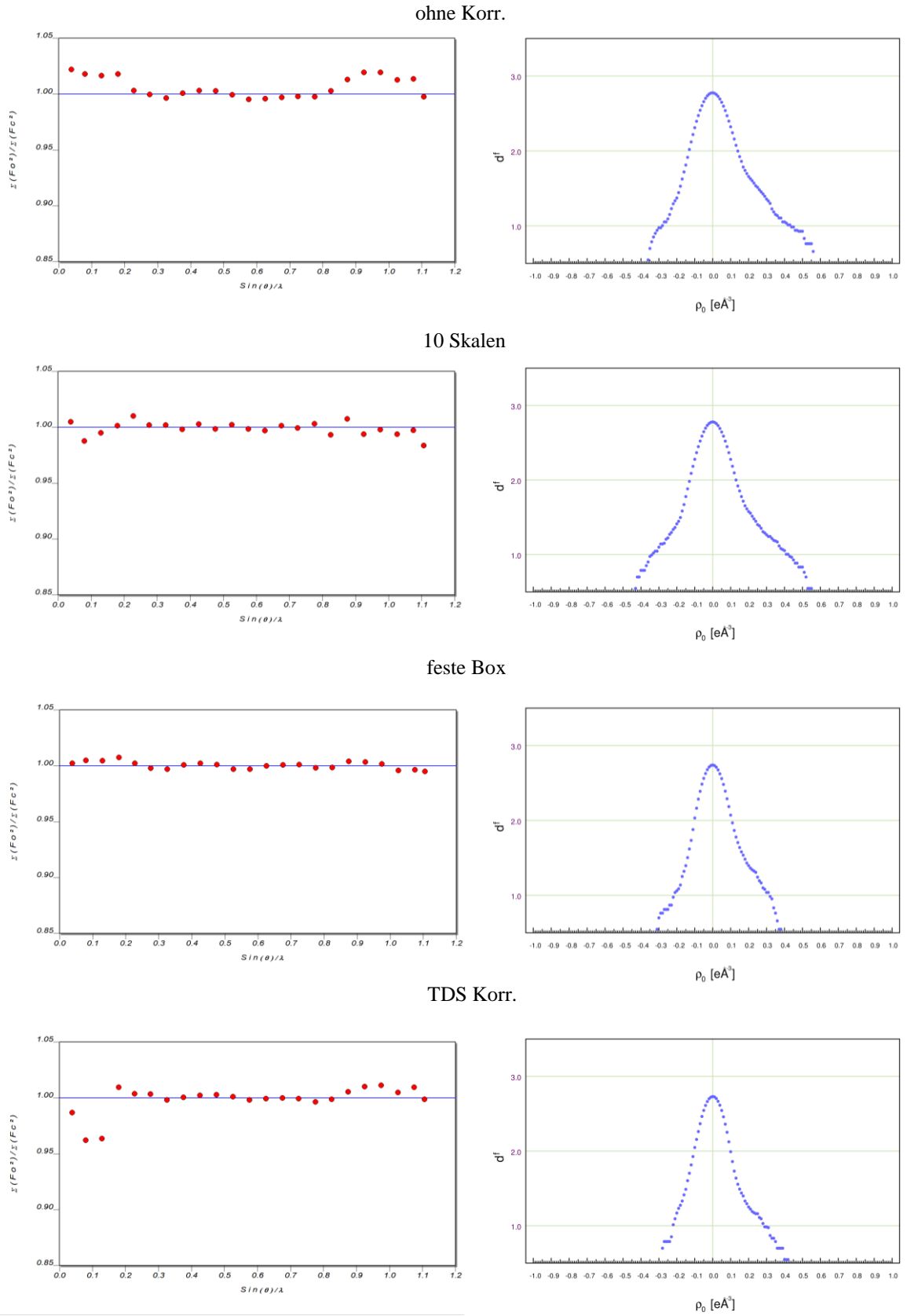


Abbildung 2-7. DRK Plots (obere Reihe) und Henn-Meindl-Plots der vier getesteten Modelle.

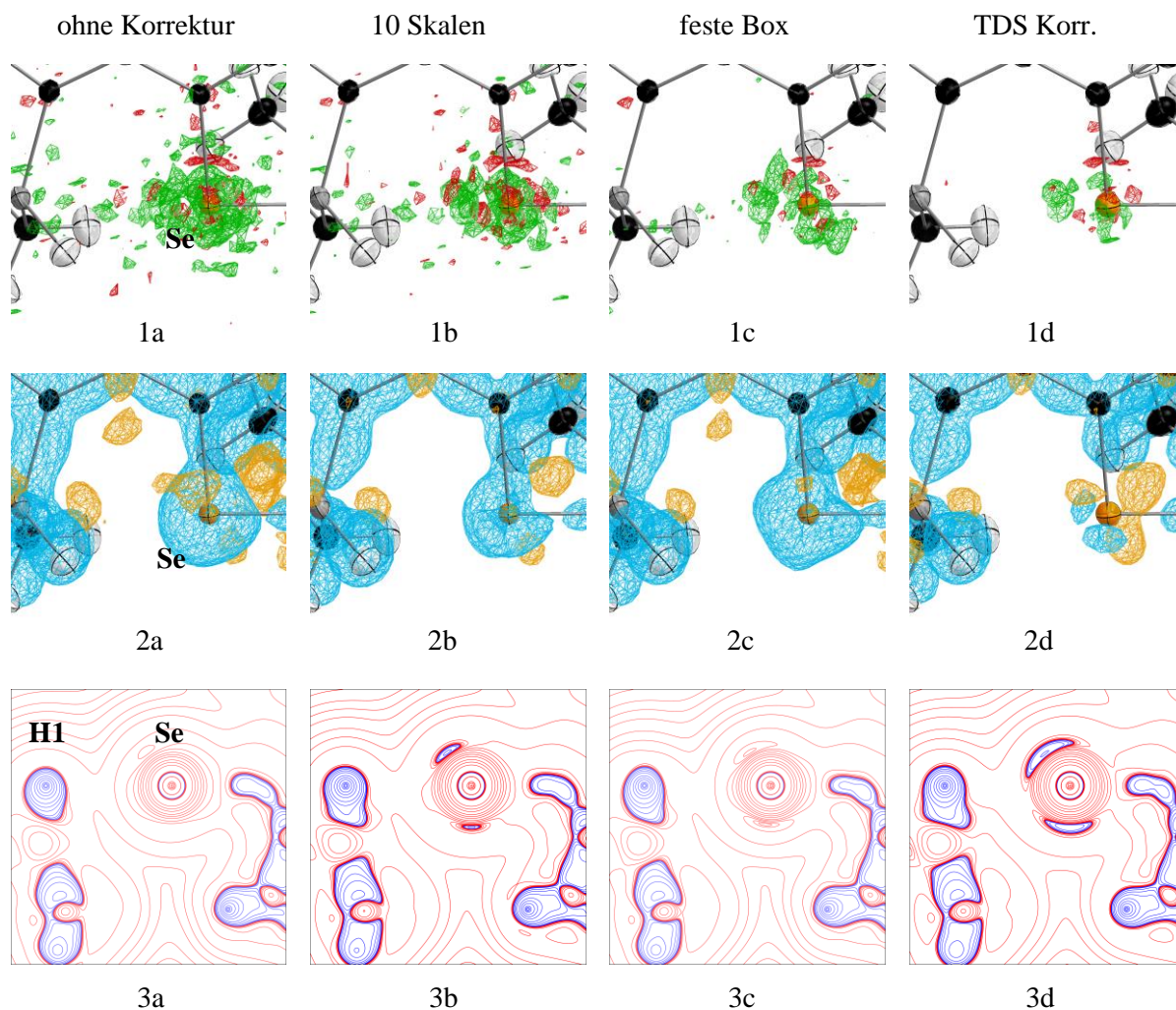


Abbildung 2-8. 1) Differenzelektronendichtekarte am Selenatom der Modelle „ohne Korrektur“, „10 Skalen“, „feste Box“ und „TDS Korr.“. Die Isoflächen liegen bei $\pm 0.12 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, wobei die grünen Flächen den positiven und die roten Flächen den negativen Werten entsprechen. 2) Deformationsdichte am Selen der vier Modelle. Die Isoflächen liegen bei $\pm 0.09 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, wobei die blauen Flächen den positiven und die orangen Flächen den negativen Werten entsprechen. 3) Der Laplacian der Elektronendichte am Selen der vier Modelle. Die Isolinien liegen bei $\pm \{0.001 \ 0.002 \ 0.004 \ 0.008 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.08 \ 0.2 \ 0.4 \ 0.8 \ 2.0 \ 4.0 \ 8.0 \ 20 \ 40 \ 80 \ 200 \ 400 \ 800\} \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Die roten Linien entsprechen den positiven und die blauen Linien entsprechen negativen Werten.

Die Darstellung des Laplacian (Abbildung 2-8, 3a-3d) wird in der Regel verwendet, um Valenzschalenladungskonzentrationen zu analysieren, die, wenn sie nicht auf einer Bindungsachse liegen, freien Elektronenpaaren entsprechen. In diesem Datensatz werden die freien Elektronenpaare am Selenatom erst nach der Verfeinerung mit zehn Skalierungsfaktoren oder der Verfeinerung gegen die TDS korrigierten Daten sichtbar, wobei sie im letzteren stärker ausgeprägt sind (Abbildung 2-8, 3b und 3d). Anhand der Deformationsdichte lässt sich meist schon vor der eigentlichen topologischen Analyse feststellen, ob freie Elektronenpaare vorhanden sind, weil hierbei die Umverteilung der Elektronendichte durch die Multipole gegenüber dem IAM

gezeigt wird (Abbildung 2-8, 2a-2d). Nur die Deformationsdichte des Modells „TDS Korr.“ gibt einen Hinweis auf mögliche freie Elektronenpaare am Selenatom (Abbildung 2-8, 2d).

Darüber hinaus wurden die aus der topologischen Analyse erhaltenen Bader-Ladungen der verschiedenen Verfeinerungen mit den Werten aus der theoretischen Rechnung verglichen (Tabelle 2-4). Für die theoretischen Werte wurde zunächst eine Wellenfunktion für ein isoliertes Molekül mit den Koordinaten aus der Kristallstruktur mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnung (DFT) auf dem M062X/def2-TZVP^[104,105] Niveau ermittelt. Danach wurde die Elektronendichteverteilung und sich daraus ergebenden topologischen Parameter mit den Software-Paketen AIMPAC^[106] und AIMAll^[107] erhalten (Kapitel 2.3).

Dabei lässt sich feststellen, dass die Verfeinerung mit den TDS korrigierten Daten am besten zu den theoretischen DFT-Werten passt. Starke Abweichungen gibt es bei den Modellen „ohne Korrektur“ und „feste Box“. Hier kommt es sogar zu einem Vorzeichenwechsel bei der Ladung des Selenatoms.

Tabelle 2-4. Bader-Ladungen in der Einheit Elektronen [e] für ausgewählte Atome der diskutierten Verfeinerungen.

Bader-Ladung	Se1	H1	Si1
ohne Korrektur	-0.24	-0.39	1.87
10 Skalen	0.22	-0.61	2.41
feste Box	-0.31	-0.46	2.07
TDS Korr.	0.33	-0.83	2.92
DFT-AIMAll	0.32	-0.70	2.83

Da das Modell, welches auf den TDS-korrigierten Daten basiert, in Hinsicht auf Differenzelektronendichte am Selen und Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten topologischen Eigenschaften, die beste Übereinstimmung zeigt, wurde es für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

2.2.3 Multipolmodellverfeinerung

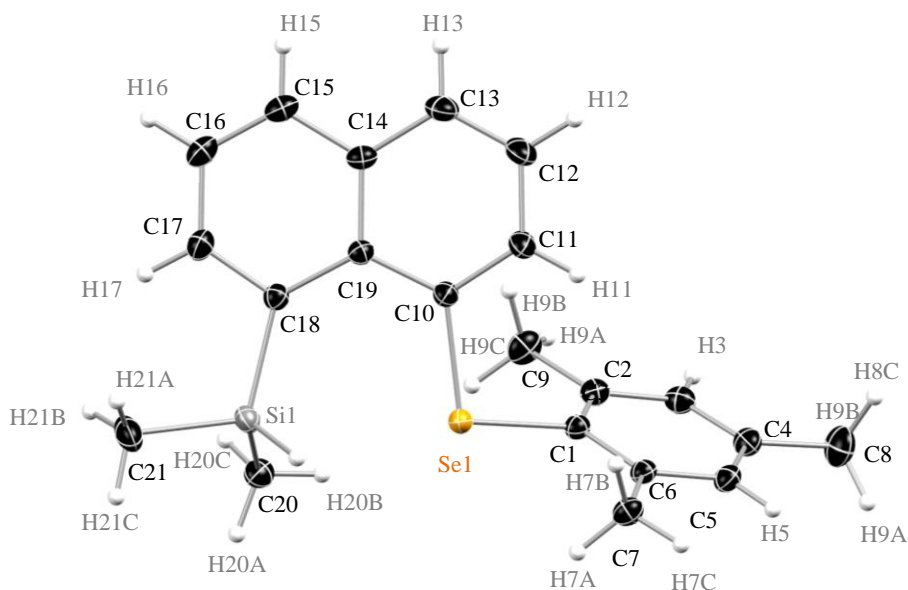


Abbildung 2-9. Molekülstruktur von Verbindung **1** im Festkörper nach Verfeinerung des Multipolmodells.

Die mit SHELXL^[100] innerhalb der graphischen Oberfläche von ShelXle^[103] durchgeführte IAM-Verfeinerung wurde als Startmodell für die Multipoleverfeinerung benutzt. Die Wasserstoffatome wurden im Rahmen des IAM unter Verwendung des Reitermodells verfeinert, wobei die Auslenkungsparameter auf das 1.5-fache des gebundenen Kohlenstoffatoms für Wasserstoffatome der Methylgruppen und auf das 1.2-fache für alle anderen Wasserstoffatome definiert wurden. Für die anschließende MM-Verfeinerung wurden die C–H-Bindungslängen auf die aus Neutronenbeugungsexperimenten bekannten Werte festgesetzt (C_{sp^3-H} 1.077 Å; C_{sp^2-H} 1.083 Å).^[108] Aufgrund von fehlenden Neutronendaten für diese Struktur, wurde der Si1–H1 Abstand auf einen, aus einer DFT optimierten Struktur (Kapitel 2.3) bestimmten Wert, von 1.48 Å fixiert. Es sind zwar vergleichbare Si–H-Bindungslängen anderer Silane^[109,110] aus Neutronendaten bekannt, jedoch unterscheiden sich diese zum Teil um 0.02 Å und sind in unterschiedlichste Wechselwirkungen involviert. Da die Si–H-Bindung und die Se⋯H Wechselwirkung in dieser Arbeit im Zentrum der Untersuchung stehen, wurde es für sinnvoller erachtet den theoretischen Wert aus der DFT Optimierung für ausdrücklich diese Struktur zu benutzen. Der Versuch dieses Wasserstoffatom frei zu verfeinern, resultierte in einer etwas kürzeren Si1–H1 Bindungslänge von 1.398(15) Å. Die Verfeinerung wurde mit dem Programm XDLSM aus dem XD2016 (v. 2016/1)^[25]

Programmpaket durchgeführt. Dabei wurden zunächst mit dem ebenfalls im Paket enthaltenen Programm XDINI Input-Files erstellt, die vor der Verfeinerung in Hinsicht auf unterschiedliche Starteinstellungen modifiziert werden mussten. Das lokale Koordinatensystem der Atome wurde so gewählt, dass zunächst eine möglichst hohe lokale Symmetrie angenommen werden konnte. Die z-Achse sollte dabei vorzugsweise in Bindungsrichtung zeigen. Die Multipolparameter wurden bis einschließlich der Hexadekapole erlaubt, wobei die höchstmögliche lokale Symmetrie angenommen wurde. Zudem wurden für bestimmte Atome sogenannte chemische *constraints* (Chem Con) gesetzt, welche die Werte der Multipolparameter für zwei oder mehr Atome, die die gleiche chemische Umgebung haben, gleichsetzen. Jedem Element, wobei zusätzlich noch zwischen einem sp^3 - und sp^2 -Kohlenstoffatom unterschieden wurde, wurde ein eigener Expansionsparameter κ und κ' zu gewiesen. Die Expansionsparameter κ und κ' der Wasserstoffe wurden auf $\kappa = 1.1$ und $\kappa' = 1.18$ festgesetzt.^[111] Im Vergleich zur IAM-Verfeinerung ist die MM-Verfeinerung kleinschrittiger. Es wird zunächst mit dem Verfeinern des Skalierungsfaktors begonnen. Mit jedem weiteren Verfeinerungsschritt kommen weitere Parameter dazu, bis nahezu alle Parameter gleichzeitig verfeinert werden können. Dabei ist die gewählte Reihenfolge der Parameter für die Stabilität der Verfeinerung entscheidend. Es werden in der Regel zunächst Parameter verfeinert, die eine größere und anschließend eine kleinere Veränderung (Verbesserung) im *R*-Wert hervorrufen.

Tabelle 2-5. Verfeinerungsstrategien. Sf: Skalierungsfaktor, M: Monopol, D: Dipol, Q: Quadrupol, O: Oktopol, H: Hexadekapol, U: Schwingungsparameter, U3 Gram-Charlier-Parameter 3 Ordnung; κ und κ' : Expansionsparameter. Die rotmarkierten Parameter wurden im jeweiligen Schritt neu eingeführt.

Schritt	Verfeinerte Parameter
1	Sf
2	Sf, U
3	Sf, DQOH, U
4	Sf, DQOH, U, XYZ
5	Sf, MDQOH, U, XYZ
6	Sf, MDQOH, U, XYZ, κ
7	Sf, H-XYZ
8	Sf, MDQOH, U, XYZ, κ
9	Sf, κ'
10	Sf, MDQOH, U, XYZ, κ
11	Sf, MDQOH, U, XYZ, κ , nosym Se
12	Sf, κ'
13	Sf, MDQOH, U, XYZ, κ , nosym Se
14	Sf, MDQOH, U, U3 (Se, Si, C8), XYZ, κ , nosym Se
15	Sf, κ'
16	Sf, MDQOH, U, U3, XYZ, κ , nosym Se
17	Sf, MDQOH, U, U3, XYZ, κ , sigobs 0

Da der sphärische Monopol und die Schwingungsparameter während der IAM-Verfeinerung relativ gut bestimmt sind, werden diese normalerweise erst später in der Reihenfolge verfeinert. Der vorliegende Datensatz bildet jedoch eine Ausnahme, da die Reflexintensitäten von TDS betroffen sind, wie im vorherigen Kapitel genauer beschrieben wurde. Manche Parameter, wie die der Wasserstoffpositionen und der Expansionsparameter κ' , werden nur gemeinsam mit dem Skalierungsfaktor verfeinert, da sonst, aufgrund von Korrelationen mit anderen Parametern, die angestrebte Konvergenz nicht erreicht wird. Die Wasserstoffe werden dabei nur gegen Niedrigwinkeldaten ($\sin(\theta)/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) verfeinert. Die finale Verfeinerungsstrategie ist in Tabelle 2-5 zusammengefasst.

Die zunächst isotrop verfeinerten Wasserstoffschwingungen wurden durch anisotrope Schwingungen ersetzt, weil dadurch die Differenzelektronendichte an den Wasserstoffpositionen deutlich reduziert werden konnte. Die anisotropen Schwingungen wurden mittels SHADE-Webserver^[55–57], welche an die zuvor verfeinerten Atomkoordinaten und Schwingungen der Nicht-Wasserstoffatome angepasst wurden, erhalten. Anschließend wurde die Verfeinerung mit dem neuen Startmodell, welches nun die Werte der anisotropen H-Schwingungen enthielt, wiederholt, ohne dass die Schwingungsparameter der Wasserstoff verfeinert wurden.

Jeder Verfeinerungsschritt wurde auf Überanpassung des Modells an die Daten mit Hilfe der Methode der Kreuz-Validierung^[112] (Kapitel 1.3.2) geprüft. Für die endgültige Strategie sind die Kreuz-Validierung Plots in Abbildung 2-10 gezeigt.

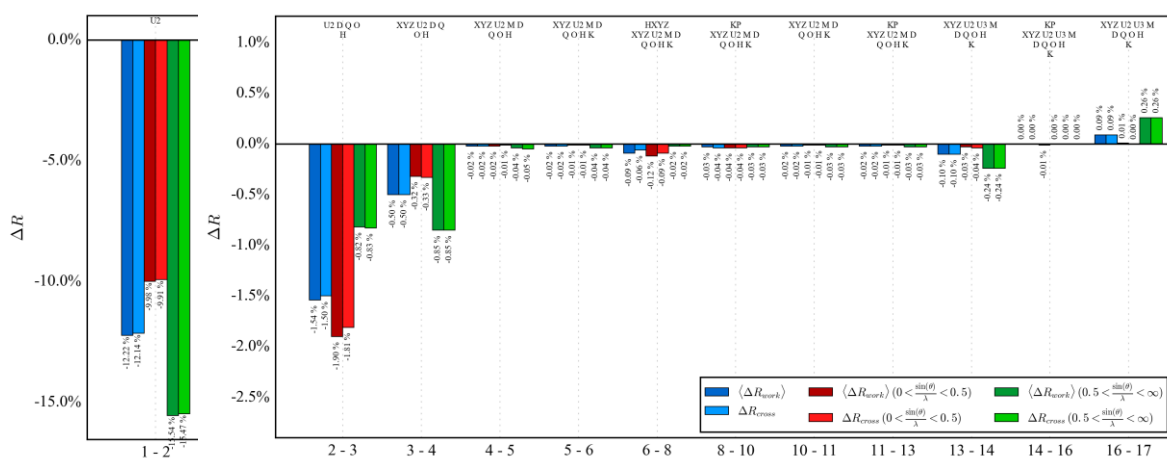


Abbildung 2-10. Kreuz-Validierung^[45] für die Schritte 1-17.

Nach dem zweiten Verfeinerungsschritt, in welchem die ADPs der Nicht-Wasserstoffatome verfeinert wurden, ist ein deutlicher Abfall im R -Wert von ca. 15 %, zu erkennen. Der Grund

dafür liegt im Startmodell, welches im IAM gegen die noch unkorrigierten Daten verfeinert wurde. Da die Reflexintensitäten jedoch eine TDS Korrektur erfahren haben, passen diese nicht mehr zum Modell. Weil beim Auftreten von TDS besonders Schwingungsparameter falsch bestimmt werden, führt das Verfeinern der ADPs im zweiten Schritt zu einer deutlichen Verbesserung des Modells. Für die Atome Se, Si und C8 wurden in Schritt 14 zusätzlich anharmonische Schwingungsparameter 3. Ordnung (Gram-Charlier-Parameter) eingeführt, was deutlich zur Verbesserung des Modells beitrug. Ein Vergleich der Differenzelektronendichte mit und ohne Gram-Charlier-Parameter ist in Abbildung 2-11 gezeigt.

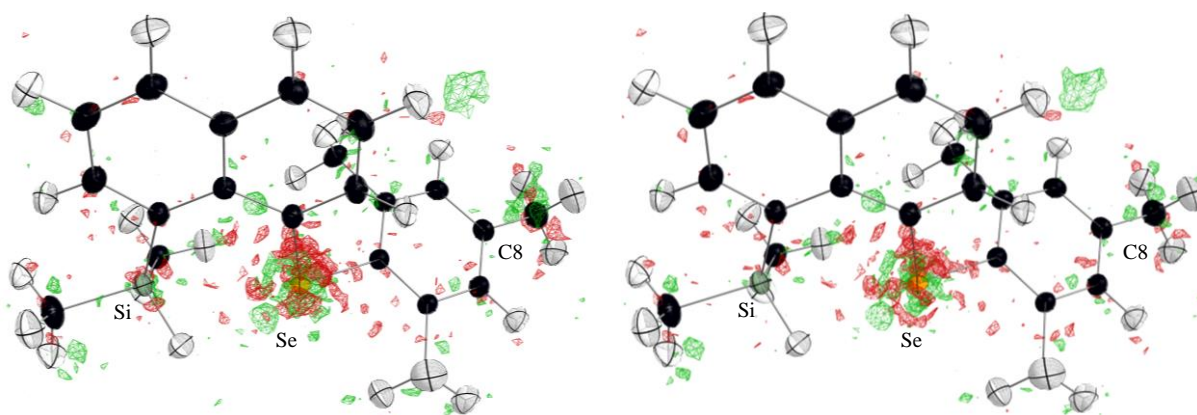


Abbildung 2-11. Differenzelektronendichte vor und nach Verfeinerung der anharmonischen Schwingungsparameter an Se, Si und C8. Die Isoflächen liegen bei $\pm 0.082 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, wobei die grünen Flächen den positiven und die roten Flächen den negativen Werten entsprechen.

Zudem wurde sichergestellt, dass die Regel von Kuhs^[19] für diese Atome erfüllt ist. Diese gibt vor, ob die Verfeinerung von Gram-Charlier-Parametern für bestimmte Atome mit der gegebenen Auflösung erlaubt ist.

Im letzten Verfeinerungsschritt (Schritt 17) steigt der *R*-Wert wieder, weil das Modell hier gegen alle Daten, einschließlich der schwachen Reflexe, verfeinert wird. Vorher wurden Reflexe, deren Intensität kleiner als die dreifache Hintergrundintensität waren, nicht benutzt. Dies sorgt bei manchen Datensätzen, wie auch bei diesem, für eine stabilere Verfeinerung in Hinsicht auf die Konvergenz.

2.3 Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit der Software ORCA v.4.2.1^[113] ausgeführt. Anschließend wurde die Elektronendichte und die anschließende topologische Analyse mit den Software-Paketen AIMPAC^[106] und AIMAll^[107] durchgeführt. Der Vergleich der

topologischen Parameter von Theorie und Experiment im nachfolgendem Kapitel basiert auf einer Single-point-Rechnung mit dem Funktional M06-2X^[104,105] und dem Basissatz def2-TZVP^[114] für ein isoliertes Molekül mit der Festkörpergeometrie. Dabei wurden die Atomkoordinaten aus der fertigen Multipolverfeinerung übernommen. Zudem wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender numerischer Frequenzrechnung durchgeführt. Als Startgeometrie wurde dabei die Molekülgeometrie aus dem Experiment gewählt. Aus dieser Optimierung wurde der Wert für die Si–H-Bindungslänge (1.48 Å), welcher für die Multipolverfeinerung benötigt wurde, erhalten. Da sich die optimierte Struktur von der Molekülstruktur im Festkörper an der Stellung der Mesitylgruppe und den Methylgruppen unterscheidet, wurde eine zusätzliche DFT-Rechnung durchgeführt. Dabei wurden die Koordinaten aller Nicht-Wasserstoffatome aus der Kristallstruktur übernommen und nur die Wasserstoffatome geometrieoptimiert. Diese Rechnung führte zum gleichen Ergebnis für die Si–H-Bindungslänge. Des Weiteren wurde geprüft, wie sich die Si–H-Bindung verhält, wenn diese Bindung nach außen gedreht ist. Dazu wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt mit einer Startgeometrie, bei der das am Silizium gebundene Wasserstoffatom der zum Selenatom entgegengesetzten Richtung zeigte.

Tabelle 2-6. Toplogische Parameter basierend auf Single-point-Rechnungen verschiedener theoretischer Level. Die geometrieoptimierte Struktur wurde auf dem Theorielevel M06-2X/def2-TZVP berechnet. Expt-geom: Molekülstruktur aus dem Experiment. Opt-geom: geometrieoptimierte Struktur.

Funktional	Struktur	A–B	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]	ϵ	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
M026X	expt-geom	Se1 - H1	0.11	1.01	0.75	0.07	-0.06	0.00
	opt-geom		0.11	0.99	0.69	0.06	-0.06	0.00
B3LYP	expt-geom		0.11	0.96	0.90	0.06	-0.06	0.00
	opt-geom		0.11	0.94	0.81	0.06	-0.06	0.00
PBE0	expt-geom		0.11	0.94	0.83	0.06	-0.06	0.00
	opt-geom		0.11	0.95	0.92	0.06	-0.06	0.00
TPSSH	expt-geom		0.11	0.94	0.85	0.06	-0.06	0.00
	opt-geom		0.11	0.96	0.94	0.06	-0.06	0.00
M026X	expt-geom	Si1 - H1	0.83	4.49	0.01	0.83	-1.35	-0.52
	opt-geom		0.83	4.49	0.01	0.83	-1.35	-0.52
B3LYP	expt-geom		0.83	3.88	0.01	0.80	-1.32	-0.52
	opt-geom		0.83	3.89	0.01	0.79	-1.32	-0.52
PBE0	expt-geom		0.82	4.12	0.01	0.80	-1.31	-0.51
	opt-geom		0.82	4.11	0.01	0.80	-1.31	-0.51
TPSSH	expt-geom		0.82	4.61	0.00	0.82	-1.31	-0.50
	opt-geom		0.82	4.61	0.01	0.82	-1.32	-0.50

Auch hier gab es keinen signifikanten Unterschied in der Si–H-Bindungslänge (1.483 Å). Das hier verwendete Funktional und der damit verbundene Basissatz haben sich in früheren Untersuchungen^[9,10] als geeignet erwiesen, sodass diese auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet

wurden. Um sicher zu stellen, dass die topologischen Parameter nicht methodenabhängig sind, wurden weitere Funktionale getestet. Neben dem Funktional B3LYP, welches oft für Elektrodichtuntersuchungen verwendet wird^[115], wurden weitere gängige Funktionale PBE0^[116] und TPSSH^[117] getestet. Hier wurde zudem die Dispersionskorrektur von Grimme^[118] verwendet. Die Single-point-Rechnungen wurden für die experimentelle Molekülgeometrie und die, auf dem Theorielevel M06-2X/def2-TZVP, optimierte Molekülgeometrie durchgeführt. Die topologischen Parameter und die Bader-Ladungen für zwei Bindungen bzw. Atome, werden in Tabelle 2-6 und Tabelle 2-7 miteinander verglichen. Der Vergleich weiterer wichtiger Bindungspfade wird im Anhang aufgeführt (Tabelle A 6-1). Obwohl die geometrieoptimierte Struktur nicht vollständig mit der aus dem Experiment übereinstimmt, sind die Unterschiede in den topologischen Parameter nicht signifikant. Die Unterschiede in der Geometrie werden im nächsten Kapitel näher diskutiert.

Tabelle 2-7. Bader-Ladungen basierend auf Single-point-Rechnungen verschiedener theoretischer Level. Die geometrieoptimierte Struktur wurde auf dem Theorielevel M06-2X/def2-TZVP berechnet. Expt-geom: Molekülstruktur aus dem Experiment. Opt-geom: geometrieoptimierte Struktur.

Funktional	Struktur	Atom	Charge [e]
M062-X	expt-geom	Se1	0.3
	opt-geom		0.3
B3LYP	expt-geom		0.1
	opt-geom		0.3
PBE0	expt-geom		0.3
	opt-geom		0.3
TPSSH	expt-geom		0.3
	opt-geom		0.3
M062-X	expt-geom	Si1	2.8
	opt-geom		2.8
B3LYP	expt-geom		2.8
	opt-geom		2.8
PBE0	expt-geom		2.8
	opt-geom		2.8
TPSSH	expt-geom		2.8
	opt-geom		2.8
M062-X	expt-geom	H1	-0.7
	opt-geom		-0.7
B3LYP	expt-geom		-0.7
	opt-geom		-0.7
PBE0	expt-geom		-0.7
	opt-geom		-0.7
TPSSH	expt-geom		-0.7
	opt-geom		-0.7

2.4 Chemische Interpretation

Die Molekülstruktur im Festkörper von 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆] (**1**) ist in Abbildung 2-12 dargestellt.

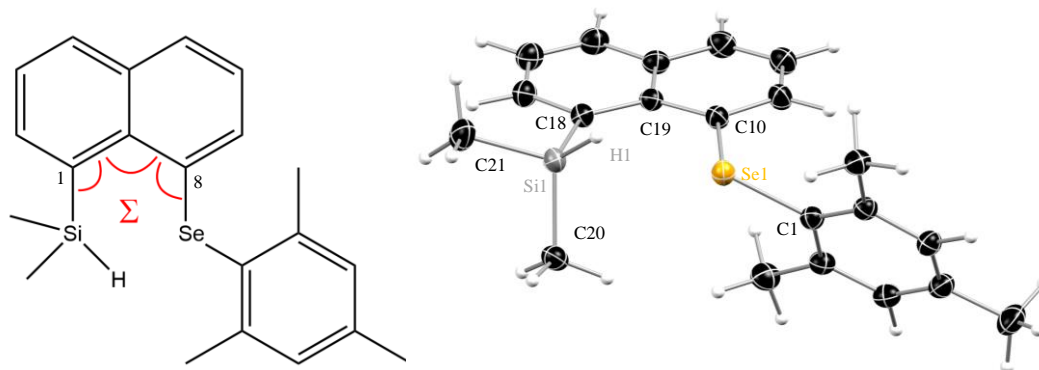


Abbildung 2-12. Lewis-Struktur und Molekülstruktur im Festkörper von [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆] (**1**). Die anisotropen Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte von 50 %. Σ : Winkelsumme im Peri-Bereich. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Se1–C1 1.9257(3), Se1–C10 1.9306(3), Se1–H1 2.73, Si1–C18 1.8980(3), Si1–C20 1.8719(3), Si1–C21 1.8719(3), Si1–H1 1.48, C1–Se1–C10 99.552(10), C18–Si1–H1 112.2, Si1–H1–Se1 95.4, C1–Se1–H1 162.34.

Wie bereits von Knight et al.^[119] untersucht wurde, wird die Substitution in der 1- und 8-Position (Peri-Substitution) in Chalkogennaphthalinderivaten von einer sterischen Dehnung begleitet (Abbildung 2-12 links). Das Ausmaß der Dehnung wurde dabei geometrisch mit der Winkelsumme Σ im Peri-Bereich und dem Abstand der Peri-Atome von der Naphthalin-Ebene quantifiziert. Auch Verbindung **1** zeigt in der Peri-Substitution eine sterische Dehnung. Die Winkelsumme im Peri-Bereich beträgt 379.6° und ist damit um 22.4° größer als die Winkelsumme des unsubstituierten Naphthalinrings, wie schon in der Erstpublikation dieser Verbindung von Kordts et al.^[9] beschrieben wurde. Der C1–Se1–C10 Bindungswinkel von 99.552(10)° ist unauffällig und liegt in einem typischen Bereich für ein zweifach arylsubstituiertes Selen. Zum Beispiel zeigt das weniger sterisch beeinflusste Diphenylselenid^[120] (SePh₂) einen vergleichbaren Bindungswinkel von 98.31° auf. Im Vergleich zum Selenwasserstoff^[121] (SeH₂) (90.85°) dagegen ist der Bindungswinkel stumpfer, ähnelt aber dem Bindungswinkel im Dimethylselenid^[122] (SeMe₂) (98°). Das am Silizium gebundene H-Atom ist sichtbar zum Selenatom geneigt, jedoch mit einem Abstand von ca. 1 Å aus der Si1–C19–Se1 Ebene ausgelenkt. Der Si–H-Abstand wurde während der Verfeinerung auf einen Wert von 1.48 Å aus einer DFT optimierten Struktur festgesetzt. Der Vergleich mit literaturbekannten Silanen^[110], die mit einem Neutronenbeugungsexperiment charakterisiert wurden, gibt keinen Hinweis auf eine Verlängerung Si–H-Bindung in Verbindung **1**. Hupf et

al.^[110] untersuchten die Si–H···M agostischen Wechselwirkungen in d^{10} Komplexen (Verbindung **3** und **4** in Abbildung 2-13) und verglichen die Si–H-Bindungslänge mit dem Silan **2** (Abbildung 2-13) und dem Triphenylsilan. Wie erwartet, wurde für die Si–H-Bindung in den agostischen Wechselwirkungen eine Verlängerung auf 1.509(7) Å (Verb. **3**) und 1.492(10) Å (Verb. **4**) festgestellt. Im Triphenylsilan, welches im Festkörper kurze intermolekulare $H(\delta^+) \cdots H(\delta^-)$ Kontakte aufweist, wurde eine Si–H-Bindungslänge von 1.494(6) Å gefunden. Die Verbindung **2**, in der die Si–H-Bindung keine intermolekularen Wechselwirkungen eingeht, wurde eine Bindungslänge von 1.484(7) Å gefunden, welche der Si–H-Bindung in Verbindung **1** entspricht.

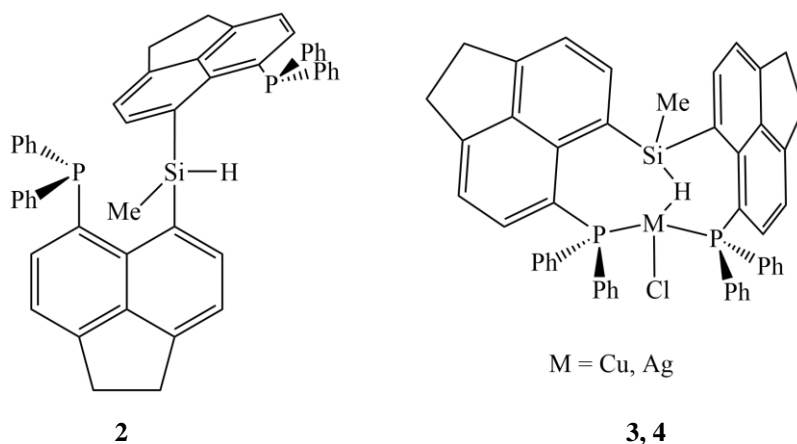


Abbildung 2-13. Silanverbindungen aus einer Publikation von Hupf et al.^[110].

Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Selenatom beträgt damit 2.73 Å und ist somit kürzer als die Summe der VdW-Radien^[123,124] von 1.99 Å, was für die Wechselwirkung der beiden Atome spricht. Wechselwirkungen oder Bindungen, die zwar länger als kovalente Bindungen, aber kürzer als VdW-Bindungen sind, sind allgemein unter dem Begriff *secondary bonding interaction* (SBIs)^[125] bekannt.

Die Strukturüberlagerung der geometrieoptimierten Struktur mit der Molekülstruktur aus dem Festkörper (Abbildung 2-14) macht deutlich, dass im isolierten Molekül aus der DFT-Optimierung das Naphthalin-Gerüst stärker verdrillt ist.

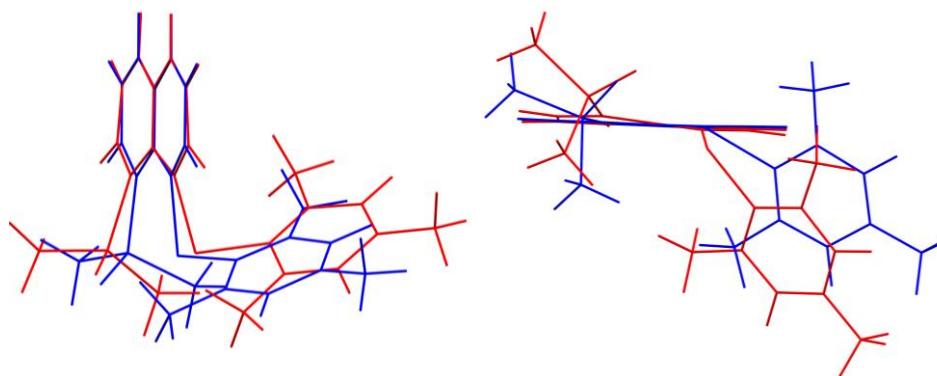


Abbildung 2-14. Überlagerung der experimentell (in Blau) und theoretisch ermittelten (in Rot) Struktur von Verbindung **1** aus zwei verschiedenen Perspektiven. Die DFT-optimierte Struktur wurde auf dem Theorielevel M062X/def2-TZVP erhalten, dabei wurde die Ausgangsgeometrie der Kristallstruktur entnommen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], mit theoretischen Werten in eckigen Klammern: H1–Se 2.73 [2.71], Si–Se 3.227 [3.284], Si–H–Se 95.4 [98.9].

Zudem sind die Peri-Atome stärker aus der Naphthalinebene ausgelenkt, was zur Folge hat, dass der Mesitylring am Selen und die Methylgruppen am Silizium deutlich verdreht sind. Eine der Methylgruppe des Mesitylringes in der geometrieoptimierten Struktur befindet sich zwar mittiger über dem Naphthalinring, aber der Abstand von 2.59 Å zum Ringsystem unterscheidet sich kaum vom experimentellen Wert von 2.58 Å. Auch die topologischen Parameter, von diesem Kontakt, der als eine C–H \cdots π Wechselwirkung interpretiert werden kann, sind nahezu identisch (Tabelle 2-8). Der RMSD-Wert (*Root-Mean-Square deviation*) wurde für die Kohlenstoffatome des Naphthalinrings zur Ringebene, die durch alle Ringkohlenstoffatome gelegt wurde, ausgerechnet. Je kleiner das quadratische Mittel ist, desto geringer ist die mittlere Abweichung der Ringatome von der Ringebene. Für die Molekülstruktur aus dem Festkörper hat der RMS den Wert 0.015 und für das DFT-optimierte Molekül 0.054. Der sichtbare Unterschied zwischen der theoretischen und experimentell bestimmten Struktur kann vermutlich auf die Kristallpackung zurückgeführt werden. Die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zu den umgebenden Molekülen im Festkörper könnten dazu geführt haben, dass das Molekül im Festkörper eine leicht andere Geometrie annimmt als in der Gasphase. Die stärkere Verdrillung des Naphthalinrings und der Peri-Atome, die in der theoretischen Struktur deutlich wird, scheint jedoch nicht ungewöhnlich zu sein, weil diese durchaus auch in anderen ähnlichen Strukturen im Festkörper beobachtet wurde. Einige Beispiele dafür sind in Abbildung 2-15 aufgeführt. Hierbei zeigen die Verbindungen ebenfalls relativ hohe RMS-Werte.

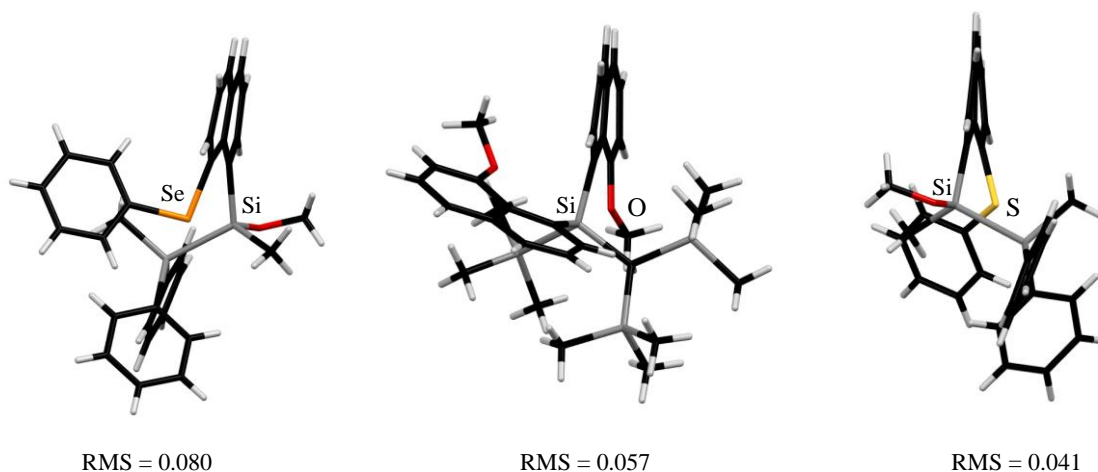


Abbildung 2-15. Literaturbekannte Molekülstrukturen im Festkörper eines Naphthalinderivats mit den Peri-Atomen Silizium und verschiedenen Chalkogenatomen. Die CSD-Codes (*The Cambridge Structural Database*^[126], CSD) lauten für die Verbindung von links nach rechts: AKEKIK, EYIBUJ, AKEKOQ.

Die lokale Geometrie im Peri-Bereich der Verbindung **1** ist jedoch in der experimentellen und theoretischen Struktur vergleichbar. Beispielsweise ist der H1–Se Abstand in der theoretischen Struktur mit 2.71 Å sehr ähnlich zum experimentellen Wert von 2.73 Å. Der Einfluss der Kristallpackung auf diesen Bereich des Moleküls scheint daher nicht signifikant zu sein.

Die experimentelle Ladungsdichte für die Verbindung **1** wurde, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, durch die Anpassung eines Multipolmodells an die hochaufgelösten Röntgendaten erhalten. Zudem konnte eine theoretische Ladungsdichte mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnung (DFT) auf dem M062X/def2-TZVP Niveau ermittelt werden (Kapitel 2.3). Hierbei wurden die Atomkoordinaten der Kristallstruktur übernommen und für einen besseren Vergleich nicht weiter optimiert. Anschließend wurde eine topologische Ladungsdichteanalyse der beiden Elektronendichteverteilungen mit der Methode der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) durchgeführt und miteinander verglichen. Der theoretische Wert wird im Folgenden in eckigen Klammern angegeben.

Das Vorhandensein eines Bindungspfades zwischen zwei Atomen mit einer signifikanten Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ist ein wichtiges Indiz für eine Wechselwirkung der beteiligten Atome.^[127]

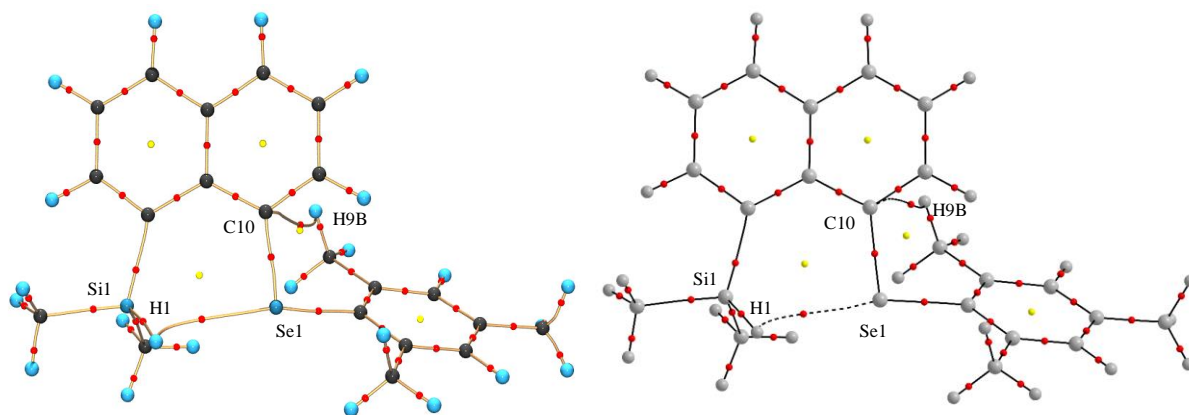


Abbildung 2-16. Molekularer Graph von Verbindung **1** aus der experimentellen Dichte (links) und der theoretischen Dichte (rechts). Rote Punkte stellen bindungskritische Punkte (BCP) und gelbe Punkte ringkritische Punkte (RCP) dar. Alle Linien entsprechen Bindungspfaden. Die etwas unterschiedliche Darstellung kommt aufgrund der Benutzung unterschiedlicher Software (links: MoleQoolQt^[61]; rechts: AIMAll^[107]) zustande.

Abbildung 2-16 zeigt den molekularen Graphen von Verbindung **1**, also die Gesamtheit aller Bindungspfade und kritischer Punkte innerhalb des Moleküls. Abgesehen von allen kovalenten Bindungen, wie den C–C, C–H, Si–C und Se–C Bindungen, wurde zwischen dem siliziumgebundenen Wasserstoffatom und dem Selenatom ebenfalls ein BP gefunden. Zudem gibt es einen BP zwischen dem Kohlenstoffatom C10 des Naphthalinrings und einem Wasserstoffatom der Methylgruppe des Mesitylsubstituenten, welcher, wie oben schon diskutiert, eine C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkung andeutet. Der daraus resultierende RCP (ringkritische Punkt) liegt in der experimentell ermittelten Elektronendichteverteilung jedoch sehr nahe am BCP von BP_{C10–H9B}. Dies bedeutet wiederum, dass der BP instabil ist, weil bei der kleinsten geometrischen Änderung, die beiden kritischen Punkte zusammenfallen und sich gegenseitig auslöschen können. Außer diesem intramolekularen BP wurden viele weitere intermolekulare BP gefunden, die einer C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkung zugeordnet werden konnten. Der Vergleich der exakten Werte dieser BCP ist dabei nicht sinnvoll, da die Werte klein ausfallen und ein undefinierter Fehler vorliegt. Später wird im Rahmen der NCI Analyse noch darauf eingegangen.

In früheren Studien zu schwachen Wechselwirkungen, bei denen ein Hydrid beteiligt war, wurde der Verlauf der BP zur Diagnostik eingesetzt.^[93,128,129] Unter anderem wurden Unterschiede im Verlauf des BP bei der agostischen und der sogenannten ladungsinvertierten Wasserstoffbrücke^[85] (*charge-inverted hydrogen bond*, CIHB) gefunden und diskutiert. Für agostische Wechselwirkungen ähnlich wie in Verbindung **1** werden in der Regel eher gekrümmte BP beobachtet, wobei sich die maximale Krümmung meist am Wasserstoffatom befindet. Auch die relativ große Elliptizität von 0.28 [0.75] am BCP ist typisch für agostische Wechselwirkungen.^[128] Für die CIHB werden kleinere Werte beobachtet.

Die wichtigsten topologischen Parameter wie die Elektronendichte (ρ), der Laplacian ($\nabla^2\rho$) sowie die elektronische Gesamtenergiedichte (H) am BCP für ausgewählte Bindungen sind in Tabelle 2-8 zusammengefasst.

Tabelle 2-8. QTAIM Parameter der experimentell und theoretisch ermittelten Elektronendichte für **1**. $R_{(A-B)}$: Bindungspfad; ρ_{BCP} : Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$: Laplacian am BCP; H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP. Theoretische Werte, erhalten mit einer DFT-Rechnung auf dem M062X/def2-TZVP Niveau, sind in eckigen Klammern angegeben.

Atompaar (A-B)	$R_{(A-\text{BCP})}$ [Å]	$R_{(B-\text{BCP})}$ [Å]	$R_{(A-B)}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]	ϵ	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
Se1...H1	1.62	1.18	2.80 [2.88]	0.14 [0.11]	0.93 [1.01]	0.28 [0.75]	-0.01 [0.00]
Se1-C1	0.96	0.97	1.93 [1.93]	0.95 [1.04]	-0.29 [-4.01]	0.23 [0.12]	-0.74 [-0.69]
Se1-C10	1.01	0.92	1.93 [1.93]	1.00 [1.03]	-0.44 [-3.78]	0.21 [0.18]	-0.82 [-0.67]
Si1-C18	0.75	1.15	1.90 [1.90]	0.87 [0.76]	-1.91 [4.88]	0.15 [0.04]	-0.69 [-0.43]
Si1-C20	0.73	1.15	1.87 [1.87]	0.78 [0.81]	5.06 [4.86]	0.16 [0.01]	-0.41 [-0.48]
Si1-C21	0.73	1.14	1.87 [1.87]	0.78 [0.81]	5.00 [5.07]	0.14 [0.01]	-0.42 [-0.48]
Si1-H1	0.77	0.72	1.49[1.47]	0.89 [0.83]	-4.30 [4.49]	0.16 [0.01]	-0.77 [-0.52]
C10...H9B	1.56	1.17	2.73 [2.80]	0.07 [0.07]	0.79 [0.76]	9.72 [0.77]	0.01 [0.01]

Die theoretischen ρ_{BCP} -Werte zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei dem Laplacian gibt es zum Teil größere Abweichungen, die sogar mit einem Vorzeichenwechsel verbunden sind. Das betrifft vor allem die Si1-H1 und Si1-C18-Bindung. Da der Laplacian am BCP eine hohe Steigung aufweisen kann, kann schon eine kleine Änderung der Position des BCP zu einer großen Änderung des Betrags und manchmal sogar zu einer Änderung des Vorzeichens von $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ führen. Deshalb sollten die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie nicht überbewertet werden. Trotzdem kann versucht werden, die Unterschiede zu interpretieren. Verglichen mit den theoretischen Werten deuten die experimentellen Werte hier einen höheren kovalenten Charakter an. Die gleiche Tendenz lässt sich ebenfalls anhand der H_{BCP} -Werte erkennen, die durch den stärker negativen Wert eine höhere Kovalenz ausdrücken.

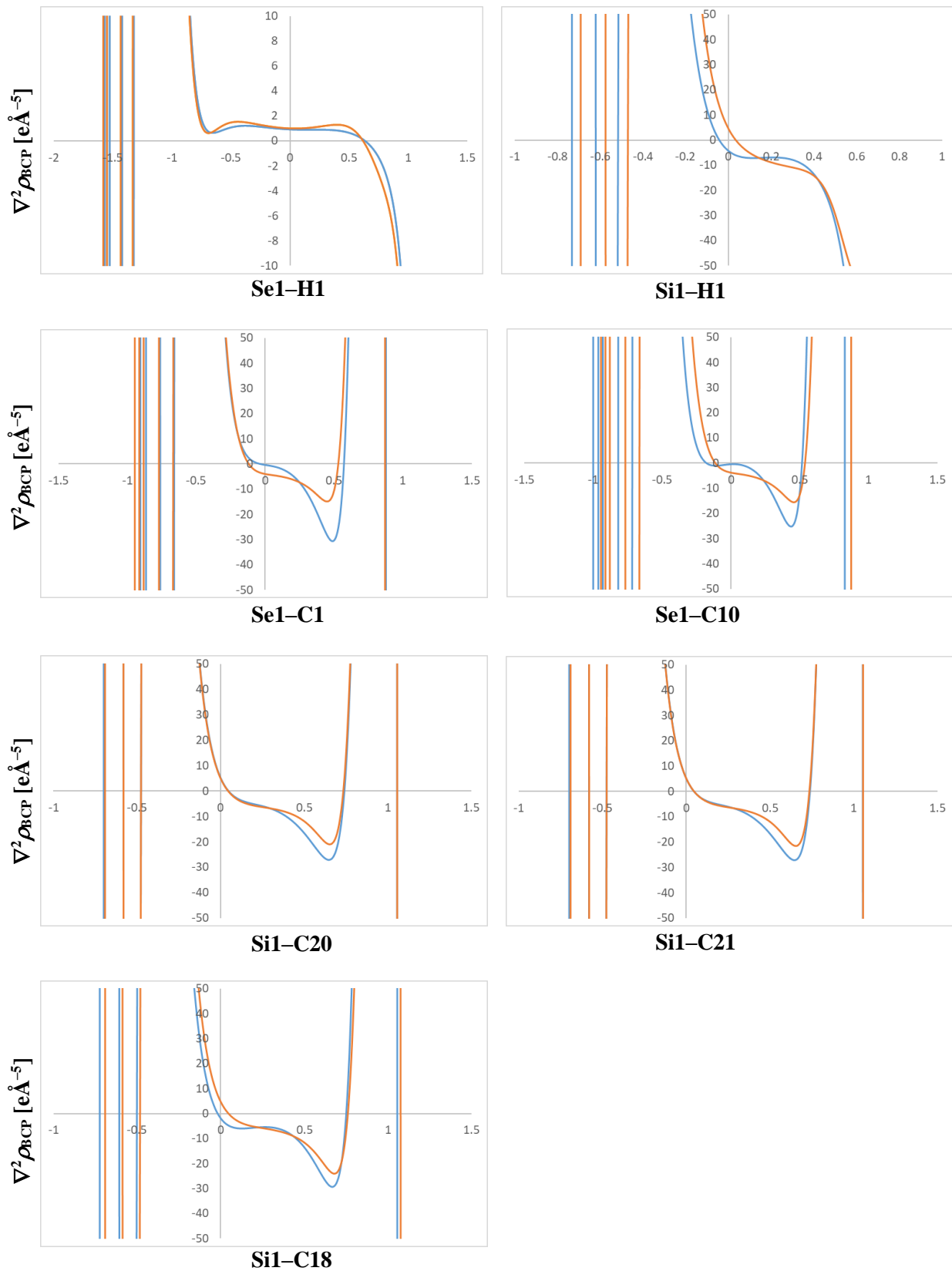


Abbildung 2-17. Laplacian entlang des Bindungspfades für ausgewählte Bindungen. Die blauen Kurven wurden mit der experimentellen Ladungsdichte und die orangenen mit der theoretischen Ladungsdichte erhalten. Der bindungskritische Punkt entspricht dem Wert bei $x=0$.

