

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Vom Molekül zum Polymer:  
Eine quantenmechanische Studie an anorganischen  
Metall- und Nichtmetallverbindungen**

Hans-Christian Müller-Rösing

aus

Bobingen

2005

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von PD Dr. Axel Schulz im Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 24. Januar 2006

Dissertation eingereicht am 21. November 2005

1. Gutachter: PD Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 16. Dezember 2005

千里之行，始於足下。

*Auch eine Reise von 1.000 Meilen beginnt mit einem einzigen Schritt.*

( Lǎozǐ im Dàodéjīng )

*Der wissenschaftliche Fortschritt setzt voraus,  
daß man bereit ist, alles und jedes in Frage zu stellen.*

( Karl Steinbuch )

Meinen Eltern

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht und auf Kongressen präsentiert:

### Publikationen

A. Schulz, M. Thormählen and H.-C. Müller

**From Substituted Cyclotriphosphazenes to Double-Stranded Phosphazene Chains – A Quantumchemical Study**

*Internet Electron. J. Mol. Des.* **2003**, *2*, 653–677, <http://www.biochempress.com>.

Hans-Christian Müller-Rösing, Axel Schulz and Magdolna Hargittai

**Structure and Bonding in Silver Halides. A Quantum Chemical Study of the Monomers:  $\text{Ag}_2\text{X}$ ,  $\text{AgX}$ ,  $\text{AgX}_2$  and  $\text{AgX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )**

*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (22), 8133–8145.

Hans-Christian Müller-Rösing, Axel Schulz and Magdolna Hargittai

**Structure and Bonding in Silver(I) and Silver(III) Halide Cluster Compounds**

*J. Phys. Chem.* **2005**, eingereicht.

A. Schulz, E. Kalinina and H.-C. Müller-Rösing

**Donor-Acceptor Behavior in Different Organocopper(I), Silver(I) and Gold(I) Complexes – a Quantumchemical Study**

*J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, eingereicht.

### Posterbeiträge

H.-C. Müller, A. Schulz and M. Hargittai,

*Structure and Bonding in Silver Halides. A Quantum Chemical Study of Silver Mono- and Trihalides*

11<sup>th</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Jackson, MS, USA, November 1.–2., 2002.

H.-C. Müller, A. Schulz und M. Hargittai,

*Struktur und Bindung in Silberhalogeniden – eine quantenchemische Untersuchung von Silbermono und -trihalogeniden*

GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, München, Deutschland, 6.–11. Oktober, 2003.

## Abstract

The molecular structures of all silver halide monomers,  $\text{Ag}_2\text{X}$ ,  $\text{AgX}$ ,  $\text{AgX}_2$  and  $\text{AgX}_3$ , ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), have been calculated at the B3LYP, MP2 and CCSD(T) levels of theory by using quasirelativistic pseudopotentials for all atoms except fluorine and chlorine. All silver monohalides are stable molecules, while the relative stabilities of the subhalides, dihalides and trihalides considerably decrease toward the larger halogens. The ground-state structure of all  $\text{Ag}_2\text{X}$  silver subhalides has  $C_{2v}$  symmetry, and the molecules can be best described as  $[\text{Ag}_2]^+\text{X}^-$ . Silver dihalides are linear molecules;  $\text{AgF}_2$  has a  $^2\Sigma_g$  ground state, while all of the other silver dihalides have a ground state of  $^2\Pi_g$  symmetry. The potential energy surface (PES) of all silver trihalides has been investigated. Neither of these molecules has a  $D_{3h}$  symmetric trigonal planar geometry, due to their Jahn-Teller distortion. The minimum energy structure of  $\text{AgF}_3$  is a T-shaped structure with  $C_{2v}$  symmetry. For  $\text{AgCl}_3$ ,  $\text{AgBr}_3$  and  $\text{AgI}_3$ , the global minimum is an L-shaped structure, which lies outside the Jahn-Teller PES. This structure can be considered as a donor-acceptor system, with  $\text{X}_2$  acting as donor and  $\text{AgX}$  as acceptor. Thus, except for  $\text{AgF}_3$ , in the other three silver trihalides, silver is not present in the formal oxidation state 3.

Hybrid density functional theory methods have been used to examine the reactivity of hexafluoro- and hexachlorocyclotriphosphazene with respect to single, multiple and complete substitution with water, ammonia, phosphoric and sulfuric acid. Geometries of both educts and all substitution products have been optimized and their thermodynamic properties are discussed. Based on these results the thermodynamically most favorable reaction pathways have been determined. Starting from a basic unit, which consists of two phosphazene rings that are geminally linked by two hydrazine bridges, several possibilities to form double-stranded chains or helices containing cyclotriphosphazenes were examined by PM3 calculations.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Aufgabenstellung . . . . .	1
1.2	Computerchemie . . . . .	2
1.2.1	Ein lebendiges Bild von Molekülen: Populationsanalysen, Lewis- Formeln und Molekülorbitale . . . . .	6
1.2.2	Intrinsische Stabilität . . . . .	12
1.2.3	Der Jahn-Teller-Effekt . . . . .	14
1.3	Details zu den Berechnungen . . . . .	15
1.3.1	Silber-Halogen-Verbindungen . . . . .	15
1.3.2	Phosphazene . . . . .	18
1.3.3	Organische Gold(I)-verbindungen . . . . .	19
<b>2</b>	<b>Silber-Halogen-Verbindungen</b>	<b>21</b>
2.1	Einleitung . . . . .	21
2.2	Monomere . . . . .	24
2.2.1	Silbersubhalogenide . . . . .	28
2.2.2	Silbermonohalogenide . . . . .	48
2.2.3	Silberdihalogenide . . . . .	50
2.2.4	Silbertrihalogenide . . . . .	56
2.2.5	Bindungsverhältnisse in den Silberhalogeniden . . . . .	71
2.3	Oligomere Silbermonohalogenidcluster . . . . .	74
2.3.1	Struktur . . . . .	74
2.3.2	Oligomerisierungsenergie . . . . .	83
2.3.3	Bindung . . . . .	84
2.4	Dimere Silbertrihalogenide . . . . .	89
2.4.1	Struktur . . . . .	89

---

2.4.2	Oligomerisierungsenergie . . . . .	91
2.4.3	Bindung . . . . .	91
2.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	93
<b>3</b>	<b>Phosphazene</b>	<b>99</b>
3.1	Einleitung . . . . .	99
3.1.1	Der biologische Informationsspeicher . . . . .	99
3.1.2	Ein anorganischer Informationsspeicher . . . . .	103
3.1.3	Hexachlorocyclotriphosphazen . . . . .	104
3.2	Hexachlorocyclotriphosphazen . . . . .	106
3.2.1	Bindungssituation . . . . .	107
3.3	Substitution von Hexachlorocyclotriphosphazen . . . . .	108
3.3.1	Wasser . . . . .	111
3.3.2	Ammoniak . . . . .	112
3.3.3	Phosphorsäure . . . . .	113
3.3.4	Schwefelsäure . . . . .	115
3.4	Strangaufbau . . . . .	118
3.4.1	Phosphazen-Oligomere . . . . .	118
3.4.2	Schwefeldiimid . . . . .	121
3.4.3	Phosphat . . . . .	124
3.4.4	Sulfat . . . . .	125
3.4.5	Diphosphat und Disulfat . . . . .	126
3.5	Aufbau größerer Strukturen vom Typ I und II . . . . .	128
3.6	Informationstragende Elemente . . . . .	133
3.7	Zusammenfassung . . . . .	136
3.8	Diskussion . . . . .	138
<b>4</b>	<b>Organische Gold(I)-verbindungen</b>	<b>141</b>
4.1	Einleitung . . . . .	141
4.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	144
4.2.1	Bindungslängen . . . . .	144
4.2.2	Thermodynamik . . . . .	147
4.2.3	Bindungsverhältnisse . . . . .	148
4.2.4	Ladungstransfer . . . . .	153
4.3	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	157

---

<b>5</b>	<b>Videoerstellung mittels KhemVideo</b>	<b>159</b>
5.1	Einleitung . . . . .	159
5.2	Ideen zur Realisierung . . . . .	161
5.3	Realisierung . . . . .	162
5.4	Aussicht . . . . .	164
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen zum Kapitel Silber-Halogen-Verbindungen</b>	<b>185</b>
<b>B</b>	<b>Tabellen zum Kapitel Phosphazene</b>	<b>213</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>217</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>219</b>



# Tabellenverzeichnis

2.1	Berechnete Strukturdaten für $\text{Ag}_2$ und $\text{Ag}_2^+$ . . . . .	25
2.2	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für $\text{Ag}_2$ und $\text{Ag}_2^+$ . . . . .	25
2.3	Ionisierungsenergien von Ag und $\text{Ag}_2$ . . . . .	25
2.4	Dissoziationsenergien von $\text{Ag}_2$ und $\text{Ag}_2^+$ . . . . .	25
2.5	Berechnete Strukturdaten für $\text{X}_2$ . . . . .	26
2.6	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für $\text{X}_2$ . . . . .	26
2.7	Ag-X Bindungslängen in den Silbermonohalogeniden . . . . .	27
2.8	Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten der Silbermonohalogenide . . . . .	27
2.9	Berechnete Strukturdaten für $\text{Ag}_2\text{X}$ . . . . .	29
2.10	Ergebnisse der NBO-Analyse aller Silberhalogenide . . . . .	32
2.11	Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Silberatoms in einigen Silberhalogeniden . . . . .	34
2.12	Wiberg-Bindungsindizes aller Silberhalogenide . . . . .	36
2.13	Atomare Gesamtspindichten in den Silbersubhalogeniden . . . . .	39
2.14	Ergebnisse der AIM-Analyse aller Silberhalogenide . . . . .	41
2.15	AIM-Ladungen in allen Silberhalogeniden . . . . .	45
2.16	Berechnete Strukturdaten für $\text{AgX}_2$ . . . . .	51
2.17	Atomare Gesamtspindichten in den Silberdihalogeniden . . . . .	53
2.18	Reaktionsenergien für $\text{Ag}[\text{AgX}_4] \longrightarrow 2 \text{AgX}_2$ . . . . .	55
2.19	Orbitalenergien und durch Jahn-Teller-Verzerrung verursachte Energielücken im T- $\text{AgX}_3$ . . . . .	57
2.20	Berechnete Strukturdaten für D- $\text{AgX}_3$ . . . . .	60
2.21	Berechnete Strukturdaten für T- $\text{AgX}_3$ . . . . .	60
2.22	Berechnete Strukturdaten für L- $\text{AgX}_3$ . . . . .	61
2.23	Berechnete Strukturdaten für Y- $\text{AgX}_3$ . . . . .	62
2.24	Berechnete Strukturdaten für TS- $\text{AgX} \cdot \text{X}_2$ . . . . .	62

2.25	Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, Ladungstransfer und Orbitalenergien in den L-förmigen $\text{AgX}_3$ Molekülen . . . . .	69
2.26	Berechnete Bindungslängen der $\text{X}_3^-$ Ionen . . . . .	71
2.27	Energiedifferenzen zwischen planaren und nicht-planaren $(\text{AgX})_n$ Clustern	80
2.28	Ausgesuchte Strukturdaten für $\text{Ag}_n\text{X}_n$ . . . . .	82
2.29	Oligomerisierungsenergien für $n \text{AgX} \longrightarrow (\text{AgX})_n$ . . . . .	85
2.30	Berechnete Strukturdaten für $\text{Ag}_2\text{X}_6$ . . . . .	90
2.31	Dimerisierungsenergien für $2 \text{T-AgX}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{X}_6$ . . . . .	91
2.32	Reaktionsenergien der Disproportionierung $2 \text{AgX}_2 \longrightarrow \text{AgX} + \text{AgX}_3$ . .	94
3.1	Berechnete/experimentelle Struktur von $(\text{NPCl}_2)_3$ . . . . .	106
3.2	Freie Energie $\Delta G_{298}$ der Substitution von $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ mit Wasser . . . . .	111
3.3	Freie Energie $\Delta G_{298}$ der Substitution von $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ mit Ammoniak . . .	112
3.4	Freie Energie $\Delta G_{298}$ der Substitution von $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ mit Phosphorsäure .	113
3.5	Freie Energie $\Delta G_{298}$ der Substitution von $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ mit Schwefelsäure .	116
3.6	Ausgewählte Strukturparameter von zwei verknüpften Basiseinheiten .	122
3.7	Relative Energien größerer Strukturen vom Typ I und Typ II . . . . .	128
3.8	Ausgewählte Strukturparameter größerer Systeme aus verknüpften Basiseinheiten . . . . .	130
4.1	Vergleich verschiedener Methoden/Basissatzkombinationen . . . . .	144
4.2	Strukturdaten aller untersuchten Spezies . . . . .	145
4.3	Verfügbare experimentelle Strukturdaten . . . . .	146
4.4	Reaktionsenergien der Komplexbildung bei den untersuchten Spezies . .	147
4.5	Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Goldatoms in den untersuchten Goldkomplexen . . . . .	149
4.6	Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Silberatoms in den untersuchten Silberkomplexen . . . . .	150
4.7	Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Kupferatoms in den untersuchten Kupferkomplexen . . . . .	151
4.8	Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und Orbitalbesetzungen in verschiedenen Komplexen mit Phosphanliganden . . . . .	152
4.9	HOMO- und LUMO-Energien in den Phosphan Komplexen . . . . .	152
4.10	Vergleich von Struktur und Hybridisierung in den Phosphanliganden und ihren Komplexen . . . . .	153

---

4.11	Ladungstransfer in den Goldkomplexen AuClL . . . . .	154
4.12	Ladungstransfer in den Silberkomplexen AgClL . . . . .	155
4.13	Ladungstransfer in den Kupferkomplexen CuClL . . . . .	156
A.1	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für Ag <sub>2</sub> X . . . . .	186
A.2	Relative Energien der Ag <sub>2</sub> X Isomere . . . . .	188
A.3	Einige Reaktionsenergien der Ag <sub>2</sub> X Moleküle . . . . .	190
A.4	Weitere Reaktionsenergien der Ag <sub>2</sub> X Moleküle . . . . .	192
A.5	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für AgX <sub>2</sub> . . . . .	194
A.6	Relative Energien der AgX <sub>2</sub> Isomere . . . . .	196
A.7	Einige Reaktionsenergien der AgX <sub>2</sub> Moleküle . . . . .	197
A.8	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für T-AgX <sub>3</sub> . . . . .	199
A.9	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für L-AgX <sub>3</sub> . . . . .	200
A.10	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für Y-AgX <sub>3</sub> . . . . .	201
A.11	Berechnete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für TS-AgX · X <sub>2</sub> . . . . .	201
A.12	Relative Energien der AgX <sub>3</sub> Isomere . . . . .	202
A.13	Einige Reaktionsenergien der AgX <sub>3</sub> Moleküle . . . . .	204
A.14	Weitere Reaktionsenergien der T-AgX <sub>3</sub> Moleküle . . . . .	206
A.15	Berechnete Strukturdaten für Ag <sub>2</sub> X <sub>2</sub> . . . . .	207
A.16	Berechnete Strukturdaten für Ag <sub>3</sub> X <sub>3</sub> . . . . .	207
A.17	Berechnete Strukturdaten für Ag <sub>4</sub> X <sub>4</sub> . . . . .	208
A.18	Berechnete Strukturdaten für Ag <sub>5</sub> X <sub>5</sub> . . . . .	208
A.19	Berechnete Strukturdaten für Ag <sub>6</sub> X <sub>6</sub> . . . . .	209
A.20	Oligomerisierungsenergien für n AgX → (AgX) <sub>n</sub> . . . . .	209
A.21	Ergebnisse der NBO-Analyse aller Silberhalogenidcluster . . . . .	210
A.22	Wiberg-Bindungsindizes aller Silberhalogenidcluster . . . . .	211
A.23	Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Silberatoms in allen Silberhalogenidclustern . . . . .	212
B.1	Freie Energie ΔG <sub>298</sub> der Substitution von N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>6</sub> mit Wasser . . . . .	214
B.2	Freie Energie ΔG <sub>298</sub> der Substitution von N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>6</sub> mit Ammoniak . . . . .	214
B.3	Freie Energie ΔG <sub>298</sub> der Substitution von N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>6</sub> mit Phosphorsäure . . . . .	215
B.4	Freie Energie ΔG <sub>298</sub> der Substitution von N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>6</sub> mit Schwefelsäure . . . . .	215



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Quantenmechanische Methoden in der Chemie . . . . .	4
1.2	Von der Schrödinger Gleichung zu modernen <i>ab initio</i> Methoden . . . . .	6
1.3	Korrektur im Lewis-Bild durch eine Störungsrechnung 2. Ordnung . . . . .	9
1.4	VB-Bild einer Vierelektronen-Dreizentrenbindung . . . . .	10
1.5	Lewis und <i>increased valence</i> Strukturen . . . . .	11
1.6	<i>Increased valence</i> Struktur für eine Vierelektronen-Dreizentrenbindung . . . . .	11
2.1	Molekülmodelle der unterschiedlichen Silberhalogenide . . . . .	24
2.2	Kristallstruktur von $\text{Ag}_2\text{F}$ . . . . .	30
2.3	Relative Energien der verschiedenen $\text{Ag}_2\text{X}$ Isomere . . . . .	31
2.4	Verschiedene Lewis-Darstellungen der $\text{Ag}_2\text{X}$ Subhalogenide . . . . .	32
2.5	Darstellung der Spindichte der $\text{Ag}_2\text{X}$ Moleküle im Grundzustand . . . . .	39
2.6	Molekülorbitale mit $\pi$ -Bindungscharakter der $\text{Ag}_2\text{X}$ Moleküle im Grundzustand . . . . .	40
2.7	Relative Energien der verschiedenen $\text{AgX}_2$ Zustände . . . . .	52
2.8	Molekülorbitale mit $\pi$ -Bindungscharakter im ${}^2\Pi_g$ Zustand von $\text{AgX}_2$ . . . . .	54
2.9	Molekülorbital mit $\sigma$ -Bindungscharakter im ${}^2\Sigma_g$ Zustand von $\text{AgX}_2$ . . . . .	54
2.10	Kristallstruktur von $\text{AgF}_2$ . . . . .	56
2.11	Potentialenergiefläche des $\text{AgF}_3$ Moleküls . . . . .	58
2.12	Potentialenergiefläche des $\text{AgCl}_3$ Moleküls . . . . .	58
2.13	Potentialenergiefläche des $\text{AgBr}_3$ Moleküls . . . . .	59
2.14	Potentialenergiefläche des $\text{AgI}_3$ Moleküls . . . . .	59
2.15	Energiedifferenzen zwischen verschiedenen $\text{AgX}_3$ Isomeren . . . . .	63
2.16	Molekülorbitale mit $\sigma$ -Bindungscharakter in den T-förmigen Isomeren von $\text{AgX}_3$ . . . . .	65

2.17 Molekülorbitale mit $\pi$ -Bindungscharakter in den T-förmigen Isomeren von $\text{AgX}_3$ . . . . .	66
2.18 Lewis-Darstellungen der L-förmigen Silbertrihalogenide . . . . .	68
2.19 Einige Molekülorbitale mit $\pi$ -Bindungscharakter des L-förmigen $\text{AgI}_3$ .	69
2.20 Gradienten der Elektronendichte der $\text{Ag}_2\text{X}$ Moleküle . . . . .	72
2.21 Molekülmodelle der untersuchten Silbermonohalogenid-Dimere . . . . .	75
2.22 Molekülmodelle der untersuchten Silbermonohalogenid-Trimere . . . . .	76
2.23 Molekülmodelle der untersuchten Silbermonohalogenid-Tetramere . . . .	77
2.24 Minimumstrukturen der untersuchten Silbermonohalogenidcluster . . . .	79
2.25 Deformationspotentiale der $\text{Ag}_4\text{X}_4$ Cluster . . . . .	80
2.26 Ag-X Bindungslängen in Abhängigkeit der Clustergröße . . . . .	81
2.27 Oligomerisierungsenergie $ \Delta E_{n,0K} $ in Abhängigkeit der Clustergröße . .	84
2.28 Oligomerisierungsenergie pro Monomer $ \Delta E_{n,0K} /n$ in Abhängigkeit der Clustergröße . . . . .	86
2.29 Molekülorbitale mit Ag $\cdots$ Ag Wechselwirkungen in den $\text{Ag}_2\text{X}_2$ Molekülen	87
2.30 Molekülorbitale mit Ag $\cdots$ Ag Wechselwirkungen in den $\text{Ag}_3\text{X}_3$ Molekülen	88
2.31 $\sigma$ -ähnliche Molekülorbitale in den $\text{Ag}_3\text{X}_3$ Molekülen . . . . .	88
2.32 Molekülmodelle der untersuchten Silbertrihalogenid-Dimere . . . . .	89
2.33 Molekülorbitale mit Ag $\cdots$ Ag Wechselwirkungen in den $\text{Ag}_2\text{X}_6$ Molekülen	92
3.1 Die fünf Nukleinbasen . . . . .	100
3.2 Die beiden möglichen Basenpaare . . . . .	102
3.3 Röntgenstrukturdaten von Bullen . . . . .	105
3.4 Projektion des elektrostatischen Potentials auf die Isofläche der Elektronendichte des $(\text{NPCl}_2)_3$ . . . . .	108
3.5 Mögliche Substitutionsmuster von Hexahalogenocyclotriphosphazen . . .	109
3.6 Geminale Substitutionsmuster von Hexahalogenocyclotriphosphazen . . .	110
3.7 Nicht-geminale Substitutionsmuster von Hexahalogenocyclotriphosphazen	110
3.8 Zweifach mit Phosphorsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen	114
3.9 Dreifach mit Phosphorsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen	114
3.10 Vierfach mit Phosphorsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen	114
3.11 Zweifach mit Schwefelsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen	117
3.12 Dreifach mit Schwefelsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen	117
3.13 Vierfach mit Schwefelsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen	117
3.14 Polymerisation von Hexahalogenocyclotriphosphazen . . . . .	119

