Quantenchemische Untersuchungen zu Stabilitäten und Reaktivitäten binärer *Zintl*-Anionen und intermetalloider Cluster und zu organisch funktionalisierten Münzmetall-Chalkogenid-Clustern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg

(Hochschulkennziffer 1180)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Lukas M. Guggolz

aus Freiburg i. Br.

Marburg/Lahn, 2019

Eingereicht am: 26.02.2019
Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2019
Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen
Zweitgutachter: PD Dr. Ralf Tonner

Erwin kann mit seinem psi
kalkulieren wie noch nie.
Doch wird jeder leicht einsehen,
psi läßt sich nicht recht verstehen.

– Walter Hückel (1895–1973)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis III
Tabellenverzeichnis VI
Abbildungsverzeichnis VIII
Abkürzungsverzeichnis XII
Publikationsverzeichnis XIV
Verbindungsverzeichnis XV
Farbschemata der Elemente XVI
1. Einführung 1
1.1 Vorbemerkungen 1
1.2 Grundlegendes zur *Zintl*-Chemie 1
1.2.1 Allgemeines 1
1.2.2 Bindungskonzepte 3
1.2.3 Binäre *Zintl*-Anionen und intermetalloide Cluster 5
1.2.4 Derivatisierte *Zintl*-Anionen 7
1.3 Grundlegendes zu binären und ternären Münzmetall-Chalkogenid-Clustern 9
1.3.1 Binäre Gold-Chalkogenid-Komplexe 9
1.3.2 Ternäre Clusterstrukturen 10
1.3.3 Metallophile Wechselwirkungen 11
1.4 Anwendungen der Quantenchemie 12
2. Theoretische Grundlagen 14
2.1 Grundlegendes 14
2.1.1 *Schrödinger*-Gleichung und *Hamilton*-Operator 14
2.1.2 *Born-Oppenheimer*-Näherung 15
2.1.3 Quantenchemische Methoden 16
2.2 Dichtefunktionaltheorie 19
2.2.1 Elektronendichte 19
2.2.2 *Hohenberg-Kohn*-Theoreme 20
2.2.3 *Kohn-Sham*-Ansatz 21
2.2.4 Austausch-Korrelations-Funktionale 22
2.2.5 Verwendete Funktionale 23

2.3 Basissätze 25
2.3.1 Allgemeines 25
2.3.2 Resolution-of-the-Identity-Näherung 27
2.4 Self-Consistent-Field-Methode 28
2.5 Populationsanalysen 29
2.5.1 *Mulliken*-Analyse 29
2.5.2 Natural Population Analysis 30
2.5.3 Population Analysis Based on Occupation Numbers 30
3. Ergebnisse und Diskussion 32
3.1 Stabilitäten und Reaktivitäten binärer *Zintl*-Anionen und intermetalloider Cluster 33
3.1.1 Binäre, pseudotetraedrische Anionen ohne und mit Funktionalisierung 33
3.1.2 Butterflyartige Anionen als Chelatliganden 54
3.1.3 $(SiP_6H_2)^{2-}$, $(GeP_6H_2)^{2-}$ und $(SiAs_6H_2)^{2-}$ – binäre, nortricyclanartige Anionen 63
3.1.4 Intermetalloide Polyarsenid-Cluster 71
3.2 Organisch funktionalisierte Münzmetall-Chalkogenid-Cluster 80
3.2.1 Palladium-Selenid-Cluster mit binärem Grundgerüst 80
3.2.2 Unterschiedlich funktionalisierte Zinn-Kupfer-Selenid-Cluster 84
3.2.3 Der Einfluss organischer Reste auf zwei isomere Zinn-Silber-Selenid-Cluster 90
3.2.4 $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]\cdot[Au_6S_2(dppma2)_2\text{-}(dppma3)]$ – Ein Gold-Sulfid-Komplex bestehend aus zwei neutralen Untereinheiten 98
4. Verwendete Methoden und Gang der Untersuchungen 108
4.1 Allgemeines 108
4.2 Generelle Vorgehensweise 108
4.3 Studien zu binären und intermetalloiden Zintl-Anionen 109
4.3.1 Methoden 109
4.3.2 Binäre, pseudotetraedrische Anionen mit oder ohne Funktionalisierung 110
4.3.3 Funktionalisierte binäre *Zintl*-Anionen aus Atomen der Gruppen 14 und 15 mit butterflyartiger Struktur 111
4.3.4 $(SiP_6H_2)^{2-}$, $(GeP_6H_2)^{2-}$ und $(SiAs_6H_2)^{2-}$ 111
4.3.5 $(Nb@As_8H)^{2-}$ und zu $(Nb@As_{11}H_2)^{2-}$ 111
4.4 Studien zu Münzmetall-Chalkogenid-Clustern 112
4.4.1 Methoden 112
4.4.2 Palladium-Selenid-Cluster 112
4.4.3 Organisch funktionalisierte Zinn-Kupfer-Selenid-Cluster 112
4.4.4 Organisch funktionalisierte Zinn-Silber-Selenid-Cluster 113

4.4.5 Untersuchungen zu $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)] \cdot [Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$ 113
5. Zusammenfassung 115
6. Summary 118
Literaturverzeichnis 120
Ehrenwörtliche Erklärung XVII
Wissenschaftlicher Lebenslauf XVIII
Danksagung XIX

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Berechnete Winkel an den Spitzen der binären Anionen bestehend aus Atomen der Gruppen 13 und 14 bzw. 13 und 15. 36

Tabelle 3.2: Vergleich der berechneten Bindungslängen in binären Zintl-Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$ bzw. $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ (in molekularer C_{2v}- bzw. C_{3v}-Symmetrie) mit den experimentellen Werten. 38

Tabelle 3.3: SEN der heteroatomaren Bindungen in den Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$, $(TrPn_3)^{2-}$ und $(Tt_2Pn_2)^{2-}$, normiert auf SEN(Pn–Pn) = 1. 45

Tabelle 3.4: Verhältnis der Kovalenzradien Q_{KovR} in den drei Cluster-Typen $(TrTt_3)^{5-}$, $(TrPn_3)^{2-}$ und $(Tt_2Pn_2)^{2-}$. 46

Tabelle 3.5: Berechnete Bindungslängen, sowie SEN und 3cSEN der Bindungen in den Clustern ($InBi_3H_2$) und ($Sn_2As_2H_2$). 50

Tabelle 3.6: Atomabstände, zugehörige SEN und Partialladungen der Pn-Atome, sowie Diederwinkel in den Anionen $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Tt_2Pn_2)]^{2-}$ (mit Tt: Si, Ge, Sn, Pb und Pn: P, As). 56

Tabelle 3.7: Berechnete Reaktionsenthalpien für die hypothetischen Reaktionen der butterflyartigen Anionen mit einer $[CuNCMe]^+$-Gruppe. 61

Tabelle 3.8: Berechnete und normierte SEN der Tt–Cu-Bindungen und der Pn–Cu-Bindungen. 62

Tabelle 3.9: Mittels NPA berechnete natürliche Ladungen der einzelnen Atome in den hypothetischen, nicht protonierten Anionen. 66

Tabelle 3.10: Experimentell ermittelte und berechnete Bindungslängen in Anion **M1**. 68

Tabelle 3.11: Berechnete Bindungslängen in den Anionen **M2** und **M3**. 69

Tabelle 3.12: Mögliche Protonierungsmuster für die Anionen $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ und $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$. 72

Tabelle 3.13: Vergleich der experimentellen und der berechneten Bindungslängen im unprotonierten Anion $[Nb@As_8]^{3-}$, sowie in **E1a** und **E1b**. Zusätzlich sind die jeweiligen Durchschnittswerte gegeben. 74

Tabelle 3.14: Vergleich der experimentellen und der berechneten Bindungslängen im unprotonierten Anion $[Nb@As_{11}]^{4-}$, sowie in **E2a** und **E2b**. Bindungen vom selben Typ sind in Gruppen zusammengefasst. Zusätzlich sind die jeweiligen Durchschnittswerte gegeben. ..78

Tabelle 3.15: Berechnete Bindungslängen und -winkel der anorganischen Grundgerüste und der jeweiligen exo-Bindungen in den Kationen **P1** und **P2**. 80

Tabelle 3.16: Berechnete Bindungslängen und SEN in den zentralen trigonal-bipyramidalen Einheiten der Kationen **P1** und **P2**. 83

Tabelle 3.17: Spanne der berechneten Bindungslängen und korrespondierende SEN der besprochenen Verbindungen. 86

Tabelle 3.18: Berechnete HOMO-LUMO-Lücken, aufsteigend nach Größe sortiert. 89

Tabelle 3.19: Berechnete Ag···Ag-Abstände und die dazu korrespondierenden SEN in **S1a**. Aufgrund der angewandten C_i-Symmetrie ist nur die Hälfte der Werte dargestellt. 92

Tabelle 3.20: Ag···Ag-Abstände bis 360 pm und berechnete SEN in **S2a** und **S2b**..... 96

Tabelle 3.21: Vergleich der experimentell erhaltenen und der berechneten Au–S-, sowie der Au–P-Bindungen..... 99

Tabelle 3.22: Experimentell ermittelte versus berechnete intermolekulare Au···S-Abstände, sowie postulierte Wasserstoffbrückenbindungen..... 101

Tabelle 3.23: Vergleich der experimentell erhaltenen und der berechneten Gold-Gold-Abstände, sowie die berechneten SEN..... 107

Tabelle 4.1: Substitutionsmuster der protonierten und silylierten binären Pseudotetraeder (oben: $(TrPn_3)^{2-}$, unten: $(Tt_2Pn_2)^{2-}$). 110

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Übersicht über die häufigsten Strukturmotive homoatomarer Zintl-Cluster; a) Ge_4^{4-}, b) Ge_5^{2-}, c) Ge_9^{4-}, d) Ge_9^{2-}, e) Bi_2^{2-}, f) Bi_4^{2-}, g) P_7^{3-} (Ge: hellblau, P: mintgrün, Bi: dunkelgrün). 3

Abbildung 1.2: Beispiele für die besprochenen Cluster-Typen; a) „Doppeldecker"-Struktur, b) Defektheterokuban-Struktur, c) Bisdefektheterokuban-Struktur (Sn: dunkelgrau, S: gelb, O: rot, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 11

Abbildung 3.1: Berechnete Molekülstrukturen binärer Zintl-Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ in C_{3v}-Symmetrie mit allen möglichen Kombinationen von Atomen der Gruppen 13 und 14: a) $(AlSi_3)^{5-}$, b) $(AlGe_3)^{5-}$, c) $(AlSn_3)^{5-}$, d) $(AlPb_3)^{5-}$, e) $(GaSi_3)^{5-}$, f) $(GaGe_3)^{5-}$, g) $(GaSn_3)^{5-}$, h) $(GaPb_3)^{5-}$, i) $(InSi_3)^{5-}$, j) $(InGe_3)^{5-}$, k) $(InSn_3)^{5-}$, l) $(InPb_3)^{5-}$, m) $(TlSi_3)^{5-}$, n) $(TlGe_3)^{5-}$, o) $(TlSn_3)^{5-}$, p) $(TlPb_3)^{5-}$ (Al: gelb, Ga: hellorange, In: orange, Tl: braun, Si: türkis, Ge: hellblau, Sn: saphirblau, Pb: dunkelblau). Bindungslängen sind in pm angegeben. 34

Abbildung 3.2: Berechnete Molekülstrukturen binärer Zintl-Anionen vom Typ $(TrPn_3)^{2-}$ in C_{3v}-Symmetrie mit allen möglichen Kombinationen von Atomen der Gruppen 13 und 15: a) $(AlP_3)^{2-}$, b) $(AlAs_3)^{2-}$, c) $(AlSb_3)^{2-}$, d) $(AlBi_3)^{2-}$, e) $(GaP_3)^{2-}$, f) $(GaAs_3)^{2-}$, g) $(GaSb_3)^{2-}$, h) $(GaBi_3)^{2-}$, i) $(InP_3)^{2-}$, j) $(InAs_3)^{2-}$, k) $(InSb_3)^{2-}$, l) $(InBi_3)^{2-}$, m) $(TlP_3)^{2-}$, n) $(TlAs_3)^{2-}$, o) $(TlSb_3)^{2-}$, p) $(TlBi_3)^{2-}$ (Al: gelb, Ga: hellorange, In: orange, Tl: braun, P: mintgrün, As: hellgrün, Sb: grün, Bi: dunkelgrün). Bindungslängen sind in pm angegeben. 35

Abbildung 3.3: Berechnete Molekülstrukturen binärer Zintl-Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ in C_{3v}-Symmetrie mit allen möglichen Kombinationen von Atomen der Gruppen 14 und 15: a) $(Si_2P_2)^{2-}$, b) $(Si_2As_2)^{2-}$, c) $(Si_2Sb_2)^{2-}$, d) $(Si_2Bi_2)^{2-}$, e) $(Ge_2P_2)^{2-}$, f) $(Ge_2As_2)^{2-}$, g) $(Ge_2Sb_2)^{2-}$, h) $(Ge_2Bi_3)^{2-}$, i) $(Sn_2P_2)^{2-}$, j) $(Sn_2As_2)^{2-}$, k) $(Sn_2Sb_2)^{2-}$, l) $(Sn_2Bi_2)^{2-}$, m) $(Pb_2P_2)^{2-}$, n) $(Pb_2As_2)^{2-}$, o) $(Pb_2Sb_2)^{2-}$, p) $(Pb_2Bi_2)^{2-}$ (Si: türkis, Ge: hellblau, Sn: saphirblau, Pb: dunkelblau, P: mintgrün, As: hellgrün, Sb: grün, Bi: dunkelgrün). Bindungslängen sind in pm angegeben. 37

Abbildung 3.4: Darstellung der Grenzorbitale von $(InBi_3)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:3 (In: orange, Bi: dunkelgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.). 41

Abbildung 3.5: Darstellung der Grenzorbitale von $(Sn_2As_2)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:1 (Sn: saphirblau, As: hellgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.). 42

Abbildung 3.6: LMOs a) der P–P-Bindung und b) der In–P-Bindung in $(InP_3)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:3 (In: orange, P: mintgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.). 43

Abbildung 3.7: Lokalisierte MOs a) der As–As-Bindung, b) der Sn–As-Bindung und c) der Sn–Sn-Bindung in $(Sn_2As_2)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:1 (Sn: saphirblau, As: hellgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.). 44

Abbildung 3.8: a) Berechnete Minimumstruktur des zweifach protonierten Clusters ($InBi_3H_2$) in molekularer C_s-Symmetrie, b) zeigt das LMO einer der beiden äquivalenten 3c2e-Bindung (In: orange, Bi: dunkelgrün, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.). 49

Abbildung 3.9: a) Berechnete Minimumstruktur des zweifach protonierten Clusters ($Sn_2As_2H_2$), b) und c) zeigen die LMOs der beiden 3c2e-Bindungen (Sn: saphirblau, As: hellgrün, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.). 49

Abbildung 3.10: Vergleich der Energien der flächenverbrückten Moleküle a) $\{InP_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$, b) $\{InAs_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$, c) $\{InSb_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$ und d) $\{InBi_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$ relativ zu den absoluten Energien der jeweiligen kantenverknüpften Moleküle (In: orange, P: mintgrün, As: hellgrün, Sb: grün, Bi: dunkelgrün, H: hellgrau)..... 51

Abbildung 3.11: Berechnete Molekülstruktur von $\{GaSi_3(SiMe_3)_2\}^{3-}$ (Ga: hellorange, Si: türkis, C: schwarz, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 52

Abbildung 3.12: Berechnete Molekülstrukturen von a) $\{GaGe_3(SiMe_3)_2\}^{3-}$, b) $\{InBi_3(SiMe_3)_2\}$ und c) $\{Sn_2As_2(SiMe_3)_2\}$ als typische Vertreter des jeweiligen Cluster-Typs (Ga: hellorange, Si: türkis, In: orange, Ge: hellblau, Sn: saphirblau, As: hellgrün, Bi: dunkelgrün, C: schwarz, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 53

Abbildung 3.13: Berechnete Minimumstruktur des butterflyartigen Cluster-Anions $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ (Ge: hellblau, P: mintgrün, Fe: dunkelgelb, O: rot, C: schwarz, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 55

Abbildung 3.14: Kanonische MOs des butterflyartigen Cluster-Anions $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ (Ge: hellblau, P: mintgrün, Fe: dunkelgelb, O: rot, C: schwarz, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.). 58

Abbildung 3.15: Berechnete Strukturen der Cu-Komplexe a) $[Cu(NCMe)(Ge_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$ und b) $[Cu(NCMe)(Ge_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$, sowie die Darstellung der Wechselwirkung mit dem Kation (Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün, Fe: dunkelgelb, Cu: hellrosa, O: rot, C: schwarz; Isofläche: ±0.05 a. u.)..... 59

Abbildung 3.16: Darstellung ines der LMOs, das die Wechselwirkungen zwischen dem Anion und dem Kation im Komplex $[Cu(NCMe)(Ge_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$ zeigt (Ge: hellblau, P: mintgrün, Fe: dunkelgelb, Cu: hellrosa, O: rot, C: schwarz, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.). 60

Abbildung 3.17: Berechnete Strukturen der neun stabilsten Isomere der nicht protonierten Anionen $(SiP_6)^{4-}$ (oben), $(GeP_6)^{4-}$ (Mitte) und $(SiAs_6)^{4-}$ (unten), sowie der Energiedifferenzen relativ zum jeweiligen globalen Minimum (Si: türkis, Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün). 65

Abbildung 3.18: Berechnete Strukturen der drei stabilsten Isomere der protonierten Anionen $(SiP_6H_2)^{2-}$ (oben), $(GeP_6H_2)^{2-}$ (Mitte) und $(SiAS_6H_2)^{2-}$ (unten), sowie der Energiedifferenzen relativ zum jeweiligen globalen Minimum (Si: türkis, Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün, H: hellgrau)..... 67

Abbildung 3.19: Berechnete Struktur von Anion **M1** (Si: türkis, P: mintgrün, H: hellgrau). 68

Abbildung 3.20: Berechnete Minimumstrukturen von a) **M2** und b) **M3** (Si: türkis, Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün, H: hellgrau). 69

Abbildung 3.21: Berechnete LMOs für die Bindungen in **M1**. Zur besseren Übersicht wurde hier das Stäbchen-Modell angewandt. (Si: türkis, P: mintgrün, H: hellgrau; Isofläche: ±0.175 a. u.).....70

Abbildung 3.22: a) Experimentelle Struktur und b) berechnete Minimumstruktur des Anions $[Nb@As_8]^{3-}$, sowie die berechneten Minimumstrukturen in C_s-Symmetrie von c) **E1a** und d) **E1b** (As: hellgrün, Nb: blassgelb, H: hellgrau). 73

Abbildung 3.23: LMO der Dreizentrenwechselwirkung zwischen den Atomen As, H und Nb in **E1a** (As: hellgrün, Nb: blassgelb, H: hellgrau; Isofläche: ±0.075 a. u.).....75

Abbildung 3.24: ATR-Infrarotspektrum der Verbindung $[K(crypt\text{-}222)]_2[Nb@As_xH_y]\cdot tol$ zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} (zur Verfügung gestellt von Armin R. Eulenstein).....76

Abbildung 3.25: a) Experimentelle Struktur und b) berechnete Minimumstruktur des Anions $[Nb@As_{11}]^{4-}$, sowie die berechneten Minimumstrukturen von c) **E2a** und d) **E2b** (As: hellgrün, Nb: blassgelb, H: hellgrau). 77

Abbildung 3.26: Berechnete Molekülstrukturen für a) **P1** und b) **P2** (Pd: ozeanblau, Se: orange, Sn: dunkelgrau, Cl: grün, P: pink, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 81

Abbildung 3.27: Darstellung der palladophilen Wechselwirkung anhand zweier ausgewählter kanonischer MOs der Kationen a) **P1** und b) **P2** (Pd: ozeanblau, Se: orange, Sn: dunkelgrau, Cl: grün, P: pink, C: grau, H: hellgrau; Isofläche: ±0.04 a. u.).....83

Abbildung 3.28: Berechnete LMOs der Kationen a) **P1** und b) **P2** (Pd: ozeanblau, Se: orange, Sn: dunkelgrau, Cl: grün, P: pink, C: grau, H: hellgrau; Isofläche: ±0.07 a. u.). 84

Abbildung 3.29: Berechnete Molekülstrukturen der Verbindungen a) **K1**, b) **K3a**, c) **K3b**, d) **K3c** (Cu: blau, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, N: blau, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 85

Abbildung 3.30: Fortsetzung der berechneten Molekülstrukturen der Verbindungen e) **K4**, f) **K5**, g) **K6** (Cu: blau, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 86

Abbildung 3.31: Berechnete LUMOs von a) **K3a** und b) **K6**, sowie HOMOs von c) **K3a** und d) **K6** (Cu: blau, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.03 a. u.) 90

Abbildung 3.32: Berechnete Molekülstruktur für Verbindung **S1a** in C_i-Symmetrie (Ag: türkis, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, C: grau, H: hellgrau). 91

Abbildung 3.33: Darstellung der argentophilen Wechselwirkungen zw. der $[Ag_6]$- und der $[Ag_8]$-Einheit in **S1a**. 93

Abbildung 3.34: Berechnete Molekülstruktur für Verbindung **S1b** (Ag: türkis, Sn: dunkelgrau, Se: orange, N: blau, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 93

Abbildung 3.35: Seitenansichten und Draufsichten der berechneten Strukturen von a) **S2a** und b) **S2b** (Ag: türkis, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, N: blau, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).....95

Abbildung 3.36: Darstellung der argentophilen Wechselwirkungen in a) **S2a** und b) **S2b**. ..97

Abbildung 3.37: Groß: Berechnete Struktur für Verbindung **G1** in C_2-Symmetrie (Au: hellblau, O: rot, S: gelb, P: pink, C: grau, H: hellgrau; Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gestrichelt dargestellt und nur die daran beteiligten H-Atome sind dargestellt). Klein: verkleinerte Darstellung von **G1** als Kalottenmodell (**G1a**: rot, **G1b**: schwarz). 100

Abbildung 3.38: Darstellung repräsentativer kanonischer MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrücken-bindungen: a) HOMO−3, b) HOMO−23 (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten MOs sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, die entsprechenden H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. 102

Abbildung 3.39: Fortsetzung der Darstellung repräsentativer kanonischer MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungen: c) HOMO−59, d) HOMO−81 (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten MOs sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, die entsprechenden H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt..... 103

Abbildung 3.40: Darstellung repräsentativer lokalisierter MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrücken-bindungen (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt..... 104

Abbildung 3.41: Fortsetzung der Darstellung repräsentativer lokalisierter MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungen (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt..... 105

Abkürzungsverzeichnis

[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
2c2e/3c2e	Zwei-/Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen
3cSEN/4cSEN	Drei-/Vier-Zentren-Shared-Electron-Numbers
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (*attenuated total reflection*)
a. u.	willkürliche Einheit (*arbitrary unit*)
Calc.	berechnete Werte, z. B. von Bindungslängen (nur in Tabellen)
Ch	Chalkogen, Element der Gruppe 16
CC	Coupled-Cluster-Methode
CI	Configuration-Iteration-Methode
cod	Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12}
COSMO	Conductor-like screening model
Cp	Cyclopentadienyl, $–C_5H_5$
DCM	Dichlormethan, CH_2Cl_2
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dppma2	2-Sulfido-3-(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid
dppma3	2,3-Bis(diphenylphosphino)bernsteinsäureanhydrid
en	Ethan-1,2-diamin
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*)
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
Exp.	experimentelle Werte, z. B. von Bindungslängen (nur in Tabellen)
Fc	Ferrocenyl, $–C_{10}H_9Fe$
Fp_2	$[CpFe(CO)_2]_2$
GGA	Generalisierte Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*)
HF-Methode	*Hartree-Fock*-Methode
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
crypt-222	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
LMO(s)	lokalisierte(s) Molekülorbital(e)
L(S)DA	Lokale (Spin-)Dichtenäherung (*local (spin) density approximation*)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Me	Methyl, $-CH_3$
mes	Mesityl, $-C_6H_2(CH_3)_3$
MO(s)	kanonische(s) Molekülorbital(e)
MP*n*	*Møller-Plesset*-Störungstheorie *n*-ter Ordnung
NMR	Kernmagnetresonanz
NPA	Natural Population Analysis
Paboon	Population analysis based on occupation numbers
Ph	Phenyl, $-C_6H_5$
Pn	Pentel, Element der Gruppe 15
SEN	Shared Electron Number
*t*Bu	*tert*-Butyl, $-C(CH_3)_3$
TMS	Trimethylsilyl, –SiMe3
Tr	Triel, Element der Gruppe 13
Tt	Tetrel, Element der Gruppe 14
ZKB-Konzept	*Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept

Publikationsverzeichnis

Ein Großteil der in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse wurde bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht. Nachfolgend findet sich eine vollständige Auflistung. Nicht angegeben sind Posterbeiträge, sowie Vorträge auf Konferenzen oder bei Seminaren.

7. „An Intermetalloid Molecular Wheel“
A. R. Eulenstein, L. Guggolz, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *manuscript in preparation*.

6. „Systematic DFT Studies on Binary (Pseudo-)Tetrahedral Zintl Anions: Stabilities and Reactivities Towards Protons, Trimethylsilyl Groups, and Iron Complex Fragments“
L. Guggolz, S. Dehnen, *manuscript in preparation*.

5. „Evidence for the Existence of $(SiP_6H_2)^{2-}$ and its Homologs as Examples of Binary Nortricyclane-Type Zintl Anions“
S. Mitzinger, L. Guggolz, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 153–157.

4. „Ternary Mixed-Valence Organotin Copper Selenide Clusters“
N. Rinn, L. Guggolz, J. Lange, S. Chatterjee, T. Block, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5840–5848.

3. „Trigonal Bipyramidal Metalselenide Clusters with Palladium and Tin Atoms in Various Positions“
N. Rinn, K. Hanau, L. Guggolz, A. Rinn, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *23*, 1508–1512.

2. „Formation and Structural Diversity of Organo-Functionalized Tin-Silver Selenide Clusters“
N. Rinn, L. Guggolz, K. Gries, K. Volz, J. Senker, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15607–15611.

1. „Syntheses, structures and theoretical investigations of $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]\cdot[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$
W. Yu, L. Guggolz, O. Fuhr, D. Fenske, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9363–9366.

Verbindungsverzeichnis

Tabelle: Liste der in Kooperation mit Anderen untersuchten Verbindungen.

#	Summenformel	Kooperation mit	Kapitel
M1	$(SiP_6H_2)^{2-}$	*Dr. Stefan Mitzinger*	3.1.3
M2	$(GeP_6H_2)^{2-}$		
M3	$(SiAs_6H_2)^{2-}$		
E1a	$[Nb@As_8H]^{2-}$	*Armin R. Eulenstein*	3.1.4
E1b	(unterschiedliche Stellung des Protons)		
E2a	$[Nb@As_{11}H_2]^{2-}$		
E2b	(unterschiedliche Stellung des Protons)		
P1	$[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$	*Dr. Niklas Rinn, Katharina Hanau*	3.2.1
P2	$[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_2)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$		
K1	$[(CuPPh_3)_2\{(SnR^1)_2Se_4\}]$	*Dr. Niklas Rinn*	3.2.2
K2	$[(CuPPh_3)_2(Sn)\{(SnR^1)_2Se_4\}_2]$		
K3a	$[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^1)_2Se_4\}_2]$		
K3b	$[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^2)_2Se_4\}_2]$		
K3c	$[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^3)_2Se_4\}_2]$		
K4	$[(CuPPh_3)_2(SnCu_2)\{(SnR^1)_2Se_4\}_3]$		
K5	$[Cu(CuPPh_3)(SnCu_2)\{(SnR^1)_2Se_4\}_3]$		
K6	$[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^1)_2Se_2\}_2]$		
S1a	$[Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(R^1Sn_2)Se_2\}_6]$	*Dr. Niklas Rinn*	3.2.3
S1b	$[Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(R^2Sn_2)Se_2\}_6]$		
S2a	$[Ag_7(\mu_7\text{-}Se)(Ag_7Se_{12})\{(R^2Sn_2)Se_2\}_6]$		
S2b	$[Ag_7(\mu_7\text{-}Se)(Ag_7Se_{12})\{(R^1Sn_2)Se_2\}_6]$		
G1	$[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]$ ·$[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$	*Dr. Wen Yu*	3.2.4
G1a	$[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]$		
G1b	$[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$		

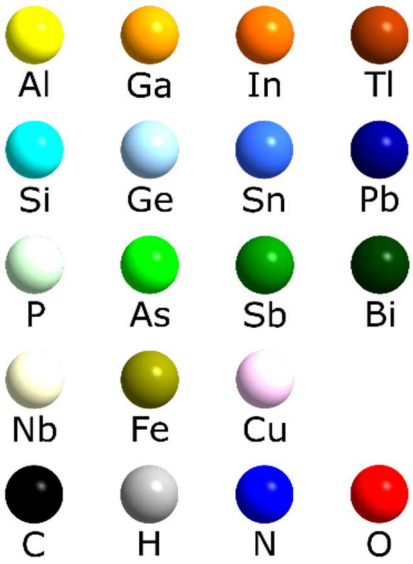
R^1: $CMe_2CH_2C(O)Me$, R^2: $CMe_2CH_2C(NNH_2)Me$, R^3: $CMe_2CH_2C(NNHPh)Me$;
dppma2 & dppma3: s. Abkürzungsverzeichnis

Farbschemata der Elemente

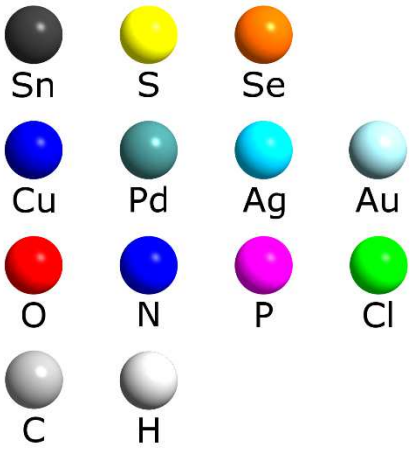
Aufgrund der Vielfältigkeit der besprochenen Moleküle, musste vor allem in Kapitel 3.1 vom sonst üblichen Farbschema des CPK-Modells[1,2] abgewichen werden. Die folgende Auflistung soll daher der besseren Orientierung dienen und die Übersichtlichkeit verbessern.

Die Moleküle werden in der Regel als Kugel-Stab-Modelle gezeigt. Bei organischen Resten wurde allerdings auf das Stäbchen-Modell ausgewichen und auf die Darstellung der Wasserstoffatome meist ganz verzichtet. Eine Verwechslung zum Beispiel zwischen N und Cu sollte dadurch ausgeschlossen sein.

Farbschema für Kapitel 3.1:



Farbschema für Kapitel 3.2:



1. Einführung

1.1 Vorbemerkungen

Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens wurden zwei Teilgebiete aus der anorganischen Clusterchemie bearbeitet. Im ersten Teil wurden Untersuchungen zu binären *Zintl*-Anionen und intermetalloiden *Zintl*-Clustern durchgeführt (Kapitel 1.2 und 3.1). Im zweiten Teil dieser Arbeit folgten Studien zu binären und ternären Münzmetall-Chalkogenid-Clustern mit unterschiedlichen organischen, funktionellen Gruppen (Kapitel 2.3 und 3.2). Zur Bearbeitung dieser Themen wurden Methoden der Dichtefunktionaltheorie (Kapitel 2) eingesetzt.

Ziel dieser Studien war unter anderem die Vorhersage struktureller und elektronischer Eigenschaften bislang unbekannter Verbindungen. Ein besonderes Augenmerk lag hier auf Untersuchungen zu Reaktivitäten und möglichen Derivatisierungen. Des Weiteren sollte diese Arbeit dazu dienen, Synthesechemikern Hilfestellungen bei der Beschreibung neuartiger Verbindungen und der Aufklärung ihrer Eigenschaften zu leisten.

Die in dieser Dissertationsschrift vorgestellten Studien wurden im Zeitraum von Dezember 2013 bis Dezember 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen angefertigt.

1.2 Grundlegendes zur *Zintl*-Chemie

1.2.1 Allgemeines

Unter *Zintl*-Phasen versteht man spröde, halbleitende intermetallische Phasen aus Alkali- oder Erdalkalimetallen und (im engeren Sinne) Elementen der Gruppen 13 bis 15 ab der dritten Periode.[3] Aufgrund der zum Teil hohen Elektronegativitätsdifferenzen werden die Alkali- bzw. die Erdalkalimetallatome als formal kationisch und die Atome der Gruppen 13 bis 15 als formal anionisch angesehen. *Zintl* selbst unterschied, in Abhängigkeit von der

Elektronegativitätsdifferenz, zwischen legierungsartigen und salzartigen intermetallischen Phasen. Die Grenze, die posthum als *Zintl*-Grenze bezeichnet wurde, zog er zwischen den Gruppen 13 und 14.

Im ersten Teil dieses Promotionsvorhabens liegt ein besonderes Augenmerk auf dem anionischen Anteil dieser Phasen. Die Forschung hierzu begann (unwissentlich) bereits gegen Ende des vorletzten Jahrhunderts. Im Jahre 1891 publizierte *Joannis* eine Studie, in der er beschrieb, dass sich Metalle unter intensiver Färbung in Elektridlösungen aus Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak lösen ließen.[4,5] Erste Hinweise auf die Natur des anionischen Anteils ergaben sich, als *Kraus* mit Leitfähigkeitsmessungen Polyanionen nachweisen konnte.[6] Durch die Übertragung von Elektronen von den elektropositiven Alkali- bzw. Erdalkalimetallatomen auf die elektronegativeren Atome der Gruppen 13 bis 15 kommt es zwischen letztgenannten zur Ausbildung kovalenter Bindungen, wodurch eben jene Polyanionen entstehen. *Zintl* war schließlich derjenige, der erstmals die Summenformel und die Ladung eines solchen Polyanions, nämlich die des Pb_9^{4-}-Anions korrekt identifizieren konnte.[7,8] Die Molekülstruktur konnte *Zintl* nicht aufklären. Stattdessen dauerte es über 40 Jahre, bis zunächst *Kummer* und *Diehl* und dann *Corbett* und Mitarbeiter diese und einige weitere Anionenstrukturen korrekt beschrieben.[9–11] In den Jahrzenten seither konnten für alle Elemente der Gruppen 13 bis 15 Polyanionen nachgewiesen werden, so zum Beispiel auch im Falle des Clusters In_{11}^-,[12] wodurch die *Zintl*-Grenze im Grunde obsolet wurde. Für eine umfassende Übersicht über homoatomare, polyanionische *Zintl*-Cluster sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Übersichtsartikel verwiesen.[3,13–20]

Zintl-Anionen weisen eine bemerkenswert große Strukturvielfalt auf. Abbildung 1.1 zeigt eine Übersicht über die häufigsten Strukturmotive anhand je eines typischen Vertreters.[21–25] Die Cluster aus Atomen der Gruppen 13 (Triele, Tr) und 14 (Tetrele, Tt) bilden deltaedrische Strukturen, wobei Tetraeder, trigonale Bipyramiden und einfach überkappte quadratische Antiprismen bzw. dreifach überkappte trigonale Prismen am weitesten verbreitet sind. Anionen aus Atomen der Gruppe 15 (Pentele, Pn) bilden zum Teil aromatische cyclische oder polycyclische Strukturen, sowie seltener Hanteln aus. Die einzigen deltaedrischen Cluster aus dieser Gruppe sind die neutralen Tetraeder Pn_4 in den Elementstrukturen des weißen Phosphors bzw. gelben Arsens.

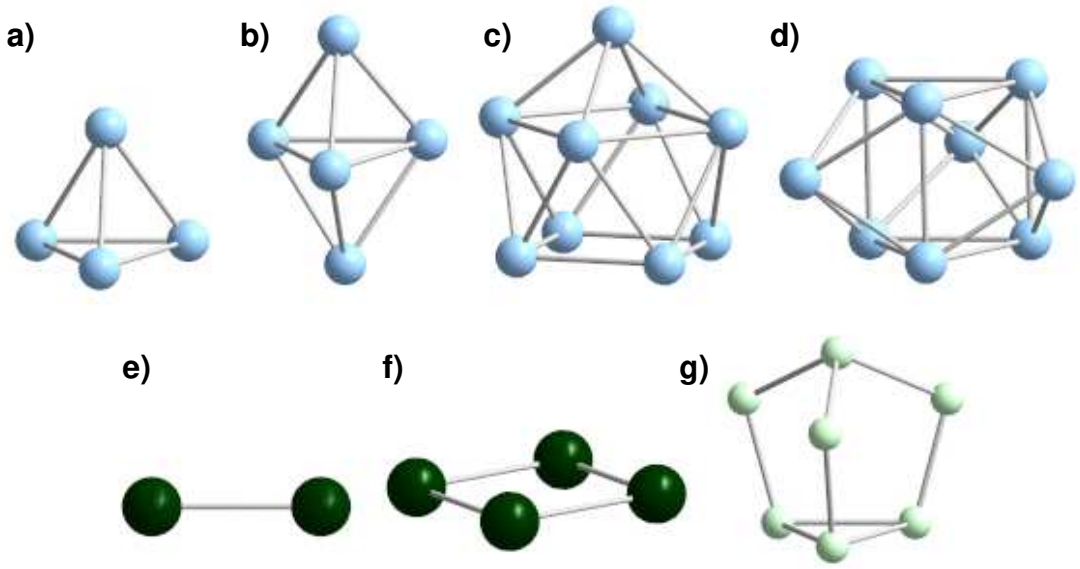


Abbildung 1.1: Übersicht über die häufigsten Strukturmotive homoatomarer *Zintl*-Cluster; a) Ge_4^{4-}, b) Ge_5^{2-}, c) Ge_9^{4-}, d) Ge_9^{2-}, e) Bi_2^{2-}, f) Bi_4^{2-}, g) P_7^{3-} (Ge: hellblau, P: mintgrün, Bi: dunkelgrün).

Vor allem die größeren Anionengerüste sind recht flexibel. So ist zum Beispiel bekannt, dass das nortricyclanartige P_7^{3-}-Anion eine [2+2]-Umlagerung eingeht. Dabei entsteht eine Bindung zwischen zwei der drei zweibindigen P-Atome, sodass sich eine neue dreieckige Basis bildet. Gleichzeitig wird eine der Bindungen in der ursprünglichen Basis gespalten. Durch diese Umlagerung werden die einzelnen P-Atome beispielsweise in einem Kernspinresonanzspektrum (NMR, *nuclear magnetic resonance*) ununterscheidbar.[26]

Das einfach überkappte quadratisch antiprismatische Anion Pb_9^{4-} (Punktgruppe C_{4v}) liegt in Lösung außerdem im Gleichgewicht mit Pb_9^{3-} und dem dreifach überkappten Prisma Pb_9^{2-} (Punktgruppe D_{3h}) vor.

Die Anionen werden zumeist aus den *Zintl*-Phasen gewonnen. Diese werden hierfür in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Ethan-1,2-diamin (en) oder Ammoniak gelöst. Anschließend setzt man ein Sequestrierungsagens, wie zum Beispiel 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan ([18]Krone-6) oder 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (crypt-222) ein, um die Anionen zu extrahieren.

1.2.2 Bindungskonzepte

Die elektronischen Strukturen der *Zintl*-Cluster lassen sich zumeist mit den *Wade-Mingos*-Regeln[27–30] oder dem *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept[31–33] (ZKB-Konzept) verstehen. Im Falle

komplizierterer Strukturen, werden quantenchemische Methoden (s. u.) eingesetzt, mit denen diese Anionen in der Regel effektiv beschrieben werden können.

Die *Wade-Mingos*-Regeln dienen zur Vorhersage der Struktur einer Clusterverbindung mit Elektronenmangel. Ursprünglich wurden sie zur Beschreibung von Boranen oder Carbaboranen entwickelt, können aber auch eingesetzt werden, um die deltaedrischen *Zintl*-Anionen der Triele und der Tetrele zu beschreiben. Die Struktur des Clusters wird hier anhand der Gerüstelektronen vorhergesagt. Diese erhält man, indem man die Zahl aller Valenzelektronen und die Ladung addiert und davon die Zahl der *exo*-Elektronen abzieht. Als *exo*-Elektronen gelten, im Fall der *Zintl*-Anionen, die an den Clusteratomen sitzenden freien Elektronenpaare. Die Summe der Gerüstelektronen lässt sich als $2n + x$ ausdrücken. Hier gibt n die Zahl der Gerüstatome wieder. Der Summand x ist ausschlaggebend für die Struktur. Ist $x = 2$, ist das Clustergerüst geschlossen und man spricht von einer *closo*-Struktur. Bei $x = 4$ wurde eine Ecke entfernt und man erhält eine nestartige *nido*-Struktur. Dies soll am Beispiel des zweifach überkappten antiprismatischen Anions Pb_{10}^{2-}, einem *closo*-Cluster, verdeutlicht werden. Berechnet man die Zahl der Gerüstelektronen, erhält man $22 = 2 \cdot 10 + 2$. Durch das Entfernen einer Ecke kommt man zum Anion Pb_9^{4-} und damit zu $22 = 2 \cdot 9 + 4$, einem *nido*-Cluster. Dies kann bis $x = 6$ (*arachno*) und $x = 8$ (*hypho*) fortgesetzt werden. Vor allem bei *Zintl*-Clustern der Triele kann x auch gleich oder kleiner als 0 sein. Ein Beispiel wäre Tl_7^{7-}. In diesem Fall spricht man von hypoelektronischen Clustern. Auch die Strukturen der beiden Anionen des oben erwähnten Gleichgewichts zwischen Pb_9^{4-} und Pb_9^{2-} können so vorhergesagt werden: Pb_9^{4-} ist, wie bereits erläutert, ein *nido*-Cluster, während es sich bei Pb_9^{2-} um einen *closo*-Cluster handelt.

Das ZKB-Konzept andererseits eignet sich gut dazu, die Strukturen elektronenpräziser *Zintl*-Cluster, wie man sie beispielsweise bei den Pentelen beobachtet, zu verstehen. Der grundlegende Gedanke hierbei ist, dass sich ein Atom mit negativer (bzw. positiver) Ladung ähnlich verhält, wie ein Atom der nächsthöheren (bzw. nächstniedrigeren) Gruppe. Man bezeichnet dies daher auch als Pseudoelement-Konzept. Ein Beispiel hier ist der strukturelle Zusammenhang zwischen den nortricyclanartigen Molekülen P_4S_3 und P_7^{3-}. In letzterem wurden drei Schwefelatome durch formal negativ geladene P^--Atome ersetzt, wodurch beide Cluster isoelektronisch werden. Im Gegensatz zu den *Wade-Mingos*-Regeln kann das ZKB-Konzept auch ausgedehnte Anionenstrukturen erklären.

Eine Besonderheit sind die (zum Teil hypothetischen) tetraedrischen Anionen der Triele Tr_4^{8-} und der Tetrele Tt_4^{4-}. Ihre Struktur lässt sich einerseits über die *Wade-Mingos*-Regeln

erklären. Andererseits sind diese Cluster isovalenzelektronisch zu weißem Phosphor und daher, wie P_4, tetraedrisch.

1.2.3 Binäre *Zintl*-Anionen und intermetalloide Cluster

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf binären, heteroatomaren *Zintl*-Anionen und intermetalloiden Clustern, also Clustern aus Atomen zweier Elemente der Gruppen 13 bis 15, liegen. Die ersten dieser heteroatomaren *Zintl*-Anionen sind seit dem Ende der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts bekannt, als *Rudolph* und Mitarbeiter erstmals $(Sn_{9-x}Pb_x)^{4-}$ und $(Sn_{9-x}Ge_x)^{4-}$ (mit $x = 0–9$), sowie $(TlSn_8)^{5-}$ und $(Sn_9Sb)^{q-}$ (mit $q = 1$, 3) nachweisen konnten.[34,35] Die beiden letztgenannten Cluster bestehen nicht nur aus zwei unterschiedlichen Atomsorten, sondern aus Atomen unterschiedlicher Gruppen. Diese Art heteroatomarer Anionen ist deutlich vielseitiger und soll hier daher ausschließlich betrachtet werden.

Heutzutage ist eine große Anzahl binärer *Zintl*-Cluster bekannt. Strukturell ähneln sie häufig den homoatomaren Clustern (s. o.), wobei größere Molekülstrukturen bevorzugt sind. Man kennt bisher allerdings auch zehn (pseudo-)tetraedrische binäre Anionen. Eine Übersicht inklusive der dazu passenden Literaturstellen findet sich in Tabelle 3.1.

Die Molekülstrukturen der binären Cluster lassen sich über die bekannten Regeln ableiten. So ist zum Beispiel das Anion $(Ge_2P_2)^{2-}$ pseudotetraedrisch und isovalenzelektronisch zu P_4.[36] Gemäß dem ZKB-Konzept wurden hier zwei P-Atome durch zwei je einfach negativ geladene Ge^--Atome substituiert. Nach den *Wade-Mingos*-Regeln handelt es sich hier formal um einen *nido*-Cluster. Analog dazu weist $(TlSn_8)^{5-}$ 22 Gerüstelektronen auf und ist damit, wie das einfach überkappte quadratische Antiprisma Sn_9^{4-}, ein *nido*-Cluster.[35] Substituiert man in Sb_7^{3-} drei Sb-Atome durch drei Sn-Atome, erhält man das ebenfalls nortricyclanartige, nun aber sechsfach negativ geladene Anion $(Sn_3Sb_4)^{6-}$.[37] Darüber hinaus gibt es einige, vor allem größere Cluster, die auf einem bestimmten Strukturmotiv basieren und es erweitern. Ein Beispiel hierfür ist $[(Ge_8Sb)_2]^{4-}$.[38] Dieses Anion besteht aus zwei einfach überkappten quadratischen Antiprismen, bei denen sich eine zusätzliche Bindung zwischen zwei der basalen Ge-Atome gebildet hat. Die beiden Sb-Atome sitzen gegenüber dieser Bindung ebenfalls in der quadratischen Basis. Ein weiteres bemerkenswertes Beispiel ist $(Ge_4Bi_{14})^{4-}$.[39] Dieses Anion besteht aus zwei verzerrt nortricyclanartigen $\{Bi_7\}$-Einheiten, die über eine zentrale $\{Ge_4\}$-Kette verknüpft werden. Hier zeigt sich außerdem ein Verhalten der binären Cluster, das ursprünglich nicht zu erwarten war: Anstatt der Ausbildung möglichst vieler entropisch

begünstigter heteroatomarer Bindungen, kommt es zu einer Separation von Ge und Bi. Dieses Verhalten kommt immer dann vor, wenn die Unterschiede zwischen den Radien der beiden Atomsorten zu groß werden und spiegelt in diesem Fall die praktisch nicht existente Mischbarkeit der zugrundeliegenden festen Elemente wieder.

Eine weitere Kategorie binärer *Zintl*-Cluster sind die so genannten intermetalloiden Cluster.[40] Der Begriff „intermetalloid" wurde erstmals von *Fässler* eingeführt[41] und später erweitert. In dieser erweiterten Definition ist ein intermetalloider Cluster von p-Block-Atomen aufgebaut und schließt (mindestens) ein Übergangsmetallkation oder -atom ein. Eines der ersten Anionen dieser Art war $[Nb@As_8]^{3-}$.[42] Hier sitzt ein Nb^{5+}-Kation in einem gezackten $\{As_8\}^{8-}$-Achtring. Dieser Achtring ist isovalenzelektronisch zu den S_8-Ringen in monoklinem Schwefel. Der Cluster ist also elektronenpräzise und lässt sich über das ZKB-Konzept beschreiben. Durch den Einbau endohedraler Übergangsmetallatome nimmt die Komplexität der Strukturen zu. $[Co@Ge_{10}]^{3-}$ sollte beispielsweise gemäß den *Wade-Mingos*-Regeln ein zweifach überkapptes quadratisches antiprismatisches Clustergerüst aufweisen. Stattdessen liegt hier ein pentagonales Prisma (Punktgruppe D_{5h}) vor.[43] Es handelt sich hierbei um des erste nichtdeltaedrische Polyanion der Tetrele. Die endohedralen Kationen oder Atome haben auch einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität deltaedrischer Cluster. So ist es durch den Einbau von Atomen mit d^{10}-Konfiguration möglich, Cluster mit mehr als zehn Atomen im Gerüst zu stabilisieren. Mit das erste Beispiel hierfür war das ikosaedrische Anion $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$.[44] Einer der größten deltaedrischen intermetalloiden Cluster ist $[Pd_2@Ge_{18}]^{4-}$ mit zwei Pd^0-Atomen im Inneren des aus 18 Atomen bestehenden Clustergerüsts.[45]

Im Falle binärer Clustergerüste, kann die elektronische Situation noch komplizierter werden. So zeigten quantenchemische Studien ein ungewöhnliches Verhalten im Cluster $[Co@Sn_6Sb_6]^{3-}$.[46] Der Cluster besteht aus zwei flächenverknüpften quadratischen Antiprismen, wobei eines leer ist und im anderen ein Co^--Anion sitzt. In der leeren Clusterhälfte finden sich reguläre kovalente Bindungen, wohingegen die besetzte Clusterhälfte Mehrzentrenbindungen aufweist. Gleichzeitig wurde es durch ein binäres Gerüst auch erstmals möglich, f-Block-Metalle endohedral in den Clustern einzuschließen, wie eindrucksvoll anhand von beispielsweise $[Ni@Sn_7Bi_5]^{3-}$,[47] $[Eu@Sn_6Bi_8]^{4-}$[48] oder $[U@Tl_2Bi_{11}]^{3-}$[49] gezeigt werden konnte.

Sitzt das Übergangsmetallatom nicht im Inneren des Clusters, sondern ist selbst Teil des Clustergerüsts, spricht man gängiger Weise nicht mehr von intermetalloiden, sondern von

heterometallischen Clustern. Diese sind aber nicht Teil dieser Arbeit und werden daher nicht weiter besprochen.

1.2.4 Derivatisierte *Zintl*-Anionen

Zusätzlich zur Synthese und Charakterisierung nackter *Zintl*-Anionen standen auch schon früh Derivatisierungen und Funktionalisierungen im Fokus der Forschung.[17] Die einfachste Art der Reaktionen, die *Zintl*-Anionen eingehen können, sind Kopplungsreaktionen. Dies wurde anschaulich anhand oxidativer Kupplungen von Ge_9^{4-}-Anion gezeigt. Auf diese Weise konnten bereits das Dimer $[Ge_9{=}Ge_9]^{6-}$,[50] das Trimer $[Ge_9{=}Ge_9{=}Ge_9]^{6-}$,[51] das Tetramer $[Ge_9{=}Ge_9{=}Ge_9{=}Ge_9]^{8-}$,[52] sowie das Polymer $^1_\infty(-Ge_9-)^{2-}$[53] erhalten werden. Darüber hinaus sind zum Beispiel auch die Kopplungsprodukte der nortricyclanartigen Cluster P_7^{3-} und As_7^{3-} bekannt.[54] Diese Kopplungsreaktionen funktionieren auch im Falle binärer Anionen, wie weiter oben bereits anhand von $[(Ge_8Sb)_2]^{4-}$ gezeigt wurde. Ein weiteres Beispiel ist das Polymer $^1_\infty[-Hg(\eta^3-Ge_9-)]^{2-}$.[55] Hier sind die $\{Ge_9\}^{4-}$-Einheiten nicht direkt aneinander, sondern über ein verbrückendes, formal zweifach positiv geladenes Hg^{2+}-Kation gebunden.