Der Vergleich des Laplacian entlang der Bindungspfade zeigt besonders für die Bindungen Si–H1, Se1–C10 und Si1–C18 sichtbare Unterschiede zwischen experimenteller und theoretischer Elektronendichteverteilung (Abbildung 2-17). Hierbei fallen die BCP nicht genau aufeinander, was besonders an den senkrechten Laplace-Linien am Selen bzw. Silizium deutlich wird. Der Verlauf ist prinzipiell sehr ähnlich, sodass beim Überlagern der Kurven bei einem bestimmten Wert auf dem Bindungspfad nahezu gleiche Werte für den Laplacian für die Bindungen Si1–H1 und Si1–C18 zu erwarten sind. Der Verlauf des Laplacian für die Bindungspfade Se1–C1 und Se1–C10 zeigt jedoch einen grundsätzlichen Unterschied, der nicht mit unterschiedlichen Positionen der BCP erklärt werden kann. Im Vergleich zu der theoretischen Dichte ist der Ladungstransfer vom elektropositiveren zum elektronegativeren Atom, also vom Selen zum Kohlenstoff, in der experimentellen Ladungsdichte stärker ausgeprägt. Dies kann an der Ausprägung der Ladungsdichtekonzentrationen (VSCCs) des jeweiligen Atoms auf der Bindung beobachtet werden. Die VSCC am Selen ist im Vergleich zur Theorie schwächer, dafür ist die VSCC am Kohlenstoff stärker ausgeprägt als in der Theorie. Die gleichen Argumente können auch verwendet werden, um die Bindungen Se1–C1 und Se1–C10 voneinander zu unterscheiden. Die Bindung Se1–C1 zeigt einen größeren Ladungstransfer vom Selen zum Kohlenstoff. In der theoretischen Ladungsdichte gibt es jedoch keinen Unterschied zwischen den beiden Bindungen.

Im Sinne der AIM-Theorie lassen sich die untersuchten Bindungen mittels der ρ_{BCP} , $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ und H_{BCP} -Werte klassifizieren. Der BCP zwischen Se1 und H1 weist eine Elektronendichte von 0.14 [0.11] $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ auf. Mit einem kleinen positiven Wert für den Laplacian von 0.93 [1.01] $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ kann die Wechselwirkung als *closed-shell* eingestuft werden. Der Wert von ρ_{BCP} ist vergleichbar mit mittelstarken Wasserbrückenbindungen ($\rho_{\text{BCP}} = 0.013\text{-}0.23 \text{e}\text{\AA}^{-3}$)^[95] oder Hybrid-Bindungen, ($\rho_{\text{BCP}} = 0.05\text{-}0.13 \text{e}\text{\AA}^{-3}$)^[87]. Agostische Bindungen zeigen typischerweise höhere Werte ($\rho_{\text{BCP}} = 0.25\text{-}0.92 \text{e}\text{\AA}^{-3}$)^[85]. Die Gesamtenergiedichte am BCP liegt bei nahezu null, was dafür spricht, dass kein kovalenter Charakter vorliegt. Agostische Bindungen^[130] und stärkere Wasserstoffbrückenbindungen^[131] zeigen einen kovalenten Charakter. Invertierte Wasserstoffbrücken (*inverse hydrogen bonds*)^[84,87,88] sowie schwache bis mittelstarke Wasserstoffbrücken zeigen dagegen ebenfalls keinen oder nur minimalen kovalenten Charakter.

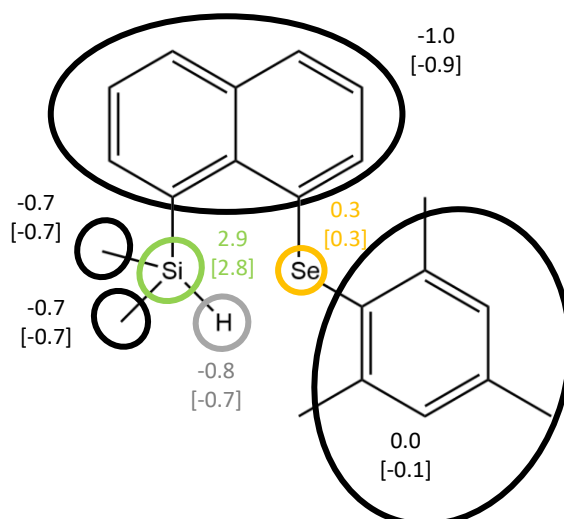


Abbildung 2-18. Berechnete Bader-Ladungen aus der experimentellen Ladungsdichteverteilung und in eckigen Klammern aus der theoretischen Ladungsdichteverteilung. Die vollständige Tabelle befindet sich im Anhang (Tabelle A 6-4).

Betrachtet man die integrierten Bader-Ladungen, wird deutlich, dass das am Silizium gebundene Wasserstoffatom mit einem Wert von $-0.8e$ [$-0.7e$] erwartungsgemäß partial negativ geladen ist (Abbildung 2-18). Im Vergleich zu den protischen Wasserstoffatomen, z.B. der Methylgruppen, die Werte von ca. $0.1e$ [$0.0e$] (siehe Anhang Tabelle A 6-4) aufweisen, ist H1 deutlich negativ geladen. Somit befindet es sich zwischen dem deutlich positiv geladenen Silizium^[132] ($2.8e$ [$2.9e$]) und dem leicht positiv geladenen Selenatom ($0.3e$ [$3.0e$]). Abbildung 2-19 zeigt den Laplacian in einer zweidimensionalen und einer dreidimensionalen Darstellung um den Interaktionsbereich des Wasserstoffatoms mit dem Selenatom. Dabei wird deutlich, dass der BP_{H1-Se} genau zwischen den Ladungsdichtekonzentrationen (VSCCs) des Selenatoms zur Kernmitte, also durch eine elektropositive Region am Selen, führt. Aus der dreidimensionalen Darstellung in Abbildung 2-19 rechts, die die Isofläche des Laplacian bei $0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ zeigt, wird deutlich, dass die VSCCs, die auch als freie Elektronenpaare interpretiert werden können, stark verzerrt sind und sich daher daraus keine eindeutige Geometrie ableiten lässt.

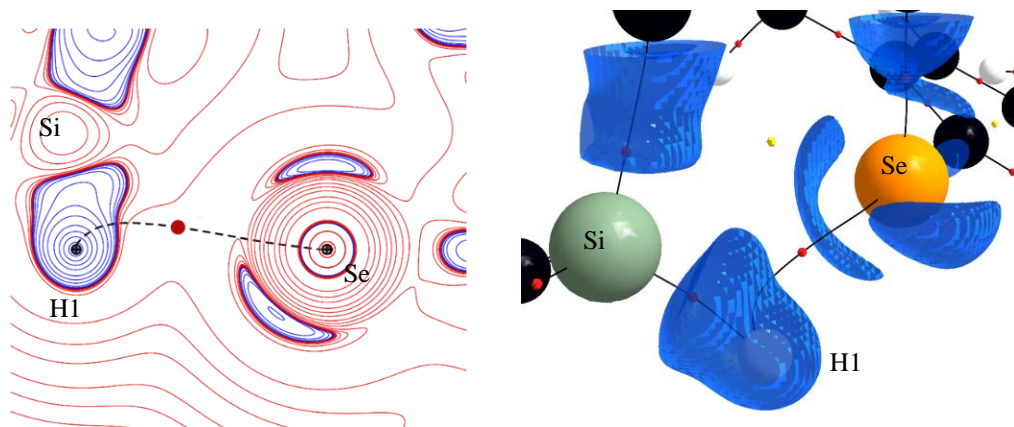


Abbildung 2-19. Berechneter Laplacian der experimentellen Elektronendichte für **1**. Links: Positive Werte sind in Rot und negative Werte in Blau angegeben. Die Konturen sind $\pm \{0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.02, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 0.8, 2.0, 4.0, 8.0, 20, 40, 80, 200, 400, 800\} \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Rechts: Isofläche bei $0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Schwarze Linien entsprechen dem Bindungspfad. Rote Punkte stellen bindungskritische Punkte (BCP) und gelbe Punkte ringkritische Punkte (RCP) dar.

Bewertet man diese Wechselwirkung aus der Sicht des Selenatoms, muss auch die Chalkogen-Bindung (ChB) berücksichtigt werden. Chalkogen-Bindungen sind per Definition nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen der elektrophilen Region am Chalkogen und einer Lewis-Base, $\text{R}-\text{Ch}\cdots\text{A}$.^[133,134] Das Chalkogen Ch dient dabei als Donor und die Lewis-Base mit seiner nukleophilen Region dient als Akzeptor A. Die Stärke der Bindung wird dabei hauptsächlich von drei Komponenten bestimmt: Elektrostatik, Orbitalmischung und Dispersion.^[135] Der elektrostatische Teil wird auf die Coulomb-Anziehung zwischen dem σ -Loch^[90,136] am Chalkogen und einem freien Elektronenpaar oder einer π -Bindung der Lewis-Base zurückgeführt. Der kovalente Anteil basiert auf dem Ladungstransfer aus dem besetzten nichtbindenden Orbital (n) des Akzeptors und dem $\sigma^*(\text{Ch}-\text{R})$ -Orbital des Donors. Je nachdem welches strukturelle Motiv vorliegt, dominiert eine dieser Komponenten. Tendenziell nimmt mit der Polarisierbarkeit des Chalkogens die Bindungsstärke zu, weil das elektrostatische Potential am Chalkogen größer wird. Damit bilden Tellurverbindungen die stärksten ChB aus. Zudem können elektronenziehende Substituenten R am Chalkogen das Energieniveau des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) erniedrigen, was zu einer besseren Orbitalüberlappung führt. Der wesentliche Unterschied der ChB zu der in dieser Arbeit untersuchten Wechselwirkung ist die Lewis-Base. Das an der Wechselwirkung beteiligte Hydrid ist keine Lewis-Base, weil weder ein freies Elektronenpaar noch eine Doppelbindung vorhanden ist. Das heißt, dass die Orbitalmischung $\sigma(\text{Si}-\text{H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Se}-\text{C})$ nahezu ausgeschlossen werden kann. Die oben beschriebene topologische Untersuchung bestätigt diese

Annahme, da kein Hinweis auf einen kovalenten Charakter gefunden wurde. Trotzdem ließe sich ein Vergleich zu schwachen ChB, die von dem elektrostatischen Term dominiert werden, ziehen.^[134] Eine vermutlich präzisere Bezeichnung und Klassifizierung dieser Wechselwirkung wäre aber die Chalkogen-Hydrid-Bindung bzw. Wechselwirkung, analog zu der kürzlich beschriebenen Halogen-Hydrid-Wechselwirkung^[86]. Diese Bezeichnung wird beiden Sichtweisen, der des Hydrids und des Chalkogens, besser gerecht. Lipkowski et al.^[86] untersuchten $X-\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{Y}$ ($X=\text{F}_3\text{C}$, F_3Si ; $\text{Y}=\text{Li}$, BeH , BeF) Kontakte unterschiedlicher Systeme. Vergleicht man nun die topologischen Parameter dieser Wechselwirkungen mit der $\text{Si}-\text{H}\cdots\text{Se}$ Wechselwirkung in dieser Arbeit, lässt sich feststellen, dass die letztere stärker ist. In der Halogen-Hydrid-Wechselwirkung ist die Elektronendichte am BCP meist nur halb so groß bzw. kleiner als in der $\text{Si}-\text{H}\cdots\text{Se}$ -Wechselwirkung und auch die Gesamtenergiedichte liegt im leicht positiven Bereich. Es muss jedoch betont werden, dass die von den Autoren beschriebenen Ergebnisse, wie bis jetzt die meisten Daten, die zum Vergleich herangezogen wurden, auf theoretischen Rechnungen beruhen, sodass der Vergleich mit der experimentellen Dichte nur näherungsweise korreliert. Die CSD-Suche (*The Cambridge Structural Database*^[126]) zu inter- und intramolekularen $\text{Si}-\text{H}\cdots\text{Ch}$ Kontakten hat zwar nur ca. 35 Treffer ergeben, jedoch werden die meisten $\text{Si}-\text{H}$ Kontakte entweder zum Sauerstoff oder zum Schwefel ausgebildet. Diese Chalkogene bilden nur sehr schwache ChB aus. Des Weiteren war keine Präferenz bezüglich des Bindungswinkels innerhalb der gefunden Strukturen erkennbar. Obwohl die Bindungspfadanalyse für starke Wechselwirkungen wie kovalente Bindungen ein bewährtes Werkzeug darstellt, ist die Untersuchung eines einzelnen Punktes in der Elektronendichteverteilung bei schwachen Wechselwirkungen schwierig. Weil die Werte für ρ_{BCP} und $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ für schwache Wechselwirkungen klein ausfallen, sind sie relativ gesehen fehlerbehafteter und schwer zu interpretieren. Mit der NCI-Methode^[8] (Kapitel 1.1.3.2) lassen sich schwache Wechselwirkungen visualisieren und besser miteinander vergleichen. Die Abbildung 2-21 links zeigt die Interaktionsflächen in der Nähe des Selens. Die Isoflächen entsprechen einem RDG (Reduzierter Dichtegradient) Wert von 0.3 mit der Farbkodierung $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$.

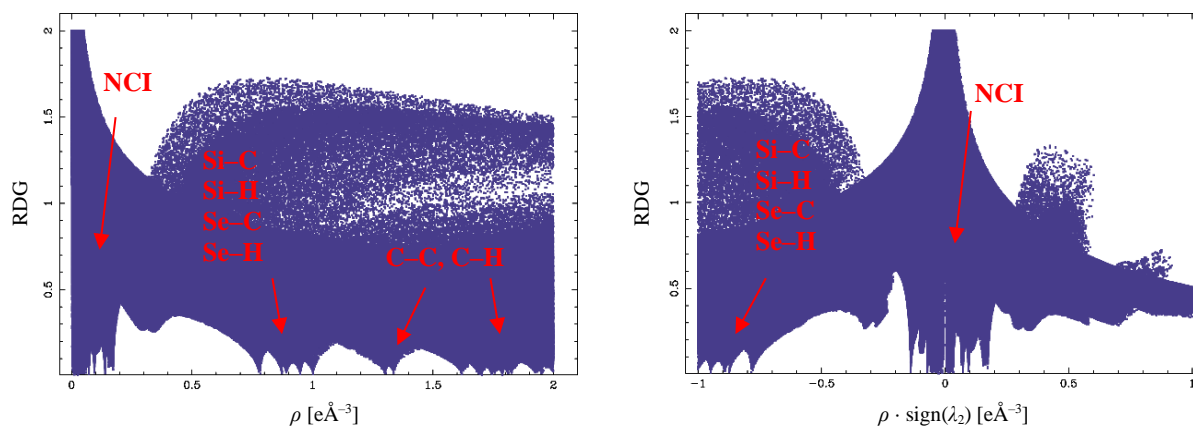


Abbildung 2-20. Links: Auftragung des reduzierten Dichtegradienten (RDG) gegen die Elektronendichte ρ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] für Verbindung **1**. Rechts: Auftragung des reduzierten Dichtegradienten gegen das Produkt der Elektronendichte und dem Vorzeichen des zweiten Eigenwerts λ_2 der Hessematrix der Elektronendichte, $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]. Beide Graphiken wurden mit der Software WinXD erstellt.

In Abbildung 2-20 ist die Auftragung des RDG gegen die Elektronendichte, bzw. gegen das Produkt der Elektronendichte und dem Vorzeichen des zweiten Eigenwerts λ_2 der Hessematrix der ED, $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$, gezeigt. Dabei lassen sich die nichtkovalenten Wechselwirkungen (NCI, eng. *non covalent interaction*) deutlich von den kovalenten Bindungen unterscheiden. Die auftretenden Minima, also Berührungspunkte mit der x-Achse, in der linken Auftragung entsprechen der Elektronendichte an den in der Struktur vorkommenden bindungskritischen Punkten. Das heißt, dass sich im Bereich zwischen 0 und $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ die NCI befinden. Ab einer Elektronendichte von ca. $0,8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ können die Werte den polaren kovalenten Bindungen wie Si–H, Si–C, Se–C zugeordnet werden und ab ca. $1,7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ den homonuklearen C–C-Bindungen. Um nur die NCI in Abbildung 2-21 darzustellen, wurde daher ein ED-Schnitt bei $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ gemacht. Die negativen $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$ -Werte werden dabei mit attraktiven Wechselwirkungen assoziiert und die positiven Werte mit repulsiven Wechselwirkungen. Auf der verwendeten Farbskala werden die attraktiven Wechselwirkungen in der Farbe Blau und die repulsiven mit der Farbe Rot dargestellt. Die Isofläche im interatomaren Bereich zwischen Se und der Si–H-Bindung zeigt die größte Elektronendichte innerhalb der NCI mit einem negativen λ_2 -Wert, was eine attraktive Wechselwirkung bedeutet. Die rechte Abbildung zeigt den gleichen Ausschnitt, jedoch mit dem Farbcode der elektronischen Gesamtenergiedichte. Negative Werte der Energiedichte werden in Blau und positive Werte werden in Rot dargestellt. Auch in dieser Darstellung setzt sich die Si–H...Se Wechselwirkung von den anderen schwachen Wechselwirkungen ab, weil die Interaktionsfläche hier negative H -Werte aufweist. Natürlich übersteigen diese Werte nicht den vorher genannten Wert für die Gesamtenergiedichte H_{BCP} von $-0,01 \text{ E}_h \text{\AA}^{-3}$.

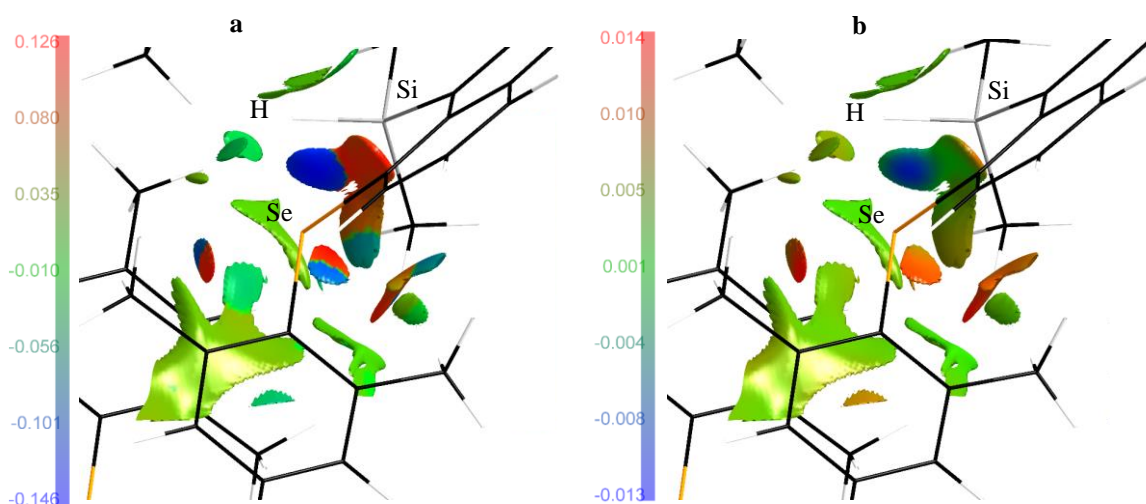


Abbildung 2-21. Interaktionsfläche der NCI bei einem Iso-Wert des RDG von 0.3. Die Rastergröße von $0.05 \text{ \AA} \times 150$ wurde für alle Achsen gleich gewählt. Es wurde ein ED-Schnitt bei 0.2 e\AA^{-3} vorgenommen. a) Der Farbcode auf der Oberfläche entspricht $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$ [e\AA^{-3}]. Negative Werte (in Blau) entsprechen dabei attraktiven und positive (in Rot) repulsiven Wechselwirkungen. b) Der Farbcode auf der Oberfläche entspricht der elektronischen Energiedichte H [$E_h \text{ \AA}^{-3}$], wobei die roten Flächen positiven und die blauen Flächen negativen Werten entsprechen.

Trotzdem kann ein deutlicher Unterschied zu den anderen Wechselwirkungen beobachtet werden. Attraktive Kräfte gehen in der Kristallpackung immer einher mit repulsiven Kräften und liegen im Gleichgewicht miteinander vor.^[137] In dieser Struktur wird die abstoßende Wechselwirkung zwischen Se und Si sichtbar und bestätigt damit die zuvor strukturell beobachtete Dehnung im Peri-Bereich. Weitere Interaktionsflächen, die die attraktiven und repulsiven Kräfte direkt nebeneinander zeigen, befinden sich zwischen anderen intra- und intermolekularen $\text{H} \cdots \text{H}$, $\text{C} \cdots \text{H}$ oder $\text{Se} \cdots \text{H}$ Kontakten. Große grüne Flächen, die eine geringe Elektronendichte aufweisen, lassen sich $\pi \cdots \pi$ und $\text{C-H} \cdots \pi$ Wechselwirkungen zuordnen, wie schon zuvor in der Literatur beschrieben wurde.^[8]

2.5 Schlussfolgerung

Bei der $\text{Si-H} \cdots \text{Se}$ Wechselwirkung in der Struktur des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 1-Mesitylseyanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalins handelt es sich um eine relativ schwache Wechselwirkung, die als eine Chalkogen-Hydrid Bindung, bzw. Wechselwirkung klassifiziert werden kann. In

Chalkogen-Hydrid-Bindung	Beispiel
 $\text{Y-H}^{\delta+} \cdots \text{Ch}^{\delta+}-\text{C}$	$\text{R}_3\text{Si-H} \cdots \text{Se-R}_2$

Hinsicht auf die Stärke der Bindung lässt sich diese am besten mit einer Hydrid-Bindung und schwachen Chalkogen-Bindungen vergleichen. Dabei interagieren ein partial negativ geladenes Wasserstoffatom und ein positiv polarisiertes Chalkogen miteinander. Dies wurde mittels Bader-Ladungen belegt. Zudem konnte mit Hilfe des Laplacian gezeigt werden, dass das Wasserstoffatom direkt auf eine partial positive Region am Selen orientiert ist, das einem σ -Loch entspricht. Die Auswertung der experimentellen Elektronendichteverteilung ergab, dass die Elektronendichte am BCP eher einer Hydrid-Bindung oder einer schwachen Wasserstoffbrücke ähnelt, als einer agostischen Bindung. Darüber hinaus wurde, im Vergleich zu agostischen Bindungen, starken Wasserstoffbrücken und mittelstarken bis starken Chalkogen-Bindungen, kein Hinweis auf einen kovalenten Beitrag in der Wechselwirkung gefunden. Mit der NCI-Analyse konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zu den schwachen intermolekularen Wechselwirkungen, wie die in der Kristallpackung vorliegenden $\pi \cdots \pi$ und $C-H \cdots \pi$ Kontakte, die $Si-H \cdots Se$ Wechselwirkung dennoch signifikant stärker ist.

3 Charakterisierung von Kobaltorthophosphat

Dieses Kapitel befasst sich mit der Charakterisierung von Kobaltorthophosphat ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) mittels Röntgenstrukturanalyse und anschließender topologischer Analyse der experimentell und theoretisch ermittelten Ladungsdichte. Dabei werden die topologischen Eigenschaften in Hinsicht auf die katalytische Aktivität von Kobaltphosphat untersucht. Die meisten Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden bereits publiziert in:

Helena Keil, Matti Hellström, Claudia Stückl, Regine Herbst-Irmer, Jörg Behler und Dietmar Stalke, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15786–15794.

3.1 Einleitung

Schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts wird Kobaltphosphat, bekannt unter dem Namen Kobaltviolett, als Künstlerpigment eingesetzt und bis heute verwendet. Durch verschiedene Hydratationsstufen oder Mischungen mit anderen Elementen/Ionen wie z.B. Ammonium und Lithium können dabei andere Farbabstufungen erhalten werden.^[138]

Aktuell ist Kobaltphosphat in einer Vielzahl technischer Bereiche von erheblichem Interesse. Insbesondere zum Thema Energiequellen und Energiespeicherung gab es allein im Jahr 2020 etliche Publikationen, in denen der Einsatz von Kobaltphosphat und seinen Derivaten diskutiert wurde. Das Kathodenmaterial von Lithium-Ionen-Akkumulatoren hat einen großen Einfluss auf die elektrische Kapazität. Kobaltphosphat und insbesondere LiCoPO_4 , werden als potentielle Kandidaten dafür in Betracht gezogen, weil sie aufgrund ihres hohen Redoxpotentials eine hohe Energiedichte liefern können.^[139] Auch der Einsatz als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren, die als nachhaltige und saubere Energiespeicher gelten, wird vorgeschlagen.^[140] Wasserstoff als Energiequelle bzw. -träger gilt gegenwärtig als eine der vielversprechenden Optionen gegenüber den fossilen Brennstoffen, insbesondere wenn dieser umweltfreundlich hergestellt wird. Photoelektrochemische und elektrokatalytische Wasserspaltungstechniken, bei denen Kobaltphosphat als Photoanode^[141] oder Katalysator^[142] Anwendung finden soll, gehören zu den aussichtsvollen Strategien zur Wasserstoffherstellung.

Darüber hinaus findet Kobaltphosphat Anwendung als heterogener Katalysator in einigen organischen Synthesereaktionen. Es gibt Berichte von der katalytischen Anwendbarkeit von Kobaltphosphat in der selektiven Reduktion von NO mit C_3H_6 oder CH_4 .^[143] Zudem wurden kürzlich katalytisch wirkende Hybrid-Nanomaterialien^[144] vorgestellt, in denen ein Enzym und Kobaltphosphat als organische und anorganische Komponenten eingesetzt wurden, die in der

oxidativen Kupplung von Benzylamin eine große Wirkung zeigen. Eine sehr wichtige Reaktion für die chemische Industrie ist die oxidative Dehydrierung von Paraffin und Olefinen, bei der Kobalt bzw. Kobaltphosphat als heterogener Katalysator eingesetzt werden kann.^[145,146–148]

In der chemischen Industrie ist Katalyse ein großes Thema, weil erst durch katalysierte Reaktionen eine schnelle, energiesparende und dadurch umweltschonende Produktion möglich wird. Natürlich ist es hierbei wichtig, die zugrundeliegenden Eigenschaften einer chemischen Verbindung zu verstehen, um die Reaktivität und Funktionalität optimieren zu können. Die Kenntnis darüber, wie Molekül- und Festkörperstruktur mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammenhängen, ist für die Weiterentwicklung solcher Systeme von entscheidender Bedeutung.^[149,150] Elektronendichteuntersuchungen bieten ein ideales Werkzeug, um diese Wechselwirkungen aufzuschlüsseln. Sie wurden in den letzten Jahrzehnten ausgiebig dafür verwendet und stetig weiterentwickelt.^[26,151]

In diesem Kapitel erfolgt eine umfassende Charakterisierung von $(\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2)$ mittels topologischer Analyse der experimentell und theoretisch ermittelten Elektronendichteverteilung nach der Quantentheorie der Atome in Molekülen^[7] (QTAIM). Zudem beleuchtet die Studie die Reaktivität von Kobaltorthophosphat als heterogener Katalysator in der oxidativen Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktion. Anhand der topologischen Eigenschaften werden dabei verschiedene Kristallflächen des Katalysators als mögliche reaktive Flächen identifiziert. Die während der topologischen Analyse gefundenen Regionen der Ladungskonzentration und -verarmung an den beiden kristallographisch unabhängigen Kobaltatomen, werden mit der Orientierung und Population der *d*-Orbitale korreliert. Es wird dabei gezeigt, dass die Kristallfläche (011) strukturell am besten für die Katalyse geeignet ist.

3.2 Experimentelle Elektronendichte

3.2.1 Datensammlung und Datenprozessierung

Kobaltorthophosphat ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) wurde als Pulver von Alfa Aesar erworben. Da es sich nicht in konventionellen organischen Lösungsmitteln lösen lässt, wurden die Kristalle aus einer Schmelze erhalten. Dabei wurde der Feststoff zunächst in einem Quarztiegel im Kammerofen unter Luftatmosphäre auf 1180 °C erhitzt, dann auf 500 °C abgekühlt, eine Stunde lang gehärtet und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt (Abbildung 3-1). Der aus der Literatur^[152] bekannte Kristallisationsansatz unter inerten Bedingungen wurde in leicht abgewandelter Form

ebenfalls getestet, lieferte aber keine besseren Einkristalle. Ein violetter Einkristall der Größe $45 \times 90 \times 100 \mu\text{m}$ wurde auf dem Goniometer montiert und mittels einer Stickstoffkühlung auf 100 K abgekühlt.

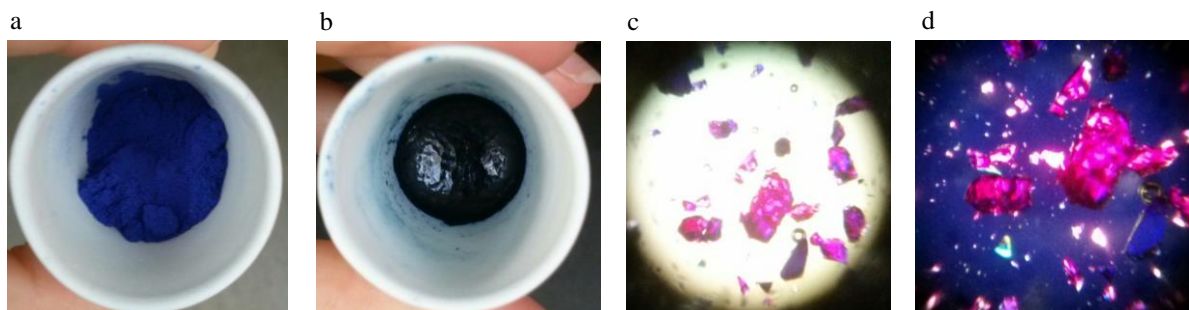


Abbildung 3-1. a) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ Pulver im Quarztiegel. b) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ nach Kristallisation im Kammerofen. Mikroskopbilder von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ unter natürlichem Licht (c) und unter linear polarisiertem Licht (d).

Die hochaufgelösten Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden auf einem Bruker AXS Smart APEX II Diffraktometer mit einem D8-Dreikreis-Goniometersystem gesammelt. Als Röntgenquelle diente die Incoatec Microfocus X-ray source ($\text{I}\mu\text{S}$ 2.0) mit einer Incoatec QUAZAR-Spiegeloptik.^[153] Zum Detektieren der gebeugten $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.56086 \text{ \AA}$) wurde ein Bruker APEX II CCD-Detektor mit optimiertem Phosphor verwendet.

Mit der Messstrategie, die Detektorstellungen zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 66^\circ$ umfasste, konnte eine Auflösung von 0.31 \AA erzielt werden. Dabei wurden Belichtungszeiten von 5-30 Sekunden bei Niedrigwinkel- und bis zu 60 Sekunden bei Hochwinkel-Detektorstellungen gewählt. Aufgrund der hohen Auflösung dauerte die Gesamtmessung etwas mehr als vier Wochen. Die Integration der Rohdaten erfolgte mit der Software SAINT^[48] mit den Standardeinstellungen des Programms. Im Rahmen mehrerer Wiederholungen wurde die Integration optimiert, indem *Frames* oder *Runs*, die aufgrund von Eisbildung an der Kühlung, Überbelichtung oder andere experimentelle Fehler aufwiesen, entfernt wurden. Die Skalierung der Daten, Absorptionskorrektur für einen starken Absorber und Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe für die MM-Verfeinerung erfolgte mit der Software SADABS^[49,50]. Die Strukturlösung und IAM-Verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXT^[99] und SHELXL^[100]. Für diese Struktur ergab sich die Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1. Ausgewählte kristallographische Daten bei 100 K.

Formul	Co ₃ (PO ₄) ₂	IAM-Verfeinerung	
CCDC Nummer	1917329	Daten / restraints / Parameter	11215 / 0 / 62
λ (Å)	0.56086 (Ag)	R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0143, wR2 = 0.0364
Kristallsystem	Monoklin	R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0165, wR2 = 0.0372
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Extinktionskoeffizient	0.0170(13)
a (Å)	5.068(2)	$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	2.240, -1.767
b (Å)	8.340(3)	MM-Verfeinerung	
c (Å)	7.554(2)	(experimentelle Beugungsdaten)	
β (°)	94.13(2)	Daten / Parameter	10976 / 128
Kristallgröße (µm)	~45 x 90 x 100	R ₁ (F ²)	0.0121
Volumen (Å ³)	318.46(19)	<i>Goof</i>	1.138
Dichte (Mg/m ³)	3.825	Extinktionskoeffizient	0.000737(11)
μ (mm ⁻¹)	4.231	$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.658, -0.518
F(000)	350	MM-Verfeinerung	
($\sin(\theta)/\lambda$) _{min} , ($\sin(\theta)/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0.089, 1.614	(Strukturfaktoren aus DFT)	
Gesammelte Ref., unabhängige Ref.	306674, 11218	Daten / Parameter	10838 / 67
R _{int}	0.0315	R ₁ (F ²)	0.0041, 0.0028
		<i>Goof</i>	4.048
		$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.559, -0.581

3.2.2 Multipolverfeinerung

Das aus der IAM-Verfeinerung erhaltene Modell wurde als Startmodell für die MM-Verfeinerung benutzt. Die Abbildung 3-2a zeigt die Differenzelektronendichte nach der IAM-Verfeinerung. Erwartungsgemäß verblieb nach dieser Verfeinerung Differenzelektronendichte direkt auf den P–O-Bindungen, welche der Bindungselektronendichte zugeschrieben wird.

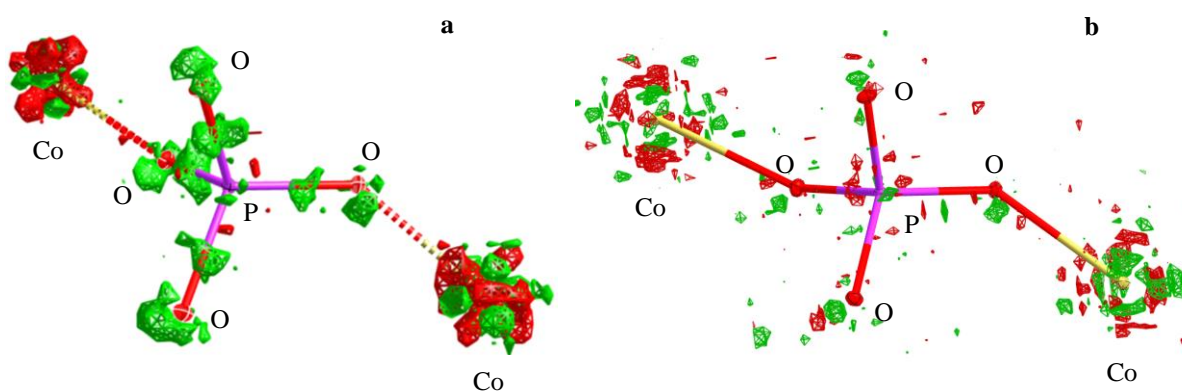


Abbildung 3-2. Differenzelektronendichtekarte. a) IAM-Verfeinerung: Die Isoflächen liegen bei ± 0.39 eÅ⁻³. b) MM-Verfeinerung: Die Isoflächen liegen bei ± 0.25 eÅ⁻³. Die grünen Flächen entsprechen den positiven und die roten Flächen den negativen Werten.

Zudem gibt es Differenzelektronendichte am Sauerstoff im nichtbindenden Bereich, was auf die Dichte der freien Elektronenpaare schließen lässt. Des Weiteren bleibt strukturierte positive und negative Differenzelektronendichte an den beiden Kobaltatomen sichtbar, die im weitesten Sinne an *d*-Orbitale erinnert.

Die MM-Verfeinerung wurde mit dem Programm XDLSM aus dem XD2016 (v. 2016/1)^[25] Programmpaket durchgeführt. Bei der Entwicklung der Verfeinerungsstrategie für diese Struktur haben sich mehrere Fragestellungen ergeben. Die erste Frage bezieht sich auf das Kobaltatom. Formal sollte Kobalt im Kobaltphosphat zweifach positiv geladen sein, sodass für die Valenzschale sieben Elektronen angenommen werden können. Diese Annahme muss jedoch nicht als einzige und beste Strategie in Hinsicht auf die Multipolverfeinerung gelten, weshalb verschiedene Varianten getestet und verglichen wurden:

- 1) Co^0 : Die Verfeinerung wird mit einem neutralen Kobaltatom gestartet. Das heißt, dass das Kobaltatom neun Elektronen in der Valenzschale besitzt. Die zwei Elektronen aus dem $4s$ -Orbital können entweder der Kerndichte oder der Valenzdichte zugeordnet werden. Das letztere ist jedoch oft problematisch, da der Beitrag dieser zwei Elektronen zur Gesamtdichte sehr gering ist. Zudem befindet sich die Information über diese Dichte in den Niedrigwinkeldaten, die oft aufgrund von Absorption oder Extinktion fehlerbehaftet sind. Obwohl die Verfeinerung der $4s$ -Orbitalpopulation grundsätzlich möglich ist, werden die $4s$ -Elektronen meist in der Kerndichte fixiert.
- 2) Co^{2+} : Die Verfeinerung wird mit einem zweifachpositiven Kobaltatom gestartet. Damit hat das Kobaltatom sieben *d*-Elektronen. Die beiden Elektronen aus dem $4s$ -Orbital werden auf Sauerstoffatome umverteilt. Abgesehen von der Anzahl der Elektronen kann außerdem die eingesetzte Radialfunktion (einfache Slater-Funktion aus einer Datenbank) für das Co^{2+} -Ion angepasst werden.
- 3) Kern-Polarisation: Bei Atomen, die schwerer sind als Argon, ist die Schalenstruktur komplexer.^[154] Ein Teil der äußeren Kerndichte kann ebenfalls von einem Ligandenfeld beeinflusst bzw. polarisiert werden, sodass das üblicherweise verwendete Modell, welches diesen Effekt nicht berücksichtigt, unzureichend sein kann. Um diesen Effekt in der Verfeinerung zu berücksichtigen, kann die Kerndichte aufgeteilt und mit unterschiedlichen Expansionsparametern κ versehen werden.^[155]

Normalerweise werden in der XD Software für die Deformationsdichte Radialfunktionen verwendet, die von den Hartree-Fock Wellenfunktionen abgeleitet sind, wogegen für die Kern- und die sphärische Valenzelektronendichte diese von den *single-zeta* Wellenfunktionen

abgeleitet sind. Für diese Struktur hat sich gezeigt, dass die Wahl der Radialfunktion keinen Einfluss auf das Modell hat.

Das Modell, das hinsichtlich der Differenzelektronendichte und anderer Gütekriterien am besten abgeschnitten hat, ist in Abbildung 3-2b dargestellt. Das Kobalt wurde dabei als neutrales Kobalt mit sieben Elektronen in den d-Orbitalen verfeinert. Die beiden 4s-Elektronen wurden der Kerndichte zugeordnet. Es wurde zudem der zusätzliche Monopol P_{00} , der den gleichen Expansionsparameter κ' wie die Multipole hat, verfeinert. Dadurch konnte eine deutliche Verbesserung in der Differenzelektronendichte insbesondere für das sechsfach-koordiniert Kobaltatom erzielt werden. In Abbildung 3-3 ist die Differenzelektronendichte an den beiden Kobaltatome mit und ohne Verfeinerung des Parameters P_{00} gezeigt.

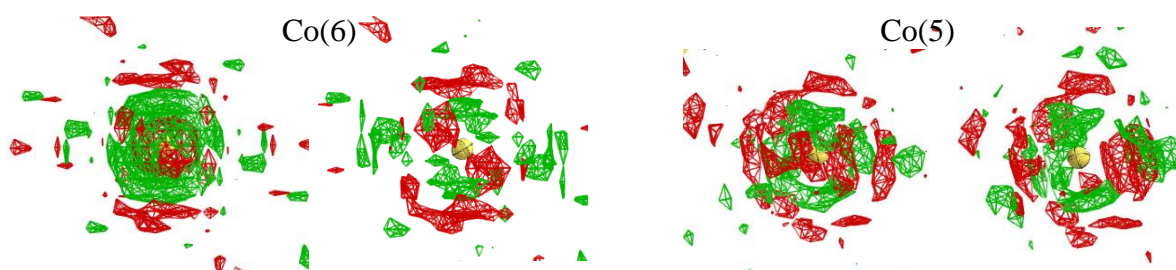


Abbildung 3-3. Differenzelektronendichte an dem sechsfach- und fünffach-koordinierte Kobaltatom (Co(6) und Co(5)). Jeweils links: Modell ohne Verfeinerung von P_{00} . Jeweils rechts: Modell mit Verfeinerung von P_{00} . Die Isoflächen liegen bei $\pm 0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Obwohl Kobalt das schwerste Element in dieser Struktur ist, wurden die höchsten Differenzelektronendichtemaxima mit ca. $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der eher leichten Sauerstoffatome mit einem Abstand von ca. 0.3 \AA zum Kern gefunden. Da Sauerstoff normalerweise nicht solche Besonderheiten hervorruft, wie es zum Beispiel für Schweratome der Fall ist, mussten verschiedenste Modelle und Behandlungen der Daten getestet werden, um mögliche Probleme in den Daten auszuschließen. Obwohl am Ende trotzdem nicht vollständig geklärt werden konnte, warum die Elektronendichteverteilung am Sauerstoff nicht vollständig mit dem Multipolmodell beschrieben werden kann, war es zumindest möglich mittels einer MM-Verfeinerung gegen theoretische Strukturdaten Probleme in den Daten auszuschließen.

Die Daten wurden auf skalierungsabhängige Fehler überprüft. Dazu wurde zum Beispiel ein Modell mit zehn Skalierungsfaktor verfeinert und geprüft, ob eine TDS Korrektur (Thermisch diffuse Streuung, Kapitel 1.1.2.1) eine Verbesserung bringt. Jedoch konnte weder das eine,

noch das andere eine wesentliche Reduktion der Differenzelektronendichte bewirken. Kleine Schwingungsellipsoide, wie sie in dieser Struktur vorliegen, können mehrere Ursachen haben. Optimistisch betrachtet, wäre die einfachste Erklärung, dass die Atome nur sehr wenig schwingen. Da die Schwingung der Atome bei 100 K in anderen Strukturen in der Regel größer ist, sind die kleinen Werte auffällig. Weitere mögliche Gründe für zu kleine Ellipsoide sind Extinktion und die anharmonische Schwingung. Das Verfeinern der anharmonischen Schwingungsparameter führte zu nichtsignifikanten Werten, wohingegen sich die Verfeinerung der isotropen Extinktion als sinnvoll gezeigt hat. Die XD2016 Software erlaubt die Korrektur der primären sowie sekundären Extinktion und eine Kombination aus beiden nach dem Modell von Becker und Coppens^[156]. Dabei kann außerdem entweder eine Gauß- oder Lorenzverteilung angenommen werden. Für diesen Datensatz hat die Annahme der primären isotropen Extinktion mit der Gauß-Verteilung zum besten Ergebnis geführt. Des Weiteren wurde schrittweise geprüft, welche Multipolparameter für die Beschreibung der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen sinnvoll sind. Das generelle Verfahren dabei ist, zunächst die höchst mögliche lokale Symmetrie anzunehmen und anschließend diese schrittweise soweit zu reduzieren, bis das optimale Modell gefunden wurde. In der Tabelle 3-2 ist die Verfeinerungsstrategie zusammengefasst.

Tabelle 3-2. Verfeinerungsstrategie (experimenteller Datensatz). Sf: Skalierungsfaktor, Exti: Extinktionsparameter, M: Monopol, D: Dipol, Q: Quadrupol, O: Oktopol, H: Hexadekapol, U: Schwingungsparameter, κ und κ' : Expansionsparameter. Die abschließende Strategie geht nur bis zur Doppellinie. Schritte 12 und 13 wurden aufgrund von Überanpassung des Modells an die Daten bzw. keiner Verbesserung des Modells ausgeschlossen.

Schritt	Verfeinerte Parameter
1	Sf
2	Sf, Exti
3	Sf, Exti, DQOH
4	Sf, Exti, DQOH, U
5	Sf, Exti, MDQOH, U
6	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ
7	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ, κ
8	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ, κ , 4mm -> noSym [Co(5)]
9	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ, κ , nosym [Co(5)], cyl -> noSym [Co(6)]
10	Sf, κ'
11	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ, κ , nosym [Co(6), Co(5)], cyl -> mX [O]
12	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ, κ , nosym [Co(6), Co(5)], mX -> noSym [O]
13	Sf, Exti, MDQOH, U, XYZ, κ , nosym [Co(6), Co(5), O], noCon [O]

Die anfängliche lokale Symmetrie wurde als zylindrisch (cyl) angenommen und in Schritt 11 auf die Spiegelsymmetrie (mX) reduziert. In Schritt 12 wurden die am Anfang gesetzten chemischen *constraints* aufgelöst und in Schritt 13 wurde die lokale Symmetrie an allen Sauerstoffatomen vollständig aufgehoben. Die letzten zwei Verfeinerungsschritte wurden jedoch

nicht in die abschließende Strategie aufgenommen. Der 12. Schritt trägt zu keiner Verbesserung des Modells in Hinsicht der Differenzelektronendichte und sinnvollen Beschreibung der Elektronendichteverteilung an den Sauerstoffen bei. Der letzte Schritt kann als eine Überanpassung des Modells an die Daten interpretiert werden. Dies zeigte sich beim Prüfen mit der Kreuzvalidierung durch die entgegengesetzte Änderung des R_{work} und R_{cross} in der Abbildung 3-4 Schritt 12-13.

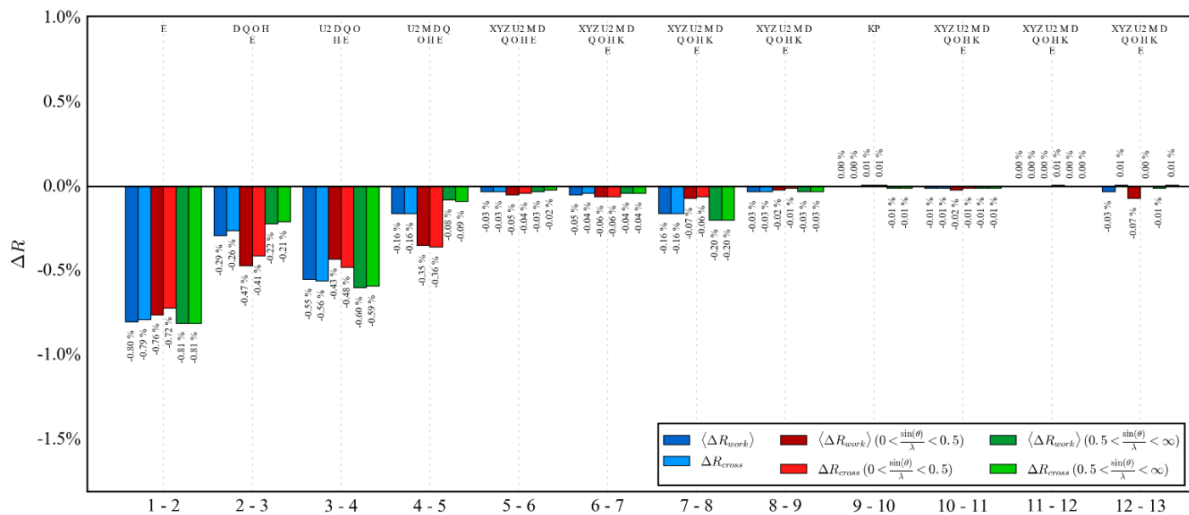


Abbildung 3-4. Kreuz-Validierung^[45] für die Schritte 1-13 (experimenteller Datensatz).^[157]

Das heißt, die Multipolparameter aller Sauerstoffatome sind im abschließenden Modell aufgrund der chemischen *constraints* identisch und weisen eine Spiegelsymmetrie senkrecht zur x-Achse auf. Da die Beschreibung der Ladungsdichteverteilung an den Sauerstoffatomen nicht zufriedenstellend gelungen ist, war es sinnvoll auch die theoretisch berechnete Ladungsverteilung von Kobaltphosphat zu untersuchen. Die theoretischen Rechnungen wurden von Dr. Matti Hellström aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg Behler am Institut für physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Mit der Software WIEN2k 17.1^[158] wurden periodische DFT-Rechnungen auf dem Theorielevel PBE+U ($U_{\text{eff}} = U - J = 3$ eV) für die experimentell erhaltene $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -Kristallstruktur durchgeführt und anschließend theoretische Strukturfaktoren bis zu einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1.61 \text{ \AA}^{-1}$ mit dem Programm WIEN2k lapw3 berechnet. Der Wert für U_{eff} wurde auf Grundlage früherer Studien^[159] zu Kobaltoxiden und -hydroxiden gewählt. Weitere Details zum Verfahren sind in der entsprechenden Publikation^[157] aufgeführt.

Gegen diese theoretischen Strukturfaktoren wurde genauso wie gegen die experimentell erhaltenen Strukturfaktoren ein Multipolmodell verfeinert. Bis auf einige wenige Parameter, wie den

Parameter für die Extinktion und die Schwingungsparameter, wurde die zuvor entwickelte Verfeinerungsstrategie vollständig übernommen (Tabelle A 6-1). Die Extinktion spielt bei der theoretischen Rechnung keine Rolle, weil dies nur ein Problem für reale kristalline Festkörper darstellt. Die Schwingungsparameter werden nicht verfeinert, weil bei der theoretischen Rechnung keine Schwingung der Atome angenommen wurde. Überraschenderweise wies das Modell auf Grundlage der theoretischen Strukturdaten ebenfalls hohe Differenzelektronendichtemaxima an den Sauerstoffatomen in nahezu gleichem Abstand zum Kern auf wie im Modell, welches gegen die experimentellen Daten verfeinert wurde. Deshalb ist anzunehmen, dass das Problem der nicht ausreichend beschriebenen Elektronendichte an den Sauerstoffatomen, nicht in den Daten selbst zu suchen ist, sondern eher der Begrenzung des Multipolmodells.

3.3 Chemische Interpretation

3.3.1 Strukturbeschreibung

Wasserfreies Kobaltorthophosphat ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In früheren Veröffentlichungen^[152,160] wurde zum Teil die Standardaufstellung $P2_1/c$ gewählt. Zudem ist eine metastabile Phase^[161] von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ in der Nicht-Standardaufstellung $P2_1/b$ bekannt. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ mit zwei kristallographisch verschiedenen Metallatomen. Eines der beiden unabhängigen Co(II)-Atome ist sechsfach und annähernd ideal oktaedrisch koordiniert (Abbildung 3-5a). Das zweite Co(II)-Atom ist fünffach koordiniert und hat eine stark verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinations-sphäre (Abbildung 3-5b). Im letzteren Fall sind drei Koordinationspolyeder des Phosphors über eine gemeinsame Ecke und eins über eine gemeinsame Kante mit dem Koordinationspolyeder des Metalls verknüpft.

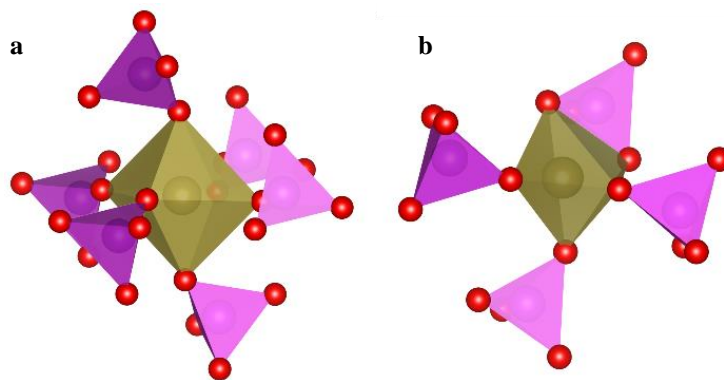


Abbildung 3-5. Koordinationsgeometrie von $\text{Co}^{[60]}$ (a) und $\text{Co}^{[5by]}$ (b). Das Koordinationspolyeder des Phosphors ist in Magenta und das des Kobalts in Bronze eingefärbt.^[157]

Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte der Formeleinheit, daher befindet sich das oktaedrisch koordinierte Co-Atom auf einem Symmetriezentrum und das fünffach koordinierte auf einer allgemeinen Lage. Um zu beurteilen, ob die Koordinationssphäre des fünffachkoordinierten Co-Atoms näher an einer quadratisch-pyramidalen oder an einer trigonal-bipyramidalen Anordnung liegt, wurde der von Addison^[162] vorgeschlagene Parameter τ bestimmt. Dieser Parameter ist definiert als $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, wobei β dem größten und α dem zweitgrößten Ligand-Metall-Ligand-Winkel entspricht. Bei einer idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie entspricht τ einem Wert von eins und bei einer idealen quadratischen Geometrie einem Wert von null. In diesem Fall entspricht τ einem Wert von 0.67, womit die Koordinationssphäre näher an einer trigonal-bipyramidalen Geometrie liegt.

Tabelle 3-3. Bindungslängen und Winkel mit Standardabweichungen (100 K). Die mit einem X gekennzeichneten O-Atome werden durch einen Symmetriecode erzeugt. X1: -1+x, +y, +z; X2: -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; X3: -x, 1-y, 1-z; X4: 1-x, 1-y, 1-z; X5: 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z; X6: 3/2-x, -1/2+y, 3/2-z; X7: 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; X8: 1+x, +y, +z. Die hier erwähnten Bindungen werden in Abbildung 3-8 graphisch dargestellt.

Co[5by]-O	d [Å]	Co[6o]-O	d [Å]	P-O	d [Å]
O1	1.97728(12)	O1_X1	2.14380(12)	O1	1.53330(13)
O2_X8	2.22177(13)	O2	2.05631(12)	O2	1.53179(13)
O3_X8	2.01884(12)	O3_X5	2.16934(12)	O3	1.55382(13)
O4_X6	1.98881(12)			O4	1.54128(13)
O4_X4	2.00786(12)				

O - Co - O			\angle [°]
O1	Co ^[5by]	O2_X8	81.023(5)
O1	Co ^[5by]	O3_X8	127.034(5)
O1	Co ^[5by]	O4_X6	110.880(5)
O1	Co ^[5by]	O4_X7	100.440(5)
O2_X8	Co ^[5by]	O3_X8	70.082(5)
O2_X8	Co ^[5by]	O4_X6	167.309(5)
O2_X8	Co ^[5by]	O4_X7	92.407(5)
O3_X8	Co ^[5by]	O4_X6	104.164(5)
O3_X8	Co ^[5by]	O4_X7	123.499(5)
O4_X6	Co ^[5by]	O4_X7	81.335(5)
O1_X1	Co ^[6o]	O2	81.196(5)
O1_X1	Co ^[6o]	O3_X5	93.583(5)
O1_X1	Co ^[6o]	O3_X2	86.417(5)
O1_X4	Co ^[6o]	O2	98.804(5)
O2	Co ^[6o]	O3_X5	95.150(5)
O2	Co ^[6o]	O3_X2	84.850(5)

Der Einfachheit halber werden die verschiedenen Co-Atome von nun an als $\text{Co}^{[60]}$ bzw. $\text{Co}^{[5\text{by}]}$, entsprechend der Terminologie nach Machatschki^[163], bezeichnet. Die strukturellen Parameter von Kobaltphosphat sind in Tabelle 3-3 zusammengestellt. Die Co–O-Abstände betragen zwischen 1.97728(12) Å und 2.22177(13) Å für das fünffachkoordinierte Co-Atom und zwischen 2.05631(12) Å und 2.16934(12) Å für das sechsfachkoordinierte Co-Atom. Sämtliche Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht signifikant von den in früheren Arbeiten^[152,160] bestimmten Parametern, beachtet man die in der Literatur angegebene Genauigkeit. Der Mittelwert für den $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ –O-Abstand (2.0429 Å) ist vergleichbar mit den Abständen bei fünffachkoordinierten Co-Atomen in anderen Phosphaten (z.B. $\langle d \rangle = 2.042$ Å in $(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[164] und 2.066 Å in SrCoP_2O_7 ^[165]). Der Mittelwert für den $\text{Co}^{[60]}$ –O-Abstand (2.123 Å) stimmt ebenfalls gut mit den Abständen für oktaedrisch sauerstoffkoordinierte Co-Zentren in anderen Phosphaten (z.B. $\langle d \rangle = 2.110$ Å und 2.096 Å in $\text{Co}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2$ ^[166]) überein. Auch die mittlere P–O-Bindung (1.540 Å) im $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ entspricht einer typischen Bindung in Phosphaten (z.B. $\langle d \rangle = 1.538$ Å und 1.535 Å in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[167]).

Um die im Kobaltphosphat vorliegenden P–O-Bindungenlänge besser in ein Gesamtbild einordnen zu können, wurde eine Datenbanksuche, *The Cambridge Structural Database*^[126] (CSD v. 5.42, Februar 2021), durchgeführt. Die Verteilung der P–O-Bindung in den 38274 gefundenen Verbindungen ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Es lassen sich zwei Maxima bei ca. 1.51 Å und 1.58 Å ausmachen, die klassischerweise einer Doppelbindung und einer Einfachbindung zugeordnet werden, wobei es wie z.B. bei einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung keine so eindeutige Abgrenzung gibt. In vielen Verbindungen wie auch im Kobaltphosphat liegt die P–O-Bindung genau im Zwischenbereich, was einen partiellen Doppelbindungscharakter impliziert.