---

3.15	Mögliche Strukturen auf Basis von Cyclotriphosphazen-Ringen . . . . .	119
3.16	Die als Basiseinheit verwendete Spiro-Verbindung . . . . .	121
3.17	Zwei über Schwefeldiimid-Linker verknüpfte Basiseinheiten . . . . .	123
3.18	Wasserstoffbrückenbindungen im -N=S=N- verknüpften Strukturtyp II	124
3.19	Zwei über Phosphat-Linker verknüpfte Basiseinheiten . . . . .	125
3.20	Zwei über Sulfat-Linker verknüpfte Basiseinheiten . . . . .	126
3.21	Zwei über Diphosphat-Linker verknüpfte Basiseinheiten . . . . .	127
3.22	Zwei über Disulfat-Linker verknüpfte Basiseinheiten . . . . .	127
3.23	Vier aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I . . . . .	129
3.24	Vier aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ II . . . . .	129
3.25	Sechs aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I . . . . .	131
3.26	Sechs aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ II . . . . .	131
3.27	Acht aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I . . . . .	132
3.28	Acht aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ II . . . . .	133
3.29	Die beiden anorganischen Nukleoside . . . . .	134
3.30	Anorganische DNS-Molekülfragmente . . . . .	135
3.31	Schematische Darstellung des anorganischen Informationsspeichers . . .	138
4.1	Überblick über die untersuchten Münzmetallkomplexe . . . . .	143
4.2	Relative Enthalpie der Komplexbildung bei den untersuchten Spezies .	148
4.3	Mögliche Lewis-Formeln für die Metall-Ligand-Bindung . . . . .	149
5.1	Programmoberfläche von KhemVideo . . . . .	162
5.2	Zeitleiste von KhemVideo . . . . .	163



# Abkürzungen

$\Delta E$	molare Reaktionsenergie
$\Delta G$	freie molare Reaktionsenthalpie
$\Delta H$	molare Reaktionsenthalpie
$\rho$	Elektronendichte
AE	Allelektronen Basissatz
AIM	Atome in Molekülen (atoms in molecules)
AO	Atomorbital
B3LYP	Dichtefunktionaltheoretische Methode mit dem B3LYP-Formalismus
BO	Bindungsordnung
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (basis set superposition error)
BPW91	Dichtefunktionaltheoretische Methode mit Beckes PW91 Funktional
CCSD(T)	Coupled Cluster Theorie mit ein-, zwei- und nicht iterativen entkoppelten dreifachen Anregungen
CP	Bindungskritischer Punkt
DFT	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
DNS	Desoxyribonucleinsäure
ECP	effektives Kernpotential (effective core potential)
FC	frozen core Näherung
FT	Fourier-Transformation
GNU	Projektname als rekursives Akronym für "GNU's Not Unix" der Free Software Foundation
GPL	General Public License der Free Software Foundation
GTO	Gauß-ähnliches Orbital (gaussian type orbital)
HF	Hartree-Fock
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
IR	Infrarotspektroskopie

IRC	intrinsische Reaktionskoordinate (intrinsic reaction coordinate)
LDA	lokale Dichteapproximation
LMO	lokalisiertes Molekülorbital
LUMO	tiefstes besetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
Me	Methylgruppe
MO	Molekülorbital
MPn	Møller-Plesset-Störungstheorie n. Ordnung
MW	Mikrowellenspektroskopie
NAO	natürliches Atomorbital (natural atomic orbital)
NBO	natürliches Bindungsorbital (natural bond orbital)
NHO	natürliches Hybridorbital (natural hybrid orbital)
NLMO	lokalisiertes natürliches Molekülorbital (natural localised molecular orbital)
NMR	magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
NPA	Populationsanalyse natürlicher Atomorbitale (natural population analysis)
PDB	Protein Data Bank
PES	Potentialenergiefläche (potential energy surface)
Ph	Phenylgruppe
PM3	Semiempirische Methode mit einem parametric method 3 Hamilton
PP	Pseudopotential
Py	Pyrridin
RNS	Ribonucleinsäure
RSA	Röntgenstrukturanalyse
SCF	selbstkonsistentes Feld (self-consistent field)
TS	Übergangszustand (transition state)
UV	Ultraviolett
VB	Valenzbindung (valence bond)
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion
WBI	Wiberg Bindungsindex
z. B.	zum Beispiel
ZPE	Nullpunktsschwingungsenergie (zero point energy)

# Physikalische Größen, Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnungsfaktor
Masse	g	Gramm	1000 g = 1 kg
Länge	Å	Ångström	1 Å = 100 pm = $10^{-10}$ m
Winkel	°	Grad	$2\pi = 360^\circ$
Stoffmenge	mol	Mol	1 mol = $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273,15) \text{ K}$
Ladung	C	Coulomb	1 C = 1 A · s
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	cm <sup>-1</sup>
Energie	J	Joule	1 J = 1 m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup>
	cal	Kalorie	1 cal = 4,184 J
	eV	Elektronenvolt	1 eV = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ J
	H	Hartree	1 H = 27,2 eV
	a.u.	atomic unit	1 a.u. = 627,5 kJ/mol



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollten quantenmechanische Berechnungen zur Struktur und Bindung von Silberhalogeniden und deren Oligomeren durchgeführt werden. In den Betrachtungen sollten die Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide der Silbersubhalogenide  $\text{Ag}_2\text{X}$ , der Silbermonohalogenide  $\text{AgX}$ , der Silberdihalogenide  $\text{AgX}_2$  und der Silbertrihalogenide  $\text{AgX}_3$  berücksichtigt werden. Es sollten jeweils alle möglichen Strukturtypen untersucht werden. Jede der gefundenen Strukturen sollte mit Hilfe verschiedener quantenmechanischer Methoden vollständig optimiert werden. Darüberhinaus sollten alle stationären Punkte durch eine Frequenzanalyse entweder als Minimum, Übergangszustand oder Sattelpunkt höherer Ordnung charakterisiert werden. Des Weiteren sollten detaillierte Bindungs-, MO- und Populationsanalysen durchgeführt werden.

Von allen vier Silbertrihalogeniden sollte die Energiepotentialfläche mit Hilfe der Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP berechnet und interpretiert werden. Die Fläche sollte durch die beiden in den Molekülen vorhandenen  $\text{X}-\text{Ag}-\text{X}$ -Winkel definiert werden. Die Ebene sollte alle vorher untersuchten Silbertrihalogenidstrukturen sowie die vermutete Jahn-Teller-Fläche komplett enthalten. Zu allen Übergangszuständen sollten IRC-Untersuchungen des Reaktionspfads angefertigt werden, um eindeutig festzustellen, welche Minima durch den Übergangszustand verbunden sind.

In Zusammenarbeit mit Elena Kalinina und Prof. Poleshchuk von der Tomsk State Pedagogical University sollten quantenchemische Untersuchungen zum Donor-Akzeptor Verhalten verschiedener organischer Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-Komplexe durchgeführt werden.

Eine dritte Aufgabe bestand darin, die eher akademische Frage zu beantworten, ob es möglich wäre, einen anorganischen, das heißt kohlenstofffreien, Informationsträger ähnlich der doppelstängigen DNS-Helix aufzubauen. Die einzige Vorgabe bei der Verwirklichung dieses Projektes war die, daß weder das strukturgebende Rückgrat noch die informationstragenden Einheiten des resultierenden Systems Kohlenstoff enthalten dürften. Ansonsten wurden für die Bearbeitung dieser Aufgabe keine weiteren Einschränkungen gemacht.

Als abschließendes Thema wurde die selbstgestellte Aufgabe gewählt, ein Programm zu entwickeln, mit dessen Hilfe die Erzeugung von Videosequenzen eines oder mehrerer Moleküle erheblich erleichtert werden soll.

## 1.2 Computerchemie<sup>1,2</sup>

Noch bis zum Ende des 19. Jahrhunderts schienen die Gesetze der klassischen Physik unwiderlegbar. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden diese Gesetze jedoch durch experimentelle Befunde, die nicht länger mittels klassischer Herangehensweise erklärt werden konnten, rigoros in Frage gestellt, was seinen Höhepunkt unter anderem mit der Spaltung des Atomkerns fand.

Neue Ideen und Theorien für die atomaren und subatomaren Bereiche, die sich grundlegend von der Newtonschen Physik unterschieden, mußten gefunden werden. Die Arbeiten von Wissenschaftlern wie Max Planck (1858–1947), Niels Bohr (1885–1962) oder Louis Victor de Broglie (1892–1987) führten zu einer gänzlich neuen Herangehensweise an die Physik mit Konzepten wie beispielsweise die Quantisierung von physikalischen Eigenschaften (z. B. Energie, Drehimpuls usw.) oder dem Welle-Teilchen-Dualismus. Die exakte mathematische Beschreibung eines quantenmechanischen Systems lieferten schließlich Erwin Schrödinger (1887–1961) 1926 mit der Wellenmechanik und Werner

Heisenberg (1901–1976) 1925 mit der Matrizenmechanik, was zu einem neuen Wissenschaftsfeld, der Quantenphysik, führte. Wenn chemische Aspekte stärker betont werden, spricht man auch von der Quantenchemie – oder einfach von der **Computerchemie** (*Computational Chemistry*).

Mit steigender Rechenleistung und der Einführung von immer leistungsfähigeren quantenmechanischen Algorithmen und Computerprogrammen hat die Quantenchemie ihren Weg zu praxisbezogenen Problemen gefunden. Heute stellt die Quantenchemie ein wesentliches Werkzeug für das Verständnis und die Untersuchung von Molekülstrukturen und der chemische Bindung dar. Für viele chemische Systeme ist es heute möglich, durch die Anwendung der Quantenchemie molekulare Phänomene und Reaktionsmechanismen zu erklären und vorherzusagen. In vielen Gebieten der Chemie können quantenchemische Vorhersagen sogar mit experimentellen Messungen konkurrieren. Ein gutes Übereinstimmen von Experiment und Theorie erweckt Zutrauen in die jeweiligen Datensätze vor allem in den Fällen, in denen Rechnungen die einzige Möglichkeit darstellen, um beispielsweise Struktur- und Frequenzdaten oder Energien von hochexplosiven und kurzlebigen Molekülen oder Übergangszuständen zu erhalten.

Die gegenwärtig am meisten verwendeten Rechenmethoden – geordnet nach steigenden Kosten:

- Klassische Kraftfeldmethoden
- Semi-empirische Methoden
- *ab initio* Methoden (siehe Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite)

Rechnungen, die sich nur auf quantenmechanische Methoden stützen und zur Bestimmung der benötigten mathematischen Ausdrücke keinerlei Anleihe beim Experiment machen, bezeichnet man nach Parr und Craig als *ab initio* Rechnungen.<sup>3</sup> Daß diese Rechnungen wirklich *ab initio* beginnen, sieht man daran, daß als Konstanten nur das Plancksche Wirkungsquantum, die Masse, der Spin und die Ladung der in einem quantenmechanischen System enthaltenen Teilchen in das theoretische Gebäude einer Rechnung eingehen. Schon für kleine Elektronensysteme sind *ab initio* Rechnungen

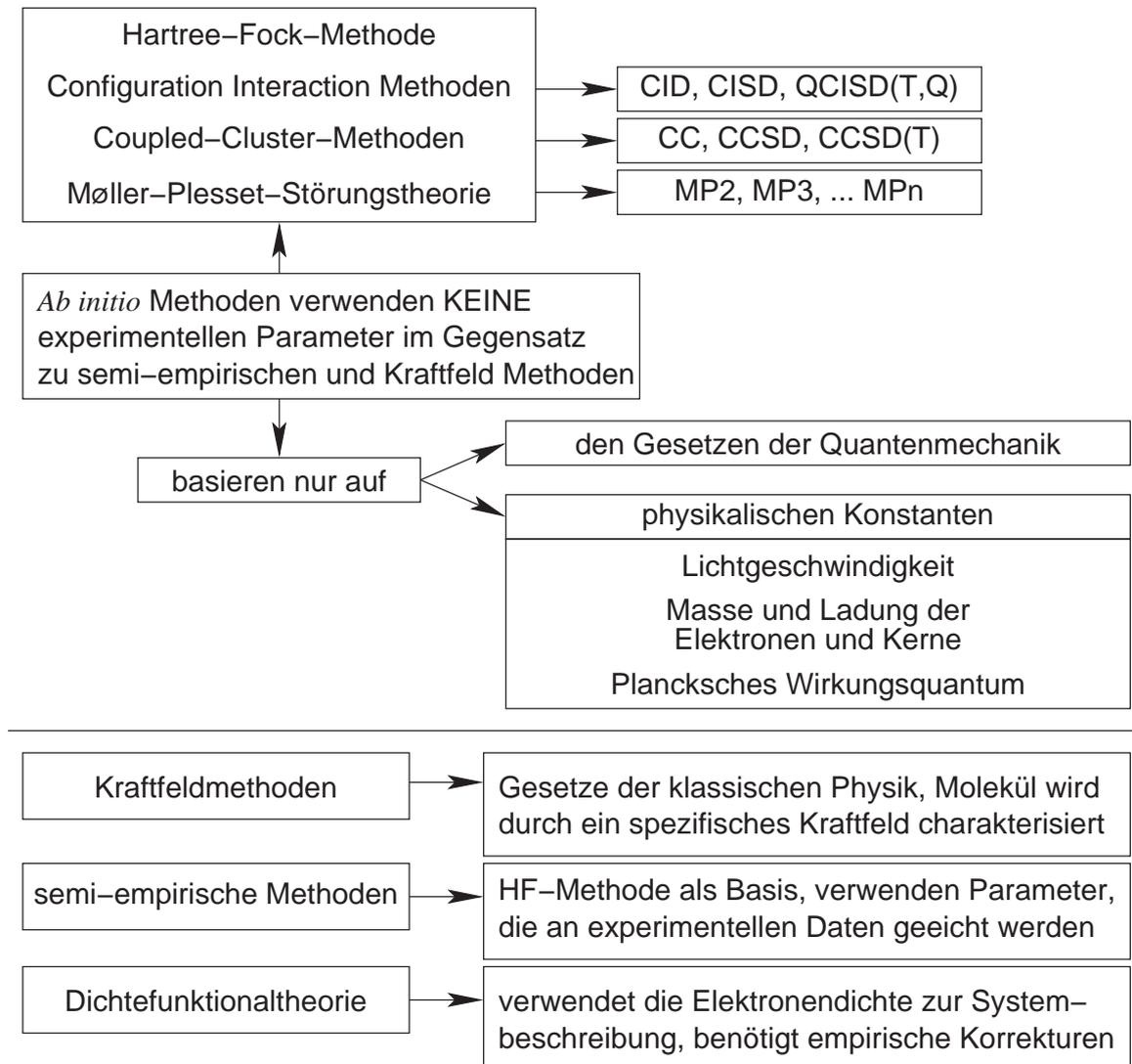


Abbildung 1.1: Quantenmechanische Methoden in der Chemie.

sehr aufwendig und teuer. Sie stellen aber bisher die genauesten Methoden dar. Die *ab initio* Verfahren umfassen die Hartree-Fock-Näherung und verschiedene post-HF-Methoden, die zum Ziel haben, den in der HF-Näherung *a priori* nicht enthaltenen Anteil der Korrelationsenergie von Elektronen mit ungleichem Spin zu berechnen (siehe Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite).

Post-HF-Methoden zur Erfassung der Korrelationsterme unterscheiden sich in ihren mathematischen Ansätzen und lassen sich einteilen in:

- CI-Methoden (*configuration interaction*)
- Møller-Plesset-Störungstheorie
- Gekoppelte Paarthorie (*coupled cluster theory*)
- Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Streng genommen zählt die Dichtefunktionaltheorie nicht zu den *ab initio* Verfahren, sondern repräsentiert eine Näherung, die zwar zunächst in Form der Kohn-Sham-Gleichung exakt ist. Jedoch ist der funktionale Zusammenhang des Anteils von Austausch- und Korrelationsenergie an der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Elektronendichte nicht bekannt, und die entsprechend nicht bekannten analytischen Funktionen müssen durch Modellfunktionen, die zum Teil empirischen Charakter tragen, ersetzt werden. Dennoch gewinnt die Dichtefunktionaltheorie, die im Gegensatz zur HF-Methode nicht von der Wellenfunktion  $\Psi$  zur Beschreibung der Eigenschaften eines elektronischen Systems, sondern vom Quadrat der Wellenfunktion, der Elektronendichte, ausgeht, in Form lokaler Dichteapproximation mit nichtlokalen Korrekturen (LDA/NL) zunehmend an Bedeutung.

Die HF-Methode stellt zwar ebenfalls eine Näherung dar, jedoch ist der ihr zugrunde liegende mathematische Formalismus exakt, da die Vernachlässigung eines Teils der Korrelationsenergie innerhalb des HF-Formalismus intrinsisch ist. Daraus folgt, daß alle post-HF-Methoden eine mathematisch exakte, systematische Verbesserung der HF-Methode bedeuten.

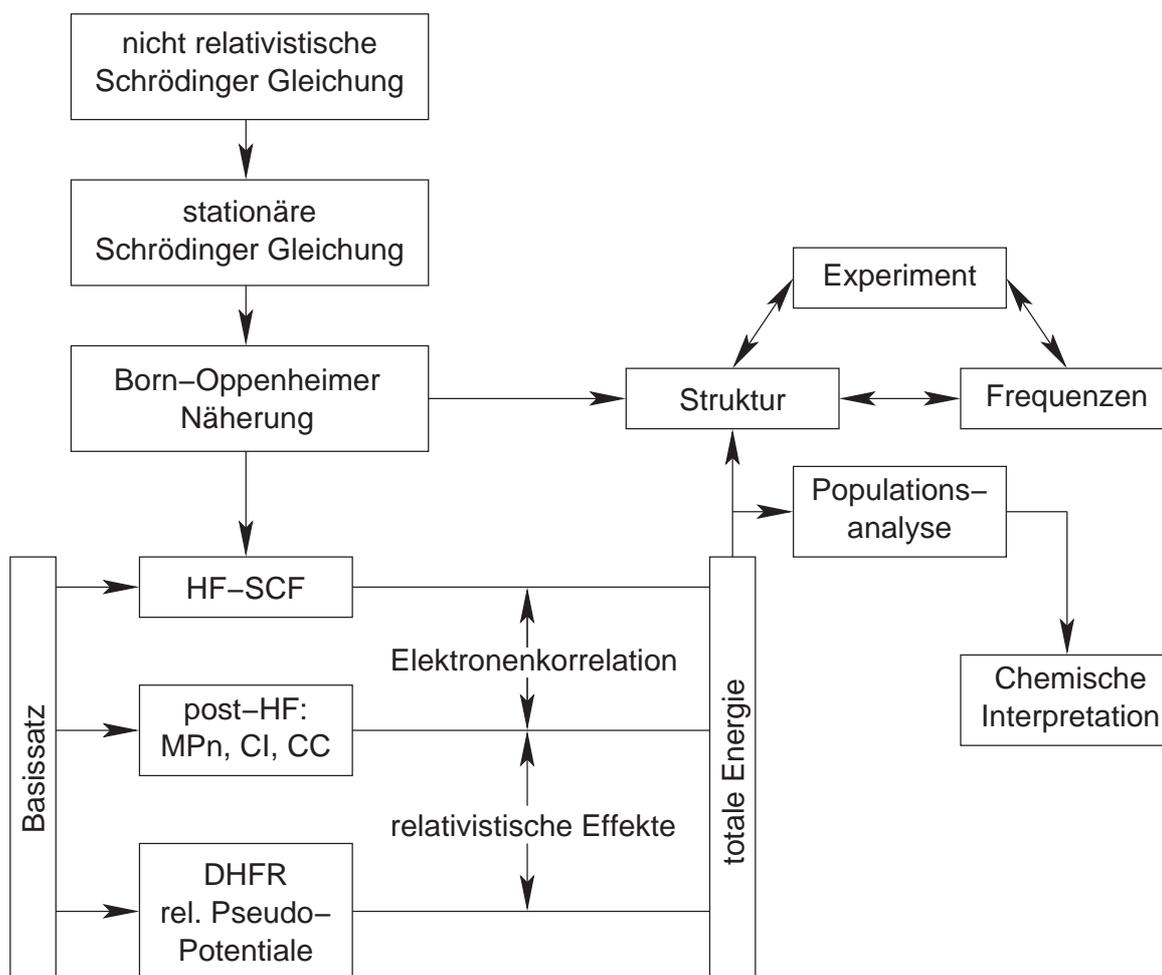


Abbildung 1.2: Von der Schrödinger Gleichung zu modernen *ab initio* Methoden.

### 1.2.1 Ein lebendiges Bild von Molekülen: Populationsanalysen, Lewis-Formeln und Molekülorbitale<sup>2,4,5</sup>

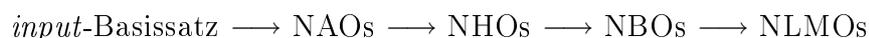
Die physikalische Natur der chemischen Bindung ist in vielen Lehrbüchern und Review-Artikeln beschrieben.<sup>6,7,8,9,10</sup> Im Folgenden sollen ganz kurz die wesentlichen Methoden und Konzepte besprochen werden, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden. Hinsichtlich der Bereitstellung "einfacher Bilder" zum Verständnis der elektronischen Struktur sowie der enormen Datenreduktion,<sup>11</sup> besitzt die Valence-Bond-Theorie mit Hilfe lokalisierter Zweizentrenbindungen und lokalisierter Einzentrenbindungen – den freien Elektronenpaaren – in den VB-Strukturen dreiatomiger und größerer Systeme

viele konzeptionelle Vorteile gegenüber der qualitativen MO-Theorie, die delokalisierte Bindungen aus Multizentren-Molekülorbitalen verwendet.

Neben der Beschreibung der chemischen Bindung ist der Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen oftmals die Bestimmung der elektronischen Konfiguration und der Partiaalladungen, die mit jedem in einem Molekül enthaltenen Atom verbunden sind. Informationen über die atomare Ladungsverteilung werden bedeutend, wenn man die Wellenfunktion "chemisch interpretieren" möchte, um so ein besseres Verständnis der chemischen Phänomene, beziehungsweise eine Korrelation zu diesen, zu gewinnen.