Die letztgenannte Verbindung könnte man auch als polymere Kette von Hg^{2+}-Kationen mit dazwischen liegenden Ge_9^{4-}-Liganden verstehen. Der Einsatz homoatomarer *Zintl*-Anionen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe war schließlich auch die erste realisierbare Art der Derivatisierung. Im Jahre 1988 konnten *Eichhorn* und Mitarbeiter erstmals einen *closo*-Cluster als Liganden in dem Komplex $[Cr(\eta^4\text{-}Sn_9)(CO)_3]^{4-}$ nachweisen.[56] Hierbei überkappt ein $[Cr(CO)_3]$-Fragment zentral die offene Viereckfläche des einfach überkappten quadratischen Antiprismas. Sn_9^{4-} agiert hier also als ein vierzähniger Ligand. Die Chemie neunatomiger deltaedrischer Cluster ist sehr vielseitig, sodass sie bisher in vielen verschiedenen Kombinationen als Liganden eingesetzt werden konnten.[40] So sind mittlerweile zum Beispiel alle vier Tetrel-Cluster der Form $[ZnPh(\eta^4\text{-}Tt_9)]^{3-}$ (mit Tt: Si, Ge, Sn, Pb) bekannt.[57] In einigen Fällen lassen sie sich auch als Ausgangspunkt für Folgechemie einsetzen. So dient beispielsweise $[Ir(\eta^4\text{-}Sn_9)(cod)_3]^{3-}$ (cod: C_8H_{12}) als Präkursor für die Synthese des intermetalloiden Clusters $[Ir@Sn_{12}]^{3-}$.[58]

Auch andere Clustertypen eignen sich als Liganden für Übergangsmetallkomplexe, wie zum Beispiel das Tetraeder Ge_4^{4-} in $[\{Cu(mes)\}_2(\eta^3\text{-}Ge_4)]^{4-}$[59] (mes: $-C_6H_2(CH_3)_3$) oder Bi_4 in $[\{Ni_2(CO)_3\}_2Bi_4]^{2-}$.[60] Im ersten Komplex koordiniert je eine Fläche des Tetraeders an insgesamt zwei Cu(mes)-Fragmente, im zweiten Komplex koordinieren je zwei gegenüberliegende Bi-Atome an zwei $Ni_2(CO)_3$-Fragmente, sodass eine butterflyartige Struktur entsteht.

Darüber hinaus können auch cyclische Cluster, wie $[Sb_5]^{5-}$ oder das ozonartige $[Bi_3]^{3-}$ als mehrzähnige Liganden fungieren.[61,62] Nortricyclanartige Liganden findet man vorwiegend mit Pn-Atomen. Zu nennen wären hier etwa $[Pt(\eta^2\text{-}As_7)H(PPh_3)]^{2-}$[63] (Ph: $-C_6H_5$) oder $[Ni(\eta^4\text{-}P_7)(CO)]$,[64] sowie als heteroatomarer Vertreter, $[(ZnPh)_2(\eta^2\text{-}Sn_2Sb_5)]^{3-}$.[37]

Die teilweise sehr hoch geladenen, nackten *Zintl*-Anionen eignen sich nicht nur als Liganden für Übergangsmetallkomplexfragmente. Auch eine Anbindung von elementorganischen Substituenten ist interessant, um eben diese hohen Ladungen zu verringern und auf diese Weise die Löslichkeit der Cluster in organischen Lösungsmitteln zu verbessern. Die ersten Verbindungen dieses Typs, $[(Ge_9)_n(PnPh_2)_2]^{2-}$ (mit n = 1, 2; Pn: Sb, Bi) und $[Ge_9(SbPh_2)Ph]^{2-}$, konnten erstmals von *Sevov* und Mitarbeitern isoliert werden.[65,66] Die Substituenten sind hierbei jeweils an zwei gegenüberliegende Ge-Atome in der Basis des einfach überkappten quadratisch anti-prismatischen Clusterkerns gebunden. Setzt man Ge_9^{4-} mit einem Nukleophil, wie Me_3Tt^- (Me: $-CH_3$; Tt: Ge, Sn) oder Ph_3Tt^- um, führt dies zu einfach oder zu zweifach substituierten Clustern, sowie zur Bildung von Dimeren.[67] Der Ph_3Sn^--Substituent überbrückt hier eine der Clusterflächen, während der Me_3Sn^--Substituent parallel zur viereckigen Basis steht.

Neben den bisher besprochenen Verbindungen gelang auch die Darstellung einer ganzen Reihe an organisch funktionalisierten, deltaedrischen Clustern der Tetrele. Als Beispiele wären hier $[(Ge_9tBu)_2]^{4-}$ (*t*Bu: $-C(CH_3)_3$),[68] $[Ge_9(C_2H_2Fc)_2]^{2-}$ (Fc: Ferrocenyl),[69] $[Ge_9(C_2H_3)_2]^{2-}$[70] oder $[Ge_9\{C_2H_3(CH_2)_2\}_2]^{2-}$[70], das einen Cyclopropylring in der Seitenkette aufweist, zu nennen. *Fässler* und Mitarbeitern gelang es außerdem zwei einfach funktionalisierte Cluster über einen organischen Linker zu verknüpfen.[71] Hier sind zwei sich gegenüberliegende Ge-Atome in der Basis funktionalisiert. Für die Pentel-Cluster P_7^{3-} und As_7^{3-} wurde unter anderem von Funktionalisierungen mit Carbodiimiden und Isocyanaten berichtet.[72]

Betrachtet man die bis hierhin vorgestellten Cluster, fällt auf, dass sie alle höchstens zweifach substituiert sind. Tatsächlich galt dies, trotz der verbleibenden zweifach negativen Ladung, lange als für Polytetrelidkäfige maximal mögliche Anzahl anzubringender Substituenten. Dennoch gelang *Schnepf* auf anderem Wege („*bottom up*“) die Synthese des dreifach silylierten Anions $[Ge_9\{Si(SiMe_3)_3\}]^-$.[73] Darüber hinaus konnte ein ähnlicher Cluster mit gemischten Substituenten synthetisiert werden, wobei eine der $SiMi_3$-Gruppen (formal) durch eine $SiPh_3$-Gruppe ersetzt wurde.[74] Durch die dreifache Substitution ändert sich die Topologie des Clusters und aus dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma wird ein dreifach überkapptes Prisma, wobei die Substituenten an den überkappenden Ge-Atomen

sitzen. *Sevov* und Mitarbeitern gelang es schließlich, mit $[Ge_9\{Si(SiMe_3)_3\}(SnPh_3)]$ erstmalig einen vierfach substituierten und neutralen Cluster darzustellen.[75] Die $SnPh_3$-Gruppe sitzt an einem der Ge-Atome entlang einer der verlängerten Kanten des Clusters und ist leicht über eine dreieckige Fläche des trigonalen Prismas geneigt. *Clayborne* und *Häkkinen* zeigten, dass der negativ polarisierte Clusterkern, wie zu erwarten war, durch die positiv polarisierte Liganden-hülle stabilisiert wird.[76]

Unfunktionalisierte *Zintl*-Anionen sind *Brønsted*-Basen, wobei die Basizität von den Atomsorten und der Ladungsdichte der Cluster abhängt. Sn_9^{4-} hat beispielsweise einen mit en vergleichbaren pK_A-Wert.[77] So kam es bisher immer wieder zu Protonierungen der Anionen. Dass P_7^{3-} ein-, zwei- und dreifach protoniert vorliegen kann, ist ebenfalls bereits seit etwa 40 Jahren bekannt.[78–81] Ein weiteres Beispiel sind die beiden Cluster $[Sm@Ga_2HBi_{11}]^{3-}$ und $[Sm@Ga_3H_3Bi_{10}]^{3-}$, die durch *in-situ*-Protonierung entstanden.[82] Vor allem in den letzten eineinhalb Jahren wurde immer wieder über die Protonierung von vorwiegend deltaedrischen *Zintl*-Anionen berichtet. Genannt seien hier $(HSi_9)^{3-}$[83] und $(H_2Tt_9)^{2-}$ (mit Tt: Si, Ge).[84] Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens waren vor allem auch die Publikationen zu den erstmals protonierten tetraedrischen Clustern der Tetrele und Pentele wichtig: So konnten seit 2018 erstmals der Komplex $[Zn(HGe_4)Ph_2]^{3-}$[85], sowie die Cluster $(HSi_4)^{3-}$[86] und $(HP_4)^{+}$[87] erhalten werden.

Eine Herausforderung, denen Chemiker bei der Synthese und der Charakterisierung funktionalisierter *Zintl*-Cluster gegenüberstehen, ist, dass vor allem die kleinen Substituenten- bzw. Liganden-Gruppen zu Fluktuation neigen und häufig ihre Position verändern. Alternativ sind die Clustergerüste selbst fluktuierend. Hier kann man mit quantenchemischen Methoden ansetzen und versuchen, Licht ins Dunkel zu bringen.

1.3 Grundlegendes zu binären und ternären Münzmetall-Chalkogenid-Clustern

1.3.1 Binäre Gold-Chalkogenid-Komplexe

Die Chemie von Münzmetallkomplexen und den schweren Homologen der Gruppe 16 (Chalkogene, Ch) ist sehr vielseitig und erfreut sich schon seit langer Zeit einem regen

Interesse.[88–91] Besonders die Arbeitsgruppe um *Fenske* hat sich in diesem Bereich hervorgetan und Cluster von teilweise beeindruckender Größe synthetisiert.[92,93] Der Begriff „Cluster" wird hier im erweiterten Sinne gebraucht (s. o.) und kann daher auf die in Kapitel 1.2 besprochenen Verbindungen mit durch Nichtmetallatome verbrückten Metallclustern angewandt werden.

Besonders Gold(I)-Chalkogenid-Komplexe sind, vor allem in Kombination mit Phosphanliganden, aufgrund ihrer photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von besonderem Interesse. *Dori* und Mitarbeiter konnten erstmals Photolumineszenz bei dieser Art von Komplexen nachweisen.[94] In den Jahren darauf folgten einige weitere Arbeiten zu diesem Thema,[95–99] so auch wieder von *Fenske* und Mitarbeitern, die speziell polynukleare Gold(I)-Komplexe, in diesem Fall $[Au_{18}Se_8(dppe)_6]^{2+}$ (dppe: 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) und $[Au_{10}Se_4(dpppe)_4]^{2+}$ (dpppe: 1,5-Bis(diphenylphosphino)pentan), untersuchten.[100]

Große, sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden stabilisieren die Komplexe außerdem zusätzlich kinetisch, indem sie die Koordinationssphäre der Au-Atome absättigen und so verhindern, dass die Komplexe zu den binären Goldchalkogeniden weiterreagieren. Die beiden Liganden, die in der in Kapitel 3.2.4 vorgestellten Studie zum Einsatz kamen, sind Derivate des 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureandhydrids. Dieser Ligand ist redoxaktiv, was bedeutet, dass damit sogar 19-Elektronen-Komplexe stabilisiert werden können. Dies geschieht durch Delokalisation der Elektronendichte über das π*-Orbital des Liganden.[101,102]

1.3.2 Ternäre Clusterstrukturen

Durch die Einführung unterschiedlicher Übergangsmetallatome lassen sich die anorganischen Gerüste der binären Tetrel-Chalkogenid-Cluster zu Verbindungen mit ternärem Clustergerüst erweitern.[103,104] In der vorliegenden Arbeit wurden quantenchemische Untersuchungen zu Clustern durchgeführt, deren Gerüst mit Pd-, Ag- und Au-Atomen erweitert wurden.

Die ersten binären Tetrel-Chalkogenid-Verbindungen sind bereits seit 1932 bekannt, als *Bauer* und *Burschkies* unter anderem Germaniumoxid-Analoga des Cyclohexans und des Naphthalins synthetisierten.[105] Seitdem hat sich dieses Gebiet zu einem äußerst vielseitigen im Bereich der Hauptgruppenchemie entwickelt.[106,107] Die Topologien, die in den letzten Jahrzenten realisiert werden konnten reichen von kleinen Vierringen[108] bis hin zu großen, dreidimensionalen Netzwerken.[109] Die organischen Liganden am Tetrel-Atom spielen eine wichtige Rolle bei der Frage, welchen Clustertyp man schlussendlich isolieren kann.

Für die in den Kapiteln 3.2.1 bis 3.2.3 vorgestellten Studien waren organisch funktionalisierte Zinn-Chalkogenid-Cluster mit Käfigstrukturen grundlegend. Diese erhält man in der Regel, indem man ein Organotrichloridostannan mit einer Chalkogenidquelle, beispielsweise $Ch(SiMe_3)_2$ (Ch: O, S, Se, Te) umsetzt. Mit nichtkoordinierenden, organischen Resten, wie Methyl-Gruppen, erhält man einen adamantanartigen Cluster der Form $[(MeSn)_4Ch_6]$. Durch organische Reste mit *Lewis*-basischen funktionellen Gruppen können auch andere Strukturtypen stabilisiert werden. Amin- oder Ketogruppen koordinieren häufig zurück an das Tetrel-Atom, wodurch dessen Koordinationssphäre erweitert wird. Auf diese Weise kommt man zu drei weiteren Clustertypen: Man erhält zum Beispiel ein Isomer des Adamantankäfigs, bei dem zwei Tetrel-Chalkogenido-Vierringe über zwei μ-Ch-Atome miteinander verbunden sind. Diese Struktur wird als „Doppeldecker"-Motiv bezeichnet. Des Weiteren lässt sich ein Defektheterokuban-Cluster darstellen. Dieses Strukturmotiv lässt sich von dem eines Heterokubans ableiten, indem eine {SnR}-Einheit entfernt wird. Bei sterisch anspruchsvollen Liganden kann es zu einer Folgereaktion kommen, wobei zwei Defektheterokubane-Cluster über zwei μ-Ch-Atome verknüpft werden, wodurch eine Bisdefektheterokuban-Struktur entsteht. Abbildung 1.2 zeigt die hier beschriebenen Clusterstrukturen.

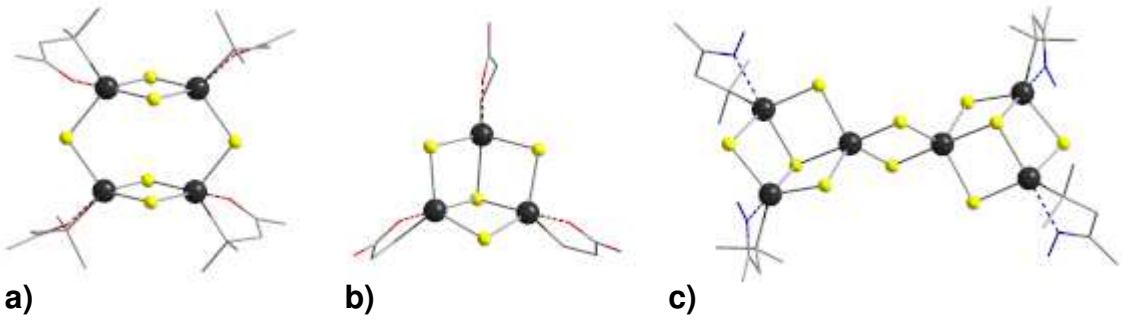


Abbildung 1.2: Beispiele für die besprochenen Cluster-Typen; a) „Doppeldecker"-Struktur, b) Defektheterokuban-Struktur, c) Bisdefektheterokuban-Struktur (Sn: dunkelgrau, S: gelb, O: rot, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

1.3.3 Metallophile Wechselwirkungen

Ein besonders bei Gold(I)-Chalkogenid-Komplexen sehr häufig wiederkehrendes Strukturmotiv ist eine $\{Au_3S\}$-Einheit, bei der ein Schwefelatom μ_3-artig an drei Goldatome koordiniert. Mit diesen Baueinheiten lassen sich im einfachsten Fall heterokubanartige oder häufig noch deutlich größere Clustergerüste aufbauen.

Der Grund liegt hier in den so genannten metallophilen Bindungen, also dispersiven Wechselwirkungen zwischen zwei d^{10}-Metallatomen. Je nach Element spricht man entsprechend von Aurophilie, Argentophilie oder Cuprophilie etc. der betreffenden Atome. Es sind

auch Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Atomsorten möglich. Seit den ersten systematischen Beschreibung dieses Phänomens durch *Jansen* und *Schmidbaur* sind einige Übersichtsartikel dazu erschienen.[110–114] Erste Hinweise auf diese Art von Metall-Metall-Wechselwirkungen gab es bereits 1950, als *Byström* und *Evers* über außergewöhnlich kurze Ag(I)–Ag(I)-Abstände in Ag_2PbO_2 und $Ag_5Pb_2O_6$ berichteten.[115] Mittlerweile konnten metallophile Wechselwirkungen auch in Verbindungen des Palladiums,[116] des Platins,[117] des Kupfers[118] und des Quecksilbers[119] nachgewiesen werden. Für einige Hauptgruppenmetalle wurden ähnliche Wechselwirkungen beobachtet. Diese zu besprechen würde hier aber zu weit führen.

Metallophile Wechselwirkungen äußern sich durch Abstände zwischen zwei Übergangsmetallatomen, die signifikant kleiner sind, als anhand der jeweiligen *van-der-Waals*-Radien zu erwarten wäre. Ursache für die Metallophilie ist die *London*-Dispersion, die durch relativistische Effekte noch verstärkt wird. Daher werden die Wechselwirkungen in der Gruppe für die schwereren Homologen stärker. Insgesamt liegen sie etwa in der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen und überkompensieren dadurch die eigentliche Abstoßung zwischen zwei Metallatomen. Für eine genaue Erklärung sei hier auf entsprechende quantenchemische Arbeiten, vor allem von *Pyykkö*, verwiesen.[120–123]

1.4 Anwendungen der Quantenchemie

Die Quantenchemie und ihre Anwendungen wurden in den letzten Jahrzehnten zu einem immer wichtigeren Instrument, um strukturelle und elektronische Eigenschaften von Molekülen nachvollziehen und vorhersagen zu können. Seit *Heitler* und *London* erstmals die Wechselwirkungen zwischen zwei Wasserstoffatomen berechneten,[124] kamen große Fortschritte der Methoden und der technischen Möglichkeiten hinzu. Heutzutage stellt die Untersuchung von Molekülen mit mehreren Dutzend Atomen keine unüberwindbare Herausforderung mehr dar. Die Anwendungsmöglichkeiten sind mittlerweile sehr vielseitig und reichen von der Optimierung der geometrischen und der elektronischen Struktur kleiner Moleküle und ihrer Wechselwirkungen untereinander über die Berechnung der Wechselwirkungen auf Oberflächen bis hin zur Modellierung großer Biomoleküle, die beispielsweise in der Wirkstoffsynthese von Bedeutung sein können.

Quantenchemische Methoden, in der Regel Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT; s. u.), werden im Arbeitskreis *Dehnen* – mitunter in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Weigend* aus Karlsruhe – schon lange zur Bearbeitung aller bezüglich der dort experimentell bearbeiteten Clusterchemie relevanten Fragestellungen eingesetzt. An dieser Stelle sollen daher nur einige Ergebnisse aus der jüngsten Vergangenheit zusammengefasst werden: 2015 wurde eine Arbeit publiziert, in der das Anion $[Rh_3(CN)_2(PPh_3)_4(\mu_3\text{-}Se)_2(\mu\text{-}PbSe)]^{3-}$ untersucht wurde.[125] Quantenchemische Untersuchungen zeigten, dass sich der PbSe-Ligand als schweres Homologes des CO deutlich von seinem leichteren Geschwister unterscheidet. Dies war bis *dato* noch nicht beobachtet worden und es konnte gezeigt werden, dass PbSe im Vergleich zu CO tatsächlich ein geeigneter Ligand ist. Dies hat vor allem mit den Atomradien und der energetischen Lage der Molekülorbitale (*molecular orbital*, MOs) zu tun.

2016 wurden DFT-Methoden eingesetzt, um die relativen Stabilitäten unterschiedlicher Isomere eines neuartigen, gerichteten Weißlichtemitter-Materials zu bestimmen.[126] Es handelte sich hierbei um einen mit Styryl-Gruppen funktionalisierten adamantanartigen Zinnsulfid-Käfig. Mithilfe dieses Clusters kann Infrarot- in Weißlicht umgewandelt werden. Mittels zeitabhängiger DFT wurde außerdem die Lücke zwischen dem energetisch niedrigsten nichtbesetzen MO (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) und dem energetisch höchsten besetzten MO (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) bestimmt, um so Rückschlüsse auf die photochemischen Eigenschaften zu ziehen.

Ebenfalls 2016 veröffentlichten *Dehnen* und *Mitzinger* eine Studie zum Wachstum heteroatomarer und intermetalloider *Zintl*-Cluster.[127] Neben Röntgenbeugungsexperimenten und Massenspektrometrie wurden auch quantenchemische Methoden eingesetzt. Um mögliche Reaktionspfade für den Aufbau der Anionen $[Ta@Ge_8As_6]^{3-}$ und $[Ta@Ge_8As_4]^{3-}$ aus kleineren Bausteinen nachvollziehen zu können, wurde unter anderem die Kombination aus einem genetischen Algorithmus (GA) und einem störungstheoretischen Ansatz (*reassignment of positions by perturbation theory*, RP)[128–130] entwickelt (GA-RP), der hier erfolgreich eingesetzt wurde. Des Weiteren wurden hier erstmals quantitative Reaktionspfade für Metallcluster ermittelt.

Als letztes Beispiel sei hier noch eine Studie aus dem Jahr 2018 zu einem porphyrinartig aufgebauten, heterometallischen Anion $[Hg_4Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ genannt.[131] Quantenchemische Methoden wurden hier eingesetzt, um quantitativ Ringströme zu bestimmen und um dieses Anion mit Porphyrin zu vergleichen. Dabei zeigte sich unter anderem, dass die pyrrolartigen Fünfringe zwar eine schwache lokale σ-Aromatizität aufweisen, dass das Molekül als Ganzes jedoch nicht über π-Aromatizität verfügt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlegendes

2.1.1 *Schrödinger*-Gleichung und *Hamilton*-Operator

In der Quantenmechanik lassen sich Energien und Zustände eines physikalischen Systems aus den Lösungen der nichtrelativistischen, zeitabhängigen *Schrödinger*-Gleichung ermitteln.[132–135] Sie beschreibt dieses System also vollständig. Lösungen der *Schrödinger*-Gleichung werden als Wellenfunktionen repräsentiert. Diese sind, als stationäre Zustände, Eigenzustände des betrachteten Systems. In diesem Fall ist die Schrödinger-Gleichung zeitunabhängig und hat die folgende Form:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{1}$$

$\hat{H}$ ist der sogenannte *Hamilton*-Operator (engl.: *Hamiltonian*). Er ist ein Energieoperator, der, angewandt auf eine Wellenfunktion Ψ, die Energieeigenwerte E ergibt.

Für ein molekulares System weist der *Hamilton*-Operator Beiträge für die kinetische und für die potenzielle Energie der Atomkerne und Elektronen auf.

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \tag{2}$$

Hierbei sind $\hat{T}_e$ und $\hat{T}_n$ die Beiträge der kinetischen Energie der Elektronen (*e*) bzw. der Atomkerne (*n*) und $\hat{V}_{ne}$, $\hat{V}_{ee}$und $\hat{V}_{nn}$ die Beiträge der potenziellen Energie der Abstoßung der Kerne untereinander (*nn*) bzw. der Elektronen untereinander (*ee*), sowie der anziehenden Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen (*ne*).

Diese Schreibweise lässt sich noch weiter ausformulieren. Dadurch erhält man für den molekularen *Hamilton*-Operator $\hat{H}_{mol}$ den folgenden Ausdruck:

$$\hat{H}_{mol} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^{K} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{R_\alpha}^2 - \sum_{\alpha=1}^{K} \sum_{i=1}^{N} \frac{Z_\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} + \tag{3a}$$

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|r_j-r_i|}+\sum_{\alpha=1}^{K}\sum_{\beta>\alpha}^{K}\frac{Z_\alpha Z_\beta q^2}{4\pi\epsilon_0|R_\beta-R_\alpha|}$$

Hierbei ist $\hbar$ das *Planck*'sche Wirkungsquantum. Der Nabla-Operator ∇ beschreibt die Ableitung nach den Koordinaten. *R* und *r* sind die Ortsvektoren der Atomkerne bzw. der Elektronen. *M* ist die Masse des Atomkerns, m_e die des Elektrons. *Z* ist die Ordnungszahl, *q* die elektrische Ladung und ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante.

Ausgedrückt in atomaren Einheiten, lässt sich Gleichung (3a) noch weiter vereinfachen:

$$\widehat{H}_{mol}=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{r_i}^2-\sum_{\alpha=1}^{K}\frac{1}{2M_\alpha}\nabla_{R_\alpha}^2-\sum_{\alpha=1}^{K}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{|r_i-R_\alpha|}+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|r_j-r_i|}+\sum_{\alpha=1}^{K}\sum_{\beta>\alpha}^{K}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\beta-R_\alpha|} \quad (3b)$$

2.1.2 *Born-Oppenheimer*-Näherung

Die molekulare *Schrödinger*-Gleichung lässt sich als Vielteilchenproblem analytisch nicht lösen. Es werden demnach Vereinfachungen benötigt, um die Eigenschaften eines Moleküls berechnen zu können. Die am weitesten verbreitete Methode hierfür ist die so genannte *Born-Oppenheimer*-Näherung.[136] Hierbei macht man sich zu Nutze, dass Atomkerne deutlich schwerer und damit langsamer sind, als Elektronen. Aus Sicht der Elektronen sind die Kerne also in Ruhe, wodurch $\hat{T}_n=0$ gilt. Der Term für die Kern-Kern-Abstoßung $\hat{V}_{nn}$ wird als konstant betrachtet. Dadurch lässt sich die molekulare *Schrödinger*-Gleichung in einen elektronischen und einen Anteil für die Wellenfunktion der Kerne teilen. Man erhält auf diese Weise den elektronischen *Hamilton*-Operator:

$$\widehat{H}_{el}=\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}+\hat{V}_{ee}=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{r_i}^2-\sum_{\alpha=1}^{K}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{|r_i-R_\alpha|}+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|r_j-r_i|} \quad (4)$$

Setzt man dies nun in die elektronische *Schrödinger*-Gleichung ein, erhält man Energieeigenwerte, die nur noch abhängig von den Koordinaten der Atomkerne sind, nicht mehr aber von ihrem Impuls. Verändert man die Kernpositionen, erhält man einen neuen Energieeigenwert. Die Energie ist also eine Funktion der Kernpositionen. Für drei- und mehratomige Moleküle ergibt sich so eine Energie- bzw. Potenzialhyperfläche.

2.1.3 Quantenchemische Methoden

Trotz der *Born-Oppenheimer*-Näherung, stellt das Lösen der elektronischen *Schrödinger*-Gleichung noch immer ein Vielteilchenproblem dar, sodass weitere Näherungen nötig sind. Eine solche ist die Molekularfeld- oder Mean-Field-Theorie, die unter anderem in der *Hartree-Fock*-Methode[137,138] (HF-Methode) Anwendung findet. Die Elektronen bewegen sich hier in einem konstanten äußeren Potenzial. Daraus ergibt sich ein lösbares Einteilchenproblem. In diesem Fall erhält man einen elektronischen *Hamilton*-Operator als Summe von Einelektronen-Operatoren. Letztere hängen nur noch von der kinetischen Energie des jeweiligen Elektrons und der Anziehung zwischen ihm und den Kernen ab. Die Elektron-Elektron-Abstoßung geht als über alle Elektronen gemitteltes Potenzial ein. Ein weiterer Teil der Interaktion zwischen Elektronen, die so genannte Korrelation, wird in der HF-Methode vernachlässigt.

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i \tag{5}$$

Hier ist $\hat{h}_i$ der besagte Einelektronen-*Hamilton*-Operator für Elektron *i* und setzt sich aus den drei oben genannten Beiträgen zusammen.

Die Wellenfunktion lässt sich so in einen Satz aus Einelektronenwellenfunktionen separieren. Diese werden Spinorbitale genannt, da sie neben dem Ortsvektor eines Elektrons auch noch von dessen Spin abhängen. Durch Einsetzen in die *Schrödinger*-Gleichung erhält man zu jedem Spinorbital $\chi_k(x_i)$ einen Energieeigenwert ε_j:

$$\hat{h}_i|\chi_j(x_i)\rangle = \varepsilon_j|\chi_j(x_i)\rangle$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^{K}\frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|r_j - r_i|}\right]|\chi_k(x_i)\rangle = \varepsilon_j|\chi_k(x_i)\rangle \tag{6}$$

Für bekannte Spinorbitale lässt sich hieraus das so genannte *Hartree*-Produkt formulieren:

$$\hat{H}_{el}\prod_{j=1}^{N}\chi_k = E\prod_{j=1}^{N}\chi_k \tag{7}$$

Um von den einzelnen Spinorbitalen zur molekularen Wellenfunktion zu kommen, wird die so genannte *Slater*-Determinante als Produkt der Spinorbitale formuliert. Sie ist anti-symmetrisch bezüglich des Austauschs von Elektronen und erfüllt so das *Pauli*-Verbot.

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \cdots & \chi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(x_1) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix} \tag{8}$$

Durch Einsetzen in die *Schrödinger*-Gleichung und Einführung zweier Operatoren für die *Coulomb*-Wechselwirkung $\left(\hat{J}_{ij}\right)$ und die Austauschenergie $\left(\hat{K}_{ij}\right)$, auf deren Herleitung hier verzichtet werden kann, erhält man durch Anwendung des Variationsprinzips aus Gleichung (8) den folgenden Ausdruck für die Energie:

$$\langle E\rangle = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1,j>i}^{N} \langle \chi_k(x_i)|\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}|\chi_k(x_i)\rangle \tag{9}$$

Coulomb- und Austauschoperatoren sind über die folgenden beiden Ausdrücke definiert:

$$\hat{J}_{ij} = \int \chi_i^*(x_1)\chi_i(x_1)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\chi_j^*(x_2)\chi_j(x_2)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 \tag{10}$$

$$\hat{K}_{ij} = \int \chi_i^*(x_1)\chi_j(x_2)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\chi_j^*(x_2)\chi_i(x_1)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 \tag{11}$$

Die Operatoren $\hat{h}_i$, $\hat{J}_{ij}$ und $\hat{K}_{ij}$ lassen sich zum *Fock*-Operator $\hat{F}$ zusammenfassen, wodurch man, nach Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung, schlussendlich zu den *Hartree-Fock*-Gleichungen kommt.

$$\hat{F}|\chi_k(x_i)\rangle = \varepsilon_j|\chi_k(x_i)\rangle \tag{12a}$$

Diese Gleichungen lassen sich lösen, indem man die Atomorbitale mittels Linearkombination (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*) eines passenden Satzes an Basisfunktionen entwickelt. Hierbei sind $|\varphi_\mu\rangle$ die Basisfunktionen und $c_{\mu k}$ Koeffizientenvektoren.

$$\sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu k}\hat{F}|\varphi_\mu\rangle = \varepsilon_k \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu k}|\varphi_\mu\rangle \tag{12b}$$

Durch Multiplikation mit den komplex konjugierten Basen erhält man schließlich die *Roothaan-Hall*-Gleichung.[139,140]

$$\sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu k}\langle\varphi_\nu|\hat{F}|\varphi_\mu\rangle = \varepsilon_k \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu k}\langle\varphi_\nu|\varphi_\mu\rangle$$

$$\boldsymbol{FC} = \varepsilon_k \boldsymbol{SC} \tag{13}$$

F ist hier die *Fock*-Matrix, *S* die Überlappmatrix und *C* die Matrix der Koeffizientenvektoren. Durch die *Roothaan-Hall*-Gleichung ergibt sich ein verallgemeinertes Energieeigenwert-Problem, das iterativ und unter Anwendung des *Rayleigh-Ritz*-Prinzips[141] gelöst werden kann.

Der limitierende Faktor der HF-Methode ist der, dass sie, wie oben erwähnt, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nur als mittleres Potenzial berücksichtigt. Da zuvor das Variationsprinzip angewandt wurde, liegt die ermittelte Energie immer über der Grundzustandsenergie E_0. Dies gilt auch bei Verwendung einer unendlichen Basis (*Hartree-Fock*-Limit). Die resultierende Energiedifferenz ist die Korrelationsenergie.

Um sie zu berechnen, wurden unterschiedliche Lösungsmöglichkeiten, die so genannten Post-*Hartree-Fock*-Methoden, entwickelt. Im Falle der *Configuration Interaction*[142] (CI) wird nicht nur eine, sondern eine Linearkombination vieler *Slater*-Determinanten.

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=0} c_i |\Phi_i\rangle \tag{14}$$

Während der erste Term mit $i = 0$ die *Slater*-Determinante aus der HF-Methode ist, setzen sich alle weiteren aus *configuration state functions* (CSF) zusammen. Diese CSF bestehen aus Determinanten, in denen virtuelle Orbitale besetzt werden. Abhängig davon, wievielfach angeregte Zustände berücksichtigt werden, nennt man dies einfache Substitution (*single substitution*, CIS), einfache und doppelte Substitution (*single and double substitution*, CISD) etc. Für den Fall, dass alle möglichen angeregten Zustände in die Linearkombination eingehen, spricht man von Full-CI. Hier wäre die *Schrödinger*-Gleichung exakt lösbar.

Die *Coupled-Cluster*-Methode[143–145] (CC) nutzt ebenfalls Determinanten angeregter Zustände zur Lösung der elektronischen *Schrödinger*-Gleichung. Allerdings wird hier ein exponentieller Ansatz gewählt:

$$|\Psi\rangle = e^T |\Phi_i\rangle \tag{15}$$

T ist der so genannte Coupled-Cluster-Operator und setzt sich als Summe aus den einzelnen Anregungsoperatoren T_1, T_2 usw. zusammen. Je nachdem, wie viele Anregungsoperatoren berücksichtigt werden, spricht man, analog zur CI-Methode, von CCS, CCSD etc. Sie selbst sind ein Produkt aus einem Koeffizientenvektor und entsprechenden Anregungsoperatoren. Der exponentielle Ausdruck selbst wird über eine *Taylor*-Reihe entwickelt. Angewendet auf die Wellenfunktionen, erhält man so die Energieeigenwerte. Für ausreichend große Basissätze liefert die CC-Methode ebenfalls eine exakte Lösung der

Schrödinger-Gleichung. Zusätzlich bietet der exponentielle Ansatz den Vorteil gegenüber der CI-Methode, dass er sowohl größenextensiv, als auch größenkonsistent ist.

Die *Møller-Plesset*-Störungstheorie integriert nun erstmals auch Korrelation.[146] Hierfür wird ein, im Verhältnis zum gesamten Term, kleiner Störoperator eingeführt. Diesen Störoperator erhält man als Differenz aus dem *Fock*-Operator und dem exakten *Hamilton*-Operator. Basierend auf der *Hartree-Fock*-Wellenfunktion, werden Korrekturterme *n*-ter Ordnung für die Energie berechnet. Je höher die Anregung, desto höher die Ordnung *n*, wobei $n = 1$ bereits in der *Hartree-Fock*-Energie enthalten ist.

Ein Nachteil der hier vorgestellten Methoden ist, dass erst die *Schrödinger*-Gleichung gelöst werden muss, um die Energieeigenwerte eines Systems zu erhalten. Im Falle der um Korrelationsterme korrigierten Methoden CI, CC und MP*n* wird der Rechenaufwand so groß, dass sie nur noch für sehr kleine Moleküle praktikabel sind.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

2.2.1 Elektronendichte

Abhilfe kann hier die Dichtefunktionaltheorie (DFT) schaffen. Durch sie ist es nicht mehr nötig die *Schrödinger*-Gleichung zu lösen. Stattdessen werden die Eigenschaften eines Moleküls in Abhängigkeit von der ortsveränderlichen Elektronendichte berechnet. Für ein System mit *N* Elektronen ergibt sich die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathrm{r})$ aus der entsprechenden Wellenfunktion und dem Elektronendichteoperator wie folgt:

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \langle \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) | \hat{\rho}(r) | \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \rangle \\ &= \int \dots \int \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \sum_{i=1}^{N} \delta(r - r_i)\, \Psi(x_1, \dots, x_N)\, \mathrm{d}x_1, \dots, \mathrm{d}x_N \\ &= N \int \dots \int |\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N)|^2\, \mathrm{d}s_1, \mathrm{d}r_2, \mathrm{d}s_2, \dots, \mathrm{d}r_N, \mathrm{d}s_N \end{aligned} \tag{16}$$

Die Elektronendichte ist positiv definit. Daraus folgt, dass man die Gesamtzahl *N* der Elektronen erhält, wenn man über die Raumkoordinate *r* integriert. Für große Abstände von den Atomkernen geht sie gegen Null. Darüber hinaus liefert sie Informationen über die Lage

der Bindungen und Atomkerne, sowie die Ladung. Im Gegensatz zur Wellen-funktion ist sie außerdem eine Observable.

2.2.2 *Hohenberg-Kohn*-Theoreme

Grundlage der DFT sind die so genannten *Hohenberg-Kohn*-Theoreme.[147] Sie verknüpfen die Grundzustandselektronendichte mit der Grundzustandswellenfunktion und der Grundzustandsenergie. Das erste Theorem besagt, dass es zu jeder Grundzustandselektronendichte $\rho_0(r)$ nur ein externes Potenzial V_{ne}, also einen eineindeutigen Zusammenhang zwischen beiden gibt. Anders ausgedrückt ist E_0 ein Funktional von $\rho_0(r)$. Der Beweis wird als *reductio ad absurdum* geführt. Angenommen, es gäbe zwei externe Potenziale, V_{ne} und V'_{ne}, die zum selben Grundzustand führten, erhielte man Folgendes:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(r)[V_{ne}(r) - V'_{ne}(r)]\,\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(r)[V'_{ne}(r) - V_{ne}(r)]\,\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{18}$$

Addiert man die Gleichungen (17) und (18) erhält man mit $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ einen Widerspruch, sodass das Theorem bewiesen ist.

Das zweite *Hohenberg-Kohn*-Theorem besagt, dass das Funktional, für die Energie bei gegebener Elektronendichte die Grundzustandsenergie E_0 als unteren Grenzwert hat. Das heißt, man erhält E_0 nur für den Fall, dass die zugrunde liegende Elektronendichte tatsächlich die Grundzustandsdichte $\rho_0(r)$ ist. Der Beweis erfolgt hier über das Variationsprinzip:

$$\begin{aligned} E_i &= \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle} = E_i \frac{\sum_i |c_i|^2}{\sum_i |c_i|^2} \\ &\geq E_0 \frac{\sum_i |c_i|^2}{\sum_i |c_i|^2} = E_0 \end{aligned} \tag{19}$$

Das Funktional für die Energie, lässt sich in einen systemunabhängigen und einen systemabhängigen Teil zerlegen:

$$E_0[\rho_o(r)] = T_e + V_{ee} + V_{ne} = F_o[\rho_o(r)] + V_{ne} \tag{20}$$

Hierbei beinhaltet $F_0[\rho_0(r)]$ die Terme für die kinetische Energie der Elektronen und für ihre Wechselwirkungen untereinander. Dieses *Hohenberg-Kohn*-Funktional ist universell, das heißt unabhängig vom externen Potenzial. V_{ne} ist dagegen abhängig vom jeweiligen System und damit bekannt.

2.2.3 *Kohn-Sham*-Ansatz

Die *Hohenberg-Kohn*-Theoreme sagen nichts über die Natur des gesuchten Funktionals $F_0[\rho_0(r)]$ aus und bieten daher allein noch keine Möglichkeit, quantenchemische Probleme zu berechnen. Ein erster, hiervon unabhängiger Versuch, molekulare Eigenschaften über die Elektronendichte zu berechnen, stammt von *Thomas* und *Fermi* und wurde bereits 1927 publiziert.[148,149] Es handelt sich um einen semiklassischen, statistischen Ansatz, in dem die Elektronen als entartetes Elektronengas angesehen werden. Die Elektronendichte hängt von den *Coulomb*-Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomkernen ab. Die kinetische Energie eines Elektrons erhält man aus seinem Impuls und seiner Masse. Aufgrund der gemachten Näherungen und der Vernachlässigung nichtklassischer Elektron-Elektron-Wechselwirkungsbeiträge ist das *Thomas-Fermi*-Modell nicht in der Lage, die kinetische Energie korrekt zu berechnen und daraus resultierend quantitativ korrekte Aussagen über Atomorbitale, Bindungen in den Molekülen etc. zu treffen. Nur für sehr schwere Atomsorten erhält man qualitativ ausreichende Ergebnisse.

Einen besseren Ansatz lieferten *Kohn* und *Sham*, die wieder Orbitale zur Berechnung der kinetischen Energie einführten.[150] Hier geht man zunächst ebenfalls von nichtinteragierenden Elektronen aus, konstruiert das System aber so, dass die Elektronendichte einem System mit interagierenden Elektronen entspricht. Auf diese Weise erhält man die kinetische Energie, die im *Thomas-Fermi*-Modell nur ungenügend angenähert wurde, wie in der HF-Methode exakt als *Slater*-Determinante der Einelektronenwellenfunktionen φ_i:

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \varphi_i \middle| \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \middle| \varphi_i \right\rangle \tag{21}$$

Kohn und *Sham* erkannten außerdem, dass sich der Term V_{ee} für die Mehrelektronen-Wechselwirkungen ebenfalls in einen bekannten und einen unbekannten Anteil aufspalten lässt. Aus dem *Hohenberg-Kohn*-Funktional erhält man so (22):

$$E_0[\rho_o(r)] = T_{KS}[\rho_o(r)] + J[\rho_o(r)] + V_{ne}[\rho_o(r)] + E_{xc}[\rho_o(r)] \tag{22}$$

V_{ne} ist wieder systemabhängig und bekannt, so wie der Term für die *Coulomb*-Wechselwirkung *J*. E_{xc} ist demnach die so genannte Austausch-Korrelations-Energie, die alle Mehrteilchenwechselwirkungen, sowie Korrekturterme für die kinetische Energie enthält. Mithilfe des *Kohn-Sham*-Ansatzes ist E_{xc} also der einzig verbliebene unbekannte Term.

Setzt man dies in die Einelektronen-*Schrödinger*-Gleichung ein, erhält man für ein Set an Einelektronenwellenfunktionen φ_i die so genannten *Kohn-Sham*-Gleichungen und damit die gesuchten Energieeigenwerte:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^{K}\frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|r_j - r_i|} + v_{xc}(r_i)\right]|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \tag{23}$$

Hier ist v_{xc} das Austausch-Korrelations-Potenzial. Man erhält es, wenn man ε_{xc} nach den Raumkoordinaten ableitet.

2.2.4 Austausch-Korrelations-Funktionale

Wäre das exakte Austausch-Korrelations-Funktional bekannt, wäre es möglich, die Grundzustandsenergie eines molekularen Systems exakt zu berechnen. E_{xc} ist allerdings unbekannt, sodass man sich verschiedener Näherungsverfahren und Herangehensweisen bedienen muss, um E_0 berechnen zu können. Hierfür wird E_{xc} zunächst in einen Ausdruck für den Austausch E_x und einen für die Korrelation E_c aufgeteilt.

Eine Möglichkeit ist, die Elektronendichteverteilung lokal anzunähern. Diese *local density approximation* (LDA) geht von einem uniformen Elektronengas aus, in dem die Elektronen konstant verteilt sind und sich die Dichte höchstens sehr langsam verändert. Nach *Bloch*[151] und *Dirac*[152] erhält man den Austauschterm, wie folgt:

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3\rho}{\pi}} \tag{24}$$

Diese Näherung kann um einen Spinanteil (angedeutet durch die Pfeile) erweitert werden, wodurch man die *local spin density approximation* (LSDA) erhält.

$$\varepsilon_x^{LSDA}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}\left(\sqrt[3]{\rho_\uparrow} + \sqrt[3]{\rho_\downarrow^4}\right) \tag{25}$$

Die Korrelationsenergie kann mit Monte-Carlo-Simulationen ermittelt werden. *Perdew* und *Wang* (PW92),[153] sowie *Vosko*, *Wilk* und *Nusair* (VWN)[154] lieferten zwei der meistverwendeten Ansätze zur Annäherung an die Simulationsergebnisse.

LDA und LSDA funktionieren vor allem für Systeme mit einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte, also zum Beispiel Metalle. Moleküle werden weniger gut beschrieben. Dies liegt daran, dass die Elektronendichte nur lokal angenähert wird, wodurch der Austausch über- und die Korrelation unterschätzt werden. Dies führt unter anderem zu ebenfalls überschätzten Bindungsenergien.

Eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse und eine Möglichkeit molekulare Systeme mit variierender Elektronendichteverteilung zu beschreiben, erhält man über die generalisierte Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA). Funktionale dieser Art beinhalten Korrekturterme, die auch den Dichtegradienten berücksichtigen. Meta-GGA-Funktionale führen diese Methode noch einen Schritt weiter und beziehen auch noch die zweite Ableitung der Elektronendichte nach den Koordinaten, den so genannten Laplace-Operator ∇^2 mit ein.

Eine weitere Näherungsmethode bedient sich so genannter Hybrid-Funktionale. Der Korrelationsterm wird hier mittels GGA-Funktionalen ermittelt. Der Austauschterm enthält jedoch zusätzlich exakte, über die HF-Methode berechnete, Korrekturterme. Einer der populärsten Vertreter ist das B3LYP-Funktional.[155,156] Die große Genauigkeit dieser Methode geht allerdings zu Lasten der benötigten Rechenressourcen, sodass quantenchemische Berechnungen mit diesen Funktionalen zum Teil deutlich länger brauchen, als mit (Meta-)GGA-Funktionalen. Diese sind in den meisten Fällen vollkommen ausreichend und kamen daher auch in dieser Arbeit zum Einsatz.

2.2.5 Verwendete Funktionale

In dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Funktionale zum Einsatz. Die Untersuchungen, die in Kapitel 3.1 vorgestellt werden, wurden mit dem TPSS-Funktional[157] von *Tao*, *Perdew*, *Staroverov* und *Scuseria* durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Meta-GGA-Funktional, das ausgewählt wurde, da hiermit die vorhandenen experimentellen Daten sehr gut reproduziert werden konnten (vgl. Tabelle 3.1). Die Austauschenergie erhält man über folgende Gleichung:

$$E_x^{TPSS}(\rho) = \int \rho \varepsilon_x^{LDA}(\rho) F_x(p,z) \mathrm{d}^3 r \tag{26}$$

Zusätzlich zum Austauschterm aus der LDA enthält dieser Ansatz noch F_x, was eine Funktion mehrerer Parameter ist, die man folgendermaßen erhält:

$$F_x = 1.804 - \frac{0.804}{(1 + x/0.804)} \tag{27}$$

In x selbst stecken insgesamt drei Parameter, die man zur Feinabstimmung des Funktionals nutzen kann und die Korrekturterme für die kinetische Energie und den Laplace-Operator beinhalten. Die Parameter sind so abgestimmt, dass auch schwache Bindungen gut beschrieben werden können.

Für den Korrelationsanteil werden das PKZB-[158,159] und das PBE-Funktional[160–162] modifiziert:

$$E_c^{TPSS}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = \int \rho \varepsilon_c^{revPKZB}(\rho) \mathrm{d}^3 r \times \left[1 + \mathrm{d}\varepsilon_c^{revPKZB} \left(\frac{\tau^w}{\tau}\right)^3\right] \tag{28}$$

Hier ist $\varepsilon_c^{revPKZB}$ eine Modifizierung des Korrelationsterms des PBE-Funktionals. Dort ist unter anderem ein Term enthalten, über den Eigenkorrelation verhindert wird. Im Quotienten aus τ^w und τ stecken wiederum Korrekturterme für die kinetische Energie und den Laplace-Operator.

Für die in Kapitel 3.2 gezeigten Studien wurde ein anderer Ansatz gewählt, da hier mögliche metallophile Wechselwirkungen untersucht werden sollten. Die DFT beschreibt allerdings keine dispersiven Wechselwirkungen. Aus diesem Grunde kam hier *Grimmes* B97-D-Funktional[163] in Kombination mit der Dispersionskorrektur D3[164] und *Becke-Johnson*-(BJ-)Dämpfung[165] zum Einsatz. Der Wert für die Austausch-Korrelations-Energie setzt sich hier aus drei Werten zusammen:

$$\begin{aligned} E_{xc} &= E_x + E_{c\uparrow\downarrow} + \sum E_{c\sigma\sigma} \\ &= \sum_\sigma \int e(\rho) g_{x\sigma}(s_\sigma^2)\, \mathrm{d}r + \int e(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) g_{c\uparrow\downarrow}(s_{\uparrow\downarrow}^2)\, \mathrm{d}r + \sum_\sigma \int e(\rho) g_{c\sigma\sigma}(s_\sigma^2)\, \mathrm{d}r \end{aligned} \tag{29}$$

Hier entspricht $e(\rho)$ der lokalen Energiedichte eines uniformen Elektronengases, g sind Korrekturfaktoren für den Laplace-Operator und s für die Spin-Terme. Hinter σ verbergen sich Up- oder Down-Spin.

Um auch dispersive Wechselwirkungen korrekt erfassen zu können, braucht es eine entsprechende Korrektur des jeweiligen Funktionals. Hier wurde der Korrekturansatz D3 von

2010 verwendet. Die Dispersionsenergie ist definiert als der Wert der Differenz aus der absoluten und der durch das verwendete Funktional ermittelten Energie. Sie selbst setzt sich aus einem Zweikörper-Term E^{AB} und einem Dreikörper-Term E^{ABC} zusammen:

$$E_{disp} = E^{AB} + E^{ABC} = \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8,10,\ldots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) + \frac{C_9^{ABC}\left(3 \cos\theta_\alpha \cos\theta_\beta \cos\theta_\gamma + 1\right)}{(R_{AB} R_{BC} R_{AC})^3} \quad (30)$$

C ist ein Dispersionskoeffizient für das Atompaar A–B, in dem sich unter anderem ein Ausdruck für die Polarisierbarkeit der Atome findet. Die Winkel θ und die Abstände *R* im Dreikörper-Term beschreiben das Dreieck, das von den Atomen A, B und C aufgespannt wird.

f ist eine Dämpfungsfunktion, über die sichergestellt wird, dass bei sehr kurzen Atomabständen unphysikalische Ergebnisse, wie ein Überschätzen der Korrelationsenergie verhindert werden. Hierfür beinhaltet diese Funktion in der Regel radiusabhängige Skalierungsfaktoren s_n und so genannte Cut-Off-Radien R^0, für die häufig *van-der-Waals*-Radien verwendet werden. Im Gegensatz zu sonstigen Ansätzen, geht die Dispersionsenergie im Falle der *Becke-Johnson*-Dämpfung nicht gegen Null, je näher sich die Atome kommen.

Grimme und Mitarbeiter implementierten die Dämpfungsfunktion für $n = 6$ und $n = 8$.[165] Dadurch erhält man mit der hier gewählten Kombination aus B97-D3 und BJ-Dämpfung den folgenden Ausdruck für die Dispersionsenergie einer Zweikörper-Wechselwirkung:

$$E_{disp}^{D3BJ} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{AB}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{AB}^0)]^8} \quad (31)$$

2.3 Basissätze

2.3.1 Allgemeines

Wie weiter oben bereits erwähnt, nutzen sowohl die HF-Methode, als auch die DFT Basisfunktionen bzw. Linearkombinationen von Basisfunktionen, die so genannten Basissätze, um die Atomorbitale anzunähern und so die jeweiligen Energieeigenwerte berechnen zu können. Da die Elektronendichte in erster Linie von der Position der Kerne und deren Ladung abhängt, sind also Funktionen gesucht, die dieses Verhalten (größte Dichte bei höchstgeladenen Kernen, rascher Abfall der Dichte mit zunehmender Entfernung) zuverlässig

wiedergeben. Eine erste Näherung hier war *Slater*-Funktionen (STOs, engl. *Slater-type orbitals*) einzusetzen, die den Eigenfunktionen von Wasserstoffatomen ähneln.

$$\chi^{STO}(r,\theta,\varphi) = NY_{lm}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{32}$$

N ist hier ein Normierungsfaktor und *Y* eine Kugelfunktion. ζ ist als Basisexponent für die Steigung der Funktion verantwortlich. Diese STOs spiegeln das Verhalten der exakten Wellenfunktion in der Nähe eines als punktförmig angenommenen Atomkerns gut wieder, da ihre Steigung hier unstetig ist. Ihr radiales Abklingen passt ebenfalls zu exakten Wellenfunktionen. Allerdings sind die im Falle eines molekularen Systems entstehenden Mehrzentrenintegrale analytisch nicht lösbar. Stattdessen weicht man in der Praxis auf *Gauß*-Funktionen (GTOs, engl. *Gaussian type orbitals*) aus:

$$\chi^{GTO}(r,\theta,\varphi) = NY_{lm}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \tag{33}$$

Mit diesen Funktionen lassen sich nun auch Mehrzentrenintegrale lösen. Sie sind allerdings weniger genau, als STOs, da sie einerseits im Ursprung eine Steigung von null aufweisen und andererseits quadratisch abklingen. Man nutzt daher Linearkombinationen von GTOs, um STOs anzunähern. Wegen des deutlich geringeren rechnerischen Aufwands und die höhere numerische Stabilität bei vergleichbarer Genauigkeit, ist dieses Vorgehen gerechtfertigt.