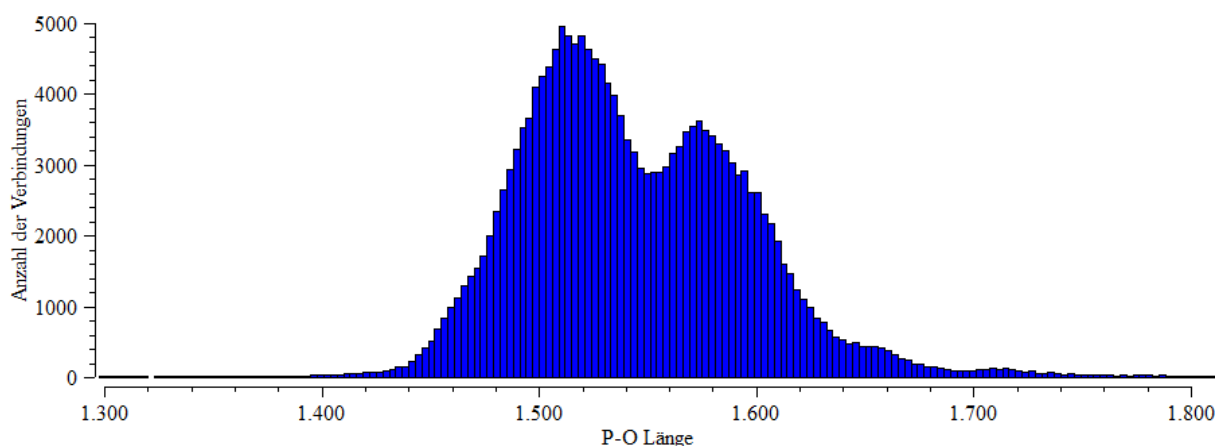


Abbildung 3-6. Histogramm der P–O-Bindungslänge von 38274 Verbindungen, der kristallographischen Datenbank, *The Cambridge Structural Database*^[126] (CSD v. 5.42, Februar 2021). Die Suche umfasste eine P···O-Bindung ohne Einschränkungen hinsichtlich der Art der Bindung und Anzahl der Bindungspartner. Mittelw. = 1.545 Å.

Die Abbildung 3-7 zeigt die Kristallpackung von Kobaltphosphat in zwei verschiedenen Projektionen. In Abbildung 3-7a wird die Schichtstruktur verdeutlicht, die sich aus abwechselnden magentagefärbten Phosphattetraedern und Co-Polyedern in Bronze zusammensetzt. Letztere sind über Ecken und Kanten mit ihren benachbarten Co-Polyedern verbunden (Abbildung 3-7b).

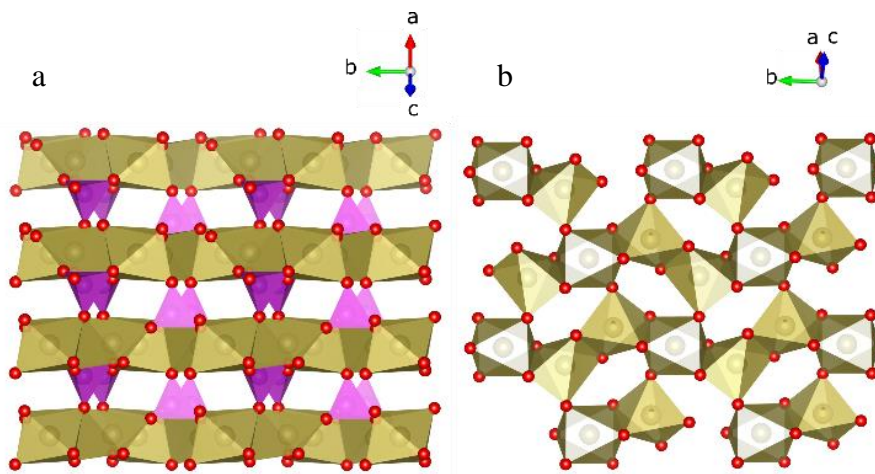


Abbildung 3-7. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Kobaltphosphat. a) Abwechselnde Schichten von Phosphat-Tetraedern und Co-Polyedern. b) zeigt die Verknüpfung der Co-Polyeder. Die Phosphat-Tetraeder sind in Magenta und die Co-Polyeder in Bronze eingefärbt.^[157]

3.3.2 Topologische Analyse

Im Abschnitt 3.2 wurde erläutert, wie die experimentelle und theoretische Ladungsdichte erhalten wurden. Im folgenden Abschnitt sollen diese nun mit den Bezeichnungen MM-Expt (Multipolmodell basierend auf experimentellen Beugungsdaten) und MM-DFT (Multipolmodell basierend auf Strukturparametern aus der DFT-Rechnung) unterschieden werden. Es werden in erster Linie experimentelle Werte diskutiert, wobei die theoretischen Werte in eckigen Klammern angegeben werden. Topologische Eigenschaften, die direkt aus der theoretischen Elektronendichte mit dem Programm WIEN2k 17.1^[158] erhalten wurden, werden unter der Bezeichnung DFT diskutiert.

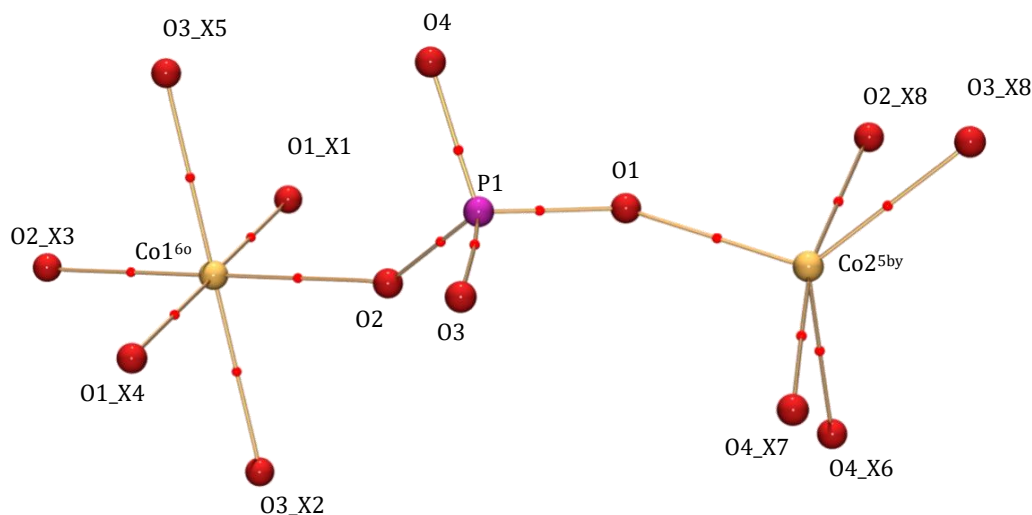


Abbildung 3-8. Ausschnitt des molekularen Graphen von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Die Atome sind über einen Bindungspfad miteinander verknüpft. Die roten Punkte auf dem Bindungspfad stellen den BCP dar. Die mit einem X gekennzeichneten O-Atome werden durch einen Symmetriecode erzeugt. X1: $-1+x, +y, +z$; X2: $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; X3: $-x, 1-y, 1-z$; X4: $-1-x, 1-y, 1-z$; X5: $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; X6: $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; X7: $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; X8: $1+x, +y, +z$.^[157]

In Abbildung 3-8 ist ein Ausschnitt des molekularen Graphen von Kobaltphosphat dargestellt. Die Überprüfung der Morse-Beziehung^[28,29] nach Gl. 1-20 ergab einen in sich konsistenten Satz an kritischen Punkten.

Hinsichtlich der Beschaffenheit der P–O-Bindungen im Phosphat wird seit langer Zeit über das Vorhandensein oder Fehlen eines Doppelbindungscharakters diskutiert. Unterschiedliche theoretische Rechnungen führten in der Vergangenheit zu unterschiedlichen Bindungsmodellen. Zum einen kann die P–O-Bindung in substituierten Phosphanoxiden als eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschrieben werden. Dabei bildet das freie Elektronenpaar des P-Atoms eine σ -Bindung mit dem Sauerstoffatom aus. Zudem wird eine Rückbindung aus den drei freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms in antibindende Orbitale des P-Atoms (negative Hyperkonjugation) erwartet, sodass ein Dreifachbindungscharakter entsteht.^[168] Ein weiteres Bindungsmodell beschreibt die P–O-Bindung als eine σ -Bindung. Darüber hinaus wird von einer semipolaren Bindung mit einem geringen Anteil einer dreifachen π -Rückbindung ausgegangen.^[169] In dem dritten Bindungsmodell wird eine dreifachartige σ -Bindung mit Beteiligung von d -Orbitalen zu Grunde gelegt.^[170] Vor dem Hintergrund dieser drei Bindungsmodelle untersuchten Dobado et al.^[171] auf Grundlage von theoretischen Rechnungen die Bindungssituation von mehreren geometrieoptimierten Strukturen mittels topologischer Analyse nach QTAIM. Sie zeigten, dass die P–O-Bindung im Phosphanoxid am besten als eine stark polare σ -Bindung mit einem erheblichen elektrostatischen Anteil beschrieben werden kann. Zudem

wurden drei freie Elektronenpaare am Sauerstoff gefunden, sodass ihre Ergebnisse das zweite Modell stützten. Zum selben Ergebnis kamen auch Leusser et al.^[172] bei ihren experimentellen Ladungsdichteuntersuchungen von Iminophosphoranen. Außerdem gibt es auch experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen zum Phosphatanalogon Kaliumsulfat, die zur gleichen Schlussfolgerung bezüglich der Bindungssituation für die S–O-Bindung kommen.^[173] Im Rahmen dieser Arbeit werden nun ebenfalls experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen zu der P–O-Bindung in einem Phosphat vorgestellt.

Wie erwartet, wurde für alle P–O-Bindungen eine hohe Elektronendichte am bindungskritischen Punkt (ρ_{BCP}) gefunden, was eine kovalente Bindung andeutet. Die Werte liegen zwischen 1.54 und 1.61 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ und sind mit den theoretischen Werten (MM-DFT) nahezu identisch (Tabelle 3-4). Für den Laplacian am BCP ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) wurden positive Werte im Bereich von 2 – 5 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ gefunden, die leicht über den theoretischen Werten liegen (0 – 3 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$). Um das Ausmaß der Unterschiede besser einschätzen zu können, ist es sinnvoll den Laplacian entlang des ganzen Bindungspfades zu analysieren, wie in Abbildung 3-9 links beispielhaft für den O1–P1 Bindungspfad gezeigt ist. Hierbei wird deutlich, dass sich der Verlauf des Laplacian des BP_{O1–P1} von Experiment und Theorie kaum unterscheidet. Für die Berechnung des NPMP (*non-polar midpoint*, Kapitel 1.1.5) wurden näherungsweise die Kovalenzradien^[174] von 0.66 Å für das Sauerstoffatom und 1.07 Å für das Phosphoratom angenommen. Die beachtenswerte Verschiebung des BCP zum Phosphoratom kann als starke Polarisierung der Bindung interpretiert werden.

Tabelle 3-4. Kenngrößen der topologischen Analyse für die Bindung A-B im Kobaltorthophosphat. Die Werte in fettgedruckter Schrift stammen aus der MM-Expt und in normaler Schrift aus der MM-DFT Verfeinerung. Die hier aufgeführten Fehler wurden über ein Kreuzvalidierungsverfahren^[45] bestimmt, wobei nur die Fehler aufgeführt sind, die sich auf die letzte hier angegebene Nachkommastelle beziehen. R : Bindungspfad; ρ_{BCP} ED am BCP; $\nabla^2\rho_{BCP}$: Laplacian am BCP; ε : Elliptizität der Bindung; G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP; V_{BCP} : potentielle Energiedichte BCP; H_{BCP} : Gesamtenergiedichte an BCP. Die mit einem X gekennzeichneten O-Atome werden durch einen Symmetriecode erzeugt. X1: $-1+x, +y, +z$; X2: $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; X3: $-x, 1-y, 1-z$; X4: $1-x, 1-y, 1-z$; X5: $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; X6: $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; X7: $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; X8: $1+x, +y, +z$. Abbildung 3-8 zeigt ein Strukturbild von Kobaltphosphat einschließlich dieser Sauerstoffatome.

A – B	$R_{(A-B)}$ [Å]	$R_{(A-BCP)}$ [Å]	$R_{(B-BCP)}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{BCP}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	V_{BCP} [EhÅ ⁻³]	G_{BCP} [EhÅ ⁻³]	G_{BCP}/ρ_{BCP} [Eh/e]	$ V_{BCP} $ / G_{BCP}	H_{BCP}/ρ_{BCP} [Eh/e]
Co ^[6o] O2	2.056	1.008	1.048	0.41	7.5	0.05	-0.53	0.53	1.30	1.00	0.00
	2.056	1.027	1.029	0.43	7.3	0.06(1)	-0.57	0.54	1.25	1.06	-0.07
Co ^[6o] O1_X1	2.144	1.046	1.097	0.33	5.7	0.03	-0.39	0.39	1.18	1.00	0.00
	2.144	1.066	1.078	0.36	5.7	0.07(1)	-0.42	0.41	1.14	1.02	-0.03
Co ^[6o] O3_X5	2.169	1.056	1.114	0.32	5.3	0.02	-0.36	0.37	1.14	0.97	0.00
	2.169	1.078	1.091	0.34	5.2	0.05(1)	-0.39	0.37	1.10	1.05	-0.03
Co ^[5by] O1	1.977	0.973	1.004	0.52	9.9	0.05	-0.78	0.74	1.41	1.05	-0.08
	1.977	0.985	0.992	0.53	9.6	0.03	-0.79	0.73	1.37	1.08	-0.11
Co ^[5by] O2_X8	2.222	1.094	1.128	0.30	4.4	0.05	-0.32	0.31	1.04	1.03	0.00
	2.222	1.112	1.110	0.30	4.3	0.07(2)	-0.32	0.31	1.03	1.03	-0.03
Co ^[5by] O3_X8	2.019	1.000	1.020	0.46	8.4	0.03	-0.64	0.62	1.33	1.03	-0.07
	2.019	1.009	1.010	0.47	8.2	0.04	-0.64	0.61	1.31	1.05	-0.06
Co ^[5by] O4_X6	1.989	0.981	1.008	0.51	9.6	0.04	-0.74	0.71	1.40	1.04	-0.06
	1.989	0.994	0.995	0.52	9.4	0.02	-0.75	0.70	1.36	1.07	-0.10
Co ^[5by] O4_X7	2.008	0.994	1.014	0.48	9.0	0.02	-0.68	0.66	1.37	1.03	-0.06
	2.008	1.003	1.005	0.49	8.8	0.01(1)	-0.69	0.65	1.33	1.06	-0.08
P1 O1	1.533	0.633	0.900	1.59	4.8(3)	0.03	-3.59	1.96	1.24	1.83	-1.02
	1.533	0.643	0.890	1.58	2.6(6)	0.01	-3.52	1.85	1.17	1.90	-1.05
P1 O2	1.532	0.633	0.899	1.61	5.0(6)	0.01	-3.66	2.01	1.25	1.82	-1.02
	1.532	0.642	0.890	1.61	2.9(8)	0.00	-3.62	1.91	1.19	1.90	-1.06
P1 O3	1.556	0.642	0.914	1.54	1.9(3)	0.02	-3.35	1.74	1.13	1.93	-1.05
	1.556	0.653	0.903	1.54	-0.1(6)	0.01	-3.29	1.64	1.07	2.01	-1.07
P1 O4	1.541	0.636	0.905	1.57	3.7(3)	0.01	-3.49	1.88	1.20	1.86	-1.03
	1.541	0.647	0.895	1.56	1.5(6)	0.01	-3.43	1.77	1.13	1.94	-1.06

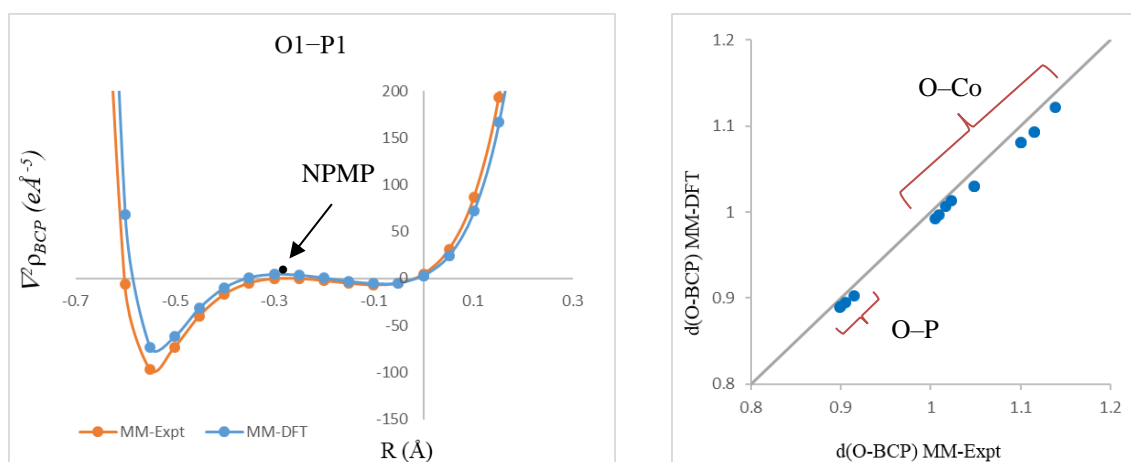


Abbildung 3-9. Links: Laplacian entlang des Bindungspfades O1–P1. Der BCP entspricht dem Wert bei $x = 0$. Der NPMP ((*non-polar midpoint*)) liegt bei $x \approx 0.3$. Rechts: Auftragung des $BP_{\text{O-BCP}}$ aus dem Experiment (MM-Expt) gegen des $BP_{\text{O-BCP}}$ aus der Theorie (MM-DFT).

Zudem wurde der Abstand der O-Atome zum BCP aller Bindungen aus dem Experiment (MM-Expt) und der Theorie (MM-DFT) miteinander verglichen, indem die jeweiligen $BP_{\text{O-BCP}}$ Abschnitte gegeneinander aufgetragen wurden (Abbildung 3-9 rechts). Dabei zeigt sich, dass die BCP im Experiment systematisch mehr zum elektropositiven Phosphoratom bzw. Kobaltatom verschoben sind und damit einen leicht höheren ionischen Charakter der Bindungen andeuten.

Der negative Wert von H_{BCP} in allen P–O-Bindungen im Phosphat mit einem relativ großen Betrag von ca. $1 E_{\text{h}}/e$ bedeutet, dass die akkumulierte Ladung am BCP stabilisiert wird. Dies wiederum spricht für einen signifikanten kovalenten Charakter der Bindung. Das Verhältnis $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ für die P–O-Bindungen liegt im Bereich von 1.82 bis 1.93 [1.90 bis 2.01]. Diese Werte und die negativen Werte für H_{BCP} zeigen, dass es sich hierbei um eine kovalente Bindung mit einer hohen Polarität handelt. Die Elliptizität beschreibt die Abweichung der Ladungsdichteverteilung von einer ideal zylindrischen Symmetrie entlang des Bindungspfades (Gl. 1-22). Für alle P–O-Bindungen wurden im Phosphat Werte bei nahezu null gefunden, sodass hiermit ein Doppelbindungscharakter ausgeschlossen werden kann.

Aufgrund der sp^3 -Hybridisierung werden am Sauerstoffatom vier tetraedrisch orientierte Ladungsdichtekonzentrationen (VSCCs) erwartet.^[171] Eines der VSCCs sollte sich auf der Bindung zum Phosphoratom befinden und die restlichen drei in der nichtbindenden Region. Diese entsprechen den drei freien Elektronenpaaren und stellen damit eine Verbindung zum klassischen Lewis-Modell und zur VSEPR-Theorie^[31] dar.

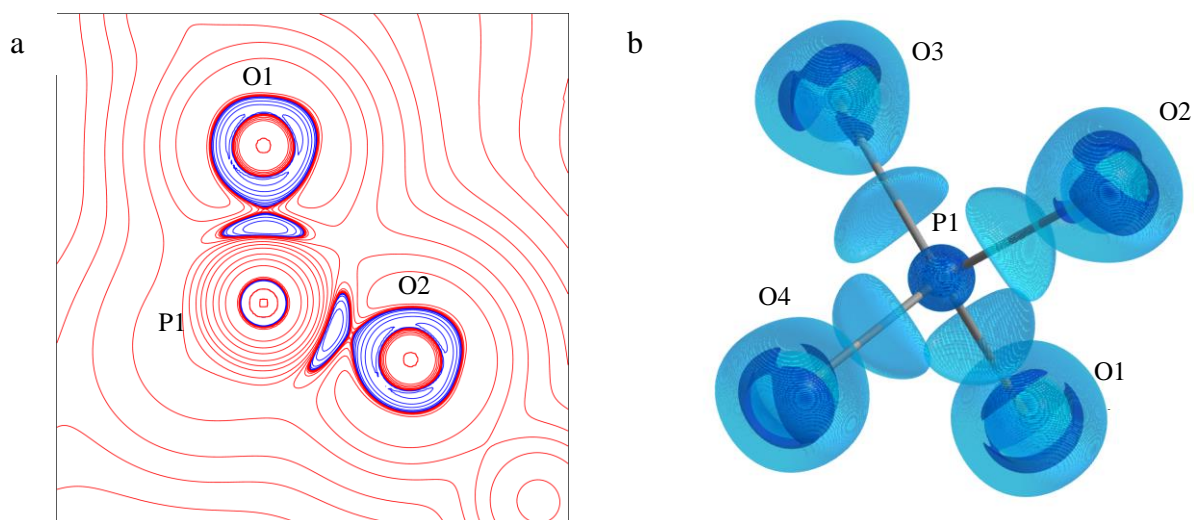


Abbildung 3-10. Berechneter Laplacian der experimentellen Elektronendichte für $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. a) Zweidimensionale Darstellung des Laplacian in der Atomebene O1, P1 und O2. Die positiven Werte sind in Rot und negative Werte in Blau angegeben. Die Konturen liegen bei $\pm \{0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.02, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 0.8, 2.0, 4.0, 8.0, 20, 40, 80, 200, 400, 800\} \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. b) Dreidimensionale Darstellung des Laplacian um das Phosphat-Anion. Die Isoflächen liegen bei $0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (hellblau) und $-90 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (dunkelblau).

In Abbildung 3-10 ist der Laplacian der experimentellen Elektronendichte für das Phosphat-Anion gezeigt. In der linken Abbildung ist ein Schnitt durch die Atome O1, P1 und O2 dargestellt und in dem rechten Bild ist eine dreidimensionale Darstellung des vollständigen Phosphats mit zwei Isoflächen bei 0 und $-90 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ gegeben. Aus diesen Abbildungen lassen sich die beiden auf der P–O-Bindung liegenden VSCCs, die zur Valenzschale des Phosphoratoms und Sauerstoffatoms gehören, deutlich erkennen. Die drei erwarteten nichtbindenden VSCCs am Sauerstoffatom, konnten jedoch nicht visualisiert werden. Aus der dreidimensionalen Darstellung wird deutlich, dass diese zu einem torusartigen Ring verschmelzen. Selbst bei Verfeinerung aller Multipolparameter gegen die theoretischen Strukturparameter war es nicht möglich, diese VSCCs aufzulösen. Aus diesem Grund und um eine Überanpassung des Multipolmodells an die Daten zu vermeiden, wurden nur Multipolparameter verfeinert, die der lokalen Spiegelsymmetrie entsprachen. Außerdem wurden in der Verfeinerung für alle Sauerstoffatome chemische *constraints* verwendet, weshalb in Abbildung 3-10 rechts die Gestalt der VSCCs bei allen vier Sauerstoffen gleich ist.

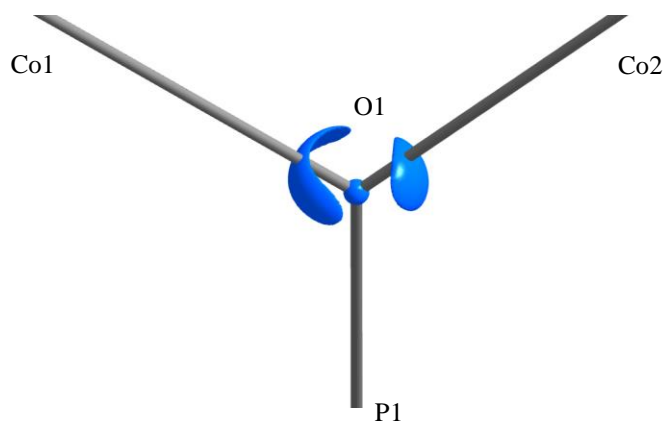


Abbildung 3-11. Berechneter Laplacian der experimentellen Elektronendichte am O1-Atom. Isofläche bei $-100 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$.

Jedes Sauerstoffatom hat in seiner Koordinationssphäre neben dem kovalent gebundenen Phosphoratom zwei Kobaltatome, die bei allen O-Atomen eine weitestgehend vergleichbare Orientierung aufweisen. Am Beispiel des O1-Atoms ist die Koordinationssphäre mit dem Laplacian bei der Isofläche von $-100 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ in Abbildung 3-11 gezeigt. Hinsichtlich einer elektrostatischen Wechselwirkung wäre es am günstigsten, wenn ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms direkt auf das positiv geladene Kobaltatom zeigen würde. Da die VSCCs am O-Atom jedoch aufgrund der sp^3 -Hybridisierung tetraedrisch angeordnet sind, kann nur eins der drei VSCC direkt auf ein Kobalt ausgerichtet sein. Das zweite Kobaltatom muss bei gegebener Kristallstruktur zwangsläufig auf die Lücke zwischen zwei VSCCs zeigen. Da auch der umgekehrte Fall vorliegen kann, muss sich das in einer gemittelten Ladungsdichteverteilung äußern, was eine Erklärung für die nicht auflösbaren VSCC's sein könnte. In der Ladungsdichteuntersuchung verschiedener Phosphanoxide von Dobado et al.^[171] konnten dagegen drei VSCCs gefunden werden. Weil diese jedoch auf der Grundlage eines gerechneten isolierten Moleküls durchgeführt wurden, gab es keine weiteren Wechselwirkungen des Sauerstoffatoms außer mit dem gebundenen Phosphoratom.

Im Vergleich zu den kovalenten P–O-Bindungen zeigen die Co–O-Bindungen am BCP mit Werten von ca. 0.30 bis 0.52 [0.30 – 0.53] $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ eine deutlich geringere Elektronendichte. Der Laplacian am BCP ist positiv und weist größere Beträge auf ($4 - 10$ [$4 - 10$] $\text{e}\text{\AA}^{-5}$) als auf den P–O-Bindungen. Gemeinsam mit der Gesamtenergiedichte H_{BCP} mit Werten um Null und dem Verhältnis $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ von ca. eins, kann die Co–O-Bindung als *closed-shell interaction* eingestuft werden.

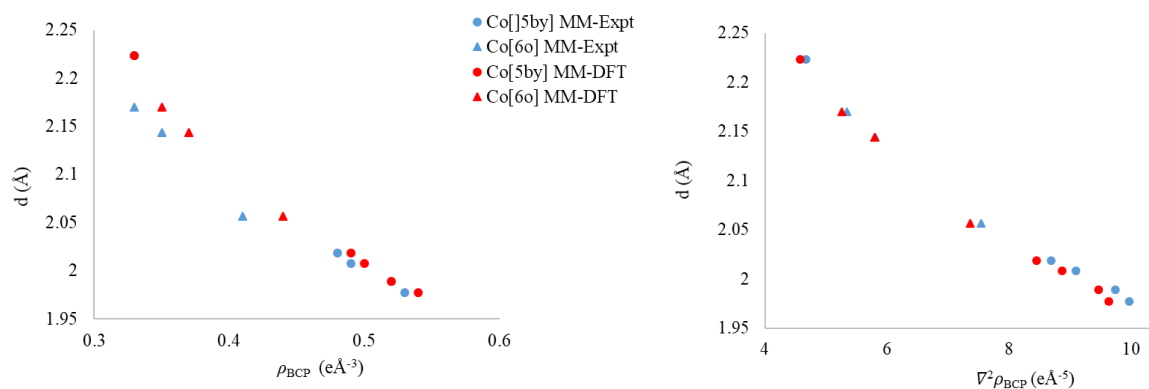


Abbildung 3-12. Abhängigkeit der Elektronendichte am BCP (links) und des Laplacian am BCP (rechts) von der Länge des Bindungspfades.

Die Korrelation der ρ_{BCP} -Werte mit dem Abstand wird in Abbildung 3-12 gezeigt. In dem betrachteten Bereich ist die Abhängigkeit nahezu linear. Die Werte für ρ_{BCP} aus MM-DFT sind für alle Co–O-Bindungen minimal höher, wobei die Unterschiede insbesondere für die Co^[6o]-O-Bindungen etwas größer sind. Der gefundene Trend spiegelt außerdem wieder, dass die Bindungsstärke mit der Abnahme der Koordinationszahl zunimmt. Der Wert für $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ steigt mit abnehmender Co–O-Bindungslänge. Die Abhängigkeit wurde auch schon früher in Hauptgruppenmetall-Sauerstoff-Wechselwirkungen und Nichtmetall-Sauerstoff-Wechselwirkungen beobachtet.^[34]

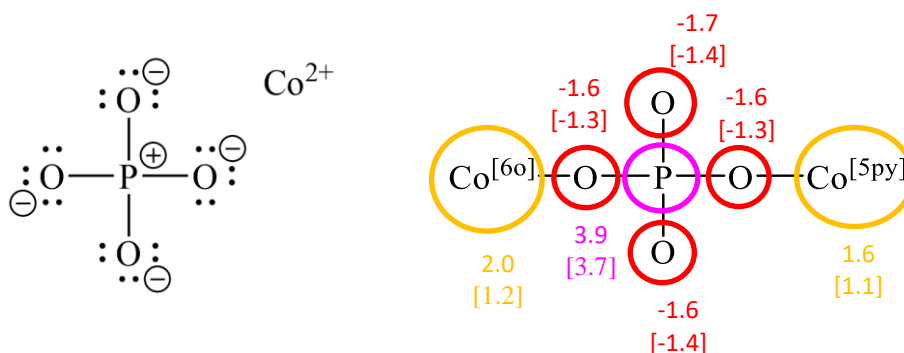


Abbildung 3-13. Links: Formalladungen aus der Lewis-Struktur. Rechts: Bader-Ladungen in der Einheit [e] aus topologischer Analyse. Die theoretischen Werte (MM-DFT) werden in eckigen Klammern angegeben.

Die Ladung eines topologischen Atoms (Bader-Ladung) kann in der Regel mit der Ladung aus der Lewis-Struktur nicht gleichgestellt werden. Trotzdem lassen sich mit Bader-Ladungen oft Polarisierungseffekte aufzeigen und interpretieren. In Abbildung 3-13 rechts sind die berechneten Bader-Ladungen aus der experimentellen (MM-Expt) und theoretischen (MM-DFT) Ladungsdichteverteilung dargestellt. Auffällig ist die ausgeprägte positive Ladung des

Phosphoratoms mit $3.9e$ [$3.7e$]. Die Sauerstoffatome weisen alle eine Ladung von ungefähr $-1.6e$ auf. Ähnliche Werte wurden auch für das Sulfatanion in K_2SO_4 gefunden und als Indikator für einen ausgeprägten ionischen Charakter der S–O-Bindung interpretiert.^[173] Die Gesamtladung des Phosphats summiert sich damit auf ungefähr $-2.6e$. Die theoretischen Werte fallen dabei etwas kleiner aus. Der größte Unterschied zwischen den experimentellen und theoretischen Werten liegt jedoch bei den Co-Atomen. Die aus dem Experiment erhaltenen Werte von $2.0e$ und $1.6e$ entsprechen ungefähr den erwarteten Werten aus der Lewis-Struktur. Die theoretischen Werte von $1.2e$ und $1.1e$ im Vergleich dazu sind deutlich geringer. Trotz der Unterschiede bleiben die beschriebenen Trends in der Theorie und Experiment gleich. Erwartungsgemäß ist die positive Ladung des sechsfachkoordinierten Co-Atoms höher als die des fünf-fachkoordinierten Atoms.

Die Unterschiede zwischen $Co^{[6o]}$ und $Co^{[5by]}$, abgesehen von der offensichtlich unterschiedlichen Koordinationszahl, äußern sich zudem in der Ladungsdichteverteilung um die Atome. Das erste Indiz dafür wurde in der Deformationsdichte beobachtet. Diese basiert auf der Differenz zwischen der Gesamtelektronendichte aus dem Multipolmodell und der sphärischen Referenzelektronendichte aus dem IAM (Kapitel 1.1.3.1). Die Deformationsdichte an den beiden Kobaltatomen ist in Abbildung 3-14a–b dargestellt, wobei die positive in Hellblau und die negative in Orange gezeigt wird.

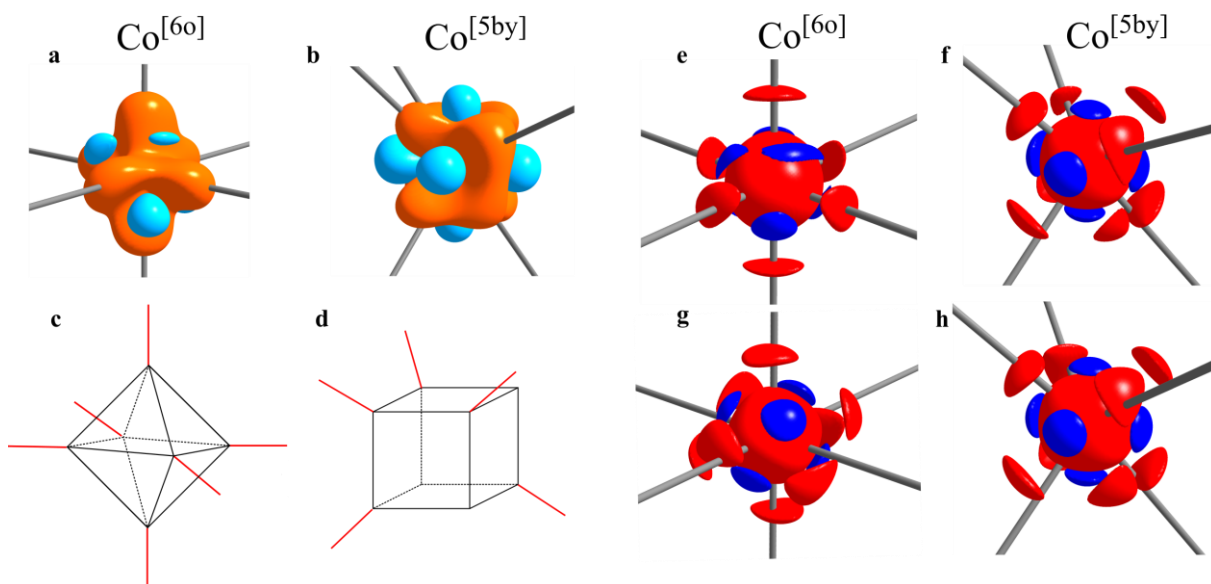


Abbildung 3-14. a) und b) Deformationsdichte mit den Isoflächen bei $\pm 0.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ mit negativen Werten in Hellblau und positiven Werten in Orange. c) und d) Schematische Darstellung der Koordinationstellen durch rote Linien. e) und f) Laplacian aus der experimentellen Dichte mit den Isoflächen bei $240 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (in Rot) and $-1250 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (in Dunkelblau). g) und h) Laplacian aus der theoretischen Elektronendichte mit den Isoflächen bei $260 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (in Rot) and $-1260 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (in Dunkelblau).^[157]

Interessanterweise stimmt die Anzahl der positiven Deformationsdichtepunkte (in Hellblau) trotz unterschiedlicher Anordnung in beiden Metallen überein, nicht aber die Anzahl der negativen Deformationsdichtepunkte (in Orange). Das sechsfachkoordinierte $\text{Co}^{[60]}$ -Atom zeigt nur sechs Minima, die jeweils auf ein negativ geladenes Sauerstoffatom gerichtet sind. Im Gegensatz dazu zeigt $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom acht Regionen der negativen Deformationsdichte, die wie acht Ecken eines Würfels angeordnet sind (Abbildung 3-14d). Fünf der Eckpunkte zeigen jeweils auf ein koordiniertes Sauerstoffatom und die verbleibenden drei Minima bleiben frei, was auf mögliche ungenutzte Koordinationsstellen schließen lässt. Die Hinweise auf den Unterschied zwischen den Co-Atomen in der Deformationsdichte finden sich im Laplacian wieder (Abbildung 3-14e–h). Jede dunkelblaue Fläche stellt ein VSCC dar. Die Minima der VSCCs in der Laplace-Funktion sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst. Die VSCCs am $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ sind mit den Minima von -1793 bis -1916 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ etwas stärker ausgeprägt als die am $\text{Co}^{[60]}$ mit -1367 bis -1737 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$, was an den leicht kürzeren $\text{Co}^{[5\text{by}]}\text{-O}$ Abständen liegen muss. Die roten Flächen in Abbildung 3-14e–h stellen die Bereiche der Ladungsverarmung dar. Die Übereinstimmung des Laplacian aus dem MM-Expt und der MM-DFT-Verfeinerung ist für das $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom ausgezeichnet (Abbildung 3-14f und h).

Tabelle 3-5. VSCCs der beiden Co-Atome. Aufgeführt sind die Minima des Laplacian $\nabla^2\rho$, die Elektronendichte an diesen Punkten und der Abstand zum Kern.

Atom	$\nabla^2\rho$ ($\text{e}\text{\AA}^{-5}$)	ρ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	$d_{\text{VSCC-Atom}}$ (\AA)
$\text{Co}^{[60]}$	-1367	29.24	0.3059
	-1424	29.62	0.3054
	-1737	30.96	0.3028
$\text{Co}^{[5\text{by}]}$	-1793	31.53	0.3016
	-1817	31.72	0.3014
	-1862	32.07	0.3011
	-1889	32.32	0.3009
	-1890	32.29	0.3009
	-1916	32.58	0.3008

Für das $\text{Co}^{[60]}$ -Atom sind dagegen Unterschiede, wie z.B. die Position und die Anzahl der ladungsverarmten Regionen (rote Flächen), offensichtlich. Das Bild aus MM-DFT zeigt acht rote Flächen, annähernd angeordnet zu einem Würfel (Abbildung 3-14g). Die sechs VSCCs befinden sich dabei ungefähr im Mittelpunkt dieser Flächen. Im MM-DFT liegen die ladungsverarmten Regionen jedoch nicht immer auf der Bindungsachse der Co–O-Bindungen, was hinsichtlich einer ionischen Wechselwirkung zu erwarten wäre. Im Gegensatz dazu werden aus der experimentellen Ladungsdichteverteilung nur sechs ladungsverarmte Stellen erhalten, die

dagegen oktaedrisch angeordnet sind und alle auf der jeweiligen Co–O-Bindungsachse liegen (Abbildung 3-14e).

Tabelle 3-6. *d*-Orbitalpopulation als prozentualer Anteil der Gesamt-*d*-Population.

Atom	Orbital	MM-Expt	MM-DFT	DFT
Co ^[5by]	d_{xz}	23.4	23.3	25.2
	d_{yz}	23.9	23.6	22.8
	d_{xy}	17.8	17.7	19.0
	$d_{x^2-y^2}$	19.1	19.2	17.2
	d_{z^2}	15.7	16.2	15.7
Co ^[6o]	d_{xz}	22.2	20.6	19.9
	d_{yz}	22.9	21.0	22.2
	d_{xy}	22.3	25.5	25.3
	$d_{x^2-y^2}$	16.5	16.3	16.2
	d_{z^2}	16.1	16.7	16.4

Die *d*-Orbitalpopulation von Übergangsmetallen kann aus der Population der Multipolparameter abgeleitet werden^[175] (Tabelle 3-6). Weil die Orientierung der Multipolparameter entscheidend ist, ist die Wahl eines geeigneten lokalen Koordinatensystems notwendig. Für eine hochsymmetrische Koordinationsgeometrie ist die Wahl des lokalen Koordinatensystems eindeutig, weil sie von der Ligandenfeldtheorie vorgegeben wird. Für eine verzerrte Koordinationsgeometrie, wie sie in Co^[5by] vorliegt, ist die Wahl hingegen schwieriger und wurde mittels DFT-Rechnungen abgeschätzt. Es wurde dabei die erste Koordinationssphäre einschließlich aller PO₄³⁻-Einheiten um die beiden Co-Atome für eine Single-point-Rechnung auf dem Niveau von B3Lyp/DZP verwendet. Mittels der erhaltenen Kohn-Sham-Orbitale, die eine typische *d*-Orbitalform aufwiesen, konnte das jeweilige Koordinatensystem festgelegt werden. Weitere Details zu dem Verfahren werden in der Publikation^[157] ausführlich beschrieben. Das gewählte lokale Koordinatensystem für die beiden Kobaltatome ist in Abbildung 3-15 gezeigt.

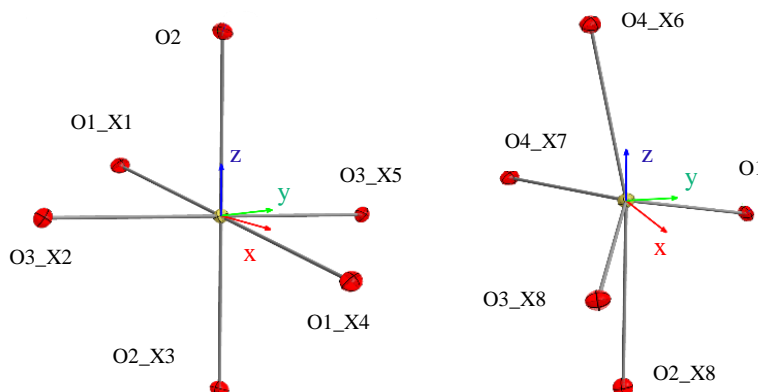


Abbildung 3-15. Lokales Koordinatensystem für die Atome Co^[6o] und Co^[5by].^[157]

Abgesehen von dem Multipolmodell wurde zudem auch die berechnete Zustandsdichte (*density of states*, DOS) von Kobaltphosphat genutzt, um die *d*-Orbitalpopulation zu berechnen.^[157] Die DOS wurde auf die einzelnen *d*-Orbitale projiziert und die Populationen wurden durch Integration des DOS bis zur Fermi-Niveau gefunden. Die sich daraus ergebenden *d*-Orbitalpopulationen sind ebenfalls in Tabelle 3-6 als Prozentsatz der gesamten *d*-Populationen für die jeweiligen Co-Atome angegeben. Die Tabelle zeigt eine insgesamt zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den verglichenen Methoden und bestätigt, dass der in der DFT-Rechnung gefundene *High-Spin*-Zustand für beide Co-Ionen auch im Experiment vorhanden ist.

Die relativen Populationen folgen dem, was man von der einfachen Kristallfeldtheorie erwartet: für den verzerrten trigonal-bipyramidalen Komplex $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ sind die Populationen von d_{xz} und d_{yz} (jeweils ~24%) größer als die von d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ (jeweils ~18%), die wiederum größer sind als die Population von d_{z^2} (~16%). Für das $\text{Co}^{[60]}$ -Atom, welches eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung aufweist, sind die Populationen von d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} (20-25% aus DFT-Rechnungen, ~22% aus den experimentellen Daten) größer als die von $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} (~16%). Obwohl für das $\text{Co}^{[60]}$ -Atom eine qualitative Übereinstimmung in den Orbitalpopulationen von d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} zwischen DFT, MM-DFT und MM-Expt besteht, wird deutlich, dass die Ergebnisse, die mit den beiden DFT-basierten Methoden gewonnen wurden, eine deutlich höhere Population für d_{xy} (25%) als für d_{xz} (20%) aufweisen, während im Experiment die Population dieser Orbitale nahezu gleich ist. Am $\text{Co}^{[60]}$ -Atom zeigt die $\pm z$ -Achse auf die beiden nächstgelegenen O-Atome, während die x- und y-Achsen auf weiter entfernte Liganden zeigen. (Abbildung 3-15). Da alle *d*-Orbitale im *High-Spin*-Zustand besetzt sind, sollten die Elektronen in den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen eine größere Abstoßung erfahren und damit eine geringere Population aufweisen als die Elektronen im d_{xy} -Orbital, was die DFT-Berechnungen widerspiegeln. Aus der experimentellen Multipolverfeinerung wird dies jedoch nicht ersichtlich. Da die drei d_{xz} -, d_{yz} -, und d_{xy} -Orbitale am $\text{Co}^{[60]}$ -Atom im *High-Spin*-Zustand nur von fünf Elektronen besetzt sind, kann es mehrere nahezu entartete Lösungen für die Schrödinger-Gleichung geben. Die vorliegenden DFT-Berechnungen sind auf eine von ihnen konvergiert. Trotz dieser Einschränkung für $\text{Co}^{[60]}$ ist die Übereinstimmung zwischen den DFT-Berechnungen und dem Experiment für $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ sehr gut.

Um reale Analoga der Elektronenbänder aus der periodischen DFT-Berechnung zu visualisieren, wurden zentriert auf den Co-Atomen maximal lokalisierte Wannier-Funktionen^[176] (MLWFs) berechnet. Die erhaltenen MLWFs konnten mit den *d*-Orbitalpopulationen sowie den Minima und Maxima in der Ladungsdichteverteilung am Co-Atom in Verbindung gebracht

werden. Da alle fünf *Spin-up*-Orbitale besetzt sind, bilden sie eine grob kugelförmige Elektronendichteverteilung. Die beiden *Spin-down*-Orbitale ergänzen die Elektronendichte in bestimmten Richtungen, wie aus einem Vergleich zwischen den *Spin-down*-MLWFs und den VSCCs ersichtlich wird.

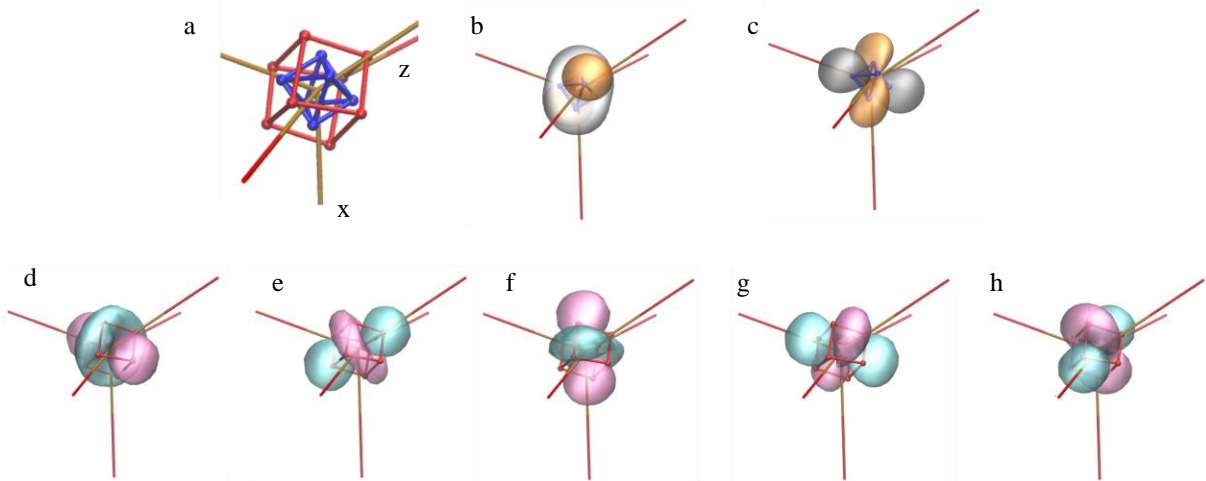


Abbildung 3-16. a) Positionen der VSCCs (blaue Punkte) und Ladungsverarmung (rote Punkte) um das fünfkoordinierte $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom aus MM-DFT. b-h) Maximal lokalisierte Wannier-Funktionen (Isofläche $\pm 0.2 \text{ \AA}^{-3}$) um $\text{Co}^{[5\text{by}]}$. Das gewählte lokale Koordinatensystem ist in a) angegeben. b) und c) zeigen *Spin-down*-Funktionen (orange und grau), zusammen mit den VSCCs (blaues Oktaeder), d-h repräsentieren *Spin-Up*-Funktionen (pink und türkis) sowie ladungsverarmte Regionen (Eckpunkte des roten Würfels).

Die Abbildung 3-16a zeigt die Bereiche der Ladungsverarmung (Eckpunkte des roten Würfels) und -konzentration (Eckpunkte des blauen Würfels) am $\text{Co}^{[5\text{by}]}$. Die Abbildung 3-16b–c zeigt die beiden *Spin-down* MLWFs, die in Richtung der VSCCs ausgerichtet sind. Die Abbildung 3-16d–h zeigt die fünf *Spin-up*-MLWFs, zentriert auf $\text{Co}^{[5\text{by}]}$. Interessanterweise besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Bereichen der Ladungsverarmung und der Ausrichtung der *Spin-up*-MLWFs. Insbesondere die beiden MLWFs in Abbildung 3-16d und e, deren Formen an atomare d_{z^2} -Orbitale erinnern, weisen einen Orbitallappen auf, der auf eine ladungsverarmte Stelle entlang einer der äquatorialen Co–O-Bindungen zeigt. Der andere Orbitallappen zeigt auf einen ladungsverarmten Punkt, der auf keiner Bindungsachse liegt. Das letztere könnte ein Hinweis auf eine Koordinationslücke im Kristall sein.

Die beiden Kristallflächen (011) und (110) weisen nahegelegene $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Ionen auf. Wie diese Flächen ausgewählt wurden, wird im nächsten Abschnitt beschrieben. In Abbildung 3-17 wird eine Seitenansicht dieser Kristallflächen gezeigt.

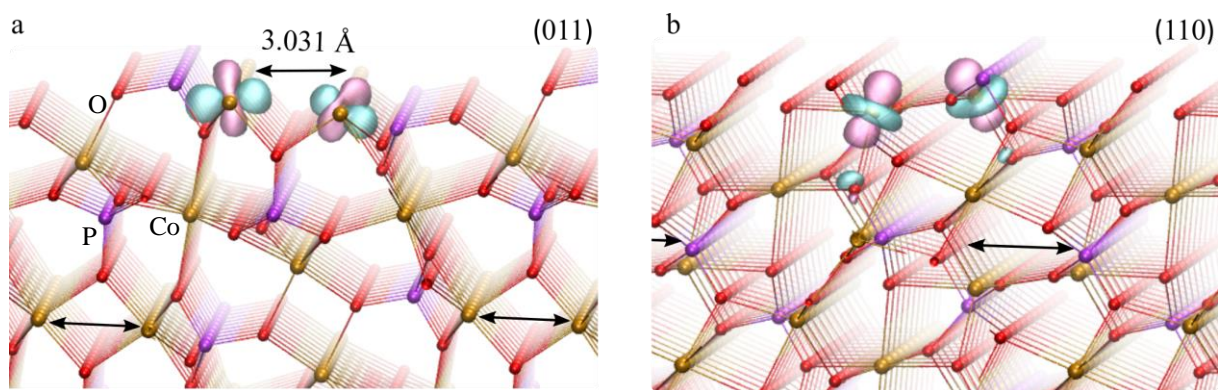


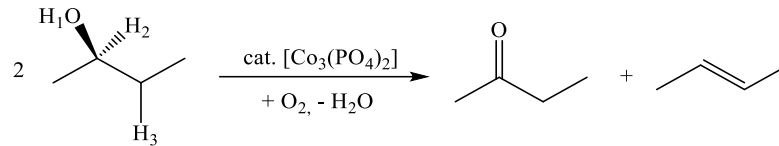
Abbildung 3-17. Seitenansichten (a) der Fläche (011) und (b) der (110) Fläche der Kristallstruktur von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Die Pfeile zeigen Co-Atompaare mit dem kürzesten Abstand von 3.032 \AA . Die Isoflächen ($\pm 0.08 \text{ \AA}^{-3}$) zeigen zwei der MLWFs aus Abbildung 6f für die (011)-Fläche und Abbildung 6d für die (110)-Fläche, deren nach oben gerichtete Orbitallappen auf ladungsverarmte Regionen am Co-Atom hinweisen.

Die Pfeile zeigen den kürzesten in der Kristallstruktur gefundenen Abstand zwischen zwei $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atomen von 3.031 \AA . Die MLWF aus Abbildung 3-16e ist auf jeweils zwei der $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Positionen überlagert dargestellt (Abbildung 3-17a). Die blauen Orbitallappen, die aus der Oberfläche (011) herausragen, zeigen in Richtung der ladungsverarmten Regionen. In gleicher Weise wurde dies für die Kristallebene (110) mit der MLWF aus Abbildung 3-16d dargestellt. Hierbei zeigen die pinken Orbitallappen auf ladungsverarmte Regionen am $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom. Mit Blick auf eine mögliche Kooperativität zweier benachbarter Co-Ionen z.B. zur Stabilisierung einer geringen Oxidationsstufe^[177] oder bei molekularen elektrischen Leitern^[178], kann man annehmen, dass diese Kristallflächen katalytisch aktiver sind als andere, die nicht diese Bedingungen aufweisen.

3.3.3 Überlegungen zur katalytischen Aktivität von Kobaltphosphat

Phosphate, die Kobalt und andere Übergangsmetalle enthalten, können bekanntermaßen organische Reaktionen katalysieren und stehen daher im Fokus der aktuellen Forschung. Die Oxidation von Styrol beispielsweise wurde mit einem Nickel/Kobaltphosphat-Katalysator realisiert.^[179] Die Reduktion von *p*-Nitrophenol zu *p*-Aminophenol kann wirksam durch kleine Nanomischkristalle von Kupfer/Kobalt-Molybdat und Chromphosphat katalysiert werden.^[180] Kobaltorthophosphat ist ein heterogener Katalysator, der die Reaktion der oxidativen Dehydrierung und Dehydratisierung von leichten Kohlenwasserstoffen katalysieren kann. Legrouiri et al.^[146,147] untersuchten den Calcium-Kobaltphosphatkatalysator hinsichtlich aktiver Zentren anhand der Dehydrierungsreaktion von Propan-2-ol. Die maximale katalytische Wirkung wurde bei einem Kobaltanteil von 0.32 gefunden, was zudem die maximale Löslichkeit von Kobalt in Calciumphosphat darstellt. Bei der Untersuchung wurde festgestellt, dass bei der Dehydrierung

saure und basische Zentren gemeinsam eine entscheidende Rolle bezüglich der Reaktivität spielen.



Schema 3-1. Katalytische Reaktion von Butan-2-ol mit Sauerstoff zu den Produkten Buten und Butanon.^[148]

Die Reaktivität für Ethan, Propan, Butan-2-ol und Propan-2-ol wurde von Aaddane et al.^[148] untersucht und ihre Erklärung auf den „Geometriefaktor“^[181] und den im Festkörper vorliegenden Abstand zwischen zwei Co^[5by] Atomen gestützt.

Bezogen auf die Reaktion von Butan-2-ol mit Sauerstoff zu Buten und Butanon (Schema 3-1) muss mindestens einer der beiden Reaktanten an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert und damit aktiviert werden. Wird das Butanol aufgrund seiner Größe über mehrere Atome an der Oberfläche adsorbiert, sollte das negativ polarisierte Sauerstoffatom über seine beiden freien Elektronenpaare an eine positiv polarisierte Region am Co-Atom koordinieren. Das positiv polarisierte Wasserstoffatom der Methylgruppe koordiniert an ein nahegelegenes Sauerstoffatom des Phosphats, welches ein basisches Zentrum darstellt. Wenn man davon ausgeht, dass nicht jede Feststoffoberfläche katalytisch wirksam ist, sondern nur bestimmte aktive Flächen oder Zentren^[182], die im Kristall vorhanden sind, könnten bestimmte plausible Annahmen getroffen werden, um aktive Zentren ausfindig zu machen. Da die Kristallstruktur von Kobaltphosphat zwei unterschiedlich koordinierte Metallzentren aufweist, stellt sich zunächst die Frage, ob beide Co-Atome gleich aktiv sind, und wenn nicht, was den Unterschied ausmacht.