Aus den *ab initio* Rechnungen erhält man einen Satz an delokalisierten Molekülorbitalen. Viele Eigenschaften lassen sich aber zum Teil anschaulicher im Modell lokalisierter (Bindungs-)Orbitale erklären. Zudem ist man an Größen interessiert, die formal im quantenmechanischen Sinne keine *Observablen* darstellen, da keine dazugehörigen Operatoren existieren, wie z.B. Partiaalladungen oder Bindungsordnungen. Die Berechnung dieser Größen wirft somit immer das Problem auf, wie man die berechneten Ladungsdichten "verteilt".

Die **Natürliche Bindungsorbital-Analyse** (NBO) ist eine Methode der Populationsanalyse, um Hybridisierungen, kovalente und nichtkovalente Effekte zu untersuchen.<sup>12</sup> Die NBO-Analyse transformiert sukzessive den *input*-Basissatz zu den verschiedenen lokalisierten Orbitalen:<sup>13</sup>



Die so erhaltenen Bindungsorbitale (NBOs) entsprechen dem gebräuchlichen Lewis-Bild, in dem Bindungen und freie Elektronenpaare lokalisiert werden. Das NBO für eine lokalisierte  $\sigma$ -Bindung  $\varphi_{AB}$  zwischen den Atomen A und B wird direkt aus den Hybridorbitalen (NHO)  $h_A$  und  $h_B$  geformt, die wiederum aus einem Satz effektiver Valenzschalen-Atomorbitale (NAOs) hervorgegangen sind.

$$\varphi_{AB} = c_A \times h_A + c_B \times h_B$$

Die zueinander orthogonalen, lokalisierten Orbitale werden maximal besetzt, wobei die energetisch günstigste Lewis-Formel, charakterisiert durch  $E(\text{Lewis})$ , bei maximaler Besetzung der NBOs gesucht wird. Die Gesamtenergie  $E$  weicht allgemein nur geringfügig von  $E(\text{Lewis})$  ab. In der Regel gilt:

$$E = E(\text{Lewis}) + E(\text{Nicht-Lewis})$$
$$E(\text{Nicht-Lewis}) < 1\% \times E(\text{Lewis})$$

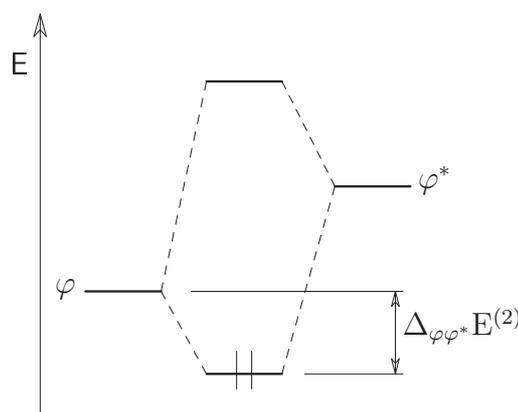
Demnach sind die gefüllten  $\varphi_{\text{AB}}$ -NBOs sehr gut geeignet, die kovalenten Effekte eines Moleküls im Einklang mit der "natürlichen Lewis-Struktur" zu beschreiben. Zudem führt die Erzeugung von Bindungsorbitalen auch zu unbesetzten Zuständen, mit denen die nichtkovalenten Effekte (z.B. Hyperkonjugationen) beschrieben werden können. Der in diesem Zusammenhang wichtigste Zustand ist das antibindende Orbital  $\varphi_{\text{AB}}^*$ :

$$\varphi_{\text{AB}}^* = c_{\text{A}} \times h_{\text{A}} - c_{\text{B}} \times h_{\text{B}}$$

Die antibindenden Orbitale dürfen nicht mit den virtuellen MOs einer SCF-Rechnung verwechselt werden, da letztere absolut unbesetzt sind, während erstere geringfügig besetzt sein können und ihre Besetzung zu einer definierten Energiesenkung führt.

Die teilweise Besetzung der antibindenden Zustände  $\varphi_{\text{AB}}^*$  führt zu Abweichungen vom idealisierten Lewis-Bild und somit zu geringen nichtkovalenten Korrekturen im Modell der lokalisierten kovalenten Bindungen (entspricht  $E(\text{Nicht-Lewis})$ ). Da, wie oben angeführt, der  $E(\text{Nicht-Lewis})$ -Beitrag zur Gesamtenergie sehr gering ist, kann die Korrektur durch eine einfache Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden. Dadurch kann die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des gefüllten Orbitals  $\varphi(\text{Donor})$  der formalen Lewis-Struktur mit einem leeren, antibindenden Orbital  $\varphi^*(\text{Akzeptor})$ , wie Abbildung 1.3 auf der nächsten Seite zeigt, beschrieben werden.

$$\Delta_{\varphi\varphi^*}E^{(2)} = -2 \times \frac{(\langle\varphi|\underline{E}\varphi^*\rangle)^2}{\varepsilon_{\varphi^*} - \varepsilon_{\varphi}}$$



**Abbildung 1.3:** Korrektur im Lewis-Bild durch eine Störungsrechnung 2. Ordnung.

Diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen besetztem Orbital  $\varphi$  und unbesetztem Orbital  $\varphi^*$  im Rahmen der Störungsrechnung dürfen nicht verwechselt werden mit HOMO–LUMO-Wechselwirkungen oder mit "ionischer Resonanz", da die Ladung, die hierbei übertragen wird, ca.  $10^{-3}e$  beträgt und somit um einige Größenordnungen geringer ist, als für die Bildung eines Ionenpaares nötig wäre. Wenn Elektronendichte aus einem bindenden Orbital oder einem freien Elektronenpaar in ein antibindendes Orbital doniert wird, spricht man von (negativer) Hyperkonjugation.

Die Rolle der antibindenden Orbitale erkennt man beim Übergang von natürlichen Bindungsorbitalen (NBO) zu lokalisierten Molekülorbitalen (LMO), die dann wieder voll besetzt (mit exakt 2 Elektronen) werden:

$$\varphi_{AB}^{\text{LMO}} = \varphi_{AB} + \lambda\varphi_{CD}^* + \dots$$

Letztlich spiegelt das LMO  $\varphi_{AB}^{\text{LMO}}$  die Delokalisation des Bindungsorbitals  $\varphi_{AB}$  über die antibindenden Zustände wider. Die antibindenden Orbitale stellen somit formal die Delokalisation aufgrund von hyperkonjugativen nichtkovalenten Wechselwirkungen des

Orbitals  $\varphi_{AB}$  von der idealisierten lokalisierten Form dar. Lokalisierte Molekülorbitale zeigen also direkt die Delokalisationseffekte.



**Abbildung 1.4:** VB-Bild der Vierelektronen-Dreizentrenbindung.

Harcourt wies darauf hin, daß für eine Zweielektronen-Delokalisation wie im NBO-Bild mehr Energie benötigt werden könnte als für eine konzertierte Einelektronen-Delokalisation. Ist dies der Fall, dann sind *increased valence* Strukturen besser geeignet, die elektronische Struktur im VB-Bild zu beschreiben.<sup>14,15</sup> Um die Stärken der *increased valence* Theorie zu verdeutlichen, soll im folgenden kurz die Vierelektronen-Dreizentrenbindung, die sehr häufig in der Molekülchemie gefunden wird, näher besprochen werden.<sup>16</sup> Die einfachste Beschreibung dieser Bindung schließt vier Elektronen ein, die gleichmäßig über drei überlappende, an drei Zentren lokalisierte Atomorbitale verteilt sind. Wenn Y, A und B die drei Zentren darstellen (z.B.  $\text{H}_3^-$ ,  $\text{Y} = \text{A} = \text{B}$ ) und y, a und b die dazugehörigen Atomorbitale, dann beschreibt die Resonanz zwischen den (Kekulé-Typ) Lewis-VB-Strukturen **A** und **B** (siehe Abbildung 1.4) die Vierelektronen-Dreizentrenbindung im klassischen VB-Bild. Jede dieser VB-Strukturen besitzt eine Elektronenpaarbindung, die zwei benachbarte Atome verbindet, und ein freies Elektronenpaar. Die maximale Valenz für das Atom B beträgt für beide Lewis-Strukturen eins. *Increased valence* Strukturen können ausgehend von einer Kekulé-Struktur über die Delokalisation eines Elektrons in ein bindendes, lokalisiertes Molekülorbital konstruiert werden, wodurch eine Einelektronenbindung zwischen A und B und eine "geschwächte" (*fractional bond*) Bindung zwischen Y und B gebildet werden (siehe Abbildung 1.5 auf der nächsten Seite).

Die *Increased valence* Struktur **A** in Abbildung 1.6 auf der nächsten Seite für eine Vierelektronen-Dreizentrenbindung ist äquivalent zur Resonanz zwischen der Lewis-Struktur **B** und der long bond Lewis-Struktur **C**. Die letztgenannte long bond Lewis-Struktur wird bei der qualitativen VB-Diskussion elektronenreicher Moleküle meistens weggelassen. VB-Rechnungen an solchen Molekülen zeigen jedoch, daß solche Strukturen oft ein beachtliches Gewicht im Resonanzschema des Grundzustandes besitzen und für die Beschreibung der Bindungssituation benötigt werden.<sup>17</sup>

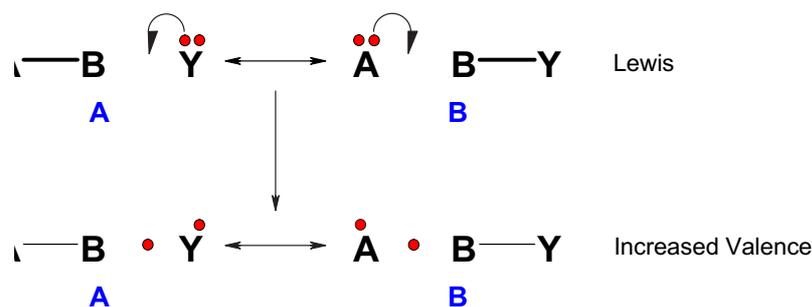


Abbildung 1.5: Lewis und *increased valence* Strukturen.

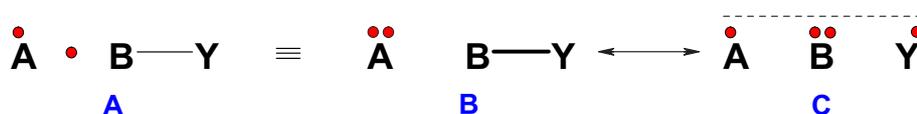


Abbildung 1.6: *Increased valence* Struktur für eine Vierelektronen-Dreizentrenbindung.

Bei der Diskussion der elektronischen Struktur von einfachen Molekülen wie  $\text{HN}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{CLi}_6$  haben Glukhovtsev und Schleyer zwischen elektronischer Hypervalenz und Hyperkoordination (geometrische Hypervalenz) unterschieden.<sup>18</sup> Die Koordination ist die Anzahl nächster Nachbarn, wobei Hyperkoordination für Hauptgruppenelemente mehr als vier Nachbarn bedeutet. Die Valenz dagegen ist die Anzahl der Elektronenpaare, die an der Bindung teilnehmen. Hyperkoordinierte Kohlenstoffatome sind beispielsweise bekannt in  $\text{CLi}_5$  und  $\text{CLi}_6$ . Die Frage nach der Hypervalenz, also ob die Valenz von Kohlenstoff vier überschreiten kann, ist diffizil.<sup>19,20,21</sup> Allgemein kann jedes Atomorbital eine Valenz größer als eins aufweisen, wenn das betreffende Atom in die Bildung einer Paulingschen Dreielektronenbindung involviert ist.<sup>22</sup> Es kann in diesem Fall eine "geschwächte" Elektronenpaarbindung zu einem dritten Atom ausbilden (wie in Formel **A** in Abbildung 1.6  $\bullet\text{A}\bullet\text{B}\bullet + \bullet\text{Y} \longrightarrow \bullet\text{A}\bullet\text{B} - \text{Y}$ , was für dieses System zu einer Vierelektronen-Dreizentrenbindung führt) und entweder die A-Orbital-Valenz ( $V_a = V_{ay} + V_{ab}$ ) oder die B-Orbital-Valenz ( $V_b = V_{by} + V_{ba}$ ) kann dann größer als eins sein. Daher ist es möglich, daß Hypervalenz für ein bestimmtes Atom in einer *increased valence* Struktur auftreten kann, unabhängig davon, ob das Atom seine Valenzschale erweitert (d-Orbitalbeteiligung für Hauptgruppenelemente) oder nicht und unabhängig davon, ob eine Hyperkoordination für das molekulare System vorliegt oder ob nicht. Hinsichtlich des letzteren Punktes läßt sich sagen, daß man in vielen Mo-

lekülen eine Vierelektronen-Dreizentrenbindung, aber *keine* Hyperkoordination findet wie z. B. für das  $\pi$ -Elektronensystem in  $O_3$  und  $CO_2$ .

Aufgrund des oft hohen ionischen Charakters von Vierelektronen-Dreizentrenbindungen führen verschiedene Valenzanalysen – die oft eine unterschiedliche mathematische Definition der Valenz beinhalten – zu unterschiedlichen numerischen Werten für die Valenz. Harcourt hat jedoch gezeigt, daß in einer *increased valence* Struktur eine "scheinbare", *apparente* Verletzung der Oktettregel auftreten kann. Die "Verletzung" ist nur "scheinbar", da keine Expansion der Valenzschale (d-Orbitale für Hauptgruppenelemente) erfolgt und keine der Lewis-Strukturen, die in Resonanz die *increased valence* Struktur äquivalent beschreiben, die Oktettregel verletzen.

Die Existenz hyperkoodinierter Moleküle hängt hauptsächlich davon ab, inwieweit die Möglichkeit besteht, genügend polare Bindungen einzugehen (ionische Resonanz). Die Arbeiten von Landis et al. haben gezeigt, daß d-Orbitalbeteiligung an der chemischen Bindung für Hauptgruppenelemente nicht essentiell ist und daher im MO/VB-Bild die Oktettregel nicht verletzt wird, da keine Valenzschalenerweiterung erfolgt. Für Hauptgruppenelemente sind demnach maximal vier AOs ( $ns$  und drei  $np$ ,  $n = \text{Periode}$ ) an der chemischen Bindung beteiligt. Bei den Übergangsmetallverbindungen spielen die  $np$ -Orbitale eine untergeordnete Rolle für die chemische Bindung, so daß es nur sechs AOs ( $ns$  und fünf  $(n-1)d$ ) sind.<sup>23,24</sup>

### 1.2.2 Intrinsische Stabilität<sup>2,25</sup>

Aus den *ab initio* Berechnungen erhält man optimierte Strukturen – stationäre Punkte auf der Born-Oppenheimer-Energiefläche – und die dazugehörigen totalen Energien. Die stationären Punkte der Energiefläche lassen sich über eine Frequenzanalyse – Berechnung der Schwingungsnormalmodi – charakterisieren. Die einzelnen Minima beschreiben im chemischen Sinne die Isomere eines Moleküls. Alle theoretisch abgeleiteten physikalischen Größen beziehen sich auf ein isoliertes Teilchen mit stationären Kernen beziehungsweise betrachtet man ein Ensemble an Teilchen, so beschreiben die thermodynamischen Größen ein Gasphasensystem im Modell des idealen Gases bei 0 K. Thermische Korrekturen, wie Nullpunktschwingungsenergie (ZPE), Arbeits-,

Translations-, Rotations- und Vibrationsterm, lassen sich relativ einfach abschätzen, wenn die Normalmodi bekannt sind.

Die Beschäftigung mit labilen Molekülen führt schnell zum Begriff der Stabilität, der oft ungenau verwendet wird, zum Beispiel mit Begriffen wie "dieses Molekül ist metastabil" oder "es ist ein Intermediat". In den meisten Fällen bezieht sich die "Instabilität" aber auf eine Reaktion mit der Umgebung, beispielsweise einer Gefäßwand, einem Teilchen der gleichen oder einer anderen Art, auf photochemische Prozesse usw. Das heißt, daß viele "instabile" Teilchen in der Gasphase, wenn sie also "quasi-isoliert" vorliegen (z. B. im Massenspektrometer), intrinsisch stabil sind. Das gilt auch für thermodynamisch instabile Teilchen, wenn  $\Delta G$  bezüglich Zerfall oder interner Isomerisierung kleiner Null ist. Das Teilchen ist jedoch kinetisch stabil, wenn eine Aktivierungsbarriere  $\varepsilon_A$  besteht, die überwunden werden muß. Da ein Teilchen Energie in Form von Translation, Rotation oder Vibration aufnehmen kann, ist die innere Energie eine Funktion der Temperatur. Bei 0 K existiert weder Rotation noch Translation, aber das Molekül schwingt noch um die Gleichgewichtslage. Ein Molekül ist dann bei 0 K intrinsisch stabil, wenn es eine Minimumstruktur im Grundzustand auf der Born-Oppenheimer-Energiefläche besitzt

$$\nabla U(\mathbf{R}) = 0$$

$$\frac{\partial^2 U(\mathbf{R})}{\partial x_i \partial x_j} > 0$$

und in einem energetischen Tal mit einer Barriere liegt (min = Minimum, ts = Übergangszustand):

$$E^{tot}(\text{min}) + \text{ZPE}(\text{min}) < E^{tot}(\text{ts}) + \text{ZPE}(\text{ts})$$

Wenn es sich um ein endothermes Molekül handelt, hält nur die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Energiebarriere das Teilchen vom spontanen Zerfall ab. Innerhalb der Theorie vom aktivierten Komplex ist der aktivierte Komplex oder

Übergangszustand durch genau eine imaginäre Schwingungsfrequenz charakterisiert. Die Bewegung entlang dieser Schwingungskordinate bewirkt eine Änderung in der Struktur, zum Beispiel Bindungsbildung oder Bindungsbrechung. Bei höheren Temperaturen muss die Energiebarriere thermisch korrigiert werden. Wenn das Teilchen nicht isoliert vorliegt, wenn also Wechselwirkungen mit der Umgebung erlaubt sind, dann spielt vor allem die Translationsenergie eine entscheidende Rolle für den Reaktionsmechanismus. In diesem Fall verliert der so gefasste Begriff von intrinsischer (In)Stabilität seinen Geltungsbereich.

### 1.2.3 Der Jahn-Teller-Effekt

Grundlage für den angesprochenen Jahn-Teller-Effekt<sup>26</sup> ist das Jahn-Teller-Theorem, nachdem jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil ist und den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch aufspaltet. Der Jahn-Teller-Effekt beinhaltet die Kopplung von Elektronenbewegungen mit Schwingungen des Kerngerüsts und führt folglich zu einer Verschiebung der Atome in Richtung einer Schwingungsmode des Systems, das dabei spontan in eine verzerrte Konfiguration übergeht und die ursprüngliche Entartung aufhebt. Da Schwingungswechselwirkungen in kleineren Dimensionen der Zeitskala angesiedelt sind als die Messungen vieler experimenteller Methoden, kann oft zwischen statischen und dynamischen Jahn-Teller-Systemen unterschieden werden.

Bei den Jahn-Teller-Systemen wird das Molekül aus einer hoch- in eine niedersymmetrische Konfiguration entlang der Schwingungskordinate verzerrt, für die der Schwingungsfreiheitsgrad ungleich Null ist. Die Potentialenergiefläche solcher Systeme besitzt die Form eines Sombros, mit der hochsymmetrischen Konfiguration im Zentrum (Maximum) und der verzerrten Struktur am Hutaußenrand (Minimum). Tragen nur lineare Terme zur Schwingungskopplung bei, ist die Potentialenergiefläche rotationssymmetrisch, entlang des Hutrandes einheitlich und das Molekül nicht an einem bestimmten Punkt der Fläche lokalisiert, sondern es kann sich entlang des Minimums des Hutrandes frei um das zentrale Maximum bewegen. Deswegen kann die höhere Symmetrie der unverzerrten, entarteten Struktur bei dynamischen Jahn-Teller-Systemen als Symmetrie des elektronischen Grundzustandes aufgefaßt werden.<sup>27</sup>

Wenn zusätzlich zu den linearen auch quadratische Terme zur Schwingungskopplung beitragen, kommt es zur Ausbildung von lokalen Sattelpunkten zwischen den Minimumpositionen entlang des Hutrandes. Ist die Energiedifferenz zwischen den lokalen Minima und den Sattelpunkten groß genug, wird das Molekül in einem dieser lokalen Minima "eingesperrt". In einem solchen statischen Jahn-Teller-Fall ist der Grundzustand elektronisch nicht entartet und besitzt eine niedrigere Symmetrie.

## 1.3 Details zu den Berechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem quantenmechanischen Programmpaket Gaussian 98<sup>28</sup> (Revision A.6 und A.7) und Gaussian 2003<sup>29</sup> (Revision B.01 und B.03) auf einem Cluster von GNU/Linux<sup>30</sup> PCs durchgeführt. Die Analyse der Daten wurde mit Molden Version 3.7 und Version 4.4,<sup>31</sup> GaussView 2.08<sup>32</sup> und GaussView 3.09<sup>33</sup> auf einer GNU/Linux<sup>30</sup> PC-Architektur durchgeführt.