Im Falle von Wechselwirkungen zwischen mehreren Atomen (Annäherungen, Bindungsbildung etc.) sich die Form der Funktion. Sie muss hierfür also weiter angepasst werden. Wie steil oder diffus die Funktion, also wie nah das Elektron dem Kern ist, lässt sich über Linearkombinationen für feste Werte des Exponenten ζ steuern. Abhängig von der Anzahl der Glieder spricht man hier von *double-*, *triple-*, *quadruple-Zeta* etc. Dies legt also fest, wie viele Basisfunktionen verwendet werden, um ein Atomorbital zu beschreiben. Häufig werden außerdem die Rumpfelektronen nur durch eine Funktion mit festen Koeffizienten angenähert.

$$\chi(\zeta_{opt}) = c_1\chi(\zeta_1) + c_2\chi(\zeta_2) + c_3\chi(\zeta_3) + \ \ldots \tag{34}$$

Zusätzlich muss noch berücksichtigt werden, dass sich die Elektronendichte bei Wechselwirkung mit anderen Atomen asymmetrisch verschiebt. Aus diesem Grund können weitere Terme, so genannte Polarisationsterme, eingeführt werden, die dies angemessen wiedergeben. Dies erfolgt mittels Linearkombination von χ mit unterschiedlichen Winkelkomponenten und höherer Nebenquantenzahl *l*, zum Beispiel:

$$\chi_{1s,pol} = c_1\chi_{1s} + c_2\chi_{2p\sigma} \tag{35}$$

In dieser Arbeit wurde lediglich der Basissatz def2-TZVP[166] verwendet. Hier werden die Valenzelschalen also mit drei Funktionen und einem zusätzlichen Satz an Polarisationstermen, für p-Elemente zum Beispiel mit zwei d- und einer f-Funktion, beschrieben. In Kombination mit den oben beschriebenen Funktionalen wurde so eine effiziente und genaue Herangehensweise ermöglicht.

Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt also direkt mit der Größe des verwendeten Basissatzes hab. Mit der Größe steigt allerdings auch der Rechenaufwand. Um diesen zu minimieren werden die kernnahen Elektronen, die ohnehin nicht an chemischen Prozessen beteiligt sind, mit einem effektiven Kern- oder Pseudopotenzial (ECP, engl. *effective core potential*) angenähert. Der Atomkern, sowie die inneren Elektronen werden auf diese Weise als „eingefroren" betrachtet. Durch diese Näherung werden ebenfalls relativistische Effekte berücksichtigt, die bei schweren Atomen (Elemente ab der fünften Periode) wegen der großen Geschwindigkeit der kernnahen Elektronen auftreten. Informationen zu den in dieser Arbeit verwendeten ECPs finden sich in den Kapiteln 4.3.1 und 4.4.1.

2.3.2 Resolution-of-the-Identity-Näherung

Trotz der Verwendung von GTOs bleibt der Aufwand zur Berechnung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sehr hoch. Ein Großteil davon entfällt auf die Berechnung der *Coulomb*-Wechselwirkung. Hierbei handelt es sich um Vierzentrenintegrale. Bei einer Gesamtzahl N an Basisfunktionen skaliert der Rechenaufwand mit N^4. Eine effiziente Methode, die Untersuchungen ressourcenschonender zu machen, ist die so genannte *Resolution-of-the-Identity*-Näherung.[167,168] Ein solches Vierzentrenintegral mit zwei Elektronen auf den Koordinaten r_1 und r_2 und mit den vier Zentren i, j, k und l kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\langle ij|kl\rangle = \int \chi_i(r_1)\chi_j(r_1)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\chi_k(r_2)\chi_l(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{36}$$

Als nächstes definiert man eine Testelektronendichte, die annähernd gleich der tatsächlichen Elektronendichte ist, mit dem Projektionsoperator $\hat{P}$, der die eigentliche *Resolution of the Identity* (RI) ist, und den Auxiliarbasisfunktionen χ_v und χ_w:

$$\hat{P} = \sum_{v,w} |\chi_v\rangle\langle\chi_v|\chi_w\rangle^{-1}\langle\chi_w| = \sum_{v,w} |\chi_v\rangle M_{vw}\langle\chi_w| \tag{37}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (35) in Gleichung (34) und anschließendes Umformen erhält man die RI-Näherung in Form von zwei Dreizentrenintegralen. Der Rechenaufwand skaliert jetzt nur noch mit $N^2 N_{aux}$.

$$\langle ij|v\rangle = \int \chi_i(r_1)\chi_j(r_1)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\chi_v(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{38a}$$

$$\langle w|kl\rangle = \int \chi_w(r_1)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\chi_k(r_2)\chi_l(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{38b}$$

2.4 Self-Consistent-Field-Methode

Wie schon zu Beginn des Kapitels dargestellt, ist die *Schrödinger*-Gleichung nur für das Wasserstoffatom exakt lösbar. Für größere, molekulare Systeme wird daher ein iteratives Verfahren angewandt, die als *Self-Consistent-Field*-Methode (SCF) bezeichnet wird. Dies ist notwendig, da es durch die bei der HF-Methode gemachten Näherungen zu einem zirkulären Problem gekommen ist: Um die Spin-Orbitale und damit die Energieeigenwerte berechnen zu können, muss man das externe Potenzial kennen. Dafür muss die Elektronendichte bekannt sein. Um jetzt allerdings die Elektronendichte berechnen zu können, muss man zuerst die Einelektronen-Wellenfunktion definieren, die wiederum von den Spin-Orbitalen abhängt.

Mithilfe der SCF-Methode kann dieses Problem gelöst werden: Im ersten Schritt werden Basisfunktionen gewählt und Start-MOs geschätzt. Als nächstes werden alle Ein- und Zweielektronenintegrale (*Coulomb*- und Austauschenergie) berechnet, um die *Fock*-Matrix berechnen zu können. Damit werden schließlich die *Roothaan-Hall*-Gleichungen gelöst und die Energieeigenwerte ermittelt. Stimmen die Koeffizienten der Dichtematrix mit den Startwerten überein, wurde Konvergenz erreicht. Stimmen sie nicht überein, wird die Prozedur mit den neuen und besseren Koeffizienten wiederholt.

Das in dieser Arbeit verwendete Programmpaket TURBOMOLE[169] wendet aus Praktikabilität eine ähnliche Herangehensweise an, wobei hier nicht die Austauschenergie, sondern das Austausch-Korrelations-Potenzial zum Tragen kommt. Zunächst werden hier der Basissatz vorgegeben und die Start-MOs geschätzt. Anschließend wird die Energie berechnet. Danach folgt die Ableitung der Energie nach den Atomkoordinaten und die Relaxation der Struktur.

Wurde Konvergenz erreicht, erfolgt die Überprüfung, ob der stationäre Punkt ein Minimum auf der Potenzialhyperfläche ist. Dies geschieht durch die Berechnung der Kraftkonstanten entweder analytisch als zweite Ableitung der Energie nach den Koordinaten oder numerisch mittels Auslenkung der Koordinaten auf der Potenzialhyperfläche. Eine detaillierte Beschreibung, wie in dieser Arbeit vorgegangen wurde, findet sich in den Kapiteln 4.1 und 4.2.

2.5 Populationsanalysen

Populationsanalysen dienen dazu, Partialladungen ermitteln und Bindungsverhältnisse aufklären zu können. Hierbei handelt es sich nur um chemische Modelle. Die berechneten Partialladungen sind keine physikalischen Observablen. Aus diesem Grund muss, je nach Fragestellung, die passende Methode gewählt werden. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit angewandten Verfahren kurz erläutert.

2.5.1 *Mulliken*-Analyse

Die *Mulliken*-Analyse[170] ist eine Methode zur Berechnung von Besetzungszahlen und Partialladungen. Grundlage hierfür ist, dass MOs über einen LCAO-Ansatz aus einem Basissatz an Funktionen entwickelt werden. Für die Elektronendichte erhält man demnach:

$$\rho(r) = |\Psi(r)|^2 = \sum_{ij}\sum_{k} n_k c_{ik} c_{jk} \chi_i^* \chi_j = \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \tag{39}$$

Hier sind C_{ij} die Elemente der Dichtematrix und S_{ij} die Elemente der Überlappungsmatrix, n_k besagt, mit wie vielen Elektronen das jeweilige Orbital besetzt ist. Die *Mulliken*-Population und -Partialladung eines Atoms A ergeben sich dann, wie folgt:

$$N_A = \sum_{i \in A}\sum_{j \neq i}^{N} C_{ij} S_{ij} \tag{40}$$

$$q_A = Z_A - N_A \tag{41}$$

Z_A ist die Ordnungszahl des Atoms A. Aus Gleichung (40) wird deutlich, dass die Elektronendichte symmetrisch aufgeteilt wird und alle Beiträge, die an Atom A zentriert sind auch diesem pauschal zugeschlagen werden. Dadurch werden zum Beispiel polare Bindungen nicht korrekt wiedergegeben. Für große Basissätze kann es außerdem zu unphysikalischen Werten, wie etwa mehr als zwei Elektronen pro MO oder negative Elektronendichten im Überlapp-

bereich, kommen. Der geringe rechnerische Aufwand kompensiert bei passend gewählter Methode jedoch häufig diese Nachteile.

2.5.2 Natural Population Analysis

Bei der *Natural Population Analysis* (NPA) wird ein Satz von Basisfunktionen in der Dichtematrix blockweise nach seiner Zentrierung sortiert:

$$\boldsymbol{D} = \begin{bmatrix} \chi_{AA} & \chi_{BA} & \cdots \\ \chi_{AB} & \chi_{BB} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{42}$$

Hieraus werden *Natural Atomic Orbitals* (NAOs) $\varphi(r)$ konstruiert. Die orthonormierten, an einem Atom zentrierten NAOs diagonalisieren den entsprechenden Block der Dichtematrix.

Die Partialladung an Atom A erhält man als Differenz aus der Ordnungszahl Z_A und der Summe aller NAO-Populationen *p*, die man als Eigenwerte der an Atom A zentrierten besetzten NAOs erhält.

$$q_A = Z_A - \sum_{i=1}^{NAOs} p_{A,i} \tag{43}$$

2.5.3 Population Analysis Based on Occupation Numbers

Die *Population Analysis Based on Occupation Numbers*[171] (Paboon) wurde in dieser Arbeit dafür genutzt, die Bindungsverhältnisse in den untersuchten Molekülen aufzuklären. Damit man hier sinnvolle Ergebnisse erhält, muss gelten, dass die Spur des Produkts aus Dichtematrix und Projektionsoperator der Gesamtzahl *N* an Elektronen entspricht. Auf dieser Basis kann man Besetzungszahlen für ein Zentrum und mehr definieren:

$$N(A) = \mathrm{tr}\boldsymbol{DP_A} \tag{44a}$$

$$N(AB) = \mathrm{tr}\boldsymbol{DP_{AB}} \tag{44b}$$

$$N(ABC) = \mathrm{tr}\boldsymbol{DP_{ABC}} \tag{44c}$$

Hieraus kann man nun über eine Reihenentwicklung *Shared Electron Numbers*[172] (SENs) berechnen.

$$\sigma(AB) = N(A) + N(B) - N(AB) = \sum_{A} N(A) - \frac{1}{2!}\sum_{A \neq B} N(AB) \tag{45a}$$

$$\sigma(ABC) = \sum_{A} N(A) - \frac{1}{2!}\sum_{A \neq B} N(AB) + \frac{1}{3!}\sum_{A \neq B \neq C} N(ABC) \tag{45b}$$

Diese SENs sind ein gutes Maß zur Abschätzung von Bindungsstärken[173] und von dispersiven oder Mehrzentrenbindungen. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass bei unpassenden Basissätzen nicht zuweisbare Partialladungen übrig bleiben.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert: Kapitel 3.1 behandelt die Untersuchungen zu *Zintl*-Anionen. Hierbei ging es zunächst um pseudotetraedrische Cluster aus Atomen der Gruppen 13 bis 15 (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Des Weiteren wurden die nortricyclanartigen Anionen $(SiP_6H_2)^{2-}$, $(GeP_6H_2)^{2-}$ und $(SiAs_6H_2)^{2-}$ analysiert. Letzteres geschah in Zusammenarbeit mit *Dr. Stefan Mitzinger*, der die genannten Anionen während seiner Promotion darstellen konnte.[174] Die Studien zu den intermetalloiden Clustern $[Nb@As_8H_n]^{m-}$ und $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$ wurden in Kooperation mit *Armin R. Eulenstein* durchgeführt, dem die Synthese dieser beiden Cluster gelang.

Im Rahmen dieser Studien wurden in erster Linie die geometrischen und elektronischen Strukturen der oben genannten Verbindungen aufgeklärt. Hierdurch sollte es einerseits möglich werden, bereits synthetisierte Cluster besser zu verstehen und andererseits die Reaktivität neuartiger, noch nicht synthetisierter Anionen gegenüber unterschiedlichen Substituenten zu bestimmen. Es ging also darum mögliche Grundlagen zu schaffen, die Synthesechemikern in Zukunft ihre Arbeit auf dem Weg zu bisher nicht darstellbaren Verbindungen erleichtern könnten.

In Kapitel 3.2 werden die quantenchemischen Untersuchungen zu organisch funktionalisierten Münzmetall-Chalkogen-Cluster besprochen. Die ersten drei Unterkapitel behandeln unterschiedliche (Zinn-)Selenid-Verbindungen, deren anorganische Grundgerüste durch Palladium-, Kupfer- oder Silberatome zu binären bzw. ternären Clusterstrukturen erweitert wurden. Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit *Dr. Niklas Rinn*[175] und *Katharina Hanau* durchgeführt. Zuletzt folgen die quantenchemischen Studien zu einem ungewöhnlichen Gold-Sulfid-Komplex (Kapitel 3.2.4), dessen Synthese *Dr. Wen Yu*[176] gelang.

Ziele dieser Untersuchungen waren unter anderem die Bestimmung der unterschiedlichen Einflüsse der verschiedenen funktionellen Gruppen auf die anorganischen Grundgerüste und die Aufklärung der Bindungsverhältnisse darin, wie zum Beispiel das mögliche Vorkommen metallophiler Wechselwirkungen.[110,113,120,122]

3.1 Stabilitäten und Reaktivitäten binärer *Zintl*-Anionen und intermetalloider Cluster

3.1.1 Binäre, pseudotetraedrische Anionen ohne und mit Funktionalisierung

Unsubstituierte Anionen

Neben den bereits in der Einleitung beschriebenen Eigenschaften, können binäre *Zintl*-Anionen außerdem als Präkursoren für die Synthese größerer und komplexerer Verbindungen dienen.[36,49,127,177] Ausgangspunkt der im Folgenden diskutierten Ergebnisse waren die zu P_4 isoelektronischen, aber binären und daher nur pseudotetraedrischen *Zintl*-Anionen, aus Atomen der Gruppen 13 bis 15 $(TrTt_3)^{5-}$, $(TrPn_3)^{2-}$ und $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ (mit Tr: Triel-, Tt: Tetrel- und Pn: Pentel-Atom). Die Vorsilbe „*pseudo*-" bedeutet hier, dass die Symmetrie der vieratomigen Anionen durch das Vorhandensein einer zweiten Atomsorte im Molekül und der daraus resultierenden Verzerrung erniedrigt ist. Bei diesen Untersuchungen ging es zunächst darum, Stabilitäten zu untersuchen und so mögliche Erklärungen zu finden, warum einige der entsprechenden Verbindungen Forscher bisher vor größere Herausforderungen stellten, als andere. Mit der Untersuchung unterschiedlich substituierter Anionen sollten dann Aussagen bezüglich möglicher Folgeprodukte getroffen werden. Interessant waren hier vor allem solche Spezies, deren Nettoladung durch die Funktionalisierung verringert wurde, da die teilweise hoch geladenen Anionen in klassischen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer handhabbar sind. Durch diese Studien ließen sich unter anderem die Positionen an den Molekülen identifizieren, an denen Funktionalisierungen am wahrscheinlichsten wären.

In einem ersten Schritt wurde mit quantenchemischen Methoden nach stabilen Molekülstrukturen für jede der 48 möglichen Elementkombinationen gesucht. Es zeigte sich, dass für jedes Anion ein stabiles Minimum auf der Potenzialhyperfläche gefunden werden kann. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen die entsprechenden Molekülstrukturen für die Verbindungen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$. Man kann sie als verzerrte Pseudotetraeder betrachten, wobei die Atome der Gruppe 14 bzw. 15 eine trigonale Basis bilden, über der zentral das jeweilige Atom der Gruppe 13 als Spitze sitzt. Alle nichtfunktionalisierten Moleküle relaxierten

annähernd in C_{3v}- für $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$ bzw. in C_{2v}-Symmetrie für $(Tt_2Pn_2)^{2-}$, obwohl die Rechnungen zunächst ohne Symmetrierestriktion gestartet worden waren. Sie wurden daher im Nachhinein noch einmal unter Symmetrierestriktion der entsprechenden Punktgruppe nachoptimiert, um entsprechend symmetrieangepasste Molekülorbitale zu erhalten.

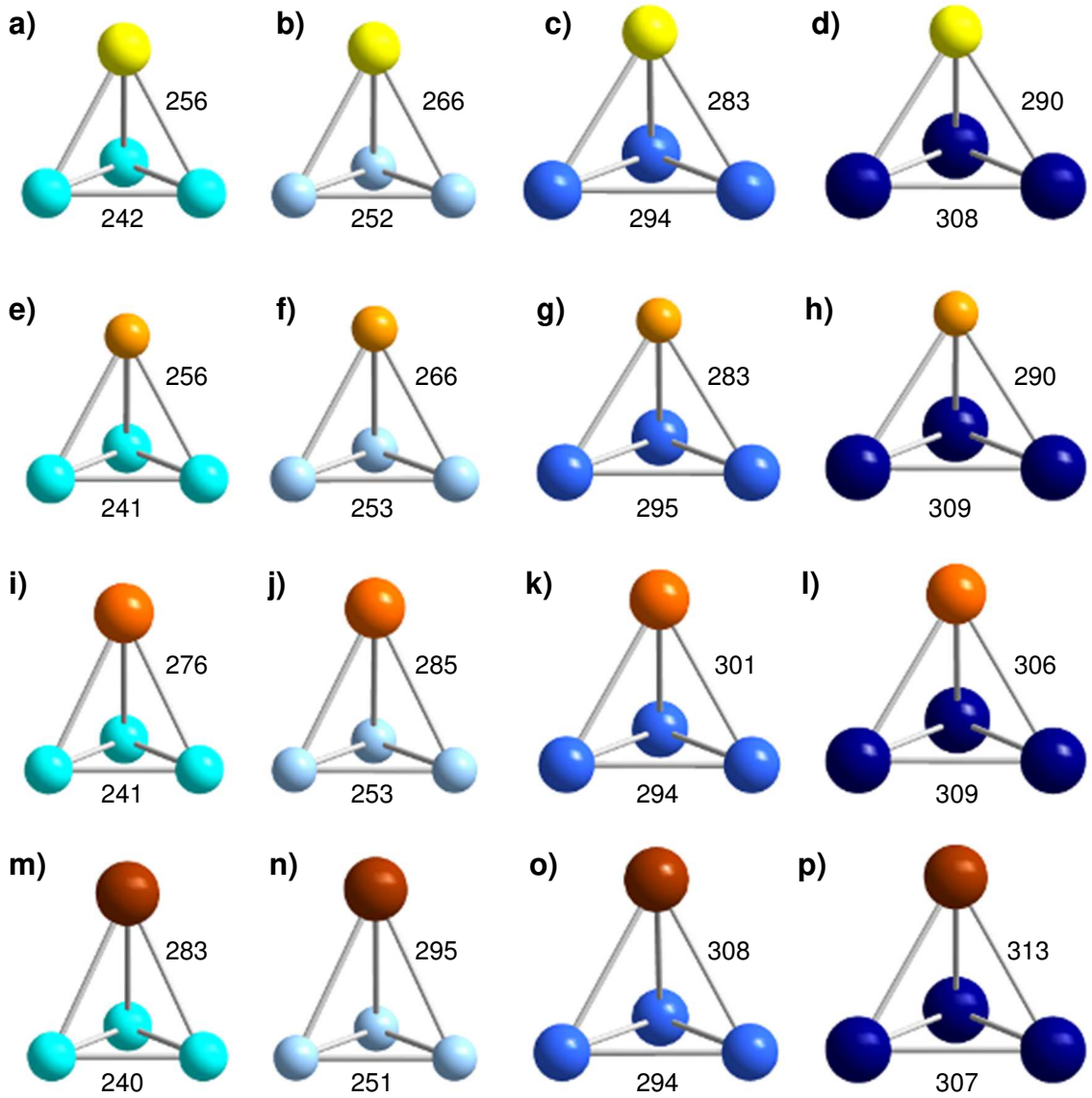


Abbildung 3.1: Berechnete Molekülstrukturen binärer *Zintl*-Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ in C_{3v}-Symmetrie mit allen möglichen Kombinationen von Atomen der Gruppen 13 und 14: a) $(AlSi_3)^{5-}$, b) $(AlGe_3)^{5-}$, c) $(AlSn_3)^{5-}$, d) $(AlPb_3)^{5-}$, e) $(GaSi_3)^{5-}$, f) $(GaGe_3)^{5-}$, g) $(GaSn_3)^{5-}$, h) $(GaPb_3)^{5-}$, i) $(InSi_3)^{5-}$, j) $(InGe_3)^{5-}$, k) $(InSn_3)^{5-}$, l) $(InPb_3)^{5-}$, m) $(TlSi_3)^{5-}$, n) $(TlGe_3)^{5-}$, o) $(TlSn_3)^{5-}$, p) $(TlPb_3)^{5-}$ (Al: gelb, Ga: hellorange, In: orange, Tl: braun, Si: türkis, Ge: hellblau, Sn: saphirblau, Pb: dunkelblau). Bindungslängen sind in pm angegeben.

Wie anhand von Abbildung 3.1 ersichtlich wird, sind die Bindungslängen der homoatomaren Tt–Tt-Bindungen nahezu unabhängig davon, welches Atom der Gruppe 13 noch am Cluster beteiligt ist. Die Si–Si-Bindungen reichen von 240 pm bis 242 pm, die Ge–Ge-Bindungen von 251 pm bis 253 pm, die Sn–Sn-Bindungen von 294 pm bis 295 pm und die Pb–Pb-Bindungen reichen von 307 pm bis 309 pm. Diese Bindungslängen sind damit

im Bereich der jeweiligen literaturbekannten homoatomaren Cluster Tt_4^{4-}.[178–182] Der Einfluss der Tr-Atome auf die entsprechenden homoatomaren Bindungen in der Basis ist innerhalb der Fehlergrenzen der gewählten Methode vernachlässigbar gering. Die heteroatomaren Bindungslängen variieren entsprechend den durch die Atomradien gegebenen Trends.

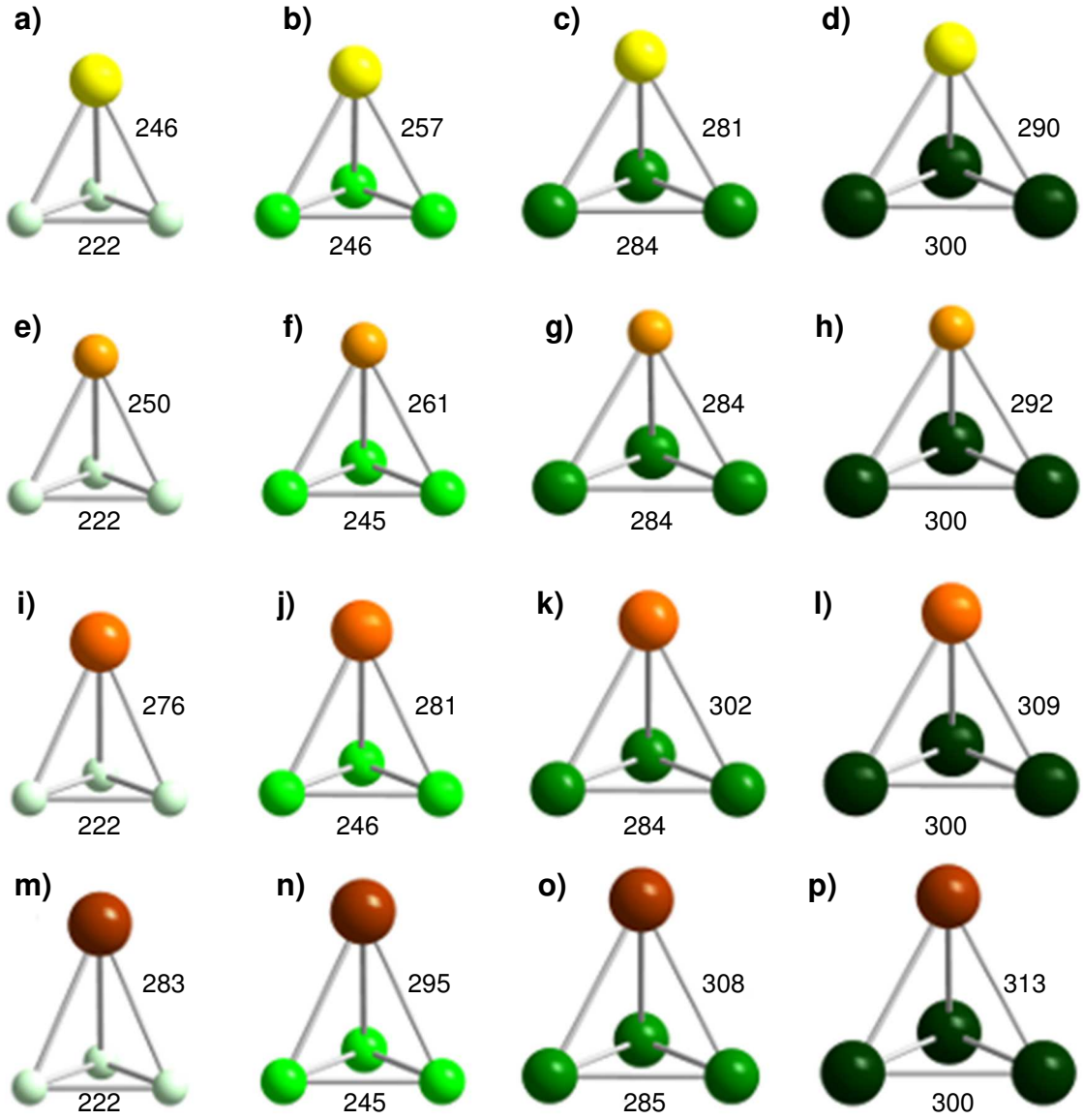


Abbildung 3.2: Berechnete Molekülstrukturen binärer *Zintl*-Anionen vom Typ $(TrPn_3)^{2-}$ in C_{3v}-Symmetrie mit allen möglichen Kombinationen von Atomen der Gruppen 13 und 15: a) $(AlP_3)^{2-}$, b) $(AlAs_3)^{2-}$, c) $(AlSb_3)^{2-}$, d) $(AlBi_3)^{2-}$, e) $(GaP_3)^{2-}$, f) $(GaAs_3)^{2-}$, g) $(GaSb_3)^{2-}$, h) $(GaBi_3)^{2-}$, i) $(InP_3)^{2-}$, j) $(InAs_3)^{2-}$, k) $(InSb_3)^{2-}$, l) $(InBi_3)^{2-}$, m) $(TlP_3)^{2-}$, n) $(TlAs_3)^{2-}$, o) $(TlSb_3)^{2-}$, p) $(TlBi_3)^{2-}$ (Al: gelb, Ga: hellorange, In: orange, Tl: braun, P: mintgrün, As: hellgrün, Sb: grün, Bi: dunkelgrün). Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die gleichen Trends werden auch für die in Abbildung 3.2 gezeigten binären Cluster aus Atomen der Gruppen 13 und 15 beobachtet. Auch hier sind die homoatomaren Bindungen wieder im erwarteten Bereich und reichen von 222 pm für die P–P-Bindung bis hin zu 300 pm für die Bi–Bi-Bindung.[183–185] Die heteroatomaren Bindungen variieren noch etwas stärker zwischen 246 pm in $(AlP_3)^{2-}$ und 315 pm in $(TlBi_3)^{2-}$.

Ein Großteil dieser Anionen weicht also mehr oder weniger stark von einer perfekten Tetraederform ab. Die einfachste Möglichkeit, diese Verzerrung zu bestimmen, ist den Winkel Tt–Tr–Tt bzw. Pn–Tr–Pn zu bestimmen. Diese Winkel werden erwartungsgemäß spitzer, je länger die jeweiligen heteroatomaren Bindungen werden. Tabelle 3.1 listet alle berechneten Winkel in den Clusterspitzen für die in den Abbildung 3.1 und 3.2 dargestellten Anionen auf.

Tabelle 3.1: Berechnete Winkel an den Spitzen der binären Anionen bestehend aus Atomen der Gruppen 13 und 14 bzw. 13 und 15.

$(TrTt_3)^{5-}$		$(TrPn_3)^{2-}$	
	Winkel / °		**Winkel / °**
Si–Al–Si	56.5	**P–Al–P**	53.7
Ge–Al–Ge	56.5	**As–Al–As**	57.1
Sn–Al–Sn	62.6	**Sb–Al–Sb**	60.6
Pb–Al–Pb	64.2	**Bi–Al–Bi**	62.4
Si–Ga–Si	56.4	**P–Ga–P**	52.6
Ge–Ga–Ge	56.7	**As–Ga–As**	56.0
Sn–Ga–Sn	62.8	**Sb–Ga–Sb**	59.9
Pb–Ga–Pb	64.4	**Bi–Ga–Bi**	61.8
Si–In–Si	51.9	**P–In–P**	48.4
Ge–Al–Ge	52.7	**As–In–As**	52.0
Sn–In–Sn	58.5	**Sb–In–Sb**	56.3
Pb–In–Pb	60.1	**Bi–In–Bi**	58.3
Si–Tl–Si	50.2	**P–Tl–P**	46.6
Ge–Tl–Ge	50.5	**As–Tl–As**	50.1
Sn–Tl–Sn	57.1	**Sb–Tl–Sb**	54.6
Pb–Tl–Pb	58.9	**Bi–Tl–Bi**	56.8

Abbildung 3.3 zeigt die berechneten Minimumstrukturen für die Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$. Wie hier deutlich wird, unterscheiden sich die Bindungslängen der homoatomaren Bindungen nicht von den literaturbekannten Werten bzw. von den Werten der oben bereits diskutierten Verbindungen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Spannung in den trigonalen Basisflächen der Clustertypen $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$ verglichen mit der generellen Ringspannung in den Molekülen keine signifikante Rolle spielt. Die Cluster hier weisen ein Element-Element-Verhältnis von 1:1 auf. Dadurch wird der Einfluss, den unterschiedlich große Atomradien haben, bedeutender.

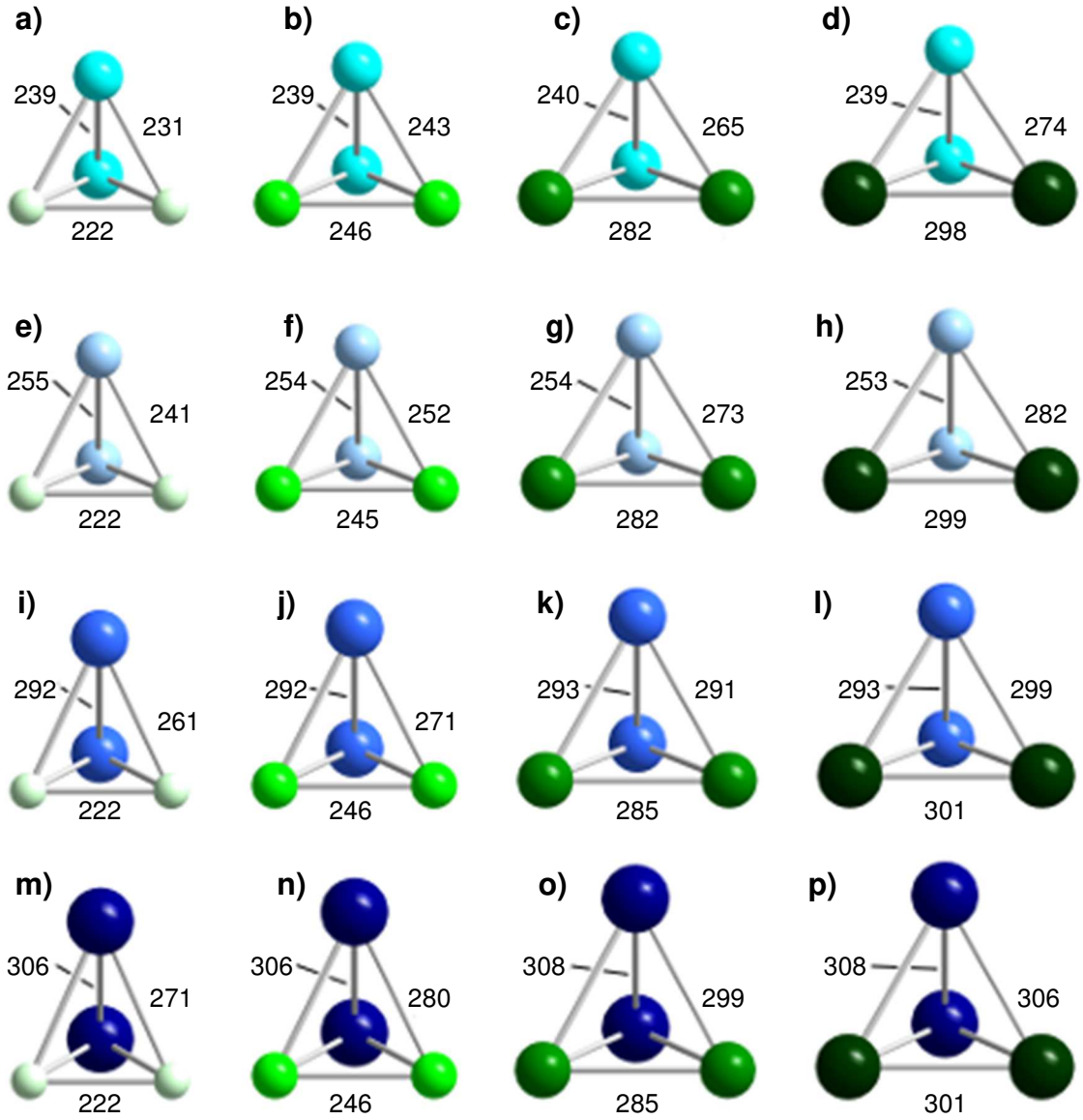


Abbildung 3.3: Berechnete Molekülstrukturen binärer *Zintl*-Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ in C_{2v}-Symmetrie mit allen möglichen Kombinationen von Atomen der Gruppen 14 und 15: a) $(Si_2P_2)^{2-}$, b) $(Si_2As_2)^{2-}$, c) $(Si_2Sb_2)^{2-}$, d) $(Si_2Bi_2)^{2-}$, e) $(Ge_2P_2)^{2-}$, f) $(Ge_2As_2)^{2-}$, g) $(Ge_2Sb_2)^{2-}$, h) $(Ge_2Bi_3)^{2-}$, i) $(Sn_2P_2)^{2-}$, j) $(Sn_2As_2)^{2-}$, k) $(Sn_2Sb_2)^{2-}$, l) $(Sn_2Bi_2)^{2-}$, m) $(Pb_2P_2)^{2-}$, n) $(Pb_2As_2)^{2-}$, o) $(Pb_2Sb_2)^{2-}$, p) $(Pb_2Bi_2)^{2-}$ (Si: türkis, Ge: hellblau, Sn: saphirblau, Pb: dunkelblau, P: mintgrün, As: hellgrün, Sb: grün, Bi: dunkelgrün). Bindungslängen sind in pm angegeben.

Zur besseren Einschätzung und Interpretation dieser Ergebnisse, wurden die quantenchemisch optimierten Molekülstrukturen mit den bereits literaturbekannten Anionen verglichen. Die experimentellen Daten ließen sich mit den verwendeten Methoden sehr gut reproduzieren, sodass die Verwendung des TPSS-Funktionals und der Basissätze vom Typ def2-TZVP für alle in Kapitel 3.1 vorgestellten Studien beibehalten wurde. Tabelle 3.2 zeigt einen Vergleich der experimentell erhaltenen und der berechneten Werte für die Bindungslängen. Viele der Anionen in den Kristallstrukturen der Verbindungen fehlgeordnet sind, sodass in einigen Fällen nur ein Bereich der experimentellen Werte gegeben ist.

Tabelle 3.2: Vergleich der berechneten Bindungslängen in binären Zintl-Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$ bzw. $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ (in molekularer C_{2v}- bzw. C_{3v}-Symmetrie) mit den experimentellen Werten.

	Calc. / pm	Exp. / pm	Literaturstelle
Sn1–Sn2	294	292.30(30)	[186,187]
Sn1–Sn3	294	299.90(30)	
Sn2–Sn3	294	303.10(30)	
Tl1–Sn1	308	306.30(20)	
Tl1–Sn2	308	308.00(20)	
Tl1–Sn3	308	309.10(20)	
Ga1–Bi1	274	keine experimentellen Daten angegeben	[188]
Ga1–Bi2	274		
Ga1–Bi3	274		
Bi1–Bi2	295		
Bi1–Bi3	295		
Bi2–Bi3	295		
Bi1–Bi2	300		[177]
Bi1–Bi3	300		
Bi2–Bi3	300	298.90(30)–	
In1–Bi1	308	303.50(20)	
In1–Bi2	308		
In1–Bi3	308		
Bi1–Bi2	300		[177]
Bi1–Bi3	300		
Bi2–Bi3	300	304.59(8)–	
Tl1–Bi1	315	307.72(6)	
Tl1–Bi2	315		
Tl1–Bi3	315		
P1–P2	223		[36]
Ge1–P1	241		
Ge1–P2	241	238.70(20)–	
Ge1–P1	241	263.50(20)	
Ge2–P2	241		
Ge1–Ge2	255		

Tabelle 3.2: Fortsetzung

As1–As2	245		[127]
Ge1–As1	252		
Ge1–As2	252	245.90(10)–	
Ge2–As1	252	257.20(10)	
Ge2–As2	252		
Ge1–Ge2	254		
Sb1–Sb2	285		[37]
Sn1–Sb1	291		
Sn1–Sb2	291	285.18(9)–	
Sn2–Sb1	291	288.39(6)	
Sn2–Sb2	291		
Sn1–Sn2	293		
Sn1–Sn2	293	287.00(8)	[189]
Sn1–Bi1	299	299.23(8)	(s. a. [190,191])
Sn1–Bi2	299	298.80(8)	
Sn2–Bi1	299	298.15(10)	
Sn2–Bi2	299	298.57(9)	
Bi1–Bi2	301	303.16(6)	
Sb1–Sb1	285	291.80(30)	[192]
Sb1–Pb1	299	293.10(30)	
Sb1–Pb2	299	292.40(20)	
Sb2–Pb1	299	297.40(50)	
Sb2–Pb2	299	296.30(50)	
Pb1-Pb2	308	300.60(40)	
Bi1–Bi2	301		[193]
Bi1–Pb1	306		
Bi1–Pb2	306	301.30(20)–	
Bi2–Pb1	306	304.80(20)	
Bi2–Pb2	306		
Pb1–Pb2	308		

Diese Ergebnisse halfen bereits, einige offene Fragen zu klären, die auf die oben erwähnten Fehlordnungen in den Kristallstrukturen zurückgehen und bisher nicht zweifelsfrei beantwortet werden konnten: So äußerten *Critchlow* und *Corbett* bereits die naheliegende Vermutung, dass die kürzeren Bindungen in dem von ihnen synthetisierten Anion $(Pb_2Sb_2)^{2-}$ die Sb–Sb- und die längeren Pb–Pb-Bindungen sein müssen.[192] Mithilfe quantenchemischer Berechnungen konnte dies nun bestätigt werden. Im Fall des Anions $(InBi_3)^{2-}$ konnten *Xu* und *Sevov* für die experimentell beobachteten Bindungslängen lediglich einen Bereich von 298.90(30) pm bis 303.50(20) pm angeben.[188] Mit den hier durchgeführten Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die deutlich längeren Bindungen von 308 pm den heteroatomaren In–Bi- und die kürzeren, 300 pm langen den Bi–Bi-Bindungen zugeordnet werden müssen. Die im Laufe der Geometrieoptimierungen beobachteten Verlängerungen der Bindungen sind typisch für die angewandten DFT-Methoden und liegen im erwarteten Bereich.

Im Falle von $(Ge_2P_2)^{2-}$ fällt auf, dass die experimentell erhaltenen Bindungslängen im Schnitt deutlich länger sind, als die quantenchemisch ermittelten. Dies ist insofern ungewöhnlich, als dass die DFT Bindungsstärken systematisch unterschätzt und Bindungslängen dadurch überschätzt. Ein Grund für diese Abweichung könnte die intrinsische Fehlordnung im Einkristall gewesen sein, wodurch die Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugungsexperimenten deutlich erschwert wurde.[36]

Um die Bindungsverhältnisse in den Anionen zu analysieren, wurden zunächst NPA und *Mulliken*-Analysen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die negativen Ladungen immer über alle vier Atome delokalisiert sind. Dies ist auch dann noch der Fall, wenn, wie beispielsweise bei $(TlP_3)^{5-}$ oder $(Pb_2P_2)^{2-}$, die Elektronegativitätsdifferenzen verhältnismäßig groß sind. Dennoch verläuft die Elektronendichteverteilung, wie zu erwarten, proportional zur Elektronegativität. So betragen die natürlichen Ladungen beispielsweise in $(InP_3)^{2-}$ für das In-Atom −0.32 und −0.56 für die P-Atome. Im Fall von $(InBi_3)^{2-}$ sind die Werte dagegen nahezu ausgeglichen und betragen −0.49 für das In-Atom bzw. −0.50 für die Bi-Atome.

Im nächsten Schritt erfolgte eine Betrachtung der kanonischen Molekülorbitale vom LUMO über das HOMO, bis hin zum HOMO−2 (Abbildungen 3.4 und 3.5). Neben der Aufklärung der Bindungsverhältnisse sollten so die wahrscheinlichsten Positionen für spätere Funktionalisierungen identifiziert werden.

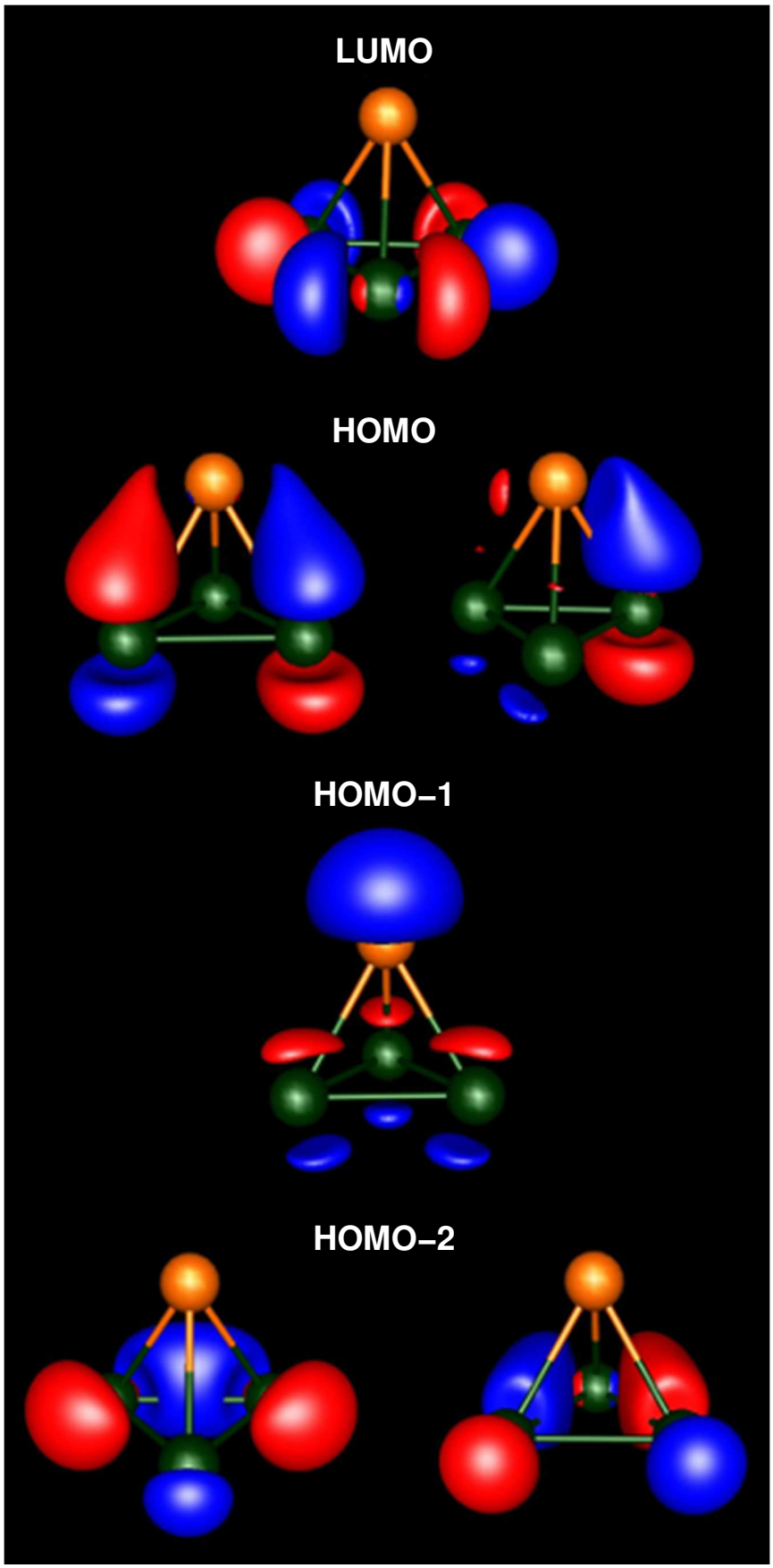


Abbildung 3.4: Darstellung der Grenzorbitale von $(InBi_3)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:3 (In: orange, Bi: dunkelgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.).

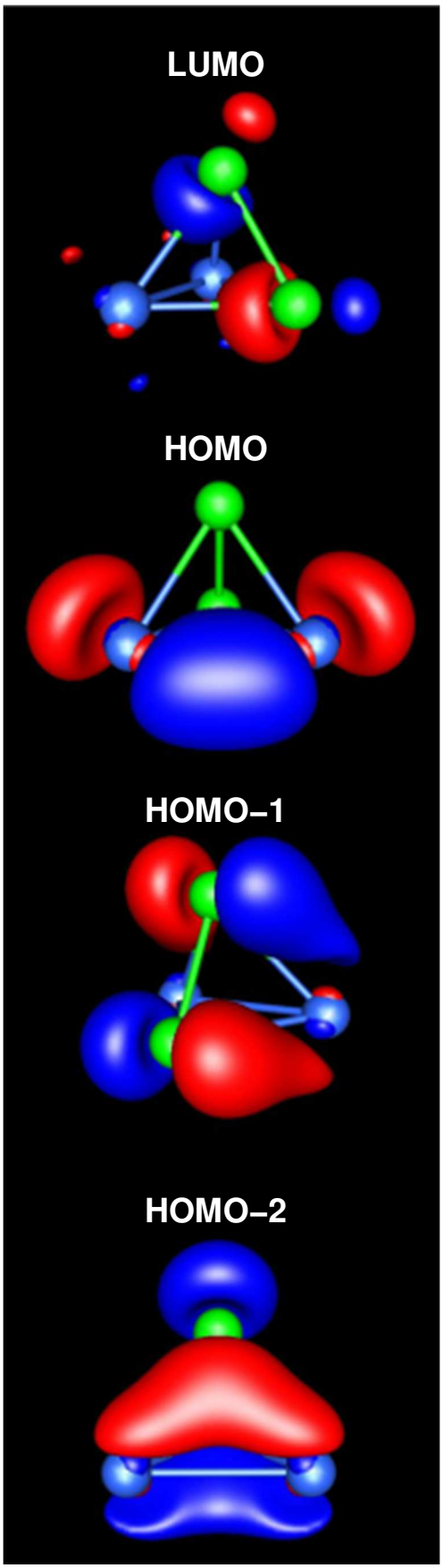


Abbildung 3.5: Darstellung der Grenzorbitale von $(Sn_2As_2)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:1 (Sn: saphirblau, As: hellgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.).

Aufgrund des ihnen gemeinsamen Element-Element-Verhältnisses von 1:3, sehen die MOs der Anionentypen $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$ qualitativ gleich aus und werden daher zusammen betrachtet. Die Hauptbeiträge kommen jeweils von den p-Atomorbitalen der beteiligten Atome. Das LUMO ist immer in der trigonalen Basis angeordnet. Dies gilt auch im Falle von $(GaSi_3)^{5-}$, obwohl hier Ga der elektronegativere Partner ist. Das HOMO ist zweifach entartet und ist entlang der heteroatomaren Bindungen lokalisiert. Das HOMO−1 ist hauptsächlich am Tr-Atom lokalisiert und ist von der Molekülspitze aus nach außen gerichtet. Das HOMO−2 ist wiederum zweifach entartet und ist für die bindenden Wechselwirkungen in der Basis verantwortlich. Bei einigen wenigen Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ wurden HOMO−1 und HOMO−2, sowie LUMO und LUMO+1 vertauscht. Auf mögliche Funktionalisierungsmuster (s. u.) hatte das allerdings keinen Einfluss.

Die entsprechenden MOs der Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ sind einfach entartet. Auch hier liefern die jeweiligen p-Atomorbitale die größten Beiträge. Das LUMO sitzt entlang der Pn–Pn-Kante, während das HOMO die Tt–Tt-Bindung beschreibt. Das HOMO−1 verläuft entlang der heteroatomaren Bindungen. Gleiches gilt für das HOMO−2. Allerdings sitzt die höchste Elektronendichte hier entlang der Clusterflächen und nicht entlang der Kanten.

Um das Verständnis der Bindungsverhältnisse weiter zu vertiefen und die Ergebnisse der Populationsanalysen zu verifizieren, wurden außerdem lokalisierte Molekülorbitale (LMOs) nach der Methode von *Boys* berechnet. Diese sind in den Abbildungen 3.6 und 3.7 dargestellt. Die Polarisierung der heteroatomaren Bindungen ist hier anhand der In–P-Bindung in $(InP_3)^{2-}$ dargestellt.

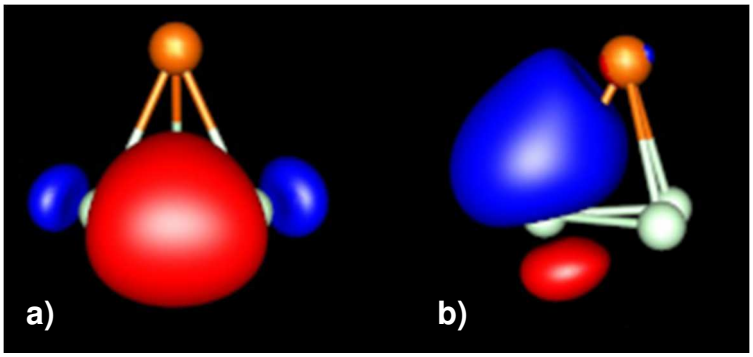


Abbildung 3.6: LMOs a) der P–P-Bindung und b) der In–P-Bindung in $(InP_3)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:3 (In: orange, P: mintgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.).

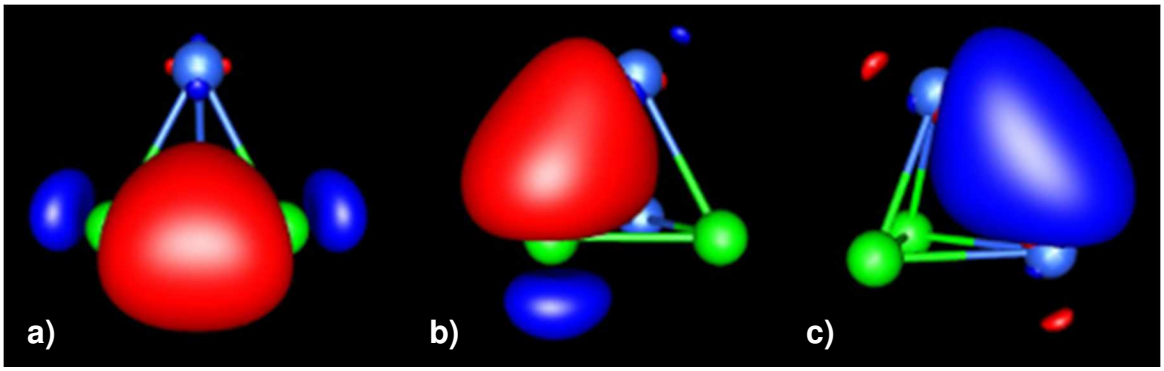


Abbildung 3.7: Lokalisierte MOs a) der As–As-Bindung, b) der Sn–As-Bindung und c) der Sn–Sn-Bindung in $(Sn_2As_2)^{2-}$ als Beispiel für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:1 (Sn: saphirblau, As: hellgrün; Isofläche: ±0.05 a. u.).