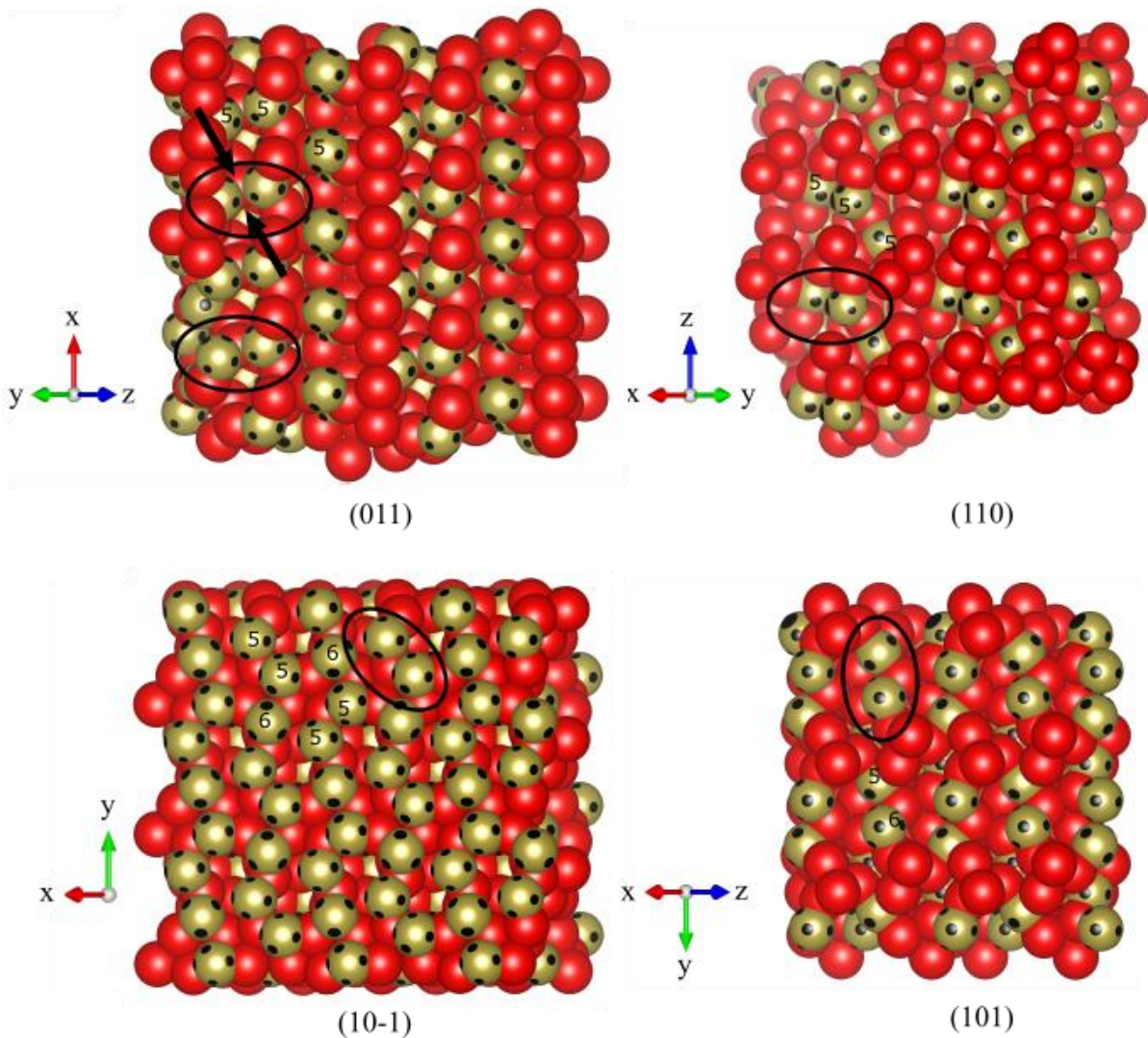


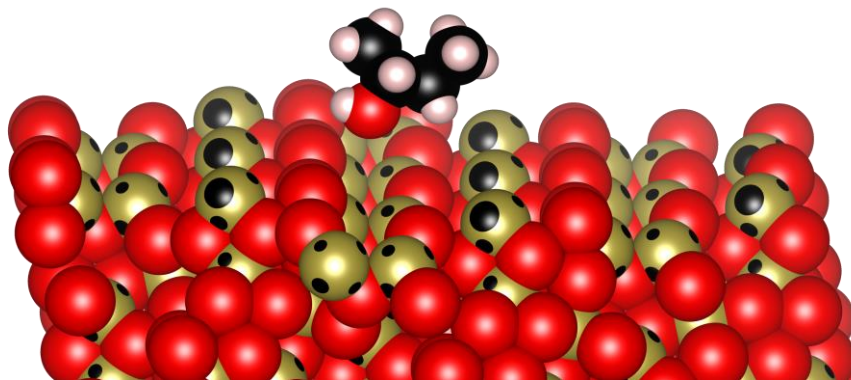
Abbildung 3-18. Kalottenmodell von vier Kristallebenen. Sauerstoffatome in Rot, Kobaltatome in Bronze, Phosphoratome nicht auf den Oberflächen exponiert. Die schwarzen Punkte entsprechen Positionen der ladungsverarmten Bereiche am Kobalt.^[157]

Bezogen auf die Koordinationszahl wird das koordinativ abgesättigte $\text{Co}^{[60]}$ -Atom höchstwahrscheinlich nicht sehr katalytisch aktiv sein, da es keine freien Koordinationsstellen zur Interaktion mit dem Substrat hat. Abbildung 3-14e und f zeigen deutlich, dass es bei $\text{Co}^{[60]}$ keine freien Koordinationsstellen gibt, während das $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom drei davon besitzt. Jedoch muss man bedenken, dass alle Co-Atome, die auf der Oberfläche freiliegen, unweigerlich freie Koordinationsstellen haben werden. Je nachdem wie exponiert sie auf der Oberfläche freigelegt sind, variiert auch die Anzahl der freien Koordinationsstellen, was die Wahrscheinlichkeit einer Chemisorption beeinflusst. Statistisch gesehen müssten die fünffachkoordinierten $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atome aber immer noch mehr freie Koordinationsstellen haben als die sechsfachkoordinierten auf der Oberfläche, weil diese bereits drei freie Koordinationsstellen im Festkörper haben. Darüber hinaus könnte die verzerrte Geometrie von $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ zusätzlich für die Katalyseaktivität förderlich

sein.^[183] Bei der Aktivierung von C–C-Bindungen zum Beispiel durch Rhodium- und Nickel-Katalysatoren ist belegt, dass es sich um strukturempfindliche Reaktionen handelt, die auf koordinativ ungesättigten Atompaaaren der *d*-Metalle auf Ecken oder Kanten kleinster Kristallite ablaufen.^[150] Im Sinne von homometallischer Kooperativität werden daher kurze Abstände zwischen den Metallzentren benötigt.

In der Kristallstruktur von Kobaltphosphat gibt es solche kurzen Abstände zwischen zwei fünffach-koordinierten Co-Ionen (3.032 Å) und zwischen einem fünffach- und einem sechsfachkoordiniertem Co-Ion (3.145 Å), deren Polyeder jeweils über eine Kante miteinander verknüpft sind (Abbildung 3-7b). Nach der Bravais, Friedel, Donnay und Harker –Theorie^[184], lässt sich die Kristallmorphologie abschätzen. In Abbildung 3-18 die die vier wahrscheinlichsten Kristallflächen mit niedrigem hkl-Index aufgeführt. Die Oberflächen sind so gewählt, dass im Phosphat keine kovalenten Bindungen gebrochen und die Kobaltatome auf der Oberfläche exponiert sind. Die Positionen der ladungsverarmten Bereiche am Kobalt, die den positiven Werten im Laplacian entsprechen, werden als schwarze Punkte auf den Atomkugeln im Karlottenmodell dargestellt (Abbildung 3-18). Auf der Oberfläche der Netzebene (011) sind nur Co^[5by]- und O-Atome sichtbar. Hierbei sind die fünffachkoordinierten Co-Atome entweder isoliert oder paarweise mit einem kurzen interatomaren Abstand von 3.032 Å exponiert, wobei jeweils drei bzw. vier freie Koordinationsstellen freiliegen. Die Co-Atompaare an den Kanten haben bis zu sechs freie Koordinationsstellen pro Co-Atom. Sie sind perfekt angeordnet, um als Adsorptionszentren für die beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms des Butanols zu dienen. Betrachtet man die andern Netzebenen unter ähnlichen Gesichtspunkten, zeigt Netzebene (110) ähnliche Eigenschaften wie (011). Hierbei sind jedoch alle Co-Atome etwas mehr in die Oberfläche eingebettet, sodass diese weniger freie Koordinationsstellen aufweisen und deshalb für Substrate schwieriger zu erreichen sind. Auf der Oberfläche von (10-1) werden ausschließlich fünffach- und sechsfachkoordinierte Co-Atome sichtbar. Aufgrund der rein positiven Ladung auf dieser Fläche ist die Adsorption eines Moleküls mit elektropositiven und -negativen Bereichen vermutlich erschwert. Am Beispiel von Butanol könnte das leicht positive β -Wasserstoffatom H₃ (Schema 3-1) an keinem Phosphat-Sauerstoff adsorbiert und aktiviert werden. Die Netzebene (101) weist ebenfalls Co-Atompaare mit kurzen Metall-Metall-Abständen auf, wobei diese zwischen einem fünf- und sechsfachkoordinierte Co-Atom stattfindet. Diese Oberfläche scheint ebenso als eine katalytisch aktive Fläche in Frage zu kommen.

3.4 Schlussfolgerung



In diesem Kapitel wurde eine umfassende Charakterisierung von Kobaltphosphat mittels topologischer Analyse der experimentellen und theoretischen Elektronendichteverteilung vorgenommen. Die P–O-Bindungen des Phosphats wurden als polare Einfachbindungen klassifiziert, bei der der BCP deutlich zum Phosphoratom verschoben ist. Die Co–O-Bindungen können als ionische Bindungen beschrieben werden. Die berechneten MLWFs haben einen eindeutigen Bezug zur *d*-Orbitalbesetzung, sowie zur Position ladungsverarmter Regionen am Kobaltatom. Im Festkörper weisen die beiden unabhängigen Kobaltatome eine unterschiedliche Anzahl von Ladungskonzentrationen und ladungsverarmten Regionen auf. Das $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom hat neben den ladungsverarmten Regionen, die auf der Bindungsachse zum koordinierten Sauerstoffatom liegen, drei zusätzliche freie Koordinationsstellen. Dies legt nahe, dass ein nukleophiler Angriff auf das $\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Atom viel wahrscheinlicher ist als auf das $\text{Co}^{[6\text{o}]}$ -Atom. Diese ladungsverarmten Regionen, die mit den unbesetzten oder teilweise besetzten *d*-Orbitalen übereinstimmen, wurden zusammen mit verschiedenen Kristalloberflächen betrachtet. Es hat sich gezeigt, dass die Netzebene (011) in Hinsicht auf $\text{Co}^{[5\text{by}]}\dots\text{Co}^{[5\text{by}]}$ -Kooperativität, am besten für die katalytische oxidative Dehydrierung oder Dehydratisierung geeignet ist. Zudem stehen für die Chemisorption von kleinen Alkoholen genügend saure und basische Zentren zur Verfügung.

Die Untersuchungen zeigen, dass die aufeinander abgestimmten Experimente zur experimentellen und theoretischen Ladungsdichteverteilung ein wertvolles Werkzeug darstellen, um grundsätzlich katalytische Reaktivität vorhersagen zu können. Mit dieser Methode lässt sich natürlich nicht beweisen, dass die gefundene Kristallfläche am reaktivsten ist, trotzdem können die gemachten Überlegungen zum Anlass weiterführender Experimente genommen werden.

4 Die Natur der chemischen Bindung in Trichlor-Monoanionen

Es haben schon viele Untersuchungen an Polyhalogeniden auf Grundlage theoretischer Rechnungen stattgefunden, dennoch gibt es bisher noch keine Ladungsdichteuntersuchungen auf Grundlage von experimentellen Daten. Eine experimentelle Untersuchung kann in der Regel vor allem im Festkörper eine bessere Abbildung der Wirklichkeit liefern und bestehende Restzweifel an einer theoretischen Beschreibung ausräumen. Insbesondere Trihalogen-Monoanionen sind von großem Interesse, da sie aufgrund ihrer Symmetrie zwei gleich lange Hal-Hal-Bindungen aufweisen sollten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochaufgelöste Röntgendaten von drei Trichlor-Anionen unterschiedlicher Geometrie gesammelt und die experimentell abgeleitete Elektronendichteverteilung mit Hilfe der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM)^[7] analysiert. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um (2-Chlorethyl)trimethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}][\text{Cl}_3]$ (**1**), Tetramethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_4][\text{Cl}_3]$ (**2**) und Tripropylammoniumtrichlorid $[\text{N}^+\text{Pr}_3][\text{Cl}_3]$ (**3**) in welchem das Trichlor-Monoanion symmetrisch ist. Abgesehen von Matrix-Isolationsstudien^[185] wurde bisher nur von asymmetrischen Trichlor-Anionen berichtet. Die Ergebnisse wurden mit theoretischen Daten, die mit periodischen quantenchemischen Rechnungen erhalten wurden, verglichen. Abgesehen von der Charakterisierung der Bindung wurden Unterschiede in der Kristallpackung untersucht und Rückschlüsse auf die jeweils vorliegende Geometrie der Trichlor-Anionen gezogen. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel sind veröffentlicht in:

Helena Keil, Karsten Sonnenberg, Carsten Müller, Regine Herbst-Irmer, Helmut Beckers, Sebastian Riedel, Dietmar Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2569–2573; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2600–2604.

4.1 Kenntnisstand und historischer Überblick

Polyhalogene beschäftigen die Wissenschaft schon seit dem die ersten Verbindungen dieser Verbindungsklasse vor ca. 200 Jahren^[186] synthetisch hergestellt wurden. Es ist nicht nur die ungewöhnliche Bindungssituation, die Wissenschaftler damals und auch heute noch fasziniert, sondern auch die vielfältige Chemie, die damit betrieben werden kann.^[187]

Im Folgenden sollen einige Beispiele für technische Anwendungen von Polyhalogen-Anionen erwähnt werden. Eindimensionale oder genauer quasi-eindimensionale leitende Festkörper mit stark anisotropen elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften sind schon seit

mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung.^[188] Man spricht von quasi-eindimensionalen Leitern, weil der Strom in solchen Festkörpern zwar vorwiegend in einer Hauptrichtung geleitet wird, aber in den beiden anderen nicht exakt null ist. Polyhalogenide spielen in diesem Forschungsfeld eine wichtige Rolle, da sie oft als Gegenionen in organischen^[189] und koordinativen Verbindungen^[190], die mit ihren quasi metallischen Eigenschaften als Hochleiter oder Superleiter in Frage kommen, auftreten. Durch ihre Struktur sind sie dazu geeignet, in eindimensionale Käfigen eingebaut zu werden. Durch das teilweise Oxidieren des Metalls können gemischte Valenzen erzeugt werden. Das Dotieren von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann die Leitfähigkeit dieses Materials deutlich verbessern.^[191] Außerdem wird der Einfluss von Polyhalogen-Anionen auf die Eigenschaften superleitender Transistoren, in denen sie ebenfalls in die Kristallstruktur der jeweiligen Verbindungen eingebaut werden, untersucht.^[192]

Polyhalogene sind als neutrale und ionische Teilchen bekannt. Zu kationischen Polyhalogenen gibt es in der Literatur bis jetzt nur wenige Beispiele.^[193] Die allgemeine Formel $[X_m(YZ)_n]^{m-}$ beschreibt anionische Polyhalogene, auch Polyhalogenide, wobei X, Y und Z entweder identische oder verschiedene Halogenatome sein können. Im letzteren Fall spricht man von (Poly)interhalogenen. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Trihalogen-Anion. Langkettige Polyhalogene werden in der Regel als eine Wechselwirkung zwischen $[X_3]^-$, X_2 und $[X]^-$ Einheiten beschrieben.^[194–196]

Es gab lange einen Diskurs darüber, wie die vorliegende Bindungssituation am besten beschrieben und verstanden werden soll. Van Arkel und de Boer (1928)^[197] und später Havinga (1957)^[198] waren der Auffassung, dass es sich im Trihalogen-Monoanion um eine elektrostatische Wechselwirkung handelt, wie sie sich zwischen einem Ion und einem induzierten Dipol ausbildet. Die lineare Geometrie der im Festkörper vorliegenden Anionen konnte damit jedoch nicht erklärt werden. Pauling (1940)^[199] und Kimball (1940)^[200] beschrieben die Bindungssituation mit der Valenzbindungstheorie und gingen davon aus, dass die I–I-Bindung im $[I_3]^-$ kovalent war. Sie behaupteten, dass durch die Hybridisierung des zentralen Atoms höherliegende Orbitale (5d) an der Ausbildung der Bindung beteiligt werden, sodass das Oktett überschritten werden darf. Pimentel (1951)^[201] bezweifelte diese Erklärung jedoch, und führte als Beispiel die Energiedifferenz zwischen den Spektrallinien bei den Halogenatomen auf. Hierbei kämen für das Bromatom bei einer Hybridisierung die 5s- oder 4d-Orbitale in Frage. Die Energiedifferenz vom 4s-Orbital zum 5s- bzw. 4d-Niveau ist jedoch wesentlich größer als die Energie, die bei der Bildung eines Brommoleküls frei wird. Auch Hach und Rundle^[202] (1951) bezweifelten unabhängig von Pimentel die Beteiligung von der d-Orbitale für die homonuklearen anionischen Polyhalogene. Für die Polyinterhalogene wie zum Beispiel das $[ICl_2]^-$ wurde jedoch

weiterhin die Beteiligung der d -Orbitale angenommen. Das von Rundle^[202] und Pimentel^[201] nach einem einfachen Molekülorbitalmodell (MO) entwickelte Bindungsschema einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung, die nicht nur für Trihalogen-Anionen, sondern auch für die isostrukturellen und isoelektronischen dreiatomigen Edelgashalogenide gültig ist, wird bis heute als richtig anerkannt.

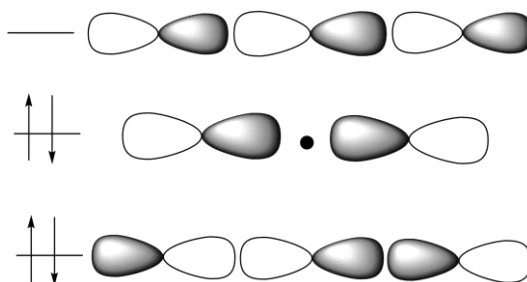


Abbildung 4-1. Molekülorbitalschema für die Bindung von $[X_3]^-$.

In diesem einfachen MO-Modell sind die an der 3Z-4E-Bindung beteiligten atomaren Orbitale, auf die drei axialen p_σ -Orbitale beschränkt. Damit ergibt sich ein bindendes und ein nichtbindendes, besetztes Molekülorbital. Die negative Ladung verteilt sich gleichmäßig auf die beiden äußeren Atome. Das mittlere Atom ist dabei je nach Element ungeladen oder leicht positiv geladen. Detailliertere Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurden 1997 von Goldberg und Hoffman^[203] durchgeführt. Sie diskutierten die Unterschiede für die Trihalogene, Triinterhalogene und das Wasserstoffbihalogen und zeigten, dass alle Verbindungen entweder mit dem Rundle-Pimentel-Modell oder als eine Donor-Akzeptor-Bindung angemessen beschrieben werden können. Zudem zeigte die durchgeführte *energy decomposition analysis* (EDA), dass der elektrostatische Term den größten Anteil an der Bindungsenergie hat, aber die Linearität der Bindung durch den Orbitalenergieterm bestimmt wird.

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich vor allem mit der strukturellen Vielfalt der Polyhalogene^[194–196] und den Unterschieden der im Festkörper vorliegenden Geometrien der Trihalogene und Triinterhalogene zur linearen Gasphasenstruktur.^[204–206] Im Rahmen der Valenzbindungs- und Ladungsverschiebungsmethoden (*charge-displacement analysis*)^[207] konnten die Bindungssituation und die Unterschiede in Abhängigkeit der Geometrie angemessen beschrieben werden. Dabei zeigte sich, dass beim Annähern eines Halogenmoleküls an ein Halogenid der Übergang vom kovalenten zum vorwiegend elektrostatischen Charakter der Bindung fließend verläuft. Der Ladungstransfer vom Halogenid zum Halogenmolekül zeigt für alle Trihalogen-Anionen einen ähnlichen Trend.^[205]

Shaik und Mitarbeiter^[208] haben vor kurzem eine neue Valenzbindung, die sich in die bisher bekannten Familien kovalenter und ionischer Bindungen einreicht, vorgeschlagen. Die sogenannte *Charge-Shift*-Bindung (CSB) soll Wechselwirkungen, die bisher als dative oder koordinative und hypervalente Bindungen, wie die 3Z-4E-Bindung der Trihalogen-Anionen, bezeichnet wurden, umfassen. CS-Bindungen weisen im Rahmen der Valenzbindungstheorie einen dominierenden Anteil an Resonanzenergie auf, welche auf das Mischen einer kovalenten und ionischen Grenzstruktur zurückzuführen ist. Pendas^[209] dagegen betont, dass alle neuen Konzepte grundsätzlich methodenunabhängig sein sollten und sieht die CS-Bindung daher kritisch. Seine Untersuchungen der Elektronendichte im Rahmen der topologischen Analyse zeigen, dass die CS-Bindung nicht deutlich genug von den bisher genutzten Konzepten unterschieden werden kann.

4.2 Datensammlung, Datenprozessierung und Verfeinerung

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Schritte und die dabei aufgetretenen Probleme von der Datensammlung bis zur finalen Verfeinerung der Trichlor-Anion Verbindungen erläutert.

Die Synthese und Kristallisation der Verbindungen **1-3** (Abbildung 4-9) wurden von K. Sonnenberg aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. S. Hasenstab-Riedel, FU Berlin, durchgeführt.^[210] Da die Kristalle luft- und temperaturempfindlich waren, fand die Kristallauswahl nach Entnahme aus dem Schlenk Kolben unter der Zuhilfenahme der X-Temp2^[47] statt. Die Datensammlung des symmetrischen Trichloridsalzes, $[\text{N}^{\text{r}}\text{Pr}_4][\text{Cl}_3]$ **3**, erfolgte 2018 auf einem Bruker SRA TXS Diffraktometer mit einem D8-Dreikreis-Goniometersystem. Als Röntgenquelle diente die TURBO X-RAY SOURCE (TXS), eine Molybdän-Drehanode. Während der etwa zwei Wochen langen Messung wurde eine Auflösung von 0.45 Å erreicht. Da jedoch die Redundanz bei den Hochwinkeldaten und auch die Übereinstimmung äquivalenter Reflexe den Qualitätskriterien nicht genügte, wurde die Auflösung im Laufe der Datenprozessierung auf 0.47 Å ($\sin(\theta)/\lambda = 1.066 \text{ \AA}^{-1}$) herabgesetzt, sodass der R_{int} anschließend in der äußersten Auflösungsschale (0.48 – 0.47 Å) 27 % betrug. Die lange Messzeit lässt sich zum einen mit der, im Vergleich zu den anderen Verbindungen, niedrigeren Raumgruppensymmetrie und zum anderen mit langen Belichtungszeiten von bis zu 180 Sekunden pro Beugungsbild bei den Hochwinkeldaten erklären. Die beiden asymmetrischen Trichloride, $[\text{NMe}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}][\text{Cl}_3]$ **1** und $[\text{NMe}_4][\text{Cl}_3]$ **2**, wurden etwa ein Jahr später auf einem Bruker AXS Smart APEX II Diffraktometer mit einem D8-Dreikreis-Goniometersystems gesammelt. Als Röntgenquelle diente bei diesen Messungen Incoatec Microfocus X-ray source (I μ S 2.0) mit einer Incoatec QUAZAR-Spiegeloptik. In beiden Geräten wurde ein Bruker APEX II CCD-Detektor zum Detektieren der gebeugten Strahlung verwendet.

Aufgrund von technischen Problemen an der Stickstoffkühlung wurden die Messungen dieser beiden Verbindungen vorzeitig abgebrochen und dauerten daher nur zwei bzw. vier Tage. Weil sich die Kristalle bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit zersetzten, konnten die Messungen nach Ausfall der Kühlung nicht wieder aufgenommen werden (Abbildung 4-2).

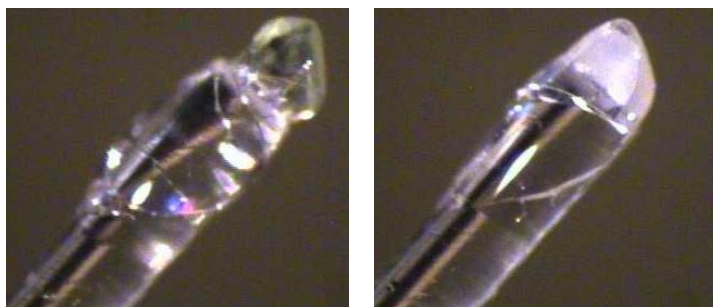


Abbildung 4-2. Auf einem Glasfaden montierte Kristall der Verbindung **2**, während der Messung (links) und nach Ausfall der Kühlung (rechts).

Trotz des Ausfalls war die bis dahin aufgenommene Datenmenge in Hinsicht auf die erzielte Auflösung und Datenqualität ausreichend, um eine Multipolverfeinerung durchzuführen. Bei Verbindung **1** konnte eine Auflösung von 0.44 \AA ($\sin(\theta)/\lambda = 1.137 \text{ \AA}^{-1}$) und bei Verbindung **2** von 0.45 ($\sin(\theta)/\lambda = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$) erreicht werden.

Tabelle 4-1. Ausgewählte kristallographische Daten für die Verbindungen **1-3** bei 100 K.

Verbindung	1	2	3
Formel	[NMe ₃ C ₂ H ₄ Cl][Cl ₃]	[NMe ₄][Cl ₃]	[N ⁿ Pr ₄][Cl ₃]
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorombisch <i>Pnma</i>	orthorombisch <i>Pnma</i>	monoklin <i>P2/n</i>
a (Å)	14.100(3)	10.412(2)	8.511(2)
b (Å)	7.128(2)	7.681(2)	7.253(2)
c (Å)	10.106(2)	11.432(3)	12.970(3)
β (°)	90	90	92.33(2)
Kristallgröße (mm)	0.303 x 0.247 x 0.226	0.308 x 0.246 x 0.198	0.150 x 0.250 x 0.290
Volumen (Å ³)	1015.7(4)	914.3(4)	800.0(3)
Z	4	4	2
Dichte (Mg/m ³)	1.497	1.311	1.215
μ (mm ⁻¹)	1.102	0.922	0.552
<i>F</i> (000)	472	376	316
($\sin(\theta)/\lambda$) _{min} , ($\sin(\theta)/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0.061, 1.137	0.065, 1.111	0.069, 1.066
Gesammelte Ref., unabhängige Ref.	67348, 6534	109717, 5489	179675, 8103
<i>R</i> _{int}	0.0253	0.0237	0.0446
IAM-Verfeinerung			
Daten / restraints / Parameter	6534 / 0 / 59	5489 / 0 / 47	8103 / 0 / 76
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0191, w <i>R</i> 2 = 0.0542	<i>R</i> 1 = 0.0216 w <i>R</i> 2 = 0.0657	<i>R</i> 1 = 0.0275 w <i>R</i> 2 = 0.0759
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0223, w <i>R</i> 2 = 0.0561	<i>R</i> 1 = 0.0252 w <i>R</i> 2 = 0.0692	<i>R</i> 1 = 0.0377 w <i>R</i> 2 = 0.0830
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.819, -0.976	0.673, -0.727	0.653, -0.192
MM-Verfeinerung			
Daten / Parameter	6337/ 146	5233/ 132	7464/ 145
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> ²)	0.0139	0.0141	0.0200
<i>Goof</i>	1.451	1.907	2.0350
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.182, -0.216	0.432, -0.193	0.358, -0.244

Die Integration aller Daten und Verfeinerung der Zellparameter erfolgte mit der jeweils aktuellsten SAINT^[48] Version. Beugungsbilder, die Eisinge oder andere experimentelle Fehler wie z.B. viele überbelichtete Reflexe aufwiesen, wurden stufenweise aussortiert. Die Absorptionskorrektur, Skalierung und Mittelung der Daten erfolgte mit der jeweils aktuellsten SADABS^[49,50] Version. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

4.2.1 Integration mit fester Boxgröße

Da sich nach einer ersten schnellen Multipolverfeinerung besonders in der Struktur von **2** und **3** viel unbeschriebene Elektronendichte abzeichnete, wurde als erstes versucht die Integration zu optimieren. Dazu wurden für alle Datensätze feste Integrationsboxen getestet. Für die Verbindung **2** und **3** konnte dadurch eine deutliche Verbesserung für das Modell erzielt werden. Für den Datensatz der Verbindung **1**, wie im Folgendem gezeigt wird, wurde keine Verbesserung mit fester Boxgröße erzielt, sodass die Standardeinstellungen, also die verfeinerte Integration, beibehalten wurde. Die Wahl der passenden Integrationsbox war ein langwieriger Prozess, weil es keine eindeutigen früh erkennbaren Indikatoren dafür gibt, ob die gewählten Einstellungen zu einer besseren Verfeinerung führen. Außerdem verhalten sich die betrachteten Gütekriterien nicht selten gegenläufig, was die Entscheidung für eine bestimmte Integration nicht leicht macht. Um die optimale Boxgröße zu finden, werden die Kantenlängen der zunächst verfeinerten Box so lange schrittweise verkleinert, bis die betrachteten Gütekriterien die besten Werte erreichen. In den Tabellen 4-2, 4-3 und 4-4 sind ausgewählte Integrationsboxen mit den daraus folgenden Verfeinerungen der drei Datensätze aufgeführt. In der Regel ist der *mean weight*, ein gemittelter Gewichtungsfaktor für die Reflexintensitäten (SADABS^[49,50]) ein erster Indikator für eine erfolgreiche Integration. Je höher der *mean weight* ist, wobei er höchstens eins werden kann, desto weniger Reflexe werden aufgrund von Abweichung vom Mittelwert heruntergewichtet. Bei allen drei Datensätzen zeigt sich, dass der *mean weight* beim Fixieren der Integrationsbox steigt und somit auf eine bessere Integration hindeutet. Jedoch stellt sich für Datensatz **1** im weiteren Verlauf heraus, dass die Multipolmodelle mit festgehaltener Integrationsbox schlechter ausfallen, in Hinsicht auf *R*-Wert und Differenzelektronendichte (Integrationen 1-3 in Tabelle 4-4).

Tabelle 4-2. Integrationen von 1-7 mit den entsprechenden Integrationsboxen für die Verbindung **3**. R -Wert, Differenzelektronendichte und e_{gross} beziehen sich auf ein vorläufiges Multipolmodell. Endgültige Integration ist grün unterlegt.

Integration	X Y Z	Mean weight	R_{merge}	Inf-1.97	$R(F^2)$	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	e_{gross}
1	verfeinert	0.8995	2.84	2.16	-0.366	0.354	12.3
2	1.0 1.0 0.5	0.9002	2.85	2.04	-0.355	0.338	11.9
3	0.9 0.9 0.6	0.8977	2.89	2.03	-0.348	0.342	11.7
4	0.9 0.9 0.4	0.9008	2.84	2.04	-0.338	0.336	11.6
5	0.8 0.8 0.4	0.901	2.87	2.02	-0.33	0.329	11.4
6	0.7 0.7 0.4	0.9007	2.89	1.99	-0.309	0.332	11.2
7	0.7 0.7 0.3	0.9008	2.87	2	-0.323	0.312	11.2

Zusätzlich wurde der R_{merge} der innersten Auflösungsschale, der $R(F^2)$, die Differenzelektronenmaxima und -minima und der e_{gross} , bewertet, wobei alle Größen möglichst klein werden sollten. Nachdem unterschiedliche Integrationsboxen getestet wurden, konnte ein Größenbereich der Boxen identifiziert werden, bei dem sich die Ergebnisse in Hinsicht auf die betrachteten Werte nicht mehr signifikant voneinander unterscheiden (Integration 5-7). Aus diesem Bereich wurde für Verbindung **3** die Integration 6 ausgewählt (Tabelle 4-2).

Für den Datensatz **2** (Tabelle 4-3) wurde Integration 4 gewählt, da hier alle betrachteten Gütekriterien eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur Integration mit verfeinerter Box (Integration 1) zeigen.

Tabelle 4-3. Integrationen von 1-5 mit den entsprechenden Integrationsboxen für die Verbindung **2**. R -Wert, Differenzelektronendichte und e_{gross} beziehen sich auf ein vorläufiges Multipolmodell. Endgültige Integration ist grün unterlegt.

Integration	X Y X	mean wt	R_{merge}	Inf-1.9	$R(F^2)$	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	e_{gross}
1	verfeinert	0.9291	0.021	1.84	-0.295	0.380	9.47
2	0.8 0.8 0.5	0.9348	0.0155	1.79	-0.271	0.370	8.55
3	0.7 0.7 0.4	0.9358	0.0155	1.81	-0.257	0.377	8.37
4	0.7 0.75 0.4	0.9354	0.0155	1.77	-0.252	0.378	8.36
5	0.75 0.75 0.35	0.9354	0.0155	1.79	-0.248	0.393	8.43

Für Datensatz **1** (Tabelle 4-4) zeigt sich eine Verschlechterung der Verfeinerung hinsichtlich der Differenzelektronendichte und des R -Werts, wenn bei der Integration die Boxgröße fixiert ist. Die Ausprägung der negativen Differenzelektronendichte, die in Abbildung 4-3 rechts als rote Isofläche angezeigt wird, bedeutet, dass durch das entsprechende Modell mehr Elektronendichte beschrieben wird, als vorhanden ist.

Tabelle 4-4. Integrationen von 1-4 mit den entsprechenden Integrationsboxen für die Verbindung **1**. R -Wert, Differenzelektronendichte und e_{gross} beziehen sich auf ein vorläufiges Multipolmodell. Endgültige Integration ist grün unterlegt.

Integration	X Y X	mean wt	R_{merge} Inf-1.9	$R(F^2)$	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	e_{gross}
1	verfeinert	0.9406	0.0188	0.0147	-0.213 0.206	12.3
2	0.8 0.8 0.8	0.9438	0.0181	0.0285	-0.341 0.207	12.9
3	0.8 0.8 0.5	0.9438	0.0182	0.0285	-0.355 0.21	12.8
4	0.7 0.75 0.4	0.9432	0.0186	0.0294	-0.453 0.198	13.2

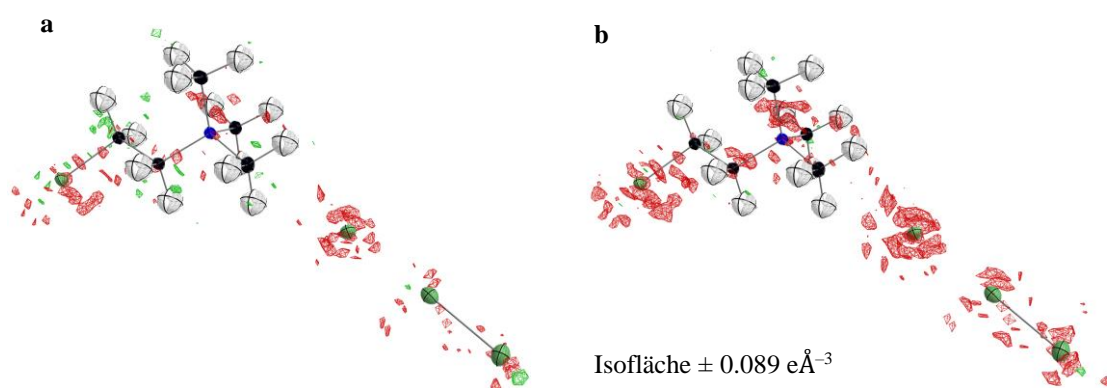


Abbildung 4-3. Multipolmodell nach Integration 1 (a) und Integration 2 (b). Die grüne und rote Isofläche stellen positive und negative Differenzelektronendichte dar. Die Graphiken wurden mit der Software MoleCoolQT^[61] erstellt.

Im Rahmen der Datenoptimierung wurden außerdem einzelne schlecht bestimmte Reflexe aus dem Bereich der Niedrigwinkeldaten identifiziert und aus den Rohdaten entfernt. Starke, schlecht bestimmte Reflexe können einen großen negativen Einfluss auf das Multipolmodell haben.

4.2.2 Multipolmodell

Nachdem die Struktur des jeweiligen Datensatzes mit SHELXT^[99] gelöst war, wurde eine IAM-Verfeinerung mit SHELXL^[100] durchgeführt, welche als Startmodell für die MM-Verfeinerung diente. Für die Strukturen **1** und **2** ergab sich die Raumgruppe *Pnma* und für Struktur **3** die Raumgruppe *P2/n*. Die asymmetrische Einheit enthielt jeweils die Hälfte des Moleküls.

Das grundsätzliche Vorgehen bei der Verfeinerung wurde in den vorherigen Kapiteln bereits ausführlich beschrieben, sodass hier nur auf Besonderheiten eingegangen wird. Um die Interpretation der Ergebnisse möglichst vergleichbar zu halten, wurden die Multipolemodelle aller drei Verbindungen bis auf wenige kleinere Unterschiede gleich gehalten. Die Verfeinerung

wurde mit dem Programm XDLSM aus dem XD2016 (v. 2016/1)^[25] Programmpaket durchgeführt. In Abbildung 4-4 ist das lokale Koordinatensystem für die $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheit beispielhaft an Struktur **1** gezeigt. Die z-Achse zeigt dabei immer in Bindungsrichtung und die y-Achse ist parallel zur zweizähligen Achse ausgerichtet. Die Multipolparameter wurden bis einschließlich der Oktopole für alle Chloratome erlaubt, wobei die höchstmögliche lokale Symmetrie angenommen wurde. Diese ist insbesondere durch spezielle Lagen, die Spiegelsymmetrie und die zweizählige Achse, eingeschränkt. Multipolparameter für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome dagegen wurden bis einschließlich der Hexadekapole verfeinert.

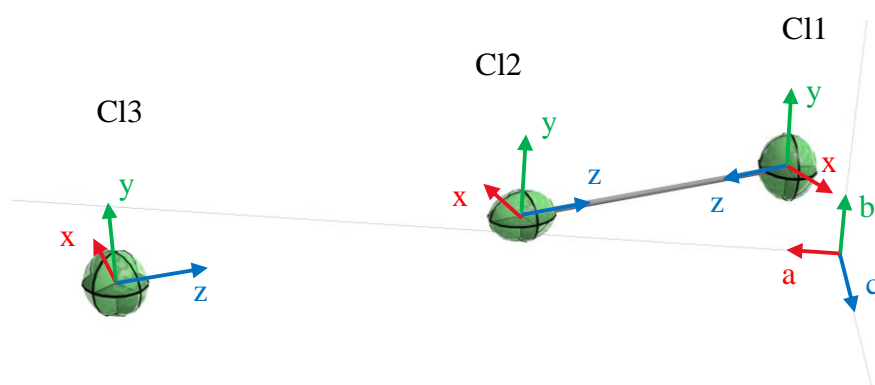


Abbildung 4-4. Lokales Koordinatensystem am Trichlor-Anion in Verbindung **1**.

Die Verfeinerungsstrategien aller Datensätze sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Jeder Verfeinerungsschritt wurde auf Überanpassung des Modells an die Daten mit Hilfe der Methode der Kreuz-Validierung^[112] geprüft. Die gemeinsam kleiner werdenden R_{free} - und R_{work} -Werte bedeuten dabei eine Optimierung des Modells. Bei gegenläufigem Verhalten kann von einer Überanpassung des Modells an die Daten ausgegangen werden.

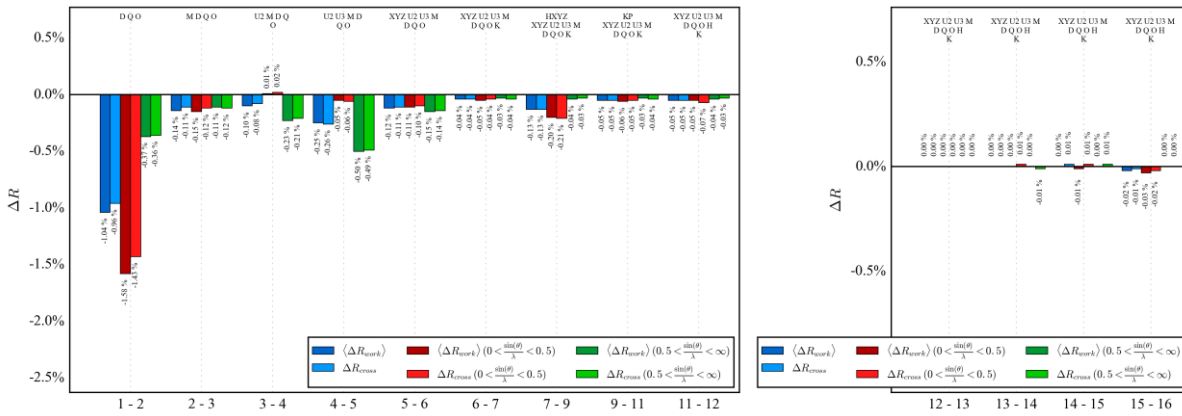
Für die endgültige Strategie und einige weitere Schritte, die nicht in die finale Verfeinerung eingehen (die jeweils obere Tabelle 4-5), sind die Kreuz-Validierung Plots in Abbildung 4-5 gezeigt.

Tabelle 4-5. Verfeinerungsstrategien für Verbindungen 1-3. In der jeweils oberen Tabelle sind alle getesteten Verfeinerungsschritte aufgeführt. In der jeweils unteren Tabelle ist die endgültige Strategie aufgeführt. Rot markierte Parameter wurden im entsprechenden Schritt neu verfeinert. Sf: Skalierungsfaktor, M: Monopol, D: Dipol, Q: Quadrupol, O: Oktopol, H: Hexadekapol, U: Schwingungsparameter, U3/U4 Gram-Charlier-Parameter dritter und vierter Ordnung; κ und κ' : Expansionsparameter.

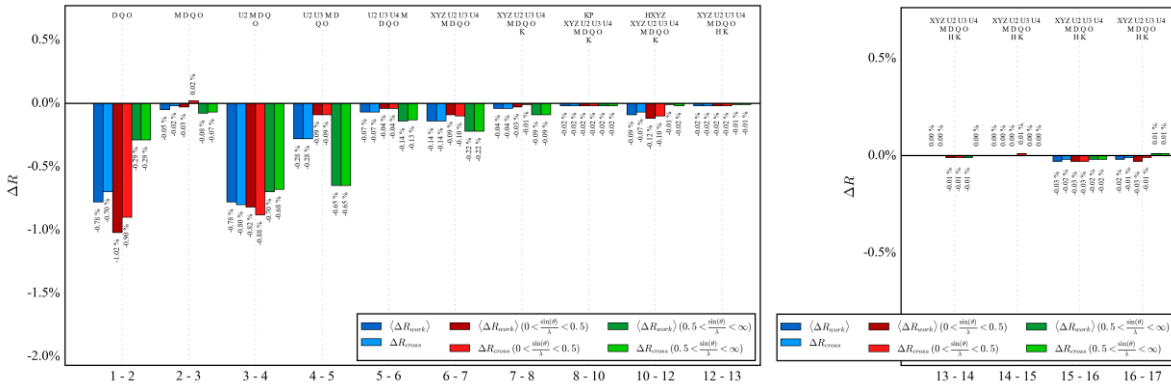
Verbindung 1		Verbindung 2	
Schritt	Verfeinerte Parameter	Schritt	Verfeinerte Parameter
1	Sf	1	Sf
2	Sf, DQO	2	Sf, DQO
3	Sf, MDQO	3	Sf, MDQO
4	Sf, MDQO, U	4	Sf, MDQO, U
5	Sf, MDQO, U, U3 (C11, C12, C13, C14)	5	Sf, MDQO, U, U3 (C11, C12, C13, C14)
6	Sf, MDQO, U, U3, XYZ	6	Sf, MDQO, U, U3, U4 (C11, C12, C13, C14)
7	Sf, MDQO, U, U3, XYZ, κ	7	Sf, MDQO, U, U3, U4, XYZ
8	Sf, H-XYZ	8	Sf, MDQO, U, U4, XYZ, κ
9	Sf, MDQO, U, U3, XYZ, κ	9	Sf, κ'
10	Sf, κ'	10	Sf, MDQO, U, U3, U4, XYZ, κ
11	Sf, MDQO, U, U3, XYZ, κ	11	Sf, H-XYZ
12	Sf, MDQOH(alle C-Atome), U, U3, XYZ, κ	12	Sf, MDQO, U, U3, U4, XYZ, κ
13	Sf, MDQOH(alle Cl Atome), U, U3, XYZ, κ	13	Sf, MDQOH(alle C-Atome), U, U3, U4, XYZ, κ
14	Sf, MDQOH(N1), U, U3, XYZ, κ	14	Sf, MDQOH(N1), U, U3, U4, XYZ, κ
15	Sf, MDQOH, U, U3, XYZ, κ , cyl > mm2 (alle Cl Atome)	15	Sf, MDQOH(Cl Atome), U, U3, U4, XYZ, κ
16	Sf, MDQOH, U, U3, XYZ, κ , mm2 > m (alle Cl Atome)	16	Sf, MDQOH, U, U3, U4, XYZ, κ , cyl > mm2 (alle Cl Atome)
17		17	Sf, MDQOH, U, U3, U4, XYZ, κ , mm2 > m (alle Cl Atome)
Schritt	Verfeinerte Parameter	Schritt	Verfeinerte Parameter
1-11	Parameter 1-12 aus oberer Tabelle	1-12	Parameter 1-14 aus oberer Tabelle
12	κ'	13	κ'
13	Sf, MDQOH(alle C-Atome), U, U3, XYZ, κ	14	Sf, MDQOH(N1), U, U3, U4, XYZ, κ

Verbindung 3	
Schritt	Verfeinerte Parameter
1	Sf
2	Sf, DQO
3	Sf, MDQO
4	Sf, MDQO, U
5	Sf, MDQO, U, U3 (C11, C12, C13, C14)
6	Sf, MDQO, U, U3, XYZ
7	Sf, MDQO, U, U3, XYZ, κ
8	Sf, κ'
9	Sf, MDQO, U, U3, XYZ, κ
10	Sf, H-XYZ
11	Sf, MDQO, U, U3, XYZ, κ
12	Sf, MDQOH(alle C-Atome), U, U3, XYZ, κ
13	Sf, MDQOH(N1), U, U3, XYZ, κ
14	Sf, MDQOH(C11, C12), U, U3, XYZ, κ
15	Sf, MDQOH, U, U3, XYZ, κ , cyl > mm2 (C11), cyl > 2 (C12)
Schritt	Verfeinerte Parameter
1-11	Parameter 1-12 aus oberer Tabelle
12	κ'
13	Sf, MDQOH(alle C-Atome), U, U3, XYZ, κ

Verbindung 1



Verbindung 2.



Verbindung 3

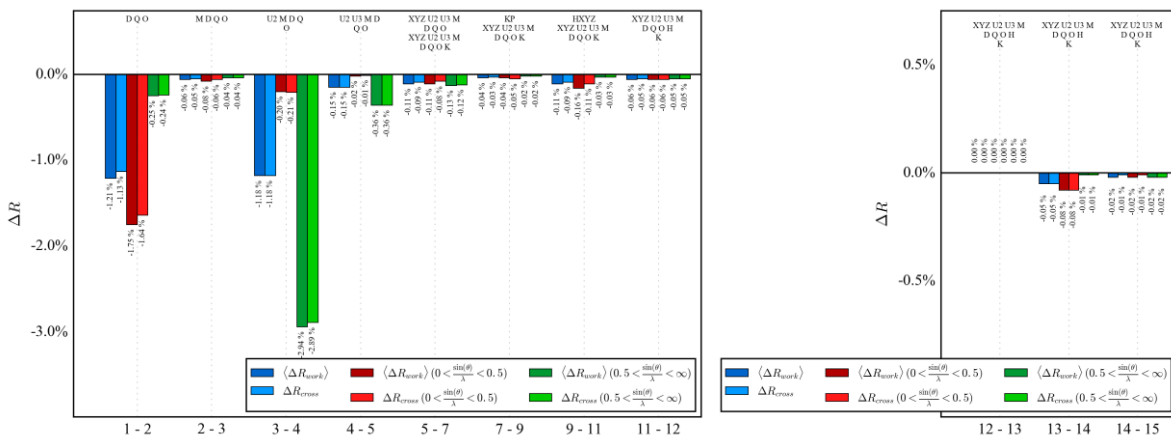


Abbildung 4-5. Kreuz-Validierung^[45] für die Verfeinerungen der Verbindungen 1-3. Die Plots beziehen sich auf die jeweils obere Tabelle 4-5.^[211]

Das Verfeinern der anharmonischen Schwingungsparameter an allen Chloratomen hat sich für alle drei Strukturen als nötig erwiesen. Für die Verbindungen 1 und 3 wurden die Gram-Charlier-Parameter der dritten Ordnung U3 (Schritt 5) und für Verbindung 2 die Parameter einschließlich der vierten Ordnung U4 (Schritt 5 und 6) verfeinert.

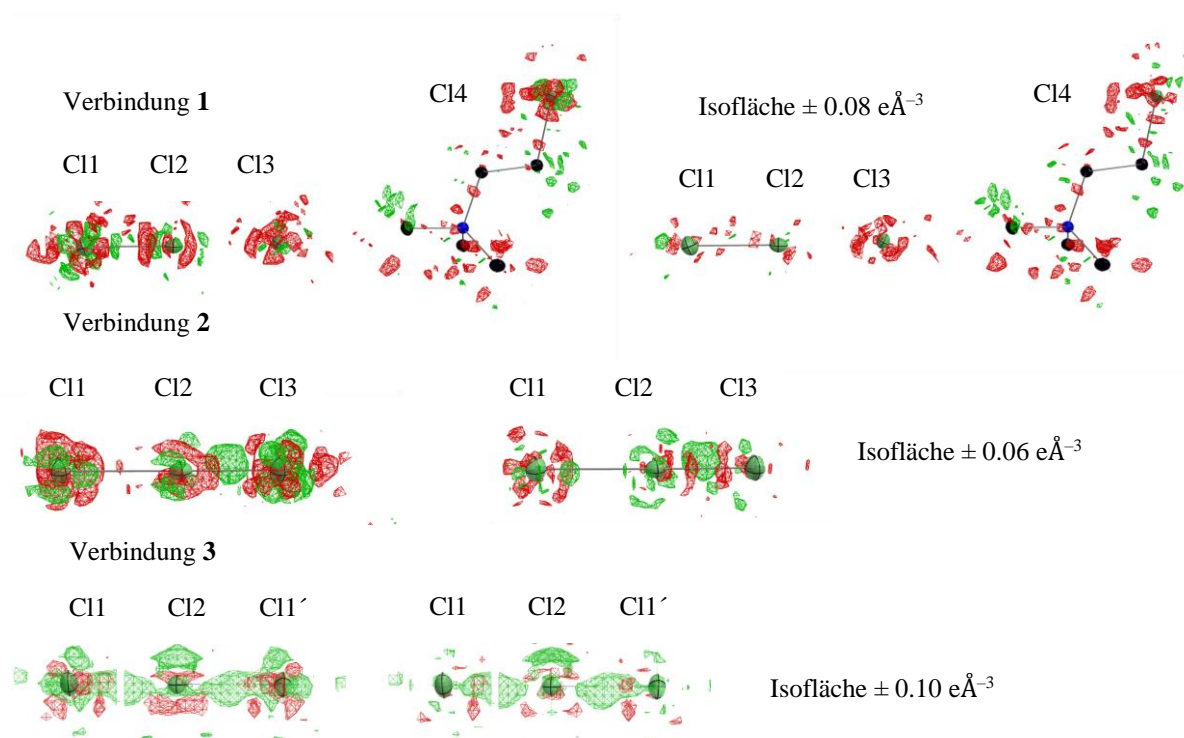


Abbildung 4-6. Differenzelektronendichtekarte der Verbindungen **1-3** ohne (links) und mit (rechts) verfeinerten Gram-Charlier-Parametern.^[211]

In Abbildung 4-6 ist die Differenzelektronendichtekarte um die betroffenen Chloratome mit und ohne verfeinerter Gram-Charlier-Parameter dargestellt. Mit Verfeinerung der anharmonischen Schwingung lässt sich eine deutliche Reduktion der Differenzelektronendichte an allen Chloratomen feststellen. Das Einführen der Hexadekapole für die Cl-Atome führte zu keiner Verbesserung des Modells, sodass diese ausschließlich für Kohlenstoff- und Stickstoffatome verfeinert wurden.

Die lokale Symmetrie an den Chloratomen wurde in der endgültigen Verfeinerung auf die zylindrische Symmetrie (cyl) beschränkt. Das bedeutet, dass nur Multipole, die dieser Symmetrie entsprechen, verfeinert werden durften. Dennoch wurde zunächst überprüft, ob das Auflösen der Symmetrie an den entsprechenden Atomen sinnvoll ist oder nicht. Für Verbindung **1** führt das Aufheben der lokalen Symmetrie (Verfeinerungsschritt 15 und 16) zu einer Überanpassung des Modells. Für die beiden anderen Verbindungen führt das Auflösen der Symmetrie zwar zu einem etwas kleinerem *R*-Wert, jedoch machen die Deformationsdichte und der Laplacian nach der Verfeinerung keinen physikalisch sinnvollen Eindruck mehr. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden daher die Trichlor-Anionen in allen Verbindungen gleichbehandelt.

4.2.3 Modellvalidierung

Die Qualität des Modells wurde zunächst anhand des Residualwertes $R(F^2)$ bewertet. Für alle drei Verbindungen liegen die $R(F^2)$ -Werte in einem angemessenem Bereich (Verbindung 1-3: 1.39 %, 1.41 % und 2.00 %). Weiterhin sollte die Differenzelektronendichte flach und frei von jeglichen Mustern sein. In Abbildung 4-7 rechts ist diese für alle Trichlor-Anionen dargestellt. Die Differenzelektronendichte in Verbindung 1 ist im Vergleich zu den beiden anderen flacher und strukturloser. Die höchsten Extrema betragen nur $0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

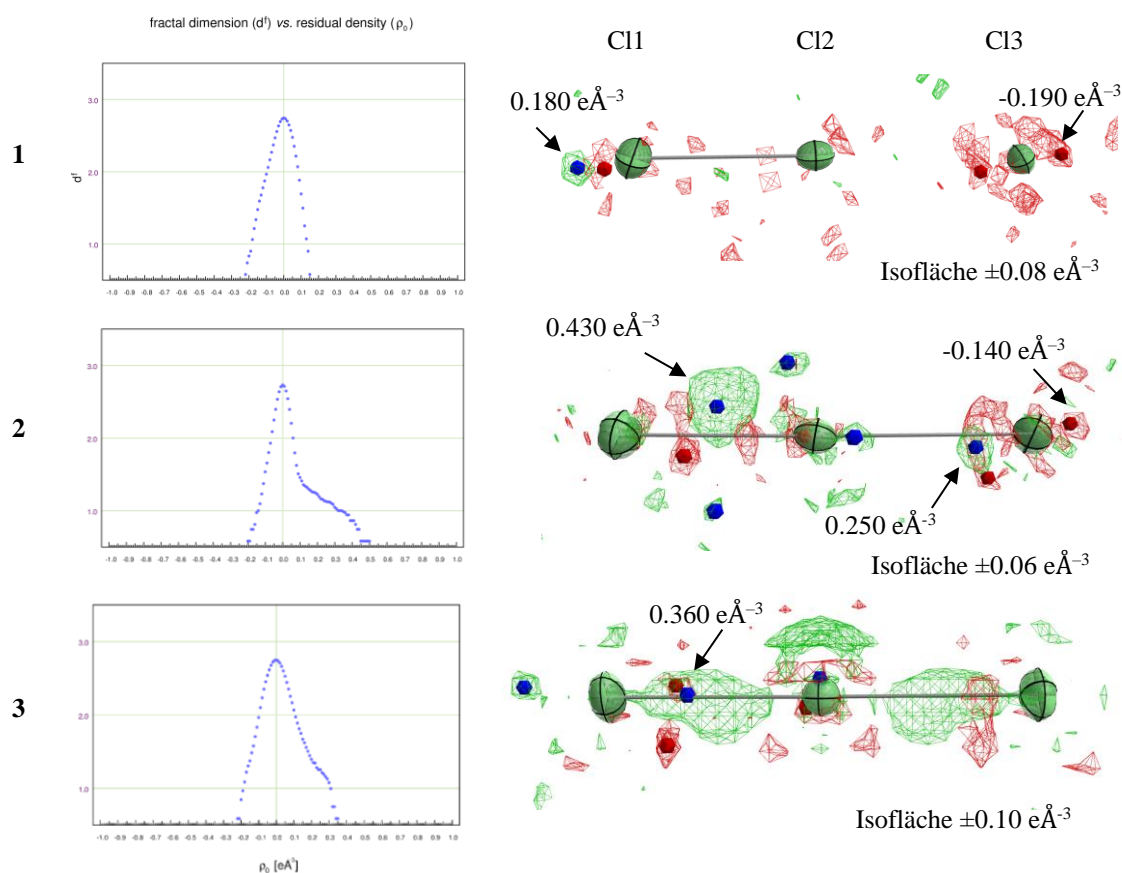


Abbildung 4-7. Links Henn-Meindl-Plots für Verbindungen 1-3. Differenzelektronendichtekarte an den Trichlor-Ionen nach der finalen Verfeinerung (Tabelle 4-5 unten). Die blauen und roten Punkte symbolisieren die Restelektronenmaxima und -minima. Die höchsten Maxima und Minima sind mit einem Wert versehen.^[211]

Die höchsten Q-Peaks, also die Maxima in der positiven Differenzelektronendichte, befinden sich bei Verbindung 2 und 3 in der Nähe des Trichlorids. Bei Verbindung 2 gibt es ein Maximum in der Nähe der Cl1–Cl2-Bindung und ein weiteres Maximum in der Nähe von Atom Cl3 neben der Bindungsachse. In Verbindung 3 befindet sich das Differenzelektronenmaximum direkt auf der Bindung, wobei es etwas näher zum Cl1-Atom verschoben ist. Im Henn-Meindl-Plot äußert sich diese noch ungenügend beschriebene Elektronendichte in Form einer deutlichen Schulter im Bereich der positiven Differenzelektronendichte (Abbildung 4-7 links).