### 1.3.1 Silber-Halogen-Verbindungen

Es wurden unterschiedliche Basissätze – zum Teil unter Anwendung von Pseudopotentialtechniken<sup>34,35,36</sup> – überprüft. Für Silber wurde ein mehrelektronenangepasstes quasirelativistisches effektives Kernpotential mit 28 einberechneten Elektronen [Ar]3d<sup>10</sup> und zwei verschiedenen assoziierten Basissätzen benutzt: ein kleiner (8s7p6d)/[6s5p3d]-GTO-Valenzbasissatz ("SB" genannt) und ein großer (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-GTO-Valenzbasissatz ("LB" genannt). Für Fluor wurden zwei Allelektronen-Standardbasissätze verwendet, wieder ein kleiner 6-31G(d) ("SB"), und ein großer 6-311+G(3df) ("LB"). Für Chlor wurden ebenfalls zwei unterschiedlich große Basissätze verwendet, der große Allelektronen-Standardbasissatz 6-311+G(3df) ("LB") sowie ein ECP mit 10 berücksichtigten Elektronen [Ne] und dem dazugehörigen (5s5p1d)/[3s3p1d] Basissatz ("SB"). Für Brom und Iod wurden quasirelativistische effektive Kernpotentiale benutzt, ein ECP mit 28 berücksichtigten Elektronen [Ar]3d<sup>10</sup> für Brom und ein ECP mit 46 berücksichtigten Elektronen [Kr]4d<sup>10</sup> für Iod, mit zwei dazugehörigen Basissät-

zen, ein kleiner (5s5p1d)/[3s3p1d] ("SB") und ein großer (14s10p3d2f1g)/[4s4p3d2f1g] ("LB"). Sowohl die Pseudopotentiale wie die dazugehörigen Basissätze stammten von der Stuttgart-Gruppe.<sup>37,38</sup>

Es wurden drei unterschiedliche quantenmechanische Berechnungsmethoden angewendet: die Dichtefunktionalmethode<sup>39,40,41</sup> mit dem B3LYP-Formalismus,<sup>42,43,44,45,46</sup> die Møller-Plesset-Störungsrechnung 2. Ordnung<sup>47,48</sup> sowie die Coupled-Cluster-Methode<sup>49,50,51</sup> CCSD(T).<sup>52,53,54,55</sup> Von allen untersuchten Molekülen wurden vollständige Geometrieoptimierungen mit allen drei Methoden durchgeführt, jeweils mit beiden Basissatztypen – SB und LB. Bei den Ag<sub>2</sub>X und AgX<sub>3</sub> Molekülen wurden verschiedene mögliche geometrische Anordnungen und bei den AgX<sub>2</sub> Molekülen zwei unterschiedliche elektronische Zustände berücksichtigt. Bei allen Molekülen wurden von jeder möglichen Anordnung Frequenzanalysen durchgeführt.

Ein Vergleich der berechneten Parameter mit den vorhandenen experimentellen Daten (siehe Kapitel 2.2.2 auf Seite 48) legt nahe, daß die CCSD(T) Methode mit dem großen Basissatz (LB) die beste Übereinstimmung liefert. Daher wird dieser Satz von Daten in der weiteren Diskussion angegeben.

Um die mögliche Jahn-Teller-Verzerrung der Silbertrihalogenide zu überprüfen, wurde ihre Potentialenergiefläche auf dem Niveau von B3LYP berechnet. Für alle vier Halogenide wurde die Energie als Funktion der beiden X–Ag–X Winkel in 5° Schritten (für eine Beschreibung dieser Winkel siehe Abbildung 2.1 auf Seite 24) berechnet. Keiner der bestimmten Energiewerte wurde um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert. Solche Korrekturen wurden testweise bestimmt und in der harmonischen Näherung als relativ klein befunden, in der Größenordnung von 0,1 bis 0,2 kcal/mol.

Die Dichtefunktionalmethode nach dem B3LYP-Formalismus wurde für die Durchführung der Bindungs-, MO- und Populationsanalysen angewandt (single-point-Berechnungen unter Verwendung der besten CCSD(T) Struktur). NBO-Analysen<sup>12,13,56,57,58,59,60,61</sup> wurden mit dem NBO-Programm Version 3.1<sup>62</sup> durchgeführt, das in Gaussian integriert ist. Testrechnungen haben ergeben, daß Ergebnisse von Berechnungen von Partialladungen davon abhängen, ob Allelektronen-Basissätze oder ECPs verwendet wurden. Daher wurden aus Gründen der Datenkonsistenz für alle Halogene in diesen Rechnungen ECPs der Stuttgart-Gruppe<sup>37,38</sup> bei der Struktur von CCSD(T)/Allelektronen-

Rechnungen angewendet. Die sogenannten Wiberg-Bindungsindizes wurden ebenfalls für alle Moleküle berechnet. Diese beschreiben die klassischen Bindungsordnungen in Molekülen.

Bader's Atoms in Molecules (AIM) Methode<sup>63,64,65,66</sup> wurde für alle Moleküle zur Analyse der chemischen Bindung genutzt. Diese AIM-Analysen wurden mit den folgenden Allelektronen-Basissätzen durchgeführt: (17s12p8d)/[6s4p3d]<sup>67</sup> für Silber, 6-311+G(3df) für Fluor, Chlor und Brom und (19s15p9d)/[8s7p5d] für Iod. Die Theorie beschreibt ein Molekül mit Hilfe der Elektronendichte  $\rho(r)$ , des Gradientenvektorfelds  $\nabla\rho(r)$ , des Laplace-Operators  $\nabla^2\rho(r)$  sowie den bindungskritischen Punkten CP.<sup>68</sup> Die Wechselwirkung ist dabei durch das Vorzeichen und die Größenordnung des Laplace-Operators von  $\rho(r_b)$  am bindungskritischen Punkt charakterisiert. Ist elektronische Ladung an einem bindungskritischen Punkt konzentriert ( $\nabla^2\rho(r_b) < 0$ ), so wird die Wechselwirkung als "shared interaction" gedeutet. Wenn sich die Ladung nicht am bindungskritischen Punkt, sondern mehr in Richtung Kern konzentriert ( $\nabla^2\rho(r_b) > 0$ ), wird die Wechselwirkung als "closed-shell" Wechselwirkung bezeichnet. Bei solchen Wechselwirkungen ist die Elektronendichte  $\rho(r_b)$  relativ klein und der entsprechende Wert des Laplace-Operators positiv. Ein weiterer Parameter, der für die Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in einem Molekül benutzt werden kann, ist die elektronische Gesamtenergiedichte  $H(r_b) = G(r_b) + V(r_b)$ .<sup>69,70</sup> Nach Cremer und Kraka werden closed-shell Wechselwirkungen in der Umgebung des bindungskritischen Punkts von der kinetischen Energiedichte  $G(r_b)$  dominiert, wobei  $G(r_b)$  ein wenig größer als die potentielle Energiedichte  $|V(r_b)|$  ist und die Gesamtenergiedichte  $H(r_b)$  nahe bei Null liegt, so daß für van-der-Waals und ionische Bindungen (closed-shell Wechselwirkungen)  $H(r_b) \geq 0$  gilt, während dagegen für kovalente Bindungen (Wechselwirkungen mit gemeinsamen Elektronen)  $H(r_b)$  negative Werte besitzt.

Der Wiberg-Bindungsindex  $B_{AB}^{\text{Wiberg}}$  beschreibt das, was als Bindungsordnung im klassischen Sinn bezeichnet wird. Er wird folgendermaßen definiert:

$$B_{AB}^{\text{Wiberg}} = \sum_s^{\text{an A}} \sum_s^{\text{an B}} P_{st}^2$$

wobei  $P$  die Dichtematrix  $P_{st} = \sum_i^{\text{besetzt}} n_i c_{rs} c_{rt}$ , mit den Koeffizienten  $c$  der Atomorbitale und der Summe über alle Molekülorbitale mit der Besetzungszahl  $n$ , darstellt.

Diese Definition ergibt positive Bindungsordnungen zwischen allen Atomen in einem Molekül. Dabei liegt der Wiberg-Bindungsindex sehr nah an der klassischen Bindungsvalenz. Bei Molekülorbitalen von *ab initio* Berechnungen werden Basissätze mit nicht orthogonalen Atomorbitalen eingesetzt. Beim NBO-Programm muß im Input das Schlüsselwort BNDIDX angegeben werden. Dadurch wird der Ausdruck einer Matrix von NAO-Wiberg-Bindungsindizes und den dazugehörigen Valenzindizes angefordert. Die Elemente dieser Matrix sind die Summen der Quadrate der nicht-diagonal Elemente der Dichtematrix zwischen Atompaaaren innerhalb der NAO-Basis und stellen den NAO-Gegenpart zum Wiberg-Bindungsindex dar.<sup>71</sup>

### 1.3.2 Phosphazene

Die Berechnungen der Substitutionsreaktionen erfolgten auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie<sup>39,40,41</sup> unter Anwendung der Hybridmethode B3LYP, die eine Mischung des Hartree-Fock-Austauschintegrals mit der Dichtefunktionalaustauschkorrelation beinhaltet. Dabei wurde Beckes in Gaussian 98<sup>28</sup> implementiertes Drei-Parameter-Funktional verwendet, bei dem die nicht-lokale Korrelation durch einen LYP-Ausdruck (Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr) bereitgestellt wird.<sup>42,43,44,45,46</sup> Für alle Elemente wurde der 6-31+G(d) Allelektronen-Standardbasissatz angewendet. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als echte Minima charakterisiert.

Die Energien einiger Substitutionsreaktionen von Phosphazen wurden um die Nullpunktsschwingungsenergie, aus unskalierten harmonischen Frequenzen auf dem gleichen theoretischen Niveau (B3LYP) korrigiert. Es wurden ebenfalls thermische Korrekturen durchgeführt, um die molekulare freie Enthalpie der Substitutionsreaktionen bei 298,15 K und 1 Atmosphäre<sup>4</sup> bestimmen zu können.

Bei Molekülen mit mehr als einer Phosphazeneinheit wurden Rechnungen unter Verwendung des PM3 Niveaus<sup>72,73</sup> durchgeführt, um einen einheitlichen Satz von Daten

für mittlere und größere Oligomere zu erhalten. Die Strukturen der Phosphazenoligomere wurden vollständig optimiert unter Anwendung eines Bottom-to-Top-Vorgehens.

Wechselwirkungsenergien auf dem PM3 Niveau werden nicht diskutiert. Im Zusammenhang mit den Wechselwirkungsenergien (z. B. Gitterenergien) kann davon ausgegangen werden, daß dabei Beiträge auftreten, die durch die empirischen Potentiale oder die semiempirischen Berechnungen nicht ausreichend abgedeckt werden ( $\pi \cdots \pi$  Wechselwirkungen, induktive Anziehungskräfte, Wechselwirkungen einsamer Elektronenpaare, anisotrope Abstoßungen über kurze Entfernungen). Es ist natürlich bekannt, daß zur Bestimmung von exakten Wechselwirkungsenergien nur nicht-empirische *ab initio* Methoden (mit Elektronenkorrelation) benutzt werden sollten.<sup>74</sup> Daher wurde versucht, nur auf strukturelle Probleme einzugehen. Die aus zwei Basiseinheiten bestehenden Oligomere wurden zur Kontrolle mit der Dichtefunktionalmethode B3LYP überprüft. Die dabei verbrauchte Rechenzeit läßt keinen Zweifel daran, daß solche *ab initio* Berechnungen an größeren Systemen sehr langwierig und zeitaufwendig sein werden.

NBO-Analysen<sup>12,13,56,57,58,59,60,61</sup> zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse der monomeren Spezies wurden auf dem Niveau von B3LYP mit dem NBO-Programm Version 3.1<sup>62</sup> durchgeführt, das in Gaussian 98<sup>28</sup> integriert ist. Lösungsmittelleffekte könnten eine wichtige Rolle spielen. Die vorliegende Studie beschäftigt sich allerdings hauptsächlich mit der Gasphasenoligomerisierung von Phosphazenen, ohne dabei Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen.

### 1.3.3 Organische Gold(I)-verbindungen

Bei allen Metallatomen sowie bei Brom und Iod wurden Pseudopotentialtechniken<sup>34,35,36</sup> angewandt. Es wurden mehrelektronenangepaßte quasirelativistische effektive Kernpotentiale mit 10 einberechneten Elektronen [Ne] für Kupfer, mit 28 einberechneten Elektronen [Ar]3d<sup>10</sup> für Silber und mit 46 einberechneten Elektronen [Kr]4d<sup>10</sup> für Gold benutzt. Für alle drei Münzmetalle wurde ein (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-GTO-Valenzbasissatz (311111,22111,411,11,1) genutzt. Für die Halogene wurden Pseudopo-

tentiale mit der Elektronenkonfiguration [Ar]3d<sup>10</sup> für Brom und [Kr]4d<sup>10</sup> für Iod sowie ein (5s5p1d)/[3s3p1d] Valenzbasissatz (311,311,1) benutzt. Sowohl die Pseudopotentiale wie die dazugehörigen Basissätze stammten von der Stuttgart-Gruppe.<sup>37,38</sup> Für alle anderen Elemente wurde der 6-31+G(d) Allelektronen-Standardbasissatz angewendet.

Alle Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen erfolgten auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie<sup>39,40,41</sup> unter Anwendung der Hybridmethode B3LYP.<sup>42,43,44,45,46</sup> Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als echte Minima charakterisiert. Analysen der natürlichen Bindungorbitale (NBO) wurden auf dem Niveau von B3LYP mit dem in Gaussian 98<sup>28</sup> integrierten NBO-Programm Version 3.1<sup>62</sup> durchgeführt, um die Bindungssituation in allen Molekülen zu untersuchen.

# Kapitel 2

## Silber-Halogen-Verbindungen

Manche Menschen haben einen  
Gesichtskreis vom Radius Null  
und nennen ihn ihren Standpunkt.

---

*(David Hilbert)*

### 2.1 Einleitung

Die Halogenide der Metalle der 11. Gruppe des Periodensystems – manchmal auch Münzmetalle genannt – haben kürzlich sehr viel Interesse geweckt, sowohl durch Experimente wie theoretische Berechnungen. Ein Grund sind die vielen praktischen Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa die Verwendung von Silber(I)-halogeniden in der Fotografie<sup>75,76</sup> und Holographie,<sup>77,78</sup> die Verwendung von Kupfer(II)-halogeniden als Katalysatoren<sup>79</sup> und von  $\text{CuCl}_2$  als möglichen chemischen Laser<sup>80</sup> und das neu geweckte Interesse an Goldhalogeniden, von denen einige eher unerwartete Strukturen aufweisen.<sup>81</sup>  $\text{AgF}_2$  und vor allem  $\text{AgF}_3$  gehören zu den stärksten heute bekannten Oxidationsmitteln.<sup>82,83,84</sup> Das einmalige Silbersubfluorid  $\text{Ag}_2\text{F}$  ist ein metallischer Leiter<sup>85</sup> und Supraleiter.<sup>86</sup> Grochala und Hoffmann haben intermediär valente Ag(II)/Ag(III) Fluoride als mögliche Supraleiter untersucht, und geben auch eine detaillierte Zusammenstellung von Literatur über höhervalente Silberfluoride an.<sup>87</sup> Aufgrund ihres technologischen Stellenwertes in der Fotografie, wurden Silber(I)-chloride und -bromide sowohl in der festen wie flüssigen Phase sehr ausführlich untersucht (siehe dazu zum Beispiel<sup>88,89,90</sup>). Bereits 1879 wurde basierend auf den Ergebnissen von Dampfdruck-

messungen<sup>91</sup> entdeckt, daß Dampf aus Kupferhalogeniden kleine Cluster enthält. Eine frühe Untersuchung unter Anwendung der Elektronenbeugung von Kupferchlorid in der Gasphase durch Shomaker und Wong<sup>92</sup> und spätere Studien unter Verwendung der Massenspektrometrie<sup>93,94</sup> und Dampfdruckmessung<sup>95</sup> unterstützten diese Beobachtung. Bei einer Studie zur Elektronenbeugung von Kupferiodid in der Gasphase wurden zudem vor allem Trimere gefunden.<sup>96</sup> Eine kürzlich veröffentlichte Studie über die Ergebnisse von Elektronenbeugungsexperimenten, die durch quantenchemische Berechnungen ergänzt wurde, lieferte schließlich die akkuraten Molekülstrukturen der verschiedenen Spezies in verdampftem Kupferchlorid.<sup>97</sup> Messungen mit der Infrarot Spektroskopie unter Anwendung von Matrixisolationstechniken an Kupfer- und Silber(I)chloriden und -bromiden deuteten ebenfalls die Anwesenheit unterschiedlicher Cluster in der Gasphase an.<sup>98</sup> Erst seit relativ kurzer Zeit werden Berechnungen auf hohem Niveau auf solche Gasphasen-Cluster angewendet. Viele der neueren Untersuchungen konzentrieren sich auf kleine und mittlere Clustergrößen dieser Halogenide, vor allem aber der Bromide.<sup>99,100,101,102</sup>

Es gibt viele Gründe für das theoretische Interesse an den Halogeniden der Elemente der 11. Gruppe des Periodensystems. So sind sie ideale Kandidaten für das Studium der Auswirkungen relativistischer Effekte auf die molekularen Eigenschaften bei einer Reihe von Molekülen, obgleich die Goldmonohalogenide wahrscheinlich die ultimativen Beispiele für die Auswirkungen relativistischer Effekte auf Strukturparameter sind, da bei ihnen die relativistische Kontraktion bei der gefüllten 5d-Schale von Gold ein Maximum erreicht.<sup>103,104</sup> Die relativistischen Effekte bei Goldmonohalogeniden wurden bereits sehr ausführlich untersucht.<sup>103,105,106,107</sup> Auch closed-shell Wechselwirkungen, zu denen die  $d^{10} \dots d^{10}$  Wechselwirkungen zählen – hierfür stellen die Monohalogenide der Münzmetalle typische Vertreter dar – haben ebenfalls beachtliches Interesse erfahren.<sup>108,109</sup> Der stetige Zuwachs an verfügbarer Rechenleistung moderner Computersysteme sowie die ständige Weiterentwicklung der quantenchemischen Computerprogramme haben solche Systeme für hochqualitative Berechnungen zugänglich gemacht. Eine kürzlich veröffentlichte Studie bestimmte unter Anwendung von neuen spin-orbit Pseudopotentialen für die Münzmetalle die spektroskopischen Eigenschaften ihrer Monohalogenide, mit Ausnahme der Iodide.<sup>110</sup> Die Studie führt ebenfalls Quellenangaben zu experimentellen und einigen früheren computergestützten Studien dieser Monohalogenide auf. Die neuen Berechnungen werfen auch die Frage nach der

relativen Bedeutung von Korrelations- und relativistischen Effekten auf die molekularen Parameter auf.<sup>111</sup>

Ein weiterer Punkt im Zusammenhang mit den Halogeniden der Metalle der 11. Gruppe ist der Jahn-Teller-Effekt.<sup>26</sup> Von experimentellen<sup>112</sup> und computergestützten Studien<sup>81,112,113,114</sup> wurde bereits gezeigt, daß die Trihalogenide des Golds typische Jahn-Teller-Systeme mit einer verzerrten T- oder Y-förmigen Struktur sind und nicht die übliche  $D_{3h}$  symmetrische trigonal planare Struktur aufweisen. Es wurde ferner gezeigt, daß beim Goldtriiodid die Struktur des globalen Minimums außerhalb der Jahn-Teller-Fläche liegt und das Molekül eine L-förmige Struktur aufweist, die als Donor-Akzeptor-System zwischen AuI und  $I_2$  oder als ein Beispiel für closed-shell Wechselwirkungen aufgefaßt werden kann.<sup>81</sup>

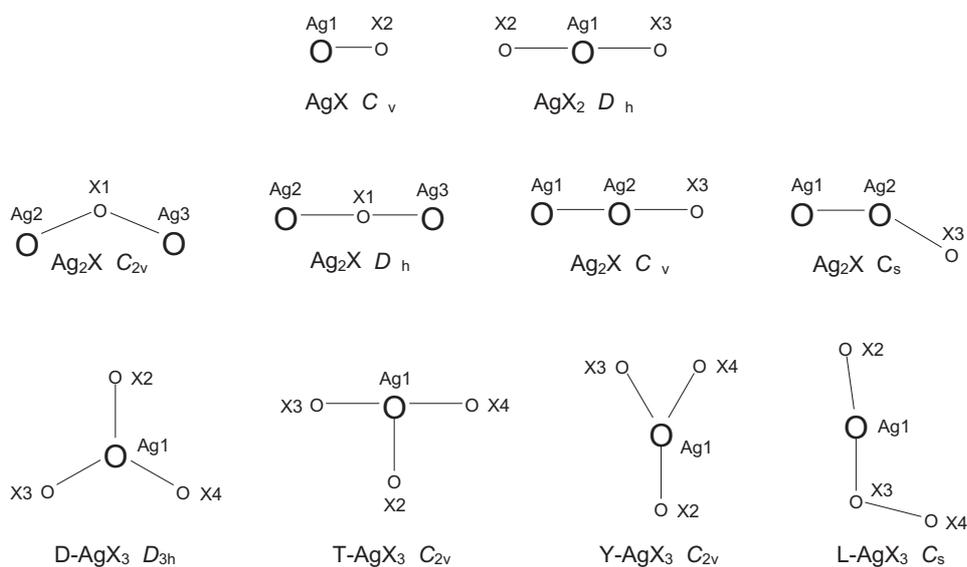
Konzentriert man sich auf die Halogenide des Silbers, so wurden die spektroskopischen Parameter der monomeren Silbermonohalogenide vermessen ( $AgF$ ,<sup>115,116</sup>  $AgCl$ ,<sup>117,118</sup>  $AgBr$ ,<sup>119,120</sup> und  $AgI$ <sup>119</sup>), aber keine Strukturparameter für irgendein anderes Silberhalogenidmolekül experimentell bestimmt. Die Massenspektrometrische Untersuchung von Silber(I)-chloriden und -bromiden folgte, daß die Dämpfe vergleichbare Mengen an Monomeren, Dimeren und Trimeren enthalten.<sup>98</sup>

Computergestützte Untersuchungen wurden an Silberhalogeniden, speziell den Bromiden, vor allem auf Grund deren Bedeutung in der Fotoindustrie durchgeführt. Alle monomeren Monohalogenide wurden auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus untersucht (siehe Literatur<sup>110</sup> und<sup>121</sup> und die darin aufgeführten Literaturverweise). Auch einige neutrale Cluster von Silberbromid wurden erforscht<sup>99,100,101</sup> und einige dieser Ergebnisse werden später noch diskutiert. Von Rabilloud et al. wurde zwar auch Silberdibromid und Silbersubbromid studiert, aber keines der anderen Silberdihalogenide und -subhalogenide. Auch die möglichen Trihalogenide sowie die Dimere und größeren Oligomere der anderen Silbermonohalogenide und die Dimeren der Trihalogenide wurden bisher nicht genauer erforscht. Im vorliegenden Kapitel wurde versucht, diese Lücke zu schließen und die Struktur von allen Sub-, Mono-, Di- und Trihalogenidmonomeren des Silbers sowie die Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere und Hexamere der Silbermonohalogenide und die Dimere der Silbertrihalogenide zu berechnen. Obwohl manche berechneten Ergebnisse der Silbermonohalogenide bereits veröffentlicht worden sind, war für die vorliegende Arbeit sehr wichtig, daß ein konsistentes Bild aller

Silberhalogenide mit der gleichen Kombination aus Methode und Basissatz geschaffen wird. Dies erhöht die Zuverlässigkeit bei der Betrachtung von Trends innerhalb einer Gruppe von Molekülen erheblich. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war der Vergleich der Strukturen, Stabilitäten und anderer Eigenschaften der Silberhalogenide und der entsprechenden Goldverbindungen.<sup>81</sup>

## 2.2 Monomere

Die Molekülmodelle und die Nummerierung der Atome für die berechneten Strukturen sind in der Abbildung 2.1 gezeigt.