Insgesamt handelt es sich bei den Bindungen also, wie vorherige Studien bereits vermuten ließen,[194] um reguläre Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen (*2-center-2-electron bonds*, 2c2e). Paboon-Analysen zeigten zusätzlich noch schwache Drei- und Vier-Zentren-SEN (3cSEN und 4cSEN), die für die schwereren Homologen weniger signifikant wurden. Für $(InP_3)^{2-}$ fand man zum Beispiel Werte für die 3cSEN in der Basis von 0.25, in $(InBi_3)^{2-}$ nur noch von 0.15. Diese Mehrzentrenwechselwirkungen tragen zusätzlich zur Stabilisierung der Anionen bei.

Das Auffinden von Minimumstrukturen für alle 48 möglichen Elementkombinationen, die Resultate der Populationsanalysen und die Betrachtung der entsprechenden MOs und LMOs lieferten keine Anhaltspunkte, die gegen die Existenz der einen oder der anderen Verbindung sprächen. Es stellt sich also die Frage, warum bisher erst knapp über einem Fünftel der denkbaren Cluster synthetisiert werden konnten. Auffällig ist, dass das Verhältnis der Kovalenzradien Q_{KovR} in den meisten der in Tabelle 3.2 aufgelisteten Clustern nahe 1 ist. Wie in der Einleitung anhand des Polyanions $(Ge_4Bi_{14})^{4-}$ beschrieben, kommt es – anstatt zur Bildung möglichst vieler entropisch begünstigter heteroatomarer Bindungen – zu einer Separation der Atomsorten, wenn sich die Kovalenzradien der beteiligten Atome zu sehr unterscheiden.[39] Wenn der Atomradius also der ausschlaggebende Punkt für die Existenz oder Nichtexistenz binärer, pseudotetraedrischer *Zintl*-Anionen ist, lohnt sich ein Vergleich der Kovalenzradien im Anion. $(TlBi_3)^{2-}$ hat beispielsweise ein Verhältnis Q_{KovR}(Tl:Bi) von 0.98, $(GaBi_3)^{2-}$ weist ein Verhältnis Q_{KovR}(Ga:Bi) von 0.82 auf. Dies müsste sich auch auf die Bindungsstärke auswirken. Mittels Paboon wurden daher die entsprechenden SEN der heteroatomaren Bindungen berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die jeweiligen homoatomaren Pn–Pn-Bindungen auf den Wert 1 normiert und die heteroatomaren Bindungen entsprechend skaliert. Außerdem zeigt Tabelle 3.4 die SEN für die Cluster aus Atomen der Gruppen 14 und 15. Hier wurden die SEN der Tt–Tt-Bindungen auf 1 normiert.

Tabelle 3.3: Berechnete SEN der heteroatomaren Bindungen in den Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$, normiert auf SEN(Tt–Tt) = 1.00, sowie von $(TrPn_3)^{2-}$ und $(Tt_2Pn_2)^{2-}$, normiert auf SEN(Pn–Pn) = 1.00.

$(TrTt_3)^{5-}$		$(TrPn_3)^{2-}$		$(Tt_2Pn_2)^{2-}$	
	SEN		**SEN**		**SEN**
Al–Si	0.96	**Al–P**	0.96	**Si–P**	0.94
Al–Ge	0.80	**Al–As**	1.05	**Si–As**	0.89
Al–Sn	1.19	**Al–Sb**	1.06	**Si–Sb**	0.76
Al–Pb	1.24	**Al–Bi**	1.09	**Si–Bi**	0.70
Ga–Si	0.96	**Ga–P**	0.85	**Ge–P**	0.92
Ga–Ge	0.79	**Ga–As**	0.92	**Ge–As**	0.89
Ga–Sn	1.21	**Ga–Sb**	1.02	**Ge–Sb**	0.77
Ga–Pb	1.31	**Ga–Bi**	1.07	**Ge–Bi**	0.72
In–Si	0.83	**In–P**	0.81	**Sn–P**	0.97
In–Ge	0.77	**In–As**	0.90	**Sn–As**	0.98
In–Sn	0.90	**In–Sb**	0.79	**Sn–Sb**	0.92
In–Pb	0.79	**In–Bi**	0.81	**Sn–Bi**	0.88
Tl–Si	0.61	**Tl–P**	0.65	**Pb–P**	0.98
Tl–Ge	0.76	**Tl–As**	0.73	**Pb–As**	1.00
Tl–Sn	0.94	**Tl–Sb**	0.77	**Pb–Sb**	0.97
Tl–Pb	0.90	**Tl–Bi**	0.83	**Pb–Bi**	0.93

Aus diesen Werten lassen sich für die Anionen mit einem Element-Element-Verhältnis von 1:3 zwei Trends ablesen: Erstens werden die SEN der heteroatomaren Bindungen im Vergleich zu den homoatomaren, wie zu erwarten, kleiner, je schwerer das Triel-Atom wird. Zweitens hat, entgegen der oben formulierten Überlegungen, gerade nicht zum Beispiel die Tl–Bi-Bindung (0.83) die größere SEN, sondern die Ga–Bi-Bindung (1.07). Demnach ist letztere, trotz ungünstigerem Verhältnis der Kovalenzradien, relativ zur Bi–Bi-Bindung dennoch eine stärkere Bindung. Da hier als Vergleichswert immer normierte Bindungen herangezogen wurde, sind die SEN, die ja keine Absolutwerte sondern Relativwerte angeben, an dieser Stelle signifikant. Die kleinen SEN für die Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ lassen sich über die d-Block-Kontraktion und der dadurch verhältnismäßig starken homoatomaren Ge–Ge-Bindung erklären.

Der scheinbare Widerspruch, dass die Ga–Bi-Bindung stärker als dir Tl–Bi-Bindung ist, lässt sich aufklären, indem man sich die binären Cluster als winzigen Ausschnitt aus einer dichtesten Kugelpackung vorstellt. Die Tt- bzw. Pn-Atome seien hierbei Schicht A. Zwischen

diesen drei Atomen befindet sich eine Lücke, in der die Tr-Atome, als einzelne Atome einer darüber liegenden Schicht B, liegen. Größere Atome in Schicht A erzeugen eine größere Lücke. Das heißt, dass kleine Atome eher zwischen große Atome passen und sich so besser dem Zentrum der trigonalen Basis annähern können. Diese größere Annäherung führt zu einer größeren Überlappung der beteiligten Orbitale und somit zu einer stärkeren Bindung. Auf diese Weise lässt sich auch eine Aussage zu solchen Fällen treffen, in denen das Größenverhältnis umgekehrt ist. $(TlP_3)^{2-}$ hat beispielsweise ein Verhältnis der Kovalenzradien Q_{KovR}(Tl:P) von 1.36. Das bedeutet, dass die Lücke zwischen den P-Atomen relativ klein ist und das Tl-Atom schlecht hinein passt. Daraus resultiert ein extremer Winkel am Tl-Atom (s. o.). Entsprechend ist auch die SEN der Tl–P-Bindung wesentlich kleiner (0.65) in Bezug auf P–P als es die SEN der Tl–Bi-Bindung (0.83) bezogen auf Bi–Bi ist.

Diesen Überlegungen entsprechend, sollten Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ bzw. $(TrPn_3)^{2-}$ mit einem Verhältnis der Kovalenzradien nahe 1 oder darunter experimentell zugänglich sein, was bisher für Anionen mit einem Radienverhältnis von 0.82 bis 1.04 zutraf. Tabelle 3.5 listet alle Kovalenzradienverhältnisse der hier besprochenen Anionen auf. Die literaturbekannten Anionen sind kursiv gedruckt und dunkel schattiert hervorgehoben. Theoretisch synthetisierbare Anionen, deren Radienquotienten sich innerhalb des genannten Bereichs finden, sind in der Tabelle durch helle Schattierung angezeigt. Dies zeigt deutlich, dass die oben gemachte Annahme gut mit den bisherigen experimentellen Befunden übereinstimmt.

Tabelle 3.4: Verhältnis der Kovalenzradien Q_{KovR} in den drei Cluster-Typen $(TrTt_3)^{5-}$, $(TrPn_3)^{2-}$ und $(Tt_2Pn_2)^{2-}$.

$(TrTt_3)^{5-}$		$(TrPn_3)^{2-}$		$(Tt_2Pn_2)^{2-}$	
	Q_{KovR}		Q_{KovR}		Q_{KovR}
$(AlSi_3)^{5-}$	1.09	$(AlP_3)^{2-}$	1.13	$(Si_2P_2)^{2-}$	1.04
$(AlGe_3)^{5-}$	1.01	$(AlAs_3)^{2-}$	1.02	$(Si_2As_2)^{2-}$	0.93
$(AlSn_3)^{5-}$	0.87	$(AlSb_3)^{2-}$	0.87	$(Si_2Sb_2)^{2-}$	0.80
$(AlPb_3)^{5-}$	0.83	$(AlBi_3)^{2-}$	0.82	$(Si_2Bi_2)^{2-}$	0.75
$(GaSi_3)^{5-}$	1.10	$(GaP_3)^{2-}$	1.14	*$(Ge_2P_2)^{2-}$*	*1.12*
$(GaGe_3)^{5-}$	1.02	$(GaAs_3)^{2-}$	1.03	*$(Ge_2As_2)^{2-}$*	*1.01*
$(GaSn_3)^{5-}$	0.88	$(GaSb_3)^{2-}$	0.88	$(Ge_2Sb_2)^{2-}$	0.86
$(GaPb_3)^{5-}$	0.84	*$(GaBi_3)^{2-}$*	*0.82*	$(Ge_2Bi_2)^{2-}$	0.81
$(InSi_3)^{5-}$	1.28	$(InP_3)^{2-}$	1.33	$(Sn_2P_2)^{2-}$	1.30
$(InGe_3)^{5-}$	1.18	$(InAs_3)^{2-}$	1.19	$(Sn_2As_2)^{2-}$	1.17
$(InSn_3)^{5-}$	1.02	$(InSb_3)^{2-}$	1.02	*$(Sn_2Sb_2)^{2-}$*	*1.00*

Tabelle 3.4: Fortsetzung

$(InPb_3)^{5-}$	0.97	***$(InBi_3)^{2-}$***	*0.96*	***$(Sn_2Bi_2)^{2-}$***	*0.94*
$(TlSi_3)^{5-}$	1.31	**$(TlP_3)^{2-}$**	1.36	**$(Pb_2P_2)^{2-}$**	1.36
$(TlGe_3)^{5-}$	1.21	**$(TlAs_3)^{2-}$**	1.22	**$(Pb_2As_2)^{2-}$**	1.23
$(TlSn_3)^{5-}$	*1.04*	**$(TlSb_3)^{2-}$**	1.04	***$(Pb_2Sb_2)^{2-}$***	*1.05*
$(TlPb_3)^{5-}$	0.99	***$(TlBi_3)^{2-}$***	*0.98*	***$(Pb_2Bi_2)^{2-}$***	*0.99*

Aufgrund des Element-Element-Verhältnisses von 1:1 gelten die zuletzt diskutierten Punkte nicht für die Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$. Hier gibt es keine zu füllende Lücke. Stattdessen werden hier formal zwei homoatomare Hanteln vereint, sodass es überwiegend auf die Differenz der Kovalenzradien der beiden Bindungspartner ankommt. Eine Abweichung des Radienquotienten vom Idealwert 1 fällt hier deshalb deutlich schwerer ins Gewicht. Dies wird deutlich, wenn man bedenkt, dass zum Beispiel das Anion $(GaBi_3)^{2-}$ mit einem Verhältnis der Kovalenzradien Q_{KovR}(Ga:Bi) von 0.82 synthetisiert werden konnte. Auf der anderen Seite ist $(Ge_2Bi_2)^{2-}$ mit einem annähernd gleichen Wert für Q_{KovR} nachweislich nicht darstellbar. Bisher ließen sich Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ mit einem Radienverhältnis zwischen 0.94 und 1.12 darstellen. Diesem Trend folgend, sollten zumindest noch $(Si_2P_2)^{2-}$ und $(Si_2As_2)^{2-}$ synthetisierbar sein.

Dies erklärt aber noch nicht, warum beispielsweise $(GaBi_3)^{2-}$, trotz anscheinend stärkerer heteroatomarer Bindung, relativ leicht in Ga^0 und diverse Bi_n^{q-}-Polyanionen disproportioniert,[195] andere Cluster dagegen in Lösung stabil sind. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass die beiden oben diskutierten Faktoren zusammenspielen: Die Bildung einer heteroatomaren Bindung wird begünstigt, wenn das einzelne Tr-Atom kleiner ist, als die drei Tt- oder Pn-Atome und somit gut in die Lücke zwischen ihnen passt. Wird das Verhältnis der Kovalenzradien allerdings zu klein, bleibt die Clusterbildung vermutlich entweder aus, oder es kommt recht schnell wieder zum Zerfall der Verbindung. Bei einem Verhältnis der Kovalenzradien von größer als 1, wird die heteroatomare Bindung ebenfalls destabilisiert.

Auch die Tatsache, dass sich manche Anionen problemlos als Salze kristallisieren lassen, während andere nur in Lösung nachweisbar sind, bedarf zusätzlicher Argumente. Hinsichtlich einer Kristallisation muss zudem die Ladungsverteilung und Größe des Anions gegenber den eingesetzten Kationen $[K(crypt\text{-}222)]^+$, $[K([18]Krone\text{-}6)]^+$, NR_4^+ oder PR_4^+ berücksichtigt werden, was maßgeblich die Ausbildung einer sinnvollen Kristallstruktur und die Gitterenergie des Salzes bestimmt.

Wie weiter oben bereits erwähnt, sind die negativen Ladungen immer über alle vier Atome im Cluster verteilt. Dies ließ die Vermutung zu, dass auch die Art der Ladungsverteilung eine Rolle spielt. Demnach müssten Cluster aus Atomen mit geringer Elektronegativitätsdifferenz und gleichmäßiger Ladungsverteilung stabiler sein. Bei der Betrachtung der einzelnen Partialladung ließ sich allerdings kein Muster in Bezug auf bereits existierende Cluster erkennen, sodass diese Hypothese wieder verworfen wurde. Es bleibt also dabei, dass das Zusammenspiel der jeweiligen Kovalenzradien ausschlaggebend dafür zu sein scheint, ob ein binärer, pseudotetraedrischer *Zintl*-Cluster prinzipiell existieren kann oder nicht.

Substituierte Anionen

Die teilweise hohen Ladungen der hier besprochenen Anionen erschweren ein Arbeiten in gängigen organischen Lösungsmitteln erheblich. Ein weiteres Ziel dieser quanten-chemischen Studien war es deshalb, Berechnungen mit zweifach protonierten bzw. silylierten Molekülen durchzuführen, bei denen die Ladung entsprechen verringert ist. Um die energetisch günstigsten Substitutionsmuster zu finden, wurden die protonierten bzw. silylierten Positionen permutiert (vgl. Tabelle 4.1). Durch die annähernd kugelartige Oberfläche der Anionen und der daraus resultierenden großen Bewegungsfreiheit der Substituenten, konvergierten die Molekülgeometrien häufig in lokalen Minima auf der Potenzialhyperfläche. Letztendlich fanden sich aber für alle Anionen immer wiederkehrende Muster.

Die Ergebnisse der Protonierungen sahen bei allen drei Anionen-Typen ähnlich aus: Wie nach der Untersuchung der entsprechenden MOs (vgl. Abbildungen 3.4 und 3.5) erwartet worden war, überkappten die beiden Protonen in sämtlichen Fällen je eine Bindung. Bei den Anionen vom Typ $(TrTt_3)^{5-}$ und $(TrPn_3)^{2-}$ wurden unter Beteiligung der beiden entarteten HOMOs zwei heteroatomare Clusterbindungen überbrückt, was in C_s-Symmetrie resultierte.

Bei Anionen vom Typ $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ wurden die Tt–Tt- und eine heteroatomare Bindung überbrückt. Hieran waren also das HOMO und das HOMO−1 beteiligt. Die überbrückten Bindungen wurden stark aufgeweitet (vgl. Tabelle 3.6). Diese Ergebnisse entsprechen den bisher dazu veröffentlichten Studien zu protonierten homoatomaren *Zintl*-Anionen.[85–87,196–199] Zur Überprüfung, welche Bindung zuerst überbrückt wird, wurden für diesen Typ auch Studien mit einfacher Protonierung durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass die Überbrückung der Tt–Tt-Bindung den größeren Energiegewinn gegenüber der Überbrückung der

heteroatomaren Bindung liefert. Die Protonierung der Tt–Tt-Bindung findet in Lösung also vermutlich zuerst statt.

Um die Bindungssituation in den protonierten Molekülen zu untersuchen, wurden Populationsanalysen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Überkappung der Protonen nicht nur eine Aufweitung der Bindungslänge nach sich zog, sondern zur Bildung von 3c2e-Bindungen führte. Diese Mehrzentrenwechselwirkungen werden wie erwartet stärker, je ähnlicher die Radienquotienten der Clusteratome sind. Dementsprechend sind die 3c2e-Bindungen in den Molekülen vom Typ ($TrPn_3H_2$) im Vergleich am schwächsten ausgeprägt. Wie man an den LMOs in den Abbildungen 3.8 und 3.9 sieht, ist der Beitrag der elektronegativeren Atomsorte erwartungsgemäß größer, als der der elektropositiveren. Die Bindungen sind also, je nach beteiligten Atomsorten, mehr oder weniger stark polarisiert. Der überwiegende Großteil der Elektronendichte dieser 3c2e-Bindungen ist um das H-Atom herum lokalisiert. Tabelle 3.6 zeigt die entsprechenden Werte exemplarisch für die in den Abbildungen 3.8 und 3.9 gezeigten Verbindungen ($InBi_3H_2$) und ($Sn_2As_2H_2$).

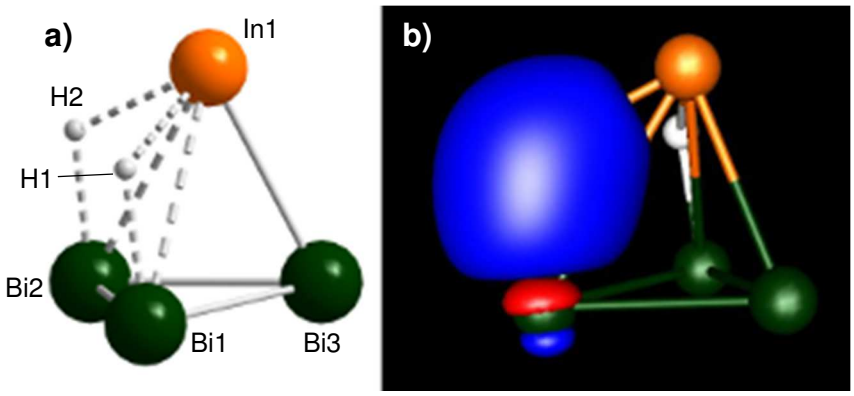


Abbildung 3.8: a) Berechnete Minimumstruktur des zweifach protonierten Clusters ($InBi_3H_2$) in molekularer C_s-Symmetrie, b) zeigt das LMO einer der beiden äquivalenten 3c2e-Bindung (In: orange, Bi: dunkelgrün, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.).

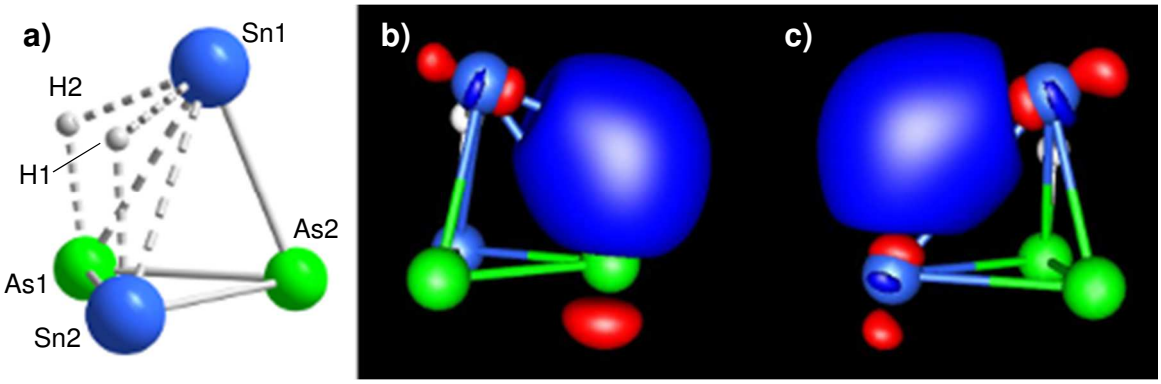


Abbildung 3.9: a) Berechnete Minimumstruktur des zweifach protonierten Clusters ($Sn_2As_2H_2$), b) und c) zeigen die LMOs der beiden 3c2e-Bindungen (Sn: saphirblau, As: hellgrün, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.).

Tabelle 3.5: Berechnete Bindungslängen, sowie SEN und 3cSEN der Bindungen in den Clustern ($InBi_3H_2$) und ($Sn_2As_2H_2$).

	($InBi_3H_2$)		
	Calc. / pm	**SEN**	**3cSEN**
In1–Bi1	343	0.19	–
In1–H1	216	0.41	–
Bi3–H1	193	0.87	–
In1–H1–Bi3	–	–	0.11
In1–Bi3	307	0.78	–
Bi1–Bi2	297	0.96	–
Bi1–Bi3	296	1.01	–
	($Sn_2As_2H_2$)		
Sn1–Sn2	318	0.74	–
Sn1–H1	195	0.85	–
Sn2–H1	198	0.80	–
Sn1–H1–Sn2	–	–	0.40
Sn1–As1	297	0.70	–
Sn1–H2	211	0.56	–
As1–H2	163	0.98	–
Sn1–H2–As1	–	–	0.33
Sn1–As2	263	1.23	–
Sn2–As1	272	1.03	–
Sn2–As2	271	1.08	–
As1–As2	246	1.14	–

NPA und *Mulliken*-Analysen zeigten ebenfalls Veränderungen in der Ladungsverteilung in den nunmehr neutralen Verbindungen: Die drei substituierten Atome in ($TrPn_3H_2$) und ($Tt_2Pn_2H_2$) sind partiell positiv, die beiden H-Atome und das nicht funktionalisierte Atom sind partiell negativ geladen. Die Verbindungen vom Typ $(TrTt_3H_2)^{3-}$ sind dreifach negativ geladen. Diese negative Ladung ist, wie bei den unsubstituierten Anionen auch, über alle Atome verteilt. Dennoch gilt der gleiche Trend, wie für ($TrPn_3H_2$). Die höchsten negativen Partialladungen sitzen an den nicht funktionalisierten Atomen und an den H-Atomen.

Bei den drei bisher bekannten protonierten *Zintl*-Clustern $[Zn\{(\eta^2\text{-}Ge)(\mu_2\text{-}H)\}Ph_2]^{3-}$,[85] $[P_4(\mu_2\text{-}H)]^+$ [87] und $[Si_4(\mu_2\text{-}H)]^{3-}$ [86] verbrückt das Proton eine der Tetraederkanten. Diese experimentellen Ergebnisse decken sich also mit den hier vorgestellten Studien. Zum besseren

Verständnis der Reaktivitäten wurden zusätzliche Untersuchungen für binäre zweifach protonierte *Zintl*-Anionen durchgeführt, bei denen die Protonen zwei der heteroatomaren Dreiecksflächen verbrücken. Die Geometrieoptimierungen wurden in der Punktgruppe C_s durchgeführt. Bei den hierbei erhaltenen Molekülstrukturen handelte es sich um Sattelpunkte auf der Potenzialhyperfläche. Auch dies passt zu den Ergebnissen von *Riedel* und Mitarbeitern.[87] Ein Vergleich der absoluten Energien zeigte, dass die Isomere, bei denen die Protonen die Kanten verbrücken, eindeutig favorisiert sind. In der Serie $\{InPn_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$ (mit Pn: P, As, Sb, Bi) betrugen die Energiedifferenzen zwischen beiden Arten von Isomeren beispielsweise 129 kJ·mol^{-1} für $\{InBi_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$, 141 kJ·mol^{-1} für $\{InSb_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$, 165 kJ·mol^{-1} für $\{InAs_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$ und 173 kJ·mol^{-1} für $\{InP_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$. Der Energieunterschied wird also größer, je verzerrter die zugrundeliegende pseudotetraedrische Struktur ist und damit je weiter das Proton vom Zentrum der dreieckigen Fläche entfernt ist. Das folgende Diagramm verdeutlicht dies.

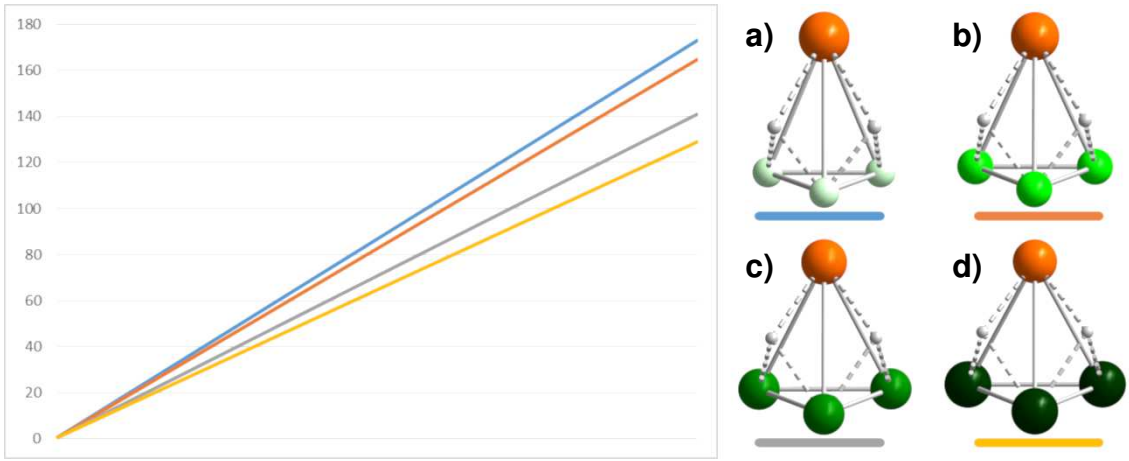


Abbildung 3.10: Vergleich der Energien der flächenverbrückten Moleküle a) $\{InP_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$, b) $\{InAs_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$, c) $\{InSb_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$ und d) $\{InBi_3(\mu_3\text{-}H)_2\}$ relativ zu den absoluten Energien der jeweiligen kantenverknüpften Moleküle (In: orange, P: mintgrün, As: hellgrün, Sb: grün, Bi: dunkelgrün, H: hellgrau).

Diese Trends gelten für alle drei der untersuchten Anionentypen. Für die Moleküle aus Atomen der Gruppen 14 und 15 ist die Destabilisierung der Flächenverknüpfung etwas weniger stark ausgeprägt, da es hier zu einer die Verbrückeng begünstigenden Beteiligung des HOMO−2 kommt (vgl. Abbildung 3.5).

Außer in diesem Abschnitt zu den relativen Energien verschiedener Isomere wurde auf die Kennzeichnung von Haptizität und Verbrückung aus Gründen der besseren Leserlichkeit verzichtet. Im weiteren Verlauf dieses Unterkapitels wird daher ebenso verfahren.

Das Bild wird deutlich komplexer, wenn TMS-Reste als funktionelle Gruppen eingeführt werden. In diesem Fall resultieren drei vorherrschende Substitutionsmuster und damit drei

unterschiedliche Strukturmotive. Die Anionen aus Atomen der Gruppen 13 und 14 folgen bei der Silylierung den gleichen Trends, wie bei der Protonierung. Auch hier findet man mit TMS-Gruppen überbrückte Bindungen. Aufgrund des viel größeren sterischen Anspruchs der $SiMe_3$-Gruppen, überrascht dieses Ergebnis. Tatsächlich ist die Tendenz zur Bildung von Mehrzentrenbindungen in diesem Anionentyp so stark ausgeprägt, dass die Überbrückung zweier heteroatomarer Bindungen, und damit eine Annäherung der $SiMe_3$-Reste dennoch bevorzugt zu sein scheint. Bei der Serie $\{TrSi_3(SiMe_3)_2\}^{3-}$ (mit Tr: Al, Ga, In, Tl) werden, wie bei der Protonierung, immer zwei der heteroatomaren Bindungen überbrückt. Auf diese Weise kommt es zur Ausbildung möglichst vieler Si–Si-Bindungen und damit zu einer zusätzlichen Stabilisierung (s. Abbildung 3.11). Bei allen anderen Anionen dieses Typs kommt es, aufgrund des sterischen Anspruchs der TMS-Gruppen, entweder zur Überbrückung einer hetero- und einer homoatomaren Bindung, oder es werden direkt zwei der homoatomaren Bindungen überbrückt. Ersteres geschieht unter Einbeziehung des HOMO und des HOMO−2, letzteres unter Einbeziehung beider entarteter HOMO−2.

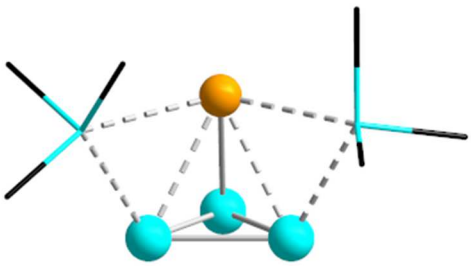


Abbildung 3.11: Berechnete Molekülstruktur von $\{GaSi_3(SiMe_3)_2\}^{3-}$ (Ga: hellorange, Si: türkis, C: schwarz, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Zur Überbrückung von Bindungen kommt es im Falle der Verbindungen vom Typ $\{TrPn_3(SiMe_3)_2\}$ nicht. Bereits die protonierten Analoga hatten die schwächsten Mehrzentren-wechselwirkungen gezeigt. Stattdessen beobachtet man hier, dass sich die TMS-Gruppen möglichst weit aus dem Weg gehen. Dabei ist eine Gruppe an das Tr-Atom gebunden und steht orthogonal zur trigonalen Basis nach oben. Die zweite Gruppe ist an ein Pn-Atom gebunden und steht parallel dazu in die entgegengesetzte Richtung. Die zwischen den beiden funktionalisierten Atomen liegende Bindung wird stark aufgeweitet und somit geschwächt. Abbildung 3.11 zeigt $\{InBi_3(SiMe_3)_2\}$ als typischen Vertreter dieses Verbindungstyps. Eine Ausnahme bilden $\{TlPn_3(SiMe_3)_2\}$ (mit Pn: P, As, Sb). Hier sitzen beide TMS-Gruppen an den Pn-Atomen. Der Grund hierfür ist, dass die Radienunterschiede von Tl und Si zu groß sind, weswegen die Bindungsbildung mit dem jeweiligen Pn-Atom energetisch favorisiert ist. Im Falle von $\{TlBi_3(SiMe_3)_2\}$ sind beide Atomsorten so groß, das eine Funktionalisierung keinen signifikanten Vorteil mehr bringt, sodass hier das übliche Muster beobachtet wird.

Ein typischer Vertreter für das im letzten Verbindungstyp vorherrschende Strukturmotiv ist $\{Sn_2As_2(SiMe_3)_2\}$. Hier verbrückt eine TMS-Gruppe die homoatomare Sn–Sn-Bindung. Das HOMO des unsubstituierten Pseudotetraeders trägt also hier vorwiegend zur Bindung bei. Die zweite funktionelle Gruppe ist an ein As-Atom gebunden und zeigt vom binären Gerüst weg. Bei den größten Vertretern dieser Art, $\{Pb_2Sb_2(SiMe_3)_2\}$ und $\{Pb_2Bi_2(SiMe_3)_2\}$, kommt es zusätzlich zur Überbrückung einer heteroatomaren Bindung unter Beteiligung des HOMO−1 des unfunktionalisierten Pseudotetraeders. Ähnlich, wie oben bereits beschrieben kommt es auch hier für die Reihe $\{Si_2Pn_2(SiMe_3)_2\}$ (mit Pn: P, As, Sb, Bi), abweichend vom sonst gültigen Trend, nicht zur Überbrückung einzelner Kanten, sondern zur Bildung möglichst vieler Si–Si-Bindungen.

Abbildung 3.12 zeigt jeweils einen Vertreter als typisches Beispiel der drei vorherrschenden Substitutionsmuster der Verbindungstypen $\{TrTt_3(SiMe_3)_2\}^{3-}$, $\{TrPn_3(SiMe_3)_2\}$ sowie $\{Tt_2Pn_2(SiMe_3)_2\}$.

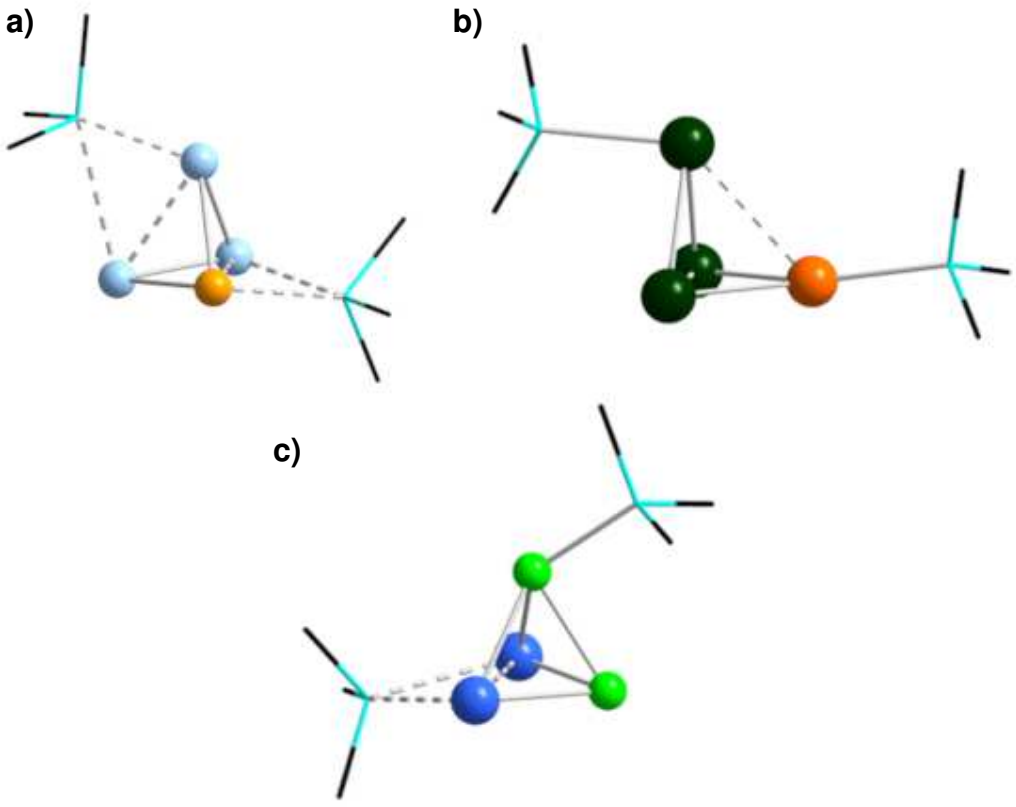


Abbildung 3.12: Berechnete Molekülstrukturen von a) $\{GaGe_3(SiMe_3)_2\}^{3-}$, b) $\{InBi_3(SiMe_3)_2\}$ und c) $\{Sn_2As_2(SiMe_3)_2\}$ als typische Vertreter des jeweiligen Cluster-Typs (Ga: hellorange, Si: türkis, In: orange, Ge: hellblau, Sn: saphirblau, As: hellgrün, Bi: dunkelgrün, C: schwarz, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

3.1.2 Butterflyartige Anionen als Chelatliganden

Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, lassen sich die kleinen, tetraedrischen Moleküle P_4 und As_4 durch Nukleophile aktivieren. Deren Donororbitale treten mit dem LUMO des jeweiligen pseudotetraedrischen Anions in Wechselwirkung, wodurch es zur Spaltung einer Pn–Pn-Bindung und daraus resultierend zur Bildung einer butterflyartigen Struktur kommt. *Scheer* und Mitarbeiter nutzten unter anderem $[Cp^{BIG}Fe(CO)_2]_2$ (mit Cp^{BIG}: Pentakis(4-*n*-butylphenyl)cyclopentadienyl), um weißen Phosphor und gelbes Arsen zu aktivieren.[200] In einer weiteren Studie fanden sie heraus, dass durch $[Cp'''Fe(CO)_2]_2$ (mit Cp‘‘‘: η^5-$C_5H_2tBu_3$) aktiviertes P_4 und As_4 als zweizähnige Chelatliganden für Lewis-Säuren, wie beispielsweise das Kation im Salz $[Cu(NCMe)_4][BF_4]$ dienen können.[201]

Inspiriert durch diese Arbeiten, sollte hier versucht werden, diese Konzepte auf die im vorigen Kapitel diskutierten binären Anionen aus Atomen der Gruppen 14 und 15 auszuweiten. Da das LUMO bei den Anionen $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ hauptsächlich auf der Pn–Pn-Kante lokalisiert ist (vgl. Abbildung 3.5), war die Hypothese, dass diese Bindung durch Anbindung zweier radikalischer (Pseudohalogen-)Substituenten reduktiv gespalten werden. Es sollte eine Anbindung in *exo*-Stellung und die Ausbildung eines Pn···Pn-Chelatliganden resultiert. Die Eigenschaften dieser Chelatliganden, zum Beispiel der Abstand („Biss“) der Pn-Atome oder die Partialladungen, sollten sich ferner über unterschiedliche Elementkombinationen steuern lassen. Es sollte untersucht werden, ob als Konsequenz bestimmter Kombinationen von Tt- und Pn-Atomen die Komplexierung ausgewählter Übergangmetall-Kationen besonders günstig wäre. Hierzu wurden entsprechende quantenchemische Berechnungen für die acht möglichen Tetrel-Phosphor- bzw. Tetrel-Arsen-Kombinationen mit einem Fp-Substituenten durchgeführt (mit Fp_2 = $[CpFe(CO)_2]_2$ und Cp = η^5-C_5H_5). Der kleinere Cp-Rest wurde gewählt, um den Rechenaufwand zu verringern. Die Eignung der pseudotetreadrischen Anionen als Chelatliganden wurde durch die Untersuchung der Komplexierung eines $[Cu(NCMe)]^+$-Kations ermittelt.

Bindet man im Input der Rechnung die radikalischen Fp-Reste an die Pn-Atome der intakten Pseudotetraederstruktur, kommt es also im Laufe der Geometrieoptimierung erwartungsgemäß zur Bindungsspaltung und zur Bildung eines Clusters mit butterflyartigem Schweratomgerüst. Bei den literaturbekannten Verbindungen sind die Substituenten um fast 90° gegen die zentrale P_4- bzw. As_4-Einheit und um fast 180° gegeneinander verdreht. Bei den im Rahmen dieser Studie gefundenen Minimumstrukturen stehen die Cp-Reste (trotz Fehlen jeglicher Symmetrierestriktionen) allerdings allesamt parallel und auf derselben Seite der

Butterfly-Einheit, gegenüber der sie um etwa 180° verdreht sind. Ein Grund für diese Abweichung vom literaturbekannten Strukturmotiv dürfte im verminderten sterischen Anspruch der hier verwendeten Fp-Reste liegen. Abbildung 3.13 zeigt beispielhaft die Minimumstruktur für das Anion $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$.

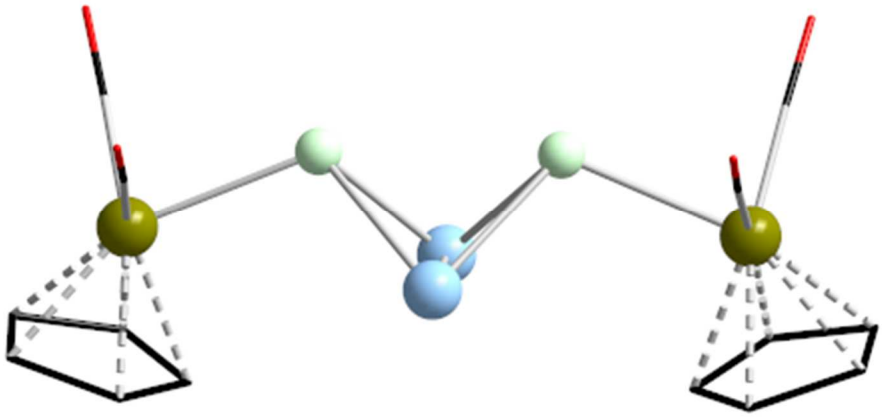


Abbildung 3.13: Berechnete Minimumstruktur des butterflyartigen Cluster-Anions $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ (Ge: hellblau, P: mintgrün, Fe: dunkelgelb, O: rot, C: schwarz, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Wie in Tabelle 3.6 angegeben, beträgt der Abstand zwischen den P-Atomen in der gezeigten Struktur 304 pm, ist also um mehr als 80 pm größer als im unsubstituierten Anion $(Ge_2P_2)^{2-}$. Durch den konkurrierenden Einfluss der Fp-Reste werden die Tt–Pn-Bindungen durchschnittlich etwas länger. Die Tt–Tt-Bindungen werden durch die verringerte Spannung hingegen etwas kürzer. Dieser Trend nimmt zu, je größer das Tt- und je kleiner im Verhältnis dazu das Pn-Atom ist. So ist zum Beispiel die Pb–Pb-Bindung mit 303 pm im Anion $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Pb_2P_2)]^{2-}$ um 3 pm kürzer als im unsubstituierten Cluster. Die Fe–Pn-Bindungen sind deutlich schwächer als die übrigen Clusterbindungen: die SEN der Fe–P-Bindungen betragen beispielsweise nur etwa ein Drittel der SEN der Ge–P-Bindungen. Diese Bindungslängen sind für ein gegebenes Pn-Atom praktisch unabhängig von der Wahl des Tt-Atoms. Die Fe–P-Bindungen sind im Bereich zwischen 245 pm und 248 pm und die Fe–As-Bindungen zwischen 257 pm und 260 pm zu finden.

Gemäß der oben aufgestellten Hypothese hängt die Eignung eines vieratomigen Anions als möglicher Chelatligand maßgeblich von der Kombination der beteiligten Atome ab. Neben den Pn···Pn-Abständen ist auch die an den Hauptgruppenelement-Atomen resultierende Elektronendichte entscheidend. Diese wurden mithilfe von NPA- und *Mulliken*-Ladungen abgeschätzt. Darüber hinaus wurden SEN berechnet, um etwaige Pn···Pn-Wechselwirkungen einordnen zu können, wodurch Aussagen möglich wurden, ob und inwieweit Rückbindungen zu der Lewis-Säure möglich sind. In Tabelle 3.7 sind alle Werte aufgelistet.

Tabelle 3.6: Atomabstände, zugehörige SEN und Partialladungen der Pn-Atome, sowie Diederwinkel in den Anionen $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Tt_2Pn_2)]^{2-}$ (mit Tt: Si, Ge, Sn, Pb und Pn: P, As).

	Si	**Ge**	**Sn**	**Pb**
P···P /pm	289	293	307	314
SEN (P)	0.19	0.18	0.15	0.14
NPA (P)	−0.56	−0.60	−0.73	−0.77
***Mulliken* (P)**	−0.41	−0.59	−0.68	−0.72
P–Tt–Tt–P / °	91.1	90.2	88.0	87.2
As···As /pm	304	307	319	324
SEN (As)	0.17	0.18	0.17	0.15
NPA (As)	−0.45	−0.48	−0.61	−0.64
***Mulliken* (As)**	−0.18	−0.34	−0.43	−0.48
As–Tt–Tt–As / °	90.4	89.4	87.0	86.1

Wie erwartet wird der Abstand zwischen den beiden Pn-Atomen größer, je größer die jeweiligen Tt-Atome sind. Der Diederwinkel inklusive der Tt–Tt-Bindung bleibt dagegen relativ konstant bei durchschnittlich etwa 90° für die Phosphor- und 88° für die schwereren Arsen-Homologe mit einem leichten Trend zu kleineren Winkeln für schwerere Tt-Atome. Die Restelektronendichte zwischen den Pn-Atomen konnte über die berechneten SEN untersucht werden. Auch sie nimmt erwartungsgemäß mit größerem Atomabstand leicht ab. Je kleiner die SEN ist, also je weniger Restelektronendichte zwischen den Pn-Atomen lokalisiert ist, desto leichter sollte eine Rückbindung an das Anion möglich sein. Die Partialladungen an den Pn-Atomen sind immer größer als die der Tt-Atome und nehmen mit steigender Elektronegativitätsdifferenz zu. Der relative Anstieg der Ladung von den leichteren zu den schwereren Tt-Atomen ist für beide hier besprochenen Cluster-Familien in etwa gleich stark.

Um diese Ergebnisse besser einordnen zu können, wurden auch die Verbindungen mit homoatomaren Clusterkernen, $[\{CpFe(CO)_2\}_2(P_4)]$ und $[\{CpFe(CO)_2\}_2(As_4)]$, auf die gleiche Weise untersucht. Der P···P-Abstand beträgt hier 277 pm, der As···As-Abstand 306 pm. Im Gegensatz zu den Komplexen mit binären Anionen, haben hier die beiden P- bzw. As-Atome im Butterfly-Rückgrat die größere negative Partialladung. Die Brückenkopfatome sind dagegen neutral bis schwach positiv polarisiert. Dies beweist die anfangs aufgestellte Hypothese, dass die Donor- und Akzeptoreigenschaften der Chelatliganden auf diese Art gesteuert werden können. Je nach Wahl der Elementkombination lassen sich also der Abstand zum Zentralatom und, über die Steuerung der Elektronendichte, die Weichheit bzw. die Härte der Pn-Atome, die an das Übergangsmetallatom koordinieren, einstellen. Gerade der letzte Punkt ist hier

wichtig. Durch die Kombination mit weniger elektronegativen Tetrelatomen, sollte sich die Weichheit der P- bzw. As-Atome erhöhen. Damit sollten diese Anionen schlechter an das $[Cu(NCMe)]^+$-Kation koordinieren, das eine mittelharte *Lewis*-Säure ist, als die Referenzcluster $[\{CpFe(CO)_2\}_2(P_4)]$ und $[\{CpFe(CO)_2\}_2(As_4)]$.

Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurden entsprechende Untersuchungen für die Anionen $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ und $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2As_2)]^{2-}$ durchgeführt. Diese beiden boten sich an, da die unsubstituierten Cluster $(Ge_2P_2)^{2-}$ und $(Ge_2As_2)^{2-}$ bereits bekannt und somit strukturelle Referenzdaten verfügbar sind. Zunächst wurden die Grenzorbitale der substituierten Anionen berechnet. Sie sind für beide Anionen qualitativ gleich, weswegen in Abbildung 3.14 nur die von $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ gezeigt werden. Ein Vergleich mit dem literaturbekannten P_4-Analogon zeigt eine Änderung der energetischen Reihenfolge der MOs: Das HOMO−1 in der Referenzverbindung entspricht dem HOMO−5 des hier besprochenen Komplexes..[201]

Das HOMO in dem hier diskutierten, hypothetischen Molekül ist nichtbindend bis schwach antibindend bzgl. der heteroatomaren Kontakte. Der Beitrag der Ge-Atome ist größer als der Beitrag der P-Atome, so dass das Molekül in der Chelat-Klammer nur ein schwacher σ-Donor für s-Orbitale oder orthogonal zur Pn···Pn-Achse ausgerichtete p-Orbitale (z. B. von Hauptgruppen-Metallatomen) wäre. Die Bindungsaktivität über das HOMO könnte hingegen auf der Rückseite des Chelatliganden stattfinden, der dann als janusartiger Ligand fungieren würde. Ähnliches gilt für das HOMO−4, wobei die Wechselwirkungen in der Butterfly-Einheit schwach bindend sind. HOMO−2 und HOMO−3 repräsentieren die freien Elektronenpaare an den Pn-Atomen und sind bezüglich der heteroatomaren Kontakte in der zentralen Germanium-Phosphor-Einheit schwach bindend. Diese MOs könnten mit passendend ausgerichteten p- oder d-Orbitalen eines zu koordinierenden Metallatoms oder Komplexfragmets wechselwirken. Wie *Scheer* und Mitarbeiter bereits in ihrer Studie feststellten, wäre auch hier das LUMO passend für eine σ-Rückbindung von s-artigen oder orthogonalen p-artigen Orbitalen des koordinierten Metallfragments zum Chelatliganden. Das LUMO weist einen bindenden Anteil zwischen den beiden Pn-Atomen auf und ist antibindend entlang P–Fe. Entsprechend würde eine zu starke Rückbindung die Bindung zu den Fp-Substituenten schwächen.

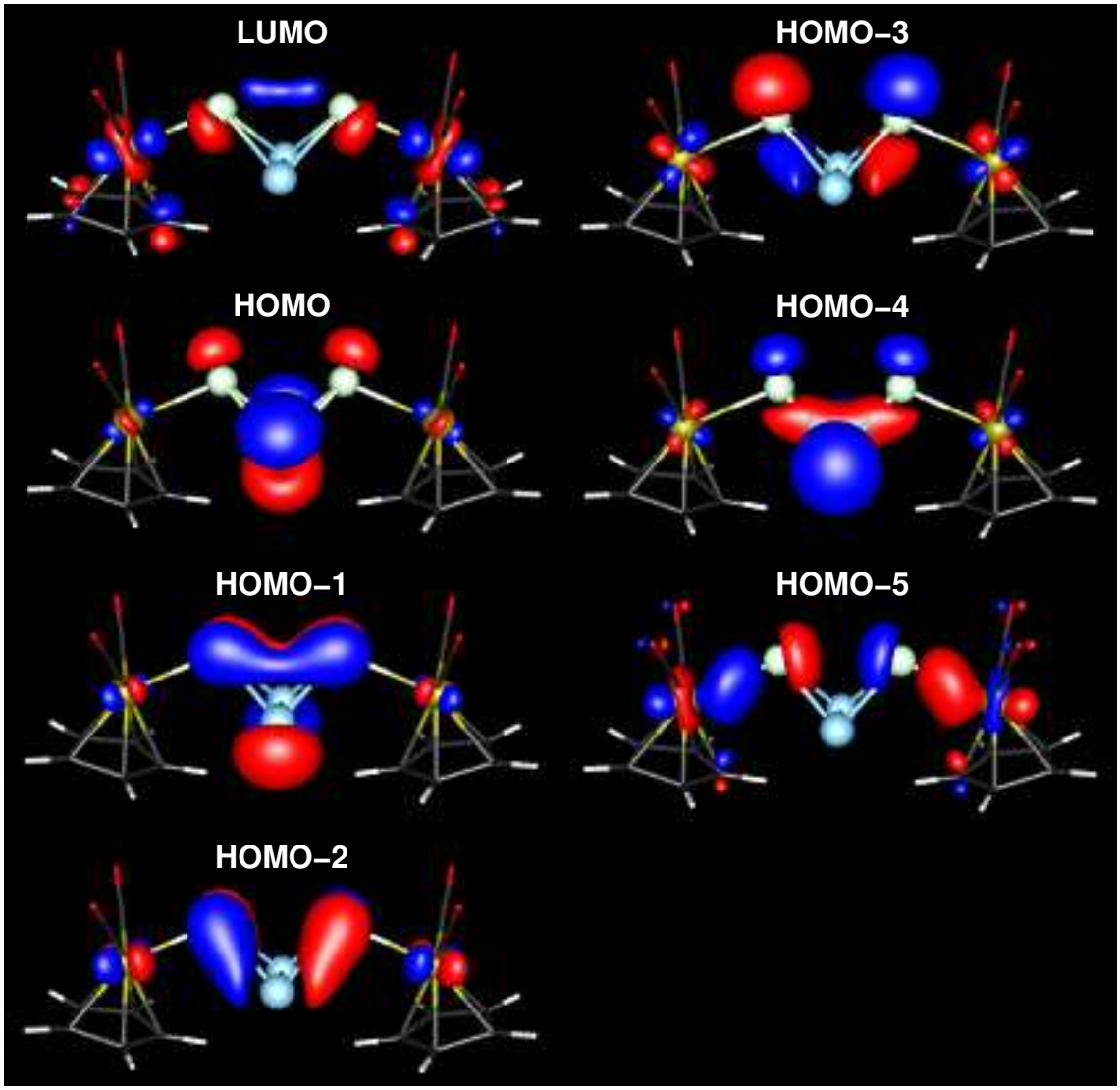


Abbildung 3.14: Kanonische MOs des butterflyartigen Cluster-Anions $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ (Ge: hellblau, P: mintgrün, Fe: dunkelgelb, O: rot, C: schwarz, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.).