Da die Verfeinerung aller Multipole bei aufgelöster lokaler Symmetrie (jeweils letzter Schritt im oberen Teil der Tabelle 4-5) diese Differenzelektronendichte nicht wesentlich reduzieren konnte, auch wenn der R -Wert dadurch kleiner wurde, müssen die Fehler in den Daten oder einer eventuellen Verunreinigung der Verbindungen ihren Ursprung haben. Eine mögliche Erklärung für die nicht zum Modell passende Elektronendichte, wäre das Vorliegen einer minimalen Fehlordnung, die erst mit dem Verfeinern des MM-Modells sichtbar wurde. Jedoch ließ sich keine zweite Position einer eventuell vorliegenden Fehlordnung des Trichlor-Ions, oder des vollständigen Moleküls finden und verfeinern. Für eine zweite Position sind weitere Differenzelektronendichtemaxima in sinnvollen Abständen zum Restdichtemaximum am Chlor der Verbindung **2** und **3** von Nöten, welche aber nicht gefunden werden konnten. Weil die Kristalle lichtempfindlich sind und sich früher oder später unter Bildung von Chlor zersetzten, ist es vorstellbar, dass die Differenzelektronendichte zu einem Zersetzungsprodukt gehört. Trotzdem wurden keine passenden Abstände, die Bindungslängen entsprechen, zwischen Restdichtemaxima gefunden.

Weil die unbeschriebene Elektronendichte in örtlicher Nähe des interessanten Strukturteils liegt, musste sichergestellt werden, dass die topologischen Eigenschaften, die später auf Grundlage des MM erhalten werden, dadurch nicht verfälscht werden. Der Vergleich der topologischen Parameter im nächsten Abschnitt mit den Parametern aus der theoretischen Elektronendichteverteilung zeigt jedoch keine Auffälligkeiten, sodass trotz der Probleme mit der unbeschriebenen Elektronendichte schließlich ein verlässliches Multipolmodell erhalten werden konnte.

4.3 Chemische Interpretation der Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Struktur und die jeweilige Kristallpackung beschrieben werden. Anschließend folgen die Ergebnisse der topologischen Analyse und der Untersuchungen zu schwachen intermolekularen Wechselwirkungen.

4.3.1 Strukturbeschreibung

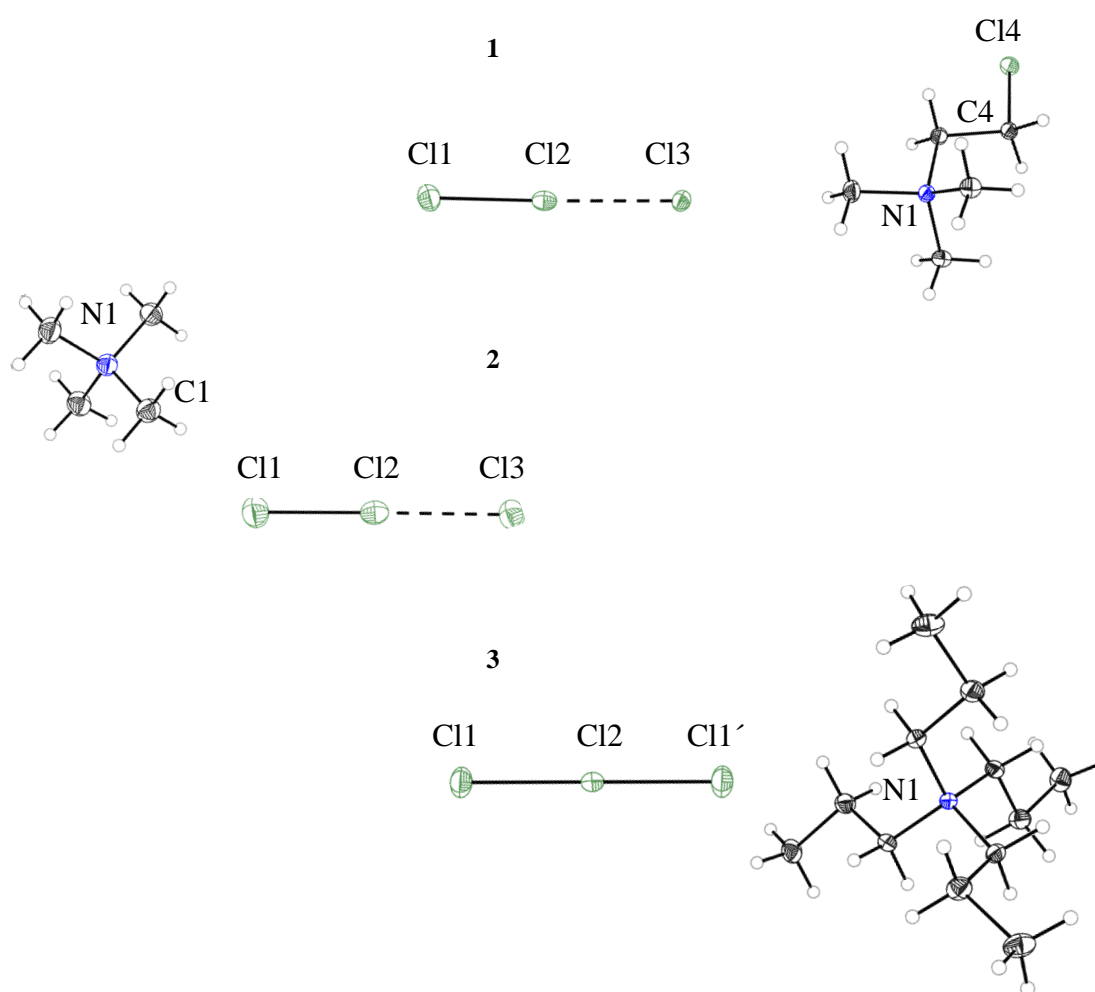


Abbildung 4-8. Molekülstrukturen im Festkörper der in dieser Arbeit untersuchten Trichloride. (2-Chlorethyl)trimethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}][\text{Cl}_3]$ (1), Tetramethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_4][\text{Cl}_3]$ (2), von Tripropylammoniumtrichlorid $[\text{N}^i\text{Pr}_4][\text{Cl}_3]$ (3). Die anisotropen Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte von 50 %.

Die Molekülstrukturen im Festkörper von (2-Chlorethyl)trimethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}][\text{Cl}_3]$ (**1**), Tetramethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_4][\text{Cl}_3]$ (**2**) und Tripropylammoniumtrichlorid $[\text{N}^i\text{Pr}_4][\text{Cl}_3]$ (**3**) werden in Abbildung 4-8 gezeigt. Hierbei sind jeweils ein Trichlor-Anion mit der Formalladung -1 und ein substituiertes Ammoniumion mit der Formalladung $+1$ als Gegenion kristallisiert. Verbindungen **1** und **2** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Die Routinestruktur von Verbindung **2** ist literaturbekannt und wurde mit der Doktorarbeit von Dr. Karsten Sonnenberg 2019^[210] veröffentlicht. In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils die halbe Moleküleinheit, sodass das vollständige Molekül erst durch eine Spiegelung erzeugt wird. Dabei liegen alle Cl-Atome in der Spiegelebene, sodass das Trichlorid trotz spezieller Lage genug Freiheitsgrade hat, um asymmetrisch und gewinkelt vorzuliegen. Die Verbindung **3** dagegen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/n$. Auch hier besteht die asymmetrische Einheit lediglich aus der Hälfte des Moleküls. Hierbei liegen lediglich das mittlere Cl-Atom des Trichlor-Anions und das N-Atom des Gegenions direkt auf einer zweizähligen Achse. Das entspricht einer C_{2v} Molekülsymmetrie.

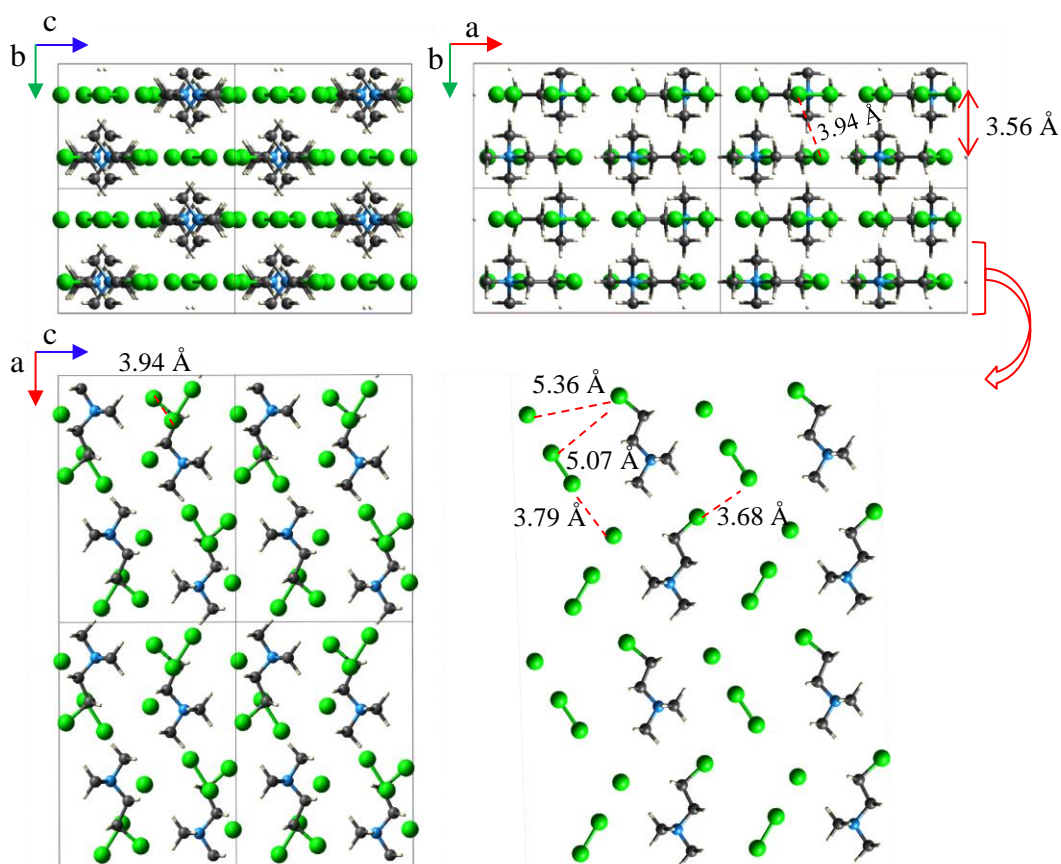


Abbildung 4-9. Kristallstruktur von (2-Chlorethyl)trimethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}][\text{Cl}_3]$ (**1**) in einer Projektion von jeweils vier Einheitszellen entlang a (oben links), entlang c (oben rechts) und b (unten links). Unten rechts: Molekülschicht in einer Projektion entlang b.

Die Kristallpackung von Verbindung **1** (Abbildung 4-9) zeigt eine Schichtstruktur in der Projektion entlang a und c , wenn nur das $[\text{Cl}_3]^-$ -Monoanion betrachtet wird. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 3.56 \AA und der kürzeste Abstand zwischen zwei Cl-Atomen aus jeweils einer nebeneinander liegenden Schicht beträgt 3.94 \AA . Betrachtet man die Projektion entlang b , lässt sich eine Zick-Zack-Struktur der $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten erkennen. Der kürzeste Abstand zwischen zwei endständigen Cl-Atomen der $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten beträgt hierbei 3.79 \AA .

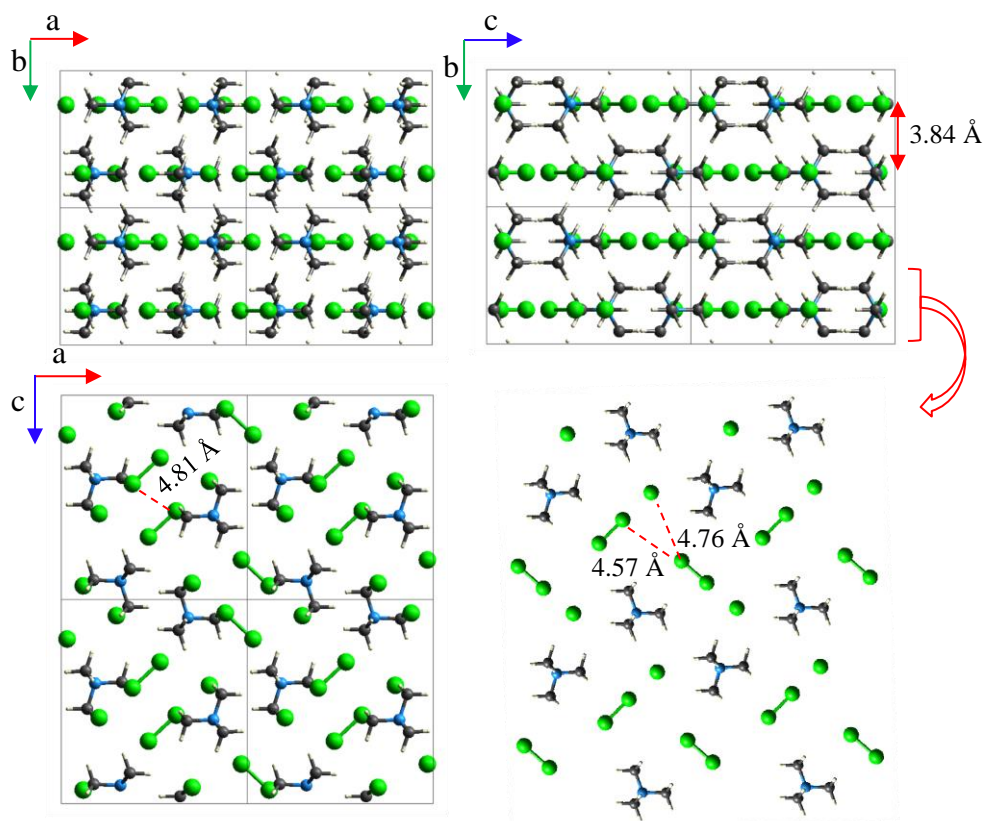


Abbildung 4-10. Kristallstruktur von Tetramethylammoniumtrichlorid $[\text{NMe}_4][\text{Cl}_3]$ (**2**) in einer Projektion von jeweils vier Einheitszellen entlang c (oben links), entlang a (oben rechts) und b (unten links). Unten rechts: Molekülschicht in einer Projektion entlang b .

Auch in der Kristallstruktur von Verbindung **2** (Abbildung 4-10) können Schichten der $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten in der Projektion entlang a und c erkannt werden. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt im Vergleich zu Verbindung **1** 3.84 \AA und ist damit um ca. 0.3 \AA größer. Die Anordnung der $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten innerhalb einer Schicht (Abbildung 4-10 unten rechts) entspricht einer Fischgrätenstruktur. Der kürzeste Abstand zwischen zwei $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten, einem endständigen und einem zentralen Cl-Atom, beträgt 4.57 \AA . Noch weiter auseinander rücken die $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten in der Kristallstruktur von Verbindung **3** (Abbildung 4-11). In Projektion entlang a und c sind die $[\text{Cl}_3]^-$ -Ketten gegen einander versetzt. Der kürzeste Abstand von 4.94 \AA besteht zwischen zwei endständigen Cl-Atomen der gegeneinander versetzten $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten.

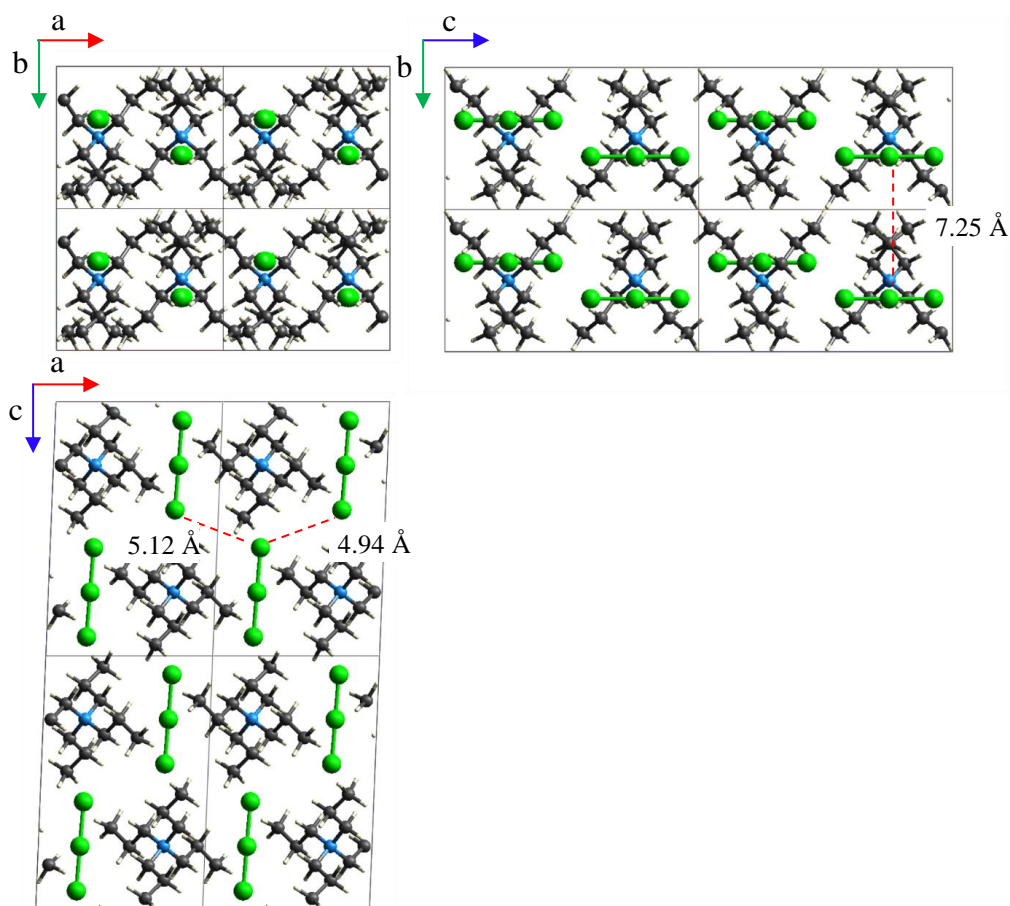


Abbildung 4-11. Kristallstruktur von Tripropylammoniumtrichlorid $[\text{N}^{\text{r}}\text{Pr}_4][\text{Cl}_3]$ (**3**) in einer Projektion von jeweils vier Einheitszellen entlang *c* (oben links), entlang *a* (oben rechts) und *b* (unten links). Unten rechts: Molekülschicht in einer Projektion entlang *b*.

Der VdW-Abstand^[124] von 3.50 \AA für den $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakt zwischen zwei $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten wurde in keiner Kristallstruktur unterschritten.

Die Trichlor-Anionen der Verbindungen **1** und **2** sind asymmetrisch in Bezug auf die Bindungslängen des mittleren zum jeweils endständigen Cl-Atom. Dabei befinden sich die Cl–Cl-Bindungslängen im Bereich von ca. 2.11 \AA bis 2.50 \AA . Damit sind alle Cl–Cl Abstände größer als die Summe der Atomradien^[212] von 1.99 \AA . Die Cl–Cl-Bindung im symmetrischen Trichlor-Anion aus Verbindung **3**, $2.2821(2) \text{ \AA}$, ist geringfügig kürzer als die eines freien Trichlor-Anions aus theoretischen Rechnungen, 2.2924 \AA ^[213], 2.328 \AA ^[206] 2.393 \AA ^[214] $2.295\text{--}2.385 \text{ \AA}$ ^[195]. Insgesamt ist die Geometrie aller drei Trichloride nahezu linear. Die größte Abweichung von der Linearität weist das Trichlor-Anion in Verbindung **1** mit einem Wert von ca. 1.9° auf, gefolgt von Verbindung **2** mit ca. 1.2° . Die kleinste Abweichung zeigt das $[\text{Cl}_3]^-$ -Ion von Verbindung **3** mit ca. 0.4° . Als vergleichende Übersicht ist die Geometrie der drei Trichloride in Abbildung 4-12 dargestellt. Wenn die Anionen in einer Reihe von wenig asymmetrisch zu symmetrisch (**1** > **2** > **3**) sortiert werden, lässt sich feststellen, dass die Cl1–Cl2-Bindung länger und

die Cl2...Cl3-Bindung kürzer wird. Darüber hinaus verringert sich die Gesamtlänge des Trichlor-Anions um etwa 0.12 Å. Man darf hierbei jedoch nicht außer Acht lassen, dass es sich nicht um isolierte Trichlor-Anionen in der Gasphase, sondern um Trichlor-Anionen im Festkörper handelt, die durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen vielen Nachbarmolekülen eingebettet sind. Um auszuschließen, dass es sich bei diesen Beobachtungen um einen Zufall handelt, werden die literaturbekannten Strukturen in den Vergleich einbezogen.

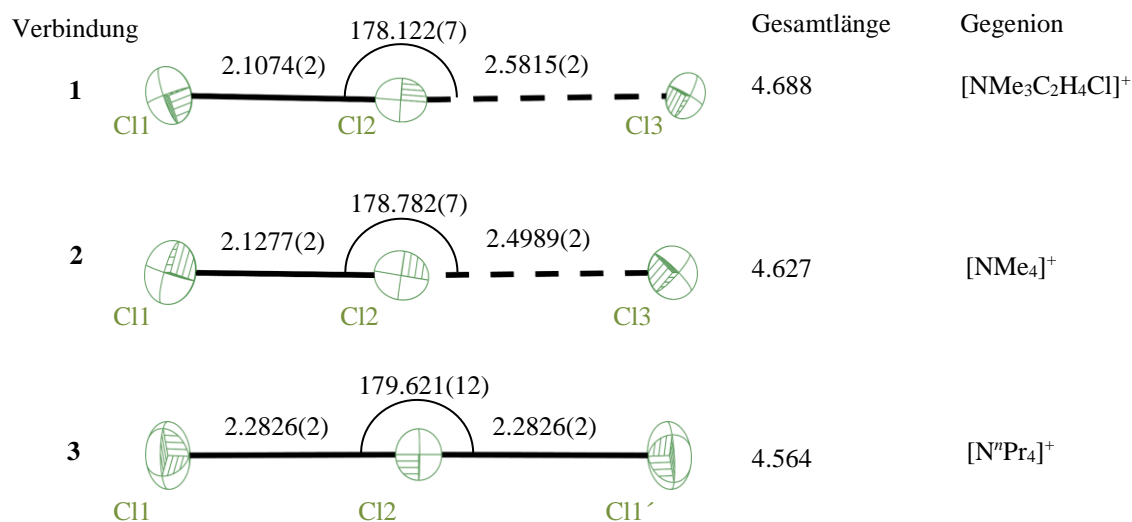


Abbildung 4-12. Festkörperstrukturen der Trichlor-Monoanionen in den Verbindungen **1**, **2** und **3** im Vergleich. Die Bindungslängen sind in der Einheit [Å] und die Winkel in [°] angegeben.^[211]

Bis heute sind nur wenige Kristallstrukturen publiziert worden, die Polychlorid-Anionen enthalten. Abgesehen von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen, weisen nur sechs weitere Strukturen ein isoliertes Trichlor-Monoanion auf. Wesentlich mehr Strukturen sind für die schwereren Trihalogen-Monoanionen bekannt. Die Suche in der kristallographischen Datenbank, *The Cambridge Structural Database*^[126] (CSD v. 5.41, November 2019), ergab für die Tribrom-Verbindungen 222 und für die Triiod-Verbindungen 1374 Treffer. Die Frage bleibt offen, ob dies mit der Natur der Bindung des jeweiligen Trihalogen-Anions oder mit unterschiedlicher Stabilität der Verbindungen in Lösung zusammenhängt. Da zum jetzigen Zeitpunkt experimentelle Bindungsenergien aus der Gasphase nicht zugänglich sind und unterschiedliche theoretische Methoden auch eine unterschiedliche Reihenfolge der Stabilität der Trihalogen-Anionen vorschlagen^[203,206,215], konnte diese Frage noch nicht vollständig geklärt werden. Autoren^[203], deren theoretische Rechnungen für das Trichlor-Anion größerer Bindungsenergien andeuten als für das Tribrom-Anion, gehen davon aus, dass in wässriger Lösung das Tribrom-Anion aufgrund von höherer Solvatationsenergie besser stabilisiert wird. Daher kristallisieren sie leichter aus. Jedoch hängt die Stabilität in Lösung vom Lösungsmittel ab, sodass sich die

Reihenfolge je nach Lösungsmittel umkehren kann.^[216] Der Vergleich der Strukturen aus dieser Arbeit mit schon veröffentlichten Strukturen mit Trichlor-Anionen zeigt, dass diese die kürzesten bzw. die längsten Cl–Cl-Bindungen aufweisen. In dieser Arbeit wird hinsichtlich der Bindungslängen das erste symmetrische Trichlor-Anion vorgestellt. Die beiden asymmetrischen Trichlor-Anionen gehören zum anderen Extremum, weil hier die Asymmetrie verglichen mit den bisher bekannten Verbindungen am stärksten ausgeprägt ist.

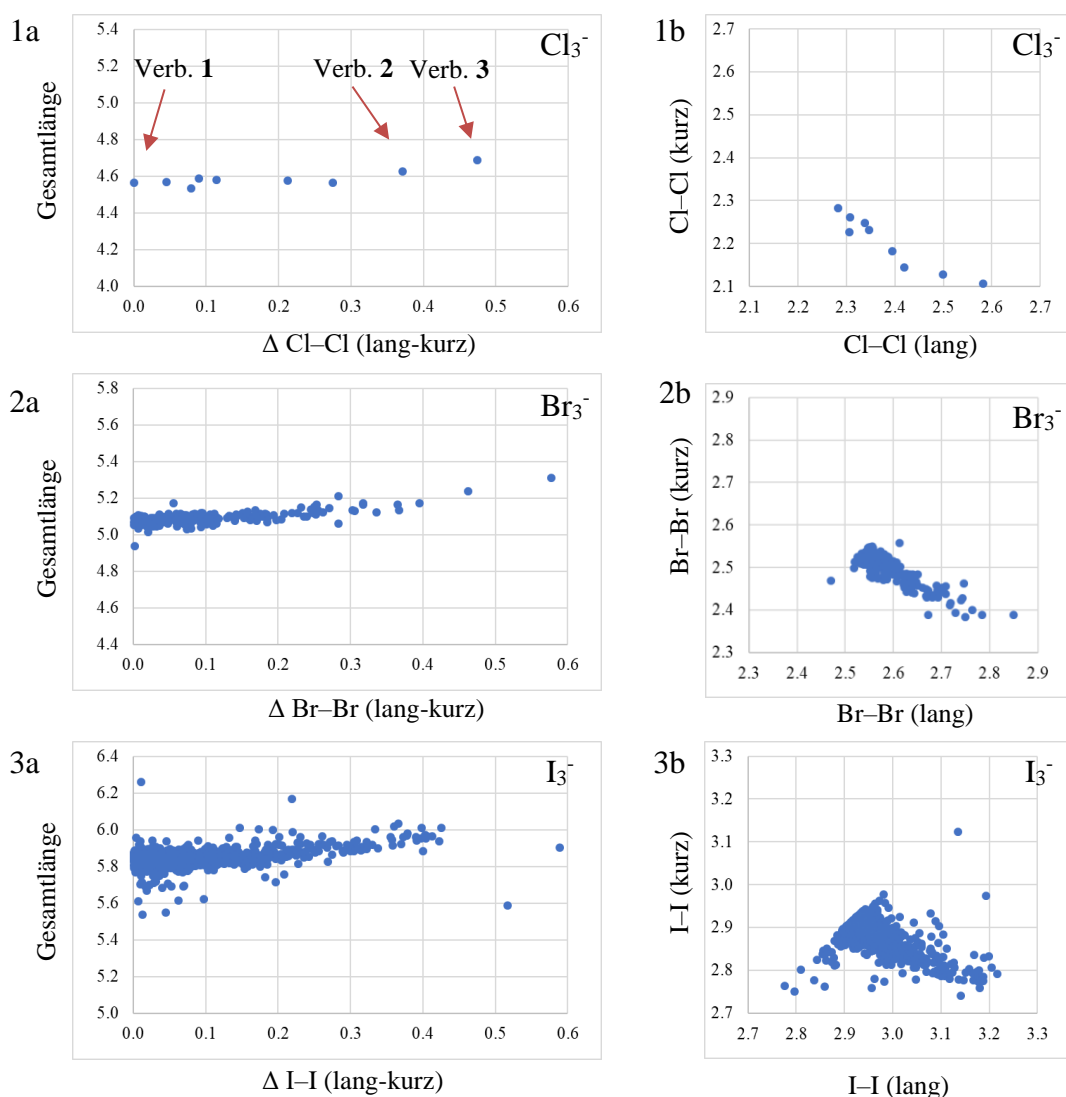


Abbildung 4-13. Auftragung 1-3a: Gesamtlängen des Trihalogenidions gegen die Differenz der Bindungslängen innerhalb des Trihalogenidions. Auftragung 1-3b: Die jeweils kürzere gegen die längere Hal–Hal-Bindung im entsprechenden Trihalogenid. Alle Längen sind in Ångström angegeben. Die hier verwendeten Datenpunkte wurden der kristallographischen Datenbank, *The Cambridge Structural Database*^[126] (CSD v. 5.41, November 2019), entnommen. Die auf einem Symmetriezentrum liegenden Trihalogenide außer Verbindung 1 wurden nicht in die Auswertung einbezogen.

In Abbildung 4-13 1a ist die Gesamtlänge des $[\text{Cl}_3]^-$ -Ions gegen die Differenz der Bindungslängen aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Gesamtlänge umso größer wird, je asymmetrischer das Trichlor-Anion ist. Obwohl der Anstieg der Gesamtlänge mit ca. 0.2 \AA nicht stark ausgeprägt ist, kann dieser Trend ebenso für Tribrom-Anionen und Triiod-Anionen (Abbildung 4-13, 2a und 3a) bestätigt werden. Im Fall des Trichlor-Anions streuen die Werte viel stärker. Ein möglicher Grund wäre, dass das Iod einen größeren Atomradius hat und daher leichter polarisierbar ist, was zu größeren Unterschieden in den Bindungslängen führen kann. Besonders bei den $[\text{Br}_3]^-$ - und den $[\text{I}_3]^-$ -Anionen wird sichtbar, dass die Bindungslängendifferenzen von symmetrisch zu asymmetrisch einen fließenden Verlauf zeigen. Dies mag jedoch mit der vorhandenen Datenmenge zusammenhängen. Es gibt daher keinen klaren Bruch, der das Ende einer kovalenten Bindung und den Beginn einer ionischen Bindung andeutet. Trägt man die kurze gegen die lange Hal–Hal-Bindung auf (Abbildung 4-13, 1-3b), wird sichtbar, dass diese sich erwartungsgemäß gegenläufig verhalten. Jedoch ist die Varianz in der langen Bindung im Vergleich zur kürzeren größer, was bedeutet, dass die Bindungslängen mit der Gesamtlänge nicht im gleichen Maß abnehmen bzw. zunehmen. Der Vergleich der verschiedenen Anionen deutet darauf hin, dass die Natur der Bindung der unterschiedlichen Trihalogen-Anionen grundsätzlich gleich ist.

4.3.2 Topologische Analyse

Zur Charakterisierung der Bindungssituation im Trichlor-Anion stehen die topologischen Kenngrößen Elektronendichte ρ , Laplacian $\nabla^2\rho$ und die Energiedichten H , G und V am bindungskritischen Punkt (BCP) zur Verfügung. Diese sind für die Trichlor-Anionen der drei Verbindungen in Tabelle 4-6 und Tabelle 4-7 aufgeführt. Die Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) zu den dreidimensional-periodischen Strukturen auf dem Theorielevel B3LYP/def2-TZVP wurden von Dr. Carsten Müller aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel, FU Berlin, durchgeführt. Die topologischen Parameter aus diesen Rechnungen werden in eckigen Klammern angegeben.

Tabelle 4-6. QTAIM-Parameter für **1-3**. R : Bindungspfad; ρ_{BCP} Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$: Laplacian am BCP. Theoretische Werte, erhalten mit einer DFT-Rechnung auf dem B3LYP/def2-TZVP Niveau, sind in eckigen Klammern angegeben.

Verbindung	A	B	Abstand [Å]	$R_{(\text{A-B})}$ [Å]	$R_{(\text{A-BCP})}$ [Å]	$R_{(\text{B-BCP})}$ [Å]	$R_{(\text{A-BCP})}/R_{(\text{B-BCP})}$	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]
1	CL1	CL2	2.1074(2)	2.107	1.061	1.046	1.01	0.76 [0.82]	5.5 [1.9]
	CL2	CL3	2.5815(2)	2.582	1.246	1.336	0.93/1.07	0.27 [0.31]	3.0 [2.4]
2	CL1	CL2	2.1277(2)	2.128	1.099	1.029	1.07	0.84 [0.78]	5.0 [2.1]
	CL2	CL3	2.4989(2)	2.499	1.182	1.317	0.90/1.11	0.35 [0.36]	3.6 [2.6]
3	CL1	CL2	2.2826(2)	2.281	1.198	1.083	1.11	0.60 [0.58]	5.0 [2.7]

Die Bindungspfade zeigen keine Krümmung und sind daher identisch mit dem Atomabstand. Die Werte für ρ_{BCP} der Cl–Cl-Bindungen variieren von 0.27 [0.31] bis 0.84 [0.78] eÅ⁻³. Verglichen mit rein kovalenten Bindungen sind diese Werte deutlich kleiner. Für C–C- und C–N-Bindungen des Gegenions wurden für ρ_{BCP} typische Werte von 1.6 bis 1.7 eÅ⁻³ gefunden (siehe Anhang 6.3). Innerhalb der asymmetrischen Trichlor-Anionen weist die jeweils kürzere Cl–Cl-Bindung einen etwa doppelt so hohen ρ_{BCP} -Wert auf wie die längere Bindung. Vergleicht man die Cl1–Cl2-Abstände der asymmetrischen Trichloride miteinander, so ist der Wert für ρ_{BCP} bei Verbindung **2** geringfügig größer (ca. 0.08 eÅ⁻³), obwohl die Bindung um ca. 0.02 Å länger ist.

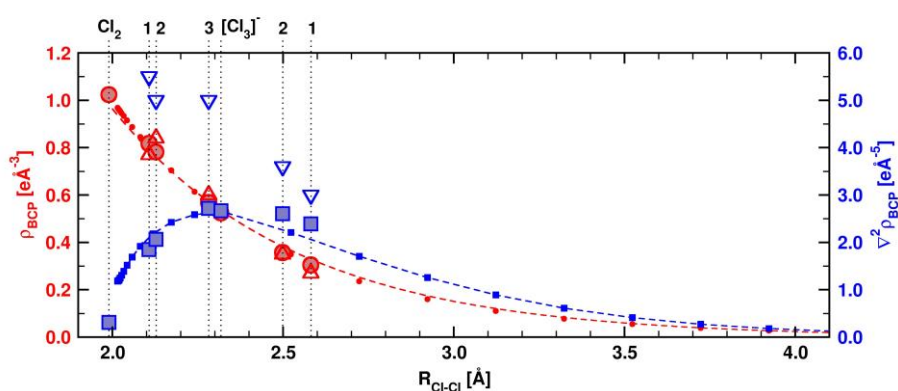


Abbildung 4-14. Theoretisch und experimentell ermittelte Elektronendichte [ρ_{BCP} , rot] und Laplacian $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, blau] in Abhängigkeit vom Cl–Cl-Bindungspfad, $R_{\text{Cl-Cl}}$. Die rote und blaue gestrichelten Linien mit kleinen Symbolen zeigen Werte für das isolierte $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion in Abhängigkeit der Bindungslängen. Die großen ausgefüllten Symbole zeigen theoretische Werte (Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen der dreidimensional-periodischen Strukturen auf dem Theorielevel B3LYP/def2-TZVP) und die großen leeren Symbole entsprechen experimentellen Messwerte für die Systeme **1-3**. Die vertikalen Linien markieren die Bindungslängen, so wie sie in isoliertem Cl_2 , $[\text{Cl}_3]^-$ und in **1-3** gefunden werden.^[211]

Die Werte für ρ_{BCP} zeigen für alle Cl–Cl-Bindungen eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten. Die Abhängigkeit der Elektronendichte am kritischen Punkt mit der Bindungslänge entspricht, wie für das isolierte $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion, einem exponentiellen Verlauf, wie in Abbildung 4-14 zu sehen ist. Der vorhergesagte Verlauf des Laplacian aus der Theorie ist in den experimentellen Daten jedoch nicht zu sehen (Abbildung 4-14). Im theoretischen Verlauf nehmen die $\nabla^2\rho$ -Werte mit der Bindungslänge zunächst zu, erreichen ein Maximum bei der Gleichgewichtsgeometrie und gehen anschließend gegen Null. Dieses Profil gilt in der Literatur als einer der Indikatoren für eine *Charge-Shift*-Bindung.^[208] Die experimentellen Werte dagegen sind bei kurzen Abständen zum einen höher und zum anderen zeigt der Verlauf eine tendenziell lineare Abnahme. Der Laplacian am BCP weist bei allen Trichlor-Anionen positive Werte auf ($3\text{--}5.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$). Das positive Vorzeichen der $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ zeigt eine Region der Ladungsverarmung an und deutet mit der eher geringen Elektronendichte am BCP auf eine ionische Bindung hin. Um ein noch detaillierteres Bild der Wechselwirkung zu erhalten, können die Energiedichten am BCP betrachtet werden. Die Werte für H_{BCP} bzw. $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ sind bei allen Cl–Cl-Bindungen negativ, wobei die kürzeren Bindungen (Cl1–Cl2) deutlich niedrigere Werte (ca. -0.4 bis $-0.6 E_{\text{h}}/e$) aufweisen. Die Werte für die Cl2...Cl3-Bindung liegen nahe Null. Die negative Gesamtdichte deutet auf eine Stabilisierung der Elektronendichte am BCP hin und ist ein Zeichen für den kovalenten Charakter einer Bindung. Allgemein gilt, je negativer der H_{BCP} -Wert ist, desto größer ist der kovalente Anteil der Bindung. Mit dem Verhältnis der potentiellen zur kinetischen Energiedichte ($V_{\text{BCP}}/G_{\text{BCP}}$), welches bei allen Cl–Cl-Bindungen zwischen 1 und 2 liegt, kann die Cl–Cl-Bindung in die Kategorie der Wechselwirkung im Übergangsbereich eingeordnet werden. Dabei liegt die Cl2...Cl3-Bindung erwartungsgemäß näher an der Grenze zu einer rein ionischen Wechselwirkung. Somit können die kürzeren Cl–Cl-Bindungen in Verbindung **1** und **2** und die Cl–Cl-Bindung in Verbindung **3** als eine überwiegend ionische Bindung mit einem geringen kovalenten Beitrag beschrieben werden. Die langen Cl...Cl-Bindungen von Verbindung **1** und **2** weisen dagegen kaum kovalenten Charakter auf. Eine klare Grenze zwischen einer rein ionischen und einer Wechselwirkung im Übergangsbereich ist anhand eines einzigen Punktes in der ED nur schwer zu ziehen. Daher lassen sich nur relative Aussagen darüber treffen, welchen Charakter eine Bindung hat.

Tabelle 4-7. Energiedichten für **1-3**. G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP, V_{BCP} : potenzielle Energiedichte am BCP, H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP. Theoretische Werte, erhalten mit einer DFT-Rechnung der dreidimensional-periodischen Strukturen auf dem B3LYP/def2-TZVP Niveau, sind in eckigen Klammern angegeben.

Verbindung	A	B	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	$G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ [E _h /e]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]	$H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ [E _h /e]	$V_{\text{BCP}}/G_{\text{BCP}}$
1	C11	C12	0.77	1.01	-1.16	-0.38	-0.50 [-0.35]	1.51 [1.69]
	C12	C13	0.23	0.85	-0.26	-0.02	-0.07 [-0.08]	1.13 [1.13]
2	C11	C12	0.84	0.99	-1.33	-0.49	-0.58 [-0.34]	1.58 [1.64]
	C12	C13	0.30	0.87	-0.36	-0.05	-0.14 [-0.12]	1.20 [1.19]
3	C11	C12	0.58	0.96	-0.81	-0.23	-0.38 [-0.23]	1.40 [1.41]

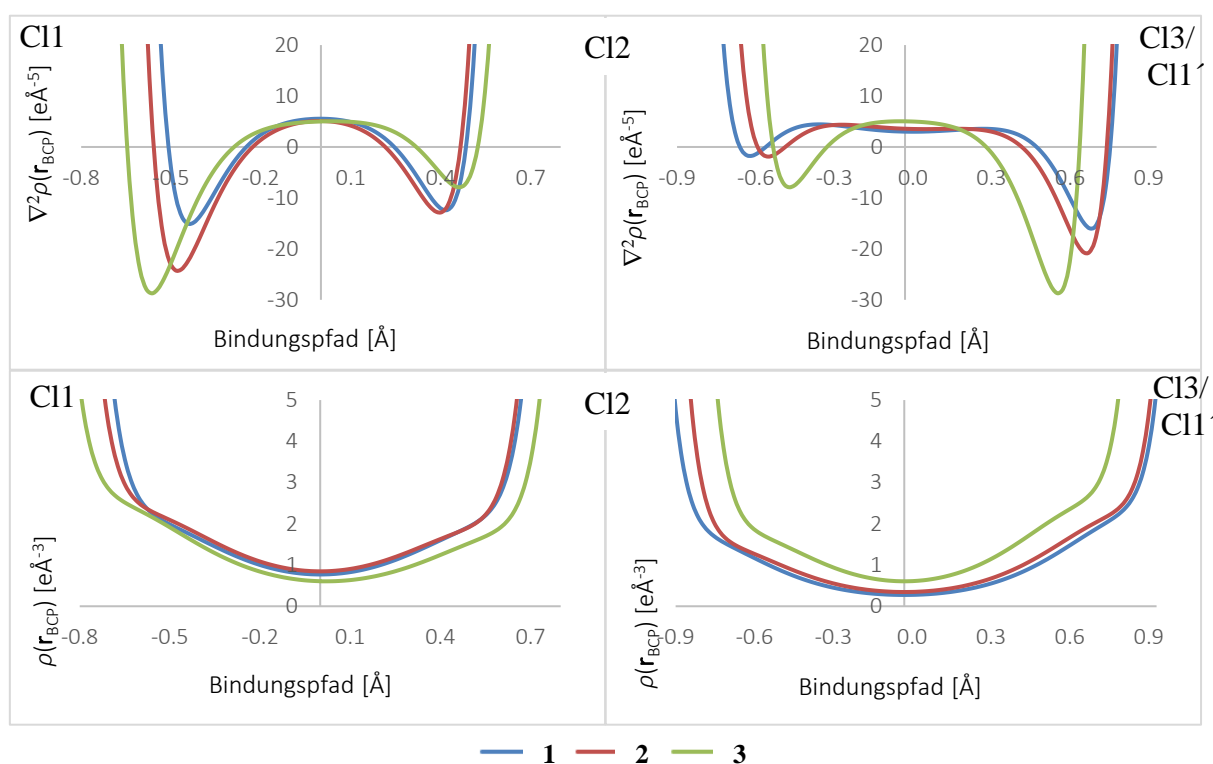


Abbildung 4-15. Der Laplacian (obere Graphen) und die Elektronendichte (untere Graphen) entlang der Bindungspfade C11–C12 und C12–C13 der Verbindungen **1-3**. Der bindungskritische Punkt entspricht dem Wert bei $x=0$.

In Abbildung 4-15 wird der Verlauf des Laplacian und die ED entlang des Bindungspfades für die Bindungen C11–C12 und C12–C13 (bzw. C12–C11') gezeigt. Die Graphen zeigen nicht den vollständigen Bindungspfad (BP), sondern nur den Valenzbereich der jeweiligen Atome. Der BCP befindet sich am Schnittpunkt der Funktion mit der y-Achse, also bei $x = 0$. Die Elektronendichteverteilungen der Strukturen **1** und **2** zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Der

Verlauf der ED entlang C11–C12 (bzw. C12–C11') von **3** ähnelt dem Verlauf der ED entlang C11–C12 von **1** und **2** mehr als dem Verlauf entlang C12...C13.

Im Laplacian werden Ladungskonzentrationen sichtbar, wenn die Funktion Minima im negativen Bereich aufweist. Maxima entsprechen in umgekehrter Weise einer Ladungsverarmung. Das heißt, die in der Nähe der Kerne sichtbaren Ladungskonzentrationen gehören zu der jeweiligen Valenzschale des Atoms. Bei ionischen Bindungen überlappen diese nicht, sind aber unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies wiederum spricht für einen Ladungstransfer bzw. für eine unterschiedliche Ladung an den Cl-Atomen. Am jeweils äußeren Cl-Atom ist das Minimum im Laplacian tiefer und würde für eine höhere Ladung an diesem Atom sprechen. Der BCP ist dabei leicht zum elektropositiveren Atom, dem mittleren Cl-Atom, verschoben. Das Verhältnis $R_{(A-BCP)}/R_{(B-BCP)}$ (siehe Tabelle 4-6) ist ein Maß für die Verschiebung. Die größte Verschiebung des bindungskritischen Punktes ist auf dem BP C11–C12 zum Atom C12 in Verbindung **3** zu beobachten, gefolgt von Verbindung **2**. Bei Verbindung **1** entspricht die Position des BCP mit einem Verhältnis von 1.01 fast dem des NPMPs (*non polar mid point*). Der Vergleich der C11–C12 mit der C12...C13 Bindung innerhalb eines Trichlorids zeigt, dass der BCP des C12...C13 BPs etwas weiter zum Atom C12 verschoben ist. Das C13-Atom in Verbindung **3** weist ein tieferes Minimum im Laplacian auf als die C13-Atome der asymmetrischen Ionen. Da die Tiefe des Minimums indirekt die Ladung widerspiegelt, verwundert der Verlauf zunächst, da für das C13-Atom an den asymmetrischen Trichlor-Anionen eine höhere Ladung erwartet wurde. Die Erklärung hierfür könnte im Längenunterschied der BP liegen. Der BP von C12–C11' in **3** ist deutlich kürzer als der von C11–C12 in **1** und **2**, was dazu führen könnte, dass die Ladungsdichte am C11'-Atom, auch wenn sie geringer sein sollte, schneller entlang des BPs abflacht, was zu einem tieferen Minimum im Laplacian führt. In diesem Zusammenhang ist der Vergleich mit den aus der QTAIM Analyse erhaltenen Bader-Ladungen (Abbildung 4-16) hilfreich.

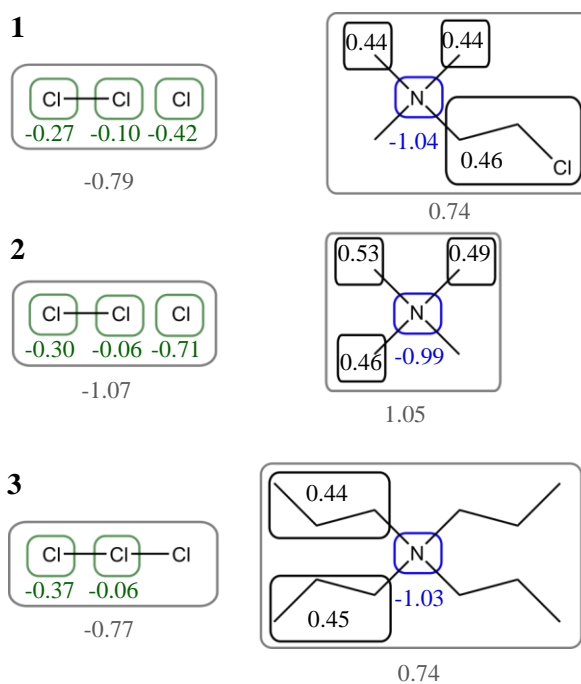
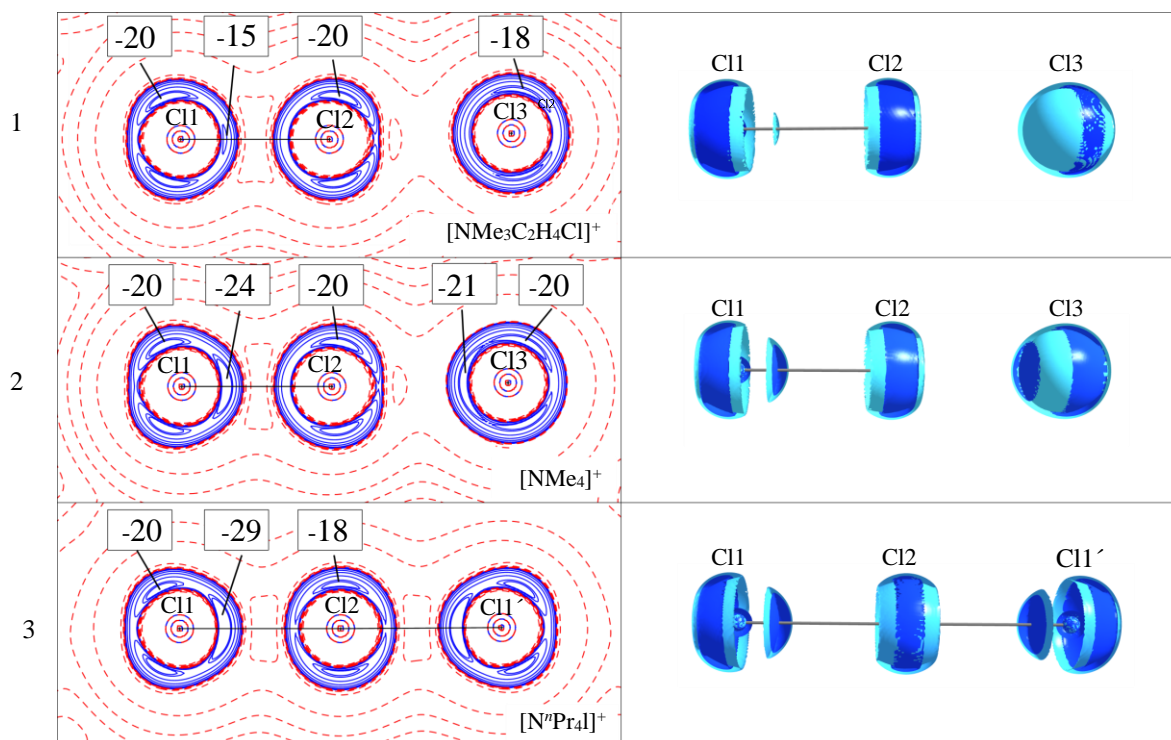
Abbildung 4-16. Bader-Ladungen in der Einheit Elektronen [e].

Abbildung 4-17. Links: Der Laplacian für 1-3, mit positiven Werten in Rot und negativen Wert in Blau. Die Konturlinien liegen bei $\pm \{0.001\ 0.002\ 0.004\ 0.008\ 0.02\ 0.04\ 0.08\ 0.2\ 0.4\ 0.8\ 2.0\ 4.0\ 8.0\ 14.0\ 16.0\}$ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$. Die Minima des Laplacian sind im jeweiligen Kästchen angegeben. Rechts: Der Laplacian für 1-3, mit den Isoflächen bei $-14\ \text{e}\text{\AA}^{-5}$ (hellblau) und $-17\ \text{e}\text{\AA}^{-5}$ (dunkelblau). Die Bilder links wurden mit dem Programm XDGGRAPH^[30] und rechts mit dem Programm MoleQoolQt^[61] erstellt.^[211]

Wie von der Theorie^[214,217] vorhergesagt, weist das jeweils mittlere Cl-Atom eine geringe Ladung auf. Die Ladung verteilt sich beim symmetrischen Trichlor-Anion gleichmäßig auf die beiden äußeren Cl-Atome, der kristallographischen Symmetrie geschuldet sind diese Werte identisch. Bei den asymmetrischen Trichlor-Anionen ist die Ladung des Cl1-Atomes jeweils geringer als die Ladung des jeweiligen Cl3-Atoms. Diese Beobachtung passt zu der Vorstellung, dass bei der Bildung eines symmetrischen Trichlorids, sich ein Trichlor-Anion einem Chlormolekül annähert und dies zu einer Ladungsumverteilung führt. Die Ladung von Atom Cl3 von Verbindung **2** ist deutlich höher als bei Verbindung **1** und kann als ein Ausreißer in dieser Reihe gesehen werden. Gleichzeitig führt dies zu einer höheren Gesamtladung für das Anion. Die Gründe werden in der Multipolverfeinerung vermutet (Kapitel 4.2.2). Abbildung 4-17 links zeigt den Laplacian in einer Ebene, die alle drei Cl-Atome schneidet. Auf der rechten Seite ist die entsprechende 3D-Darstellung des Laplacian bei zwei unterschiedlichen Isoflächen gezeigt. Es wird deutlich, dass die Valenzschale des Cl3-Atoms in Verbindung **1** und **2** gegenüber dem Bindungspartner weniger polarisiert ist. Das ist zum einen daran sichtbar, dass das Cl3-Atom eine eher sphärische Ladungsverteilung aufweist. Zum anderen an der in Verbindung **1** fehlenden und in Verbindung **2** nur schwach ausgebildeten lokalen Ladungsdichtekonzentration (VSCC) entlang der Cl2...Cl3-Bindung im Vergleich zu Atom Cl1. Die VSCCs, die den freien Elektronenpaaren entsprechen, bilden einen dreidimensionalen Torus um das Atom. Die Maxima der Tori an den terminalen Chloratomen sind leicht nach außen verschoben. Bei den beiden asymmetrischen Trichlor-Anionen werden die Tori bei Atom Cl2 in Richtung Atom Cl3 verschoben, während sich der Torus im symmetrischen Trichlor-Anion mittig am Atom befindet. Alle drei $[\text{Cl}_3]^-$ -Ionen zeigen an der Rückseite von Atom Cl1 ein σ -Loch^[218]. Die nicht-äquidistanten Trichlor-Anionen von Verbindung **1** und **2** zeigen ebenfalls an Atom Cl2 ein σ -Loch, welches in Richtung Atom Cl3 weist. Beide Cl3-Atome weisen dagegen eine nahezu kugelförmige Ladungsverteilung auf.

Für die Abweichung von der ideal linearen Geometrie der Trichloride im Festkörper werden in der Literatur^[202,219] schwache intermolekulare Wechselwirkungen zum Gegenion wie Wasserstoffbrücken verantwortlich gemacht. Daher soll im folgenden Abschnitt auf die Unterschiede in der Kristallpackung und den intermolekularen Wechselwirkungen der drei Verbindungen eingegangen werden.

Um kurze Kontakte zwischen Atomen bzw. Molekülen zu visualisieren wurden Hirshfeld-Oberflächen^[40-42,44] mit einem definierten Farbcode verwendet. Rot eingefärbte Bereiche stellen Kontakte dar, die kürzer und blaue die länger als die Summe der Van-der-Waals Radien sind.

Tabelle 4-8. Alle Kontakte (in Å), die die Summe der van der Waals Radien ^[123,124] unterschreiten sind aufgeführt.

Atom	[NMe ₃ EtCl][Cl ₃] (1)	[NMe ₄][Cl ₃] (2)	[N ⁿ Pr ₄][Cl ₃] (3)
Cl1			H1A 2.67
			H1B 2.81
Cl2	H4 2.82		H4B 2.72
	H4 2.82		H4B 2.72
Cl3/Cl1'	H2X 2.63	H1X 2.76	H1A 2.67
	H2X 2.63	H1X 2.76	H1B 2.81
	H2Y 2.76	H1Y 2.78	
	H2Y 2.76	H1Y 2.78	
	H3 2.80	H1Z 2.76	
	H3 2.80	H1Z 2.76	
		H2Y 2.75	
	H3X 2.83		

In Abbildung 4-18 sind solche Hirshfeld-Oberflächen für alle Trichlor-Anionen dargestellt. Sämtliche der gezeigten Kontakte sind in Tabelle 4-8 mit genauen Werten aufgelistet. Der Unterschied zwischen dem symmetrischen und den beiden asymmetrischen Trichloriden ist deutlich sichtbar.