**Abbildung 2.1:** Molekülmodelle der unterschiedlichen Silberhalogenide und die Nummerierung der Atome.

Zum Vergleich mit später in diesem Kapitel auftretenden Molekülfragmenten wurden auch die Systeme  $Ag_2$ ,  $Ag_2^+$  und  $X_2$  untersucht, deren Strukturdaten in den Tabellen 2.1 auf der nächsten Seite und 2.5 auf Seite 26 wiedergegeben sind. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten sind in den Tabellen 2.2 auf der nächsten Seite und 2.6 auf Seite 26 aufgeführt. Ionisierungsenergien von Ag und  $Ag_2$  sind in Tabelle 2.3 und Dissoziationsenergien von  $Ag_2$  und  $Ag_2^+$  sind in Tabelle 2.4 auf der nächsten Seite wiedergegeben.

**Tabelle 2.1:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_2$  und  $\text{Ag}_2^+$  (Abstände in Å).

		$\text{Ag}_2, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$	$\text{Ag}_2^+, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$
Ag1–Ag2	B3LYP / SB	2,597	2,785
	MP2 / SB	2,598	2,821
	CCSD(T) / SB	2,612	2,817
	B3LYP / LB	2,588	2,773
	MP2 / LB	2,494	2,675
	CCSD(T) / LB	2,550	2,718

**Tabelle 2.2:** Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km/mol}$ , in Klammern) für  $\text{Ag}_2$  und  $\text{Ag}_2^+$ .

		$\text{Ag}_2, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$	$\text{Ag}_2^+, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$
B3LYP / SB	$\Sigma_g$	[178(0)]	$\Sigma_g$ [123(0)]
MP2 / SB	$\Sigma_g$	[185(0)]	$\Sigma_g$ [120(0)]
CCSD(T) / SB	$\Sigma_g$	[179]	$\Sigma_g$ [122]
B3LYP / LB	$\Sigma_g$	[178(0)]	$\Sigma_g$ [123(0)]
MP2 / LB	$\Sigma_g$	[215(0)]	$\Sigma_g$ [148(0)]
CCSD(T) / LB	$\Sigma_g$	[193]	$\Sigma_g$ [139]

**Tabelle 2.3:** Ionisierungsenergien ( $\text{kcal/mol}$ ) von Ag und  $\text{Ag}_2$ .

	Ag→Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> →Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>
B3LYP / SB	183,83	181,36
MP2 / SB	158,72	157,40
CCSD(T) / SB	160,25	161,18
B3LYP / LB	183,83	181,89
CCSD(T) / LB	170,50	171,74

**Tabelle 2.4:** Dissoziationsenergien ( $\text{kcal/mol}$ ) von  $\text{Ag}_2$  und  $\text{Ag}_2^+$ .

	Ag <sub>2</sub> →2 Ag			Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup> →Ag + Ag <sup>+</sup>		
	$\Delta E_0$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$	$\Delta E_0$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
B3LYP / SB	35,02	35,28	29,03	37,49	37,77	32,64
MP2 / SB	32,53	32,79	26,52	33,85	34,12	29,02
CCSD(T) / SB	35,28	35,54	29,29	34,35	34,63	29,51
B3LYP / LB	35,83	36,09	29,83	37,77	38,05	32,91
CCSD(T) / LB	38,98	–	–	37,74	–	–

**Tabelle 2.5:** Berechnete Strukturdaten für  $X_2$  (Abstände in Å).

$X_2, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$		F	Cl	Br	I
X1–X2	B3LYP / SB	1,404	2,059	2,323	2,734
	MP2 / SB	1,421	2,043	2,310	2,728
	CCSD(T) / SB	1,443	2,067	2,337	2,760
	B3LYP / LB	1,395	2,011	2,314	2,702
	MP2 / LB	1,397	1,984	2,276	2,664
	CCSD(T) / LB	1,415	2,005	2,297	2,688

**Tabelle 2.6:** Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km/mol}$ , in Klammern) für  $X_2$ .

$X_2, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$\Sigma_g$ [1061(0)]	$\Sigma_g$ [532(0)]	$\Sigma_g$ [317(0)]	$\Sigma_g$ [211(0)]
MP2 / SB	$\Sigma_g$ [1008(0)]	$\Sigma_g$ [560(0)]	$\Sigma_g$ [333(0)]	$\Sigma_g$ [220(0)]
CCSD(T) / SB	$\Sigma_g$ [889]	$\Sigma_g$ [519]	$\Sigma_g$ [308]	$\Sigma_g$ [203]
B3LYP / LB	$\Sigma_g$ [1039(0)]	$\Sigma_g$ [541(0)]	$\Sigma_g$ [316(0)]	$\Sigma_g$ [213(0)]
MP2 / LB	$\Sigma_g$ [989(0)]	$\Sigma_g$ [578(0)]	$\Sigma_g$ [342(0)]	$\Sigma_g$ [231(0)]
CCSD(T) / LB	$\Sigma_g$ [894]	$\Sigma_g$ [546]	$\Sigma_g$ [324]	$\Sigma_g$ [218]

Die durchgeführten Berechnungen sollten bei allen Halogeniden so gut wie möglich mit den wenigen verfügbaren experimentellen Strukturdaten übereinstimmen. Daher wurden auch die Bindungslängen im  $X_2$  Molekül berechnet (siehe Tabelle 2.5). Ein Vergleich der berechneten Bindungslängen der  $X_2$  und der  $\text{AgX}$  Moleküle (siehe Tabelle 2.7 auf der nächsten Seite) mit experimentellen Bindungslängen zeigt, daß Berechnungen auf dem Niveau von CCSD(T) mit dem großen Basissatz LB insgesamt eine konsistente und die beste Übereinstimmung liefern. Bei den  $X_2$  Halogenmolekülen geben tatsächlich die MP2/LB Berechnungen die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen. Allerdings sind die berechneten MP2/LB  $\text{Ag}-\text{X}$  Abstände viel kürzer als die experimentellen Werte, was dem bekannten Phänomen zugesprochen werden kann, daß MP2 Berechnungen dazu tendieren, die Bindungsabstände zu unterschätzen. Aber die CCSD(T)/LB Berechnungen liefern konsistente Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen sowohl in den  $X_2$  wie  $\text{AgX}$  Molekülen, etwa 0,01 Å, mit einer maximalen Differenz von 0,02 Å beim  $\text{I}_2$  Molekül. Berücksichtigt man die sehr unterschiedliche Natur der involvierten Atome, stellt dies eine gute und einheitliche Übereinstimmung dar.

**Tabelle 2.7:** Ag–X Bindungslängen in den Silbermonohalogeniden (Abstände in Å).<sup>a</sup>

AgX, $^1\Sigma_g, C_{\infty v}$	F(AE)	F(PP)	Cl(AE)	Cl(PP)	Br(PP)	I(PP)	Verweis
B3LYP / SB	1,978	2,015	2,328	2,336	2,443	2,616	
MP2 / SB	1,988	2,032	2,326	2,340	2,449	2,623	
CCSD(T) / SB	1,993	2,036	2,339	2,351	2,461	2,638	
B3LYP / LB	1,997		2,313		2,424	2,586	
MP2 / LB	1,975		2,264		2,348	2,511	
CCSD(T) / LB	1,988		2,297		2,385	2,551	
<i>experimentell</i> <sup>b</sup>	<i>1,983</i>		<i>2,281</i>		<i>2,393</i>	<i>2,545</i>	115,116,117,118,119,120
Details siehe Verweis	1,987						122
Details siehe Verweis	1,977						122
Details siehe Verweis	2,01		2,31				123
Details siehe Verweis	2,004						111
CASSCF	1,99						124
CASSCF				2,334			125
CCSD(T)					2,42		99,100
Details siehe Verweis					2,421		101
CASSCF						2,655	126

<sup>a</sup> AE = Allelektronen, PP = Pseudopotential, siehe Computational Details

<sup>b</sup> Die experimentellen Unsicherheiten sind kleiner als 0,000001 Å

**Tabelle 2.8:** Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km}/\text{mol}$ , in Klammern) der Silbermonohalogenide

AgX, $^1\Sigma_g, C_{\infty v}$	F	Cl	Br	I	Verweis
B3LYP / SB	532(30)	318(18)	236(9)	194(5)	
MP2 / SB	536(47)	327(31)	240(16)	199(10)	
CCSD(T) / SB	529	321	235	195	
B3LYP / LB	496(48)	319(18)	237(8)	194(4)	
CCSD(T) / LB	506	335	249	207	
<i>experimentell</i>	<i>513,4</i>	<i>343,6</i>	<i>247,7</i>	<i>206,2</i>	115,116,117,118,119,120
CASSCF	504	359,7		204,7	124,125,126
Details siehe Verweis	515				122
Details siehe Verweis	521				122
Details siehe Verweis	480	323			122
MRPT2			243,8		99,100

Daher werden bei den nachfolgenden Diskussionen in diesem Kapitel CCSD(T)/LB Werte diskutiert. Falls CCSD(T)/LB Werte nicht verfügbar sind, werden die Ergebnisse von B3LYP/LB Berechnungen angegeben. Bei den B3LYP/LB Berechnungen liegt die Differenz zwischen berechneten und experimentellen Bindungslängen für  $F_2$  und  $AgF$  bei etwa  $0,01 \text{ \AA}$  und erhöht sich bei jedem Halogenid um etwa  $0,01 \text{ \AA}$  und erreicht bei den Iodiden etwa  $0,04 \text{ \AA}$ . Da einige der Moleküle eher instabile Systeme zu sein scheinen, wurden alle Berechnungen zusätzlich mit den anderen Methoden/Basissatz-Kombinationen durchgeführt, um zu sehen, ob sich die Werte unterscheiden. Die dabei relevanten Ergebnisse werden diskutiert. Für alle beschriebenen Strukturen erschien die Wellenfunktion stabil und deren Spinkontamination  $\langle S^2 \rangle$  lag jeweils sehr nah am erwarteten  $S(S+1)\hbar^2$  (die größte Abweichung betrug  $0,003$ ).

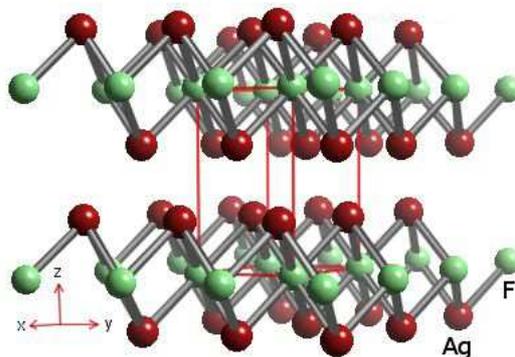
### 2.2.1 Silbersubhalogenide

Von den  $Ag_2X$  Molekülen ist nur das  $Ag_2F$  experimentell bekannt und ist damit das einzig bekannte Metallsulfid. Seine Kristalle haben, wie in Abbildung 2.2 auf Seite 30 gezeigt, eine Schichtstruktur. Die durch van-der-Waals Wechselwirkungen verbundenen  $[AgAg]^+$  Doppelschichten sind durch Lagen aus Fluoridionen voneinander getrennt. Dies erlaubt es wie in der Einleitung erwähnt, Silbersulfid als metallischen Leiter oder Supraleiter zu verwenden. Der  $Ag \cdots Ag$  Abstand zwischen den Schichten beträgt  $2,996 \text{ \AA}$  (im Silbermetall beträgt der Abstand zum Vergleich  $2,89 \text{ \AA}$ ), während er zwischen den Silberatomen von benachbarten Schichten  $3,4 \text{ \AA}$  beträgt.<sup>127</sup>

Wie in Abbildung 2.1 auf Seite 24 gezeigt, gibt es mehrere mögliche Strukturen für ein isoliertes  $Ag_2X$  Molekül. Jede dieser Möglichkeiten wurde durch Berechnungen untersucht und die Parameter der Struktur in Tabelle 2.9 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Entsprechend den durchgeführten Rechnungen besitzt die globale Minimumstruktur ( ${}^2A_1$ )  $C_{2v}$  Symmetrie mit dem Halogenatom als Zentralatom. Für die anderen Isomeren liefern die drei unterschiedlichen Methoden jeweils etwas andere Ergebnisse. Es existiert eine weitere  $Ag-X-Ag$  Anordnung ( ${}^2\Sigma_g$ ) mit einer  $D_{\infty h}$  Symmetrie, die scheinbar bei allen Methoden die höchste Energie besitzt. Der Energieunterschied zwischen dieser Struktur und der globalen  $C_{2v}$  Minimumstruktur beträgt mit der MP2

**Tabelle 2.9:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_2\text{X}$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\text{A}_1, \text{C}_{2v}$		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	2,182	2,568	2,684	2,861
	MP2 / SB	2,189	2,560	2,669	2,846
	CCSD(T) / SB	2,190	2,573	2,683	2,865
	B3LYP / LB	2,202	2,543	2,662	2,828
	CCSD(T) / LB	2,188	2,517	2,599	2,765
$\text{Ag}\cdots\text{Ag}$	B3LYP / SB	2,785	2,754	2,743	2,732
	MP2 / SB	2,766	2,738	2,731	2,721
	CCSD(T) / SB	2,763	2,740	2,734	2,726
	B3LYP / LB	2,765	2,744	2,732	2,722
	CCSD(T) / LB	2,681	2,664	2,663	2,654
$\sphericalangle\text{Ag–X–Ag}$	B3LYP / SB	79,3	64,9	61,4	57,0
	MP2 / SB	78,4	64,7	61,5	57,1
	CCSD(T) / SB	78,2	64,3	61,3	56,8
	B3LYP / LB	77,8	65,3	61,7	57,5
	CCSD(T) / LB	75,5	63,9	61,6	57,4
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	2,130	2,493	2,599	2,764
	MP2 / SB	2,129	2,484	2,592	2,761
	CCSD(T) / SB	2,130	2,494	2,605	2,777
	B3LYP / LB	2,142	2,464	2,573	2,733
	CCSD(T) / LB	2,110	2,425	2,512	2,678
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma, C_{\infty v}$		F	Cl	Br	I
Ag1–Ag2	B3LYP / SB	2,736	2,762	2,762	2,757
	MP2 / SB	2,758	2,785	2,787	2,792
	CCSD(T) / SB	2,754	2,779	2,780	2,783
	B3LYP / LB	2,735	2,745	2,746	2,745
	CCSD(T) / LB	2,682	2,682	2,690	2,694
Ag2–X3	B3LYP / SB	1,995	2,357	2,467	2,645
	MP2 / SB	1,998	2,346	2,457	2,631
	CCSD(T) / SB	2,002	2,358	2,470	2,647
	B3LYP / LB	2,011	2,332	2,447	2,615
	CCSD(T) / LB	1,997	2,305	2,399	2,566
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\text{A}', \text{C}_s$		F	Cl	Br	I
	MP2 / SB			$\rightarrow C_{\infty v}$	
	CCSD(T) / SB			$\rightarrow C_{\infty v}$	
	CCSD(T) / LB			$\rightarrow C_{\infty v}$	
Ag1–Ag2	B3LYP / SB	2,712	2,723	2,721	2,717
	B3LYP / LB	2,698	2,708	2,709	2,705
Ag2–X3	B3LYP / SB	1,991	2,350	2,466	2,646
	B3LYP / LB	2,007	2,325	2,445	2,613
$\sphericalangle\text{Ag–Ag–X}$	B3LYP / SB	149,5	132,8	131,9	129,8
	B3LYP / LB	131,7	133,5	131,7	129,8



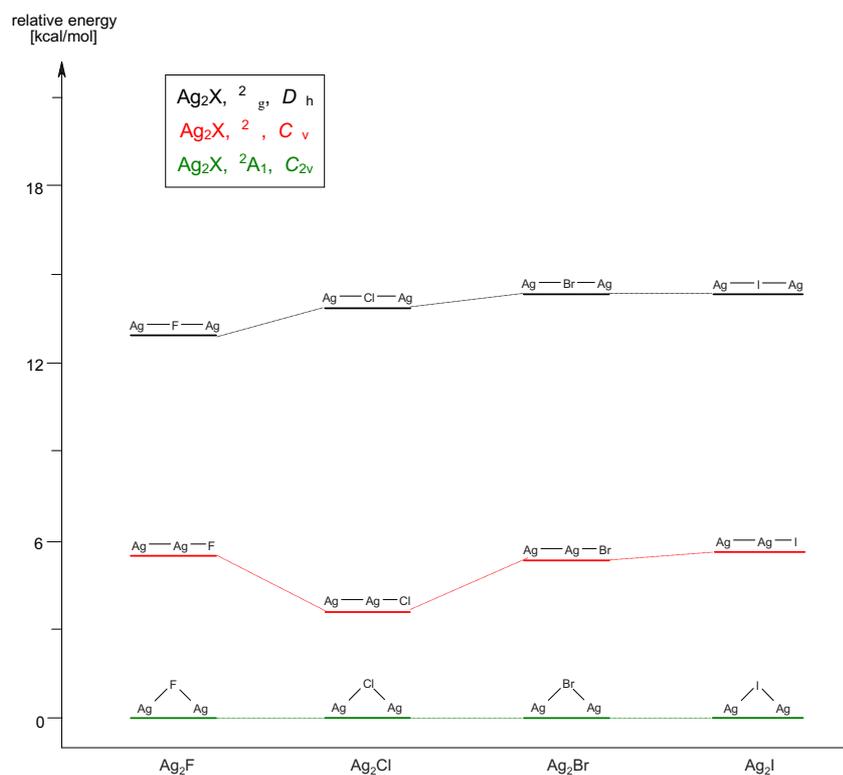
**Abbildung 2.2:** Kristallstruktur von  $\text{Ag}_2\text{F}$  (Quelle: WebElements [<http://www.webelements.com/>]).

und CCSD(T) Methode für Chlor, Brom und Iod etwa 14 kcal/mol und für Fluor ein paar kcal/mol weniger. Die Berechnungen mit der Dichtefunktionalmethode unterbewerten diese Energiedifferenz um etwa 50 %. Eine weitere wichtige Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Methoden ist, daß die CCSD(T) Methode für die  $D_{\infty h}$  Struktur ein echtes Minimum liefert, während die B3LYP Methode dies nur für die  $\text{Ag}_2\text{F}$  und  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  Moleküle findet und für die Bromide und Iodide diese Struktur nur als einen Sattelpunkt 2. Ordnung mit zwei imaginären Frequenzen beschreibt.

Es gibt zwei weitere mögliche Strukturen für  $\text{Ag}_2\text{X}$  Moleküle und zwar mit einer direkten Ag–Ag Bindung, eine lineare ( $C_{\infty v}$ ) und eine gewinkelte ( $C_s$ ). Gemäß den CCSD(T) und MP2 Berechnungen sind die  $C_s$  symmetrischen Strukturen instabil und werden zu linearen  $C_{\infty v}$  symmetrischen Strukturen optimiert. Diese wiederum sind laut Frequenzanalyse stabile Minima, die energetisch etwa 4 bis 6 kcal/mol höher liegen, als die  $C_{2v}$  symmetrischen globalen Minimumstrukturen. Die B3LYP Methode zeichnet allerdings wieder ein anderes Bild. Im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden, sind hier die  $C_s$  symmetrischen Strukturen stabile Minima während die  $C_{\infty v}$  Struktur für das Fluorid ein Minimum und die anderen Halogenide ein Sattelpunkt 2. Ordnung ist.