Im nächsten Schritt wurde zunächst je ein kationisches $[Cu(NCMe)]^+$-Komplexfragment an die Cluster-Anionen $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2P_2)]^{2-}$ und $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Ge_2As_2)]^{2-}$ gebunden. Überraschenderweise konnten die literaturbekannten Ergebnisse nicht reproduziert werden. Dort steht die kationische Gruppe senkrecht und zentral über der Butterflystruktur. Abbildung 3.15 zeigt die gefundenen Strukturen der beiden Anionen $[Cu(NCMe)(Ge_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$ und $[Cu(NCMe)(Ge_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$.

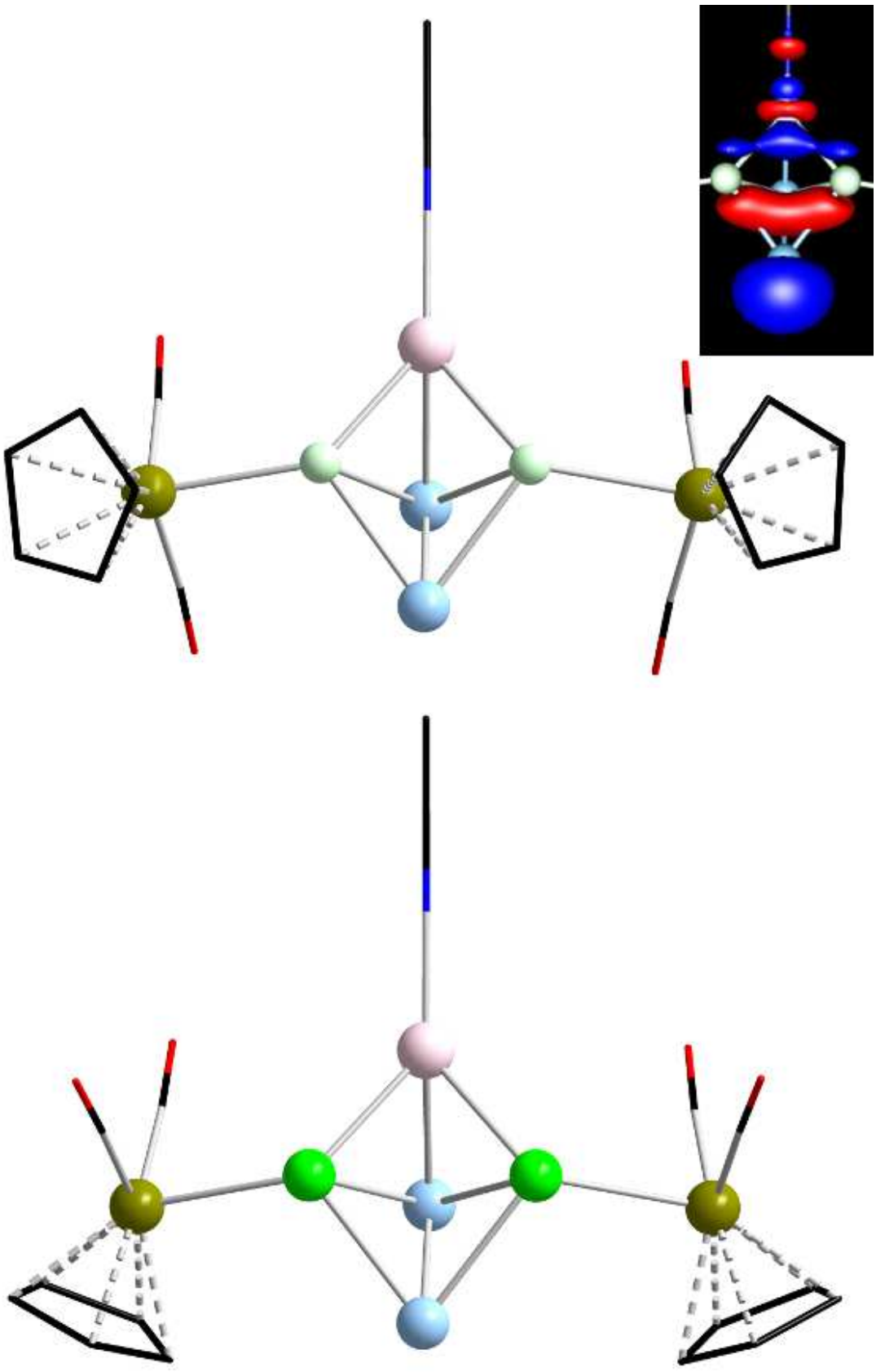


Abbildung 3.15: Berechnete Strukturen der Cu-Komplexe a) $[Cu(NCMe)(Ge_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$ und b) $[Cu(NCMe)(Ge_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$, sowie die Darstellung der Wechselwirkung mit dem Kation (Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün, Fe: dunkelgelb, Cu: hellrosa, O: rot, C: schwarz; Isofläche: ±0.05 a. u.).

Im Falle der hier berechneten Komplexe neigte sich die $[CuNCMe]^+$-Gruppe in Richtung eines der Ge-Atome, so dass ein nahezu planarer $CuPn_2Ge$-Vierring resultiert, der von einem weiteren Ge-Atom überkappt wird. Insgesamt bilden die drei Atomsorten eine quadratisch-pyramidalen Anordnung. Aufgrund der Koordination durch zwei Pn-Atome und den zusätzlichen Cu–Ge-Kontakt wird die Koordinationssphäre um das Cu-Atom zu der eines verzerrten Tetraeders aufgeweitet. In Abbildung 3.15 ist das für die Bindung des kationischen Fragments verantwortliche Molekülorbital (HOMO−4) gezeigt. Hierbei tritt das HOMO−4 des nichtkoordinierenden Chelatliganden mit dem d_{z^2}-Orbital des Kupferkations in Wechselwirkung. Darüber hinaus wurden keine Hinweise auf mögliche Rückbindungen vom Cu(I)-Komplexfragment zum Anion gefunden.

Anhand des in Abbildung 3.16 gezeigten LMOs wird außerdem ersichtlich, dass es sich hierbei um Mehrzentrenwechselwirkungen unter Einbeziehung der Cu- und P-Atome sowie eines der Ge-Atome handelt. Der größte Beitrag kommt hier erwartungsgemäß von den beiden P-Atomen, der geringste vom Cu-Atom.

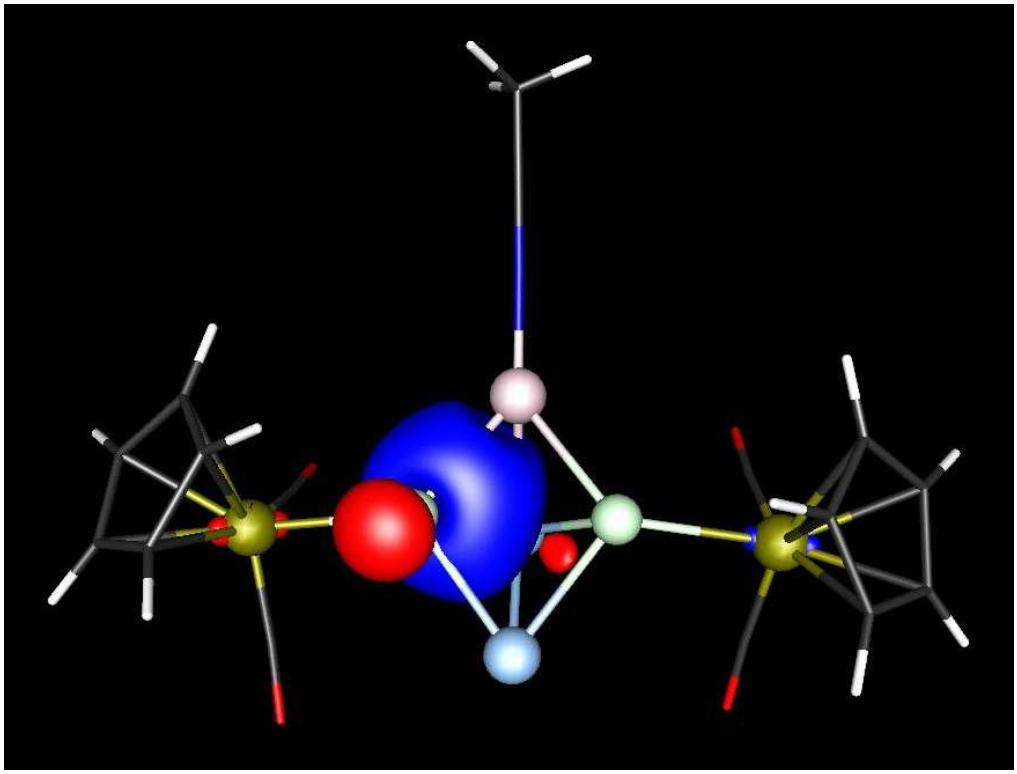


Abbildung 3.16: Darstellung ines der LMOs, das die Wechselwirkungen zwischen dem Anion und dem Kation im Komplex $[Cu(NCMe)(Ge_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$ zeigt (Ge: hellblau, P: mintgrün, Fe: dunkelgelb, Cu: hellrosa, O: rot, C: schwarz, H: hellgrau; Isofläche: ±0.05 a. u.).

Durch die Bindung des Cu-Atoms im kationischen Komplexfragment verändern sich die Bindungslängen im zugrundeliegenden Anionengerüst leicht. Die Bindungen des in die Cu–

Ge-Bindung involvierten Ge-Atoms zu den beiden P-Nachbarn werden um etwa 10 pm länger. Das gleiche gilt für die entsprechenden Ge–As-Bindungen. Die Ge–Ge-Bindung wird in beiden Fällen etwas kürzer. Die restlichen Bindungen bleiben ohne signifikante Veränderung. Die Cu–P-Bindungen liegen bei ungefähr 232 pm, die Cu–As-Bindungen bei durchschnittlich 246 pm. Die As–Fe-Bindungen werden nach der Koordination an die $[CuNCMe]^+$-Gruppe um 5 pm, die P–Fe-Bindungen um 8 pm kürzer. Dies spricht klar gegen mögliche Rückbindungen, da die Pn–Fe-Bindungen sonst länger werden müssten. Für beide hier untersuchten Komplexe kann ein leichter Trend zu kürzeren Bindungen bei Tt-Atomen mit größer werdender Ordnungszahl beobachtet werden.

Populationsanalysen wurden durchgeführt, um die Bindungssituationen zwischen den Tt- bzw. Pn-Atomen und dem Cu^+-Kation aufzuklären. Hierbei zeigte sich anhand der berechneten SEN, dass die Stärke der Cu–Ge- und die Cu–Pn-Bindungen im gleichen Bereich liegen, wie die Fe–Pn-Bindungen, wobei die Cu–Pn-Bindungen tendenziell am schwächsten ausgeprägt ist, was zum Bild eines *Lewis*-basischen Chelatliganden passt. Die SEN dieser beiden Bindungstypen liegen zwischen 20% und 30% der SEN einer normierten C–H-Bindung im Cp-Ring. Die SEN der C–H-Bindungen wurden als Referenz gewählt, da sie in den hier untersuchten Verbindungen die geringsten Schwankungen aufwiesen.

Um diese Ergebnisse inklusive des unerwarteten Abwinkelns des komplexierten Übergangsmetall-Komplexfragments eingehender zu untersuchen, wurden die gleichen Studien auch für die entsprechenden Si-, Sn- und Pb-Analoga durchgeführt: Für jedes dieser Anionen konnte eine stabile Minimumstruktur gefunden werden, wobei sich der $[Cu(NCMe)]^+$-Rest in jedem Fall in Richtung eines der Tt-Atome neigte, was zur Ausbildung der oben genannten Struktur unter Ausbildung eines neuen Cu–Tt-Kontakts führte.

Ein Vergleich der absoluten Energien zeigte, dass die hypothetischen Reaktionen der jeweiligen butterflyartigen Anionen mit einer $[CuNCMe]^+$-Gruppe stark exotherm sind. In diesen Fällen lagen die Reaktionsenthalpien zwischen $-334\ kJ \cdot mol^{-1}$ und $-358\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Tabelle 3.7: Berechnete Reaktionsenthalpien für die hypothetischen Reaktionen der butterflyartigen Anionen mit einer $[CuNCMe]^+$-Gruppe.

Komplex	**ΔE / kJ·mol^{-1}**
$[Cu(NCMe)(Si_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−342
$[Cu(NCMe)(Si_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−337
$[Cu(NCMe)(Ge_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−358
$[Cu(NCMe)(Ge_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−350

Tabelle 3.7: Fortsetzung

$[Cu(NCMe)(Sn_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−349
$[Cu(NCMe)(Sn_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−334
$[Cu(NCMe)(Pb_2P_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−351
$[Cu(NCMe)(Pb_2As_2\{CpFe(CO)_2\}_2)]^-$	−338

Für ein gegebenes Tt-Atom ist der Energiegewinn im Falle der Komplexe mit P-Atomen in der zentralen Butterfly-Einheit größer, als für Komplexe mit As-Atomen. Variiert man stattdessen die Tetrel-Atome, findet man den größten Energiegewinn für die Bildung der Komplexe mit Ge-Atomen. Diese Ergebnisse stützen die zuvor gemachte Aussage, dass P-Atome besser für die Bindung zum Cu^+-Kation geeignet sind als die weicheren As-Atome. Dieser Effekt wird durch die Kombination mit elektronegativeren Tt-Atomen verstärkt.

Zusätzlich konnte eine umfassende Analyse der SEN zeigen, dass die Cu–Tt-Bindungen mit abnehmender Ordnungszahl der Tt-Atome gegenüber den Cu–Pn Bindungen stärker werden, während bei die Cu–Pn-Bindungen mit zunehmender Ordnungszahl der Tt-Atome an Stärke gewinnen. Die entsprechenden Bindungslängen korrelieren mit den SEN. Gleiches gilt bei den Cu–Pn-Bindungen. Tabelle 3.8 gibt die auf die C–H-Bindungen normierten und entsprechend skalierten SEN der Cu–Tt-Bindungen und der Cu–Pn-Bindungen an.

Tabelle 3.8: Berechnete und normierte SEN der Tt–Cu-Bindungen und der Pn–Cu-Bindungen.

	Si	**Ge**	**Sn**	**Pb**
Cu–Tt	0.25	0.26	0.19	0.17
Cu–P	0.21	0.22	0.23	0.23
Cu–Tt	0.30	0.30	0.24	0.21
Cu–As	0.21	0.22	0.23	0.23

Anhand dieser Resultate wird also deutlich, dass im Fall der zugrundeliegenden Anionen nicht nur die Pn-Atome zur Bindung zur *Lewis*-Säure beitragen, sondern in entscheidendem Maße auch die jeweiligen Tt-Atome. Für die leichten Tt-Atome ist dieser Beitrag sogar größer, als der der Pn-Atome. Dadurch, dass die eingesetzten mit Fp substituierten Derivate der binären Anionen hier nicht nur als zweizähnige, sondern eben als dreizähnige Chelatliganden fungieren, entsteht um das ursprünglich d^{10}-konfigurierte Cu^+-Kation eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Anhand der SEN konnte des Weiteren gezeigt werden, dass die Verbindungen mit binärem anionischen Kern, wie durch die in Tabelle 3.8 gezeigten Ergebnisse erwartet, zumindest beim $[Cu(NCMe)]^+$-Kation etwas schlechtere Liganden sind,

als die P_4- bzw. As_4-Analoga. Die hier getesteten Fp-substituierten Derivate binärer Anionen könnten geeigneter sein für weiche Kationen mit der Neigung, tetraedrische Komplexe zu bilden. Mögliche, künftig noch zu untersuchende Kandidaten wären Komplexe der schwereren Münzmetall-Kationen Ag^+ und Au^+, sowie Hg^{2+}. Andere Kationen, die bisher vor allem mit sterisch anspruchsvollen Liganden in eine (verzerrt) tetraedrische Koordinationssphäre gebracht werden konnten, wären Rh^+ und Ir^+. Umgekehrt wäre eine Studie mit allen zuvor genannten Metallionen und sterisch anspruchsvollen Liganden interessant. Eine zusätzliche Erweiterung der hier durchgeführten Untersuchungen könnte in Richtung anderer Übergangsmetallkationen gehen, deren *Lewis*-Acidität und Rückbindungstendenz in einem anderen Bereich angesiedelt sind.

Zuletzt wurde noch der Versuch unternommen, die experimentellen Ergebnisse der Arbeitsgruppe *Scheer* quantenchemisch zu reproduzieren. Dies gelang nur in den Fällen, in denen die Fp-Substituenten entweder nach oben zeigen, oder wie im Experiment, um etwa 90° gegen die zentrale Butterfly-Einheit und etwa 180° gegeneinander verdreht sind. Mit Populationsanalysen konnten keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ligandatomen und dem $[Cu(NCMe)]^+$-Kation nachgewiesen werden. Daher kann nur ein sterischer Einfluss angeführt werden. Die Komplexe mit nicht abgewinkelter $[Cu(NCMe)]^+$-Einheit stellen lokale Minima auf der Potenzialhyperfläche dar. Ihre Gesamtenergien liegen zwischen 22 $kJ \cdot mol^{-1}$ und 82 $kJ \cdot mol^{-1}$ oberhalb der Gesamtenergien der hier vorgestellten Anionen. Der Energiegewinn ist für die Komplexe mit P-Atomen in der zentralen Butterfly-Einheit also insgesamt wieder größer, als für Komplexe mit weicheren As-Atomen.

3.1.3 $(SiP_6H_2)^{2-}$, $(GeP_6H_2)^{2-}$ und $(SiAs_6H_2)^{2-}$ – binäre, nortricyclanartige Anionen

Dr. Stefan Mitzinger beschäftigte sich während seiner Promotion mit der Synthese und der Derivatisierung binärer *Zintl*-Anionen, bestehend aus Atomen der Gruppen 14 und 15.[174] Es ging hierbei auch darum, ob die bekannten Strukturmotive homoatomarer Verbindungen durch Anwendung des ZKB-Konzepts auf heteroatomare Anionen übertragbar sind und wo hier die Grenzen liegen, zum Beispiel durch zu große Unterschiede der Atomradien (vgl. Kapitel 3.1.1). Im Zuge dessen wurden erstmals binäre, nortricyclanartige Verbindungen der leichten Elemente mit den Kombinationen Si und P, Ge und P, sowie Si und As beschrieben.[202] Hierfür wurden Festphasen der nominellen Zusammensetzungen K_2TtPn und $K_2Tt_2Pn_2$ mit einem Gemisch aus Ethan-1,2-diamin (en) und 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-

diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (crypt-222) extrahiert, wodurch die Anionen $(SiP_6H_2)^{2-}$ (**M1**), $(GeP_6H_2)^{2-}$ (**M2**) und $(SiAs_6H_2)^{2-}$ (**M3**) dargestellt werden konnten. Die Synthese dieser Cluster und der Einsatz von Nichtmetallen bedeuteten außerdem einen Übergang von heterometallischen hin zu heteroatomaren Anionen.

Aufgrund geringer Ausbeuten, starker Rotationsfehlordnungen in den Kristallen und schlechter Löslichkeiten, war die Charakterisierung der Produkte äußerst schwierig. Für die Anionen **M1** und **M2** ergaben energiedispersive Röntgenspektroskopie-Messungen (EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) ein Atomverhältnis von Si bzw. Ge zu P von 1:6. Ausgehend von den literaturbekannten nortricyclanartigen Anionen der Pentele, z. B. P_7^{3-}[203,204] oder As_7^{3-},[205] müsste hier gemäß ZKB-Konzept also eine Nettoladung von 4− vorliegen. Tatsächlich deuteten die kristallographischen Untersuchungen allerdings auf die Anwesenheit von lediglich zwei Gegenionen hin. Eine mögliche Erklärung lieferten die Ergebnisse der Elektronensprayionisation-Massenspektrometrie. Bei negativer Spannung, also ESI(−)-MS, wurden für **M2** Signale detektiert, die zu der Zusammensetzung $(GeP_6H_3)^-$ passten. Bei ESI(−)-Bedingungen werden Zintl-Ionen häufig protoniert, was dann gleichzeitig mit einer Reduzierung der Ladung einhergeht. Eine einfache Protonierung im Laufe der massenspektrometrischen Untersuchungen würde das scheinbare Fehlen zweier Gegenionen also erklären, wenn die $(SiP_6)^{4-}$ und $(GeP_6)^{4-}$ in der Kristallstruktur zweifach protoniert vorlägen. Die Strukturaufklärung von **M3** mittels Röntgenstrukturanalyse stellte sich ebenfalls als äußerst schwierig heraus. Allerdings ergaben EDX-Analysen auch hier ein Verhältnis von Si- zu As-Atomen von 1:6. Die Position des Tt-Atoms im jeweiligen Cluster konnte in keinem der drei Fälle experimentell bestimmt werden.

Mithilfe quantenchemischer Untersuchungen sollten die Fragen nach den Nettoladungen der drei Anionen, nach der Position des jeweiligen Tt-Atoms und nach dem Protonierungsmuster beantwortet werden. Um die Ladung und die Position der Tt-Atome in den Molekülen bestimmen zu können, wurden Geometrieoptimierungen für alle 18 möglichen Isomere der nicht protonierten Anionen $(SiP_6)^{2-}$, $(GeP_6)^{2-}$ und $(SiAs_6)^{2-}$ sowie $(SiP_6)^{4-}$, $(GeP_6)^{4-}$ und $(SiAs_6)^{4-}$ durchgeführt (im Folgenden sei die Spitze des Clusters Position A, die zweibindige Position sei Position B und die trigonale Basis Position C).

Hierbei zeigte sich, dass das Tt-Atom, unabhängig von der Ladung, stets an den dreibindigen Positionen A oder C sitzt (s. u.). Des Weiteren ergaben die Untersuchungen, dass eine Ladung der nicht protonierten Cluster von 2− zur Bildung einer zusätzlichen Bindung zwischen zwei der drei Atome in Position B führt. Trotz der ungenügenden kristallo-

graphischen Daten konnte dies anhand der experimentellen Befunde sicher ausgeschlossen werden. Als einzige Erklärung für die Anwesenheit von nur zwei Gegenionen blieb demzufolge nur eine Ladung von 2−, resultierend aus einer zweifachen Protonierung der Anionen.

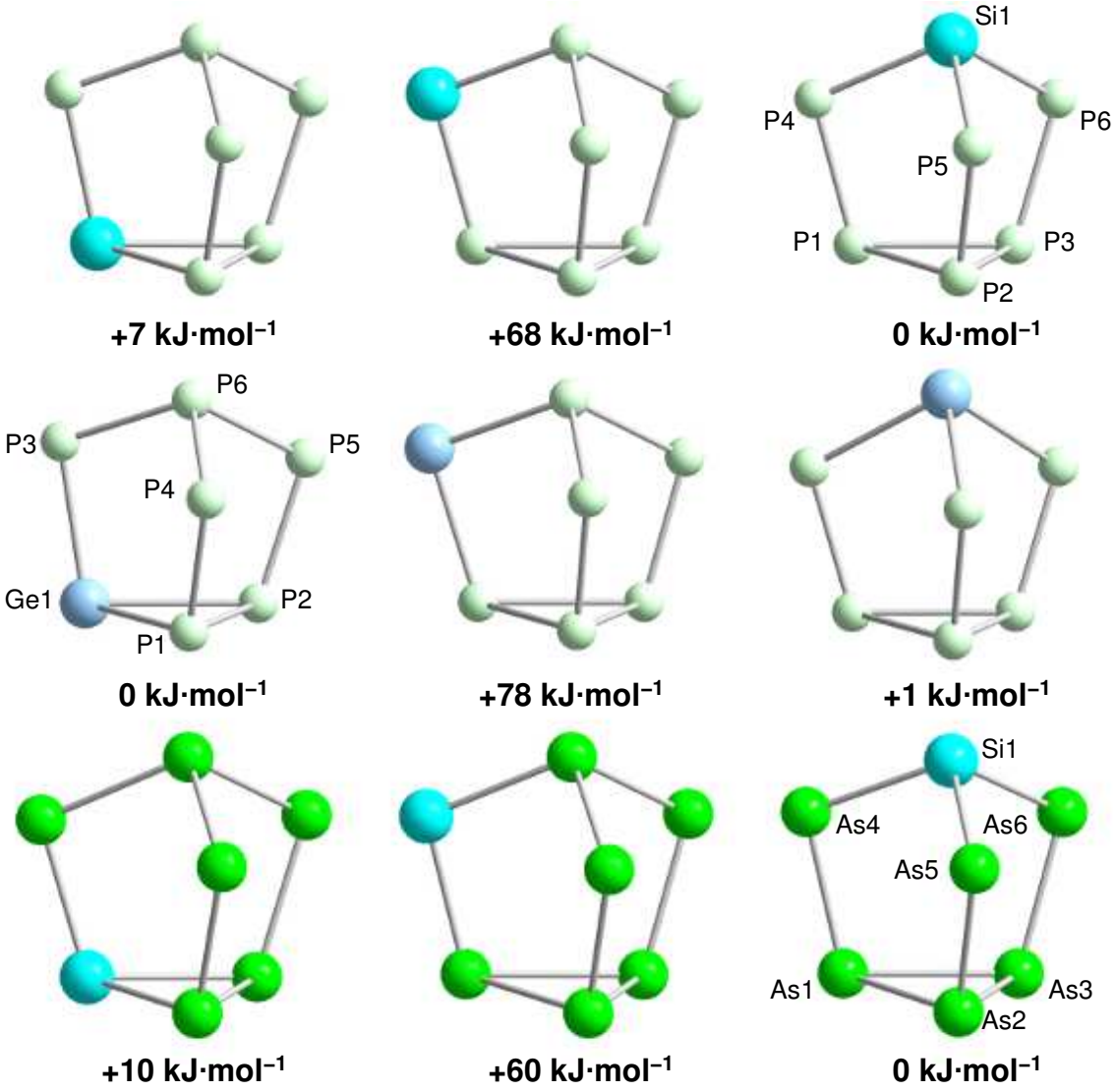


Abbildung 3.17: Berechnete Strukturen der neun stabilsten Isomere der nicht protonierten Anionen $(SiP_6)^{4-}$ (oben), $(GeP_6)^{4-}$ (Mitte) und $(SiAs_6)^{4-}$ (unten), sowie der Energiedifferenzen relativ zum jeweiligen globalen Minimum (Si: türkis, Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün).

Wie sich in dieser Darstellung zeigt, sind die Isomere mit den Tt-Atomen in der B-Position am wenigsten stabilisiert. Sie liegen zwischen 60 kJ·mol^{-1} und 78 kJ·mol^{-1} über der jeweils gefundenen globalen Minimumstruktur. Die Anionen, die Si-Atome beinhalten, sind am stabilsten, wenn das Tt-Atom an der A-Position sitzt. Die Stabilisierung beträgt hier zwischen 7 kJ·mol^{-1} und 10 kJ·mol^{-1} gegenüber den Isomeren mit dem Tt-Atom in C-Position. Dies liegt am deutlich stumpferen Winkel in Position A. Im Anion $(GeP_6)^{4-}$ beträgt die Differenz zum nächst stabileren Isomer lediglich 1 kJ·mol^{-1} und ist damit weit innerhalb der Fehlergrenze

der gewählten Methoden. Dem gleichen Trend, wie die anderen beiden Anionen folgend, ist es aber logisch anzunehmen, dass das Ge-Atom bevorzugt in Position C sitzt. In allen drei Anionen sind die Energiebarrieren zwischen den beiden stabilsten Isomeren so gering, dass auch hier die in der Einleitung erwähnte [2+2]-Umlagerung plausibel wäre.

Um diese Ergebnisse weiter zu untermauern und Hinweise darauf zu finden, welche Atome protoniert sind, wurden natürliche Ladungen mittels NPA berechnet (Tabelle 3.9; eventuelle Abweichungen von 4− sind Rundungsfehlern geschuldet). Wie zu erwarten war, fanden sich die größten natürlichen Ladungen an den drei Pn-Atomen in Position B, die nur zwei andere Bindungspartner haben. Die anderen vier Atome sind dreibindig. Dies erklärt die Destabilisierung der Isomere mit dem Tt-Atom an Position B im Vergleich zu den beiden anderen möglichen Isomeren, da das Tt-Atom hier formal zweifach negativ geladen wäre.

Tabelle 3.9: Mittels NPA berechnete natürliche Ladungen der einzelnen Atome in den hypothetischen, nicht protonierten Anionen.

$(SiP_6)^{4-}$		**$(GeP_6)^{4-}$**		**$(SiAs_6)^{4-}$**	
Atom	**Ladung**	**Atom**	**Ladung**	**Atom**	**Ladung**
P1	−0.34	Ge1	−0.18	As1	−0.34
P2	−0.34	P1	−0.52	As2	−0.34
P3	−0.34	P2	−0.52	As3	−0.34
P4	−0.90	P3	−0.98	As4	−0.86
P5	−0.90	P5	−0.78	As5	−0.86
P6	−0.90	P4	−0.78	As6	−0.86
Si1	−0.30	P6	−0.25	Si1	−0.41

In $(SiP_6)^{4-}$ sind P1, P2 und P3, sowie P4, P5 und P6 chemisch äquivalent und weisen daher dieselben natürlichen Ladungen auf. Entsprechendes gilt für die Atome As1, As2 und As3, sowie für As4, As5 und As6 in $(SiAs_6)^{4-}$. Die Unterschiede zwischen den beiden Si-Atomen lassen sich durch die Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Phosphor und Arsen erklären. In $(GeP_6)^{4-}$ ist P3 an Ge1 gebunden und hat dadurch die stärker ausgeprägte negative Partialladung im Vergleich zu den anderen beiden verbrückenden P-Atomen.

Diese Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass zwei der drei Atome an Position B jeweils protoniert vorliegen. Um diese Vermutung zu beweisen, wurden sowohl alle möglichen Positionen der Protonen, als auch die der Si- bzw. Ge-Atome variiert. Abbildung 3.18 zeigt die drei stabilsten Isomere für die protonierten Anionen $(SiP_6H_2)^{2-}$, $(GeP_6H_2)^{2-}$ und $(SiAs_6H_2)^{2-}$. Die protonierten Anionen zeigen denselben Trend bezüglich der energetisch günstigsten

Position des Tt-Atoms, wie die nicht funktionalisierten Cluster, wenn auch weniger ausgeprägt (s. o.): Auch hier ist das Si-Atom bevorzugt an Position A, während das Ge-Atom bevorzugt in der dreieckigen Basis sitzt. Isomere, die in A- oder C-Position protoniert wurden, zeigten sich deutlich destabilisiert verglichen mit den in der B-Position protonierten Isomeren. Dies lässt sich, wie bereits oben geschildert, damit erklären, dass hier ein Großteil der Elektronendichte lokalisiert ist. Die Energieunterschiede zwischen den Isomeren von $(SiP_6H_2)^{2-}$ und $(GeP_6H_2)^{2-}$ sind so gering, dass sich hier nicht mit abschließender Sicherheit klären lässt, welche Anionen jeweils auskristallisiert sind. Allerdings ist zumindest eine [2+2]-Umlagerung hier ausge-schlossen, da die Isomere durch die zweifache Protonierung in ihrer Struktur fixiert sind.

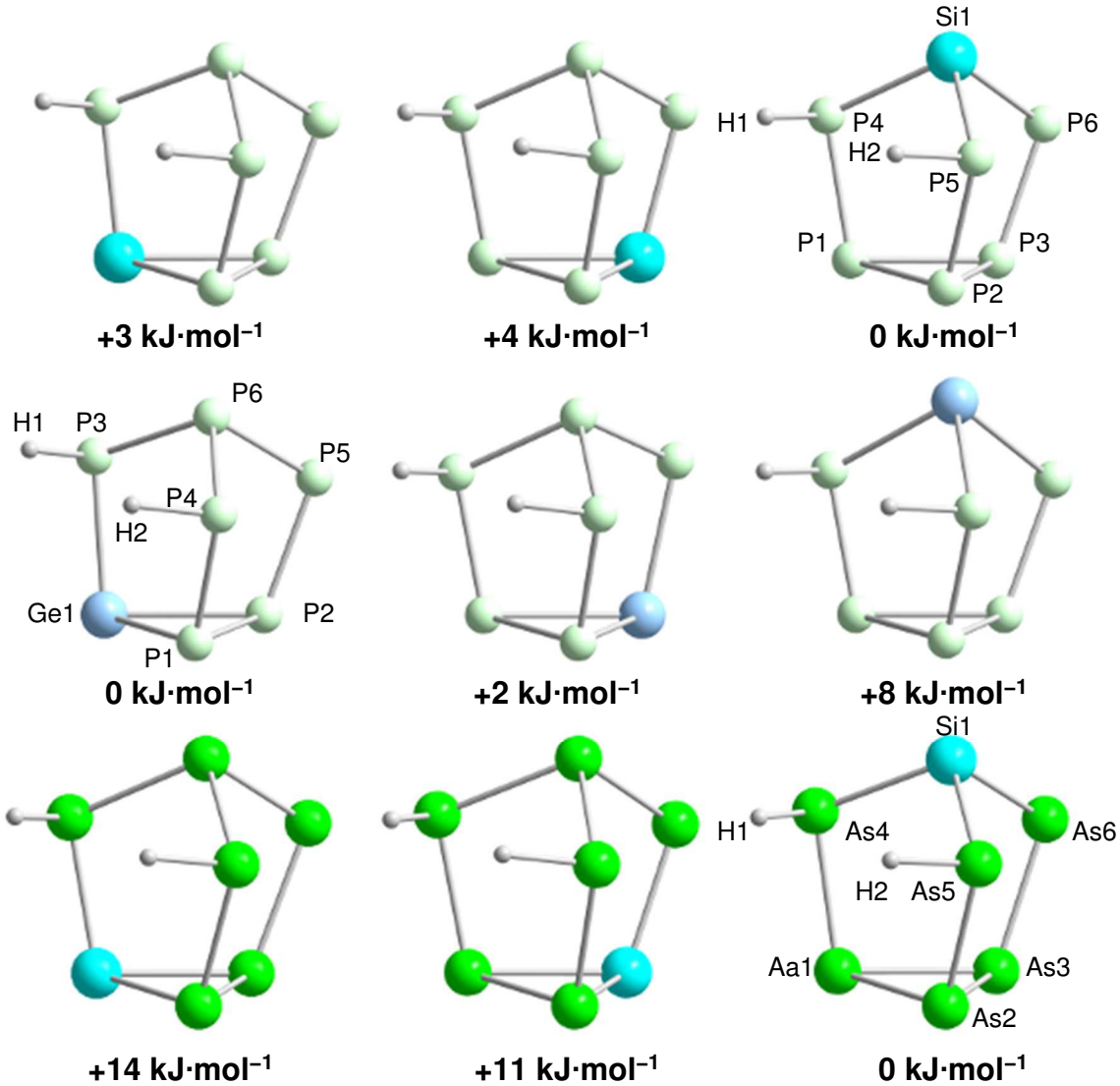


Abbildung 3.18: Berechnete Strukturen der drei stabilsten Isomere der protonierten Anionen $(SiP_6H_2)^{2-}$ (oben), $(GeP_6H_2)^{2-}$ (Mitte) und $(SiAS_6H_2)^{2-}$ (unten), sowie der Energiedifferenzen relativ zum jeweiligen globalen Minimum (Si: türkis, Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün, H: hellgrau).

Dass der quantenchemische Ansatz, der für diese Fragestellung gewählt wurde, passend gewesen sein muss, zeigt sich im Folgenden (Abbildung 3.19 und Tabelle 3.10) an der guten Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Werten für die Bindungslängen im Anion **M1**. Die im Durchschnitt um wenige Pikometer verlängerten Bindungen waren im Rahmen der DFT-Rechnungen so erwartet worden.

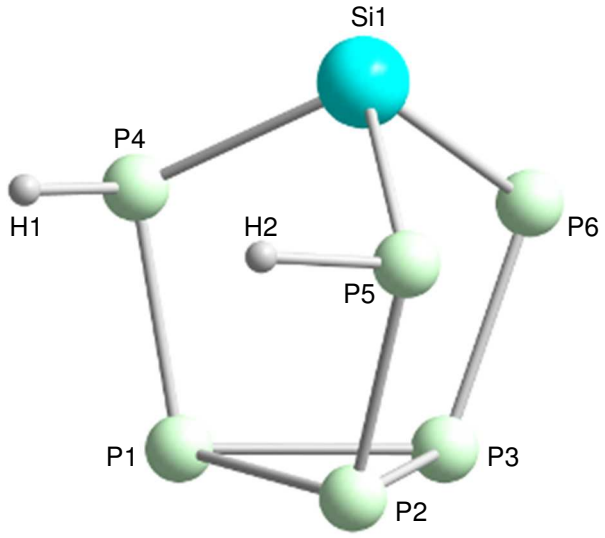


Abbildung 3.19: Berechnete Struktur von Anion **M1** (Si: türkis, P: mintgrün, H: hellgrau).

Tabelle 3.10: Experimentell ermittelte und berechnete Bindungslängen in Anion **M1**.

	$(SiP_6H_2)^{2-}$	
	Exp. / pm	**Calc. / pm**
P1–P2	226.8(3)	226
P1–P3	223.1(2)	226
P2–P3	213.0(3)	226
P1–P4	225.8(2)	222
P2–P5	221.3(3)	222
P3–P6	213.6(3)	219
P4–Si1	216.6(2)	230
P5–Si1	218.6(2)	230
P6–Si1	216.1(2)	226
P4–H1	–	144
P5–H2	–	144

Für die Verbindungen **M2** und **M3** lagen die berechneten Werte ebenfalls im erwarteten Bereich (Abbildung 3.20 und Tabelle 3.11). Im Anion P_7^{3-} liegen die Bindungslängen im Bereich zwischen 214.4(2) pm und 226.9(1) pm,[204] und bei As_7^{3-} im Durchschnitt zwischen

243.2 pm und 249.8 pm.[205] In beiden Fällen sind die Bindungen in der dreieckigen Basis am längsten und die zwischen den verbrückenden Atomen und dem in der Spitze am kürzesten. Dieser Trend konnte durch die quantenchemischen Rechnungen, unter Berücksichtigung der vorhandenen heteroatomaren Bindungen, ebenfalls mit guter Übereinstimmung reproduziert werden. Die hier dargestellten Ergebnisse können also als Referenzwerte für zukünftige Untersuchungen zu **M2** und **M3** dienen.

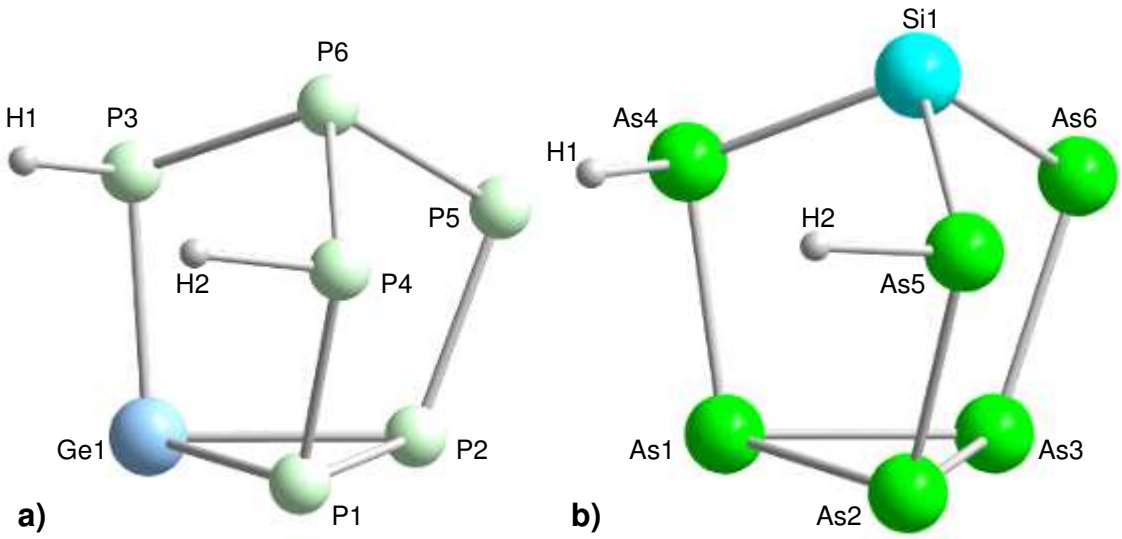


Abbildung 3.20: Berechnete Minimumstrukturen von a) **M2** und b) **M3** (Si: türkis, Ge: hellblau, P: mintgrün, As: hellgrün, H: hellgrau).

Tabelle 3.11: Berechnete Bindungslängen in den Anionen **M2** und **M3**.

$(GeP_6H_2)^{2-}$		$(SiAs_6H_2)^{2-}$	
	Calc. / pm		**Calc. / pm**
Ge1–P1	244	**As1–As2**	247
Ge1–P2	243	**As1–As3**	247
P1–P2	226	**As2–As3**	248
Ge1–P3	241	**As1–As4**	246
P1–P4	222	**As2–As5**	246
P2–P5	221	**As3–As6**	242
P3–P6	222	**As4–Si1**	240
P4–P6	223	**As5–Si1**	240
P5–P6	217	**As6–Si1**	237
P3–H1	144	**As4–H1**	154
P4–H2	144	**As5–H2**	154

Zuletzt sollte noch ein Blick auf die Bindungsverhältnisse in den hier beschriebenen Anionen geworfen werden. Hierfür wurden Paboon-Analysen durchgeführt und LMOs berechnet. Abbildung 3.21 zeigt die LMOs von **M1** repräsentativ für die anderen beiden Anionen. Die Polarität der Tt–Pn-Bindungen, die anhand der natürlichen Ladungen vorhergesagt wurde, wird hier deutlich. Eine Protonierung erhöht die Polarisierung der entsprechenden Bindung zusätzlich.

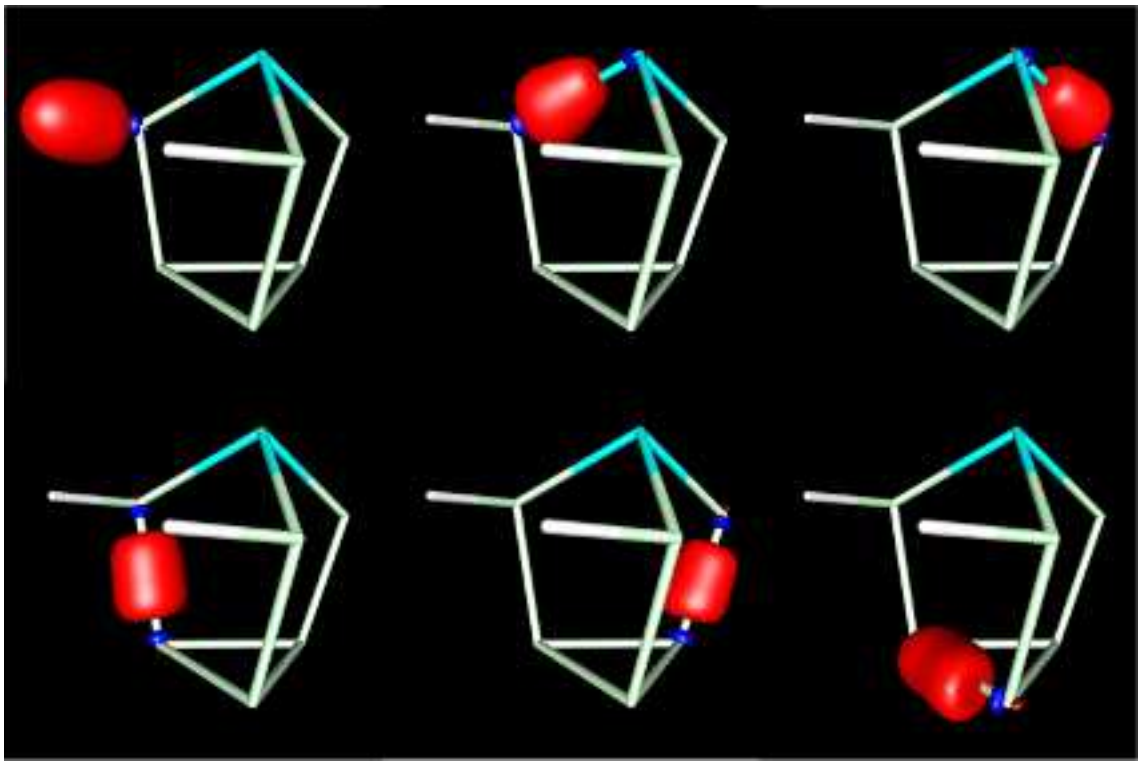


Abbildung 3.21: Berechnete LMOs für die Bindungen in **M1**. Zur besseren Übersicht wurde hier das Stäbchen-Modell angewandt. (Si: türkis, P: mintgrün, H: hellgrau; Isofläche: ±0.175 a. u.).

Die Paboon-Analysen ergaben zusätzlich signifikante 3cSEN zwischen den Atomen der dreieckigen Basis, die in allen drei Anionen zwischen 0.19 und 0.21 lagen. Damit waren sie in jedem Fall mindestens um das Sechsfache größer, als die nächstgrößeren Multizentren-SEN. In **M2** befindet sich ein Ge-Atom in der Basis. Die Inkorporation von Heteroatomen hat also für das vorliegende Atomgerüst keine nachteiligen Auswirkungen auf die Bildung von Mehrzentrenbindungen. Signifikante 3cSEN zwischen trigonal angeordneten (Hetero-)Atomen wurden auch für die binären pseudotetraedrischen Anionen, die in Kapitel 3.1.1 diskutiert wurden, beobachtet.

3.1.4 Intermetalloide Polyarsenid-Cluster

Bislang konnten nur wenige intermetalloide Cluster synthetisiert werden, bei denen ein Übergangsmetallkation interstitiell in einem Polyarsenid-Käfig sitzt. Die wichtigsten Beispiele hierfür wären $[Nb@As_8]^{3-}$, $[Mo@As_8]^{2-}$ und $[Cr@As_8]^{2-}$.[42,206,207] Wie bereits in der Einleitung dargelegt wurde, ist der Polyarsenid-Käfig isostrukturell und isoelektronisch zum kronenförmigen Polyschwefelring S_8. Die Cluster-Anionen lassen sich sehr gut mit dem ZKB-Konzept erklären. Bei den klassischen Syntheserouten, um oben genannte Anionen darzustellen, werden entweder metallorganische Niob-Komplexe mit K_3As_7 umgesetzt, oder RbNbAs-Phasen mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. *Armin R. Eulenstein*, der sich während seiner Promotion mit der Umsetzung binärer *Zintl*-Cluster mit Übergangsmetall- bzw. Lanthanoidkomplexen beschäftigte, kombinierte beide Methoden. Durch Aufschmelzen eines Gemisches von KAs, K und Nb und anschließender Extraktion in Ethan-1,2-diamin und crypt-222, kristallisierten rote Plättchen. Die Einkristallstrukturanalyse ergab, dass zwei Anionen auf der gleichen Position in der Elementarzelle kristallisieren. Dazu kamen zwei $[K(crypt\text{-}222)]^+$-Gegenionen.

Bei dem einen Anion handelt es sich um das bereits bekannte $[Nb@As_8]^{3-}$, wobei hinzugefügt werden muss, dass die As–As-Bindungen mit durchschnittlich 255.1 pm und die As···Nb-Kontakte mit durchschnittlich 267.0 pm signifikant länger sind, als die Bindungen in dem Cluster, den *von Schnering* 1986 beschrieben hatte. Hier waren die As–As-Bindungen im Schnitt 243.4 pm und die As···Nb-Kontakte 261.9 pm lang.[42]

Das andere gefundene Molekül ist ein neuartiger $[As_{11}]$-Käfig. Hierbei werden zwei dreibindige As-Atome an den apikalen Positionen von drei Zickzack-Ketten aus je drei As-Atomen miteinander verknüpft. In der Mitte sitzt ein interstitielles Nb^{5+}-Kation. Gemäß ZKB-Konzept lassen sich den zweibindigen As-Atomen formal je eine negative Ladung zuordnen. Die dreibindigen As-Atome sind formal neutral. Daraus ergeben sich eine Nettoladung von 4− und die Summenformel $[Nb@As_{11}]^{4-}$.

Die Ladungen der beiden Anionen widersprechen den experimentellen Daten, wonach lediglich zwei Gegenionen gefunden wurden. Mittels quantenchemischer Untersuchungen sollten also die experimentellen Ergebnisse überprüft und die tatsächliche Ladungssituation der beiden intermetalloiden Cluster aufgeklärt werden. Es sei hier darauf hingewiesen, dass hier nur der aktuelle Stand widergegeben werden kann, da die experimentellen und quantenchemischen Analysen noch andauern.

Um zu überprüfen, ob die mit dem ZKB-Konzept vorausgesagten Ladungen der beiden Anionen zutreffend sind, wurden für beide jeweils Geometrieoptimierungen mit den Ladungen 2−, 3− und 4− durchgeführt. Hierbei konnten die vermuteten Ladungen bestätigt werden. Für alle anderen Ladungen wurden die Molekülstrukturen zum Teil stark verzerrt und entsprachen nicht mehr den experimentell gefundenen Werten.

Wie bei den zuvor in Kapitel 3.1.3 diskutierten Anionen, lag auch hier die Vermutung nahe, dass eine teilweise Protonierung der Polyarsenid-Gerüste also die wahrscheinlichste Erklärung für das scheinbare Fehlen von zwei Gegenionen und möglicherweise auch für die ungewöhnliche Bindungsaufweitung in $[Nb@As_8]^{3-}$ sei. Diese Hypothese wurde dadurch gestützt, dass mittels massenspektrometrischer Messungen unter ESI(−)-Bedingungen diverse protonierte Cluster-Spezies nachgewiesen werden konnten. Der nächste Schritt der quantenchemischen Untersuchungen bestand also darin, Hinweise auf diese Protonierungen zu finden: Ausgehend von den oben ermittelten Ladungen der Anionen, ergaben sich die in Tabelle 3.12 gegebenen Protonierungsmuster. Muster A hieße also, dass $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ dreifach protoniert und somit neutral sei. $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$ wäre demnach unprotoniert und vierfach negativ geladen. In Muster D wäre $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ unprotoniert und somit dreifach negativ geladen und $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$ dreifach protoniert, wodurch eine einfach negative Ladung resultierte. In jedem Fall sind die unterschiedlich besetzten Positionen in der Elementarzelle im Schnitt zweifach negativ geladen, was das Vorhandensein von nur zwei Gegenionen erklärt.

Tabelle 3.12: Mögliche Protonierungsmuster für die Anionen $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ und $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$.

	$[Nb@As_8H_m]^{n-}$		$[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$	
Muster	***m***	***n***	***p***	***q***
A	3	0	0	4
B	2	1	1	3
C	1	2	2	2
D	0	3	3	1

Zunächst wurden die Protonierungsmuster systematisch für $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ durchgerechnet. Bei der zweifachen und der dreifachen Protonierung wurden jeweils alle möglichen Kombinationen berücksichtigt. Nach einem Vergleich mit den experimentellen Daten, schieden diese beiden Muster allerdings aus.

Für das einfach protonierte Anion $[Nb@As_8H]^{2-}$ fanden sich zwei stabile Isomere: Bei dem ersten überbrückt das Proton einen As···Nb-Kontakt (**E1a**) und beim zweiten Anion, ist

das Proton *exo*-gebunden, steht also nach außen (**E1b**). Abbildung 3.22 zeigt die experimentelle, sowie die berechneten Strukturen. Wie oben erwähnt, ist der Cluster isostrukturell zum S_8-Ring. Wenn das Nb-Atom also in der Papierebene liegt, stehen die Atome As1, As3, As5 und As7 darüber und As2, As4, As6 und As8 dementsprechend darunter. In Tabelle 3.13 sind die berechneten und zum Vergleich die experimentellen Bindungslängen aufgelistet. Durchschnittswerte sind kursiv hervorgehoben.