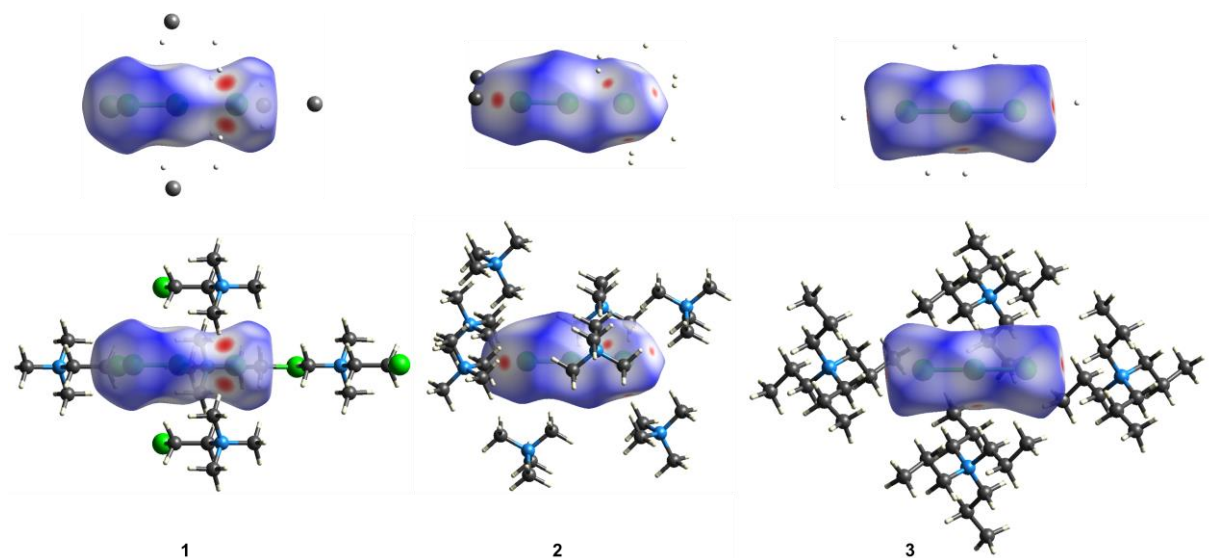


Abbildung 4-18. Hirshfeld-Oberflächen^[40,42,44,220] für Verbindung 1-3. Rot eingefärbte Bereiche stellen Kontakte dar, die kürzer und blauen die länger als die Summe der Van-der-Waals Radien sind.^[211]

Die Verbindung mit dem symmetrischen Trichlorid [NⁿPr₄][Cl₃] weist bei allen drei Atomen nur wenige kurze Kontakte zu benachbarten Wasserstoffatomen auf. Durch das große Gegenion können sich nur wenige Methylgruppen dem Trichlorid räumlich annähern. Zudem gibt die kristallographische Symmetrie für beide endständigen Cl-Atome die gleiche Umgebung vor.

Bei beiden asymmetrischen Trichlor-Anionen kommt es zu großen Unterschieden bei den endständigen Cl-Atomen. Wie aus der Tabelle 4-8 ersichtlich ist, bildet das Atom Cl1 keine und das Atom Cl3 bis zu acht Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Diese auf beiden Enden des Trichlorids asymmetrisch verteilten Wechselwirkungen können als Grund für die asymmetrische Geometrie betrachtet werden. Den Unterschied zwischen den asymmetrischen Trichloriden zu erklären ist jedoch schwieriger. Ob die zwei zusätzlichen Cl \cdots H Kontakte in **2** den ausschlaggebenden Grund für die etwas längere Cl2 \cdots Cl3-Bindung ergeben, ist nicht eindeutig. Ein weiterer Unterschied zwischen den Trichlor-Monoanionen ergibt sich in der Wechselwirkung einer [Cl $_3$] $^-$ -Einheit mit einer benachbarten [Cl $_3$] $^-$ -Einheit bzw. mit einem Cl-Atom.

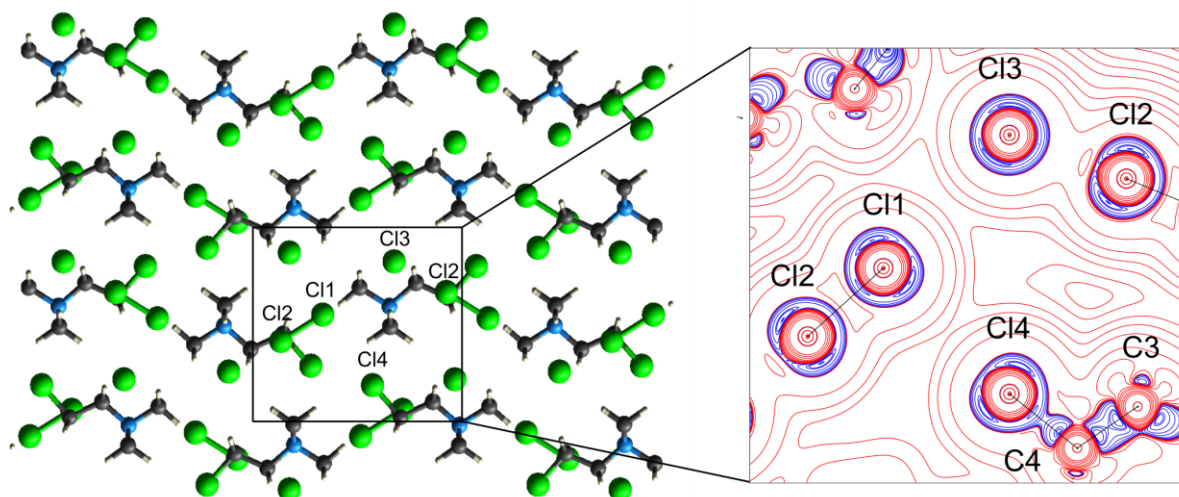


Abbildung 4-19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **1** zeigt den Cl \cdots Cl Kontakt in der *bc*-Ebene. Die vergrößerte Fläche zeigt den Laplacian mit positiven Werten in Rot und negativen Wert in Blau. Die Konturlinien liegen bei $\pm \{0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.02, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 0.8, 2.0, 4.0, 8.0, 14.0, 16.0\} \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Die Abbildung rechts wurde mit dem Programm XDGRAPH^[30] und links mit dem Programm CrystalExplorer^[44] erstellt.^[211]

Verbindung **1** zeigt als einzige kurze [Cl $_3$] $^- \cdots$ [Cl $_3$] $^-$ -Kontakte, zwischen denen auch ein BP mit einem BCP gefunden wurde. In Abbildung 4-19 ist der Ausschnitt der Kristallstruktur von **1** in einer Projektion entlang der Achse *a* gezeigt. Hierbei wird sichtbar, dass benachbarte [Cl $_3$] $^-$ -Einheiten in der gleichen Schicht in der Kristallstruktur vorliegen und eine Zick-Zack-Kette bilden. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Laplacian der Elektronendichte als Schnitt durch alle Cl-Atome. Die Wechselwirkung der [Cl $_3$] $^-$ -Einheit mit einer benachbarten [Cl $_3$] $^-$ -Einheit (Cl1 \cdots Cl3) und mit einem Cl-Atom des Gegenions (Cl1 \cdots Cl4) wird deutlich. Dabei ist das σ -Loch des einen Cl-Atoms jeweils auf einen Bereich mit viel Ladung gerichtet. Die Elektronendichte an beiden BCP fällt mit jeweils $0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ recht gering aus (Tabelle 4-9). Deshalb lassen sich kaum Schlussfolgerungen über die Art der Wechselwirkung daraus zu ziehen.^[221]

Tabelle 4-9. Kurze intermolekulare Cl...Cl Kontakte mit den BCP in der Kristallstruktur von Verbindung **1-3**.

1	Abstand Å	$\rho_{\text{BCP}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} [\text{e}\text{\AA}^{-5}]$
Cl1...Cl3	3.7939(2)	0.03	0.3
Cl1...Cl4	3.6821(2)	0.03	0.4
2			
Cl1...Cl2	4.5658(2)	-	-
3			
Cl1...Cl1	4.9344(3)	-	-

Die bisher aufgeführten Überlegungen zu intermolekularen Wechselwirkungen stützen sich hauptsächlich auf die Van-der-Waals (VdW) Radien. Die Annahme, dass die Stärke der Wechselwirkung als Häufung möglichst vieler isolierter punktförmiger Kontakte bestimmt wird, stellt eine einfache Möglichkeit dar, diese zu identifizieren.

Eine Möglichkeit nicht kovalente Wechselwirkungen (NCI, eng. *non covalent interaction*) anhand der Topologie der gegebenen ED untersuchen zu können, entwickelten Johnson et al.^[8]. Hierbei wird der sogenannte reduzierte Dichtegradient (RDG) genutzt (siehe 1.1.3.2). In Abbildung 4-20 sind für die Verbindungen **1-3** zwei Arten von Auftragnungen dargestellt. Auf der linken Seite ist der RDG gegen die ED aufgetragen. Auf der rechten Seite ist der RDG gegen das Produkt $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$ aufgetragen, wobei nur der Bereich gewählt wurde, der schwache, nichtkovalente Wechselwirkungen (NCI) zeigt. Die drei Verbindungen lassen sich anhand ihrer kovalenten Bindungen, die in der Auftragung in Form eines lokalen Minimums sichtbar werden, deutlich voneinander unterscheiden (Abbildung 4-20 links). Verbindung **1** weist im Vergleich zu **2** bei ca. $1.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ein zusätzliches Minimum auf, das der C4–Cl4-Bindung zugeordnet werden kann. Verbindung **3** mit dem symmetrischen Trichlor-Anion weist im Vergleich zu Verbindung **1** zwei Minima weniger auf, was auf die fehlende C4–Cl4-Bindung und Cl2...Cl3-Bindung zurückzuführen ist. Beim Betrachten des ED-Bereichs in dem NCI erwartet werden, also zwischen ca. $0-0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, sind die Unterschiede zwischen den drei Verbindungen nicht mehr so eindeutig. Aufgesplittet in attraktive ($\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2) < 0$) und repulsive ($\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2) > 0$) Wechselwirkungen (Abbildung 4-20 rechts), kann kein klarer Trend erkannt werden. Die Gesamtheit der verschiedenen NCI entspricht fast einem Kontinuum, welches bei Verbindung **3**, gefolgt von **2**, am breitesten aufgestellt ist. Die bei Verbindung **1** und **3** leicht isolierten außen liegenden Peaks können H...H-Kontakten des Gegenions und Cl...H-Wechselwirkungen zugeordnet werden. Die in Abbildung 4-19 identifizierten Cl...Cl-Kontakte von Verbindung **1** können anhand der gezeigten Auftragung nicht als herausragend im Vergleich zu Cl...H-herausgestellt werden, weil sie der ED nach im Kontinuum der NCI untergehen.

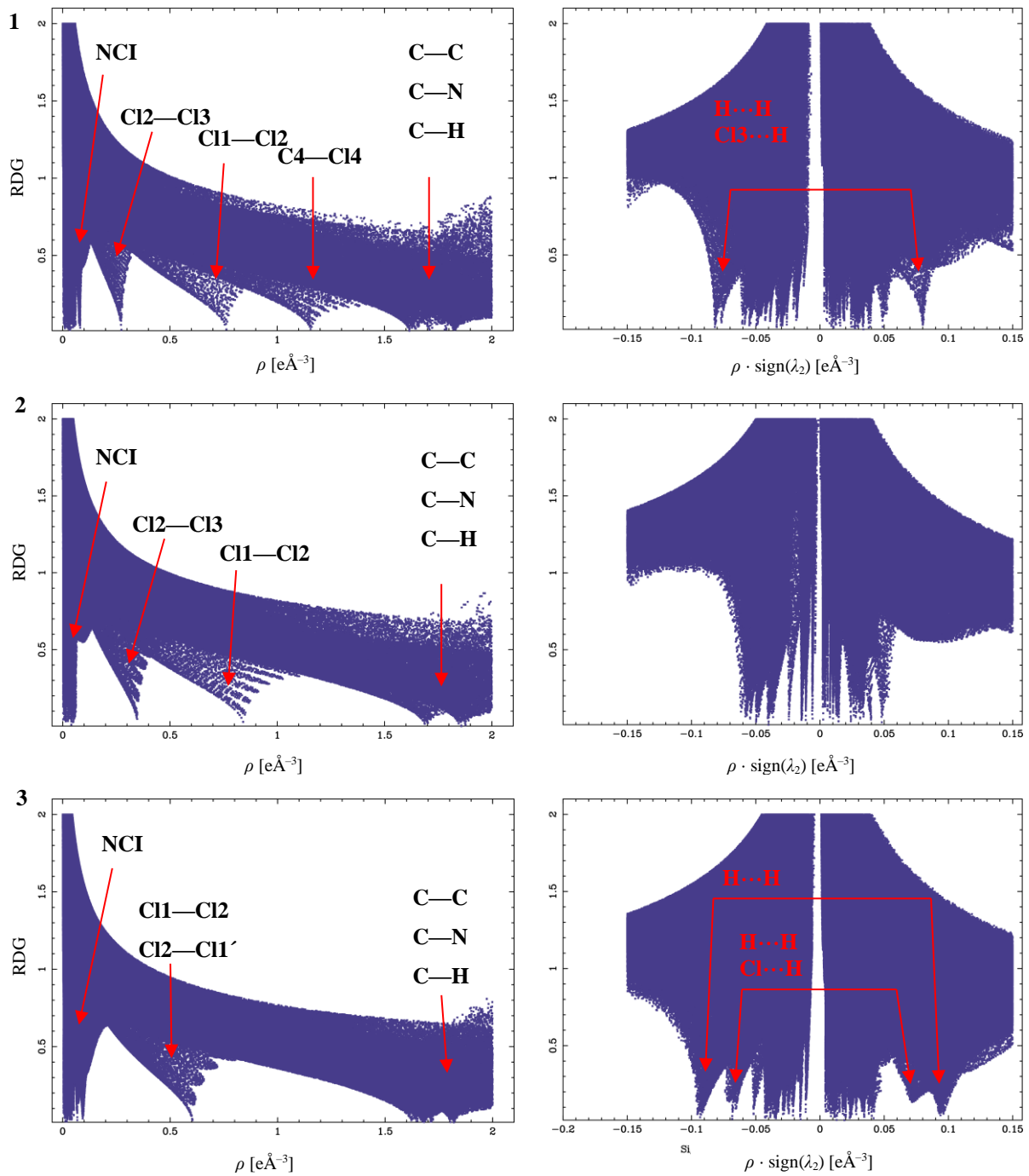


Abbildung 4-20. Links: Auftragung des reduzierten Dichtegradienten gegen die Elektronendichte für Verbindungen 1-3. Rechts: Auftragung des reduzierten Dichtegradienten gegen das Produkt der Elektronendichte und dem Vorzeichen des zweiten Eigenwerts λ_2 der Hessematrix der ED.

Anhand der sogenannten Interaktionsflächen (Abbildung 4-21), die den RDG bei einem IsoWert von 0.3 mit dem Farbcode von $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$ zeigen, wird visualisiert, wo sich bestimmte NCI in der Kristallstruktur befinden und welcher Natur sie sind. Auf der linken Seite von Abbildung 4-21 sind die attraktiven und die repulsiven Wechselwirkungen der [Cl₃]-Einheit mit den angrenzenden Atomen bzw. Molekülen gezeigt.

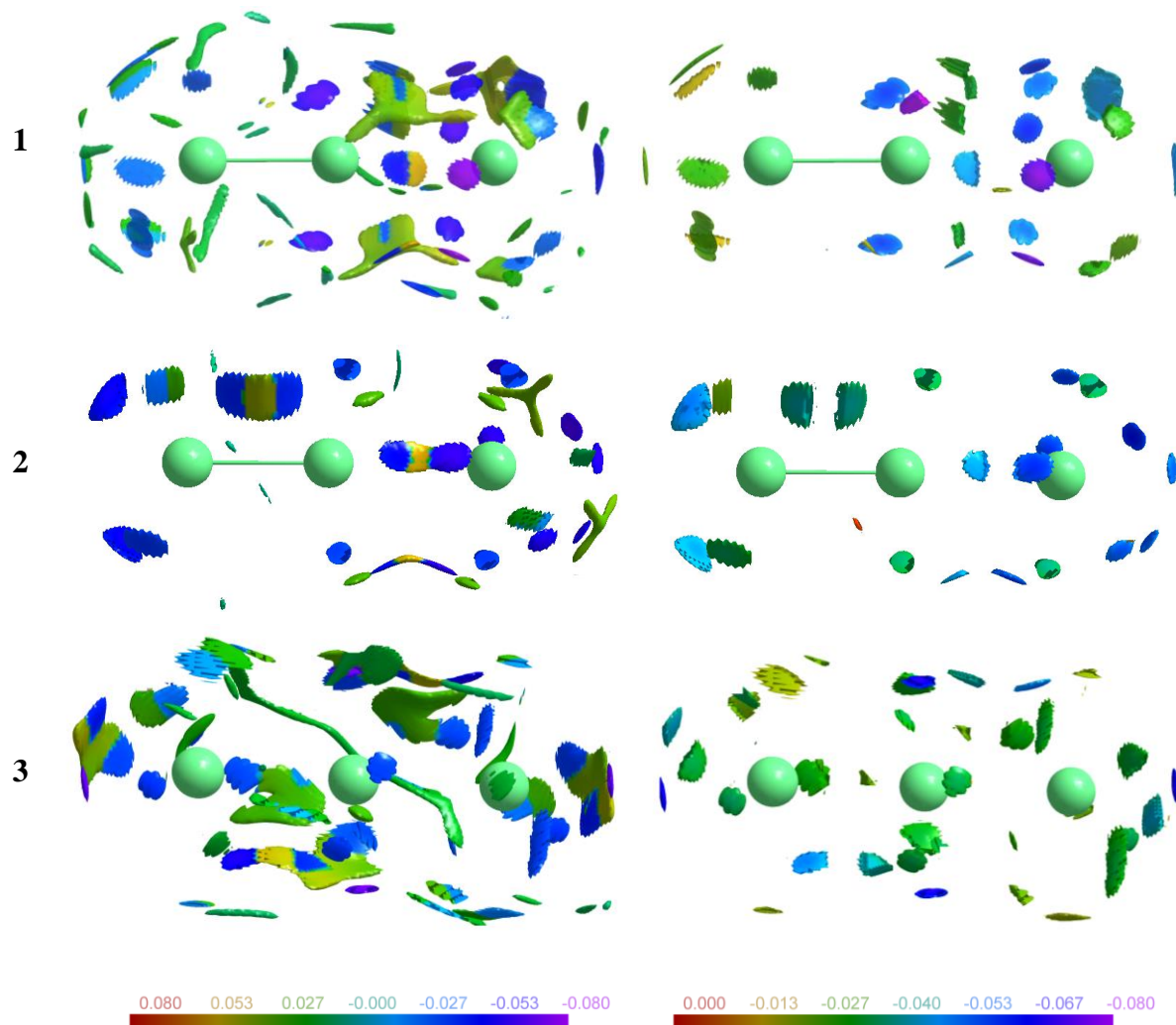


Abbildung 4-21. Interaktionsfläche der NCI bei einem Isowert des RDG von 0.3 für **1-3**. Der Farbcode auf der Oberfläche entspricht $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2)$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$], wobei ein ED-Schnitt bei $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ gemacht wurde. Negative Werte entsprechen dabei attraktiven und positive repulsiven Wechselwirkungen. Linke Seite: attraktive und repulsive Wechselwirkungen. Rechte Seite: nur attraktive Wechselwirkungen.

Um die Abstufungen der attraktiven Wechselwirkungen besser abzubilden, sind auf der rechten Seite nur die Interaktionsflächen mit dem Farbcode für $\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2) < 0$ abgebildet. Bei Verbindung **1** fällt zunächst auf, dass der Radius vom Kern zu den Isoflächen am Atom C11 deutlich größer ist als der an C13. Des Weiteren weist C13 mehr Interaktionsflächen auf und vor allem mehr Flächen mit höherer ED mit der Farbe Blau bis Violett, die als stärkere NCI angesehen werden können. Der Ring an stärkeren NCI um das C13-Atom ist zur Bindung verschoben. Verglichen mit der Hirshfeld-Oberfläche (Abbildung 4-18) zeigt sich ein ähnliches Bild und die damit einhergehende Aussage kann bestätigt werden. In Verbindung **2** ist kein Unterschied im Abstand der Atomkerne des Trichlorids zu den Interaktionsflächen sichtbar. Auch hier ist ein Trend in der Stärke der Wechselwirkungen entlang des Trichlor-Anions erkennbar, der jedoch weniger ausgeprägt ist als in Verbindung **1**. Das heißt Atom C13 weist mehr stärkere NCI

auf als Atom Cl1. Beim Betrachten der NCI von Verbindung **3** fällt auf, dass im Vergleich zu Verbindung **1** und **2** viel weniger blaue Flächen vorhanden sind. Es befinden sich jeweils zwei an den endständigen und zwei am mittleren Cl-Atom. Ein ähnliches Bild wird auch mit Hilfe der Hirshfeld-Oberflächen erhalten. Ansonsten ist die Verteilung der NCI am Trichlor-Anion gleichmäßig über das ganze Anion. Die Isoflächen, die den repulsiven Wechselwirkungen zugeschrieben werden können, sind größer als bei den asymmetrischen Trichlor-Anionen.

4.4 Schlussfolgerung

Erstmals konnte die Bindungssituation in einem symmetrischen und zwei asymmetrischen Trichlor-Anionen durch topologische Analyse der experimentellen Elektronendichteverteilung charakterisiert und verglichen werden. Mittels Elektronendichte und der Gesamtenergiedichte am bindungskritischen Punkt konnte gezeigt werden, dass Bindungen im symmetrischen Trichlor-Anion als vorwiegend ionischer Natur mit einem geringen kovalenten Beitrag beschrieben werden können. Im Vergleich dazu ist der kovalente Beitrag in den kürzeren Cl–Cl-Bindungen der beiden asymmetrischen Trichlor-Anionen größer. Die langen Bindungen der asymmetrischen Trichlor-Anionen haben dagegen keinen kovalenten Bindungsanteil, sodass es im Hinblick auf die Bindungseigenschaften scheinbar einen fließenden Übergang vom asymmetrischen zum symmetrischen Trichlor-Anion gibt. Quantenmechanische Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen der periodisch-kristallinen Festkörper konnten die Ergebnisse größtenteils bestätigen. Ein Unterschied zeigt sich aber dennoch in den Werten des Laplacian. Die theoretischen Werte deuten einen etwas anderen Verlauf in Abhängigkeit der Cl–Cl-Bindungslänge als das Experiment an. Mit Zunahme der Bindungslänge nehmen die Werte dort zunächst zu, erreichen ein Maximum und streben anschließend gegen Null. Im Experiment zeigen die Werte einen linear abnehmenden Verlauf, was eher typisch für rein ionische Bindungen ist.

Die Analyse der Bader-Ladungen hat ergeben, dass sich die Ladung im symmetrischen Trichlor-Anion auf die endständigen Atome verteilt. Bei den asymmetrischen Trichlor-Anionen ist die Ladung ungleichmäßig auf den äußeren Atomen verteilt, wobei die Akkumulation negativer Ladung am Cl3-Atom mit größerer Bindungslänge stärker ausgeprägt ist.

Des Weiteren hat die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen aller Verbindungen mittels Hirshfeld-Oberflächen und der experimentellen Elektronendichteverteilung gezeigt, dass die asymmetrischen Trichlor-Anionen mehr kurze Cl···H-Kontakte aufweisen, die zu den erheblichen strukturellen Unterschieden dieser Trichlor-Anionen beitragen.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus der vorliegenden Dissertation lag auf topologischen Studien der experimentellen Ladungsdichteverteilung der Verbindungen 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin, Kobaltorthophosphat und drei Trichlor-Monoanionen mit unterschiedlicher Geometrie. Die experimentellen Elektronendichten wurden mit Hilfe des Multipolmodells, welches von *N. K. Hansen* und *P. Coppens* für die Beschreibung der asphärischen Elektronendichte eines Atoms entwickelt wurden, erhalten. Die Entwicklung eines zufriedenstellenden Modells für die meisten Verbindungen war sehr zeitaufwendig, weil jeder Datensatz individuelle Schwierigkeiten aufwies, wofür es kein routinemäßiges Vorgehen gab und gibt. Die für den Vergleich benötigten theoretischen Ladungsdichten wurden mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen von isolierten Molekülen oder kristallin-periodischen Festkörpern ermittelt.

Im Falle des 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin in Kapitel 2 wurde eine bis jetzt unbeschriebene Wechselwirkung zwischen einem am Silizium gebundenen, hybridischen Wasserstoffatom und einem Selenatom untersucht. Die Interpretation der Elektronendichteverteilung in der vorliegenden Arbeit zeigt, dass es sich hierbei um eine gerichtete, schwache Wechselwirkung mit einem *closed-shell* Charakter handelt. Der Vergleich mit anderen Wechselwirkungen zeigte, dass Si–H···Se Wechselwirkung hinsichtlich der topologischen Parameter am ehesten einer Hydrid-Bindung oder schwachen Wasserstoffbrückenbindung ähnelt. Gleichwohl ist sie ein rares Beispiel für derartige Untersuchungen, denn die meisten der in der Literatur veröffentlichten Arbeiten wurden lediglich auf Basis theoretischer Berechnungen durchgeführt. Daher sind weitere experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen von schwachen Wechselwirkungen dieser Art notwendig, um ein vollständigeres Bild der vielfältigen Wechselwirkungen und Bindungen zu erhalten. Um eine genaue Wasserstoffposition und damit eine genaue Si–H-Bindungslänge zu bestimmen, wären ferner Neutronenbeugungsexperimente interessant.

Durch die topologischen Untersuchungen von Kobaltorthophosphat in Kapitel 3, welche mit weiteren theoretischen Methoden kombiniert wurden, können die katalytischen Eigenschaften näher beleuchtet werden. An den Metallzentren können freie Koordinationsstellen in Form von ladungsverarmten Regionen in der Elektronendichteverteilung lokalisiert werden und mit Atomorbitalanaloge, den maximal lokalisierten Wannier-Funktionen, in Beziehung gebracht werden. Dies macht einen Vergleich verschiedener Kristallflächen in Hinblick auf diese Koordinationsstellen sowie saure und basische Bereiche möglich. Um die Richtigkeit der auf Grundlage

der Elektronendichte gemachten Überlegungen zu belegen, sind weitere Experimente notwendig.

In Kapitel 4 wurde erstmalig die 3Z-4E-Bindung in einen symmetrischen Trichlor-Monoanion mittels experimenteller Ladungsdichteverteilung untersucht. Diese Bindung wurde in dieser Arbeit als eine vorwiegend ionische Bindung mit einem geringen kovalenten Anteil beschrieben. Der Einfluss nichtkovalenter intermolekularer Wechselwirkungen auf die Geometrie konnte an den beiden unsymmetrischen Trichlor-Anionen verdeutlicht werden. Grundsätzlich wären ähnliche Untersuchungen für die schweren Trihalogen-Anionen von erheblichem Interesse, obwohl aufgrund der Schwerelemente größere Probleme mit der experimentellen Ladungsbestimmung zu erwarten sind.

Die Erforschung schwacher Wechselwirkungen der Art, wie sie in den hier untersuchten Verbindungen vorkommen und die Struktur beeinflussen, sind für katalytische Prozesse sowie für die Entwicklung neuer Makromoleküle und Festkörper interessant. Experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen sind besonders relevant, da die Analyse der gegebenen Struktur und Geometrie in einem Festkörper mit der Bindungsanalyse verknüpft werden kann. Zudem ist ein direkter Vergleich zur Theorie möglich. Da oftmals Kristalle von hinreichender Qualität nur sehr schwer erhalten werden können und die Verfeinerung eines Multipolmodells für jede Struktur aufs Neue mit einem hohen Aufwand verbunden ist, beschränken sich experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen in der Praxis häufig auf Einzelfälle. Eine allgemeingültige Charakterisierung der Natur einer Wechselwirkung ist damit kaum möglich. Um diesem Problem entgegenzuwirken, sollte ein bestimmter Bindungstyp oder eine bestimmte Wechselwirkung in verschiedenen Systemen untersucht werden, um ein besseres Gesamtbild zu erhalten und auch den Einfluss benachbarter Wechselwirkungen quantifizieren zu können. Ein passendes Beispiel hierzu wurde mit der Untersuchung der Trichlorid-Ionen in Kapitel 4 gezeigt.

5 Nachweis von Syntheseprodukten durch Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturbestimmungen der folgenden Verbindungen wurden in Kollaboration mit verschiedenen Arbeitskreisen durchgeführt.

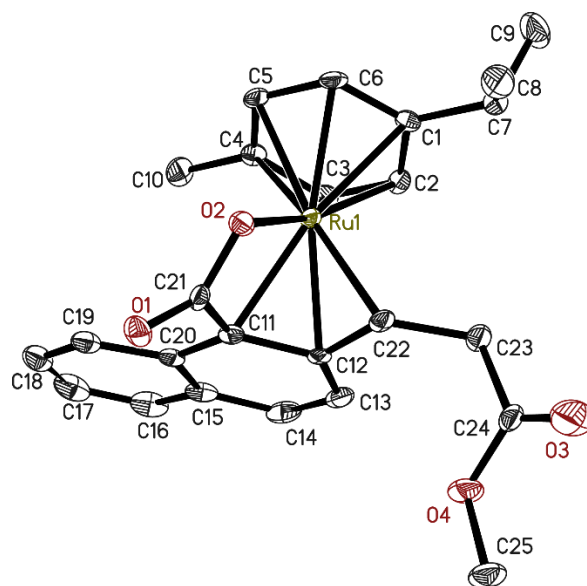
Für die Kristallauswahl von luftempfindlichen Proben wurden die Kristalle im Gegenstrom eines Inertgases aus einem Schlenkkolben entnommen und sofort in das Inertöl (perfluoriertes Polyetheröl) auf dem Objektträger getaucht. Bei temperaturempfindlichen Proben wurden die Kristalle zusätzlich durch einen Stickstoffstrom der Kühlapparatur X-Temp2^[47] auf dem Objektträger gekühlt. Nach Wahl eines Einkristalls der Größe 0.2–0.4 mm³ wurde dieser auf einen *MiTeGen micromount*TM oder einen Glasfaden gebracht und auf einem Goniometerkopf montiert.

Die Datensammlung erfolgte auf verschiedenen Diffraktometersystemen. Es wurde ein Bruker SRA TXS Diffraktometer mit einem D8-Dreikreis-Goniometersystems verwendet. Als Röntgenquelle diente die TURBO X-RAY SOURCE (TXS), eine Molybdän-Drehanode. Zudem wurden zwei Bruker AXS Smart APEX II Diffraktometer mit einem D8-Dreikreis-Goniometersystems verwendet. Als Röntgenquelle diente hier die Incoatec Microfocus X-ray source (AgK α λ 2.0 und MoK α λ 2.0) mit einer Incoatec QUAZAR-Spiegeloptik. In allen Geräten wurde der Bruker APEX II CCD-Detektor zum Detektieren der gebeugten Strahlung verwendet.

Mittels der Software-Suit Apex2 Suite^[98] wurden die Reflexe indiziert und eine Messstrategie erstellt. Die Integration der Rohdaten erfolgte jeweils mit der aktuellsten Version von SAINT^[48], die Skalierung und Absorptionskorrektur wurde mit der Software SADABS^[49,50] durchgeführt. Die anschließende Strukturlösung wurde mit SHELXT^[99] benutzt und die Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL^[100] innerhalb der graphischen Oberfläche von ShelXle^[103] durchgeführt.

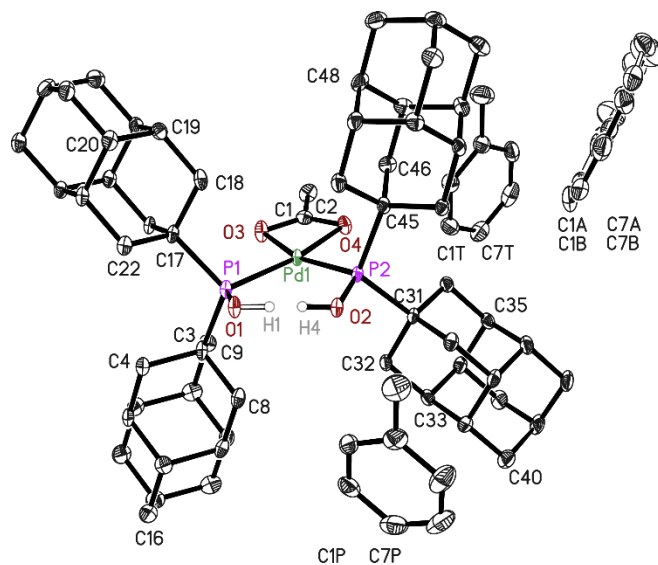
5.1 Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Lutz Ackermann

Synthetiker: Alexander Bechtoldt



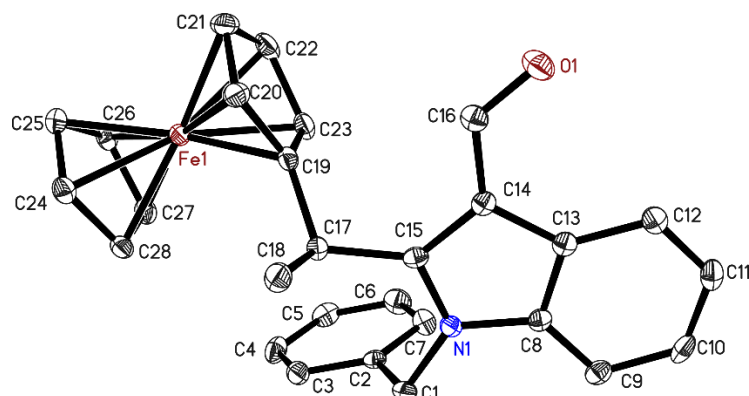
Summenformel	C ₂₅ H ₂₆ O ₄ Ru	<i>F</i> (000)	1008
Molare Masse [g mol ⁻¹]	491.53	Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.1
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.836 bis 19.546
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	49643
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	3797
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>R</i> _{int}	0.0688
Elementarzelle [Å, °]	a = 8.793(2) b = 15.639(2) β = 95.500(3) c = 15.581(3)	Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	99.9
Volumen [Å ³]	2132.7(7)	Datan / Restraints / Parameter	3797 / 0 / 275
Z	4	<i>Goof</i>	1.020
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.531	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0405
μ [mm ⁻¹]	0.412	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0626
		$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.381/ -0.328

Synthetiker: Debasish Ghorai



CCDC Code	1550696	μ [mm ⁻¹]	0.213
Summenformel	C ₇₉ H ₁₀₄ O ₄ P ₂ Pd	<i>F</i> (000)	1372
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1285.96	Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.1
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.383 bis 19.804
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	95889
Kristallsystem	triklin	Unabhängige Reflexe	11829
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>R</i> _{int}	0.0975
Elementarzelle [Å, °]	a = 13.497(7) α = 97.43(3)	Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	100.0
	b = 15.447(8) β = 104.16(3)	Daten / Restraints / Parameter	11829 / 1081 / 855
	c = 17.008(8) γ = 105.94(4)	<i>Goof</i>	1.016
Volumen [Å ³]	3232(3)	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0582
Z	2	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0833
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.321	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.774/ -0.471

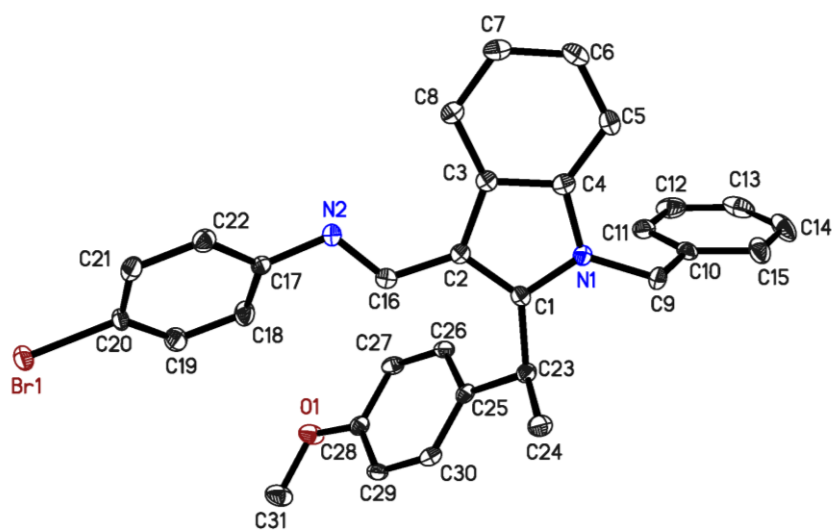
D. Ghorai, V. Müller, H. Keil, D. Stalke, G. Zanoni, B. A. Tkachenko, P. R. Schreiner, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3137–3141.

Synthetiker: Joachim Loup


CCDC Code	1559085	$F(000)$	936
Summenformel	$C_{28}H_{25}FeNO$	Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.2 x 0.2
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	447.34	θ -Bereich [$^{\circ}$]	2.129 bis 26.382
Temperatur [K]	100(2)	Gesammelte Reflexe	25569
Wellenlänge [\AA]	0.71073	Unabhängige Reflexe	4407
Kristallsystem	Orthorhombic	R_{int}	0.0366
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Elementarzelle [\AA , $^{\circ}$]	a = 11.061(2) b = 11.652(2) c = 16.748(3)	Daten / Restraints / Parameter	4407 / 0 / 281
Volumen [\AA^3]	2158.5(7)	$Goof$	1.032
Z	4	R_1 (alle Daten)	0.0272
ρ_{calc} . [$mg\ m^{-3}$]	1.377	wR_2 (alle Daten)	0.0567
μ [mm^{-1}]	0.719	$\Delta\rho_{min/max}$ [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.242/ -0.212
		Absolute Struktur	0.013(6)

J. Loup, D. Zell, J. C. A. Oliveira, H. Keil, D. Stalke, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int.Ed.* **2017**, *56*, 14197–14201.

Synthetiker: Joachim Loup

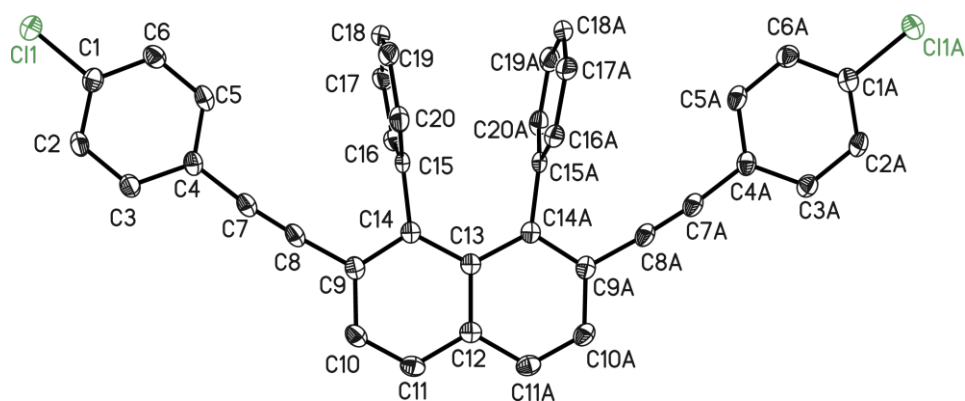


CCDC Code	1559086	μ [mm ⁻¹]	1.706
Summenformel	C ₃₁ H ₂₇ BrN ₂ O	<i>F</i> (000)	1080
Molare Masse [g mol ⁻¹]	523.45	Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.1
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.627 to 26.376°
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	54351
Kristallsystem	Orthorhombic	Unabhängige Reflexe	5006
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>R</i> _{int}	0.0419
Elementarzelle [Å, °]	a = 9.643(2) b = 10.147(2) c = 25.036(3)	Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	100.0
Volumen [Å ³]	2449.7(8)	Daten / Restraints / Parameter	5006 / 0 / 318
Z	4	<i>Goof</i>	1.051
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.419	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0213
		<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0457
		$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.222/ -0.152

J. Loup, D. Zell, J. C. A. Oliveira, H. Keil, D. Stalke, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14197–14201.

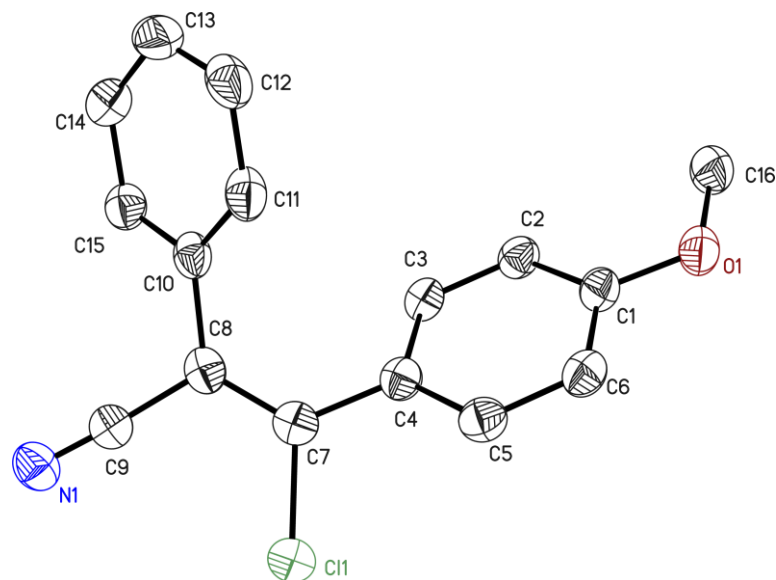
5.2 Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Manuel Alcarazo

Synthetiker: Alexandro Barrado



Summenformel	$C_{38}H_{22}Cl_2$	$F(000)$	1136
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	549.45	Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.3
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	2.303 bis 26.4
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	40339
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	2792
Raumgruppe	$C2/c$	R_{int}	0.0478
Elementarzelle [Å, °]	a = 15.868(2) b = 11.330(2) β = 116.89(2) c = 16.924(3)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Volumen [Å ³]	2713.7(9)	Datan / Restraints / Parameter	2792 / 0 / 182
Z	4	<i>Goof</i>	1.020
$\rho_{calc.}$ [$mg\ m^{-3}$]	1.345	R_1 (alle Daten)	0.0488
μ [mm^{-1}]	0.266	wR_2 (alle Daten)	0.0802
		$\Delta\rho_{min/max}$ [$e\text{Å}^{-3}$]	0.236/ -0.238

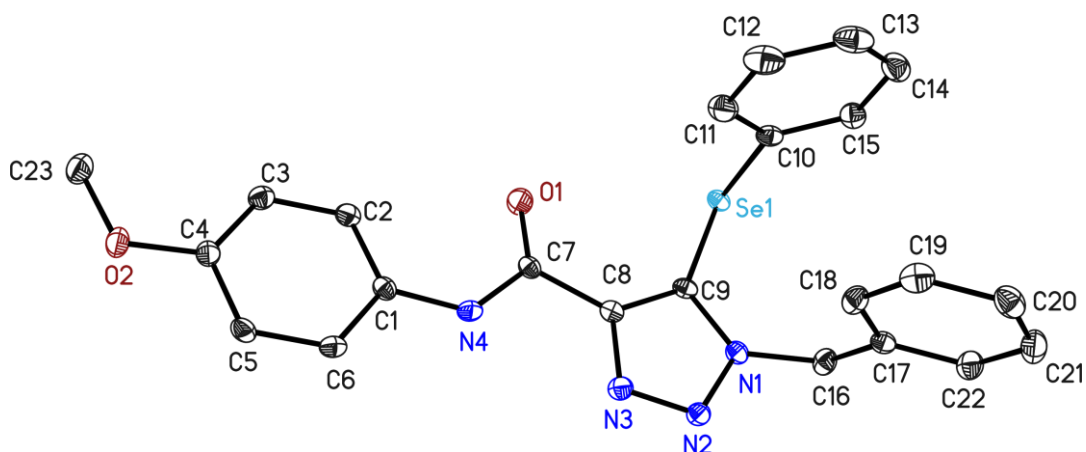
Synthetiker: Alexandro Barrado



Summenformel	$C_{16}H_{12}ClNO$	$F(000)$	1120
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	269.72	Kristallgröße [mm]	1.15 x 0.28 x 0.10
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [$^{\circ}$]	2.522 bis 26.454
Wellenlänge [\AA]	0.71073	Gesammelte Reflexe	52111
Kristallsystem	orthorhombisch	Unabhängige Reflexe	2767
Raumgruppe	$Pbca$	R_{int}	0.0671
Elementarzelle [$\text{\AA}, ^{\circ}$]	a = 10.570(2) b = 15.749(2) c = 16.154(3)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Volumen [\AA^3]	2689.1(8)	Datan / Restraints / Parameter	2767 / 0 / 173
Z	8	$Goof$	1.047
$\rho_{calc.}$ [$mg\ m^{-3}$]	1.332	R_1 (alle Daten)	0.0592
μ [mm^{-1}]	0.274	wR_2 (alle Daten)	0.0953
		$\Delta\rho_{min/max}$ [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.238/ -0.304

5.3 Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Alexander Breder

Synthetiker: Cera Gianpiero

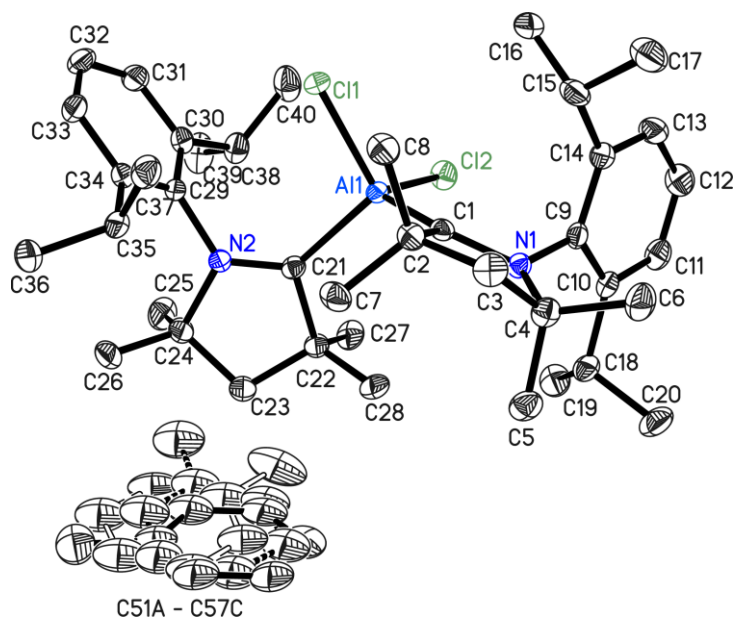


Summenformel	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₂ Se	<i>F</i> (000)	472
Molare Masse [g mol ⁻¹]	463.39	Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.20 x 0.12
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.606 bis 26.371
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	27272
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	4156
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>R</i> _{int}	0.0212
Elementarzelle [Å, °]	a = 11.393(2) b = 7.075(2) β = 108.07(2) c = 13.335(3)	Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	100.0
Volumen [Å ³]	1021.9(4)	Datan / Restraints / Parameter	4156 / 1 / 275
Z	2	<i>GooF</i>	1.049
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.506	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0158
μ [mm ⁻¹]	1.865	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0371
		$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.293 / -0.140
		Absolute Struktur	0.016(2)

5.4 Strukturbestimmung für den Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. mult.

Herbert W. Roesky

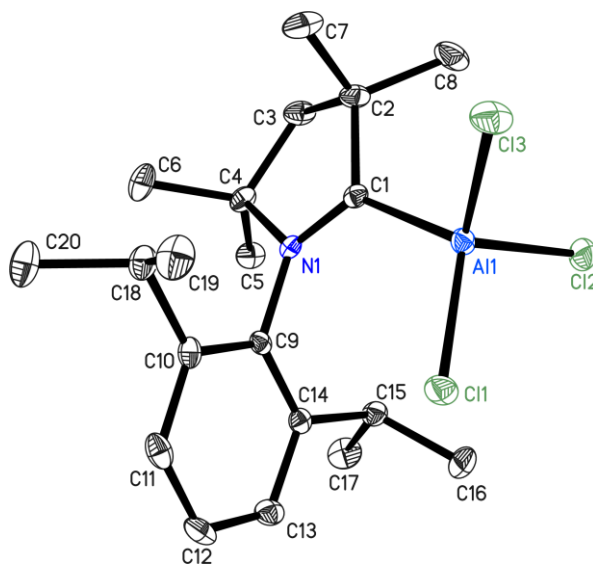
Synthetiker: Bin Li



CCDC Code	1504144	μ [mm ⁻¹]	0.199 mm ⁻¹
Summenformel	C ₄₇ H ₇₀ AlCl ₂ N ₂	$F(000)$	3304
Molare Masse [g mol ⁻¹]	760.93	Kristallgröße [mm]	0.41 x 0.14 x 0.05
Temperatur [K]	98(2)	θ -Bereich [°]	1.752 - 26.393
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	97905
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	9066
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	R_{int}	0.0711
Elementarzelle [Å, °]	a = 42.022(3)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 9.614(2) β = 112.03(2)	Daten / Restriktions / Parameter	9066 / 1006 / 614
	c = 23.727(2)	<i>Goof</i>	1.033
Volumen [Å ³]	8886(2)	R_1 (alle Daten)	0.0401
Z	8	wR_2 (alle Daten)	0.1044
$\rho_{calc.}$ [mg m ⁻³]	1.138	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.381/ -0.280

B. Li, S. Kundu, A. C. Stückl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 397–400.

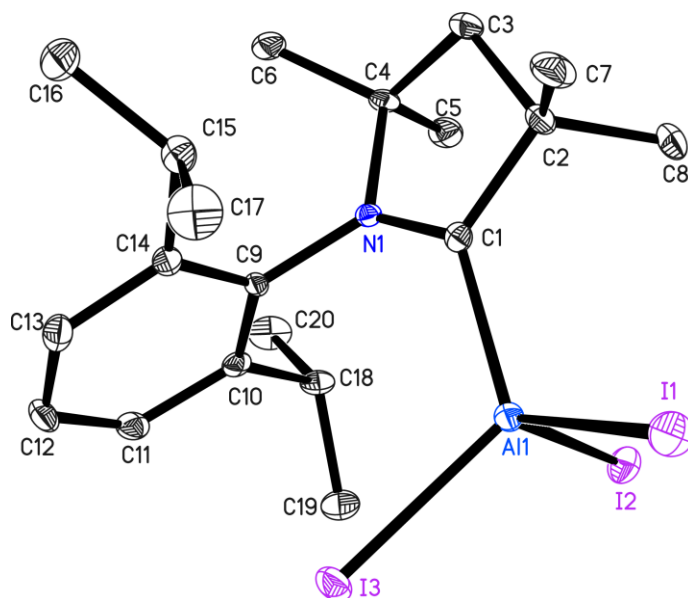
Synthetiker: Bin Li



CCDC Code	1504145	μ [mm ⁻¹]	0.457
Summenformel	C ₂₀ H ₃₁ AlCl ₃ N	<i>F</i> (000)	1776
Molare Masse [g mol ⁻¹]	418.79	Kristallgröße [mm]	0.213 x 0.182 x 0.145
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	2.148 - 26.512
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	96415
Kristallsystem	orthorombisch	Unabhängige Reflexe	4537
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>R</i> _{int}	0.0304
Elementarzelle [Å, °]	a = 16.170(2)	Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	100.0
	b = 16.170(2)	Datan / Restraints / Parameter	4537 / 0 / 234
	c = 16.863(3)	<i>Goof</i>	1.038
Volumen [Å ³]	4434.2(11)	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0261
Z	8	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0617
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.255	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.382/ -0.180

B. Li, S. Kundu, A. C. Stückl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 397–400.

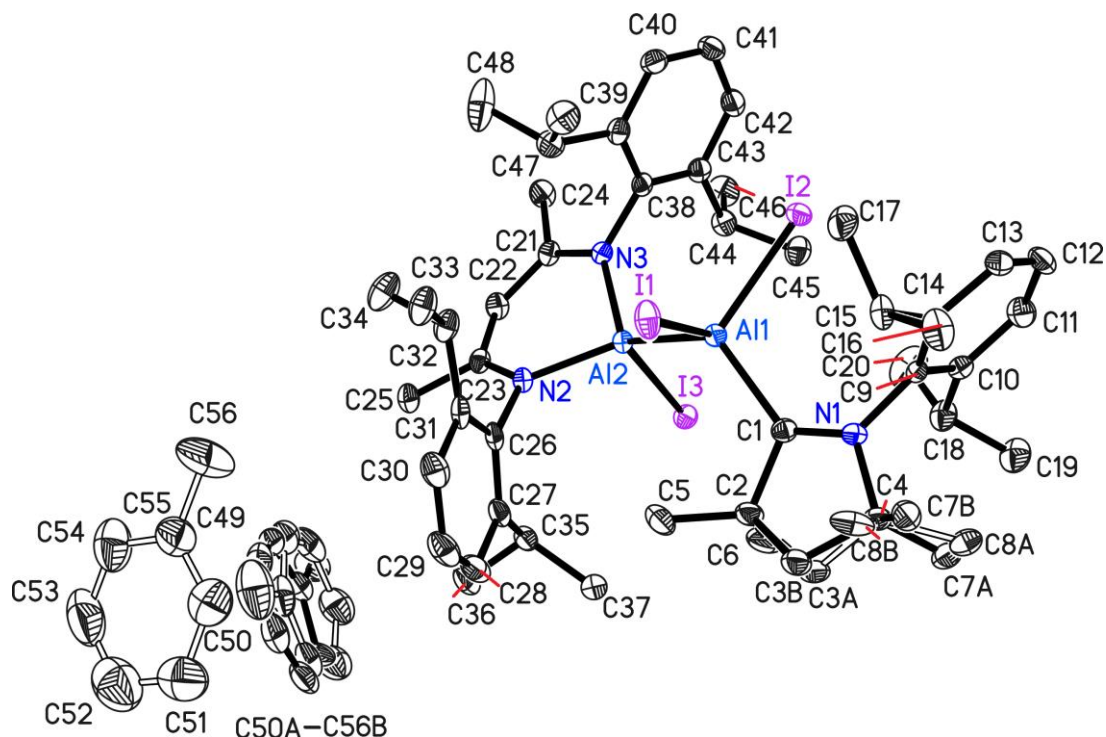
Synthetiker: Bin Li



CCDC Code	1516682	μ [mm ⁻¹]	2.028
Summenformel	C ₂₀ H ₃₁ AlI ₃ N	$F(000)$	1320
Molare Masse [g mol ⁻¹]	693.14	Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.20 x 0.20
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.386 - 21.375
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	72237
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	5700
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0363
Elementarzelle [Å, °]	a = 9.092(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 17.918(3) β = 94.99(2)	Datan / Restraints / Parameter	5700 / 0 / 234
	c = 15.271(2)	$Goof$	1.042
Volumen [Å ³]	2478.4(8)	R_1 (alle Daten)	0.0208
Z	4	wR_2 (alle Daten)	0.0310
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.858	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.877/ -0.738

B. Li, S. Kundu, H. Zhu, [H. Keil](#), R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. Frenking, D. M. Andradac, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2543–2546.

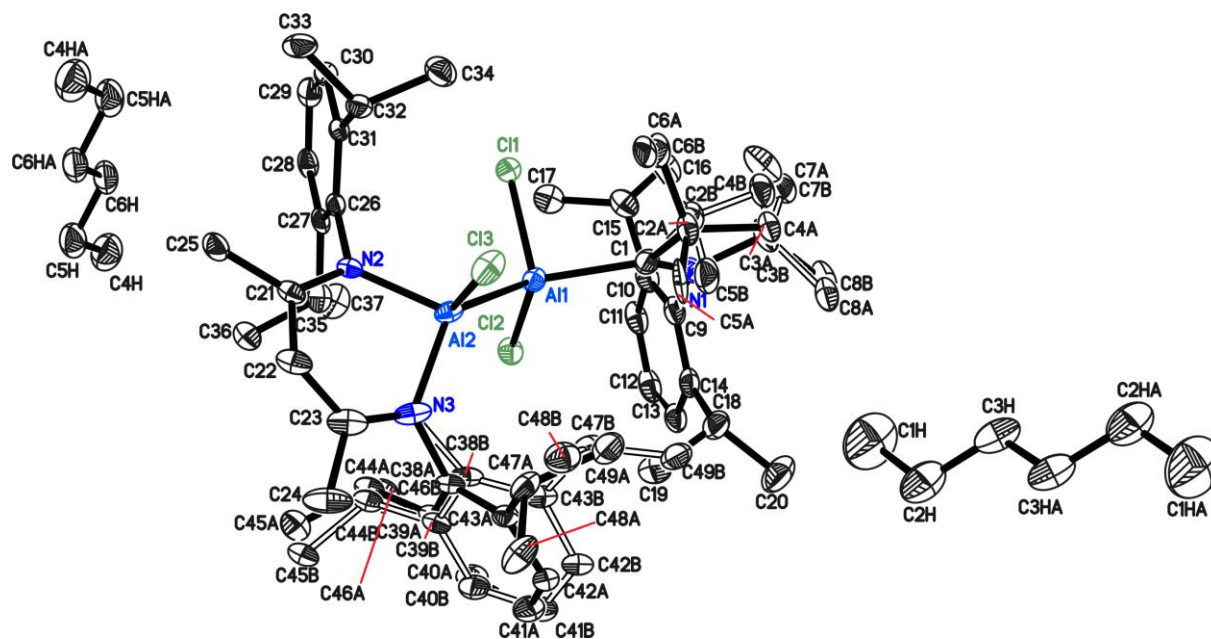
Synthetiker: Bin Li



CCDC Code	1516006	μ [mm ⁻¹]	1.649
Summenformel	C _{59.50} H ₈₄ Al ₂ I ₃ N ₃	$F(000)$	2588
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1275.95	Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.10
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.260 - 26.463
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	157393
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	12214
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0553
Elementarzelle [Å, °]	a = 10.457(2) b = 19.397(2) β = 97.95(2) c = 29.510(3)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Volumen [Å ³]	5928.1(15)	Daten / Restraints / Parameter	12214 / 948 / 750
Z	4	$Goof$	1.070
$\rho_{calc.}$ [mg m ⁻³]	1.430	R_1 (alle Daten)	0.0354
		wR_2 (alle Daten)	0.0690
		$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	1.101/-0.423

B. Li, S. Kundu, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. Frenking, D. M. Andradac, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2543–2546.