Es gibt mehrere mögliche Erklärungen, weshalb solche Unterschiede zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Methoden auftreten. Die niedrigsten Frequenzen, vor

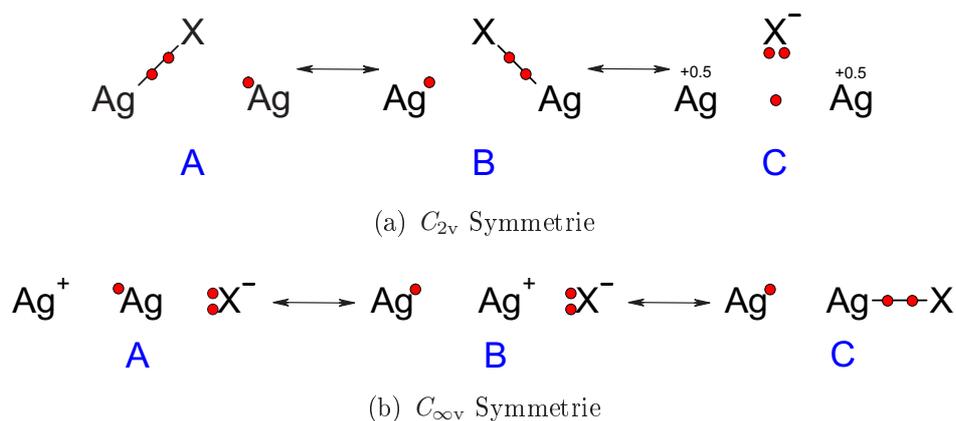
allem für die hochenergetischen Strukturen, sind sehr klein, in der Tat kleiner als  $50 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle A.1 auf Seite 186). Zudem sind die Energiedifferenzen zwischen einigen der Spezies sehr gering und vor allem für das problematische  $C_{\infty v}-C_s$  Isomerenpaar zum Teil kleiner als  $1 \text{ kcal/mol}$ . Daher können die Ergebnisse von Berechnungen ziemlich unsicher sein, je nach Methode und verwendetem Basissatz. Es bleibt zu erwähnen, daß der Einsatz verschiedener Basissätze nur die Energien der Strukturen beeinflusst, nicht jedoch deren scheinbare Stabilität. Die weitere Diskussion der unterschiedlichen Isomere der  $\text{Ag}_2\text{X}$  Moleküle basiert auf den Ergebnissen der CCSD(T) Berechnungen. Die relativen Energien der unterschiedlichen  $\text{Ag}_2\text{X}$  Isomere sind in Tabelle A.2 auf Seite 188 und in Abbildung 2.3 (CCSD(T)/LB) gezeigt. Die Tabellen für die anderen Methoden- und Basissatzkombinationen sind im Anhang zu finden.



**Abbildung 2.3:** Relative Energien der verschiedenen  $\text{Ag}_2\text{X}$  Isomere von CCSD(T)/LB Berechnungen.

Die berechneten NPA-Partiellladungen für alle Moleküle sind in Tabelle 2.10 auf der nächsten Seite wiedergegeben, die Daten der Populationsanalysen der natürlichen

Atomorbitale des Silbers in Tabelle 2.11 auf Seite 34 und die Wiberg-Bindungsindizes in Tabelle 2.12 auf Seite 36. Die Ag–X Bindungen in allen Molekülen sind sehr stark polar. Um die Bindungsverhältnisse in den Silbersubhalogeniden zu verstehen, können verschiedene Lewis-Darstellungen vorgeschlagen werden, die in Abbildung 2.4 gezeigt sind.



**Abbildung 2.4:** Verschiedene Lewis-Darstellungen der  $Ag_2X$  Subhalogenide in  $C_{2v}$  und  $C_{\infty v}$  Symmetrie.

**Tabelle 2.10:** Ergebnisse der NBO-Analyse aller Silberhalogenide ( $q$  in e).<sup>a</sup>

	$q(\text{Ag})$		Elektronenkonfiguration
$Ag_2$	0,0		$[\text{core}]5s^{1,00}4d^{9,99}$
$Ag_2^+$	0,5		$[\text{core}]5s^{0,50}4d^{9,99}5p^{0,02}$
$AgX$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration
F	0,81867	-0,81867	$[\text{core}]5s^{0,24}4d^{9,92}5p^{0,01}$
Cl	0,70736	-0,70736	$[\text{core}]5s^{0,31}4d^{9,96}5p^{0,02}$
Br	0,65479	-0,65479	$[\text{core}]5s^{0,36}4d^{9,96}5p^{0,02}$
I	0,57155	-0,57155	$[\text{core}]5s^{0,43}4d^{9,97}5p^{0,02}$
$Ag_2X, {}^2A_1, C_{2v}$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration
F	0,43632	-0,87264	$[\text{core}]5s^{0,58}4d^{9,96}5p^{0,02}$
Cl	0,36948	-0,73896	$[\text{core}]5s^{0,63}4d^{9,97}5p^{0,03}$
Br	0,33974	-0,67948	$[\text{core}]5s^{0,65}4d^{9,97}5p^{0,03}$
I	0,29441	-0,58883	$[\text{core}]5s^{0,69}4d^{9,98}5p^{0,03}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.10 – Fortsetzung

$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	$q(\text{Ag}2/3)$	$q(\text{X})$		Elektronenkonfiguration
F	0,45261	-0,90523		$[\text{core}]5s^{0,57}4d^{9,96}5p^{0,02}$
Cl	0,40153	-0,80306		$[\text{core}]5s^{0,61}4d^{9,97}5p^{0,01}$
Br	0,37615	-0,75230		$[\text{core}]5s^{0,63}4d^{9,98}5p^{0,01}$
I	0,33348	-0,66697		$[\text{core}]5s^{0,67}4d^{9,98}5p^{0,01}$
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2A', C_s$	$q(\text{Ag}1)$	$q(\text{Ag}2)$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration
F <sup>b</sup>	0,17504	0,61876	-0,79380	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,83}4d^{9,98}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,46}4d^{9,88}5p^{0,03}$
Cl <sup>b</sup>	0,17006	0,50305	-0,67311	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,83}4d^{9,99}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,54}4d^{9,92}5p^{0,03}$
Br <sup>b</sup>	0,16457	0,45146	-0,61603	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,84}4d^{9,99}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,58}4d^{9,93}5p^{0,03}$
I <sup>b</sup>	0,15276	0,37000	-0,52276	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,85}4d^{9,99}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,65}4d^{9,94}5p^{0,04}$
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma, C_{\infty v}$	$q(\text{Ag}1)$	$q(\text{Ag}2)$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration
F	0,20203	0,62667	-0,82870	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,80}4d^{9,98}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,42}4d^{9,92}5p^{0,03}$
Cl	0,21127	0,49818	-0,70945	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,79}4d^{9,98}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,52}4d^{9,95}5p^{0,03}$
Br	0,20994	0,44086	-0,65080	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,80}4d^{9,98}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,57}4d^{9,96}5p^{0,03}$
I	0,20566	0,35031	-0,55597	Ag1 $[\text{core}]5s^{0,80}4d^{9,98}5p^{0,01}$ Ag2 $[\text{core}]5s^{0,65}4d^{9,97}5p^{0,03}$
$\text{AgX}_2, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X}2/3)$		Elektronenkonfiguration
F	1,34810	-0,67405		$[\text{core}]5s^{0,22}4d^{9,41}5p^{0,02}$
Cl	1,08837	-0,54418		$[\text{core}]5s^{0,27}4d^{9,59}5p^{0,04}$
Br	0,99718	-0,49859		$[\text{core}]5s^{0,29}4d^{9,66}5p^{0,04}$
I	0,86567	-0,43283		$[\text{core}]5s^{0,32}4d^{9,76}5p^{0,05}$
$\text{AgX}_2, {}^2\Pi_g, D_{\infty h}$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X}2/3)$		Elektronenkonfiguration
F	1,11887	-0,55944		$[\text{core}]5s^{0,42}4d^{9,45}5p^{0,02}$
Cl	0,77339	-0,38670		$[\text{core}]5s^{0,48}4d^{9,71}5p^{0,02}$
Br	0,66806	-0,33403		$[\text{core}]5s^{0,51}4d^{9,79}5p^{0,03}$
I	0,53135	-0,26568		$[\text{core}]5s^{0,56}4d^{9,87}5p^{0,03}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.10 – Fortsetzung

T-AgX <sub>3</sub>	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2})$	$q(\text{X3/4})$	Elektronenkonfiguration	
F	1,56437	-0,44700	-0,55868	[core]5s <sup>0,24</sup> 4d <sup>9,17</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Cl	1,02817	-0,23535	-0,39641	[core]5s <sup>0,41</sup> 4d <sup>9,52</sup> 5p <sup>0,04</sup>	
Br	0,87337	-0,18266	-0,34536	[core]5s <sup>0,46</sup> 4d <sup>9,61</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
I	0,66909	-0,12073	-0,27418	[core]5s <sup>0,54</sup> 4d <sup>9,73</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Y-AgX <sub>3</sub>	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2})$	$q(\text{X3/4})$	Elektronenkonfiguration	
F	1,52085	-0,61576	-0,45254	[core]5s <sup>0,31</sup> 4d <sup>9,14</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
Cl	0,97177	-0,45336	-0,25921	[core]5s <sup>0,45</sup> 4d <sup>9,54</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Br	–	–	–	–	
I	–	–	–	–	
L-AgX <sub>3</sub>	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2})$	$q(\text{X3})$	$q(\text{X4})$	Elektronenkonfiguration
F	0,82800	-0,79300	-0,04300	0,00800	[core]5s <sup>0,28</sup> 4d <sup>9,87</sup> 5p <sup>0,02</sup>
Cl	0,65064	-0,68878	0,00051	0,03763	[core]5s <sup>0,42</sup> 4d <sup>9,90</sup> 5p <sup>0,02</sup>
Br	0,58620	-0,63527	0,01399	0,03508	[core]5s <sup>0,48</sup> 4d <sup>9,90</sup> 5p <sup>0,01</sup>
I	0,48939	-0,56327	0,03697	0,03690	[core]5s <sup>0,55</sup> 4d <sup>9,92</sup> 5p <sup>0,02</sup>

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur, ECPs für alle Atome

<sup>b</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/LB Struktur, ECPs für alle Atome

**Tabelle 2.11:** Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Silberatoms in einigen Silberhalogeniden.<sup>a</sup>

	5s	5p <sub>x</sub>	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	4d <sub>xy</sub>	4d <sub>xz</sub>	4d <sub>yz</sub>	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
Ag <sub>2</sub>	1,00277	0,00053	0,00053	0,00475	1,99997	1,99942	1,99942	1,99997	1,99267
Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,49752	0,00042	0,00042	0,01523	1,99996	1,99951	1,99951	1,99996	1,98742
AgF	0,23890	0,00619	0,00619	0,00469	1,99997	1,99609	1,99609	1,99997	1,93146
AgCl	0,31456	0,00796	0,00796	0,00412	1,99996	1,99786	1,99786	1,99996	1,96072
AgBr	0,35983	0,00846	0,00846	0,00366	1,99995	1,99831	1,99831	1,99995	1,96656
AgI	0,43346	0,00926	0,00926	0,00398	1,99995	1,99883	1,99883	1,99995	1,97370
Ag <sub>2</sub> F, C <sub>2v</sub>	0,57602	0,00115	0,00549	0,01709	1,99955	1,99923	1,97404	1,99653	1,99131
Ag <sub>2</sub> Cl, C <sub>2v</sub>	0,62665	0,00167	0,00640	0,02010	1,99958	1,99946	1,98514	1,99712	1,98926
Ag <sub>2</sub> Br, C <sub>2v</sub>	0,65276	0,00206	0,00673	0,02065	1,99958	1,99951	1,98727	1,99705	1,98929
Ag <sub>2</sub> I, C <sub>2v</sub>	0,69218	0,00270	0,00744	0,02185	1,99959	1,99956	1,99022	1,99683	1,98948

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.11 – Fortsetzung

		5s	5p <sub>x</sub>	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	4d <sub>xy</sub>	4d <sub>xz</sub>	4d <sub>yz</sub>	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
Ag <sub>2</sub> F, D <sub>∞h</sub>		0,56852	0,00097	0,00097	0,01443	1,99998	1,99860	1,99860	1,99998	1,96134
Ag <sub>2</sub> Cl, D <sub>∞h</sub>		0,60856	0,00117	0,00117	0,00826	1,99995	1,99898	1,99898	1,99995	1,97546
Ag <sub>2</sub> Br, D <sub>∞h</sub>		0,63165	0,00182	0,00182	0,00575	1,99995	1,99907	1,99907	1,99995	1,97839
Ag <sub>2</sub> I, D <sub>∞h</sub>		0,66909	0,00302	0,00302	0,00421	1,99994	1,99921	1,99921	1,99994	1,98201
Ag <sub>2</sub> F, C <sub>∞v</sub>	Ag1	0,80194	0,00239	0,00239	0,00934	1,99993	1,99981	1,99981	1,99993	1,98213
	Ag2	0,42161	0,00677	0,00677	0,01831	1,99992	1,99315	1,99315	1,99992	1,93109
Ag <sub>2</sub> Cl, C <sub>∞v</sub>	Ag1	0,79445	0,00186	0,00186	0,00780	1,99993	1,99978	1,99978	1,99993	1,98339
	Ag2	0,51629	0,00765	0,00765	0,01626	1,99989	1,99609	1,99609	1,99989	1,95862
Ag <sub>2</sub> Br, C <sub>∞v</sub>	Ag1	0,79620	0,00179	0,00179	0,00705	1,99993	1,99976	1,99976	1,99993	1,98388
	Ag2	0,56594	0,00796	0,00796	0,01549	1,99988	1,99682	1,99682	1,99988	1,96453
Ag <sub>2</sub> I, C <sub>∞v</sub>	Ag1	0,80042	0,00173	0,00173	0,00611	1,99994	1,99974	1,99974	1,99994	1,98502
	Ag2	0,64701	0,00826	0,00826	0,01547	1,99987	1,99775	1,99775	1,99987	1,97178
Ag <sub>2</sub> F, C <sub>s</sub> <sup>b</sup>	Ag1	0,82659	0,00312	0,00935	0,00193	1,99917	1,99993	1,99977	1,98856	1,99621
	Ag2	0,46336	0,00833	0,01772	0,00575	1,93481	1,99858	1,99549	1,97303	1,98186
Ag <sub>2</sub> Cl, C <sub>s</sub> <sup>b</sup>	Ag1	0,83124	0,00243	0,00758	0,00117	1,99910	1,99992	1,99972	1,99139	1,99719
	Ag2	0,53913	0,01179	0,01584	0,00646	1,97897	1,99821	1,99875	1,95482	1,98951
Ag <sub>2</sub> Br, C <sub>s</sub> <sup>b</sup>	Ag1	0,83707	0,00292	0,00659	0,00111	1,99298	1,99983	1,99979	1,99776	1,99729
	Ag2	0,57963	0,01672	0,01066	0,00684	1,97881	1,99792	1,99963	1,96337	1,99115
Ag <sub>2</sub> I, C <sub>s</sub> <sup>b</sup>	Ag1	0,84939	0,00451	0,00407	0,00101	1,99376	1,99969	1,99990	1,99752	1,99751
	Ag2	0,64637	0,02084	0,00785	0,00745	1,96212	1,99860	1,99966	1,99029	1,99305
AgF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub>		0,22030	0,00673	0,00673	0,00919	1,99990	1,99917	1,99917	1,99990	1,40735
AgCl <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub>		0,27374	0,01251	0,01251	0,01391	1,99985	1,99900	1,99900	1,99985	1,59611
AgBr <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub>		0,29266	0,01397	0,01397	0,01591	1,99983	1,99916	1,99916	1,99983	1,66284
AgI <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub>		0,32170	0,01546	0,01546	0,02037	1,99983	1,99930	1,99930	1,99983	1,75815
AgF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>		0,41577	0,00539	0,00333	0,00649	1,99998	1,60169	1,99822	1,99992	1,84562
AgCl <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>		0,48276	0,00589	0,00772	0,00976	1,99980	1,99729	1,80206	1,99979	1,91515
AgBr <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>		0,51031	0,00622	0,00788	0,01105	1,99977	1,99748	1,86137	1,99977	1,93134
AgI <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>		0,56426	0,00704	0,00848	0,01379	1,99977	1,99790	1,92263	1,99976	1,94915
T-AgF <sub>3</sub>		0,23900	0,00747	0,00924	0,00758	1,99934	1,99921	1,99876	1,65981	1,50861
T-AgCl <sub>3</sub>		0,40586	0,01069	0,01414	0,01323	1,99879	1,99921	1,99844	1,82596	1,69484
T-AgBr <sub>3</sub>		0,46015	0,01112	0,01578	0,01435	1,99893	1,99926	1,99862	1,86561	1,75206
T-AgI <sub>3</sub>		0,54421	0,01188	0,01930	0,01589	1,99905	1,99931	1,99865	1,90894	1,82535
Y-AgF <sub>3</sub>		0,30647	0,00562	0,00723	0,00958	1,99966	1,99909	1,20646	1,98811	1,94893
Y-AgCl <sub>3</sub>		0,44631	0,00876	0,01261	0,01384	1,99908	1,99843	1,57596	1,99453	1,96929

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.11 – Fortsetzung

	5s	5p <sub>x</sub>	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	4d <sub>xy</sub>	4d <sub>xz</sub>	4d <sub>yz</sub>	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
Y-AgBr <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Y-AgI <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
L-AgF <sub>3</sub>	0,28126	0,00646	0,00487	0,00561	1,95956	1,99963	1,99670	1,93786	1,97723
L-AgCl <sub>3</sub>	0,42391	0,00872	0,00604	0,00807	1,96045	1,99932	1,99766	1,95731	1,98265
L-AgBr <sub>3</sub>	0,47768	0,00914	0,00719	0,00849	1,96132	1,99914	1,99801	1,96132	1,98490
L-AgI <sub>3</sub>	0,55070	0,00994	0,00985	0,00915	1,96601	1,99899	1,99846	1,97281	1,98832

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur, ECPs für alle Atome

<sup>b</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/LB Struktur, ECPs für alle Atome

Tabelle 2.12: Wiberg-Bindungsindizes aller Silberhalogenide.<sup>a</sup>

Ag–Ag		
Ag <sub>2</sub>	1,0086	
Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,2899	
X–X		
X <sub>2</sub>	X–X	
F	1,0033	
Cl	1,0264	
Br	1,0238	
I	1,0212	
Ag–X		
AgX	Ag–X	
F	0,3552	
Cl	0,5264	
Br	0,5981	
I	0,7007	
Ag <sub>2</sub> X, <sup>2</sup> A <sub>1</sub> , C <sub>2v</sub>		
Ag <sub>2</sub> X	Ag–Ag	Ag–X
F	0,3100	0,1184
Cl	0,3413	0,1870
Br	0,3519	0,2166
I	0,3667	0,2598

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.12 – Fortsetzung

$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	Ag–Ag	Ag–X				
F	0,2093	0,1263				
Cl	0,1845	0,2043				
Br	0,1705	0,2385				
I	0,1471	0,2954				
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma, C_{\infty v}$	Ag–Ag	Ag–X				
F	0,2038	0,2985				
Cl	0,2097	0,4477				
Br	0,2172	0,5058				
I	0,2331	0,5809				
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2A', C_s$	Ag–Ag	Ag–X				
F <sup>b</sup>	0,2672	0,2979				
Cl <sup>b</sup>	0,2850	0,4256				
Br <sup>b</sup>	0,2924	0,4722				
I <sup>b</sup>	0,3086	0,5338				
$\text{AgX}_2, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	Ag–X	X–X				
F	0,2892	0,0949				
Cl	0,3314	0,1759				
Br	0,3281	0,2112				
I	0,3150	0,2651				
$\text{AgX}_2, {}^2\Pi_g, D_{\infty h}$	Ag–X	X–X				
F	0,3737	0,1115				
Cl	0,4396	0,2011				
Br	0,4454	0,2336				
I	0,4586	0,2761				
T- $\text{AgX}_3$	Ag–X2	Ag–X3	Ag–X4	X2–X3	X2–X4	X3–X4
F	0,5643	0,4217	0,4217	0,1267	0,1267	0,1689
Cl	0,5601	0,4434	0,4434	0,2068	0,2068	0,2794
Br	0,5245	0,4407	0,4407	0,2360	0,2360	0,3152
I	0,4610	0,4400	0,4400	0,2786	0,2786	0,3629
Y- $\text{AgX}_3$	Ag–X2	Ag–X3	Ag–X4	X2–X3	X2–X4	X3–X4
F	0,4318	0,5177	0,5177	0,1335	0,1335	0,1669
Cl	0,4922	0,4682	0,4682	0,2307	0,2307	0,2972

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.12 – Fortsetzung

L-AgX <sub>3</sub>	Ag–X2	Ag–X3	Ag–X4	X2–X3	X2–X4	X3–X4
Br	–	–	–	–	–	–
I	–	–	–	–	–	–
F	0,3431	0,0714	0,0335	0,0302	0,0285	0,9444
Cl	0,4912	0,1774	0,0289	0,0459	0,0243	0,9750
Br	0,5331	0,2215	0,0320	0,0710	0,0396	0,9551
I	0,5876	0,2621	0,0265	0,1038	0,0563	0,9409

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur

<sup>b</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/LB Struktur

Für die  $C_{2v}$  symmetrische Struktur zeigen die Lewis-Darstellungen **A** und **B** in Abbildung 2.4(a) auf Seite 32 eine kovalente Bindung zwischen einem der beiden Silberatome und dem Halogenatom und belassen das jeweils andere Silberatom ungebunden. Wohingegen Darstellung **C** eine Einelektronenbindung zwischen den beiden Silberatomen beschreibt, die zusammen einfach positiv geladen sind. Das Halogenatom trägt hier die ausgleichende negative Ladung. Die Lewis-Darstellung **C** stimmt mit den Partialladungen aus NBO-Rechnungen überein. Auch die atomaren Gesamtspindichten in den verschiedenen Isomeren der  $Ag_2X$  Moleküle, die in Tabelle 2.13 auf der nächsten Seite angegeben sind, liefern weitere Argumente für diese Struktur. Im  $C_{2v}$  symmetrischen Isomer von  $Ag_2F$  ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons fast vollständig an der  $Ag_2$  Einheit lokalisiert, tatsächlich sogar genau zwischen den beiden Silberzentren, wie Abbildung 2.5 auf der nächsten Seite zeigt. Die Besetzung des  $Ag \cdots Ag$  NBOs in  $Ag_2F$  liegt bei etwa 97%.

Es bietet sich an, die Struktur des  $[Ag_2]^+$  Fragments mit der des  $Ag_2$  Moleküls und der des  $Ag_2^+$  Ions zu vergleichen. Der  $Ag \cdots Ag$  Abstand im  $Ag_2F$  beträgt 2,681 Å und ist damit 0,04 Å kürzer als die  $Ag-Ag$  Bindung im freien gasförmigen  $Ag_2^+$  Ion (2,718 Å) aber dennoch um etwa 0,13 Å deutlich länger als im  $Ag_2$  Molekül (2,550 Å). Der  $Ag \cdots Ag$  Abstand von 2,681 Å im  $Ag_2F$  ist deutlich kürzer als der doppelte Kovalenzradius (1,53 Å) von Silber und ganz zu schweigen vom van-der-Waals-Radius (1,72 Å).