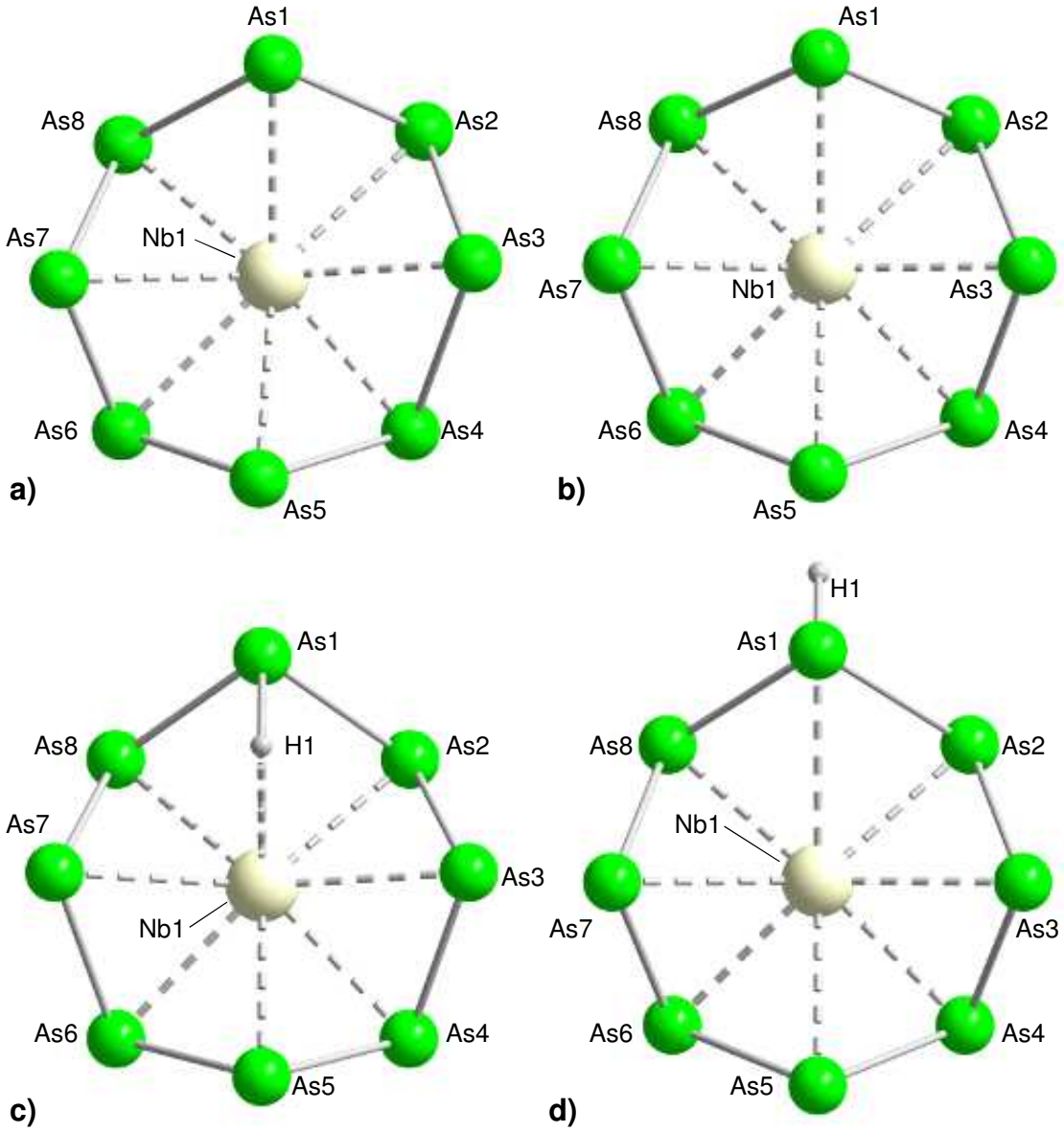


Abbildung 3.22: a) Experimentelle Struktur und b) berechnete Minimumstruktur des Anions $[Nb@As_8]^{3-}$, sowie die berechneten Minimumstrukturen in C_s-Symmetrie von c) **E1a** und d) **E1b** (As: hellgrün, Nb: blassgelb, H: hellgrau).

Tabelle 3.13: Vergleich der experimentellen und der berechneten Bindungslängen im unprotonierten Anion $[Nb@As_8]^{3-}$, sowie in **E1a** und **E1b**. Zusätzlich sind die jeweiligen Durchschnittswerte gegeben.

	Experiment	**$[Nb@As_8]^{3-}$**	**E1a**	**E1b**
	Exp. / pm	**Calc. / pm**	**Calc. / pm**	**Calc. / pm**
Nb1···As1	273.8	265	280	284
Nb1···As2	264.9	265	263	262
Nb1···As3	273.8	265	265	265
Nb1···As4	256.1	265	263	263
Nb1···As5	273.8	265	263	262
Nb1···As6	265.6	265	263	262
Nb1···As7	273.8	265	265	265
Nb1···As8	256.1	265	263	262
Ø(Nb···As)	*267.0*	*265*	*266*	*266*
As1–As2	263.5	247	249	255
As2–As3	263.5	247	247	244
As3–As4	274.3	247	247	247
As4–As5	250.1	247	247	247
As5–As6	232.3	247	247	247
As6–As7	232.3	247	247	247
As7–As8	250.1	247	247	244
As8–As1	274.3	247	249	257
Ø(As–As)	*255.1*	*247*	*247*	*248*
As1···H1	–	–	161	153
Nb1···H1	–	–	209	–

Bei der Betrachtung der experimentellen Bindungslängen fällt auf, dass die Werte insgesamt stark variieren. Aus diesem Grund sind hier jeweils zusätzlich die Durchschnittswerte mit angegeben. Speziell die As–As-Bindungen weichen sehr stark um 40 pm voneinander ab, was mit den quantenchemischen Berechnungen so nicht reproduziert werden konnte. Die Tatsache, dass diese Schwankungen ein regelmäßiges Muster zeigen, lässt darauf schließen, dass die Ursache in der Kristallstruktur selbst liegt und mit den angewandten Methoden so nicht nachvollzogen werden kann.

Die Schwankungen zwischen den einzelnen As···Nb-Kontakten sind mit etwa 18 pm weniger stark ausgeprägt. Hier fällt auf, dass jeder zweite Kontakt mit 273.8 pm deutlich verlängert ist. In den berechneten Molekülstrukturen entsprechen diese vergrößerten

Abstände den Kontakten zwischen dem Nb-Atom und einem protonierten As-Atom. Dass in der experimentellen Struktur mehrere Kontakte derart verlängert sind, spricht für ein dynamisches Gleichgewicht, in dem das Proton von einem As-Atom zu einem anderen wandert. Die weitere Beobachtung, dass nur jeder zweite As···Nb-Kontakt verlängert ist, könnte bedeuten, dass das Proton immer eine Position überspringt. Die Energiebarriere, um von einem As-Atom oberhalb der Ebene zu einem unterhalb zu springen, ist also zu groß.

Die Auswertung der *Mulliken-* und der Paboon-Analysen bestätigten das Bild, dass sich aus dem ZKB-Konzept ergab: Das Nb- und das H-Atom sind in beiden Isomeren partiell positiv geladen. Das Polyarsenid-Gerüst ist partiell negativ geladen, wobei das protonierte As-Atom die geringste und das gegenüberliegende As-Atom die größte negative Partialladung aufweist. Vergleicht man die SEN der As–H-Bindungen mit denen der As–As-Bindungen, so fällt auf, dass die As–H-Bindung in **E1b** etwas stärker ist, als die entsprechende in **E1a**. Die SEN der As···Nb-Kontakte korrelieren mit den jeweiligen Atomabständen. Die Stärke der Wechselwirkungen machen in beiden Anionen etwa 40% der As–As-Bindungen aus. Für den Nb···H-Kontakt in **E1a** sind es etwa 30%. Es gibt hier also eine attraktive Wechselwirkung. Die 3cSEN für den As–H···Nb-Kontakt liegt bei 0.15 und ist damit etwa zehnmal stärker, als die nächstgrößere Mehrzentren-SEN. Abbildung 3.23 zeigt das entsprechende LMO.

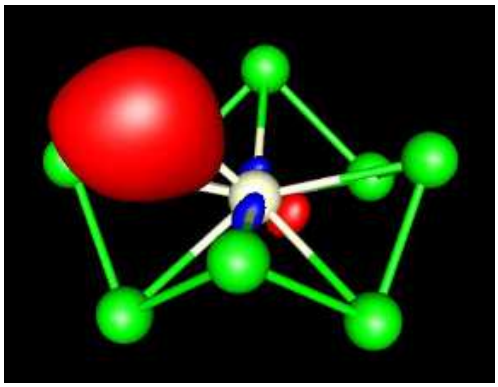


Abbildung 3.23: LMO der Dreizentrenwechselwirkung zwischen den Atomen As, H und Nb in **E1a** (As: hellgrün, Nb: blassgelb, H: hellgrau; Isofläche: ±0.075 a. u.).

E1a ist energetisch um ca. 39 kJ·mol^{-1} günstiger, als **E1b**. Es stellte sich also die Frage, ob sich feststellen lässt, welches der beiden Isomere vorliegt. Im Zuge der Charakterisierung der Syntheseprodukte wurden unter anderem ATR-Infrarotspektren (*attenuated total reflection*) von den getrockneten Kristallen gemessen. Neben den üblichen Signalen des Gegenkations [K(crypt-222)] im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1}, sowie zwischen 2500 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} fanden sich noch zwei Signale, die nicht zugeordnet werden konnten. Diese lagen bei etwa 1598 cm^{-1} und bei 1917 cm^{-1} (s. Abbildung 3.24).

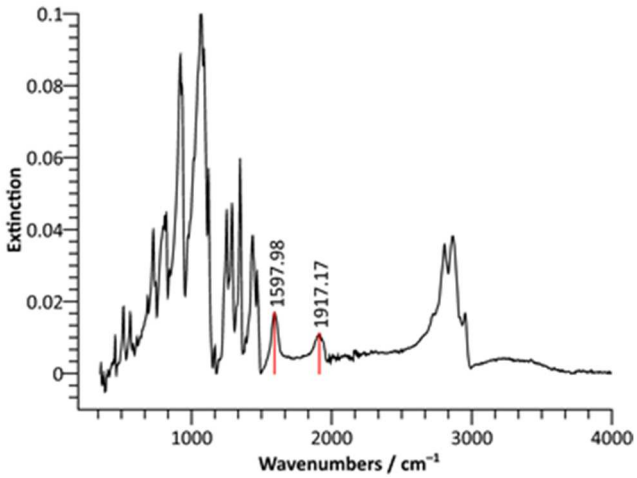


Abbildung 3.24: ATR-Infrarotspektrum der Verbindung $[K(crypt\text{-}222)]_2[Nb@As_xH_y]\cdot tol$ zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} (zur Verfügung gestellt von *Armin R. Eulenstein*).

Um diese Banden zuordnen zu können, wurden mithilfe des Moduls NUMFORCE Infrarotspektren von **E1a** und **E1b** berechnet. Diese Untersuchungen ergaben im fraglichen Bereich nur zwei Banden bei 1670 cm^{-1} und bei 2130 cm^{-1}. Die Bande bei den kleineren Wellenzahlen ließ sich der As–H-Streckschwingung in **E1a**, also bei überbrücktem As···Nb-Kontakt, zuordnen. Die Bande bei den größeren Wellenzahlen erwies sich als As–H-Streckschwingung der entsprechenden *exo*-Bindung in **E1b**. Dies passt zur Beobachtung, dass diese *exo*-Bindung die stärkere sein muss. Die Differenzen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten betragen 72 cm^{-1} im Falle der As–H···Nb-Brücke und sogar 213 cm^{-1} für die *exo*-As–H-Bindung. Letztere scheint auch im Rahmen der Genauigkeit der Methode zu groß zu sein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass im Kristall lediglich das ohnehin energetisch günstigere Anion **E1a** vorliegt. Für die Bande bei 1917 cm^{-1} muss es also eine andere Erklärung geben.

Da bisher ein Großteil der erzielten Ergebnisse in Richtung der einfach protonierten Anionen **E1a** und **E1b** deuteten, blieb für den neuartigen elfatomigen Polyarsenid-Cluster nur eine zweifache Protonierung, um das entsprechende Protonierungsmuster zu erfüllen. Auch hier wurden deshalb alle möglichen Positionen und Kombinationen für die beiden Protonen permutiert. Im Falle der Cluster, bei deren Input-Struktur eines der formal neutralen, dreibindigen As-Atome protoniert wurde, kam es zu starken Verzerrungen. Auch der Cluster mit der niedrigsten Energie auf der Potenzialhyperfläche wies eine solche verzerrte Struktur auf. Die Abweichungen von den experimentellen Daten waren im Falle dieses Cluster-Typs so groß, dass diese Strukturen verworfen wurden. Stattdessen wurden die Cluster näher untersucht, bei denen zu Beginn zwei formal partiell negativ geladene, zweibindige As-Atome protoniert wurden. Auch hier kam es im Laufe der Geometrieoptimierung zu Verzerrungen

der Struktur. Diese waren zwar nicht so stark, die berechneten Strukturen ließen sich aber trotzdem nur schwer mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang bringen.

Dennoch fanden sich zwei lokale Minimumstrukturen im Bereich von +9 kJ·mol^{-1} (**E2a**) und +51 kJ·mol^{-1} (**E2b**) über dem vermuteten globalen Minimum, die näher untersucht wurden. Die folgende Abbildung 3.25 zeigt die experimentell gefundene Molekülstruktur und die berechneten Cluster. Tabelle 3.14 listet die gemessenen und die berechneten Bindungslängen auf. Gleichartige Bindungen sind hier in Gruppen sortiert. Durchschnittswerte sind kursiv hervorgehoben.

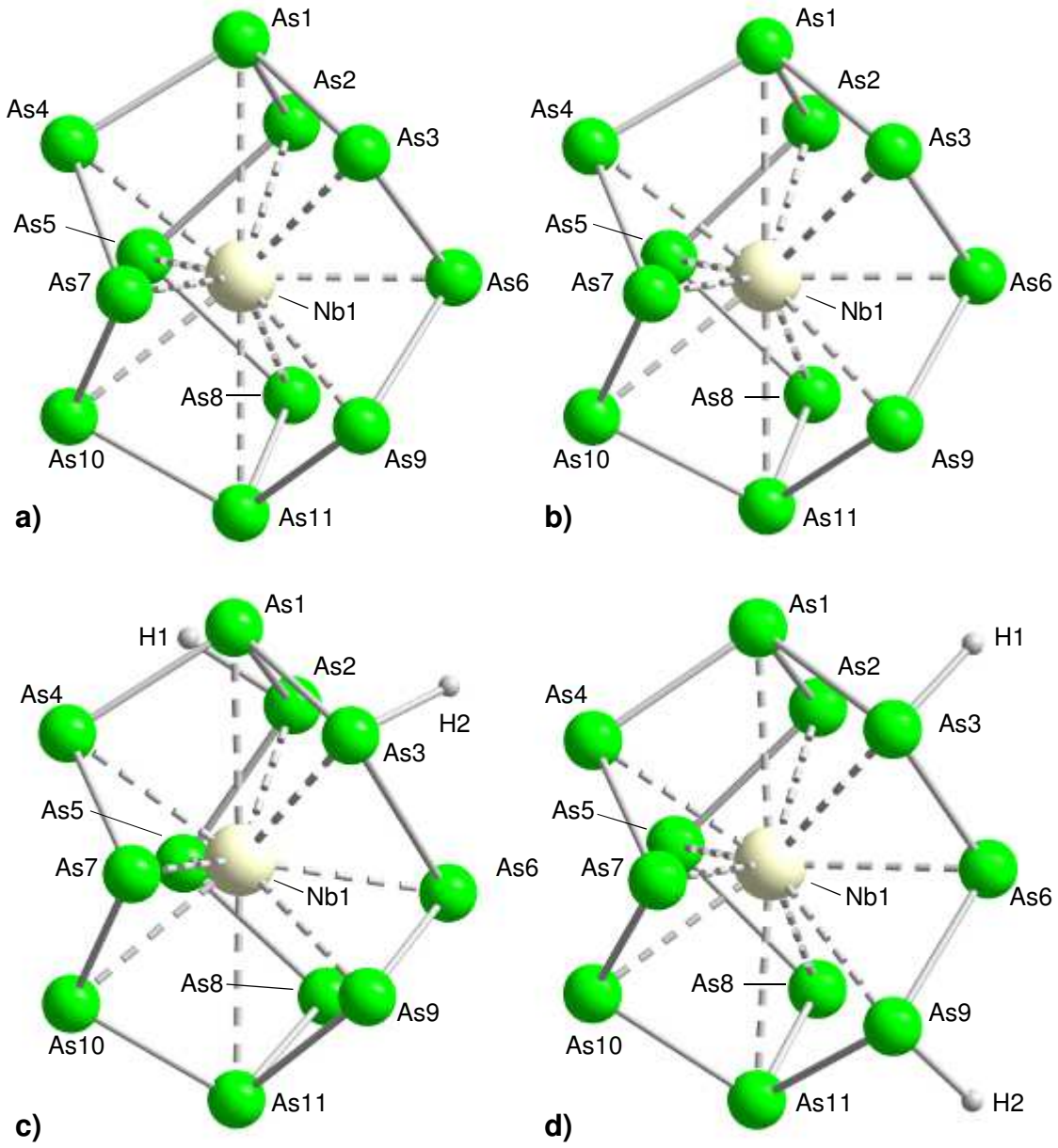


Abbildung 3.25: a) Experimentelle Struktur und b) berechnete Minimumstruktur des Anions $[Nb@As_{11}]^{4-}$, sowie die berechneten Minimumstrukturen von c) **E2a** und d) **E2b** (As: hellgrün, Nb: blassgelb, H: hellgrau).

Tabelle 3.14: Vergleich der experimentellen und der berechneten Bindungslängen im unprotonierten Anion $[Nb@As_{11}]^{4-}$, sowie in **E2a** und **E2b**. Bindungen vom selben Typ sind in Gruppen zusammengefasst. Zusätzlich sind die jeweiligen Durchschnittswerte gegeben.

	Experiment	**$[Nb@As_{11}]^{4-}$**	**E2a**	**E2b**
	Exp. / pm	**Calc. / pm**	**Calc. / pm**	**Calc. / pm**
Nb1···As1	296.2	286	289	287
Nb1···As11	296.2	286	294	287
Ø(Nb···As)	*296.2*	*286*	*292*	*287*
Nb1···As2	278.2	281	285	272
Nb1···As3	278.2	281	278	298
Nb1···As4	278.2	281	273	269
Nb1···As8	278.2	281	288	272
Nb1···As9	278.2	281	264	298
Nb1···As10	278.2	281	279	269
Ø(Nb···As)	*278.2*	*281*	*278*	*280*
Nb1···As4	265.6	263	270	264
Nb1···As5	265.6	263	265	272
Nb1···As6	265.6	263	267	270
Ø(Nb···As)	*265.6*	*263*	*267*	*268*
As1–As2	252.9	253	280	250
As1–As3	252.9	253	239	265
As1–As4	252.9	253	243	244
As11–As8	252.9	253	261	250
As11–As9	252.9	253	247	265
As11–As10	252.9	253	245	244
Ø(As–As)	*252.9*	*253*	*253*	*253*
As2–As5	252.0	245	243	245
As3–As6	252.0	245	246	245
As4–As7	252.0	245	337	243
As5–As8	252.0	245	251	243
As6–As9	252.0	245	245	247
As7–As10	252.0	245	244	247
Ø(As–As)	*252.0*	*245*	*261*	*245*

Tabelle 3.14: Fortsetzung

As2–H1	–	–	154	–
As3–H2	–	–	155	–
As3–H1	–	–	–	154
As9–H2	–	–	–	154

Wie aus der Abbildung und der Tabelle ersichtlich wird, stimmen die Durchschnittswerte der Bindungslängen in **E2a** und **E2b** verhältnismäßig gut mit den experimentellen Werten überein. Lediglich die Bindungen vom Nb-Atom zu den beiden apikalen As-Atomen sind deutlich zu kurz, wobei **E2a** näher am Experiment ist. Dafür gibt Cluster **E2b** die übrigen Nb···As-Kontakte, unter Berücksichtigung der DFT-typischen Bindungsaufweitungen, korrekt wider. Die As–As-Bindungslängen in der experimentellen Struktur liegen genau zwischen den berechneten Werten für die protonierten Anionen. Wie in manch anderen Fällen auch, können mit diesen Berechnungen nicht nachvollziehbare Packungseffekte im Kristall eine Ursache für die beobachteten Abweichungen sein. Insgesamt waren die Anionen **E2a** und **E2b** die mit Abstand symmetrischsten aus der Gruppe der untersuchten zweifach protonierten Anionen. Vorausgesetzt, die Prämisse der zweifachen Protonierung gemäß oben aufgelisteter Protonierungsmuster war korrekt, dürfte das eine Erklärung dafür sein, warum dieser Strukturtyp anstelle der eigentlichen Minimumstruktur auskristallisiert.

Auch in diesem Fall wurden mittels AOFORCE IR-Spektren simuliert. Im fraglichen Bereich (s. o.) fand sich nur jeweils eine Bande pro As–H-Streckschwingung, was dazu passt, dass es in **E2a** und **E2b** keine überbrückten As···Nb-Kontakte gibt. Im Falle von **E2a** lagen die Banden bei 2014 cm^{-1} und bei 2042 cm^{-1} und im Falle von **E2b** bei 2048 cm^{-1} und bei 2049 cm^{-1}. Diese Werte sind deutlich näher an der experimentell gefundenen Bande bei 1917 cm^{-1}, als die entsprechende Bande in **E1b**. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass lediglich **E1a** auskristallisiert ist. Im Falle von **E2a** und **E2b** scheint die Sache weniger eindeutig zu sein. Die strukturellen Daten, der enge Wellenzahlbereich, in dem die Banden der As–H-Streckschwingung beobachtet wurden und die Möglichkeit, dass die Protonen in Lösung ihren Positionen am Polyarsenid-Gerüst variieren könnten, legen die Vermutung nahe, dass sowohl **E2a**, als auch **E2b** in der Kristallstruktur vorkommen könnten.

Um das zu beweisen, bedarf es noch weiterer Untersuchungen. An dieser Stelle konnte lediglich der aktuelle Stand dargelegt werden. Als nächstes sollen noch verschiedene NMR-Studien folgen. Die entsprechenden quantenchemischen Berechnungen unter Verwendung des Moduls MPSHIFT[208] sind bereits in Bearbeitung.

3.2 Organisch funktionalisierte Münzmetall-Chalkogenid-Cluster

3.2.1 Palladium-Selenid-Cluster mit binärem Grundgerüst

Im Rahmen der Studien zu Übergangsmetall-Chalkogenid-Clustern mit binären und ternären anorganischen Grundgerüsten gelang *Dr. Niklas Rinn* und *Katharina Hanau* u. a. die Synthese der Salze $[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2][SnCl_3]$ und $[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_3)(\mu_3\text{-}Se)_2][SnCl_3]$.[209] Beide bestehen aus einer zentralen trigonal-bipyramidalen $[Pd_3(\mu_3\text{-}Se)_2]^{2+}$-Einheit und fünf an die Pd-Atome gebundenen PPh_3-Liganden. Die freie Koordinationsstelle an einem der Pd-Atome wird durch einen $(SeH)^-$- bzw. $[SnCl_3]^-$-Liganden abgesättigt.

Die Kationen $[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$ (**P1**) und $[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_3)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$ (**P2**) wurden mit quantenchemischen Methoden näher untersucht. Ziel war es, die Bindungsverhältnisse in der zentralen trigonal-bipyramidalen Einheit, sowie der terminalen Pd–Se-Bindung bzw. der terminalen Pd–Sn-Bindung aufzuklären. Die Berechnungen wurden ohne Symmetrierestriktionen durchgeführt. Tabelle 3.15 zeigt die wichtigen Strukturdaten der geometrieoptimierten Cluster. Ihre Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.26 dargestellt.

Tabelle 3.15: Berechnete Bindungslängen und -winkel der anorganischen Grundgerüste und der jeweiligen *exo*-Bindungen in den Kationen **P1** und **P2**.

	$[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$				
	Exp. / pm	**Calc. / pm**		**Exp. / °**	**Calc. / °**
Se1–Pd1	243.3(1)	250	**Se1–Pd1–Se2**	78.75(4)	79
Se1–Pd2	245.2(1)	250	**Se1–Pd2–Se2**	78.48(4)	79
Se1–Pd3	242.9(1)	246	**Se1–Pd3–Se2**	78.54(4)	80
Se2–Pd1	243.9(1)	249	**Se1–Pd1–Se3**	90.81(5)	87
Se2–Pd2	243.3(1)	248	**Se2–Pd1–Se3**	169.56(5)	165
Se2–Pd3	245.3(1)	251	**Se3–Pd1–P**	–	95
Pd1–Se3	241.3(2)	248			
Pd1···Pd2	321.9(1)	331			
Pd1···Pd3	320.1(1)	320			
Pd2···Pd3	338.2(1)	343			
Se1···Se2	309.0(2)	318			

Tabelle 3.16: Fortsetzung

$[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_3)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$					
	Exp. / pm	**Calc. / pm**		**Exp. / °**	**Calc. / °**
Se1–Pd1	244.2(2)	250	**Se1–Pd1–Se2**	77.89(5)	78
Se1–Pd2	245.6(2)	248	**Se1–Pd2–Se2**	78.28(5)	79
Se1–Pd3	243.5(2)	250	**Se1–Pd3–Se2**	78.23(5)	79
Se2–Pd1	247.0(2)	251	**Se1–Pd1–Sn1**	161.74(6)	161
Se2–Pd2	243.6(2)	250	**Se2–Pd1–Sn1**	84.95(5)	83
Se2–Pd3	245.9(2)	248	**Sn1–Pd1–P**	–	99
Pd1–Sn1	254.6(1)	260			
Pd1···Pd2	317.5(1)	322			
Pd1···Pd3	321.0(1)	324			
Pd2···Pd3	347.0(1)	353			
Se1···Se2	308.8(2)	315			

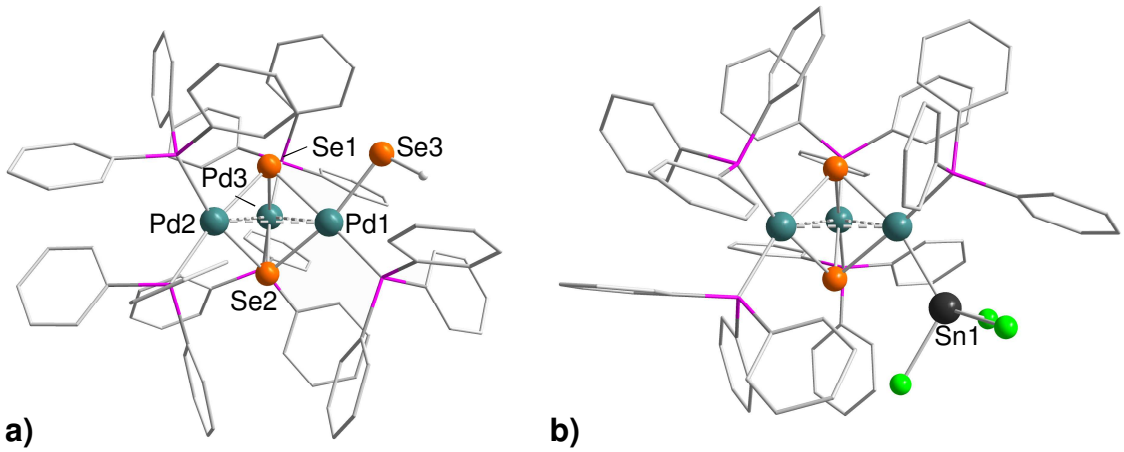


Abbildung 3.26: Berechnete Molekülstrukturen für a) **P1** und b) **P2** (Pd: ozeanblau, Se: orange, Sn: dunkelgrau, Cl: grün, P: pink, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Wie aus Tabelle 3.15 ersichtlich wird, stimmen die experimentellen Daten sehr gut mit den Berechnungen überein. Wie für die angewandte Methode erwartet, werden die Bindungslängen allerdings im Schnitt um wenige Pikometer überschätzt. Die einzigen größeren Abweichungen bestehen für die Atomabstände Pd1···Pd2 und Pd1···Pd3 in Kation **P1**. Der Grund hierfür könnte in Packungseffekten im Kristall liegen, die quantenchemisch so nicht reproduziert und abgebildet werden können.

Die zentralen $[Pd_3(\mu_3\text{-}Se)_2]^{2+}$-Einheiten bilden in beiden Kationen eine abgeflachte trigonale Bipyramide. Entlang der äquatorialen Ebene weisen sie je zwei kurze und einen

langen Pd···Pd-Abstand auf. Letzterer liegt, sowohl in **P1**, als auch in **P2** gegenüber dem heteroleptisch koordinierten Pd1-Atom Die Pd-Atome sind, wie für Atome der Gruppe 10 mit d^{10}-Konfiguration erwartet, annähernd perfekt quadratisch-planar koordiniert. Die Winkelsumme beträgt jeweils 360°. Die maximale Abweichung von 0.7° liegt innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Methode. Insgesamt ähneln sich die beiden Molekülstrukturen sehr. Eine leichte Aufweitung der zentralen $[Pd_3(\mu_3\text{-}Se)_2]^{2+}$-Einheit in **P2** ist der einzige signifikante Unterschied zwischen den Grundgerüsten in den beiden Clustern. Außerdem besteht eine geringe Abweichung von 4° zwischen den Winkeln Se3–Pd1–P und Sn1–Pd1–P, die sich allerdings mit dem höheren sterischen Anspruch des $[SnCl_3]^+$-Liganden begründen lässt.

Die Bindungsverhältnisse im Cluster lassen sich einordnen, wenn man die SEN der Bindungen in den anorganischen Cluster-Kernen betrachtet. Diese lagen in **P1** zwischen 0.21 und 0.51 und in **P2** zwischen 0.22 und 0.48. Die SEN der C–H-Bindungen in den Liganden lagen, zum Vergleich, bei etwa 1.36 in **P1** bzw. **P2**. Populationsanalysen zeigten in beiden Kationen außerdem schwache aber signifikante 3cSEN zwischen 0.05 und 0.10 in **P1** und zwischen 0.08 und 0.28 in **P2** entlang der Pd–Se–Pd-Bindungen. Die schwachen Se–Pd-Bindungen und die gefundenen 3cSEN zusammengenommen, ließen den Schluss zu, dass die trigonal-bipyramidale Zentraleinheit zusätzlich durch Mehrzentrenbindungen stabilisiert wird.

Mithilfe der Paboon-Analysen konnten ebenfalls signifikante palladophile Wechselwirkungen[116] nachgewiesen werden. Die Abstände zwischen den jeweiligen Pd-Atomen liegen im Bereich der Summe der *van-der-Waals*-Radien bzw. etwas darüber. Dies deutet auf rein dispersive Wechselwirkungen hin. Abbildung 3.X zeigt diese Wechselwirkung anhand je eines ausgewählten MOs. Die Pd-Atome wechselwirken in beiden Clustern über die $5d_{z^2}$-Orbitale miteinander.

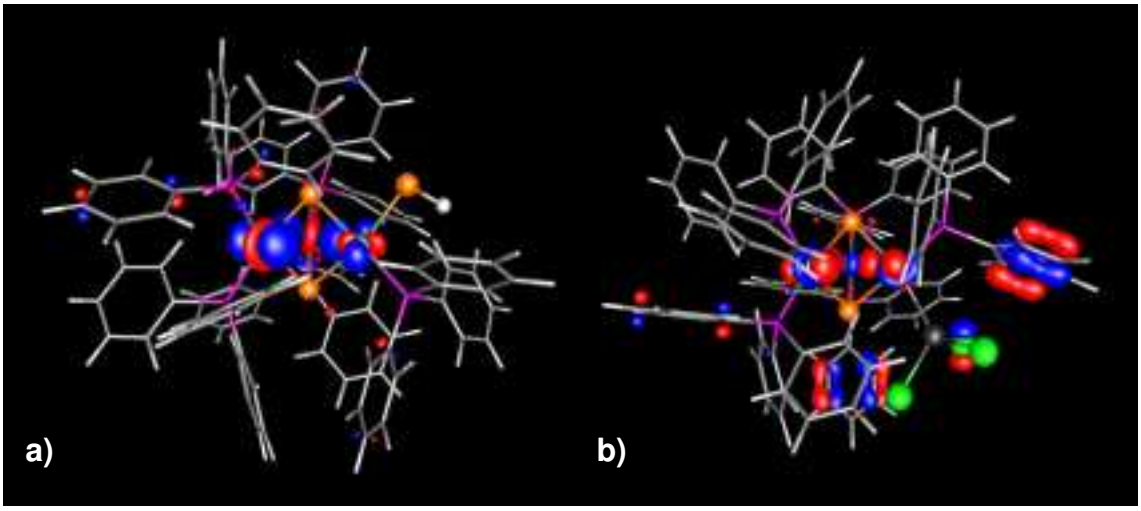


Abbildung 3.27: Darstellung der palladophilen Wechselwirkung anhand zweier ausgewählter kanonischer MOs der Kationen a) **P1** und b) **P2** (Pd: ozeanblau, Se: orange, Sn: dunkelgrau, Cl: grün, P: pink, C: grau, H: hellgrau; Isofläche: ±0.04 a. u.).

Tabelle 3.16: Berechnete Bindungslängen und SEN in den zentralen trigonal-bipyramidalen Einheiten der Kationen **P1** und **P2**.

$[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$			$[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_3)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$		
	Calc. / pm	**SEN**		**Calc. / pm**	**SEN**
Se1–Pd1	250	0.43	**Se1–Pd1**	250	0.41
Se1–Pd2	250	0.43	**Se1–Pd2**	248	0.43
Se1–Pd3	246	0.44	**Se1–Pd3**	250	0.44
Se2–Pd1	249	0.51	**Se2–Pd1**	251	0.46
Se2–Pd2	248	0.46	**Se2–Pd2**	250	0.48
Se2–Pd3	251	0.43	**Se2–Pd3**	248	0.44
Pd1···Pd2	331	0.33	**Pd1···Pd2**	322	0.30
Pd1···Pd3	320	0.43	**Pd1···Pd3**	324	0.26
Pd2···Pd3	343	0.37	**Pd2···Pd3**	353	0.33
Se1···Se2	318	0.21	**Se1···Se2**	318	0.22

Die oben erwähnte strukturelle Ähnlichkeit zwischen beiden Kationen ließ den Schluss zu, dass die Pd1–Se3-Bindung in **P1** und die Pd1–Sn1-Bindung in **P2** prinzipiell ähnlicher Natur sein müssen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Partialladungen mittels NPA, sowie LMOs nach der Methode von *Boys* berechnet (Abbildung 3.28). Wie zu erwarten war, handelt es sich in beiden Fällen um eine polare Bindung unter Beteiligung eines 5d-Orbitals am Pd1-Atom und des HOMOs des jeweiligen Liganden mit der negativen Polarisation am Se3- bzw. am Sn1-Atom.

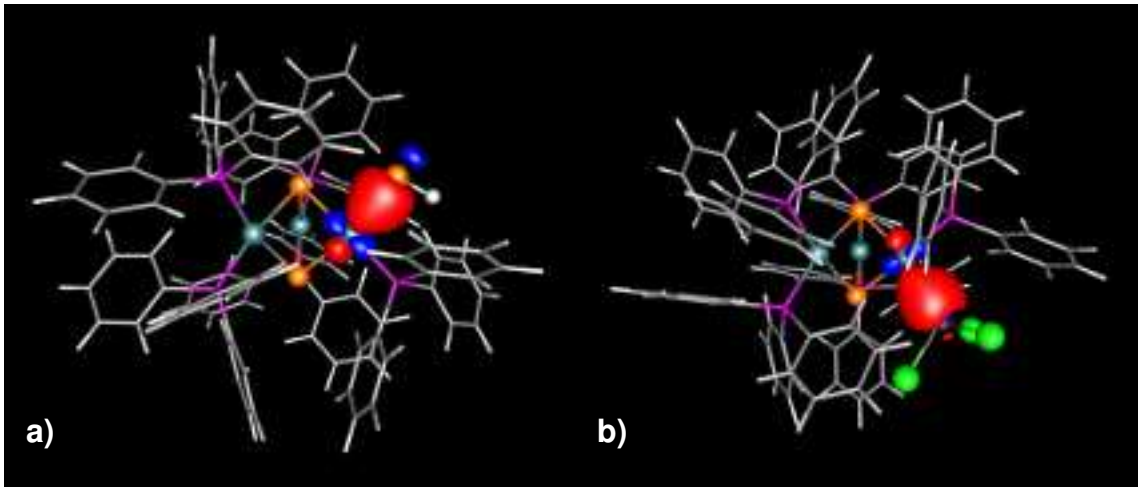


Abbildung 3.28: Berechnete LMOs der Kationen a) **P1** und b) **P2** (Pd: ozeanblau, Se: orange, Sn: dunkelgrau, Cl: grün, P: pink, C: grau, H: hellgrau; Isofläche: ±0.07 a. u.).

3.2.2 Unterschiedlich funktionalisierte Zinn-Kupfer-Selenid-Cluster

Während seiner Bestrebungen zur Darstellung neuartiger Cluster mit ternären anorganischen Grundgerüsten, bestehend aus Atomen der Gruppen 14 und 16, sowie verschiedener Übergangsmetalle, gelang *Dr. Niklas Rinn* die Synthese mehrerer solcher Verbindungen.[210] Hierfür setzte er entweder $[(SnR^1)_3Se_4Cl]$ (mit $R^1 = CMe_2CH_2C(O)Me$) oder $[(SnR^1)_4Se_6]$ mit $(SiMe_3)_2Se$ und $[Cu(PPh_3)_{4-x}Cl_x]$ (mit $x = 1, 2$) um. In einigen Fällen wurde Hydrazin-Hydrat bzw. Phenylhydrazin zugesetzt, um einen Austausch der funktionellen Gruppen zu erreichen. Auf diese Weise konnten erst zum zweiten Mal organisch funktionalisierte Zinn-Kupfer-Selenid-Cluster hergestellt werden. Es handelt sich hierbei um die folgenden Cluster:

- **K1**: $[(CuPPh_3)_2\{(SnR^1)_2Se_4\}]$ mit $R^1 = CMe_2CH_2C(O)Me$
- **K2**: $[(CuPPh_3)_2(Sn)\{(SnR^1)_2Se_4\}_2]$
- **K3a**: $[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^1)_2Se_4\}_2]$
- **K3b**: $[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^2)_2Se_4\}_2]$ mit $R^2 = CMe_2CH_2C(NNH_2)Me$
- **K3c**: $[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^3)_2Se_4\}_2]$ mit $R^3 = CMe_2CH_2C(NNHPh)Me$
- **K4**: $[(CuPPh_3)_2(SnCu_2)\{(SnR^1)_2Se_4\}_3]$
- **K5**: $[Cu(CuPPh_3)(SnCu_2)\{(SnR^1)_2Se_4\}_3]$
- **K6**: $[(CuPPh_3)_2(SnCl)_2\{(SnR^1)_2Se_2\}_2]$

Die hier beschriebenen Cluster weisen zum Teil ähnliche zentrale Baueinheiten auf, weswegen die Vermutung nahe lag, dass sie einige von ihnen in Lösung möglicherweise in

komplexen Gleichgewichten miteinander vorliegen könnten. Mithilfe quantenchemischer Methoden sollten die Verbindungen weiter analysiert werden, um so Rückschlüsse auf den Einfluss der organischen Gruppen ziehen zu können und eine Erklärung für die unterschiedlichen Farbigkeiten der Cluster zu finden. Des Weiteren sollten mögliche cuprophile Wechselwirkungen[118] aufgeklärt werden.

Abbildung 3.29 zeigt alle berechneten Molekülstrukturen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Cluster und zur besseren Übersichtlichkeit, wird im Folgenden auf eine Einzelaufstellung aller Bindungslängen verzichtet. Stattdessen wird in Tabelle 3.17 die Spanne der Bindungslängen für die besprochenen Verbindungen gegeben. Verbindung **K2** wurde im Laufe der Geometrieoptimierung so stark verzerrt, dass eine Reproduktion der experimentellen Daten nicht möglich war. Vermutlich wurde die Molekülstruktur durch Effekte im Kristall, die mit den hier angewandten Methoden nicht nachvollzogen werden konnten, zusätzlich stabilisiert. Auf eine weitere Diskussion von Verbindung **K2** wird daher verzichtet.

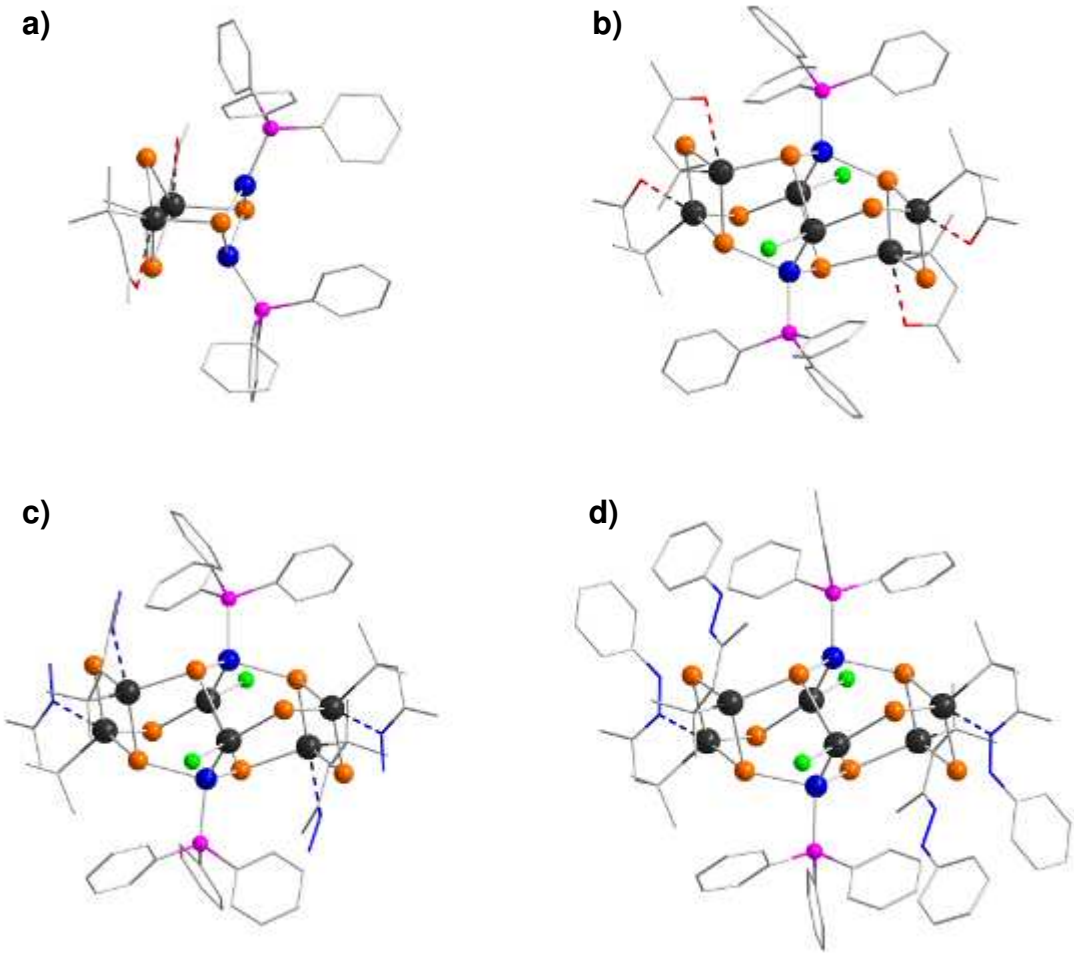


Abbildung 3.29: Berechnete Molekülstrukturen der Verbindungen a) **K1**, b) **K3a**, c) **K3b**, d) **K3c** (Cu: blau, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, N: blau, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

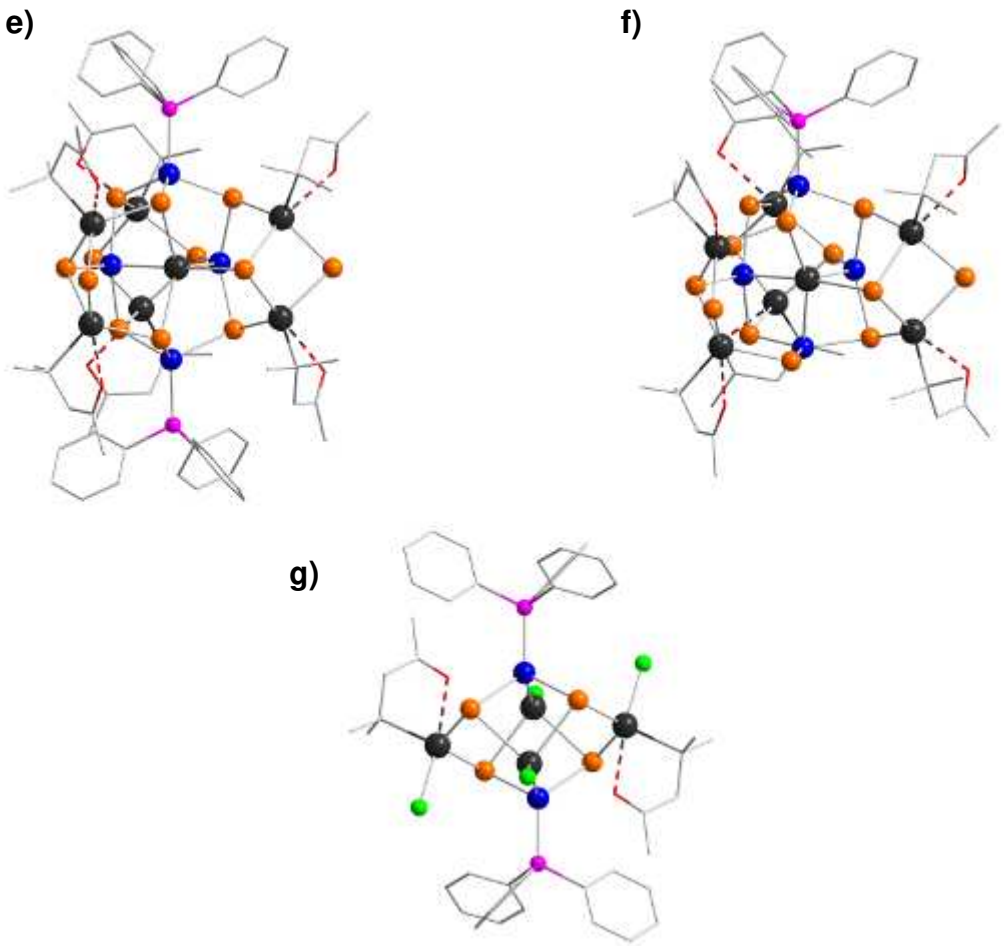


Abbildung 3.30: Fortsetzung der berechneten Molekülstrukturen der Verbindungen e) **K4**, f) **K5**, g) **K6** (Cu: blau, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Tabelle 3.17: Spanne der berechneten Bindungslängen und korrespondierende SEN der besprochenen Verbindungen.

	K1	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	258	0.05
Cu–Se	247 – 261	0.16 – 0.21
Cu–P	221 – 224	0.45 – 0.48
Sn–Se	253 – 268	0.82 – 1.04

Tabelle 3.17: Fortsetzung

	K3a	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	435	–
Cu–Se	245 – 250	0.14 – 0.16
Cu–Sn	266	0.21
Cu–P	229	0.51
Sn–Se	256 – 269	0.69 – 1.02
Sn–Cl	249	0.65
	K3b	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	426	–
Cu–Se	245 – 249	0.14 – 0.16
Cu–Sn	264 – 267	0.20 – 0.22
Cu–P	229	0.51
Sn–Se	253 – 270	0.71 – 1.05
Sn–Cl	249 – 250	0.64 – 0.65
	K3c	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	443	–
Cu–Se	244 – 250	0.12 – 0.16
Cu–Sn	268 – 270	0.19 – 0.21
Cu–P	229	0.51
Sn–Se	244 – 271	0.70 – 1.04
Sn–Cl	250	0.65
	K4	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	386 – 395	–
Cu–Se	243 – 255	0.09 – 0.31
Cu–Sn	278 – 280	0.18 – 0.21
Cu–P	228 – 229	0.50 – 0.52
Sn–Se	254 – 269	0.51 – 0.98

Tabelle 3.17: Fortsetzung

	K5	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	306 – 403	–
Cu–Se	241 – 255	0.12 – 0.32
Cu–Sn	285 – 289	0.14 – 0.20
Cu–P	228	0.44
Sn–Se	254 – 269	0.11 – 0.99
	K6	
	Calc. / pm	**SEN**
Cu···Cu	448	–
Cu–Se	252 – 253	0.16
Cu–Sn	271	0.19
Cu–P	226	0.48
Sn–Se	255 – 278	0.64 – 0.96
Sn–Cl	244 – 245	0.70 – 0.74

Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den experimentellen Werten[210] überein. Die SEN für die Cu–Se- und die Cu–Sn-Bindungen sind in den Clustern recht gering, relativ zum Beispiel zu den C–H-Bindungen, die in allen Verbindungen bei durchschnittlich etwa 1.35 liegen. Diese Bindungen sind also verhältnismäßig schwach. Weitergehende Analysen zeigten aber zusätzlich signifikante Mehrzentren-SEN, die so zur Stabilisierung der anorganischen Grundgerüste beitrugen. Diese 3cSEN fanden sich vor allem in den $[(SnR)_2Se_4]$-Einheiten. Verbindungen **K4** und **K5** wiesen außerdem 4cSEN zwischen den Cu-Atomen der $[CuPPh_3]$-Einheiten und den Se-Atomen der drei daran gebundenen $[(SnR)_2Se_4]$-Einheiten auf.

Wie aus diesen Daten außerdem ersichtlich wird, liegen die berechneten Cu···Cu-Abstände durchschnittlich bei ungefähr 416 pm. Damit sind sie fast 50% größer, als die Summe der *van-der-Waals*-Radien des Kupfers und damit zu groß für cuprophile Wechselwirkungen.[211] Lediglich Verbindung **K1** bildet hier eine Ausnahme mit einem Cu···Cu-Abstand von 258 pm. Allerdings waren auch hier die ermittelten SEN nicht signifikant. So bleiben die hier diskutierten Zinn-Kupfer-Selenid-Cluster die einzigen der in Kapitel 3.2 besprochenen Verbindungen, die keine metallophilen Wechselwirkungen aufweisen.

Es zeigte sich, dass die anorganischen Clusterkerne recht unempfindlich gegenüber der Substitution der organischen Reste sind. Dies wird vor allem anhand der berechneten

Bindungslängen in den Verbindungen **K3a**, **K3b** und **K3c** deutlich: Die Bindungslängen im anorganisch Grundgerüst bleiben nahezu unverändert – unabhängig davon, ob der organische Rest jetzt eine Keto-, eine Hydrazin- oder eine Phenylhydrazon-Funktion aufweist.

Die Clusterkerne in **K4** und **K5** ähneln sich. Man kann die eine Verbindung durch das Entfernen eines PPh_3-Liganden in die andere überführen. Für diese Fragmentierung wurde, ausgehend von den optimierten Molekülstrukturen (vgl. Kapitel 4.4.3), eine Dissoziationsenergie von ca. 208 $kJ \cdot mol^{-1}$ berechnet. Dies unterstützt die Annahme, dass die hier diskutierten Cluster in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen könnten.

Um zuletzt noch die Farbigkeiten der einzelnen Verbindungen zu erklären, wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Wie sich zeigte, wiesen alle ein Absorptionsmaximum zwischen 476 nm und 501 nm auf, was HOMO-LUMO-Lücken zwischen 2.48 eV und 2.61 eV entspricht und die orange bis rote Färbung der Kristalle erklärt. Einzige Ausnahme war die farblose Verbindung **K6** mit einem Absorptionsmaximum bei 410 nm (3.02 eV).[210] Da Verbindung **K6** als einzige keine $[(SnR)_2Se_4]$-Einheit aufweist, lag die Vermutung nahe, dass hier der Ursprung der Farbigkeit läge. Um dies zu untermauern, wurden die HOMO-LUMO-Lücken der optimierten Molekülstrukturen ermittelt und die entsprechenden kanonischen MOs berechnet. Die in Tabelle 3.18 dargestellten Werte unterschätzen die experimentellen Daten zwar (wie für statische DFT erwartet), geben jedoch den generellen Trend passend wieder. Abbildung 3.31 zeigt die berechneten kanonischen MOs von **K3a** und **K6**. In beiden Verbindungen sitzt das HOMO vorwiegend im Inneren des anorganischen Grundgerüsts. Das LUMO von **K3a** sitzt, wie vermutet, an den beiden $[(SnR)_2Se_4]$-Einheiten, was diese als Grund für die Farbigkeit plausibel macht.