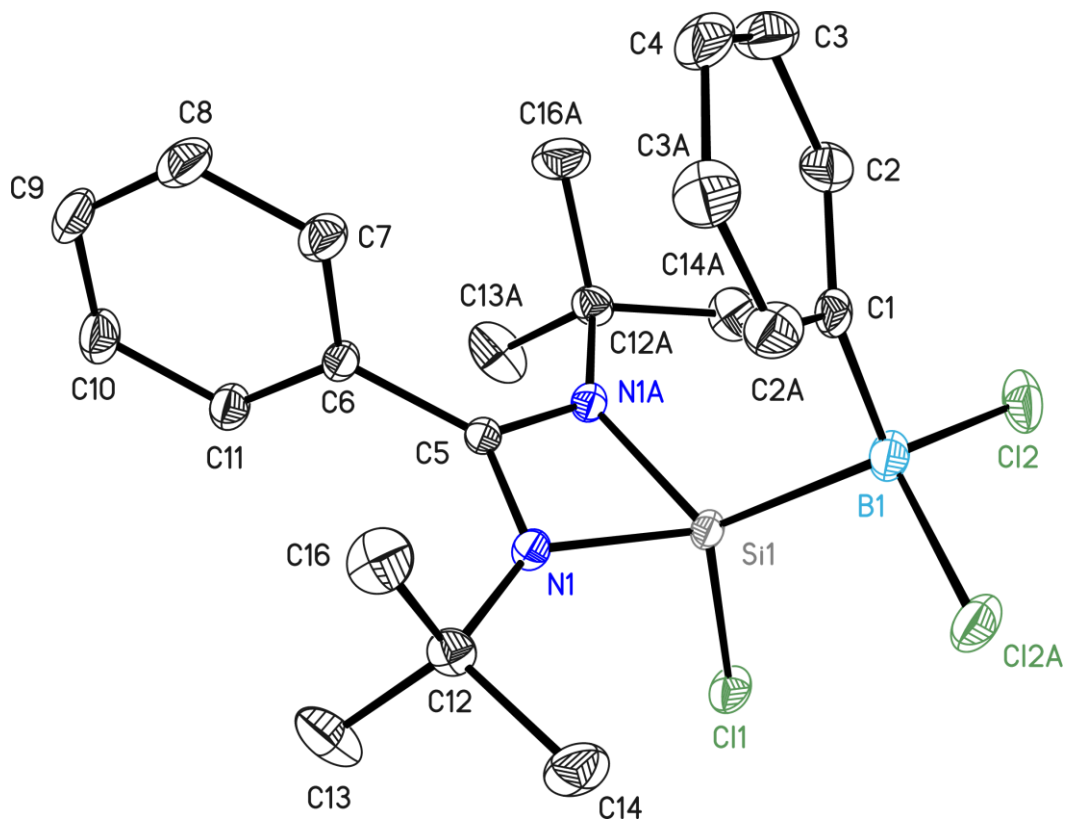
Synthetiker: Bin Li



CCDC Code	1516005	μ [mm ⁻¹]	0.235
Summenformel	C ₅₅ H ₈₆ Al ₂ Cl ₃ N ₃	$F(000)$	205
Molare Masse [g mol ⁻¹]	949.57	Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.20 x 0.20
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.473 - 25.739
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	113490
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	10489
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0639
Elementarzelle [Å, °]	a = 13.873(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 17.388(3) β = 91.73(2)	Datan/ Restraints/ Parameter	10489/ 1282/ 741
	c = 22.812(4)	$Goof$	1.238
Volumen [Å ³]	5928.1(15)	R_1 (alle Daten)	0.0773
Z	4	wR_2 (alle Daten)	0.1572
ρ_{calc} . [mg m ⁻³]	1.147	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.672 / -0.619

B. Li, S. Kundu, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. Frenking, D. M. Andradac, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2543-2546.

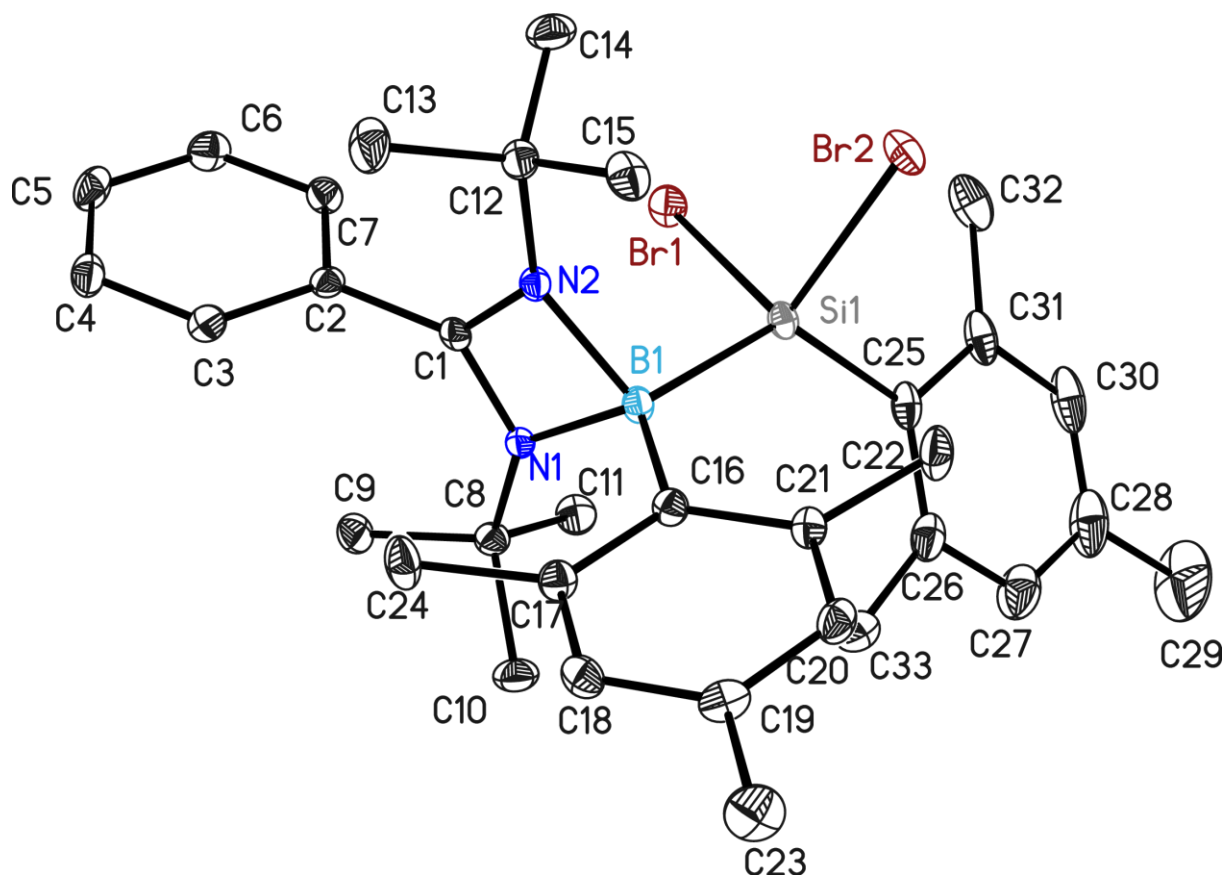
Synthetiker: Jiancheng Li



CCDC Code	1971839	μ [mm ⁻¹]	0.462
Summenformel	C ₂₁ H ₂₈ BCl ₃ N ₂ Si	<i>F</i> (000)	952
Molare Masse [g mol ⁻¹]	453.70	Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.20 x 0.20
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	2.037 bis 30.575
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	27495
Kristallsystem	orthorombisch	Unabhängige Reflexe	3684
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>R</i> _{int}	0.0540
Elementarzelle [Å, °]	a = 18.033(3)	Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	100.0
	b = 10.585(2)	Daten/ Restraints/ Parameter	3684 / 0 / 148
	c = 12.010(2)	<i>Goof</i>	1.022
Volumen [Å ³]	2292.5(7)	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0411
Z	4	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0856
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.315	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.479 / -0.389

J. Li, Y. Liu, S. Kundu, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7910–7914.

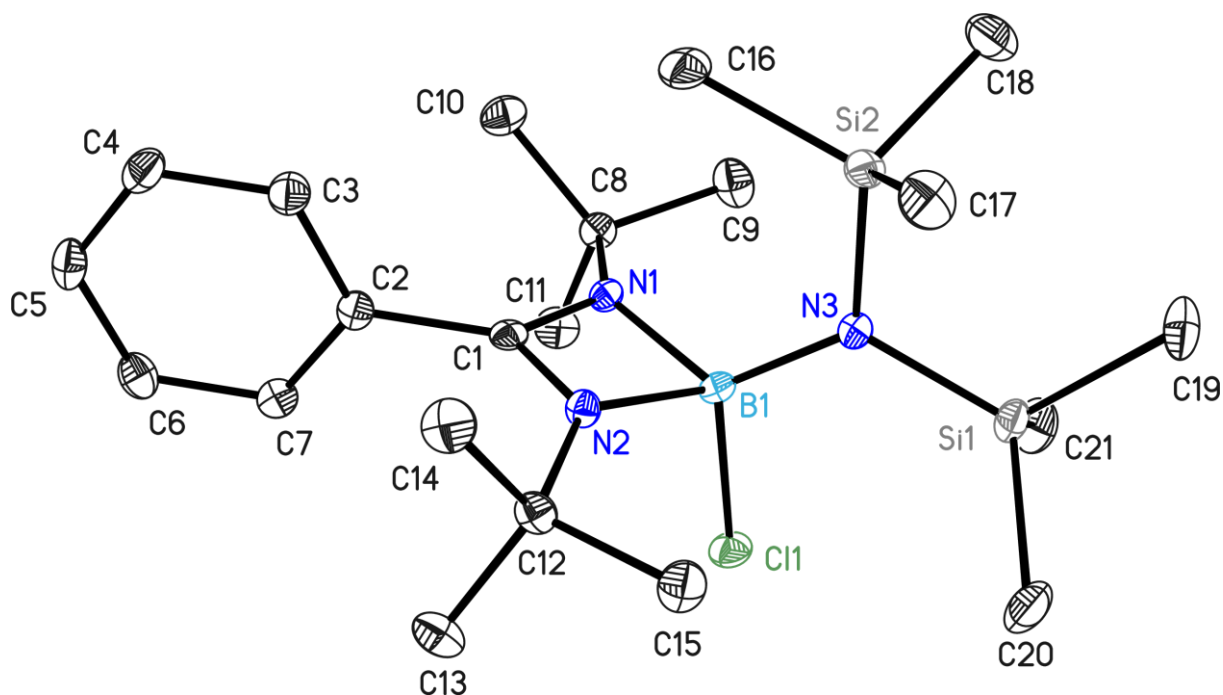
Synthetiker: Jiancheng Li



CCDC Code	1971842	μ [mm ⁻¹]	1.387
Summenformel	C ₃₃ H ₄₅ BBr ₂ N ₂ Si	$F(000)$	1384
Molare Masse [g mol ⁻¹]	668.43	Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.13 x 0.11
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.798 bis 21.384
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	92646
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	7397
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0607
Elementarzelle [Å, °]	a = 8.942(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 17.193(2) β = 99.52(3)	Datan/ Restraints/ Parameter	7397 / 0 / 364
	c = 21.218(3)	$Goof$	1.017
Volumen [Å ³]	3217.1(10)	R_1 (alle Daten)	0.0408
Z	4	wR_2 (alle Daten)	0.0632
$\rho_{calc.}$ [mg m ⁻³]	1.380	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.393 / -0.329

J. Li, Y. Liu, S. Kundu, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7910–7914.

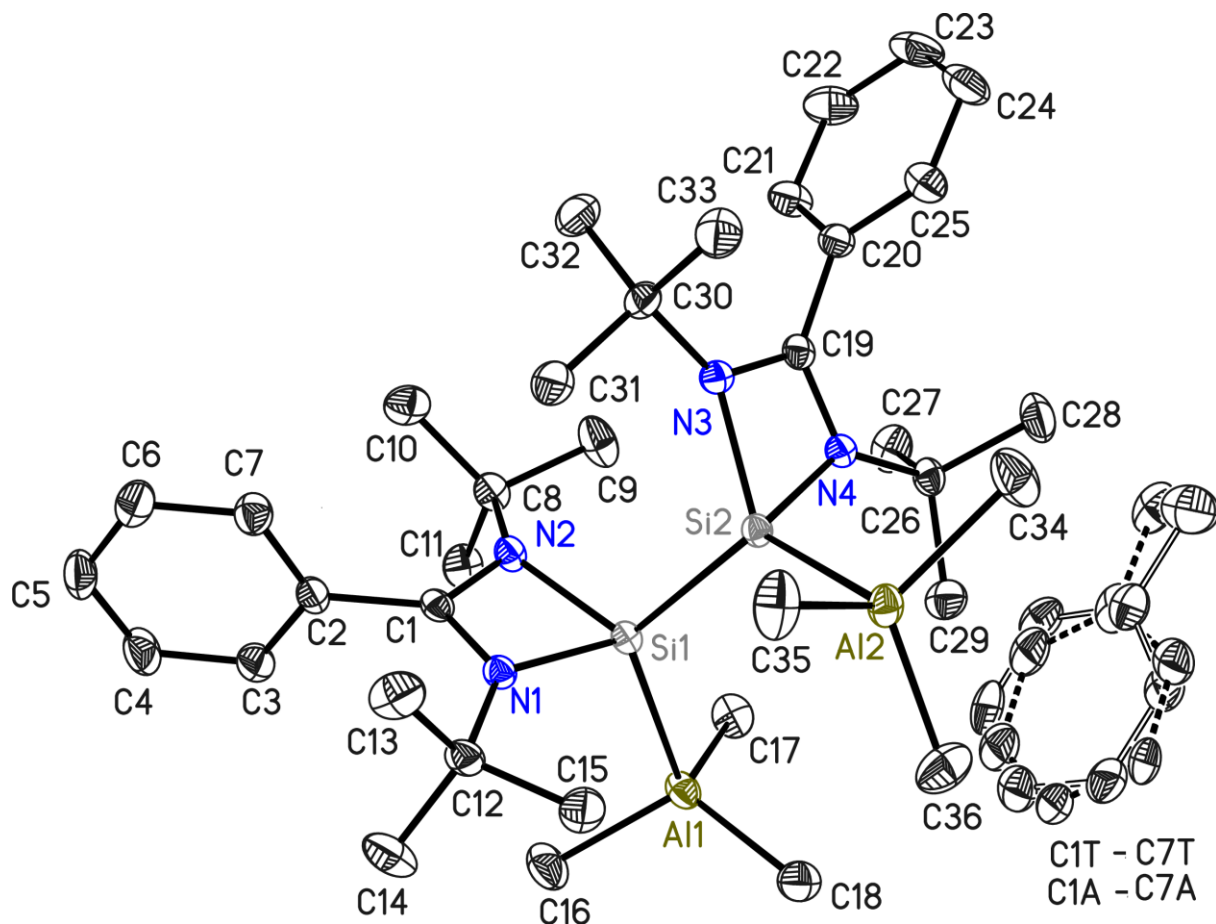
Synthetiker: Jiancheng Li



CCDC Code	1971840	μ [mm ⁻¹]	0.138
Summenformel	C ₂₁ H ₄₁ BCIN ₃ Si ₂	$F(000)$	476
Molare Masse [g mol ⁻¹]	438.01	Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.18 x 0.09
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.840 bis 20.695
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	72273
Kristallsystem	triklin	Unabhängige Reflexe	5210
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0.0406
Elementarzelle [Å, °]	a = 8.559(2) α = 93.03(2) b = 10.588(2) β = 101.78(3) c = 14.405(3) γ = 94.74(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Volumen [Å ³]	1270.3(5)	Datan/ Restraints/ Parameter	5210 / 0 / 265
Z	2	$Goof$	1.031
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.145	R_1 (alle Daten)	0.0357
		wR_2 (alle Daten)	0.0763
		$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.362 / -0.279

J. Li, Y. Liu, S. Kundu, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7910–7914.

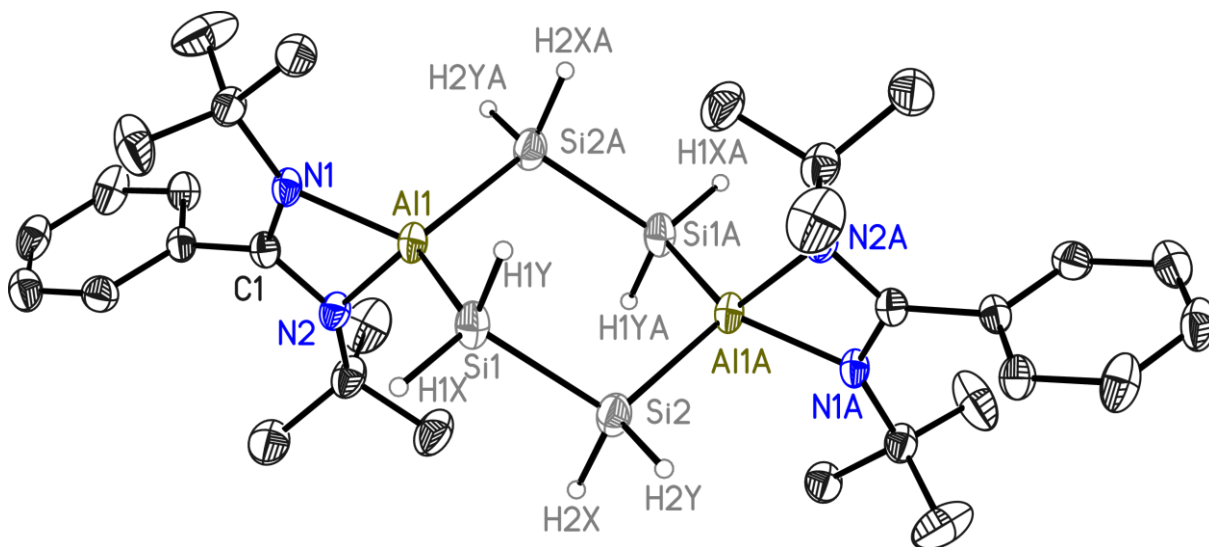
Synthetiker: Jiancheng Li



CCDC Code	1875010	μ [mm^{-1}]	0.150
Summenformel	$\text{C}_{39.50}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{N}_4\text{Si}_2$	$F(000)$	1548
Molare Masse [g mol^{-1}]	709.11	Kristallgröße [mm]	0.26 x 0.17 x 0.10
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [$^\circ$]	1.100 bis 26.454
Wellenlänge [\AA]	0.71073	Gesammelte Reflexe	86568
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	9064
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0665
Elementarzelle [\AA , $^\circ$]	a = 18.949(2) b = 11.775(2) β = 102.27(2) c = 20.216(3)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Volumen [\AA^3]	4407.6(11)	Datan/ Restraints/ Parameter	9064 / 447 / 544
Z	4	$Goof$	1.017
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m^{-3}]	1.069	R_1 (alle Daten)	0.0547
		wR_2 (alle Daten)	0.0922
		$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.276 / -0.211

J. Li, M. Zhong, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, S. De, D. Koley, H. W. Roesk.,
Chem. Commun. **2019**, 55, 2360–2363.

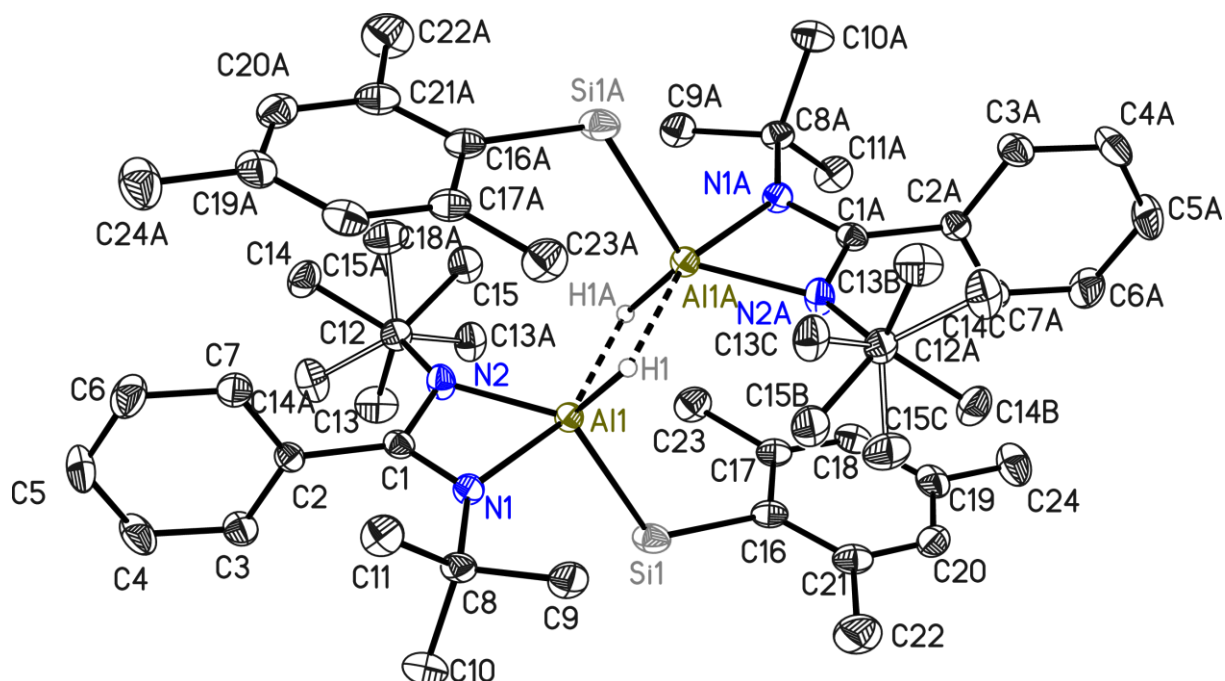
Synthetiker: Jiancheng Li



CCDC Code	1875009	μ [mm ⁻¹]	0.224
Summenformel	C ₃₀ H ₅₄ Al ₂ N ₄ Si ₄	$F(000)$	688
Molare Masse [g mol ⁻¹]	637.09	Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.15 x 0.15
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.543 bis 26.403
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	32188
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	3950
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0532
Elementarzelle [Å, °]	a = 13.559(2) b = 8.253(2) β = 103.31(2) c = 17.689(3)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
Volumen [Å ³]	1926.3(7)	Datan/ Restraints/ Parameter	3950 / 335 / 258
Z	2	$GooF$	1.052
ρ_{calc} . [mg m ⁻³]	1.098	R1 (alle Daten)	0.0557
		wR_2 (alle Daten)	0.1143
		$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.425 / -0.266

J. Li, M.Zhong, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, S. De, D. Koley, H. W. Roesk.,
Chem. Commun. **2019**, 55, 2360–2363.

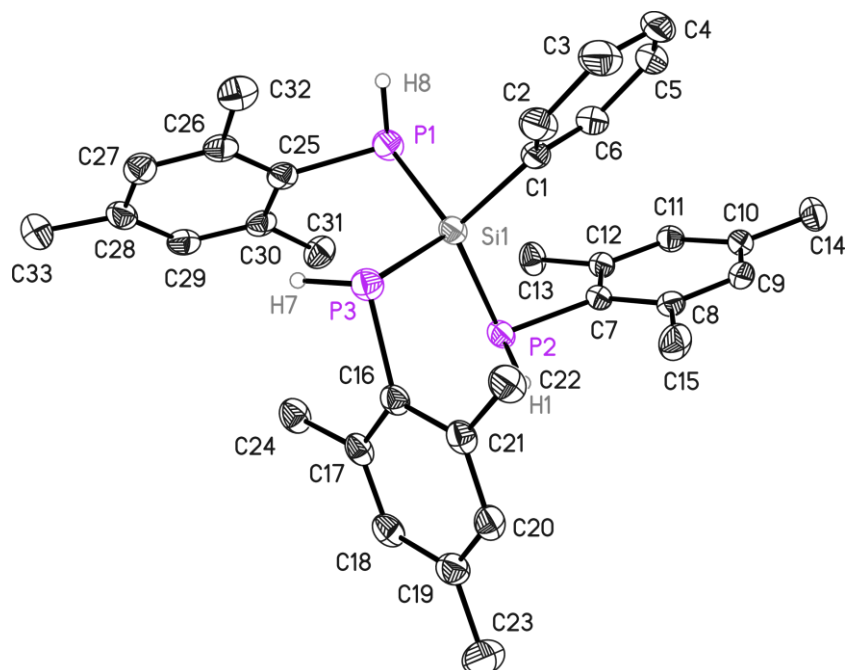
Synthetiker: Jiancheng Li



CCDC Code	1875008	μ [mm ⁻¹]	0.083
Summenformel	C ₄₈ H ₇₄ Al ₂ N ₄ Si ₂	$F(000)$	444
Molare Masse [g mol ⁻¹]	817.25	Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.15 x 0.14
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.825 to 20.548
Wellenlänge [Å]	0.56086	Gesammelte Reflexe	46064
Kristallsystem	triklin	Unabhängige Reflexe	4929
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0.0469
Elementarzelle [Å, °]	a = 10.039(2) α = 103.40(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 10.144(2) β = 97.39(2)	Datan/ Restraints/ Parameter	4929 / 181 / 305
	c = 13.835(3) γ = 114.85(3)	$Goof$	1.041
Volumen [Å ³]	1202.2(5)	R_1 (alle Daten)	0.0492
Z	1	wR_2 (alle Daten)	0.0955
ρ_{calc} . [mg m ⁻³]	1.129	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.313 / -0.335

J. Li, M. Zhong, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, S. De, D. Koley, H. W. Roesk., *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2360–2363.

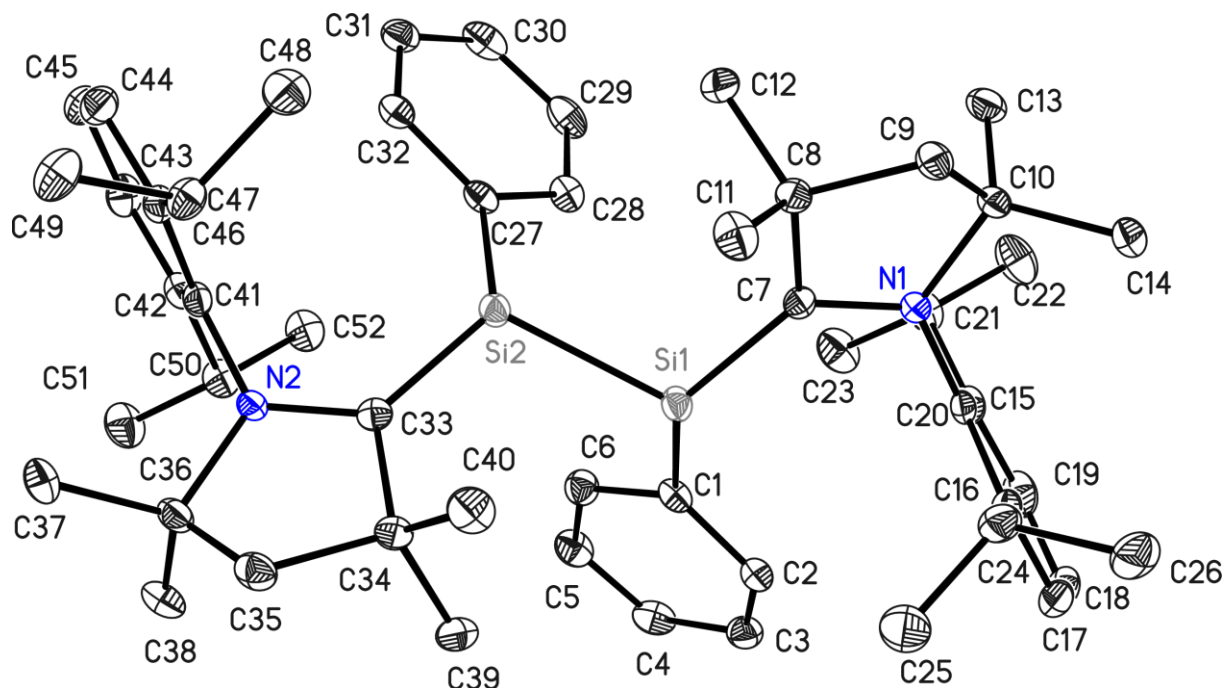
Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	1991453	μ [mm ⁻¹]	0.249
Summenformel	C ₃₃ H ₄₁ P ₃ Si	$F(000)$	2384
Molare Masse [g mol ⁻¹]	558.66	Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.30 x 0.20
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.377 bis 26.395
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	49347
Kristallsystem	orthorombisch	Unabhängige Reflexe	6392
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	R_{int}	0.0514
Elementarzelle [Å, °]	a = 13.877(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 15.210(2)	Datan/ Restraints/ Parameter	6392 / 3 / 356
	c = 29.568(3)	<i>Goof</i>	1.079
Volumen [Å ³]	6240.9(14)	R_1 (alle Daten)	0.0538
Z	8	wR_2 (alle Daten)	0.0991
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.189	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.439 / -0.199

Y. Liu, H. Keil, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2273–2278.

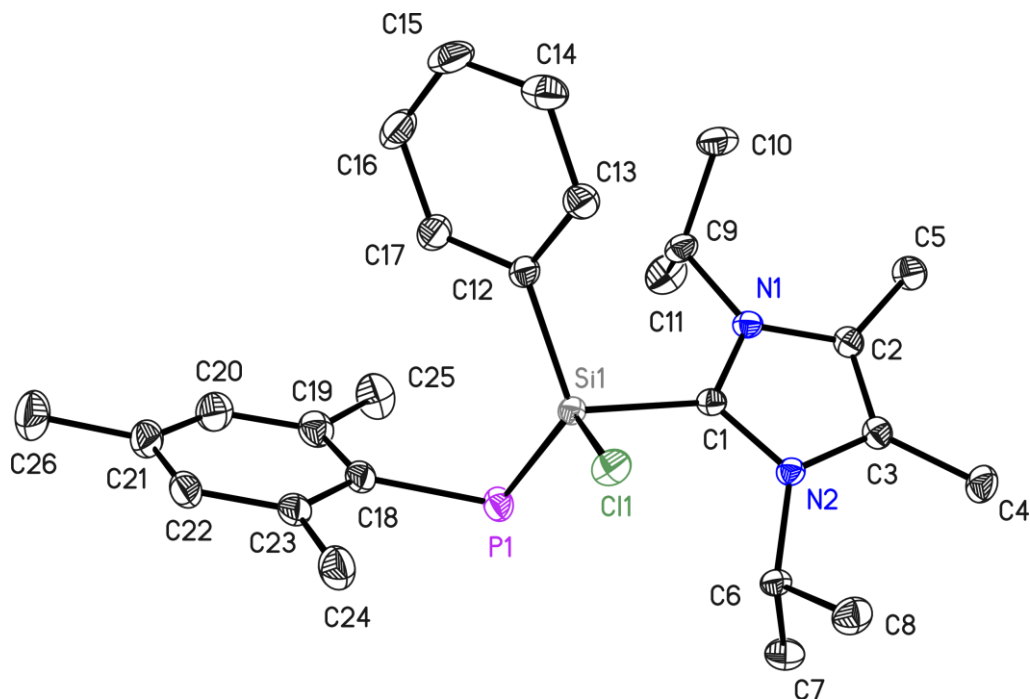
Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	1991454	μ [mm ⁻¹]	0.112
Summenformel	C ₅₂ H ₇₂ N ₂ Si ₂	$F(000)$	1704
Molare Masse [g mol ⁻¹]	781.29	Kristallgröße [mm]	0.43 x 0.33 x 0.18
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.548 bis 26.442
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	77189
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	9570
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0527
Elementarzelle [Å, °]	a = 14.681(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 17.680(2) β = 107.92(2)	Datan/ Restraints/ Parameter	9570 / 0 / 521
	c = 18.843(3)	$Goof$	1.060
Volumen [Å ³]	4653.6(12)	R_1 (alle Daten)	0.0644
Z	4	wR_2 (alle Daten)	0.1392
ρ_{calc} . [mg m ⁻³]	1.115	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	1.051 / -0.252

Y. Liu, H. Keil, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2273–2278.

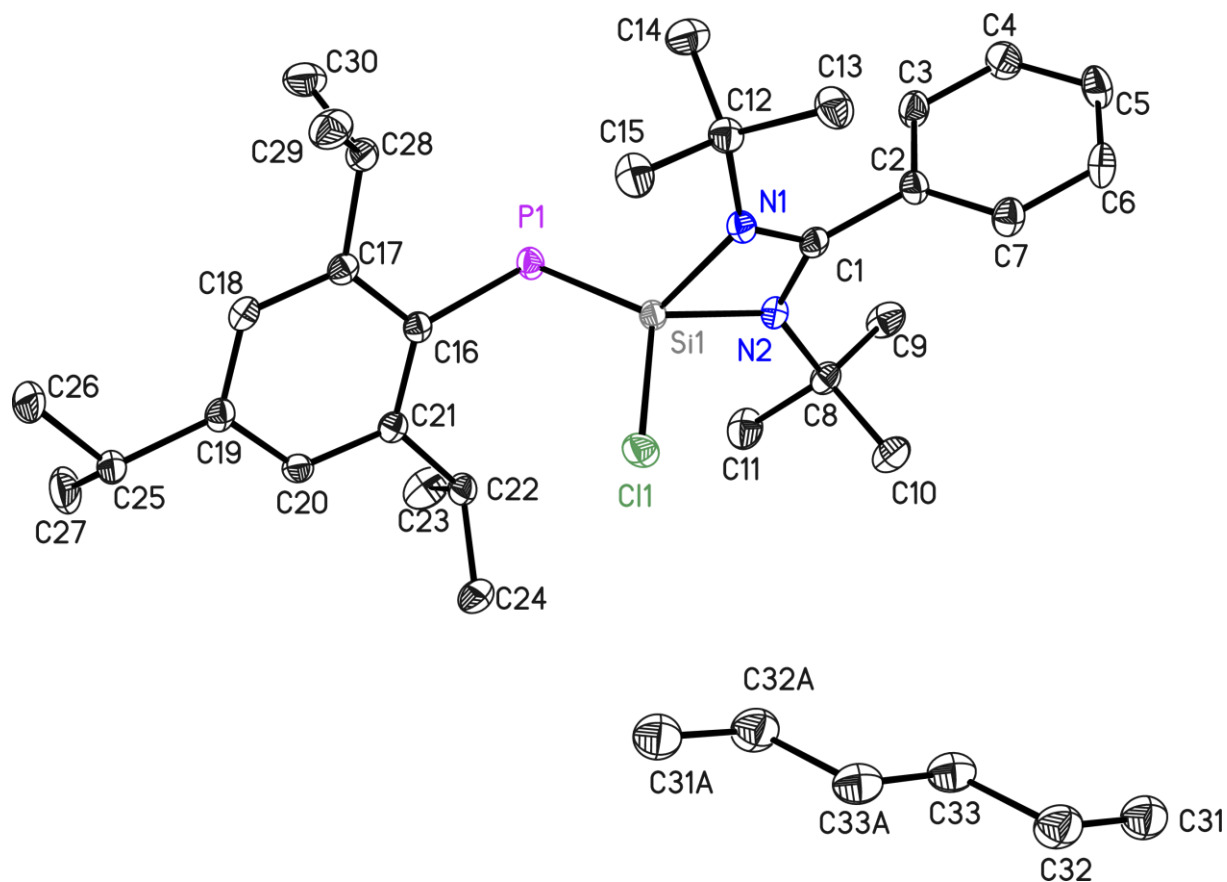
Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	1991453	μ [mm ⁻¹]	0.266
Summenformel	C ₂₆ H ₃₆ ClN ₂ PSi	$F(000)$	1008
Molare Masse [g mol ⁻¹]	471.08	Kristallgröße [mm]	0.39 x 0.18 x 0.16
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.687 bis 26.445
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	77057
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	5450
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0284
Elementarzelle [Å, °]	a = 9.057(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 17.726(3) β = 94.09(2)	Datan/ Restraints/ Parameter	5450 / 0 / 291
	c = 16.523(2)	$Goof$	1.059
Volumen [Å ³]	2645.9(8)	R_1 (alle Daten)	0.0321
Z	4	wR_2 (alle Daten)	0.0732
$\rho_{calc.}$ [mg m ⁻³]	1.183	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.370 / -0.174

Y. Liu, H. Keil, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2273–2278.

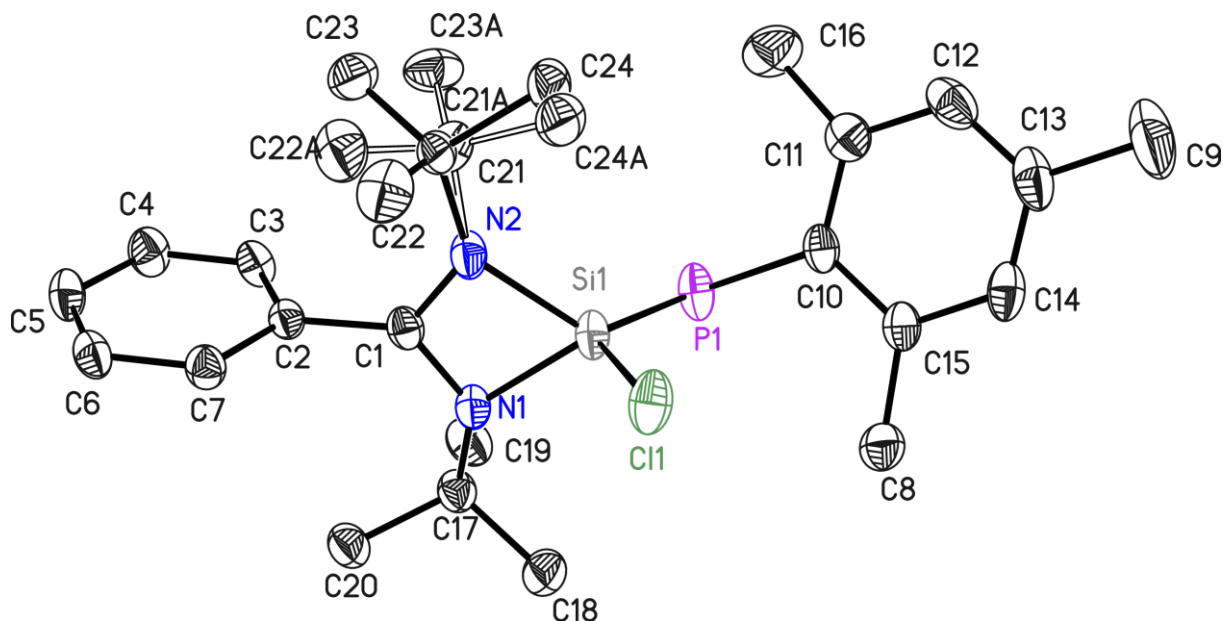
Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	2036269	μ [mm ⁻¹]	0.217
Summenformel	C ₃₃ H ₅₃ ClN ₂ PSi	$F(000)$	622
Molare Masse [g mol ⁻¹]	572.28	Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.14 x 0.08
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.114 bis 26.373
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	46767
Kristallsystem	triklin	Unabhängige Reflexe	6971
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0.0376
Elementarzelle [Å, °]	a = 10.113(2) α = 91.93(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 10.128(2) β = 102.43(2)	Datan/ Restraints/ Parameter	6971 / 0 / 356
	c = 18.897(3) γ = 114.53(3)	$GooF$	1.017
Volumen [Å ³]	1703.0(7)	R_1 (alle Daten)	0.0403
Z	2	wR_2 (alle Daten)	0.0774
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.116	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.327 / -0.227

Y. Liu, H. Keil, M. Zhong, J. Li, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 639–643.

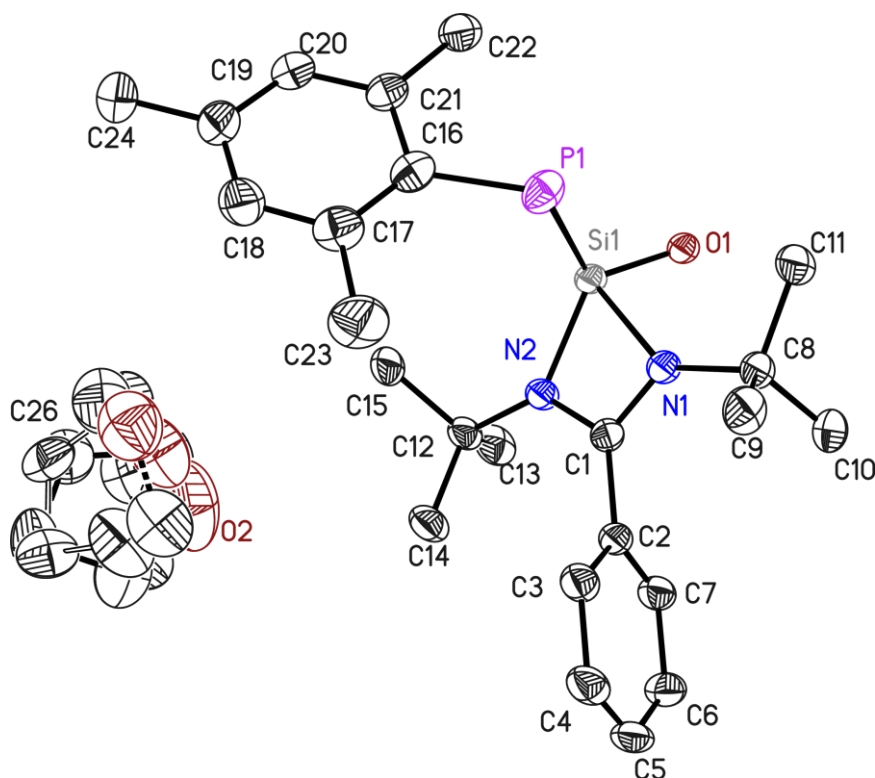
Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	2036270	μ [mm ⁻¹]	0.276
Summenformel	C ₂₄ H ₃₄ ClN ₂ PSi	$F(000)$	952
Molare Masse [g mol ⁻¹]	445.04	Kristallgröße [mm]	0.17 x 0.14 x 0.13
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.863 bis 26.374
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	50704
Kristallsystem	monoklin	Unabhängige Reflexe	5135
Raumgruppe	$P2_1/n$	R_{int}	0.0319
Elementarzelle [Å, °]	a = 10.436(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 16.422(3) β = 91.59(2)	Daten/ Restraints/ Parameter	5135 / 285 / 307
	c = 14.647(2)	$GooF$	1.025
Volumen [Å ³]	2509.2(7)	R_1 (alle Daten)	0.0384
Z	4	wR_2 (alle Daten)	0.0906
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.178	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.334 / -0.213

Y. Liu, H. Keil, M. Zhong, J. Li, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 639–643.

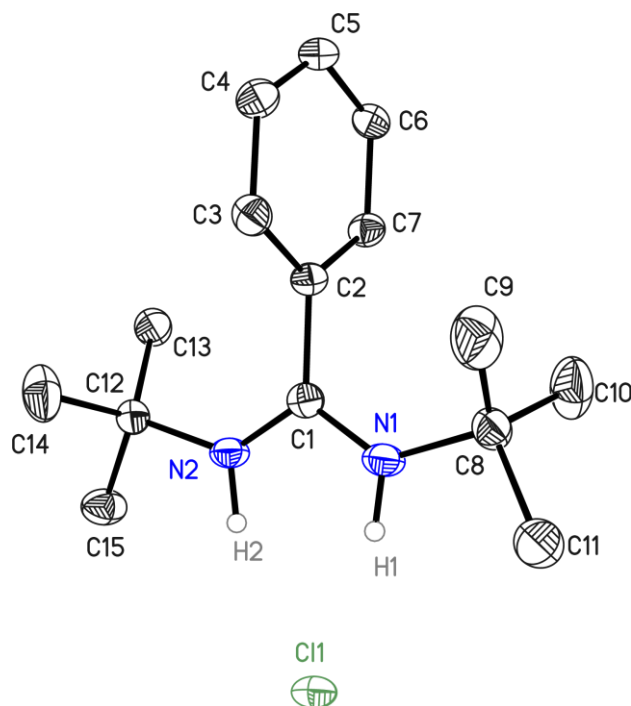
Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	2036271	μ [mm ⁻¹]	0.170
Summenformel	C ₂₈ H ₄₃ N ₂ O ₂ PSi	$F(000)$	540
Molare Masse [g mol ⁻¹]	498.70	Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.14 x 0.11
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.728 bis 26.434
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	26795
Kristallsystem	triklin	Unabhängige Reflexe	5677
Raumgruppe	$P\bar{1}$	R_{int}	0.0361
Elementarzelle [Å, °]	a = 10.770(4) α = 100.65(2)	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 11.391(4) β = 110.14(3)	Datan/ Restraints/ Parameter	5677 / 517 / 413
	c = 13.241(5) γ = 107.09(2)	$GooF$	1.023
Volumen [Å ³]	1381.7(9)	R_1 (alle Daten)	0.0571
Z	2	wR_2 (alle Daten)	0.1190
$\rho_{\text{calc.}}$ [mg m ⁻³]	1.199	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]	0.420 / -0.252

Y. Liu, H. Keil, M. Zhong, J. Li, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 639–643.

Synthetiker: Yashuai Liu



CCDC Code	2036272	μ [mm ⁻¹]	0.212
Summenformel	C ₁₅ H ₂₅ ClN ₂	$F(000)$	2628
Molare Masse [g mol ⁻¹]	268.82	Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.20 x 0.18
Temperatur [K]	100(2)	θ -Bereich [°]	1.935 bis 26.394
Wellenlänge [Å]	0.71073	Gesammelte Reflexe	39466
Kristallsystem	trigonal	Unabhängige Reflexe	3507
Raumgruppe	$R\bar{3}$	R_{int}	0.0502
Elementarzelle [Å, °]	a = 36.463(3) α = 90	Vollständigkeit bis θ_{max} [%]	100.0
	b = 36.463(3) β = 90	Daten/ Restraints/ Parameter	3507 / 0 / 177
	c = 6.679(2) γ = 120	$Goof$	1.031
Volumen [Å ³]	7690(3)	R_1 (alle Daten)	0.0468
Z	18	wR_2 (alle Daten)	0.0811
$\rho_{calc.}$ [mg m ⁻³]	1.045	$\Delta\rho_{min/max}$ [eÅ ⁻³]	0.270 / -0.194

Y. Liu, H. Keil, M. Zhong, J. Li, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 639–643.

6 Anhang

6.1 1-Mesitylselanyl-8-(dimethylsilyl)naphthalin

Tabelle A 6-1. Toplogische Parameter basierend auf Single-point-Rechnungen verschiedener theoretischer Level. Die geometrieoptimierte Struktur wurde auf dem Theorielevel M06-2X/def2-TZVP berechnet. Expt-geom: Molekülstruktur aus dem Experiment. Opt-geom: geometrieoptimierte Struktur.

Funktional	Struktur	A-B	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
M026X	expt-geom	Se1 - C1	1.04	-4.01	0.12	0.41	-1.09	-0.69
	opt-geom		1.03	-3.91	0.13	0.39	-1.06	-0.67
B3LYP	expt-geom		1.06	-4.18	0.11	0.40	-1.09	-0.69
	opt-geom		1.04	-4.05	0.13	0.39	-1.06	-0.67
PBE0	expt-geom		1.04	-4.17	0.13	0.39	-1.07	-0.68
	opt-geom		1.06	-4.30	0.12	0.40	-1.10	-0.70
TPSSH	expt-geom		1.04	-3.93	0.13	0.39	-1.06	-0.67
	opt-geom		1.05	-4.05	0.12	0.40	-1.09	-0.69
M026X	expt-geom	Se1 - C10	1.03	-3.78	0.18	0.41	-1.08	-0.67
	opt-geom		1.02	-3.73	0.15	0.40	-1.06	-0.66
B3LYP	expt-geom		1.04	-3.94	0.19	0.40	-1.07	-0.67
	opt-geom		1.03	-3.89	0.15	0.39	-1.05	-0.66
PBE0	expt-geom		1.03	-4.03	0.15	0.39	-1.06	-0.67
	opt-geom		1.04	-4.08	0.19	0.40	-1.08	-0.68
TPSSH	expt-geom		1.03	-3.79	0.15	0.39	-1.05	-0.66
	opt-geom		1.04	-3.84	0.19	0.40	-1.08	-0.67
M026X	expt-geom	Si1 - C18	0.76	4.88	0.04	0.77	-1.21	-0.43
	opt-geom		0.77	4.94	0.04	0.78	-1.22	-0.44
B3LYP	expt-geom		0.78	4.24	0.05	0.76	-1.22	-0.46
	opt-geom		0.79	4.30	0.05	0.77	-1.23	-0.47
PBE0	expt-geom		0.78	4.71	0.05	0.78	-1.23	-0.45
	opt-geom		0.77	4.67	0.05	0.77	-1.22	-0.45
TPSSH	expt-geom		0.77	5.00	0.05	0.79	-1.22	-0.44
	opt-geom		0.77	4.95	0.06	0.78	-1.21	-0.43
M026X	expt-geom	Si1 - C20	0.81	4.86	0.01	0.82	-1.31	-0.48
	opt-geom		0.81	4.92	0.01	0.83	-1.31	-0.48
B3LYP	expt-geom		0.83	4.07	0.01	0.80	-1.31	-0.51
	opt-geom		0.83	4.14	0.01	0.80	-1.32	-0.51
PBE0	expt-geom		0.82	4.57	0.01	0.82	-1.32	-0.50
	opt-geom		0.82	4.51	0.01	0.81	-1.31	-0.50
TPSSH	expt-geom		0.82	4.90	0.01	0.83	-1.32	-0.49
	opt-geom		0.82	4.83	0.01	0.83	-1.31	-0.49
M026X	expt-geom	Si1 - C21	0.81	5.07	0.01	0.83	-1.31	-0.48
	opt-geom		0.80	4.91	0.01	0.81	-1.29	-0.47
B3LYP	expt-geom		0.83	4.26	0.02	0.81	-1.32	-0.51
	opt-geom		0.82	4.13	0.01	0.79	-1.29	-0.50
PBE0	expt-geom		0.81	4.56	0.01	0.81	-1.29	-0.49
	opt-geom		0.82	4.70	0.02	0.82	-1.31	-0.49
TPSSH	expt-geom		0.81	4.87	0.01	0.82	-1.29	-0.47
	opt-geom		0.82	5.01	0.01	0.83	-1.31	-0.48

Tabelle A 6-2. QTAIM Parameter der experimentell Elektronendichte für [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆]. $R_{(A-B)}$: Bindungspfad; ρ_{BCP} : Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{BCP}$: Laplacian am BCP; ε : Elliptizität am BCP; G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP; V_{BCP} : potentielle Energiedichte am BCP; H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP.

A	B	$R_{(A-B)}$ [Å]	$R_{(A-BCP)}$ [Å]	$R_{(B-BCP)}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{BCP}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
Se1	C1	1.92670(15)	0.960(1)	0.967(2)	0.951(9)	-0.31(11)	0.230(18)	0.72	-1.47	-0.74
Se1	C10	1.93080(15)	1.015(2)	0.916(2)	1.003(8)	-0.38(12)	0.210(9)	0.79	-1.61	-0.82
Se1	H1	2.794(5)	1.616(2)	1.177(5)	0.1390(11)	0.926(5)	0.27(2)	0.07	-0.08	-0.01
Si1	C18	1.89830(13)	0.752(1)	1.147(1)	0.872(6)	-1.8(3)	0.150(18)	0.55	-1.24	-0.69
Si1	C20	1.87360(15)	0.7288(8)	1.1448(8)	0.779(5)	5.1(2)	0.16(2)	0.77	-1.18	-0.41
Si1	C21	1.8726(1)	0.7284(8)	1.1442(8)	0.785(6)	5.0(2)	0.14(2)	0.77	-1.19	-0.42
Si1	H1	1.4852(5)	0.767(3)	0.718(3)	0.891(9)	-4.1(3)	0.16(2)	0.46	-1.23	-0.77
C1	C2	1.4092(2)	0.693(2)	0.717(2)	2.056(7)	-17.2(10)	0.250(7)	1.87	-4.95	-3.08
C1	C6	1.40540(16)	0.691(2)	0.715(2)	2.066(11)	-17.45(9)	0.250(7)	1.88	-4.99	-3.1
C2	C3	1.3966(1)	0.707(2)	0.690(2)	2.115(7)	-18.7(2)	0.140(6)	1.93	-5.17	-3.24
C2	C9	1.5000(1)	0.766(3)	0.734(3)	1.757(13)	-15.9(2)	0.090(7)	1.32	-3.75	-2.43
C3	C4	1.3936(1)	0.676(2)	0.717(2)	2.192(8)	-21.07(17)	0.180(5)	1.99	-5.46	-3.47
C3	H3	1.083(0)	0.7342(16)	0.3488(16)	1.826(8)	-19.4(2)	0.020(6)	1.29	-3.93	-2.64
C4	C5	1.3938(2)	0.717(2)	0.676(2)	2.190(12)	-21.0(1)	0.180(6)	1.99	-5.45	-3.46
C4	C8	1.4938(7)	0.794(5)	0.700(5)	1.620(10)	-12.3(2)	0.080(10)	1.22	-3.3	-2.09
C5	C6	1.39810(16)	0.691(2)	0.708(2)	2.109(7)	-18.6(2)	0.140(5)	1.92	-5.14	-3.22
C5	H5	1.083(0)	0.7342(16)	0.3488(15)	1.826(6)	-19.4(2)	0.020(6)	1.29	-3.93	-2.65
C6	C7	1.50560(17)	0.768(3)	0.737(3)	1.744(9)	-15.6(2)	0.090(7)	1.3	-3.7	-2.4
C7	H7A	1.07710(4)	0.710(2)	0.367(2)	1.701(5)	-18.07(15)	0.080(4)	1.11	-3.48	-2.37
C7	H7B	1.07740(5)	0.710(2)	0.367(2)	1.699(4)	-17.99(15)	0.080(5)	1.11	-3.47	-2.37
C7	H7C	1.07740(4)	0.710(2)	0.367(2)	1.697(4)	-18.01(15)	0.080(4)	1.1	-3.47	-2.36
C8	H8A	1.07950(16)	0.7035(17)	0.3760(17)	1.311(6)	-3.1(3)	1.23(5)	1.12	-2.44	-1.32
C8	H8B	1.0826(6)	0.7072(16)	0.3754(16)	1.307(6)	-3.3(2)	0.97(4)	1.1	-2.42	-1.32
C8	H8C	1.0875(9)	0.7182(16)	0.3693(15)	1.341(6)	-5.1(2)	0.71(3)	1.07	-2.49	-1.42
C9	H9A	1.07740(5)	0.710(2)	0.367(2)	1.697(3)	-18.0(15)	0.080(2)	1.1	-3.47	-2.36
C9	H9B	1.07720(4)	0.710(2)	0.367(2)	1.702(3)	-18.06(15)	0.080(3)	1.11	-3.48	-2.37
C9	H9C	1.07740(6)	0.710(2)	0.367(2)	1.699(3)	-18.01(15)	0.080(3)	1.11	-3.47	-2.37
C10	C11	1.38180(18)	0.6931(17)	0.6888(16)	2.192(8)	-20.4(2)	0.190(10)	2.02	-5.47	-3.45
C10	C19	1.43790(12)	0.7271(17)	0.7108(17)	2.004(10)	-16.3(17)	0.200(10)	1.8	-4.74	-2.94
C11	C12	1.40800(15)	0.70390(11)	0.70410(11)	2.117(4)	-18.9(17)	0.160(5)	1.92	-5.17	-3.25
C11	H11	1.083(0)	0.7308(16)	0.3522(17)	1.788(7)	-18.16(16)	0.020(3)	1.27	-3.81	-2.54
C12	C13	1.3680(2)	0.6813(13)	0.6867(13)	2.243(6)	-21.9(1)	0.190(4)	2.07	-5.67	-3.6
C12	H12	1.083(0)	0.7309(17)	0.3521(17)	1.787(4)	-18.18(16)	0.020(5)	1.27	-3.8	-2.54
C13	C14	1.4197(2)	0.7174(16)	0.7023(16)	2.050(6)	-16.99(12)	0.130(5)	1.87	-4.92	-3.06
C13	H13	1.083(0)	0.731(2)	0.352(2)	1.812(8)	-19.3(1)	0.020(4)	1.27	-3.88	-2.61
C14	C15	1.4196(2)	0.7021(15)	0.7175(16)	2.053(7)	-17.03(13)	0.130(5)	1.87	-4.93	-3.06
C14	C19	1.43950(15)	0.71980(14)	0.71960(10)	1.950(5)	-14.7(2)	0.180(9)	1.76	-4.55	-2.79
C15	C16	1.3643(2)	0.6849(13)	0.6794(14)	2.254(5)	-22.2(1)	0.190(4)	2.08	-5.71	-3.63
C15	H15	1.0831(0)	0.731(2)	0.352(2)	1.812(5)	-19.3(1)	0.020(4)	1.27	-3.88	-2.61
C16	C17	1.41270(17)	0.70700(12)	0.70580(8)	2.101(4)	-18.55(17)	0.160(5)	1.91	-5.11	-3.21
C16	H16	1.08310(2)	0.7309(17)	0.3522(17)	1.786(4)	-18.14(16)	0.020(4)	1.27	-3.8	-2.53
C17	C18	1.38930(12)	0.6986(15)	0.6907(15)	2.139(9)	-18.9(2)	0.190(10)	1.97	-5.27	-3.29
C17	H17	1.0831(0)	0.7308(17)	0.3523(16)	1.790(4)	-18.11(16)	0.020(6)	1.28	-3.82	-2.54
C18	C19	1.44710(13)	0.7202(16)	0.7269(16)	1.928(10)	-14.8(1)	0.120(8)	1.71	-4.46	-2.74
C20	H20A	1.07730(5)	0.706(2)	0.371(2)	1.689(4)	-17.87(14)	0.000(5)	1.09	-3.44	-2.35
C20	H20B	1.07710(3)	0.706(2)	0.371(2)	1.692(4)	-17.95(14)	0.010(3)	1.1	-3.45	-2.35
C20	H20C	1.07750(4)	0.707(2)	0.371(2)	1.688(4)	-17.8(13)	0.000(5)	1.09	-3.44	-2.34
C21	H21A	1.07710(2)	0.706(2)	0.371(2)	1.694(3)	-17.96(13)	0.010(3)	1.1	-3.46	-2.36
C21	H21B	1.07720(3)	0.706(2)	0.371(2)	1.691(3)	-17.94(14)	0.010(2)	1.09	-3.44	-2.35
C21	H21C	1.07780(5)	0.707(2)	0.371(2)	1.685(3)	-17.68(14)	0.000(2)	1.09	-3.43	-2.33

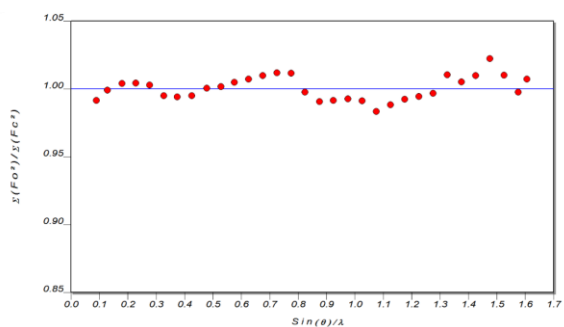
Tabelle A 6-3. QTAIM Parameter der theoretischen Elektronendichte für [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆]. $R_{(A-B)}$: Bindungspfad; ρ_{BCP} : Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$: Laplacian am BCP; ε : Elliptizität am BCP; G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP; V_{BCP} : potentielle Energiedichte am BCP; H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP.