**Tabelle 2.13:** Atomare Gesamtspindichten in den Silbersubhalogeniden.<sup>a</sup>

$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\text{A}_1, \text{C}_{2v}$	Ag	X	
F	0,472492	0,055016	
Cl	0,409609	0,180783	
Br	0,391473	0,217055	
I	0,364728	0,270545	
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	Ag	X	
F	0,526211	-0,052422	
Cl	0,520465	-0,040929	
Br	0,531233	-0,062467	
I	0,539855	-0,079710	
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\text{A}', \text{C}_s$	Ag1	Ag2	X
F <sup>b</sup>	0,580060	0,324135	0,095806
Cl <sup>b</sup>	0,576466	0,269445	0,154089
Br <sup>b</sup>	0,551534	0,266979	0,181487
I <sup>b</sup>	0,543646	0,230848	0,225506
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma, \text{C}_{\infty v}$	Ag1	Ag2	X
F	0,623793	0,345410	0,030797
Cl	0,764458	0,153515	0,082028
Br	0,736169	0,158816	0,105016
I	0,717796	0,138598	0,143606

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur, ECPs für alle Atome

<sup>b</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/LB Struktur, ECPs für alle Atome

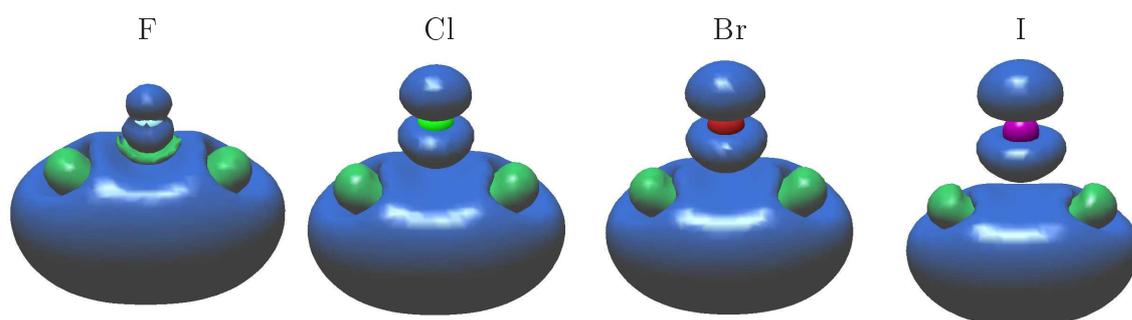
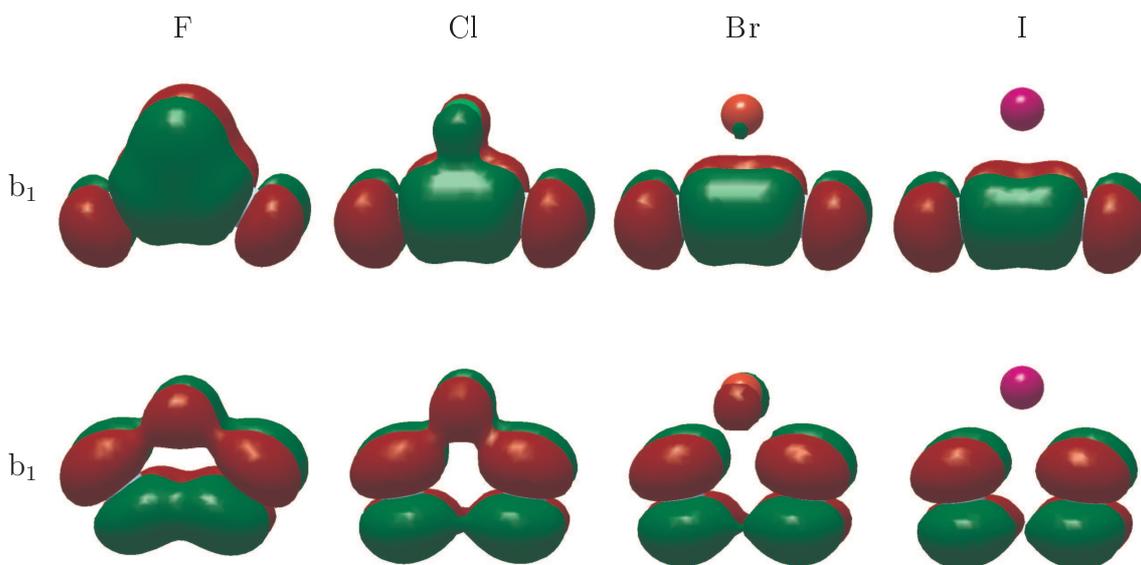
**Abbildung 2.5:** Darstellung der Spindichte der  $\text{Ag}_2\text{X}$  Moleküle im Grundzustand (HF-Dichte bei der CCSD(T)/LB Struktur).

Abbildung 2.6 zeigt eines der Molekülorbitale der  $C_{2v}$  symmetrischen  $Ag_2X$  Halogenide. Die direkte  $Ag \cdots Ag$  Wechselwirkung ist hierbei offensichtlich. Folglich liegt beim  $C_{2v}$  symmetrischen  $Ag_2F$  Molekül eine kovalent gebundene  $[Ag_2]^+$  Einheit in Coulomb-Wechselwirkung mit einem Fluoridion vor. Wenn man vom  $Ag_2F$  zu den höheren Halogenen übergeht, verringert sich der  $Ag-X-Ag$  Bindungswinkel und der  $Ag \cdots Ag$  Abstand etwas. Dies ist eine Konsequenz aus der abnehmenden Elektronegativität des zentralen Halogenatoms. Die Wiberg-Indizes (siehe Tabelle 2.12 auf Seite 36) nehmen mit größer werdendem Halogenatom leicht zu. Dies paßt auch mit den Molekülorbitalen in Abbildung 2.6 zusammen. Es ist erwähnenswert, daß der Wiberg-Index für die  $Ag \cdots Ag$  Wechselwirkung der  $Ag_2X$  Spezies sehr ähnlich dem für das  $Ag_2^+$  Ion ist. Dies bestätigt, daß die Annahme eines  $Ag_2^+$  Ions als Teil der  $Ag_2X$  Struktur realistisch ist. Die Partialladungen und Spindichten an der  $[Ag_2]^+$  Einheit nehmen in dieser Richtung ab und dies erklärt auch die abnehmende Stabilität.



**Abbildung 2.6:** Molekülorbitale mit  $\pi$ -Bindungscharakter der  $Ag_2X$  Moleküle im Grundzustand (HF-Orbitale bei der CCSD(T)/LB Struktur).

Die Bindungssituation in der globalen  $C_{2v}$  symmetrischen Minimumstruktur kann auch in Bezug auf lokalisierte Bindungen beschrieben werden. Die  $Ag-X$  Bindung in diesen Molekülen kann als Drei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung aufgefaßt werden und ist als solche schwächer als die Bindung in den Monohalogeniden. Dem entsprechend sind auch die Bindungen in allen vier Fällen um etwa  $0,2 \text{ \AA}$  länger als die in den  $AgX$  Monohalogeniden, tatsächlich ein relativ großer Unterschied.

**Tabelle 2.14:** Ergebnisse der AIM-Analyse aller Silberhalogenide.<sup>a,c</sup>

$\text{Ag}_2, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r)$	$V(r)$	$G(r)/\rho(r)$	$H(r)$
CP(Ag–Ag)	0,04712	0,11189	-0,03566	-0,03566	0,18322	0,1946	0,04144	-0,05491	0,8795	-0,0135
$\text{Ag}_2^+, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r)$	$V(r)$	$G(r)/\rho(r)$	$H(r)$
CP(Ag–Ag)	0,03282	0,05575	-0,02563	-0,02563	0,10702	0,2395	0,02329	-0,03265	0,7096	-0,0094
$\text{X}_2, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r)$	$V(r)$	$G(r)/\rho(r)$	$H(r)$
CP(F–F)	0,25506	0,48619	-0,65673	-0,65673	1,79965	0,3649	0,24600	-0,37046	0,9645	-0,1245
CP(Cl–Cl)	0,13797	-0,00283	-0,17351	-0,17351	0,34419	0,5041	0,06105	-0,12281	0,4425	-0,0618
CP(Br–Br)	0,10337	-0,00808	-0,10117	-0,10117	0,19425	0,5208	0,04047	-0,08297	0,3915	-0,0425
CP(I–I)	0,05774	0,03525	-0,04199	-0,04199	0,11924	0,3521	0,01964	-0,03047	0,3401	-0,0108
$\text{AgX}, {}^1\Sigma, C_{\infty v}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r)$	$V(r)$	$G(r)/\rho(r)$	$H(r)$
CP(Ag–F)	0,09541	0,67364	-0,13097	-0,13097	0,93558	0,1400	0,16798	-0,16755	1,7606	0,0004
CP(Ag–Cl)	0,07351	0,27243	-0,06896	-0,06896	0,41035	0,1681	0,07979	-0,09148	1,0854	-0,0117
CP(Ag–Br)	0,06872	0,20191	-0,05805	-0,05805	0,31801	0,1825	0,06467	-0,07886	0,9411	-0,0142
CP(Ag–I)	0,05868	0,11705	-0,04348	-0,04348	0,20400	0,2131	0,04307	-0,05687	0,7340	-0,0138
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2A_1, C_{2v}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r)$	$V(r)$	$G(r)/\rho(r)$	$H(r)$
$\text{Ag}_2\text{F}, \text{CP}(\text{F}-\text{Ag})$	0,06073	0,35236	-0,06813	-0,06736	0,48785	0,1397	0,08773	-0,08737	1,4446	0,0004
$\text{Ag}_2\text{F}, \text{CP}(\text{Ag}-\text{Ag})$	0,03256	0,07799	-0,02606	-0,01976	0,12382	0,2105	0,02788	-0,03626	0,8563	-0,0084
$\text{Ag}_2\text{F}, \text{RCP}$	0,03053	0,08880	-0,02410	0,02930	0,08360	0,2883	0,02868	-0,03516	0,9394	-0,0065
$\text{Ag}_2\text{Cl}, \text{CP}(\text{Cl}-\text{Ag})$	0,04801	0,15617	-0,03929	-0,03848	0,23394	0,1679	0,04583	-0,05261	0,9546	-0,0068
$\text{Ag}_2\text{Cl}, \text{CP}(\text{Ag}-\text{Ag})$	0,03593	0,07725	-0,02812	-0,02640	0,13176	0,2134	0,02946	-0,03960	0,8199	-0,0101
$\text{Ag}_2\text{Cl}, \text{RCP}$	0,02829	0,07430	-0,01937	0,04028	0,05338	0,3629	0,02229	-0,02600	0,7879	-0,0037

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.14 – Fortsetzung

Ag <sub>2</sub> Br, CP(Br–Ag)	0,04586	0,12202	-0,03470	-0,03366	0,19037	0,1823	0,03861	-0,04671	0,8419	-0,0081
Ag <sub>2</sub> Br, CP(Ag–Ag)	0,03661	0,07767	-0,02847	-0,02718	0,13332	0,2135	0,02982	-0,04022	0,8145	-0,0104
Ag <sub>2</sub> Br, RCP	0,02781	0,06911	-0,01825	0,03823	0,04913	0,3715	0,02077	-0,02427	0,7469	-0,0035
Ag <sub>2</sub> I, CP(I–Ag)	0,03971	0,08329	-0,02745	-0,02626	0,13701	0,2004	0,02835	-0,03587	0,7139	-0,0075
Ag <sub>2</sub> I, CP(Ag–Ag)	0,03834	0,07675	-0,02961	-0,02950	0,13585	0,2180	0,03040	-0,04162	0,7929	-0,0112
Ag <sub>2</sub> I, RCP	0,02535	0,06220	-0,01598	0,03820	0,03997	0,3998	0,01765	-0,01975	0,6963	-0,0021
Ag <sub>2</sub> X, <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> , D <sub>∞h</sub>	ρ(r)	∇ <sup>2</sup> ρ(r)	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	λ <sub>1</sub>  /λ <sub>3</sub>	G(r)	V(r)	G(r)/ρ(r)	H(r)
CP(F–Ag1/2)	0,06664	0,42708	-0,08043	-0,08043	0,58794	0,1368	0,10350	-0,10022	1,5531	0,0033
CP(Cl–Ag1/2)	0,05388	0,18444	-0,04697	-0,04697	0,27838	0,1687	0,05376	-0,06140	0,9978	-0,0076
CP(Br–Ag1/2)	0,05077	0,14098	-0,04047	-0,04047	0,22193	0,1824	0,04451	-0,05378	0,8767	-0,0093
CP(I–Ag1/2)	0,04394	0,09505	-0,03155	-0,03155	0,15814	0,1995	0,03252	-0,04129	0,7401	-0,0088
Ag <sub>2</sub> X, <sup>2</sup> Σ, C <sub>∞v</sub>	ρ(r)	∇ <sup>2</sup> ρ(r)	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	λ <sub>1</sub>  /λ <sub>3</sub>	G(r)	V(r)	G(r)/ρ(r)	H(r)
Ag <sub>2</sub> F, CP(Ag–Ag)	0,03565	0,06542	-0,02779	-0,02779	0,12100	0,2297	0,02738	-0,03839	0,7680	-0,0110
Ag <sub>2</sub> F, CP(Ag–F)	0,09251	0,66606	-0,12367	-0,12367	0,91341	0,1354	0,16494	-0,16335	1,7829	0,0016
Ag <sub>2</sub> Cl, CP(Ag–Ag)	0,03397	0,06191	-0,02637	-0,02637	0,11466	0,2300	0,02568	-0,03588	0,7560	-0,0102
Ag <sub>2</sub> Cl, CP(Ag–Cl)	0,07192	0,27466	-0,06654	-0,06654	0,40773	0,1632	0,07961	-0,09055	1,1069	-0,0109
Ag <sub>2</sub> Br, CP(Ag–Ag)	0,03384	0,06204	-0,02627	-0,02627	0,11457	0,2293	0,02563	-0,03574	0,7574	-0,0101
Ag <sub>2</sub> Br, CP(Ag–Br)	0,06728	0,20382	-0,05630	-0,05630	0,31641	0,1779	0,06445	-0,07795	0,9579	-0,0135
Ag <sub>2</sub> I, CP(Ag–Ag)	0,03349	0,06295	-0,02627	-0,02627	0,11550	0,2274	0,02564	-0,03554	0,7656	-0,0099
Ag <sub>2</sub> I, CP(Ag–I)	0,05775	0,11692	-0,04241	-0,04241	0,20174	0,2102	0,04272	-0,05622	0,7397	-0,0135
Ag <sub>2</sub> X, <sup>2</sup> A', C <sub>s</sub>	ρ(r)	∇ <sup>2</sup> ρ(r)	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	λ <sub>1</sub>  /λ <sub>3</sub>	G(r)	V(r)	G(r)/ρ(r)	H(r)
Ag <sub>2</sub> F, CP(F–Ag) <sup>b</sup>	0,09539	0,68544	-0,13179	-0,13049	0,94773	0,1391	0,17053	-0,16971	1,7877	0,0008
Ag <sub>2</sub> F, CP(Ag–Ag) <sup>b</sup>	0,03881	0,07639	-0,03068	-0,03023	0,13730	0,2235	0,03104	-0,04299	0,7998	-0,0120
Ag <sub>2</sub> Cl, CP(Cl–Ag) <sup>b</sup>	0,07342	0,27684	-0,06991	-0,06900	0,41576	0,1681	0,08067	-0,09212	1,0987	-0,0115

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.14 – Fortsetzung

Ag <sub>2</sub> Cl, CP(Ag–Ag) <sup>b</sup>	0,03827	0,07495	-0,03021	-0,02987	0,13503	0,2237	0,03026	-0,04177	0,7907	-0,0115
Ag <sub>2</sub> Br, CP(Br–Ag) <sup>b</sup>	0,06801	0,20337	-0,05789	-0,05767	0,31894	0,1815	0,06464	-0,07843	0,9504	-0,0138
Ag <sub>2</sub> Br, CP(Ag–Ag) <sup>b</sup>	0,03838	0,07563	-0,03021	-0,02992	0,13576	0,2225	0,03043	-0,04195	0,7929	-0,0115
Ag <sub>2</sub> I, CP(I–Ag) <sup>b</sup>	0,05791	0,11851	-0,04308	-0,04295	0,20454	0,2106	0,04313	-0,05664	0,7448	-0,0135
Ag <sub>2</sub> I, CP(Ag–Ag) <sup>b</sup>	0,03871	0,07743	-0,03051	-0,03033	0,13827	0,2207	0,03951	-0,04255	1,0207	-0,0030
AgX <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> , D <sub>ooh</sub>	ρ(r)	∇ <sup>2</sup> ρ(r)	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	λ <sub>1</sub>  /λ <sub>3</sub>	G(r)	V(r)	G(r)/ρ(r)	H(r)
CP(Ag–F)	0,11878	0,78320	-0,17387	-0,17387	1,13093	0,1537	0,20233	-0,20887	1,7034	-0,0065
CP(Ag–Cl)	0,08416	0,28300	-0,08534	-0,08534	0,45368	0,1881	0,08557	-0,10040	1,0168	-0,0148
CP(Ag–Br)	0,07443	0,19053	-0,06708	-0,06708	0,32470	0,2066	0,06427	-0,08091	0,8635	-0,0166
CP(Ag–I)	0,05788	0,12636	-0,04396	-0,04371	0,21403	0,2054	0,04492	-0,05826	0,7761	-0,0133
AgX <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Π <sub>g</sub> , D <sub>ooh</sub>	ρ(r)	∇ <sup>2</sup> ρ(r)	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	λ <sub>1</sub>  /λ <sub>3</sub>	G(r)	V(r)	G(r)/ρ(r)	H(r)
CP(Ag–F)	0,11656	0,91926	-0,17971	-0,17623	1,27520	0,1409	0,23417	-0,23853	2,0090	-0,0044
CP(Ag–Cl)	0,08197	0,34411	-0,08195	-0,08106	0,50712	0,1616	0,09885	-0,11166	1,2059	-0,0128
CP(Ag–Br)	0,07259	0,23947	-0,06382	-0,06287	0,36616	0,1743	0,07428	-0,08869	1,0233	-0,0144
CP(Ag–I)	0,05788	0,12636	-0,04396	-0,04371	0,21403	0,2054	0,04492	-0,05826	0,7761	-0,0133
T–AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> A <sub>1</sub> , C <sub>2v</sub>	ρ(r)	∇ <sup>2</sup> ρ(r)	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	λ <sub>1</sub>  /λ <sub>3</sub>	G(r)	V(r)	G(r)/ρ(r)	H(r)
T–AgF <sub>3</sub> , CP(Ag–F2)	0,12020	0,71382	-0,18870	-0,18554	1,08806	0,1734	0,18435	-0,19025	1,5337	-0,0059
T–AgF <sub>3</sub> , CP(Ag–F3/4)	0,12727	0,79461	-0,19346	-0,19188	1,17995	0,1640	0,20861	-0,21858	1,6391	-0,0100
T–AgCl <sub>3</sub> , CP(Ag–Cl2)	0,08119	0,22448	-0,08533	-0,08199	0,39180	0,2178	0,07067	-0,08522	0,8704	-0,0146
T–AgCl <sub>3</sub> , CP(Ag–Cl3/4)	0,08622	0,28608	-0,08879	-0,08826	0,46314	0,1917	0,08663	-0,10173	1,0048	-0,0151
T–AgBr <sub>3</sub> , CP(Ag–Br2)	0,07090	0,14287	-0,06503	-0,06299	0,27089	0,2401	0,05234	-0,06897	0,7382	-0,0166
T–AgBr <sub>3</sub> , CP(Ag–Br3/4)	0,07605	0,19609	-0,06882	-0,06844	0,33336	0,2064	0,06577	-0,08252	0,8648	-0,0168
T–AgI <sub>3</sub> , CP(Ag–I2)	0,05271	0,06968	-0,03963	-0,03942	0,14874	0,2664	0,03000	-0,04257	0,5692	-0,0126
T–AgI <sub>3</sub> , CP(Ag–I3/4)	0,06088	0,10159	-0,04701	-0,04687	0,19547	0,2405	0,04053	-0,05566	0,6657	-0,0151

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.14 – Fortsetzung

L-AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> A', C <sub>s</sub>	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G(r)	V(r)	G(r)/ $\rho(r)$	H(r)
L-AgF <sub>3</sub> , CP(Ag-F2)	0,09771	0,70167	-0,13540	-0,13503	0,97211	0,1393	0,17468	-0,17395	1,7877	0,0007
L-AgF <sub>3</sub> , CP(Ag-F3)	0,02948	0,13494	-0,02973	-0,02890	0,19357	0,1536	0,03604	-0,03835	1,2225	0,0023
L-AgF <sub>3</sub> , CP(F3-F4)	0,24388	0,54965	-0,06201	-0,61263	1,78233	0,0348	0,24737	-0,35733	1,0143	-0,1100
L-AgCl <sub>3</sub> , CP(Ag-Cl2)	0,07732	0,29158	-0,07443	-0,07422	0,44023	0,1691	0,08520	-0,09751	1,1019	-0,0123
L-AgCl <sub>3</sub> , CP(Ag-Cl3)	0,04440	0,16884	-0,03811	-0,03756	0,24451	0,1559	0,04714	-0,05206	1,0617	-0,0049
L-AgCl <sub>3</sub> , CP(Cl3-Cl4)	0,13571	0,00781	-0,17163	-0,16922	0,34865	0,4923	0,06142	-0,12088	0,4526	-0,0595
L-AgBr <sub>3</sub> , CP(Ag-Br2)	0,07222	0,21452	-0,06241	-0,06234	0,33926	0,1840	0,06871	-0,08379	0,9514	-0,0151
L-AgBr <sub>3</sub> , CP(Ag-Br3)	0,04726	0,15150	-0,03820	-0,03786	0,22756	0,1679	0,04519	-0,05250	0,9562	-0,0073
L-AgBr <sub>3</sub> , CP(Br3-Br4)	0,10156	-0,00113	-0,10035	-0,09875	0,19797	0,5069	0,04074	-0,08176	0,4011	-0,0410
L-AgI <sub>3</sub> , CP(Ag-I2)	0,06163	0,12104	-0,04667	-0,04658	0,21428	0,2178	0,04532	-0,06037	0,7354	-0,0151
L-AgI <sub>3</sub> , CP(Ag-I3)	0,04433	0,10740	-0,03340	-0,03285	0,17366	0,1923	0,03550	-0,04415	0,8008	-0,0087
L-AgI <sub>3</sub> , CP(I3-I4)	0,05706	0,04080	-0,04188	-0,04117	0,12385	0,3382	0,02081	-0,03143	0,3647	-0,0106
Y-AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> A <sub>1</sub> , C <sub>2v</sub>	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G(r)	V(r)	G(r)/ $\rho(r)$	H(r)
Y-AgF <sub>3</sub> , CP(Ag-F2)	0,11506	0,91996	-0,18572	-0,17301	1,27870	0,1452	0,23355	-0,23711	2,0298	-0,0036
Y-AgF <sub>3</sub> , CP(Ag-F3/4)	0,12537	0,73866	-0,19665	-0,19612	1,13143	0,1738	0,19264	-0,20062	1,5366	-0,0080
Y-AgCl <sub>3</sub> , CP(Ag-Cl2)	0,08362	0,35704	-0,08451	-0,08390	0,52545	0,1608	0,10261	-0,11596	1,2271	-0,0134
Y-AgCl <sub>3</sub> , CP(Ag-Cl3/4)	0,08052	0,24207	-0,08438	-0,08155	0,40801	0,2068	0,07421	-0,08791	0,9216	-0,0137
Y-AgBr <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y-AgI <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> B3LYP/LB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur, AE für alle Atome

<sup>b</sup> B3LYP/LB Niveau mit B3LYP/LB Struktur, AE für alle Atome

<sup>c</sup> Alle Angaben in atomaren Einheiten (au). CP ist ein (3,-1) und RCP ein (3,+1) kritischer Punkt,  $\rho$  die Elektronendichte,  $\nabla^2\rho$  der Wert des Laplace-Operators von  $\rho$ ,  $\lambda_{1,2,3}$  die Eigenwerte des Hessian von  $\rho$ ,  $G$  die kinetische und  $V$  die potentielle Energiedichte und  $H = G + V$  die Gesamtenergiedichte.