Tabelle 3.18: Berechnete HOMO-LUMO-Lücken, aufsteigend nach Größe sortiert.

Verbindung	HOMO-LUMO-Lücke / eV
K1	1.58
K5	1.75
K4	1.77
K3a	2.01
K3b	2.08
K3c	2.10
K6	2.16

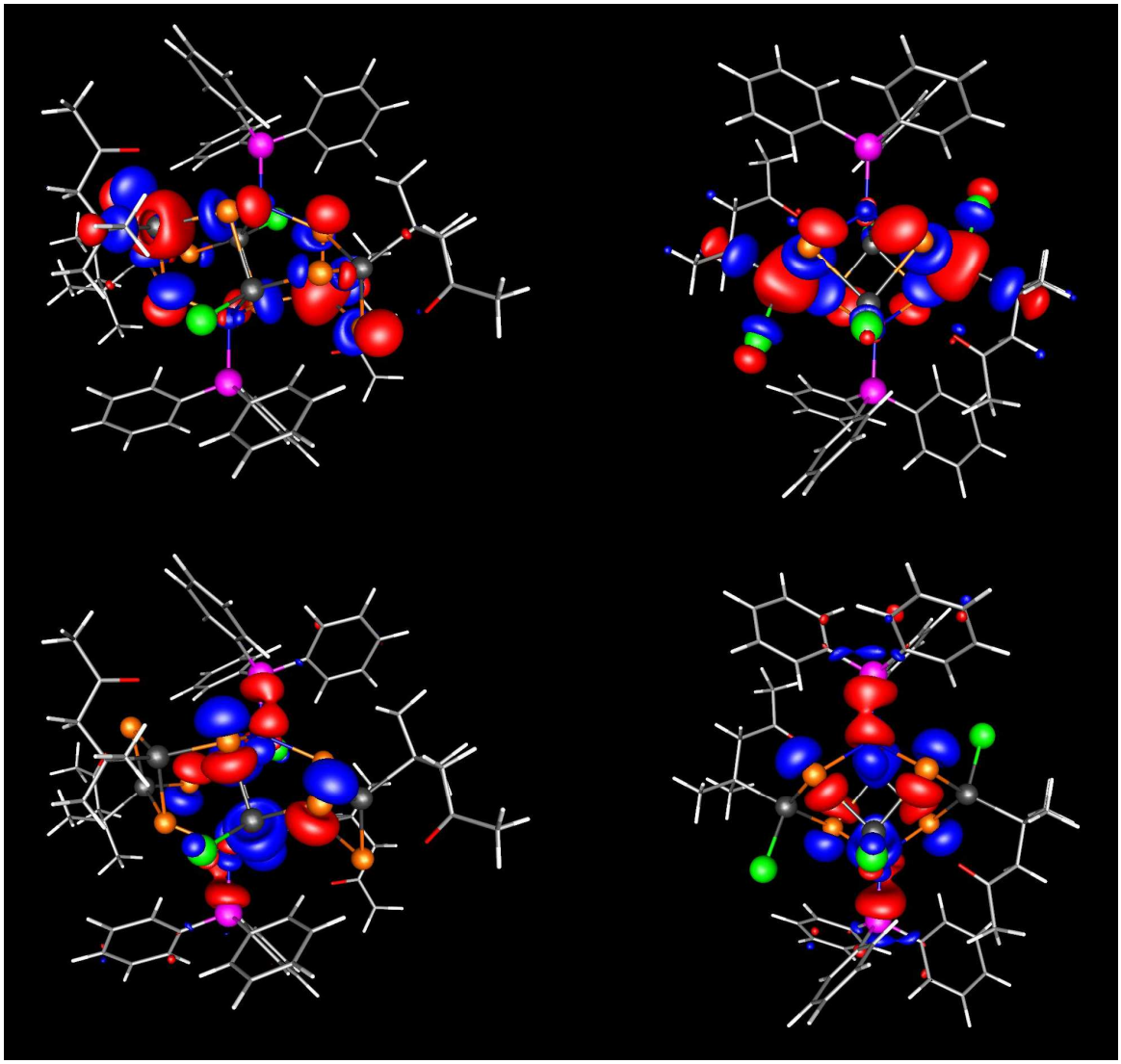


Abbildung 3.31: Berechnete LUMOs von a) **K3a** und b) **K6**, sowie HOMOs von c) **K3a** und d) **K6** (Cu: blau, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.03 a. u.)

3.2.3 Der Einfluss organischer Reste auf zwei isomere Zinn-Silber-Selenid-Cluster

Neben den oben beschriebenen Verbindungen, gelang *Dr. Niklas Rinn* ebenfalls die Synthese zweier Zinn-Silber-Selenid-Cluster.[212] Hierfür geht man zunächst entweder von $[(SnR^1)_3Se_4Cl]$ (mit R^1: $CMe_2CH_2C(O)Me$), oder von $[(SnR^1)_4Se_6]$ aus und setzt dies mit $[Ag(PPh_3)_3]Cl$ und $(SiMe_3)_2Se$ um. Hieraus entsteht zunächst ein mikrokristalliner Niederschlag, der, wieder in DCM gelöst, unter Lichteinstrahlung zu $[Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(R^1Sn_2)Se_2\}_6]$ (**S1a**) reagiert. Gibt man zu dem in DCM gelösten mikrokristallinen Niederschlag stattdessen $N_2H_4{\cdot}H_2O$, entsteht $[Ag_7(\mu_7\text{-}Se)(Ag_7Se_{12})\{(R^2Sn_2)Se_2\}_6]$ (**S2a**, R^2: $CMe_2CH_2C(NNH_2)Me$). **S1a** kristallisiert annähernd in molekularer C_i-Symmetrie.

Mithilfe quantenchemischer Berechnungen sollten die beiden Cluster-Typen miteinander verglichen werden. Hierfür wurde der Einfluss der organischen Reste R^1 und R^2 auf die isomeren anorganischen Grundgerüste untersucht und ermittelt, ob die Bildung der R^1- oder der R^2-substituierten Verbindung begünstigt ist. Des Weiteren wurden mögliche argentophile Wechselwirkungen[211,213] untersucht.

Abbildung 3.32 zeigt die, zur Reduzierung der benötigten Ressourcen, in der Punktgruppe C_i berechnete Struktur von **S1a**. Um zu zeigen, dass die gewählten Methoden passend sind, ist die experimentell erhaltene Molekülstruktur halbtransparent daruntergelegt. Wie hieraus ersichtlich wird, stimmen beide Molekülstrukturen sehr gut miteinander überein. Lediglich die organischen Gruppen wurden im Laufe der Geometrieoptimierung leicht verdreht.

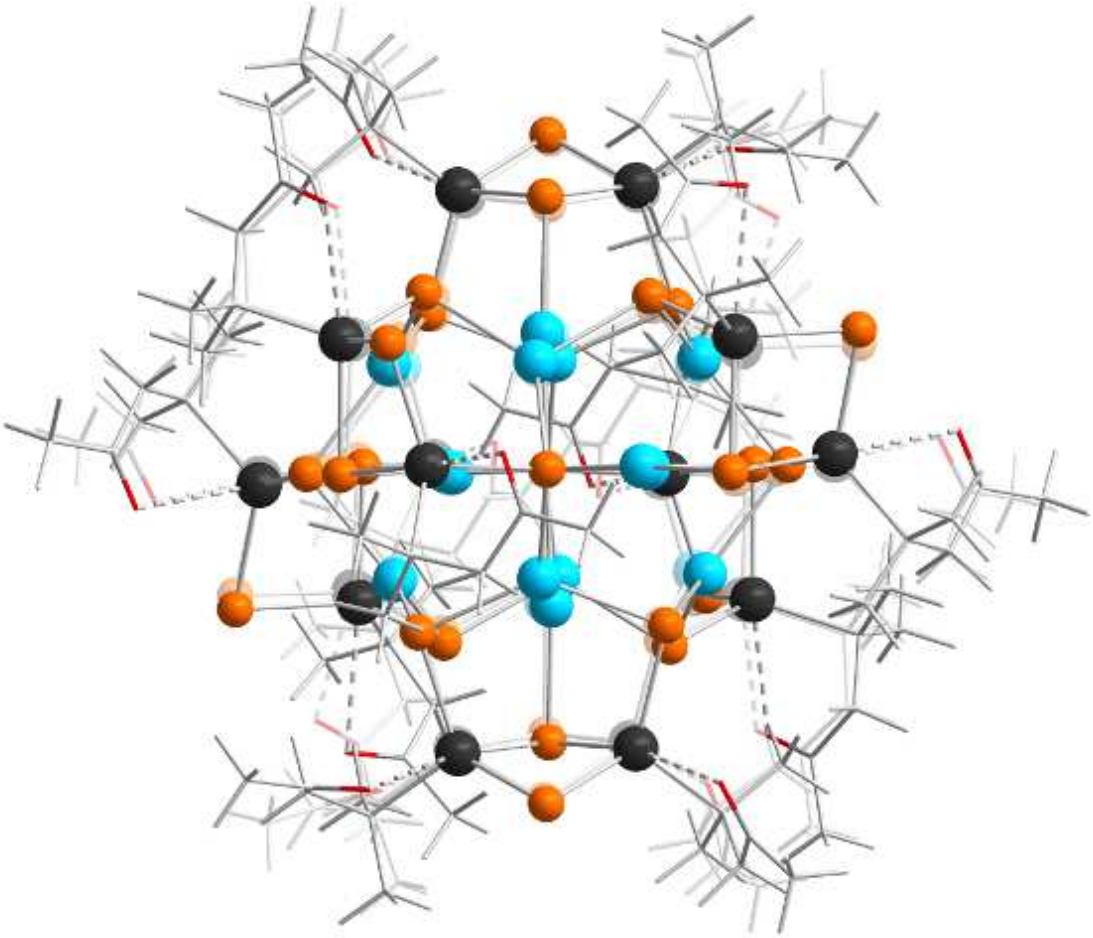


Abbildung 3.32: Berechnete Molekülstruktur für Verbindung **S1a** in C_i-Symmetrie (Ag: türkis, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, C: grau, H: hellgrau).

S1a weist zwei unterschiedliche Arten von Ag-Atomen auf: Im Zentrum des Moleküls sitzt eine oktaedrische [Ag_6]-Einheit (Ag^A), in deren Mitte wiederum ein μ_6-Se-Atom sitzt. Dieses Oktaeder durchstößt die Flächen einer leicht verzerrt kubisch angeordneten [Ag_8]-

Einheit (Ag^B). Jede der Kubuskanten ist von einem μ_3-Se-Atom überbrückt. Zwei dieser μ_3-Se-Atome sind an je eine $[(SnR^1)_2Se_2]$-Einheit gebunden, die selbst über eins der Se-Atome an ein Ag^A-Atom koordiniert. Zusammen mit der organischen funktionellen Gruppe bildet sich so ein windmühlenartiges Strukturmotiv.

Aus quantenchemischer Sicht war nun vor allem die Frage nach möglichen argentophilen Wechselwirkungen interessant. Hierfür wurden die Abstände zwischen Silberatomen gemessen und mittels Paboon die dazu korrespondierenden SEN berechnet (Tabelle 3.19). Da die einzelnen Ag-Atome innerhalb der oktaedrischen bzw. der kubischen Untereinheit jeweils weiter als 360 pm voneinander entfernt sind, wurden hier nur die $Ag^A\cdots Ag^B$-Abstände berücksichtigt. Auch, wenn SEN und Atomabstände hier nicht immer exakt korrelieren, so lässt doch der generelle Trend, dass die kleinsten $Ag^A\cdots Ag^B$-Abstände die größten SEN aufweisen, auf signifikante argentophile Wechselwirkungen schließen. Diese Schlussfolgerung wird weiterhin dadurch unterstützt, dass die berechneten $Ag^A\cdots Ag^B$-Abstände zum Teil deutlich kleiner sind, als die Summe der *van-der-Waals*-Radien von Silber. Abbildung 3.33 zeigt nur die beiden Koordinationssphären der Silberatome. Die gefundenen argentophilen Wechselwirkungen sind hier grau gestrichelt dargestellt.

Tabelle 3.19: Berechnete Ag···Ag-Abstände und die dazu korrespondierenden SEN in **S1a**. Aufgrund der angewandten C_i-Symmetrie ist nur die Hälfte der Werte dargestellt.

	Calc. / pm	**SEN**
Ag1···Ag4	300	0.37
Ag1···Ag5	307	0.10
Ag1···Ag6	308	0.12
Ag1···Ag7	310	0.08
Ag2···Ag4	315	0.12
Ag2···Ag5	307	0.09
Ag2···Ag6a	309	–
Ag2···Ag7a	303	0.44
Ag3···Ag4a	301	–
Ag3···Ag5	304	–
Ag3···Ag6	300	0.44
Ag3···Ag7a	303	0.14

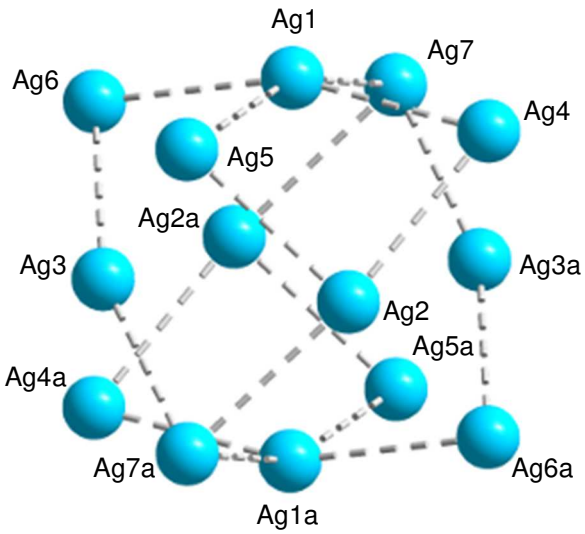


Abbildung 3.33: Darstellung der argentophilen Wechselwirkungen zw. der [Ag_6]- und der [Ag_8]-Einheit in **S1a**.

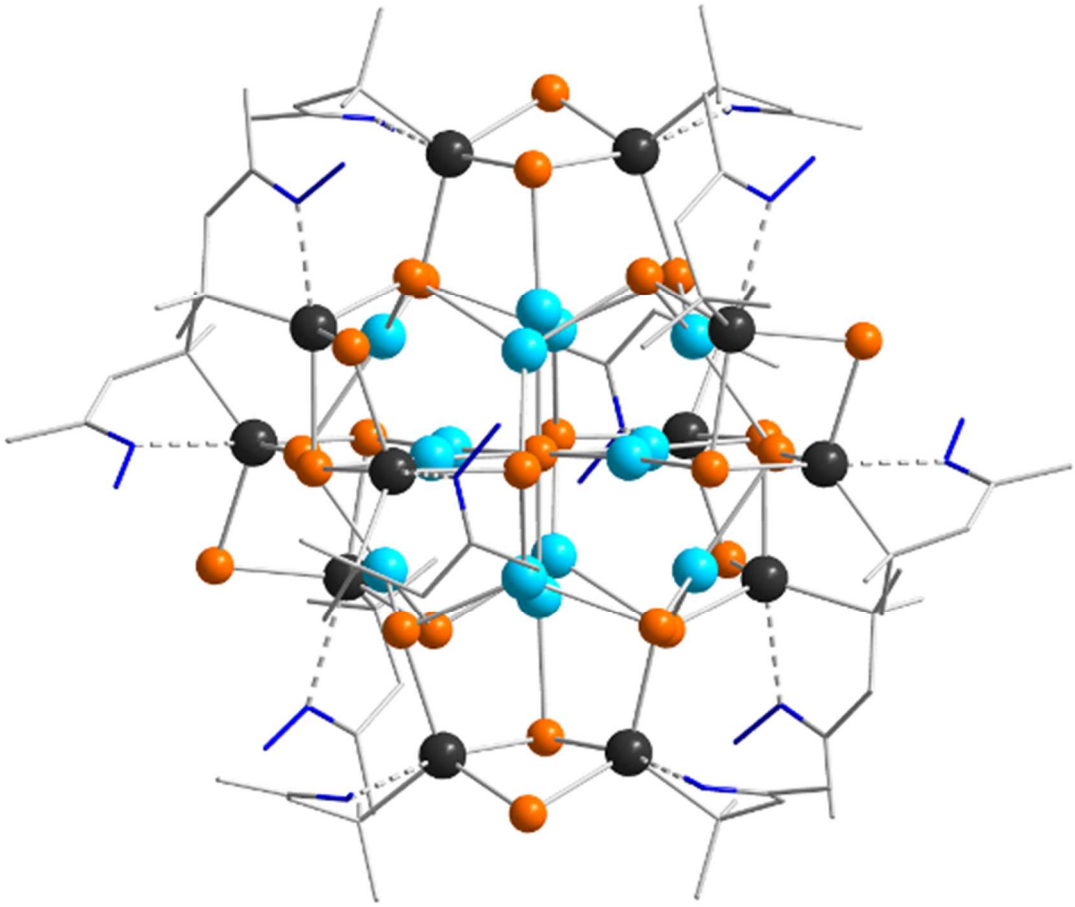


Abbildung 3.34: Berechnete Molekülstruktur für Verbindung **S1b** (Ag: türkis, Sn: dunkelgrau, Se: orange, N: blau, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Um den Einfluss der funktionelle Gruppen auf die Stabilität der anorganischen Grundstruktur zu ermitteln, wurden die gleichen Untersuchungen auch für das mit Hydrazon-Gruppen funktionalisierte Isomer [$Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(R^2Sn_2)Se_2\}_6$] (**S1b**) durchgeführt. Dafür wurden die Keto-Gruppen mithilfe des Z-Matrix-Editors der Software

Molden[214] manuell durch Hydrazon-Gruppen ersetzt. Wie aus Abbildung 3.34 ersichtlich wird, bleibt das windmühlenartige Strukturmotiv des Clusters erhalten. Auch die Stärke der oben diskutierten Ag···Ag-Wechselwirkungen bleibt in derselben Größenordnung. Bei diesen relativ ähnlichen Liganden ist der Einfluss auf den Clusterkern also verhältnismäßig klein.

Verbindung **S2a** ist, wie oben bereits beschrieben, das Produkt der Umsetzung des in DCM gelösten mikrokristallinen Niederschlags mit Hydrazinhydrat. Der Clusterkern ist ein Strukturisomer des Clusterkerns in **S1a** und **S1b**. Wie diese beiden Verbindungen, weist auch **S2a** zwei chemisch nicht äquivalente Arten von Ag-Atomen auf, die um ein zentrales Se-Atom herum angeordnet sind. Die Ag^A-Atome (Ag5 bis Ag9) umgeben dieses Se-Atom in einer pentagonalen Anordnung. Jede Kante dieses Fünfecks ist von einem der Ag^B-Atome (Ag10 bis Ag14) überbrückt, die somit ein größeres und um 180° gedrehtes Fünfeck bilden. Hierdurch ergibt sich insgesamt ein planares, sternförmiges Strukturmotiv um das zentrale Se-Atom, wobei letzteres etwas oberhalb der Ebene liegt. Jeweils zwei Ecken des Sterns werden von weiteren Se-Atomen überbrückt, die alternierend oberhalb und unterhalb der Ebene liegen. Je zwei dieser Se-Atome sind an eine $[(SnR^2)_2Se_2]$-Einheit gebunden. Oberhalb der Ebene sitzen zwei weitere Ag-Atome (Ag2 und Ag4), an die das zentrale Se-Atom ebenfalls koordiniert, sodass hier insgesamt eine siebenfache Verbrückung vorliegt. Die letzten beiden Ag-Atome bilden einen asymmetrische $[Ag_2Se_2]$-Vierring, an den ebenfalls eine $[(SnR^2)_2Se_2]$-Einheit gebunden ist (Ag1 und Ag3).

Mittels Röntgenbeugungsexperimenten ließ sich die Molekülstruktur von **S2a** nicht zufriedenstellend aufklären. Lediglich die Positionen der schweren Atome konnten lokalisiert werden. Die Anwesenheit der Hydrazon-Gruppen ließ sich allerdings per ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachweisen. Diese wurden vor der Durchführung der Geometrieoptimierung daher wiederum mithilfe des Z-Matrix-Editors in Molden manuell hinzugefügt. Wie aus Abbildung 3.35 ersichtlich wird, sind die Unterschiede zwischen experimentell erhaltener und quantenchemisch berechneter Molekülstruktur etwas ausgeprägter, als im Falle von **S1a**: Zwei Ag^B-Atome an den Spitzen des Sterns, Ag10 und Ag12, wurden aus der Ebene heraus und etwas nach unten verschoben. Zudem wurde die asymmetrische $[Ag_2Se_2]$-Einheit etwas gekippt. Diese Abweichungen können zum einen aus den ungenauen experimentellen Daten resultieren oder zum anderen von Packungseffekten im Kristall herrühren, die so mit den hier angewandten Methoden nicht reproduzierbar waren. Nichtsdestotrotz war die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gut genug, um weitergehende Analysen durchzuführen.

So sollte auch hier der Einfluss der funktionellen Gruppen auf den Clusterkern untersucht werden. Die ursprünglichen Hydrazon-Gruppen wurden also wieder manuell (s. o.) durch Keto-Gruppen ersetzt, wodurch Verbindung **S2b** erhalten wurde. Nach der Geometrie-optimierung zeigte sich eine deutlich größere Empfindlichkeit gegenüber einem Austausch der funktionellen Gruppen, als bei **S1a** und **S1b**. Dies zeigt sich vor allem am sternförmigen Strukturmotiv der Ag-Atome: Insgesamt fällt auf, dass es in **S2a** deutlich symmetrischer ist, als in der ketofunktionalisierten Verbindung **S2b**. Der Grund dafür ist vermutlich, dass die größeren und damit sterisch anspruchsvolleren Hydrazon-Reste die Ag-Atome in ihrer Position fixieren, während die Keto-Gruppen dem Clusterkern mehr Bewegungsfreiheitsgrade lassen.

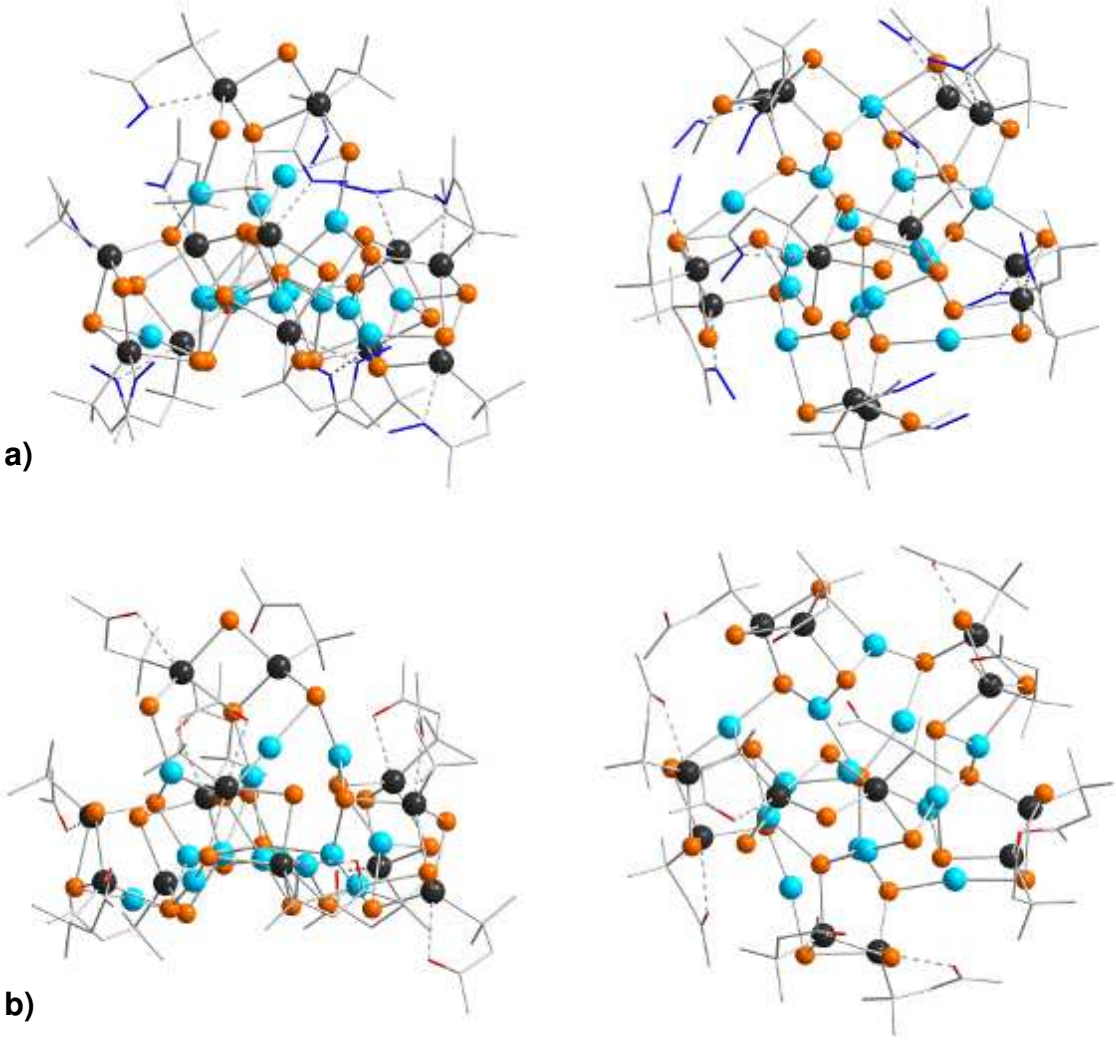


Abbildung 3.35: Seitenansichten und Draufsichten der berechneten Strukturen von a) **S2a** und b) **S2b** (Ag: türkis, Sn: dunkelgrau, Se: orange, O: rot, N: blau, C: grau, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die Verzerrung des anorganischen Clusterkerns nach der Substitution der organischen Reste wird also vor allem anhand der berechneten Ag···Ag-Abstände und der daraus resultierenden argentophilen Wechselwirkungen deutlich. Tabelle 3.20 zeigt alle Ag···Ag-Abstände bis 360 pm. Abbildung 3.36 zeigt zusätzlich die räumliche Anordnung der Silberatome in den beiden Verbindungen. Die vier Ag-Atome, die in **S2a** oberhalb der sternförmigen Ebene standen, näherten sich in **S2b** dieser deutlich an. Diese Ag···Ag-Abstände waren in **S2a** noch größer als 360 pm. In **S2b** lagen sie zwischen 299 pm und 360 pm. Der Clusterkern in **S2b** ist also etwas abgeflacht im Vergleich zu dem in **S2a**. Als Folge wurden auch die Abstände zwischen den vier Silberatomen oberhalb und die meisten $Ag^{A}\cdots Ag^{B}$-Abstände größer.

Tabelle 3.20: Ag···Ag-Abstände bis 360 pm und berechnete SEN in **S2a** und **S2b**.

	S2a		**S2b**	
	Calc. / pm	**SEN**	**Calc. / pm**	**SEN**
Ag1···Ag2	315	0.37	303	0.43
Ag1···Ag3	309	0.46	–	–
Ag1···Ag4	301	0.24	318	0.26
Ag2···Ag3	326	0.20	334	0.21
Ag2···Ag4	299	0.14	338	0.14
Ag2···Ag5	–	–	360	0.21
Ag3···Ag6	–	–	324	0.17
Ag5···Ag6	–	–	299	0.12
Ag5···Ag9	–	–	310	0.12
Ag5···Ag10	352	0.17	–	–
Ag5···Ag14	311	0.21	302	0.28
Ag6···Ag11	307	0.12	–	–
Ag7···Ag8	292	0.12	290	0.16
Ag8···Ag9	–	–	327	0.15
Ag8···Ag12	305	0.14	–	–
Ag8···Ag13	–	–	291	0.29
Ag9···Ag13	291	0.16	293	0.38
Ag9···Ag14	291	0.19	298	0.29

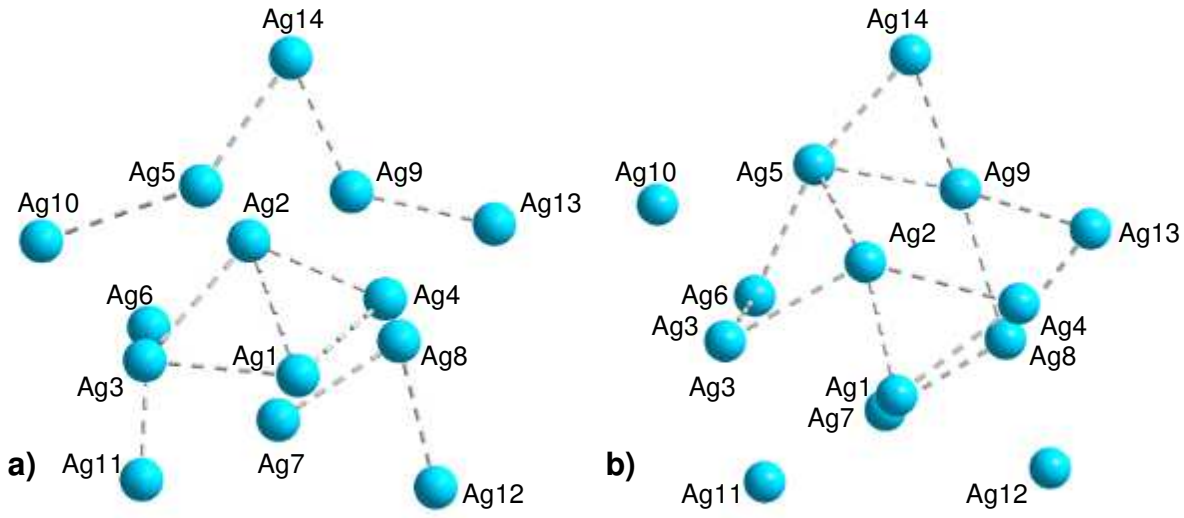


Abbildung 3.36: Darstellung der argentophilen Wechselwirkungen in a) **S2a** und b) **S2b**.

Die größten SEN wurden zwischen den vier Silberatomen oberhalb des Sterns gefunden. Ag···Ag-Wechselwirkungen sind in **S2b** ausgeprägter als in **S2a**. Zwischen Silberatomen gleicher Art fanden sich nur schwache Wechselwirkungen.

S2b weist mehr und, normiert auf die SEN der C–H-Bindungen, auch die stärkeren Ag···Ag-Wechselwirkungen auf als **S2a**. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich das anorganische Grundgerüst so verzerrt hat, um möglichst viele Ag···Ag-Wechselwirkungen zu ermöglichen. Durch die kleineren Keto-Gruppen wird dieser Prozess begünstigt (s. o.).

Um den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die beiden strukturisomeren Clusterkerne quantifizieren zu können, wurden die Reaktionsschemata für die formalen Substitutionsreaktionen formuliert und die jeweiligen absoluten Energien verglichen:

(1) **S1a** + N_2H_4 → **S1b** + H_2O | $\Delta E = -746$ kJ·mol^{-1}

(2) **S2a** + H_2O → **S2b** + N_2H_4 | $\Delta E = -763$ kJ·mol^{-1}

In beiden Reaktionsgleichungen ist allerdings bisher nicht berücksichtigt, dass jeweils 24 N–H- und 24 O–H-Bindungen ineinander umgewandelt wurden. Bezieht man also noch ein, dass die Bildung der O–H-Bindungen um 66 kJ·mol^{-1} begünstigt ist, erhält man für (1) einen korrigierten Wert von $\Delta E = +838$ kJ·mol^{-1} und für (2) einen korrigierten Wert von $\Delta E = +821$ kJ·mol^{-1}. Im Falle von (1) ist also die Bildung der ketofunktionalisierten Verbindung **S1a** und im Falle von (2) die der hydrazonfunktionalisierten Verbindung **S2a** energetisch favorisiert. Dies deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen.

Zuletzt wurden noch die absoluten Energien der beiden Strukturisomere verglichen. Hier zeigte sich, dass das windmühlenartige Motiv bei beiden Substituenten energetisch deutlich

gegenüber dem sternförmigen Motiv begünstigt ist: Die Gesamtenergie von **S2b** liegt 134 kJ·mol^{-1} über der von **S1a**. Die Gesamtenergie von **S2a** liegt 117 kJ·mol^{-1} über der von **S1b**. Der Grund wird hier die symmetrischere Konfiguration der Schweratome im Clusterkern sein. Die sternförmige Verbindung **S2a** kristallisierte im Experiment also vermutlich aufgrund der schlechteren Löslichkeit als kinetisches Produkt aus.

3.2.4 $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]\cdot[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$ – Ein Gold-Sulfid-Komplex bestehend aus zwei neutralen Untereinheiten

Dr. Wen Yu beschäftigte sich während ihrer Promotion[176] mit Münzmetall-Chalkogenid-Clustern und synthetisierte in diesem Zusammenhang den Gold(I)-Sulfid-Komplex $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]\cdot[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$ (**G1**, dppma2: 2-Sulfido-3-(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid, dppma3: 2,3-Bis(diphenylphosphino)-bernsteinsäureanhydrid .[215] Dieser Komplex besteht aus der hufeisenförmigen Untereinheit $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]$ (**G1a**) und der Untereinheit $[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$ (**G1b**), die eine verzerrt kubische Au/S-Substruktur aufweist. **G1a** umfasst **G1b** ähnlich wie bei Schlüssel-Schloss-Strukturen in Proteinen. Der Komplex kristallisiert dabei in molekularer C_2-Symmetrie. Beide Untereinheiten sind neutral, was für diese Art von Gold-Sulfid-Komplexen zum ersten Mal beobachtet wurde.

Mithilfe quantenchemischer Methoden sollte nun die Art der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den beiden Untereinheiten aufgeklärt werden. Die räumliche Nähe der Goldatome legte außerdem das Vorkommen aurophiler Wechselwirkungen[111–114] nahe. Auch dies war daher Gegenstand der folgenden Untersuchungen. Diese Untersuchungen erfolgten unter Anwendung der in Kapitel 4.4.1 genannten Methoden, sowie gemäß der in den Kapiteln 4.2 und 4.4.5 beschriebenen Vorgehensweise.

Abbildung 3.37 zeigt die optimierte Molekülstruktur. Tabelle 3.21 zeigt außerdem die guten Übereinstimmungen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten für die Au–S- bzw. Au–P-Bindungslängen. Die nach der Geometrieoptimierung im Durchschnitt 3 pm längeren Bindungen sind typisch für die hier verwendeten DFT-Methoden und wurden so erwartet.

Tabelle 3.21: Vergleich der experimentell erhaltenen und der berechneten Au–S-, sowie der Au–P-Bindungen.

$[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]$

	Exp. / pm	Calc. / pm		Exp. / pm	Calc. / pm
Au1–S1	232.4(3)	237	**Au1–P2**	227.6(3)	231
Au6–S5	233.9(4)		**Au6–P7**	228.5(3)	
Au2–S3	233.5(3)	238	**Au2–P1**	227.9(3)	230
Au7–S4	233.9(3)		**Au7–P6**	227.9(3)	
Au3–S3	232.2(3)	236	**Au3–P4**	225.8(3)	227
Au8–S4	231.8(3)		**Au8–P5**	225.3(3)	
Au4–S3	233.1(3)	236	**Au4–P3**	227.6(3)	229
Au9–S4	231.7(3)		**Au9–P8**	227.4(4)	
Au5–S2	231.2(3)	235	**Au5–P2**	229.0(3)	231
Au10–S6	230.5(3)		**Au10–P7**	228.5(3)	

$[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$

	Exp. / pm	Calc. / pm		Exp. / pm	Calc. / pm
Au11–S7	228.3(3)	231	**Au12–P11**	228.4(3)	230
Au14–S8	228.2(3)		**Au16–P12**	227.4(3)	
Au11–S9	230.8(3)	234	**Au13–P9**	227.8(3)	230
Au14–S10	230.4(3)		**Au15–P10**	228.1(3)	
Au12–S9	232.8(3)	236			
Au16–S10	231.3(3)				
Au13–S9	233.5(3)	238			
Au15–S10	233.6(3)				

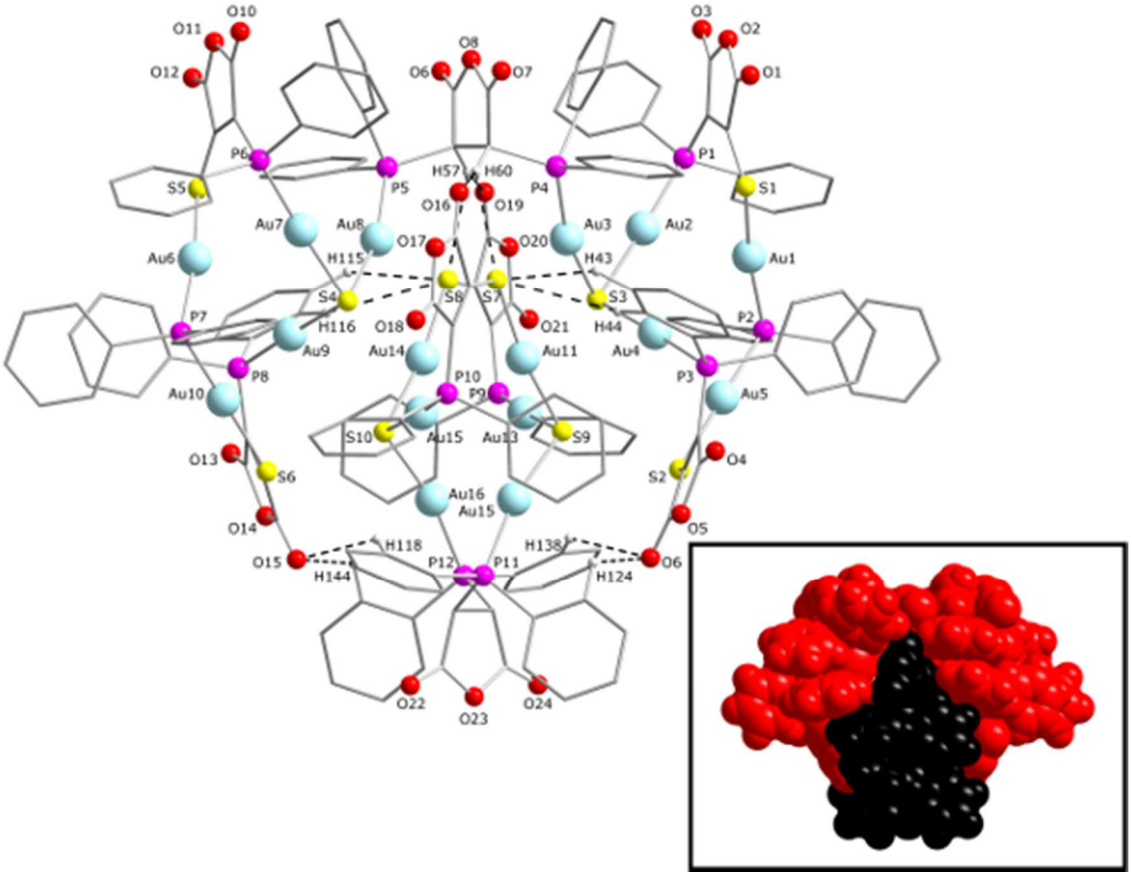


Abbildung 3.37: Groß: Berechnete Struktur für Verbindung **G1** in C_2-Symmetrie (Au: hellblau, O: rot, S: gelb, P: pink, C: grau, H: hellgrau; Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gestrichelt dargestellt und nur die daran beteiligten H-Atome sind dargestellt). Klein: verkleinerte Darstellung von **G1** als Kalottenmodell (**G1a**: rot, **G1b**: schwarz).

Nachdem auf diese Weise gezeigt wurde, dass die verwendeten Methoden die experimentellen Daten gut reproduzieren konnten, sollte geklärt werden, was die beiden Untereinheiten **G1a** und **G1b** zusammenhält. Aufgrund der verhältnismäßig geringen intermolekularen Au···S-Abstände (s. Tabelle 3.22), lag die Vermutung nahe, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausschlaggebend seien. Diese Vermutung wurde dadurch gestützt, dass sich mit z. B. Au3···S8 ($\delta^+\cdots\delta^-$), S3···Au11 ($\delta^-\cdots\delta^+$) und Au4···S9 ($\delta^+\cdots\delta^-$) jeweils gegenteilig polarisierte Atome gegenüber liegen. Allerdings konnte die Analyse kanonischer und lokalisierter MOs (Abbildungen 3.38 bis 3.41) diese Schlussfolgerung nicht bestätigen. Stattdessen zeigte sich, dass jeweils sechs kurze S···H- und sechs kurze O···H-Wasserstoffbrückenbindungen für die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den beiden Untereinheiten verantwortlich sind. Sie sind in den folgenden Abbildungen durch Kreise und Pfeile gekennzeichnet. Die Abstände entsprechen zum Großteil der Summe der jeweiligen *van-der-Waals*-Radien und sind bereits aus Kristallstrukturen organischer Moleküle bekannt.[216]

Tabelle 3.22: Experimentell ermittelte *versus* berechnete intermolekulare Au···S-Abstände, sowie postulierte Wasserstoffbrückenbindungen.

	Exp. / pm	**Calc. / pm**
Au3···S8	359.7(1)	340
Au8···S7	347.4(1)	
S3···Au11	455.8(1)	451
S4···Au14	458.9(1)	
Au4···S9	414.3(1)	373
Au9···S10	403.7(1)	
O16···H57	247.7(1)	249
O19···H60	241.2(1)	
O6···H138	278.7(1)	296
O15···H118	325.4(1)	
O6···H124	300.0(1)	263
O15···H144	243.9(1)	
S7···H57	289.2(1)	302
S8···H60	296.8(1)	
S7···H43	386.7(1)	312
S8···H115	354.7(1)	
S7···H44	383.2(1)	329
S8···H116	346.4(1)	

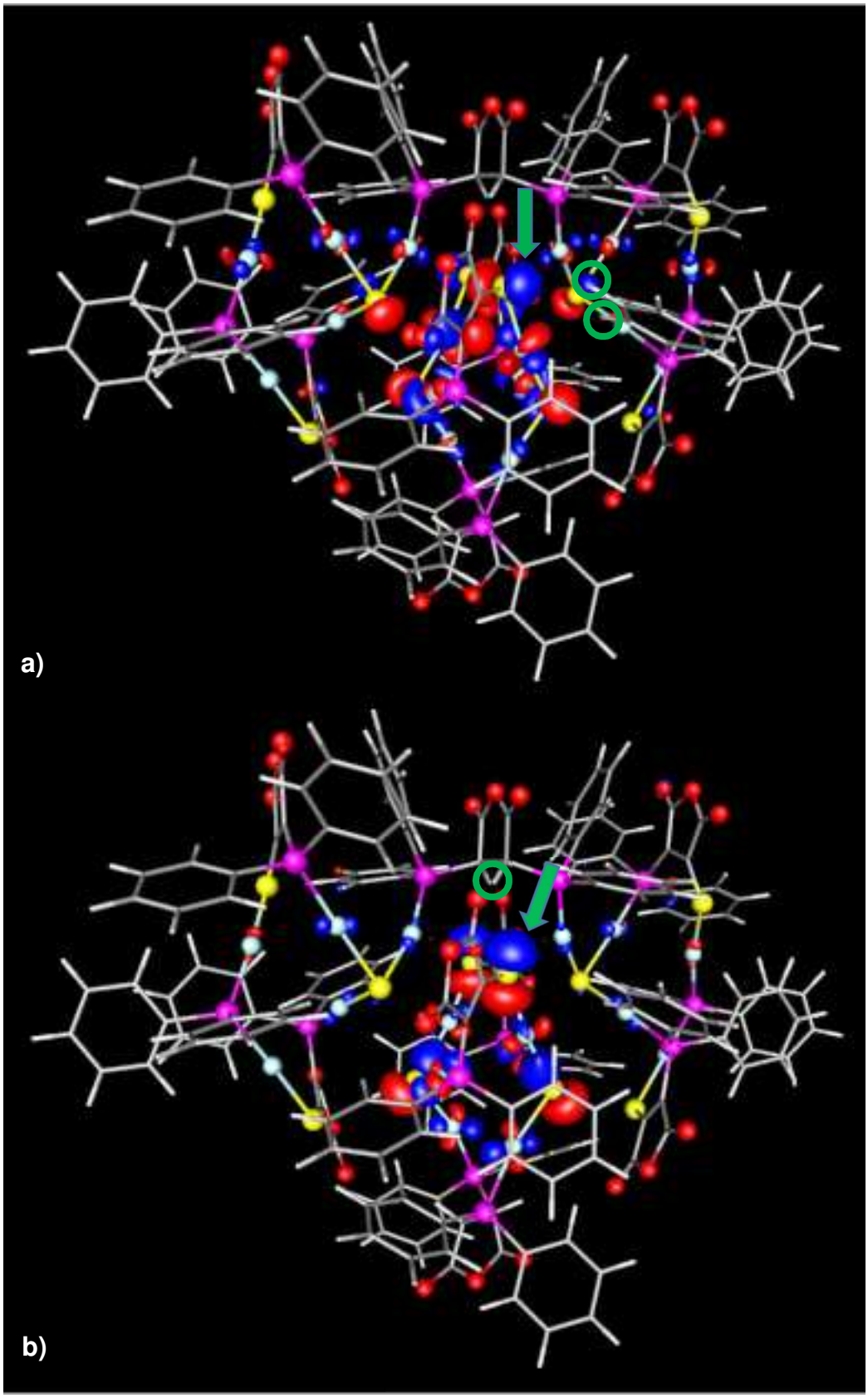


Abbildung 3.38: Darstellung repräsentativer kanonischer MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungen: a) HOMO−3, b) HOMO−23 (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten MOs sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, die entsprechenden H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

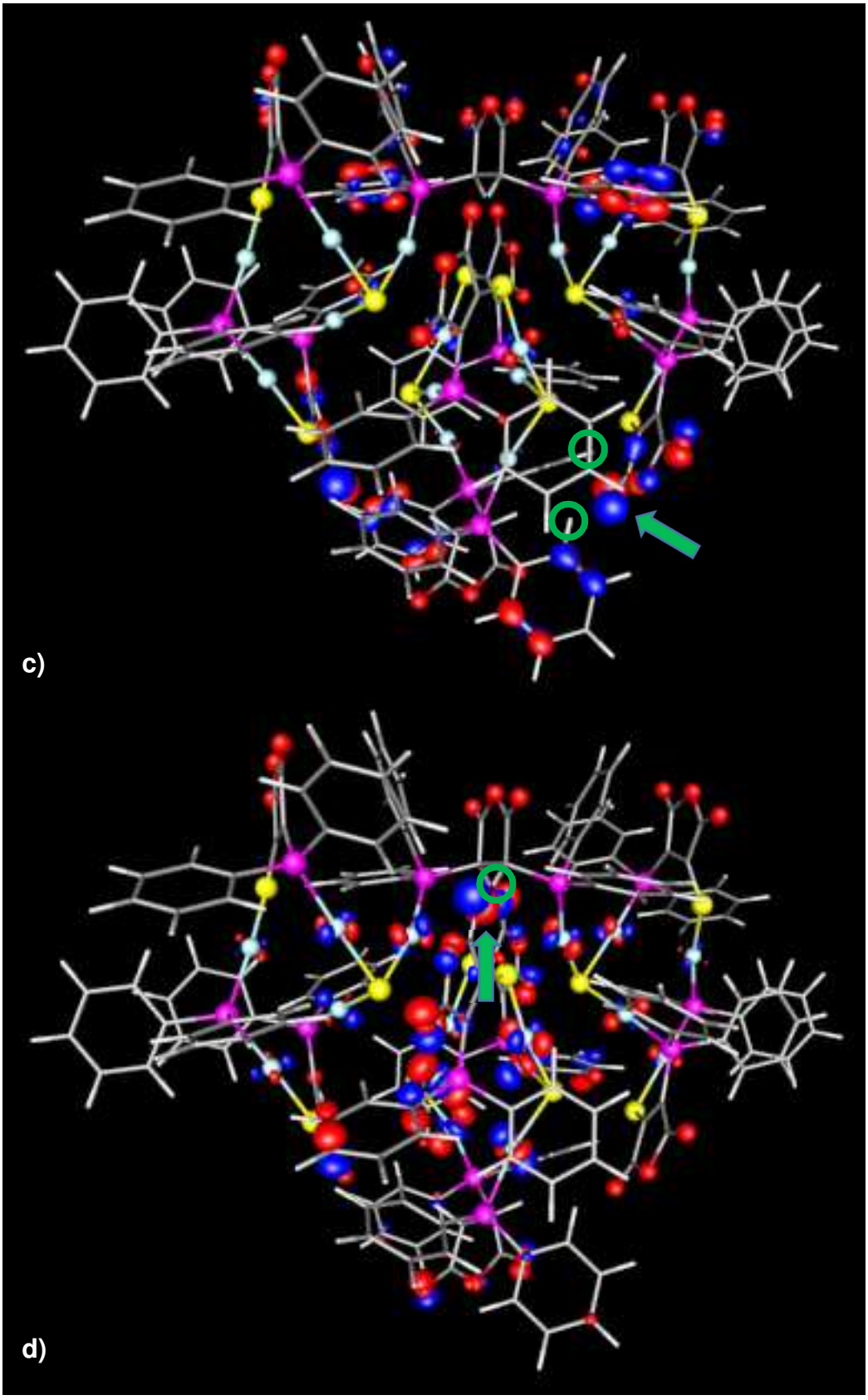


Abbildung 3.39: Fortsetzung der Darstellung repräsentativer kanonischer MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungen: c) HOMO−59, d) HOMO−81 (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten MOs sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, die entsprechenden H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

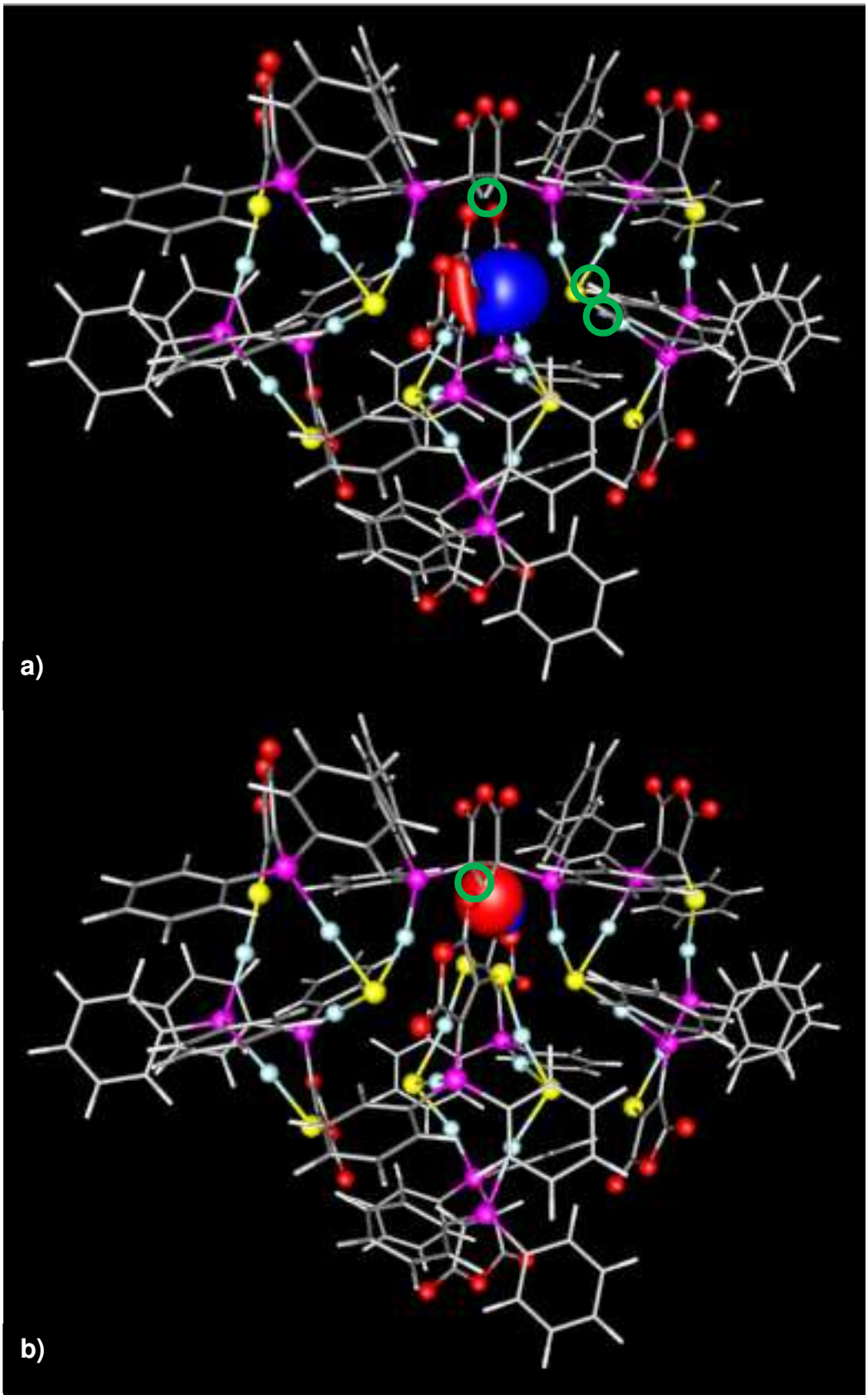


Abbildung 3.40: Darstellung repräsentativer lokalisierter MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungen (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

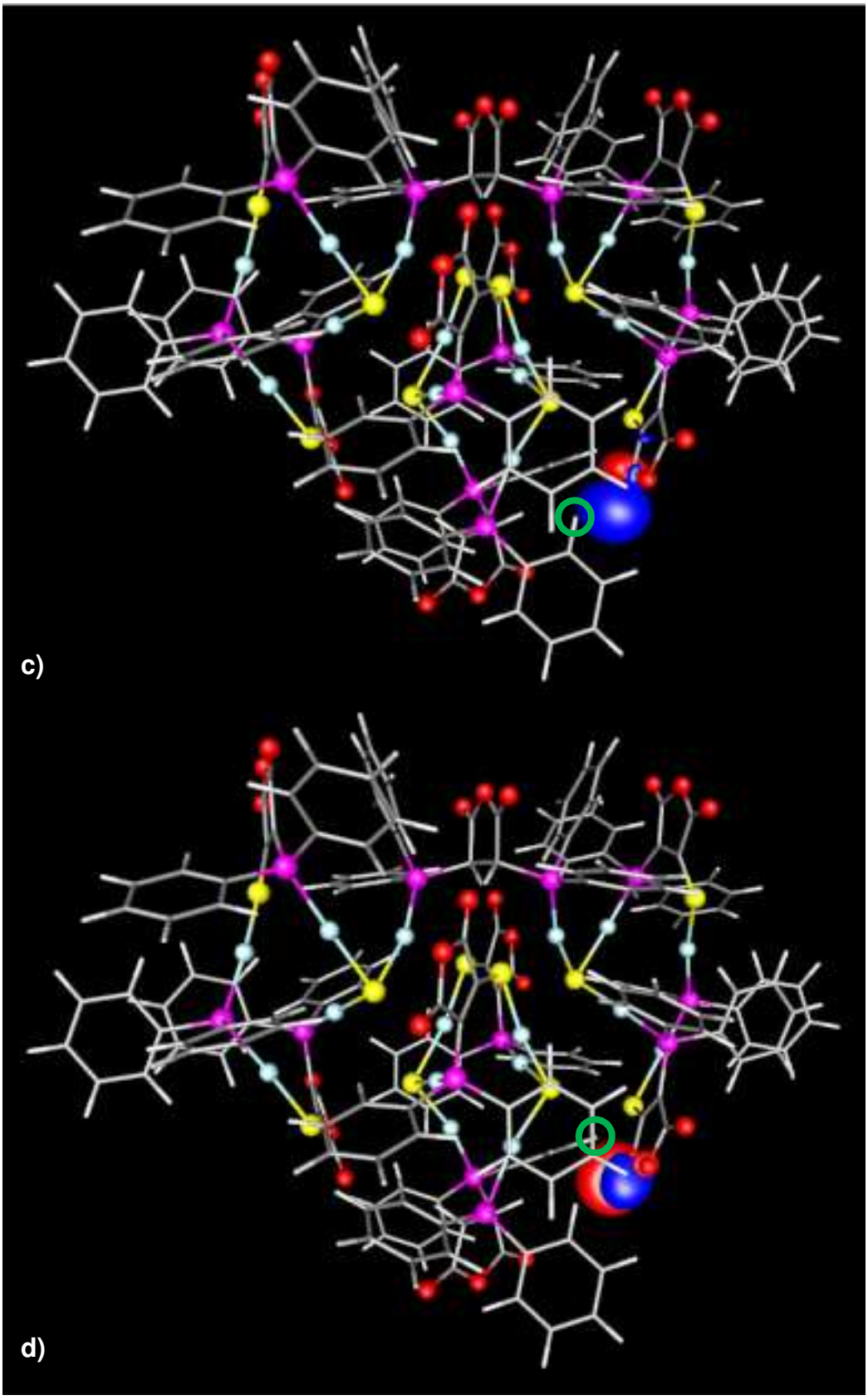
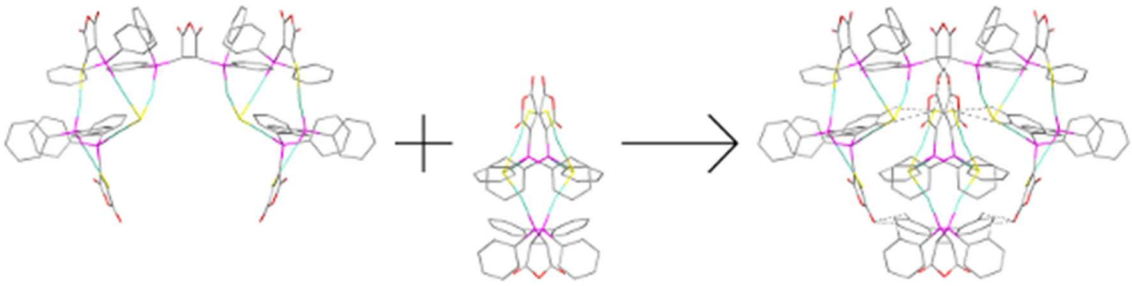


Abbildung 3.41: Fortsetzung der Darstellung repräsentativer lokalisierter MOs zur Veranschaulichung der Wasserstoffbrückenbindungen (Au: hellblau, P: Pink, S: gelb, O: rot, C: grau, H: hellgrau, Isofläche: ±0.033 a. u.). Die beteiligten H-Atome sind eingekreist. Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

Die Betrachtung der kanonischen und der lokalisierten MOs zeigt die Wasserstoffbrückenbindungen. Die entscheidenden Beiträge kommen jeweils von den p-Orbitalen der S- oder O-Atome und zeigen in Richtung der nächstgelegenen H-Atome. In Kombination mit den in Tabelle 3.22 dargestellten Werten für die Atomabstände, spricht das eindeutig dafür, dass **G1** über die postulierten S···H- bzw. O···H-Brücken in der gegebenen Konfiguration fixiert und stabilisiert wird.