A	B	$R_{(A-B)}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
Se1	C1	1.926	1.04	-4.01	0.12	0.41	-1.09	-0.69
Se1	C10	1.931	1.03	-3.78	0.18	0.41	-1.08	-0.67
Se1	H1	2.877	0.11	1.01	0.75	0.07	-0.06	0.00
Si1	C18	1.899	0.76	4.88	0.04	0.77	-1.21	-0.43
Si1	C20	1.872	0.81	4.86	0.01	0.82	-1.31	-0.48
Si1	C21	1.872	0.81	5.07	0.01	0.83	-1.31	-0.48
Si1	H1	1.471	0.83	4.49	0.01	0.83	-1.35	-0.52
C1	C2	1.409	2.06	-20.73	0.17	0.68	-2.82	-2.13
C1	C6	1.406	2.08	-21.03	0.18	0.69	-2.86	-2.17
C2	C3	1.397	2.12	-21.95	0.18	0.70	-2.95	-2.24
C2	C9	1.500	1.74	-16.07	0.03	0.43	-1.99	-1.56
C3	C4	1.394	2.14	-22.46	0.17	0.70	-2.98	-2.28
C3	H3	1.068	1.92	-24.17	0.02	0.27	-2.23	-1.96
C4	C5	1.394	2.14	-22.38	0.17	0.70	-2.98	-2.27
C4	C8	1.494	1.76	-16.58	0.03	0.43	-2.02	-1.59
C5	C6	1.398	2.11	-21.85	0.18	0.70	-2.93	-2.23
C5	H5	1.068	1.92	-24.14	0.02	0.27	-2.23	-1.96
C6	C7	1.506	1.72	-15.78	0.02	0.42	-1.94	-1.52
C7	H7A	1.062	1.93	-24.08	0.01	0.30	-2.28	-1.98
C7	H7B	1.062	1.92	-23.90	0.00	0.30	-2.27	-1.97
C7	H7C	1.063	1.93	-24.05	0.01	0.30	-2.29	-1.99
C8	H8A	1.063	1.92	-23.97	0.01	0.30	-2.28	-1.98
C8	H8B	1.063	1.91	-23.63	0.01	0.32	-2.29	-1.97
C8	H8B	1.063	1.93	-24.00	0.01	0.30	-2.28	-1.98
C9	H9A	1.063	1.93	-24.00	0.01	0.30	-2.29	-1.98
C9	H9B	1.062	1.92	-24.03	0.01	0.29	-2.27	-1.98
C9	H9C	1.062	1.92	-23.91	0.01	0.30	-2.27	-1.97
C10	C11	1.382	2.17	-22.50	0.20	0.78	-3.13	-2.35
C10	C19	1.438	1.95	-19.13	0.13	0.59	-2.52	-1.93
C11	C12	1.408	2.07	-21.43	0.14	0.65	-2.79	-2.15
C11	H11	1.068	1.94	-24.72	0.01	0.25	-2.23	-1.98
C12	C13	1.368	2.24	-24.20	0.20	0.79	-3.27	-2.48
C12	H12	1.068	1.93	-24.51	0.01	0.25	-2.22	-1.97
C13	C14	1.420	2.04	-20.95	0.13	0.61	-2.70	-2.08
C13	H13	1.068	1.92	-24.38	0.01	0.26	-2.22	-1.97
C14	C15	1.420	2.04	-21.08	0.12	0.61	-2.69	-2.08
C14	C19	1.439	1.96	-19.16	0.13	0.59	-2.52	-1.93
C15	C16	1.364	2.25	-24.49	0.21	0.80	-3.32	-2.52
C15	H15	1.068	1.93	-24.48	0.01	0.26	-2.23	-1.97
C16	C17	1.413	2.06	-21.40	0.13	0.63	-2.76	-2.13
C16	H16	1.068	1.93	-24.47	0.01	0.26	-2.22	-1.97
C17	C18	1.389	2.13	-21.64	0.17	0.76	-3.04	-2.28
C17	H17	1.068	1.94	-24.70	0.01	0.26	-2.25	-1.99
C18	C19	1.447	1.90	-18.24	0.10	0.57	-2.43	-1.85
C20	H20A	1.063	1.88	-22.64	0.03	0.34	-2.26	-1.92
C20	H20B	1.062	1.89	-23.08	0.02	0.32	-2.25	-1.93
C20	H20C	1.063	1.88	-22.59	0.03	0.34	-2.26	-1.92
C21	H21A	1.063	1.88	-22.65	0.03	0.34	-2.27	-1.93
C21	H21B	1.063	1.89	-22.83	0.03	0.33	-2.25	-1.93
C21	H21C	1.063	1.88	-22.64	0.03	0.34	-2.26	-1.92

Tabelle A 6-4. Berechnete QTAIM Ladungen aus der experimentellen und theoretischen Ladungsdichteverteilung für [1-MesSe-8-(Me₂(H)Si)C₁₀H₆]

Experiment				Theorie			
Atom	Ladung [e]	Atom	Ladung [e]	Atom	Ladung [e]	Atom	Ladung [e]
Se1	0.33	H1	-0.83	Se1	0.31	H1	-0.70
Si1	2.92	H3	0.11	Si1	2.82	H3	0.02
C1	-0.17	H5	0.11	C1	-0.28	H5	0.02
C2	-0.08	H7A	0.08	C2	0.00	7A	0.02
C3	-0.10	H7B	0.08	C3	-0.04	7B	0.02
C4	-0.11	H7C	0.09	C4	-0.01	7C	0.00
C5	-0.10	H8A	0.40	C5	-0.05	8A	0.01
C6	-0.08	H8B	0.39	C6	0.00	8B	0.01
C7	-0.12	H8C	0.39	C7	0.03	8C	0.01
C8	-1.07	H9A	0.09	C8	0.03	9A	0.00
C9	-0.11	H9B	0.08	C9	0.02	9B	0.03
C10	-0.21	H9C	0.08	C10	-0.26	9C	0.02
C11	-0.11	H11	0.12	C11	-0.01	H11	0.05
C12	-0.10	H12	0.12	C12	-0.03	H12	0.04
C13	-0.12	H13	0.11	C13	-0.03	H13	0.03
C14	0.01	H15	0.11	C14	-0.01	H15	0.03
C15	-0.13	H16	0.13	C15	-0.03	H16	0.04
C16	-0.10	H17	0.11	C16	-0.03	H17	0.03
C17	-0.13	H20A	0.06	C17	-0.05	20A	0.01
C18	-0.83	H20B	0.06	C18	-0.68	20B	0.03
C19	-0.02	H20C	0.06	C19	0.01	20C	0.01
C20	-0.86	H21A	0.06	C20	-0.74	21A	0.00
C21	-0.85	H21B	0.06	C21	-0.73	21B	0.02
		H21C	0.07			21C	0.01

6.2 Kobaltorthophosphat



fractal dimension (d^f) vs. residual density (ρ_0)

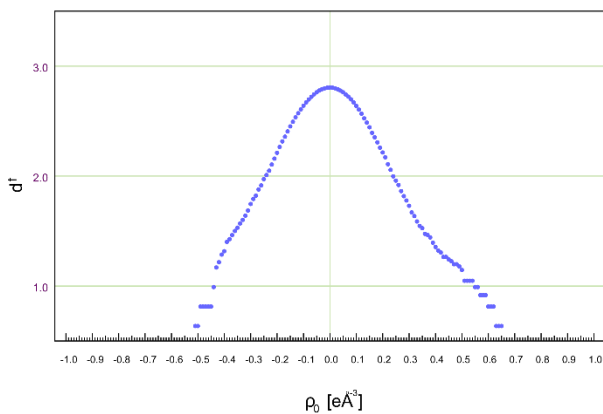


Abbildung 6-1. DRK Plot.^[64,65], Normal Probability Plot.^[65,222], Henn-Meindl Plot.^[223] (experimenteller Datensatz)^[157]

Tabelle A 6-1. Verfeinerungsstrategie (theoretischen Datensatz). Sf: Skalierungsfaktor, M: Monopol, D: Dipol, Q: Quadrupol, O: Oktopol, H: Hexadekapol, U: Schwingungsparameter, κ und κ' : Expansionsparameter.

Step	Refined Parameter
1	Sf
2	Sf, DQOH
3	Sf, MDQOH
4	Sf, MDQOH, κ
5	Sf, κ'
6	Sf, MDQOH, κ
7	Sf, MDQOH, κ , noCon [O]
8	Sf, MDQOH, κ , m -> noSym [O]

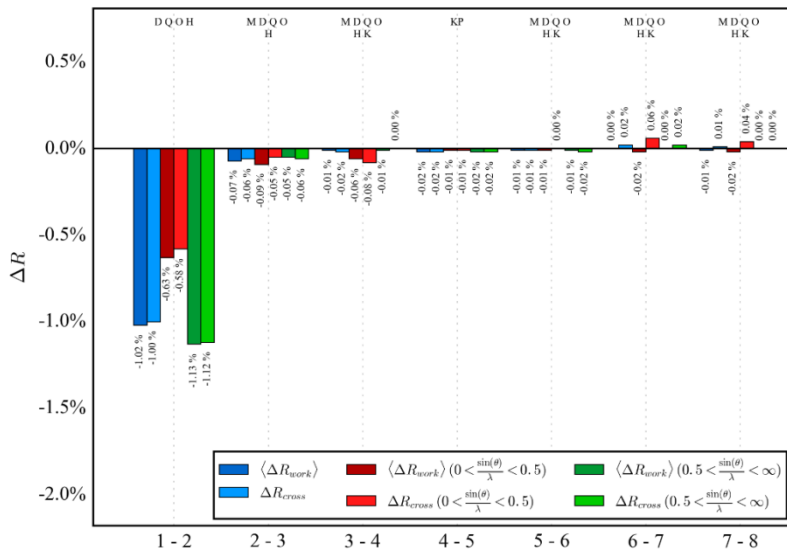


Abbildung A 6-2. Kreuz-Validierung^[45] für die Schritte 1-8 (theoretischen Datensatz).^[157]

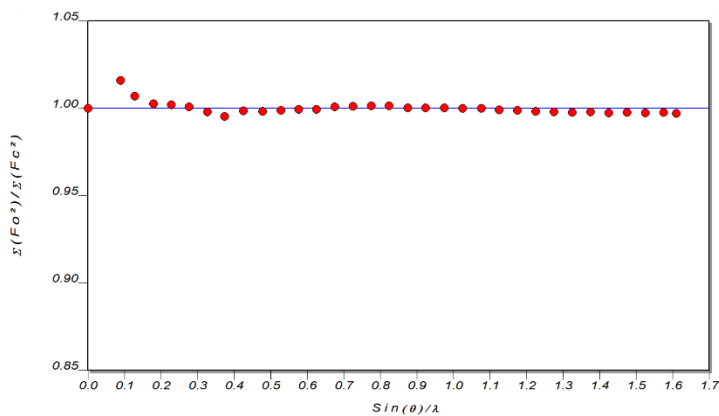


Abbildung A 6-3. DRK Plot^[64,65] (theoretischer Datensatz).^[157]

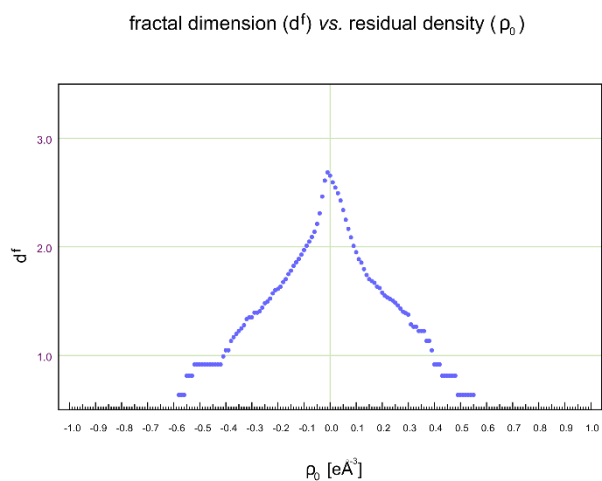


Abbildung A 6-4. Henn-Meindl Plot^[223] (theoretischer Datensatz).^[157]

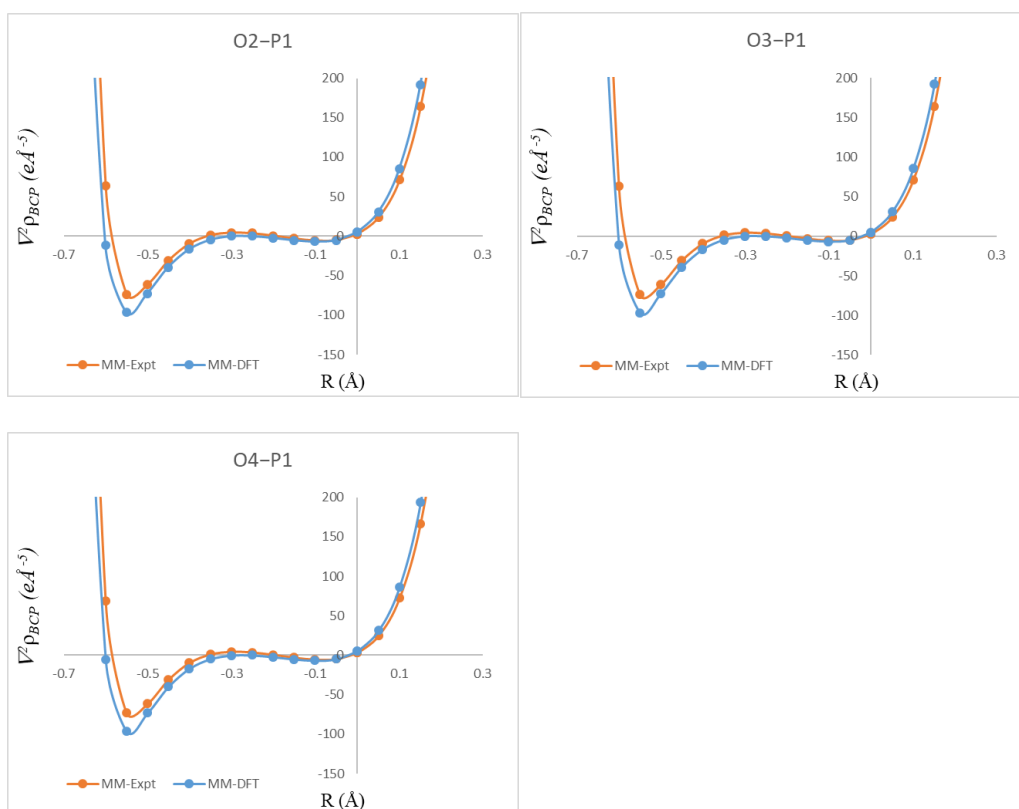


Tabelle A 6-5. Laplacian entlang des Bindungspfades.

6.3 Trichloride

6.3.1 [NMe₃C₂H₄Cl][Cl₃] (1)

Tabelle A 6-6. $R_{(A-B)}$: Topologische Parameter für [NMe₃C₂H₄Cl][Cl₃]. Bindungspfad; ρ_{BCP} : Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$: Laplacian am BCP; ε : Elliptizität am BCP; G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP; V_{BCP} : potentielle Energiedichte am BCP; H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP.

	B	$R_{(A-B)}$ [Å]	$R_{(A-BCP)}$ [Å]	$R_{(B-BCP)}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
C(1)	H(1X)	1.0771	0.7277	0.3494	1.82	-22.2	0.1	1.14	-3.83	-2.69
C(1)	H(1Y)	1.0771	0.7278	0.3493	1.82	-22.2	0.1	1.14	-3.83	-2.69
C(1)	N(1)	1.5015	0.6135	0.8880	1.59	-14.2	0.0	1.07	-3.14	-2.07
C(2)	H(2X)	1.0772	0.7306	0.3466	1.83	-22.2	0.1	1.16	-3.88	-2.71
C(2)	H(2Y)	1.0771	0.7306	0.3465	1.83	-22.2	0.1	1.16	-3.88	-2.72
C(2)	H(2Z)	1.0770	0.7305	0.3465	1.83	-22.2	0.1	1.16	-3.88	-2.72
C(2)	N(1)	1.5012	0.6069	0.8943	1.63	-14.7	0.0	1.14	-3.31	-2.17
C(3)	H(3)	1.0925	0.7375	0.3550	1.78	-21.0	0.1	1.12	-3.70	-2.59
C(3)	C(4)	1.5185	0.7346	0.7839	1.69	-16.7	0.0	1.15	-3.47	-2.32
C(3)	N(1)	1.5116	0.6236	0.8880	1.59	-12.1	0.0	1.18	-3.21	-2.03
C(4)	Cl(4)	1.7940	0.7873	1.0067	1.15	-3.1	0.1	0.87	-1.95	-1.08
C(4)	H(4)	1.0921	0.7368	0.3553	1.77	-20.8	0.0	1.12	-3.68	-2.57
Cl(1)	Cl(2)	2.1075	1.0613	1.0462	0.76	5.5	0.0	0.77	-1.16	-0.38
Cl(2)	Cl(3)	2.5816	1.2457	1.3359	0.27	3.0	0.0	0.23	-0.26	-0.02
Cl(1)	X4_Cl(3)	3.7938	1.8814	1.9124	0.02	0.3	0.0	0.02	-0.01	0.01
Cl(1)	X1_Cl(4)	3.6822	1.8724	1.8098	0.03	0.4	0.0	0.02	-0.01	0.01
Cl(2)	X3_H(4)	2.8224	1.7979	1.0245	0.04	0.5	0.4	0.03	-0.02	0.01
Cl(3)	X3_H(2X)	2.6303	1.7046	0.9257	0.06	0.6	0.1	0.04	-0.03	0.01
Cl(3)	X3_H(3)	2.8055	1.7949	1.0106	0.04	0.5	0.0	0.03	-0.02	0.01
Cl(3)	X6_H(2Y)	2.7556	1.7690	0.9866	0.04	0.5	0.0	0.03	-0.02	0.01

6.3.2 [NMe₄][Cl₃] (2)

Tabelle A 6-7. Topologische Parameter für [NMe₄][Cl₃]. Bindungspfad; ρ_{BCP} : Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$: Laplacian am BCP; ε : Elliptizität am BCP; G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP; V_{BCP} : potentielle Energiedichte am BCP; H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP.

A	B	$R_{(\text{A-B})}$ [Å]	$R_{(\text{A-BCP})}$ [Å]	$R_{(\text{B-BCP})}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
C(1)	H(1X)	1.0770	0.6799	0.3971	1.86	-21.6	0.1	1.25	-4.01	-2.76
C(1)	H(1Y)	1.0770	0.6801	0.3969	1.86	-21.6	0.1	1.25	-4.01	-2.76
C(1)	H(1Z)	1.0770	0.6799	0.3971	1.86	-21.6	0.1	1.25	-4.01	-2.76
C(1)	N(1)	1.4994	0.6404	0.8590	1.68	-12.8	0.0	1.30	-3.50	-2.20
C(2)	H(2X)	1.0771	0.6796	0.3975	1.86	-22.0	0.1	1.23	-4.01	-2.78
C(2)	H(2Y)	1.0770	0.6849	0.3921	1.83	-21.3	0.1	1.21	-3.90	-2.69
C(2)	N(1)	1.4983	0.6339	0.8644	1.67	-14.3	0.0	1.23	-3.45	-2.23
C(3)	H(3X)	1.0770	0.6850	0.3920	1.83	-21.3	0.1	1.21	-3.90	-2.70
C(3)	H(3Y)	1.0770	0.6796	0.3974	1.86	-22.0	0.1	1.23	-4.01	-2.78
C(3)	N(1)	1.4993	0.6325	0.8668	1.67	-14.2	0.0	1.23	-3.46	-2.23
CL(1)	CL(2)	2.1277	1.0986	1.0291	0.84	5.0	0.0	0.84	-1.33	-0.49
CL(2)	CL(3)	2.4989	1.1817	1.3172	0.35	3.6	0.0	0.30	-0.36	-0.05
CL(3)	X2_H(3X)	2.8274	1.8101	1.0173	0.04	0.5	0.1	0.03	-0.02	0.01
CL(3)	X3_H(2Y)	2.7511	1.7670	0.9841	0.05	0.5	0.1	0.03	-0.02	0.01
CL(3)	X3_H(1Z)	2.7594	1.7919	0.9675	0.05	0.5	0.1	0.03	-0.02	0.01
CL(3)	X8_H(1Y)	2.7803	1.8008	0.9795	0.04	0.5	0.1	0.03	-0.02	0.01
CL(3)	X4_H(1X)	2.7711	1.8002	0.9709	0.05	0.5	0.4	0.03	-0.02	0.01

6.3.3 $[N^nPr_4][Cl_3]$ (3)

Tabelle A 6-8. Topologische Parameter für $[N^nPr_4][Cl_3]$. Bindungspfad; ρ_{BCP} : Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho_{BCP}$: Laplacian am BCP; ε : Elliptizität am BCP; G_{BCP} : kinetische Energiedichte am BCP; V_{BCP} : potentielle Energiedichte am BCP; H_{BCP} : elektronische Gesamtenergiedichte am BCP.

A	B	$R_{(A-B)}$ [Å]	$R_{(A-BCP)}$ [Å]	$R_{(B-BCP)}$ [Å]	ρ_{BCP} [eÅ ⁻³]	$\nabla^2\rho_{BCP}$ [eÅ ⁻⁵]	ε	G_{BCP} [E _h Å ⁻³]	V_{BCP} [E _h Å ⁻³]	H_{BCP} [E _h Å ⁻³]
C(1)	N(1)	1.5185	0.6594	0.8591	1.60	-12.0	0.0	1.21	-3.25	-2.04
C(1)	H(1A)	1.0918	0.7394	0.3524	1.80	-20.9	0.1	1.17	-3.81	-2.64
C(1)	H(1B)	1.0923	0.7399	0.3524	1.80	-20.9	0.1	1.17	-3.81	-2.64
C(1)	C(2)	1.5159	0.8160	0.6999	1.69	-14.8	0.0	1.23	-3.50	-2.27
C(2)	C(3)	1.5279	0.7524	0.7755	1.67	-15.0	0.0	1.19	-3.43	-2.24
C(2)	H(2A)	1.0918	0.7324	0.3594	1.72	-17.8	0.1	1.15	-3.55	-2.40
C(2)	H(2B)	1.0924	0.7329	0.3595	1.72	-17.7	0.1	1.15	-3.54	-2.39
C(3)	H(3A)	1.0773	0.6861	0.3912	1.82	-20.3	0.1	1.23	-3.89	-2.66
C(3)	H(3B)	1.0769	0.6864	0.3905	1.82	-20.2	0.1	1.24	-3.89	-2.65
C(3)	H(3C)	1.0769	0.6865	0.3904	1.82	-20.2	0.1	1.24	-3.89	-2.65
C(4)	C(5)	1.5193	0.8172	0.7021	1.68	-14.6	0.0	1.23	-3.48	-2.25
C(4)	H(4A)	1.0917	0.7394	0.3523	1.81	-21.0	0.1	1.17	-3.82	-2.64
C(4)	H(4B)	1.0926	0.7400	0.3526	1.80	-20.9	0.1	1.17	-3.81	-2.63
C(4)	N(1)	1.5170	0.6514	0.8656	1.62	-12.7	0.0	1.21	-3.31	-2.10
C(5)	C(6)	1.5258	0.7510	0.7748	1.68	-15.1	0.0	1.19	-3.45	-2.25
C(5)	H(5A)	1.0918	0.7324	0.3594	1.72	-17.8	0.1	1.15	-3.55	-2.40
C(5)	H(5B)	1.0928	0.7331	0.3597	1.71	-17.7	0.1	1.15	-3.53	-2.38
C(6)	H(6A)	1.0776	0.6866	0.3910	1.82	-20.3	0.1	1.23	-3.89	-2.65
C(6)	H(6B)	1.0766	0.6856	0.3910	1.82	-20.4	0.1	1.23	-3.89	-2.66
C(6)	H(6C)	1.0772	0.6864	0.3908	1.82	-20.2	0.1	1.24	-3.89	-2.65
CL(1)	CL(2)	2.2821	1.1983	1.0838	0.60	5.0	0.0	0.58	-0.81	-0.23
CL(1)	H(1A)	2.6773	1.6476	1.0297	0.07	0.8	0.1	0.04	-0.04	0.01
CL(1)	X3_H(1B)	2.8175	1.8013	1.0162	0.04	0.5	0.2	0.03	-0.02	0.01
CL(2)	X3_H(4B)	2.7277	1.7435	0.9842	0.05	0.6	0.1	0.04	-0.03	0.01

Literaturverzeichnis

- [1] P. Hobza, K. Müller-Dethlefs, *Non-covalent interactions. Theory and experiment*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [2] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342; *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 8492–8508.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, New York, **1995**; b) D. V. Soldatov, I. S. Terekhova, *J. Struct. Chem.* **2005**, *46*, 1-8.
- [5] T. K. Lindhorst, S. Kubik in *Supramolecular chemistry. From molecules to nanomaterials* (Hrsg.: P. A. Gale, J. W. Steed), Wiley, Chichester, **2012**.
- [6] a) S. S. Braga, *Biomolecules* **2019**, *9*; b) E. S. Español, M. M. Villamil, *Biomolecules* **2019**, *9*.
- [7] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, New York, **1990**.
- [8] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498.
- [9] N. Kordts, S. Künzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. GroBekappenberg, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10068.
- [10] S. Künzler, S. Rathjen, K. Rürger, M. S. Würdemann, M. Wernke, P. Tholen, C. Girschik, M. Schmidtman, Y. Landais, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16441.
- [11] a) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**; b) P. Luger, *Modern x-ray analysis on single crystals. A practical guide*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2014**; c) C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris, M. Catti, *International Union of Crystallography Texts on Crystallography* **2011**.
- [12] P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, International Union of Crystallography; Oxford University Press, Oxford, New York, **1997**.
- [13] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, B. T. M. Willis, *Intensity of diffracted intensities*, International Union of Crystallography, **2006**.
- [14] a) R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4882; b) R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 4569; c) R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1668; d) R. F. Stewart, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 335.
- [15] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1978**, *34*, 909.
- [16] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177.
- [17] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686.
- [18] C. K. Johnson, H. A. Levy, *International Tables for X-Ray Crystallography* **1974**, *IV*.
- [19] W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1992**, *48*, 80.
- [20] R. I. Barabash, G. I. Ice, P. E. A. Turchi, *Diffuse Scattering and the Fundamental Properties of Materials*, Momentum Press, New York, **2009**.
- [21] N. G. Alexandropoulos, M. J. Cooper, P. Suortti, B.T.M. Willis in *International Tables for Crystallography, Mathematical, Physical and Chemical Tables* (Hrsg.: E. Prince), online edition, **2006**, S. 653–665.
- [22] B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 1485.
- [23] A. Stash, V. Zavodnik, *Crystallogr. Rep.* **1995**, *41*, 404.
- [24] a) A. Zupan, J. P. Perdew, K. Burke, M. Caus, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 835; b) A. Zupan, K. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 10184.
- [25] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Kortsanszky, *XD2016. A Computer Program Package for Multipole Refinement*,

Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, **2016**.

- [26] C. Gatti, P. Macchi, *Modern Charge Density Analysis*, Springer, Heidelberg, London, New York, **2012**.
- [27] a) S. Lefschetz, *Applications of Algebraic Topology. Graphs and Networks The Picard-Lefschetz Theory and Feynman Integrals*, Springer, New York, NY, **1975**; b) K. Col-lard, G. G. Hall, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12*, 623.
- [28] M. Morse, S. S. Cairns, *Critical point theory in global analysis and differential topol-ogy. An introduction*, Academic Press, New York, **1969**.
- [29] W. Jones, N. H. March, *Perfect lattices in equilibrium*, Dover Publ, New York, **1985**.
- [30] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Ko-ritsanszky, *XD2006. XD2006*, **2006**.
- [31] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry*, Allyn and Bacon, Boston, London, **1991**.
- [32] a) D. A. Kirzhnits, *Sov. Phys JETP* **1957**, *32*, 115; b) Y. A. Abramov, *Acta Cryst. A Found. Crystallogr.* **1997**, *53*, 264.
- [33] G. V. Gibbs, M. A. Spackman, D. Jayatilaka, K. M. Rosso, D. F. Cox, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12259.
- [34] G. V. Gibbs, R. T. Downs, D. F. Cox, K. M. Rosso, N. L. Ross, A. Kirfel, T. Lippmann, W. Morgenroth, T. D. Crawford, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8811.
- [35] R. F. W. Bader, H. J. T. Preston, *Int. J. Quantum Chem.* **1969**, *3*, 327.
- [36] R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943.
- [37] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259.
- [38] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529.
- [39] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647.
- [40] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215.
- [41] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19.
- [42] F. L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [43] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378.
- [44] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatil-aka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 17.5*, University of Western Australia, **2018**.
- [45] L. Krause, B. Niepötter, C. J. Schürmann, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, *IUCrJ* **2017**, *4*, 420.
- [46] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 38.
- [47] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [48] Bruker AXS Inc., *SAINT*, Madison, **2016**.
- [49] G. M. Sheldrick, *SADABS 2016/2*, Göttingen, **2016**.
- [50] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3.
- [51] M. R. V. Jørgensen, H. Svendsen, M. S. Schmøkel, J. Overgaard, B. B. Iversen, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2012**, *68*, 301.
- [52] a) M. Lusi, J. Barbour, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5515; b) L. J. Farrugia, *IUCrJ* **2014**, *1*, 265.
- [53] F. Allen, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1986**, *42*, 515.
- [54] a) I. Mata, E. Espinosa, E. Molins, S. Veintemillas, W. Maniukiewicz, C. Lecomte, A. Cousson, W. Paulus, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2006**, *62*, 365; b) A. A. Hoser, P. M. Do-miniak, K. Woźniak, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2009**, *65*, 300; c) P. Roversi, R. Destro, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 472.
- [55] A. Ø. Madsen, S. Mason, S. Larsen, *Acta Crystallogr. Sec. B* **2003**, *59*, 653.
- [56] A. Ø. Madsen, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 757.
- [57] A. Ø. Madsen, A. A. Hoser, *J. Appl. Cryst.* **2014**, *47*, 2100.
- [58] J. Lübben, L. J. Bourhis, B. Dittrich, *APD-Toolkit*, **2015**.

-
- [59] B. Dittrich, C. B. Hübschle, K. Pröpper, F. Dietrich, T. Stolper, J. J. Holstein, *Acta Crystallogr. Sec. B* **2013**, *B69*, 91.
- [60] C. Köhler, J. Lübben, L. Krause, C. Hoffmann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Acta Crystallogr. Sec. B* **2019**, 424.
- [61] C. B. Hübschle, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 238.
- [62] R. Herbst-Irmer, J. Henn, J. J. Holstein, C. B. Hübschle, B. Dittrich, D. Stern, D. Kratzert, D. Stalke, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 633.
- [63] K. Meindl, J. Henn, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2008**, *64*, 404.
- [64] Adam Stash, *DRKplot*, Moscow, **2007**.
- [65] V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. A. Pinkerton, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 340.
- [66] a) A. T. Brünger, *Nature* **1992**, 355, 472; b) A. T. Brünger in *Methods in Enzymology* (Hrsg.: Charles W. Carter Jr, Robert M. Sweet), Academic Press, **1997**, S. 366–396.
- [67] S. J. Grabowski, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 334.
- [68] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [69] P. Muller, *Chemistry* **1994**, *66*, 1077.
- [70] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.
- [71] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1965**, 237.
- [72] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 789; *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 828–845.
- [73] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291.
- [74] A. Cetin, C. J. Ziegler, *Dalton Trans.* **2006**, 1006.
- [75] R. Tomaszewski, I. Hyla-Kryspin, C. L. Mayne, A. M. Arif, R. Gleiter, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2959.
- [76] W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Schaverien, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381.
- [77] a) M. Nakamoto, T. Fukawa, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15160; b) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324.
- [78] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010.
- [79] I. Demachy, F. Volatron, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1015.
- [80] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 6908.
- [81] a) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863.
- [82] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [83] D. D. Beattie, E. G. Bowes, M. W. Drover, J. A. Love, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 13484.
- [84] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4236.
- [85] M. Jabłoński, *Struct. Chem.* **2020**, *31*, 61.
- [86] P. Lipkowski, S. J. Grabowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10296.
- [87] B. G. Oliveira, *J. Serbian Chem. Soc.* **2014**, *79*, 1413.
- [88] B. G. Oliveira, Araújo, R. C. M. U., *OJPC* **2011**, *01*, 131.
- [89] a) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478; b) G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711.
- [90] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, G. Resnati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32166.
- [91] W. Scherer, P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11673; *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 11846–11850.

- [92] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782; *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 1816–1842.
- [93] P. L. A. Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101.
- [94] V. Tognetti, L. Joubert, R. Raucoules, T. de Bruin, C. de Adamo, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5472.
- [95] U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- [96] M. E. Brezgunova, J. Lieffrig, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebegue, J. G. Angyan, M. Fourmigue, E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3283.
- [97] J. Sassmannshausen, *Dalton Trans.* **2011**, 136.
- [98] *APEX2 v2012/2*. APEX2, WI, USA, Madison, WI, **2012**.
- [99] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3.
- [100] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3.
- [101] Bruker AXS Inc., *XPREP*, Madison (WI), USA, **2006**.
- [102] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie. Eine Einführung*, Springer, Berlin, **1990**.
- [103] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281.
- [104] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [105] M. Walker, A. J. A. Harvey, A. Sen, C. E. H. Dessent, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12590.
- [106] F. W. Biegler-könig, R. F. W. Bader, T.-H. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- [107] T. A. Keith, *AIMAll*, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2017**.
- [108] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1; *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, S1.
- [109] a) P. P. Gasper, A. M. Beatty, T. Chen, T. Haile, D. Lei, W. R. Winchester, *Organometallics* **1999**, *18*, 3921; b) G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588.
- [110] E. Hupf, L. A. Malaspina, S. Holsten, F. Kleemiss, A. J. Edwards, J. R. Price, V. Kozich, K. Heyne, S. Mebs, S. Grabowsky et al., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16372.
- [111] A. Volkov, Y. A. Abramov, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2001**, *57*, 272.
- [112] L. Krause, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 1907.
- [113] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8.
- [114] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [115] L. J. Farrugia, C. Evans, M. Tegel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7952.
- [116] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [117] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [118] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [119] F. R. Knight, A. L. Fuller, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7503.
- [120] S. Bhandary, A. Sirohiwal, R. Kadu, S. Kumar, D. Chopra, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3734.
- [121] T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 300.
- [122] E. Goldish, K. Hedberg, R. E. Marsh, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2948.
- [123] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384.
- [124] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [125] N. W. Alcock in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 15* (Hrsg.: H. J. Emeleus, A. G. Sharpe), Elsevier textbooks, **1972**, S. 1–58.
- [126] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sec. B* **2016**, *72*, 171.

- [127] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
- [128] M. Jabłoński, *Chem. Phys.* **2014**, *433*, 76.
- [129] M. Jabłoński, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *998*, 39.
- [130] M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625.
- [131] S. J. Grabowski, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597.
- [132] a) N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *136*, 5563; b) N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikhman, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1777; c) B. Niepötter, D. Stalke in *Organosilicon Compounds. Experiment Physico-chemical Studies and Applications*, Academic Pr, s.l., **2017**, S. 3–58.
- [133] C. B. Aakeroy, D. L. Bryce, G. R. Desiraju, A. Frontera, A. C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo et al., *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 1889.
- [134] V. Oliveira, D. Cremer, E. Kraka, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 6845.
- [135] N. Biot, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *413*, 213243.
- [136] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1033.
- [137] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 677.
- [138] a) M.-C. Corbeil, J.-P. Charland, E. A. Moffatt, *Stud. Conserv.* **2013**, *47*, 237; b) A. Schmidt, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, **2002**.
- [139] a) K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 178; b) S. Kim, E. J. Kim, Y. Charles-Blin, K. Guérin, M. Dubois, D. Flahaut, H. Martinez, M. Deschamps, D. N. Miller, J. T. S. Irvine et al., *Batter. Supercaps* **2020**; c) Z. Yang, Q. Pan, Z. Wu, W. Xiang, F. Fu, Y. Wang, L. Ji, B. Zhong, X. Sun, X. Guo, *J. Alloys Compd.* **2020**, *848*, 156285.
- [140] a) H. Li, H. Yu, J. Zhai, L. Sun, H. Yang, S. Xie, *Mater. Lett.* **2015**, *152*, 25; b) Y. Tang, Z. Liu, W. Guo, T. Chen, Y. Qiao, S. Mu, Y. Zhao, F. Gao, *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 118; c) H. Mao, F. Zhang, X. Liu, J. Qiu, B. Li, Z. Jin, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2018**, *6*, 10310.
- [141] a) M. Barroso, A. J. Cowan, S. R. Pendlebury, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14868; b) D. K. Zhong, M. Cornuz, K. Sivula, M. Grätzel, D. R. Gamelin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1759; c) I. K. Jeong, M. A. Mahadik, J. B. Hwang, W.-S. Chae, S. H. Choi, J. S. Jang, *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *581*, 751.
- [142] a) C. Yang, T. He, W. Zhou, R. Deng, Q. Zhang, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2020**; b) J. Qi, Y.-P. Lin, D. Chen, T. Zhou, W. Zhang, R. Cao, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9002; c) T. Ahamad, M. Naushad, R. Hassan Mousa, N. Khalaf, S. M. Alshehri, *J. King Saud Univ. Sci.* **2020**, *32*, 2826; d) M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 109.
- [143] M. Kagawa, S. Kimura, H. Nishiguchi, T. Ishihara, Y. Takita, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **1999**, *42*, 258; (zitiert nach M. Badsar, M. Edrissi, *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 1080).
- [144] a) K. H. Kim, J.-M. Jeong, S. J. Lee, B. G. Choi, K. G. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *484*, 44; b) K. Wu, Y. Zhang, Q. Sun, Y. Chai, Q. He, X. Zhou, X. He, H. Ji, *Enzyme Microb. Technol.* **2019**, *131*, 109386.
- [145] a) C. K. Noddings, R. G. Gates, 3,321,544, **1967**; b) Alan D. Eastman, Jack P. Guillory, Charles F. Cook, James B. Kimble, **1989**; c) A. Aaddane, M. Kacimi, M. Ziyad, *J. Phys. IV France* **2005**, *123*, 151; d) X.-Z. Lin, G.-C. Li, C.-J. Huang, W.-Z. Weng, H.-L. Wan, *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 789; e) B. Hu, A. “Bean” Getsoian, N. M. Schweitzer, U. Das, H. Kim, J. Niklas, O. Poluektov, L. A. Curtiss, P. C. Stair, J. T. Miller et al., *J. Catal.* **2015**, *322*, 24; f) Y. Zhao, H. Sohn, B. Hu, J. Niklas, O. G. Poluektov, J. Tian, M. Delferro, A. S. Hock, *ACS omega* **2018**, *3*, 11117; g) Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* **2001**, *202*, 118.
- [146] A. Legrouri, J. Lenzi, M. Lenzi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *62*, 313.

- [147] A. Legrouiri, J. Lenzi, M. Lenzi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *65*, 227.
- [148] A. Aaddane, M. Kacimi, M. Ziyad, *Catal. Lett.* **2001**, *73*, 47.
- [149] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**; b) P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192; c) S. Santoro, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, L. Vaccaro, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3471.
- [150] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Spektrum, Berlin, **2015**.
- [151] a) U. Flierler, D. Stalke, *Struct. Bond.* **2012**, *146*, 1; b) D. Stalke in *Structure and Bonding*, Vol. 146 (Hrsg.: D. Mingos, P. Michael), Springer, Berlin, New York, **2016**, S. 57; c) P. Coppens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6810; *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 6970–6972; d) C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 399; e) A. Genoni, L. Bučinský, N. Claiser, J. Contreras-García, B. Dittrich, P. M. Dominiak, E. Espinosa, C. Gatti, P. Giannozzi, J.-M. Gillet et al., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10881; f) D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264.
- [152] J. B. Anderson, E. Kostiner, M. C. Miller, J. R. Rea, *J. Solid. State. Chem.* **1975**, *14*, 372.
- [153] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 885.
- [154] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057.
- [155] J. Overgaard, C. Jones, D. Dange, J. A. Platts, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8418.
- [156] a) P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1974**, *30*, 129; b) P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1974**, *30*, 148; c) P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1975**, *31*, 417.
- [157] H. Keil, M. Hellström, C. Stückl, R. Herbst-Irmer, J. Behler, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15786.
- [158] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universität Wien, Wien, **2001**.
- [159] a) L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 603; b) C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 1996; c) J. Chen, A. Selloni, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20002; d) B. S. Youmbi, F. Calvayrac, *Surf. Sci.* **2014**, *621*, 1.
- [160] A. G. Nord, D. P. Novak, A. Borgan, T. Østvold, A. Bjørseth, D. L. Powell, *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28a*, 150.
- [161] G. Berthet, J. C. Joubert, E. F. Bertaut, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 98.
- [162] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [163] a) F. Machatschki, *Monatsh. Chem.* **1947**, *77*, 333; b) J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1990**, *46*, 1.
- [164] D. Riou, A. Leclaire, B. Raveau, *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 1583.
- [165] D. Riou, B. Raveau, *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 1708.
- [166] J. L. Pizarro, G. Villeneuve, P. Hagenmuller, A. Le Bail, *J. Solid. State. Chem.* **1991**, *92*, 273.
- [167] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, *J. Solid. State. Chem.* **2003**, *175*, 272.
- [168] a) M. W. Schmidt, S. Yabushita, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 382; b) M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1922.
- [169] a) A. Streitwieser, R. S. McDowell, R. Glaser, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 788; b) A. Streitwieser, A. Rajca, R. S. McDowell, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4184.

- [170] M. F. Guest, I. H. Hillier, V. R. Saunders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 867.
- [171] J. A. Dobado, H. Martínez-García, Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8461.
- [172] D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1781.
- [173] M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. V. Jørgensen, Y.-S. Chen, C. Gatti, D. Stalke, B. B. Iversen, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8607.
- [174] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [175] A. Holladay, P. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1983**, 39, 377.
- [176] A. Ambrosetti, P. L. Silvestrelli in *Reviews in Computational Chemistry Ser, Vol. 54* (Hrsg.: A. L. Parrill, K. B. Lipkowitz), Wiley, Hoboken, **2016**, S. 327–368.
- [177] K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, E. Carl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, L. Ungur, L. F. Chibotaru et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1770.
- [178] S. R. Madsen, M. K. Thomsen, S. Scheins, Y.-S. Chen, N. Finkelmeier, D. Stalke, J. Overgaard, B. B. Iversen, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 1313.
- [179] D. Gao, Q. Gao, *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, 85, 365.
- [180] T. K. Ghorai, D. Dhak, A. Azizan, P. Pramanik, *Marer. Sci. Eng. B* **2005**, 121, 216.
- [181] A. A. Balandin in *Advances in catalysis and related subjects*, v. 19 (Hrsg.: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, New York, London, **1969**, S. 1–210.
- [182] H. S. Taylor, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci. A* **1925**, 108, 105.
- [183] Y. Sohtome, G. Nakamura, A. Muranaka, D. Hashizume, S. Lectard, T. Tsuchimoto, M. Uchiyama, M. Sodeoka, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14875.
- [184] a) G. Friedel, *Bull. Soc. Fra. Min.* **1907**, 30, 362; b) A. Bravais, *Études Cristallographiques*, Gauthier-Villars, Paris, **1866**; c) CCDC, *Mercury CSD*, Cambridge (UK), **2020**; d) J. D. H. Donnay, D. Harker, *Am. Mineral* **1937**, 22, 446.
- [185] F. A. Redeker, H. Beckers, S. Riedel, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12958.
- [186] J. Pelletier, J. B. Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, 10, 164.
- [187] K. Sonnenberg, L. Mann, F. A. Redeker, B. Schmidt, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 5464; *Angew. Chem.*, **2020**, 132, 5506–5535.
- [188] T. J. Marks, *Ann NY Acad Sci* **1978**, 313, 594.
- [189] J. S. Zambounis, E. I. Kamitsos, G. C. Papavassiliou, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23, 721.
- [190] D. W. Kalina, J. W. Lyding, M. T. Ratajack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7854.
- [191] a) S.-H. Jhi, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Solid State Commun.* **2002**, 123, 495; b) D. Sung, N. Park, W. Park, S. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 93502.
- [192] a) M. H. Whangbo, J. M. Williams, A. J. Schultz, T. J. Emge, M. A. Beno, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 90; b) B. Salameh, A. Nothardt, E. Balthes, W. Schmidt, D. Schweitzer, J. Stremper, B. Hinrichsen, M. Jansen, D. K. Maude, *Phys. Rev. B* **2007**, 75.
- [193] J. Shamir in *Structure and Bonding, Vol. 37* (Hrsg.: J. D. Dunitz, J. B. Goodenough, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. J. P. Williams), Springer, Berlin, Heidelberg, **1979**, S. 141–210.
- [194] C. Wang, D. Danovich, S. Shaik, Y. Mo, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8719.
- [195] R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5741.
- [196] K. S. Thanthiriwatte, J. M. Spruell, D. A. Dixon, K. O. Christe, H. D. B. Jenkins, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8136.
- [197] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1928**, 47, 593.

- [198] a) E. E. Havinga, *Thesis*, University of Gronigen, **1957**; b) H. J. Emeleus, A. G. Sharpe (Hrsg.) *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, Burlington, **1961**.
- [199] L. Pauling, *The Nature of the chemical bond. And the sturcture of molecules and crystals*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1948**.
- [200] G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 188.
- [201] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446.
- [202] Ralph J. Hach and R. E. Rundle **1951**.
- [203] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Dalton Trans.* **1997**, 3605.
- [204] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2769.
- [205] G. Ciancaleoni, M. Arca, G. F. Caramori, G. Frenking, F. S. S. Schneider, V. Lippolis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3804.
- [206] B. Braïda, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *112*, 13045.
- [207] P. S. Bagus, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, J. M. Ricart, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *119*, 3.
- [208] S. Shaik, D. Danovich, J. M. Galbraith, B. Braïda, W. Wu, P. C. Hiberty, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 984; *Angew. Chem.*, **2020**, *132*, 996–1013.
- [209] J. L. Casals-Sainz, F. Jiménez-Grávalos, E. Francisco, A. Martín Pendás, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5071.
- [210] Karsten Sonnenberg, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2018**.
- [211] H. Keil, K. Sonnenberg, C. Müller, R. Herbst-Irmer, H. Beckers, S. Riedel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2569.
- [212] F. E. Wittig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chern.* **1963**, *67*, 240.
- [213] W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13593.
- [214] J. Molina Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328.
- [215] J. J. Novoa, F. Mota, S. Alvarez, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6561.
- [216] P. W. Tasker, *Molecular Physics* **1977**, *33*, 511.
- [217] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1281.
- [218] T. Clark, M. Hennemann, J. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291.
- [219] E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1959**, *78*, 724.
- [220] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst. B* **2004**, *60*, 627.
- [221] R. Wang, J. George, S. K. Potts, M. Kremer, R. Dronskowski, U. Englert, *Acta Cryst. C* **2019**, *75*, 1190.
- [222] S. C. Abrahams, E. T. Keve, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1971**, *27*, 157.
- [223] K. Meindl, J. Henn, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2008**, *64*, 404.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Dietmar Stalke für das Vertrauen in meine Arbeit und meine Fähigkeiten bedanken. Danke für die uneingeschränkte Unterstützung und die anhaltende Gesprächsbereitschaft. Die Möglichkeit an kristallographischen Problemstellungen zu arbeiten und ferner der Teilnahme an internationalen Konferenzen und Workshops schätze ich sehr.

Herrn Prof. Dr. Ricardo Mate möchte ich herzlich für die Übernahme des Korreferats danken. Ich danke auch den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission Prof. Dr. Manuel Alcarazo, Prof. Dr. Jörg Behler, Prof. Dr. Burkhard Geil, Jun.-Prof. Dr. Lisa Vondung.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem *Center for Material Crystallography* und seinen Mitgliedern bedanken für die finanzielle Unterstützung und die vielen interessanten Konferenzen bedanken.

Ich bedanke mich bei allen Kooperationspartnern: Dr. A. Claudia Stückl, Prof. Dr. Jörg Behler, Prof. Dr. Sebastian Riedel, Dr. Carsten Müller, Prof. Dr. Thomas Müller und insbesondere Dr. Matti Hellström, Dr. Karsten Sonnenberg und Dr. Saskia Rathjen.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Dr. Regine Herbst-Irmer für die immer freundliche und kompetente Unterstützung sowie Hilfestellung bei allen kristallographischen Problemen.

Dem gesamten Arbeitskreis Stalke danke ich für die tolle gemeinsame Zeit, den Zusammenhalt und die zahlreichen spaßigen Momente. Ich denke gerne zurück an die geselligen Frühstücks- und Mittagspausen mit Annika, Timo, Anne, Christina, Nico und Johannes, Kickerturniere und Grillabende und an die vielen konstruktiven aber auch lustigen Gesprächen im ED-Raum mit Lennard, Felix, Christian S., Annika, Christian K. und Niklas. Insbesondere bei meinem Dreamteam Annika möchte ich mich bedanken für die vielen Lachflashes und Aha-Momente, die unzähligen fachlichen Diskussionen, den täglichen Austausch von Ideen und unsere Freundschaft. Danke Annika! Weiterhin danke ich Felix und Christian für das gemeinsame Machinenschrauben. Es hat mit euch zusammen deutlich mehr Spaß gemacht!

Des Weiteren danke ich Nico, Christina, Heike, Christian, Rosa, Timo, Marie, Annika, Tim, Jochen und Daniel, weil ihr euch Zeit genommen und euch die Mühe gemacht habt meine Arbeit Korrektur zu lesen. Es hat mir wirklich sehr geholfen!

Marie, Rosa und Christian danke ich für ihre Freundschaft und die vielen aufbauenden und motivierenden Worte, wenn ich mal wieder an allem gezweifelt habe. Vielen Dank!

Zum Schluss möchte ich meinen tiefen Dank an meine Familie, insbesondere meine Mutter richten, die mich während des gesamten Studiums bedingungslos unterstützt hat und immer für mich da war.

Publikationen

- [1] D. Ghorai, V. Müller, H. Keil, D. Stalke, G. Zanoni, B. A. Tkachenko, P. R. Schreiner, L. Ackermann, Cover Picture: Secondary Phosphine Oxide Preligands for Palladium-Catalyzed C–H (Hetero)Arylations: Efficient Access to Pybox Ligands. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3137–3141.
- [2] J. Loup, D. Zell, J. C. A. Oliveira, H. Keil, D. Stalke, L. Ackermann, Asymmetric Iron-Catalyzed C–H Alkylation Enabled by Remote Ligand meta-Substitution. *Angew. Chem. Int.Ed.* **2017**, *56*, 14197–14201.
- [3] B. Li, S. Kundu, A. C. Stückl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, A Stable Neutral Radical in the Coordination Sphere of Aluminum. *Angew.Chem. Int.Ed.* **2017**, *56*, 397–400.
- [4] B. Li, S. Kundu, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. Frenking, D. M. Andrada, H. W. Roesky, An open route to asymmetric substituted Al–Al bonds using Al(I)- and Al(III)-precursors. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2543–2546.
- [5] H. Keil, M. Hellström, C. Stückl, R. Herbst-Irmer, J. Behler, D. Stalke, New Insights into the Catalytic Activity of Cobalt Orthophosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ from Charge Density Analysis. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15786–15794.
- [6] J. Li, M. Zhong, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, S. De, D. Koley, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2360–2363.
- [7] J. Li, Y. Liu, S. Kundu, H. Keil, H. Zhu, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, Reactions of Amidinate-Supported Silylene with Organoboron Dihalides. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7910–7914.
- [8] Y. Liu, H. Keil, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, Phosphorus Silicon Compounds from the Reduction of $\text{MesP(H)SiCl}_2\text{Ph}$ /Carbene with and without Metal. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2273–2278.
- [9] Y. Liu, H. Keil, M. Zhong, J. Li, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, $\text{MesPX}_2/\text{IsPX}_2$ as Precursors for the Preparation of Phosphasilenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 639–643.

[10] H. Keil, K. Sonnenberg, C. Müller, R. Herbst-Irmer, H. Beckers, S. Riedel, D. Stalke, Insights into the Topology and the Formation of a Genuine $pp\sigma$ Bond: Experimental and Computed Electron Densities in Monoanionic Trichlorine $[\text{Cl}_3]^-$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2569–2573.

[11] H. Keil, R. Herbst-Irmer, S. Rathjen, T. Müller, D. Stalke, Si–H \cdots Se Chalcogen–Hydride Bond Quantified by Diffraction and Topological Analyses. **2021**, *in Bearbeitung*.