Um die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen abschätzen zu können, wurde eine formale Reaktionsgleichung für die Bildung von Verbindung **G1** aus den beiden zugrunde liegenden Untereinheiten aufgestellt und das folgende Reaktionsschema postuliert:



Schema 3.1: Formale Reaktion zur Zusammensetzung von **G1** aus den beiden zugrunde liegenden Untereinheiten **G1a** und **G1b**.

Die entsprechende Wechselwirkungsenergie E_{WW} wurde nun berechnet, indem die absolute Energie von **G1** mit der Summe der absoluten Energien der beiden Untereinheiten **G1a** und **G1b** gemäß folgender Formel verglichen wurde:

$$E_{WW} = E_{G1} - (E_{G1a} + E_{G1b}) = -650\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Hieraus ergibt sich also ein Energiegewinn durch rein dispersive Wechselwirkungen von insgesamt etwa $-650\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies entspricht durchschnittlich $-54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro Wasserstoffbrückenbindung. Dieser Wert erscheint relativ hoch, wird aber erklärbar, wenn man sich anhand der in der folgenden Tabelle angegebenen Werte vergegenwärtigt, dass sich die beiden Untereinheiten im Laufe der Geometrieoptimierung etwas angenähert haben. Dadurch scheint E_{WW} geringfügig überschätzt zu werden.

Zuletzt sollten mögliche aurophile Wechselwirkungen untersucht werden. Hierfür wurden SEN für jeden potenziellen Gold-Gold-Kontakt berechnet (Tabelle 3.23).

Tabelle 3.23: Vergleich der experimentell erhaltenen und der berechneten Gold-Gold-Abstände, sowie die berechneten SEN.

$[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]$			
	Exp. / pm	**Calc. /pm**	**SEN**
Au1···Au2	291.2(1)	297	0.22
Au6···Au7	289.1(1)		
Au2···Au3	312.4(1)	312	0.49
Au7···Au8	304.7(1)		
Au3···Au4	338.9(1)	336	0.23
Au8···Au9	340.3(1)		
Au4···Au5	297.8(1)	301	0.09
Au9···Au10	295.7(1)		
$[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$			
	Exp. / pm	**Calc. /pm**	**SEN**
Au11···Au13	319.5(1)	334	0.46
Au14···Au15	318.8(1)		
Au11···Au15	298.3(1)	308	0.56
Au13···Au14	297.1(1)		
Au12···Au15	315.4(1)	335	0.27
Au13···Au16	333.8(1)		
Au12···Au13	375.3(1)	380	0.35
Au15···Au16	369.0(1)		
Au11···Au14	335.2(1)	350	0.36
Au12···Au16	317.5(1)	321	0.30
Au13···Au15	437.6(1)	458	0.53

Die berechneten SEN variieren stark. Zumindest die größeren Werte implizieren aber tatsächlich aurophile Wechselwirkungen. Dennoch scheint die Molekülstruktur vor allem durch die dirigierende Wirkung der dppma2- bzw. der dppma3-Liganden und weniger durch aurophile Wechselwirkungen dominiert zu werden. Dies wird insbesondere dadurch deutlich, dass die geringsten Gold-Gold-Abstände nicht die größten SEN aufweisen.

4. Verwendete Methoden und Gang der Untersuchungen

4.1 Allgemeines

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem TURBOMOLE[169] in den Versionen V6.5 bis V7.1.1 durchgeführt. Sofern keine Molekülstruktur z. B. aus Röntgenbeugungsexperimenten vorlag, wurde die Input-Struktur mithilfe des im Programm Molden[214] implementierten Z-Matrix-Editors erstellt. Molden diente ebenfalls dazu, die Bindungslängen und -winkel der Moleküle zu bestimmen. Kanonische und lokalisierte Molekülorbitale wurden mit gOpenMol[217,218] geplottet. Sämtliche Strukturbilder wurden mit der Visualisierungssoftware Diamond 3.2k[219] erstellt.

Für diese Arbeit wurde der mit Linux betriebene „Marburger RechenCluster 2“ (MaRC2) des Marburger Hochschulrechenzentrums genutzt. Die Berechnungen, die in Kapitel 3.1 vorgestellt wurden, erfolgten in der Regel auf vier bis 16 CPUs mit 1900 bis 4000 MB RAM pro CPU und liefen wenige Stunden. Die in Kapitel 3.2 gezeigten Studien liefen ausschließlich auf mindestens 16 CPUs mit mindestens 3800 MB RAM pro CPU. Die Rechenzeit betrug hier meistens bis zu mehreren Tagen.

4.2 Generelle Vorgehensweise

Die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise wurde, falls nicht anders beschrieben, jeweils für alle Berechnungen so durchgeführt und kann als allgemeine Vorschrift angesehen werden:

Nach der Erzeugung des Inputs wurde eine gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Struktur unter Anwendung von DFT-Methoden und der RI-Näherung[220,221] durchgeführt (grid size m3 oder m4, wo nötig). Die anschließende Überprüfung, ob es sich bei der konvergierten Struktur um ein Minimum auf der

Potenzialhyperfläche handelt, erfolgte mittels Berechnung der Kraftkonstanten. War dies der Fall, folgten Populationsanalysen und die Auswertung der berechneten Bindungslängen und -winkel, sowie ggf. weitergehende Untersuchungen, wie z. B. die Berechnung von kanonischen und lokalisierten MOs oder von NMR-Verschiebungen etc.

Zeigte das Schwingungsspektrum negative Moden, handelte es sich also nicht um ein Minimum, wurde die Struktur entlang einer dieser negativen Moden verzerrt (Modul VIBRATION) und Geometrieoptimierung, sowie Berechnung der Kraftkonstanten wurden wiederholt.

TURBOMOLE gibt die Energien in Hartree H_e an. Eine Umrechnung in $kJ \cdot mol^{-1}$ erfolgte über eine Multiplikation des jeweiligen Energiewertes mit dem Faktor 2625.5.

4.3 Studien zu binären und intermetalloiden Zintl-Anionen

4.3.1 Methoden

Die Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen erfolgte unter Einsatz des TPSS-Funktionals[157] und Basissätzen vom Typ def2-TZVP[166] mit korrespondierenden Auxiliarbasen[222] und effektiven Kernpotenzialen an den In-, Tl-, Sn-, Pb-, Sb-, und Bi-Atomen.[223,224] Die negativen Ladungen wurden mit COSMO[225] kompensiert (Standardwerte, $\varepsilon = \infty$). Die Berechnungen der Kraftkonstanten und der Vibrationsfrequenzen wurden mit AOFORCE[226–228] (für ungeladene Moleküle) bzw. NUMFORCE (für geladene Moleküle) durchgeführt. Die Populationsanalysen erfolgten anhand von *Mulliken*-Analysen,[170] NPA[229] und Paboon.[173] LMOs wurden nach der Methode von *Boys*[230] berechnet. NMR-Verschiebungen wurden über das Modul MPSHIFT[208] unter Verwendung des BP86-Funktionals[155,231] und für Nb-Atome unter Einsatz des Allelektronen-Basissatzes TZVPalls2[232] berechnet.

4.3.2 Binäre, pseudotetraedrische Anionen mit oder ohne Funktionalisierung

Die Input-Strukturen der unsubstituierten Pseudotetraeder wurden mithilfe des Z-Matrix-Editors in Molden als XYZ-Files erstellt. Die Geometrieoptimierung erfolgte zunächst ohne Symmetrierestriktion. Anschließend wurden die Pseudotetraeder aus Atomen der Gruppen 13 und 14 und die aus Atomen der Gruppen 13 und 15 in der Punktgruppe C_{3v} und die Pseudotetraeder aus Atomen der Gruppen 14 und 15 in der Punktgruppe C_{2v} nachoptimiert.

Die Input-Strukturen der funktionalisierten Pseudotetraeder wurden ebenfalls mithilfe des Z-Matrix-Editors in Molden als XYZ-Files erstellt. Jeweils zwei Protonen oder TMS-Gruppen wurden von Hand hinzugefügt. Hieraus ergaben sich für die Pseudotetraeder aus Atomen der Gruppen 13 und 14 und die Pseudotetraeder aus Atomen der Gruppen 13 und 15 vier und für die Pseudotetraeder aus Atomen der Gruppen 14 und 15 fünf verschiedene Substitutionsmuster. Tabelle 4.1 zeigt, wie viele Substituenten dabei jeweils an welches Clusteratom gebunden sind (das Substitutionsmuster der Pseudotetraeder aus Atomen der Gruppen 13 und 15 entspricht dem der Verbindungen aus Atomen der Gruppen 13 und 14).

Tabelle 4.1: Substitutionsmuster der protonierten und silylierten binären Pseudotetraeder (oben: $(TrPn_3)^{2-}$, unten: $(Tt_2Pn_2)^{2-}$).

		$(TrPn_3)^{2-}$		
Substitutions-muster	**Tr1**	**Pn1**	**Pn2**	**Pn3**
1	××			
2	×	×		
3		×	×	
4				××
		$(Tt_2Pn_2)^{2-}$		
Substitutions-muster	**Tt1**	**Tt2**	**Pn1**	**Pn2**
1	××			
2	×	×		
3		×	×	
4			×	×
5				××

Die pseudotetraedrischen Anionen mit den flächenverknüpfenden Protonen wurden mit Symmetrierestriktion in C_s optimiert, um die Protonen in diesen Positionen zu halten.

4.3.3 Funktionalisierte binäre *Zintl*-Anionen aus Atomen der Gruppen 14 und 15 mit butterflyartiger Struktur

Die Input-Strukturen der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Cluster wurden mithilfe des Z-Matrix-Editors in Molden als XYZ-Files erstellt. Hierfür wurde eine Fp-Einheit von Hand an eines der beiden Pn-Atome addiert. Der Cluster wurde anschließend entlang der Tt–Tt-Bindung halbiert und mit der DEFINE-Routine in TURBOMOLE in der Punktgruppe C_S wieder aufgebaut. Die Geometrieoptimierungen erfolgten, wenn nicht anders erwähnt, ohne Symmetrierestriktionen. Zum Auffinden des globalen Minimums wurden die beiden Fp-Einheiten in mehreren Schritten (gegeneinander) verdreht.

Das Acetonitrilkupfer(I)-Fragment wurde über den Z-Matrix-Editor in Molden von Hand hinzugefügt. Die Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetrierestriktion durchgeführt.

Populationsanalysen wurden durchgeführt, um Partialladungen und anschließend MOs und LMOs zu berechnen.

4.3.4 $(SiP_6H_2)^{2-}$, $(GeP_6H_2)^{2-}$ und $(SiAs_6H_2)^{2-}$

Der Input wurde mithilfe der experimentell erhaltenen Struktur von $(SiP_6)^{4-}$ erstellt. Zunächst wurde für alle drei Cluster die Position des jeweiligen Gruppe-14-Atoms, sowie die Nettoladung des nichtfunktionalisierten Anions variiert und Populationsanalysen zur Aufklärung der Ladungsverteilung durchgeführt. Anschließend wurden die Positionen der Protonen und die der Tt-Atome permutiert.

4.3.5 $(Nb@As_8H)^{2-}$ und zu $(Nb@As_{11}H_2)^{2-}$

Der Input wurde mithilfe der experimentell erhaltenen Strukturen der beiden Cluster-Anionen erstellt. Zunächst wurden die unprotonierten Cluster $[Nb@As_8]^{q-}$ und $[Nb@As_{11}]^{q-}$ (mit q = 2, 3, 4) mit unterschiedlichen Ladungen berechnet. Ausgehend von $[Nb@As_8]^{3-}$ und $[Nb@As_{11}]^{4-}$ wurden anschließend Anzahl und Positionen der Protonen für beide Cluster gemäß der in Tabelle 3.12 gegebenen Protonierungsmuster permutiert.

Die Vibrationsfrequenzen der nackten und der protonierten Cluster wurden mithilfe des Moduls NUMFORCE berechnet.

Die NMR-Verschiebungen wurden mit dem Modul MPSHIFT berechnet. Zuvor wurde pro Cluster eine Singlepoint-Rechnung unter Einsatz des Funktionals BP86 und des Allelektronen-Basissatzes TZVPalls2 durchgeführt.

4.4 Studien zu Münzmetall-Chalkogenid-Clustern

4.4.1 Methoden

Die Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen erfolgte unter Einsatz des B97-D-Funktionals,[163] inklusive Dispersionskorrektur[164] und *Becke-Johnson*-Dämpfung,[165] und der Basissätze vom Typ def2-TZVP mit korrespondierenden Auxiliarbasen und effektiven Kernpotenzialen an den Sn-, Pd-, Ag- und Au-Atomen.[223,233] Ladungen wurden ggf. mittels COSMO kompensiert (Standardwerte, $\varepsilon = \infty$). Die Berechnung der Kraftkonstanten wurde mit AOFORCE[226–228] (für ungeladene Moleküle) bzw. NUMFORCE (für geladene Moleküle) durchgeführt. Die Populationsanalysen erfolgten anhand von *Mulliken*-Analysen, NPA und Paboon. LMOs wurden nach der Methode von *Boys* berechnet.

4.4.2 Palladium-Selenid-Cluster

Der Input wurde mithilfe der experimentell erhaltenen Strukturen erstellt. Nach der Geometrieoptimierung wurden Populationsanalysen durchgeführt und LMOs berechnet, um die Bindungsverhältnisse in den beiden Clustern und speziell die Natur der Bindungen zwischen den Pd-Atomen und der *exo*-gebundenen $[SeH]^-$-Einheit in Verbindung **P1** bzw. der *exo*-gebundenen $[SnCl_3]^-$-Einheit in Verbindung **P2** aufzuklären.

4.4.3 Organisch funktionalisierte Zinn-Kupfer-Selenid-Cluster

Die verschiedenen Inputs wurden mithilfe der experimentell erhaltenen Strukturen erstellt. Für alle Verbindungen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt.

Die experimentell gefundene Molekülstruktur von Verbindung **K2** konnte durch die berechnete Minimumstruktur nicht reproduziert werden und wurde nicht weiter besprochen.

Die Dissoziationsenergie für die Fragmentierung von Verbindung **K4** wurde wie folgt ermittelt: Nach der Geometrieoptimierung von **K4** wurde ein PPh_3-Ligand von Hand entfernt und eine Singlepoint-Rechnung durchgeführt, um einen Energiewert für die hypothetische Verbindung **K4**‡ = (**K4** – PPh_3) zu erhalten. Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung für einen PPh_3-Liganden durchgeführt, um auch hier einen Energiewert zu erhalten. Die Dissoziationsenergie erhielt man über $\Delta E_{Diss} = [E(\mathbf{K4}^{‡}) + E(PPh_3)] - E(\mathbf{K4}) = 208\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.

HOMO-LUMO-Gaps wurden berechnet, um die Trends der Farbigkeit der synthetisierten Kristalle zu erklären.

4.4.4 Organisch funktionalisierte Zinn-Silber-Selenid-Cluster

Die verschiedenen Inputs wurden mithilfe der experimentell erhaltenen Strukturen erstellt. Für alle Verbindungen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt.

Die Verbindung $[Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(RSn_2)Se_2\}_6]$ wurde sowohl mit Ketogruppen (**S1a**), als auch mit Hydrazongruppen (**S1b**) berechnet. Zum Austausch wurde der Z-Matrix-Editor in Molden genutzt.

Auch die Verbindung $[Ag_7(\mu_7\text{-}Se)(Ag_7Se_{12})\{(RSn_2)Se_2\}_6]$ wurde mit Keto- (**S2b**) und Hydrazongruppen (**S2a**) berechnet. Da die organischen Reste mittels Röntgenstrukturanalyse nicht gefunden werden konnten, wurden beide mithilfe des Z-Matrix-Editors in Molden hinzugefügt.

Die beiden isomeren Strukturen wurden verglichen und die Differenzen der absoluten Energien berechnet.

4.4.5 Untersuchungen zu $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]\cdot[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$

Die verschiedenen Inputs wurden mithilfe der experimentell erhaltenen Struktur erstellt. Um den rechnerischen Aufwand zu begrenzen, wurde die Geometrieoptimierung in der Punktgruppe C_2 durchgeführt. Hierfür wurde zunächst die Hälfte der beiden Untereinheiten gelöscht und das Gesamtmolekül anschließend mit der DEFINE-Routine in TURBOMOLE

in der Punktgruppe C_2 wieder aufgebaut. Vor der Geometrieoptimierung erfolgten drei RIDFT-Durchgänge, um sinnvolle Start-MOs zu erhalten.

Nach der Geometrieoptimierung wurden für beide Untereinheiten **G1a** und **G1b** jeweils eine Singlepoint-Rechnung durchgeführt.

Die Bildungsenergie von Verbindung **G1** aus **G1a** und **G1b** wurde anhand der in Kapitel 3.2.4 gezeigten Gleichung berechnet.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Promotion wurden Studien zu Stabilitäten und Reaktivitäten binärer *Zintl*-Anionen und intermetalloider Cluster, sowie zu organisch funktionalisierten binären und ternären Münzmetall-Chalkogenid-Clustern durchgeführt.

Zunächst wurden die Studien zu binären, pseudotetraedrischen *Zintl*-Anionen aus Atomen der Gruppen 13 bis 15 vorgestellt. Unter Anwendung von DFT-Methoden konnten für alle 48 möglichen Elementkombinationen stabile Minima auf der Potenzialhyperfläche gefunden werden. Ausgehend von den Kovalenzradien konnte gezeigt werden, welche dieser Anionen synthetisch zugänglich sein sollten und welche nicht: Anionen aus Atomen der Gruppen 13 und 14 oder 13 und 15 und einem Element-Element-Verhältnis von 1:3 sind darstellbar, wenn das Verhältnis der Kovalenzradien Q_{KovR} = 1 oder leicht unter 1 ist. Der Grund dafür ist, dass kleinere Triel-Atome gut in die Lücke zwischen den drei Tetrel- oder Pentel-Atomen in der Basis des Pseudotetraeders passen. Für Anionen aus Atomen der Gruppen 14 und 15 gelten wegen ihres Element-Element-Verhältnisses von 1:1 andere Regeln. Auch leichte Abweichungen von Q_{KovR} = 1 wirken sich bereits negativ auf die Stabilität der Anionen aus.

Studien zu den elektronischen Strukturen dieser Anionen zeigten mögliche Substitutionsmuster auf. Quantenchemische Berechnungen zu zweifach protonierten Verbindungen zeigten, dass die Protonen Kanten der Anionen überbrücken, was zur Bildung von 3c2e-Bindungen führt. Die Überbrückung von Flächen ist energetisch nicht favorisiert. Im Falle von TMS-Gruppen als Substituenten kommt es zusätzlich zu sterischen Effekten, sodass die resultierenden Strukturmotive deutlich vielseitiger werden als bei der Protonierung. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Eignung der mit Fp substituierten, butterflyartigen Anionen $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Tt_2P_2)]^{2-}$ und $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Tt_2As_2)]^{2-}$ als Chelatligand stark von der Elementkombination in der zentralen Butterfly-Einheit abhängt.

Gemäß dem ZKB-Konzept müssten die unprotonierten nortricyclanartigen Anionen $(SiP_6)^{q-}$, $(GeP_6)^{q-}$ und $(SiAs_6)^{q-}$ vierfach negativ geladen sein. Quantenchemische Rechnungen bestätigten dies. Da in der Kristallstruktur allerdings nur zwei Kationen gefunden wurden, ließ dies auf eine zweifache Protonierung schließen. Bei den folgenden Untersuchungen konnten

so die Nettoladungen, die Position des jeweiligen Tetrel-Atoms, sowie die protonierten Positionen identifiziert werden. Das Tetrel-Atom sitzt immer entweder in der Basis oder an der apikalen. Position. Isomere mit dem Tetrel-Atom an einer der zweibindigen Positionen sind signifikant destabilisiert. Da hier die höchste Elektronendichte lokalisiert ist, sind zwei der drei Pentel-Atome an dieser Position protoniert.

Im Falle der intermetalloiden Cluster $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ und $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$ galt es ebenfalls, Struktur, Ladung und Protonierungsmuster aufzuklären. Auch hier wurden nur zwei Gegenionen gefunden,was auf eine teilweise Protonierung der Anionen schließen ließ. Für den Achtatom-Käfig konnte eine ringförmige Struktur gemäß dem S_8-Ring in monoklinem Schwefel als plausibelste Lösung identifiziert werden. Dieser Cluster liegt einfach protoniert vor, was in Übereinstimmung mit dem ZKB-Konzept in einer Ladung von 2− resultiert. Das Proton überbrückt einen As···Nb-Kontakt, was zu einer 3c2e-Bindung führt. Für den Elfatom-Käfig wurden zwei mögliche, zweifach protonierte Isomere identifiziert. Gemessene und simulierte IR-Spektren scheinen dies zu bestätigen. Die Strukturdaten passen aber nur schlecht zu den experimentellen Ergebnissen, sodass hier weitere Untersuchungen notwendig sind.

Im zweiten Teil der Arbeit folgten Studien zu Münzmetall-Chalkogenid-Clustern mit binären oder ternären anorganischen Clusterkernen. Die Kationen $[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$ und $[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_3)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$ wurden mit quantenchemischen Methoden untersucht. Hierbei konnten schwache aber signifikante palladophile Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der Cluster durch Mehrzentrenbindungen zusätzlich stabilisiert wird.

Signifikante, die Moleküle stabilisierende Mehrzentrenwechselwirkungen weisen auch die $[(SnR)_2Se_4]$-Einheiten in einer Reihe ternärer, kupferhaltiger Cluster auf. Sie sind außerdem verantwortlich für die Farbigkeit besagter Cluster, da das LUMO vorwiegend an diesen Einheiten lokalisiert ist. Die berechneten HOMO-LUMO-Lücken geben den Farbtrend hinreichend wieder. Cluster ohne $[(SnR)_2Se_4]$-Einheiten sind farblos. Cuprophile Wechselwirkungen konnten hier nicht nachgewiesen werden.

Die beiden ternären Zinn-Silber-Selenid-Cluster $[Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(R^1Sn_2)Se_2\}_6]$ (mit R^1: $CMe_2CH_2C(O)Me$) und $[Ag_7(\mu_7\text{-}Se)(Ag_7Se_{12})\{(R^2Sn_2)Se_2\}_6]$ (mit R^2: $CMe_2CH_2C(NNH_2)Me$) weisen isomere Clusterkerne auf. Mithilfe quantenchemischer Methoden wurden beide Isomere miteinander verglichen und der Einfluss der organischen Reste untersucht. Das erstgenannte Isomer ist symmetrischer mit acht kubisch und sechs oktaedrisch angeordneten

Ag-Atomen. Im zweiten, weniger symmetrischen Isomer sind zehn der Ag-Atome in einer Ebene zu einem sternförmigen Motiv angeordnet. Die anderen vier Ag-Atome sitzen über dieser Ebene. Die Untersuchungen zeigten, dass das symmetrischere Isomer für beide organischen Reste energetisch bevorzugt ist. Das weniger symmetrische wurde also vermutlich als kinetisches Produkt auskristallisiert.

Zuletzt wurde der Gold-Sulfid-Komplex $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]\cdot[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$ untersucht, der aus zwei neutralen Untereinheiten aufgebaut ist. Mit quantenchemischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass beide Untereinheiten über zwölf Wasserstoffbrücken aneinander binden. Jede davon trägt mit etwa $-54\ kJ\cdot mol^{-1}$ zur Wechselwirkungsenergie bei. Die Inspektion kanonischer und lokalisierter MOs bestätigte dieses Ergebnis. Die gefundenen aurophilen und die Au···S-Wechselwirkungen trugen nicht zur Stabilisierung der Molekülstruktur bei.

6. Summary

In the course of this PhD thesis, systematic quantumchemical investigations were performed reagarding reactivities and stabilities of binary *Zintl* anions and intermetalloid clusters, as well as of binary and ternary coinage metal chalcogenide clusters.

The studies of binary, pseudotetrahedral *Zintl* anions consisting of atoms of groups 13 to 15 were discussed first. By applying DFT methods, stable minimum structures on the potential energy surface could be found for all 48 possible element combinations. Those anions that should be synthesizable were identified based on the inspection of the covalent radii. The anions of type $(TrTt_3)^{5-}$ or $(TrPn_3)^{2-}$ with a ratio of the covalent radii of 1 or slightly less are favored. This is due to the effect that longer Tt–Tt or Pn–Pn bonds make a closer approach of the Tr atoms towards the center of the trigonal bases possible, similar to a close-packed lattice, which leads to the formation of stronger bonds. This does not apply to the anions of the type $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ because of their element element ratio of 1:1. In this case, those anions with only small differences of the radii are favored.

Examining the electronic properties of said anions showed possible derivatization patterns. Doubly protonating the anions yielded bridged bonds of the respective anions and the formation of 3c2e interactions. These clusters were highly favored in comparison to the face-centered isomers. Because of the higher steric demand of trimethylsilyl groups the structural motives obtained upon doubly silylating the anions became much more versatile compared to the protonated species. It could be furthermore shown that the applicability of the anions $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Tt_2P_2)]^{2-}$ and $[\{CpFe(CO)_2\}_2(Tt_2As_2)]^{2-}$ strongly depends on the element combination within the central butterfly-like moiety.

According to the pseudo-element concept the three anoins $(SiP_6)^{q-}$, $(GeP_6)^{q-}$ und $(SiAs_6)^{q-}$ should have a charge of 4−. However, only two counterions were found. This led to the assumption that these anions are doubly protonated. Further studies showed that the group 14 atom is most likely situated either in the trigonal cluster base or in the apical position. Two of the three two-bonded sites are protonated, since the atoms here have the highest negative partial charge, according to population analyses.

Similar studies were undertaken for the intermetalloid clusters $[Nb@As_8H_m]^{n-}$ and $[Nb@As_{11}H_p]^{q-}$. According to the pseudo-element concept the first cluster should have a structure analogous to the S_8 ring in monoclinic sulphur with an overall charge of 3−. The second cluster should have a charge of 4−. Yet again, only two counterions were detected. Calculated structural data and the simulation of IR spectra showed, that $[Nb@As_8H]^{2-}$ with the proton bridging an As···Nb contact seemed to be most plausible. For the second cluster the calculations yielded two different isomers of the oubly protonated anion $[Nb@As_{11}H_2]^{2-}$. The investigations shown in this chapter are still ongoing since the calculated and the experimental data match poorly.

In part two of this PhD thesis, binary and ternary coinage metal chalcogenide clusters were investigated. In a first study palladophilic interactions and multicenter interactions were proven to stabilize the trigonal bipyramidal cluster core within the two cations $[Pd_3(PPh_3)_5(SeH)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$ and $[Pd_3(PPh_3)_5(SnCl_3)(\mu_3\text{-}Se)_2]^+$.

Significant multicenter interactions were also shown to exist in the $[(SnR)_2Se_4]$ moieties in a series of copper containing ternary clusters. They are also responsible for the color of the respective clusters since the LUMO is located at these moieties. The calculated HOMO LUMO gaps correspond well with the observed colors. Clusters without $[(SnR)_2Se_4]$ moieties are colorless. No cuprophilic interactions could be detected in this cluster series.

The two ternary tin-silver selenide clusters $[Ag_6(\mu_6\text{-}Se)(Ag_8Se_{12})\{(R^1Sn_2)Se_2\}_6]$ (R^1: $CMe_2CH_2C(O)Me$) and $[Ag_7(\mu_7\text{-}Se)(Ag_7Se_{12})\{(R^2Sn_2)Se_2\}_6]$ (R^2: $CMe_2CH_2C(NNH_2)Me$) contain isomeric cluster cores. The first cluster is more symmetric than the second one and, according to the comparison of total energies, favored for both organic functional groups. This implies that the second cluster might be a kinetic product.

The last study focused on the investigation of the high-nuclearity gold(I) sulfido complex $[Au_{10}S_2(PPh_2)_2(dppma2)_4(dppma3)]$ $[Au_6S_2(dppma2)_2(dppma3)]$, which is composed of two neutral subunits. Quantumchemical calculations showed that these subunits are solely held together by S···H and O···H bridges, each of which contributes −54 kJ·mol^{-1}. Aurophilic or Au···S dipole interactions do not play a significant role in stabilizing the molecular structure.

Literaturverzeichnis

[1] R. B. Corey, L. Pauling, *Rev. Sci. Instrum.* **1953**, *24*, 621–627.

[2] W. L. Koltun, *Biopolymers* **1965**, *3*, 665–679.

[3] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chemie* **1973**, *85*, 742–760.

[4] A. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795–798.

[5] A. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1892**, *114*, 585–587.

[6] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.

[7] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *154*, 1–46.

[8] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *154*, 47–91.

[9] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chemie* **1970**, *82*, 881–882.

[10] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267–6268.

[11] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 984–985.

[12] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4875–4877.

[13] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397.

[14] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.

[15] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690.

[16] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347–377.

[17] S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692.

[18] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670.

[19] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807–10828.

[20] R. J. Wilson, B. Weinert, S. Dehnen, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 14861–14869.

[21] M. Waibel, T. Henneberger, L. A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8676–8678.

[22] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1737–1739.

[23] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163–7169.

[24] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839.

[25] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482–2487.

[26] M. Baudler, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1279–1281.

[27] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 559–562.

[28] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.

[29] D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99–102.

[30] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.

[31] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211*, 113–131.

[32] E. Zintl, *Angew. Chemie* **1939**, *52*, 1–6.

[33] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 297–311.

[34] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4629–4630.

[35] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480–2481.

[36] S. Mitzinger, J. Bandemehr, K. Reiter, J. Scott McIndoe, X. Xie, F. Weigend, J. F. Corrigan, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1421–1424.

[37] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973.

[38] M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6560–6562.

[39] R. J. Wilson, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 3144–3149.

[40] B. Weinert, S. Dehnen, in *Struct. Bond.* (Ed.: S. Dehnen), Springer, Cham, **2016**, pp. 99–134.

[41] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 6242–6247.

[42] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chemie* **1986**, *98*, 372–373.

[43] J. Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.

[44] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y. Lam, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132–2134.

[45] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676–7677.

[46] R. J. Wilson, F. Hastreiter, K. Reiter, P. Büschelberger, R. Wolf, R. M. Gschwind, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2018**, *130*, 15585–15589.

[47] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 986–990.

[48] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 991–995.

[49] N. Lichtenberger, R. J. Wilson, A. R. Eulenstein, W. Massa, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033–9036.

[50] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246.

[51] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990–10991.

[52] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789–5791.

[53] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337–340.

[54] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723–6727.

[55] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chemie* **2002**, *14*, 3352–3355.

[56] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704–8706.

[57] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.

[58] J. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793–1798.

[59] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611–6615.

[60] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7885–7893.

[61] H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4148–4150.

[62] L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4091–4092.

[63] B. Kesanli, S. Charles, Y. Lam, S. G. Bott, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11101–11107.

[64] S. Charles, J. C. Fettinger, S. G. Bott, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4713–4714.

[65] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2442–2443.

[66] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 14059–14064.

[67] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727–3733.

[68] M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2704–2708.

[69] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6695–6698.

[70] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026–9037.

[71] M. M. Bentlohner, W. Klein, Z. H. Fard, L. A. Jantke, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3748–3753.

[72] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2*, 1660–1668.

[73] A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624–2625.

[74] O. Kysliak, A. Schnepf, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 2404–2408.

[75] F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8581–8584.

[76] P. A. Clayborne, H. Häkkinen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9311–9316.

[77] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740.

[78] M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 7–17.

[79] J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 31–32.

[80] N. Korber, H. G. von Schnering, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1713–1714.

[81] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1690–1697.

[82] B. Weinert, F. Müller, K. Harms, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*,

11979–11983.

[83] C. Lorenz, F. Hastreiter, J. Hioe, N. Lokesh, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12956–12960.

[84] T. Henneberger, W. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1018–1027.

[85] T. Henneberger, W. Klein, J. V. Dums, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12381–12384.

[86] F. Hastreiter, C. Lorenz, J. Hioe, S. Gärtner, L. Nanjundappa, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3133–3137.

[87] A. Wiesner, S. Steinhauer, H. Beckers, C. Müller, S. Riedel, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7169–7173.

[88] I. Dance, K. Fisher, in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), Wiley, **1994**, pp. 637–803.

[89] J. Arnold, in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), Wiley, **1995**, pp. 353–417.

[90] O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871–1902.

[91] S. Ahmar, D. G. MacDonald, N. Vijayaratnam, T. L. Battista, M. S. Workentin, J. F. Corrigan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4422–4424.

[92] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem Int. Ed. English* **1993**, *32*, 1303–1305.

[93] D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242–5246.

[94] R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1124–1125.

[95] H.-R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1028–1037.

[96] M. N. I. Khan, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, L. C. Porter, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2150–2154.

[97] C. King, J.-C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145–2149.

[98] Q.-M. Wang, Y.-A. Lee, O. Crespo, J. Deaton, C. Tang, H. J. Gysling, M. C. Gimeno, C. Larraz, M. D. Villacampa, A. Laguna, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9488–9489.

[99] C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296–1309.

[100] S. Lebedkin, T. Langetepe, P. Sevillano, D. Fenske, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9019–9026.

[101] D. Fenske, H. J. Becher, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 117–122.

[102] D. Fenske, H. J. Becher, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2115–2123.

[103] K. Merzweiler, R. Hauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 905–906.

[104] E. Dornsiepen, E. Geringer, N. Rinn, S. Dehnen, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 136–169.

[105] H. Bauer, K. Burschkies, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 268–269.

[106] M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1165–1181.

[107] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303.

[108] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem Int. Ed. English* **1977**, *16*, 547–548.

[109] H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1263–1274.

[110] M. Jansen, *Angew. Chemie* **1987**, *99*, 1136–1149.

[111] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21.

[112] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*.

[113] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3–10.

[114] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.

[115] A. Byström, L. Evers, *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 613–627.

[116] Y. Pan, J. T. Mague, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3842–3843.

[117] S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 191–205.

[118] E. C. Constable, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2967–2971.

[119] A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7672–7673.

[120] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 133–138.

[121] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457.

[122] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.

[123] B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 222–228.

[124] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455–472.

[125] G. Thiele, Y. Franzke, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 11437–11442.

[126] N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *Science*, **2016**, *352*, 1301–1304.

[127] S. Mitzinger, L. Broeckaert, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10480.

[128] F. Weigend, C. Schrodt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10380–10384.

[129] F. Weigend, C. Schrodt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3559–3564.

[130] F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 134103.

[131] C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8770–8774.

[132] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361–376.

[133] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 489–527.

[134] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *385*, 437–490.

[135] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *386*, 109–139.

[136] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.

[137] D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–132.

[138] W. A. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148.

[139] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.

[140] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. A* **1951**, *205*, 541–552.

[141] W. Ritz, *J. Reine Angew. Math.* **1908**, *135*, 1–61.

[142] C. D. Sherrill, H. F. Schaefer III, in *Advances in Quantum Chemistry* (Ed.: P.-O. Löwdin), Academic Press, San Diego, **1999**, pp. 143–269.

[143] O. Sĭnanoğlu, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 706.

[144] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.

[145] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697–1708.

[146] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.

[147] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–871.

[148] L. Thomas, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.

[149] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, *6*, 602–607.

[150] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.

[151] F. Bloch, *Z. Phys.* **1929**, *57*, 545–555.

[152] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376–385.

[153] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.

[154] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.

[155] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

[156] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

[157] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 3–6.

[158] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2544–2547.

[159] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 5179.

[160] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.

[161] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[162] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.

[163] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

[164] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[165] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2010**, *32*, 1456–1465.

[166] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

[167] F. P. Billingsley, J. E. Bloor, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5178–5190.

[168] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119–5121.

[169] TURBOMOLE V6.5/6.6/V7.0.1/V7.1.1 2013/2014/2015/2016, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com.

[170] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2338–2342.

[171] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33–45.

[172] K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 81–104.

[173] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231–245.

[174] S. Mitzinger, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2018**.

[175] N. Rinn, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2017**.

[176] W. Yu, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.

[177] N. Lichtenberger, N. Spang, A. Eichhöfer, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 13436–13442.

[178] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 197–205.

[179] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90–106.

[180] J. Witte, H. G. Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *327*, 260–273.

[181] C. Hoch, M. Wendorff, C. Rohr, *J. All. Comp.* **2003**, *361*, 206–221.

[182] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.

[183] C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 858–861.

[184] C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899.

[185] H. Richter, H. Berckhemer, G. Breitling, *Z. Naturforsch. A* **1954**, *9*, 236–252.

[186] W. Blase, G. Cordier, *Z. Krist.* **1990**, *193*, 207–211.

[187] W. Blase, G. Cordier, *Z. Krist.* **1991**, *196*, 319–320.

[188] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383–5389.

[189] U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10544–10546.

[190] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.

[191] F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 859–863.

[192] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 979–981.

[193] R. Ababei, J. Heine, M. Hołyńska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295–11297.

[194] F. U. Axe, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1426–1431.

[195] B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 4792–4797.

[196] J. L. M. Abboud, M. Herreros, R. Notario, M. Esseffar, O. Mó, M. Yáñez, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1126–1130.

[197] M. Alcamí, O. Mó, M. Yáñez, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8957–8963.

[198] R. Bochicchio, L. Lain, A. Torre, R. Ponec, *Croat. Chem. Acta* **2000**, *73*, 1039–1046.

[199] R. M. Lobayan, R. C. Bochicchio, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 7000–7012.

[200] S. Heinl, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3221–3225.

[201] C. Schwarzmaier, S. Heinl, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 13309–13314.

[202] S. Mitzinger, L. Guggolz, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 153–157.

[203] W. Hönle, H. G. von Schnering, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chemie* **1984**, *96*, 796–797.

[204] V. Manriquez, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *539*, 95–109.

[205] W. Schmettow, H. G. von Schnering, *Angew. Chemie* **1977**, *89*, 895.

[206] B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9708–9709.

[207] B. Kesanli, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7367–7376.

[208] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639–646.

[209] N. Rinn, K. Hanau, L. Guggolz, A. Rinn, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1508–1512.

[210] N. Rinn, L. Guggolz, J. Lange, S. Chatterjee, T. Block, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5840–5848.

[211] J. P. Zhang, Y. B. Wang, X. C. Huang, Y. Y. Lin, X. M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 552–561.

[212] N. Rinn, L. Guggolz, K. Gries, K. Volz, J. Senker, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15607–15611.

[213] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746–784.

[214] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.

[215] W. Yu, L. Guggolz, O. Fuhr, D. Fenske, S. Dehnen, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 9363–9366.

[216] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.

[217] L. Laaksonen, *J. Mol. Graph.* **1992**, *10*, 33–34.

[218] D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graph. Model.* **1997**, *15*, 301–306.

[219] Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, http://www.crystalimpact.com/diamond.

[220] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.

[221] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.

[222] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

[223] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.

[224] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 22–28.

[225] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *2*, 799–805.

[226] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.

[227] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.

[228] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.

[229] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.

[230] S. F. Boys, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State* (Ed.: P.-O. Löwdin), Academic Press, New York, **1966**, pp. 253–262.

[231] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

[232] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.

[233] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „**Quantenchemische Untersuchungen zu Stabilitäten und Reaktivitäten binärer *Zintl*-Anionen und intermetalloider Cluster und zu organisch funktionalisierten Münzmetall-Chalkogenid-Clustern**“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die vorliegende Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Marburg, 26.02.2019

Unterschrift

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Studium:

Dez. 2013 – März 2019:	Promotion (AK Dehnen, Uni Marburg): „Quantenchemische Untersuchungen zu Stabilitäten und Reaktivitäten binärer *Zintl*-Anionen und intermetalloider Cluster und zu organisch funktionalisierten Münzmetall-Chalkogenid-Clustern“
Okt. 2012 – März 2014:	Bachelor-Studium der Philosophie (Hauptfach) und der Betriebswirtschaftslehre (Nebenfach) an der Goethe-Universität Frankfurt
Sept. 2011:	Diplom
Feb. 2011 – Sept. 2011:	Diplomarbeit (AK Brenker, Uni Frankfurt): „A quantitative analytical and thermodynamic approach to phase stabilities and reactions in Angrite NWA2999 – A higher pressure origin?“
April 2008 – Sept. 2011:	Hauptstudium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg und der Goethe-Universität Frankfurt am Main
März 2008:	Vordiplom
Okt. 2005 – März 2008:	Grundstudium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg

Schulausbildung:

Juni 2005:	Abitur
Sept. 1996 – Juni 2005:	Kolleg St. Blasien
Sept. 1992 – Juni 1996:	Grundschule Dachsberg

Danksagung

Niemand ist eine Insel! Deshalb:

In allererster Linie danke ich meiner Doktormutter Prof. Dr. Stefanie Dehnen. Danke für deine Bereitschaft damals, mich ohne jegliche TC-Kenntnis dennoch an Bord zu holen. Danke für deine Geduld am Anfang und dein Vertrauen während der letzten fünf Jahre. Deine Begeisterung für die Forschung war wahrlich ansteckend. Ich habe viel gelernt und dabei genauso viel Spaß gehabt.

Bei Herrn PD Dr. Ralf Tonner bedanke ich mich für die bereitwillige, fast schon freudige Übernahme des Zweitgutachtens. Ich dachte, ich müsste mehr Überzeugungsarbeit leisten beim Aufbürden zusätzlicher Arbeit. Aus dem gleichen Grund bedanke ich mich bei Prof. Dr. Andreas Seubert, der sich sofort bereit erklärt hat, der Prüfungskommission beizutreten, als mein ursprünglicher Zeitplan mal wieder in Rauch aufging.

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich nicht nur dafür, dass er die Prüfungskommission vervollständigt, sondern auch, wie Prof. Dr. Michael Schween für die Aufgeschlossenheit und die Bereitschaft über den Tellerrand hinauszublicken, als ich mir damals in den Kopf gesetzt hatte, ausgerechnet Chemie studieren zu wollen. Danke, dass ich mir das durch Sie erfüllen konnte.

Zum erfolgreichen Studium haben auch die vielen Kommilitonen beigetragen, denen ich während der Praktika über die Schulter schauen durfte: Dr. Günther Thiele (sorry für die Augenbrauen), Dr. Julia Kvelstad (sorry für den Quecksilberalarm), Dr. Simon „Gazelle“ Muche, Dr. David Große-Hagenbrock, Dr. Anastasia Schmidt, Dr. Marvin Ihlenborg, Sebastian Paulig, Robert Heide (du fehlst) und Jan-Martin Nölle.

Im Rahmen dieser Arbeit bedanke ich mich besonders bei Dr. Wen Yu, Dr. Stefan Mitzinger, Dr. Niklas Rinn, Katharina Hanau und Armin Eulenstein. Danke für euer Vertrauen und die Möglichkeit, mit euch zusammen arbeiten zu können.

Bei meinen Vertiefern Eric Fischer, Anke Mager, Marius Herbold und Nils Spang bedanke ich mich für die Zuarbeit und die Unterstützung.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die sensationelle Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gebührt Dr. Bastian Weinert, obwohl er die Hälfte meines Büros besetzt hält. Wenigstens hast du einen guten Musikgeschmack. Vielen Dank an Dr. Niklas Rinn für in Zukunft kaum zu toppende Weihnachtsfeiern. Bei Dr. Niels Lichtenberger bedanke ich mich für den ganzen Knoblauch. In diesem Sinne auch ein Dank an Bettina Wagner für die österreichischen Kuchenspezialitäten und an Eugenie Geringer für den Ouzo. Danke auch an Annikka Engel und Frauke Nußbruch dafür, dass ihr mich mit dem aktuellsten und heißesten Gossip auf dem Laufenden haltet. Mein Leben verdanke ich Bertram Peters, ohne den ich wohl immer noch in der Brockennordwand festhängen würde. Bei Dr. Carsten Donsbach bedanke ich mich erst, wenn er endlich die Shanghai-Bilder rausrückt.

Großen Dank schulde ich den Mitarbeitern des HRZ, vor allem Dr. Thomas Gebhardt, René Sitt und Manuel Haim dafür, dass sie MaRC2 am Leben halten. Reuti danke ich für subturbo und Kimon Flosdorf für die Unterstützung bei meinen eigenen Scripten. PD Dr. Florian Weigend und Dr. Uwe Huniar danke ich für die immer prompte und kompetente Unterstützung, wenn Turbomole nicht das macht, was ich will.

Ohne die Unterstützung von Ursula Siepe und Andrea Tschirch hätte ich bis heute keinen einzigen Dienstreiseantrag unfallfrei ausfüllen können. Danke für euren unermüdlichen Einsatz um alles Organisatorische.

Vielen Dank auch an Dr. Niels Lichtenberger, Dr. Stefan Mitzinger, Dr. Niklas Rinn, Sebastian Paulig, Dr. Aleksandra Stojic, Dr. Andreas Ehlers und PD Dr. Florian Weigend für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei allen BbrBbr m. lb. L! Hasso-Guestfalia bedanke ich mich für die vielen schönen, gemütlichen Stunden adH und die gemeinsamen Erlebnisse. Nunquam retrorsum!

Der gleiche Dank, wenn auch für die eher adrenalingeladeneren Stunden, geht an die Jungs und Mädels von SCFR, Exilence und Co. Danke für die Ablenkungen vom Alltag.

Ohne funktionierende Logistik geht nichts. Vielen Dank an das weltbeste (weil von mir zusammengestellte) Assistenzteam. Danke für euren Einsatz!

Der größte Dank gebührt meiner Familie. Vielen Dank für eure Liebe, euer Verständnis und eure immerwährende Unterstützung!

Umo Umo!