Die energetisch nächstliegende stabile Struktur ist die mit  $C_{\infty v}$  Symmetrie. Sie besitzt eine ziemlich kurze Ag–X Bindung, etwa 0,2 Å kürzer als die Ag–X Bindung im  $C_{2v}$  Isomer und nur etwa 0,01 Å länger als die Bindung in den Monohalogeniden. Die Ag1–Ag2 Bindung ist etwa 0,02–0,04 Å länger als der Ag...Ag Abstand im  $C_{2v}$  Isomer, mit Ausnahme des  $\text{Ag}_2\text{F}$ , in dem beide etwa gleich lang sind. Entsprechend der NBO-Analyse ist beim  $\text{Ag}_2\text{F}$  eine relativ große, positive Partiaalladung von 0,6 e am Ag2 Atom (das mit dem Halogen verknüpft ist) und eine deutlich kleinere von 0,2 e am Ag1 Atom lokalisiert.

**Tabelle 2.15:** AIM-Ladungen ( $q$  in e) in allen Silberhalogeniden.<sup>a</sup>

$q(\text{Ag})$			
$\text{Ag}_2$	–0,00016		
$\text{Ag}_2^+$	0,49976		
$\text{AgX}$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	
F	0,66236	–0,66291	
Cl	0,58799	–0,58858	
Br	0,54086	–0,54156	
I	0,44045	–0,44108	
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\text{A}_1, C_{2v}$	$q(\text{Ag}2/3)$	$q(\text{X})$	
F	0,35406	–0,70944	
Cl	0,29827	–0,59847	
Br	0,27205	–0,54603	
I	0,21575	–0,43343	
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	$q(\text{Ag}2/3)$	$q(\text{X})$	
F	0,37839	–0,75810	
Cl	0,32201	–0,64514	
Br	0,29248	–0,58602	
I	0,23218	–0,46524	
$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\text{A}', C_s$	$q(\text{Ag}1)$	$q(\text{Ag}2)$	$q(\text{X})$
$\text{F}^b$	0,22334	0,51416	–0,73854
$\text{Cl}^b$	0,19793	0,39542	–0,59444
$\text{Br}^b$	0,18400	0,35882	–0,54401
$\text{I}^b$	0,18568	0,26397	–0,45061

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2.15 – Fortsetzung

---

---

Fortsetzung auf der nächsten Seite

---

Tabelle 2.15 – Fortsetzung

$\text{Ag}_2\text{X}, {}^2\Sigma, C_{\infty v}$	$q(\text{Ag1})$	$q(\text{Ag2})$	$q(\text{X})$	
F	0,21321	0,45413	-0,66829	
Cl	0,23214	0,38933	-0,62247	
Br	0,22333	0,34889	-0,57324	
I	0,22327	0,25476	-0,47920	
$\text{AgX}_2, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2/3})$		
F	1,25433	-0,62783		
Cl	0,94811	-0,47499		
Br	0,83136	-0,41633		
I	0,59077	-0,29605		
$\text{AgX}_2, {}^2\Pi_g, D_{\infty h}$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2/3})$		
F	1,07156	-0,53633		
Cl	0,72397	-0,36299		
Br	0,60817	-0,30476		
I	0,39378	-0,19751		
T- $\text{AgX}_3$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2})$	$q(\text{X3/4})$	
F	1,49715	-0,43112	-0,53406	
Cl	0,93798	-0,21828	-0,36122	
Br	0,75578	-0,15560	-0,30161	
I	0,40586	-0,04852	-0,17996	
Y- $\text{AgX}_3$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2})$	$q(\text{X3/4})$	
F	1,45198	-0,56928	-0,44237	
Cl	-	-	-	
Br	-	-	-	
I	-	-	-	
L- $\text{AgX}_3$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X2})$	$q(\text{X3})$	$q(\text{X4})$
F	0,77128	-0,71359	-0,05537	-0,00442
Cl	0,60102	-0,61858	-0,01707	0,03245
Br	0,52667	-0,56630	0,00281	0,03483
I	0,35344	-0,42990	0,05119	0,02346

<sup>a</sup> B3LYP/LB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur, AE für alle Atome<sup>b</sup> B3LYP/LB Niveau mit B3LYP/LB Struktur, AE für alle Atome

Die Partiaalladung aus der AIM-Analyse (siehe Tabelle 2.15 auf Seite 45) ergibt für das Ag1 Atom in etwa denselben Wert, liefert aber nur etwa 0,45 e für das Ag2 Atom. Dennoch ist im Fluorderivat die Spindichte am Ag1 (dasjenige, das nicht mit dem Halogen verknüpft ist) etwa doppelt so groß wie am Ag2. Dies legt nahe, daß bei der Lewis-Darstellung dieses Isomers (siehe Abbildung 2.4(b) auf Seite 32) die Strukturen **B** und **C** bessere Beschreibungen sind als die Struktur **A**.

Die  $D_{\infty h}$  symmetrische Struktur ist die energetisch höchstliegende, obwohl es sich laut den CCSD(T) Rechnungen um eine stabile Struktur handelt. Die Partiaalladungen in diesem Molekül sind etwa so groß, wie die in der  $C_{2v}$  Struktur. Interessanterweise sind die Ag–X Bindungen der  $D_{\infty h}$  Strukturen um etwa 0,09 Å kürzer als in der stabileren  $C_{2v}$  symmetrischen Struktur. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß bei der  $C_{2v}$  Struktur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons zwischen den beiden Silberatomen liegt, wodurch es zu einer Abstoßung gegenüber dem Halogenidion kommen könnte, was in einer größeren Ag–X Bindungslänge resultieren würde.

Der Grund für die Gesamtstabilität des  $C_{2v}$  Isomers ist zu allererst der Stabilisierungseffekt durch die direkte Ag...Ag Wechselwirkung, der noch durch die günstige elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem  $[\text{Ag}_2]^+$  und dem  $\text{X}^-$  Ion verstärkt wird. In der  $D_{\infty h}$  Struktur fehlt die direkte Ag...Ag Wechselwirkung während bei der  $C_{\infty v}$  Struktur der stabilisierende Effekt der direkten Ag...Ag Wechselwirkung durch die Asymmetrie der Struktur verloren geht.

Es gibt bisher lediglich eine andere quantenchemische Untersuchung an einem  $\text{Ag}_2\text{X}$  Molekül und zwar dem  $\text{Ag}_2\text{Br}$  von Rabilloud et al.<sup>99,100</sup> Nur die  $C_{2v}$  symmetrische Struktur wurde untersucht und ihre MRPT2-Ergebnisse (Ag–Br 2,646 Å; Ag–Br–Ag 61°) stimmen mit den hier vorgestellten Ergebnissen überein (siehe Tabelle 2.9 auf Seite 29).

### 2.2.2 Silbermonohalogenide

Alle vier Monohalogenide des Silbers sind sehr gut bekannte Verbindungen mit vielen praktischen Anwendungen (siehe Einleitung). Die ersten drei Monohalogenide kristal-

lisieren alle in einer ionischen Gitterstruktur des Natriumchlorid-Typs. Silberiodid hingegen kristallisiert in drei verschiedenen Modifikationen, einer kubischen Zinkblendestruktur ( $\gamma$ -AgI)<sup>128</sup> und der hexagonalen Wurtzitstruktur ( $\beta$ -AgI),<sup>129</sup> die sich bei hohen Temperaturen in eine hexagonale Hochtemperaturmodifikation ( $\alpha$ -AgI) mit hoher ionischer Leitfähigkeit umwandelt.<sup>130,131,132</sup> Die Bindungslängen der freien monomeren Moleküle wurden durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt.<sup>115,116,117,118,119,120</sup> Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Bindungslängen (siehe Tabelle 2.7 auf Seite 27) mit experimentellen Daten zeigt, daß die Ergebnisse bei allen Methoden- und Basissatzkombinationen innerhalb eines Toleranzbereichs von 0,01 Å gut miteinander übereinstimmen. Nur bei AgCl beträgt die maximale Differenz 0,016 Å. Die im Zuge dieser Arbeit berechneten Bindungslängen stimmen mit den experimentellen Daten besser überein als die Ergebnisse von irgendeiner früheren Berechnung, von denen einige Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 2.7 auf Seite 27 abgedruckt sind. Die auf dem Niveau von CCSD(T)/LB errechnete Bindungslänge von AgF ist um nur 0,005 Å länger als die durch Mikrowellenspektroskopie experimentell bestimmte Bindungslänge von 1,98318 Å.<sup>115,116</sup>

In Tabelle 2.8 auf Seite 27 sind die berechneten unskalierten harmonischen Frequenzen wiedergegeben. Auch Sie stimmen gut mit experimentell bestimmten Daten überein. Die maximale Abweichung liegt beim AgF und AgCl im Bereich von 8 cm<sup>-1</sup> und beim AgBr und AgI im Bereich von nur 1 cm<sup>-1</sup>. Hier fallen die berechneten Frequenzdaten teilweise mit den experimentellen Werten zusammen.

Alle Silber–Halogen-Bindungen sind im Schnitt um etwa 0,04 Å länger als die Bindungen der entsprechenden Goldmonohalogenide auf dem Rechenniveau von CCSD(T)/SB. Dies widerspricht der allgemeinen Beobachtung, wonach Bindungslängen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten zunehmen. Dies ist mit dem Auftreten von relativistischen Effekten zu erklären, die beim Gold ihre maximale Wirkung erreichen.<sup>103</sup> Nach einer kürzlich veröffentlichten direkt relativistischen Studie der Münzmetallfluoride beträgt die Verkürzung der Metall–Halogen-Bindung aufgrund von relativistischen Effekten beim AuF 0,20 Å wohingegen sie beim AgF nur 0,05 Å beträgt. Im gleichen Sinne beträgt die Änderung der Schwingungsfrequenzen beim AuF ungefähr 20 %, aber nur etwa 5 % beim AgF.<sup>122</sup>

### 2.2.3 Silberdihalogenide

Während für Kupfer, das erste Münzmetall, die Oxidationsstufe +2 verbreitet ist, tritt sie beim Silber meist nur mit Fluorliganden auf. Es sind nur sehr wenige Systeme mit Chlor und Brom bekannt und gar keine mit Iod, in denen Silber in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.<sup>87</sup> Von den reinen Dihalogeniden ist nur das  $\text{AgF}_2$  experimentell bekannt. Es bestand lange Zeit Unsicherheit über seine Struktur, da man annahm, es handle sich um das gemischt valente System  $\text{Ag}^{\text{I}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$ , ähnlich dem  $\text{AgO}$ .<sup>133</sup> Erst eine Neutronenbeugungsstudie hat ergeben, daß das Silber im  $\text{AgF}_2$  Kristall tatsächlich in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.<sup>134,135</sup> In einem solchen Kristall sitzt Silber in einer tetragonal gestreckten oktaedrischen Umgebung mit vier kürzeren und zwei längeren Ag–F Wechselwirkungen, was mit der Tatsache konform geht, daß für eine  $d^9$  Elektronenkonfiguration eine Jahn-Teller-Verzerrung der hochsymmetrischen oktaedrischen Koordination erwartet werden kann.

Es existiert auch eine disproportionierte Hochtemperaturmodifikation des  $\text{AgF}_2$  Kristalls mit einer  $\text{Ag}^{\text{I}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$  Zusammensetzung.<sup>136</sup> Allerdings ist diese Modifikation thermisch instabil und durchläuft eine exotherme Umwandlung in  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_2$ . Interessanterweise waren Versuche, das analoge Golddifluorid  $\text{AuF}_2$  herzustellen, erfolglos, da es disproportionierte.<sup>137</sup> Nach Bartlett und Kollegen<sup>137</sup> könnte dieser Unterschied zwischen  $\text{AgF}_2$  und  $\text{AuF}_2$  mit der unterschiedlichen Anregungsenergie für die Bildung von Ag(III) und Au(III) und mit der Erfahrung zusammenhängen, daß die Bildung von metallischem Gold aus Au(II) günstiger ist, als die Bildung von metallischem Silber aus Ag(II). Laut einer neuen Studie an Golddichlorid, könnte  $\text{AuF}_2$  in der idealisierten Gasphase gegenüber einer Disproportionierung stabil sein, würde allerdings in der kondensierten Phase mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit disproportionieren.<sup>138</sup>

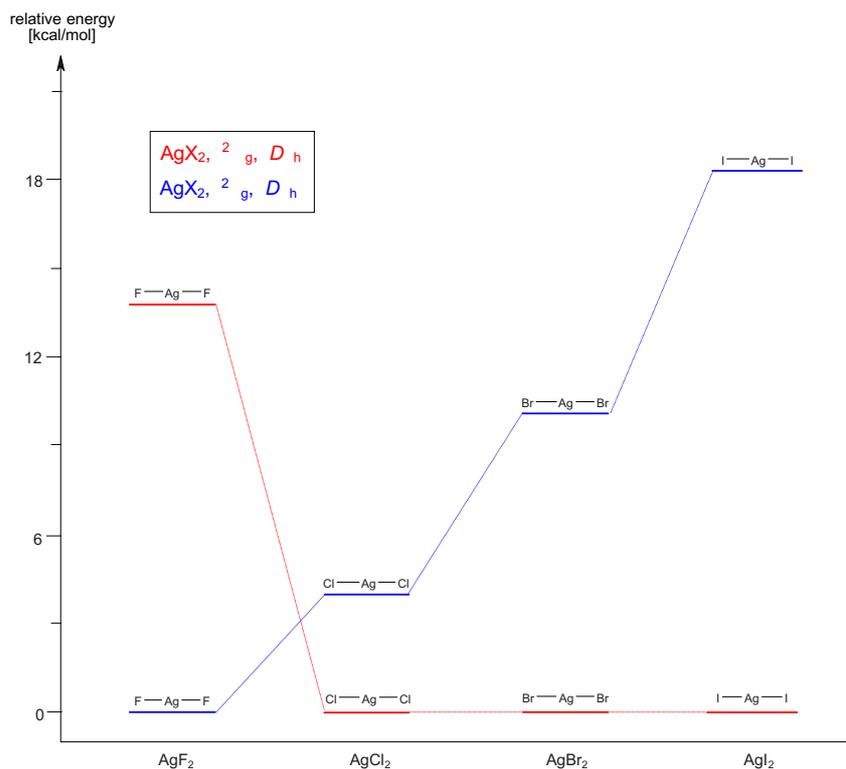
Die Gasphasenstrukturen der Silberdihalogenide  $\text{AgX}_2$  wurden berechnet. Dabei wurden zwei lineare Strukturen mit  $D_{\infty h}$  Symmetrie einmal im  ${}^2\Sigma_g$  und einmal im  ${}^2\Pi_g$  elektronischen Zustand untersucht. Die geometrischen Parameter sind in Tabelle 2.16 auf der nächsten Seite, die Ergebnisse der Frequenzanalyse sind in Tabelle A.5 auf Seite 194 aufgeführt. Alle Berechnungsmethoden stimmen darin überein, daß bei  $\text{AgF}_2$  der  ${}^2\Sigma_g$  Zustand den Grundzustand und der  ${}^2\Pi_g$  Zustand den angeregten Zustand dar-

**Tabelle 2.16:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{AgX}_2$  (Abstände in Å).

$\text{AgX}_2, {}^2\Sigma_g, D_{\infty h}$		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	1,913	2,313	2,449	2,665
	MP2 / SB	1,902	2,276	2,422	2,655
	CCSD(T) / SB	1,909	2,296	2,435	2,659
	B3LYP / LB	1,915	2,285	2,428	2,633
	CCSD(T) / LB	1,891	2,253	2,375	2,586
$\text{AgX}_2, {}^2\Pi_g, D_{\infty h}$		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	1,924	2,311	2,438	2,634
	MP2 / SB	1,891	2,242	2,386	2,602
	CCSD(T) / SB	1,909	2,290	2,425	2,632
	B3LYP / LB	1,927	2,277	2,413	2,599
	CCSD(T) / LB	1,889	2,235	2,351	2,546

stellt, während diese Reihenfolge für alle anderen Dihalogenide umgekehrt ist. Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Energiedifferenzen. Die CCSD(T) Methode sagt für die Energiedifferenz zwischen dem  ${}^2\Sigma_g$  Grundzustand und dem  ${}^2\Pi_g$  ersten angeregten Zustand des  $\text{AgF}_2$  mit beiden Basissätzen einen Betrag von 14 kcal/mol voraus. Bei den größeren Halogeniden – wieder CCSD(T) Niveau – ist der  ${}^2\Pi_g$  Zustand gegenüber dem  ${}^2\Sigma_g$  Zustand beim Chlor um etwa 4, beim Brom um etwa 10 und beim Iod um etwa 18 kcal/mol stabiler. Die Berechnungen auf dem B3LYP und MP2 Niveau liefern wiederum andere Ergebnisse (siehe Tabelle A.6 auf Seite 196). Es muß deutlich betont werden, daß diese Ergebnisse sehr stark von der Methode und dem verwendeten Basissatz abhängen. Wie die Erfahrung mit den Kupferdihalogeniden zeigt, ist bis jetzt noch nicht klar, welche Methode mit welchem Basissatz diese Daten wirklich zuverlässig vorhersagen kann.

Es gibt in der Literatur eine computergestützte Untersuchung zu Silberdibromid  $\text{AgBr}_2$  von Rabilloud et al.<sup>99</sup> Ihre Schlußfolgerung ist, daß das Molekül eine  $C_{2v}$  symmetrische Struktur mit einer Ag–Br Bindungslänge von 2,699 Å und einen Bindungswinkel von 67° besitzt. Allerdings wurde von ihnen nur die  $C_{2v}$  symmetrische Struktur und keine der linearen Anordnungen überprüft. Zudem wird keine Frequenzanalyse erwähnt. So besteht keine Möglichkeit mehr herauszufinden, welche Strukturen von ihnen noch gefunden worden wären, falls die Symmetrie nicht eingeschränkt worden wäre und ob die gefundene  $C_{2v}$  symmetrische Struktur tatsächlich ein echtes Minimum ist. Auch für



**Abbildung 2.7:** Relative Energien der  ${}^2\Sigma_g$  und  ${}^2\Pi_g$  Zustände der  $\text{AgX}_2$  Moleküle von CCSD(T)/LB Berechnungen.

die vorliegende Arbeit wurde versucht, die  $C_{2v}$  symmetrische Struktur zu berechnen. Allerdings war es nicht möglich, einen geeigneten und stabilen elektronischen Zustand zu bekommen, weil dieser während der Optimierung oft zwischen  ${}^2A_1$  und  ${}^2B_2$  wechselte. Naheliegenderweise sollten für solche Moleküle CASSCF-Rechnungen durchgeführt werden, um einen geeigneten elektronischen Zustand zu bekommen, allerdings lag das außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Ein Vergleich der Strukturen der Silberdihalogenide mit denen der stabileren Kupferdihalogenide ist interessant. Es bestehen dahingehend Ähnlichkeiten, daß bei beiden Systemen die Difluoride den  ${}^2\Sigma_g$  Zustand als Grundzustand<sup>139</sup> und den  ${}^2\Pi_g$  Zustand als ersten angeregten Zustand besitzen, während für die größeren Dihalogenide die Situation genau umgekehrt ist.<sup>80,140</sup> Beim oft untersuchten Kupferdichlorid (für Literaturangaben siehe Literatur<sup>80</sup>) wurde beobachtet, daß seine elektronischen Zustände sehr nah beieinander liegen und daß nicht nur skalar relativistische Effekte, sondern

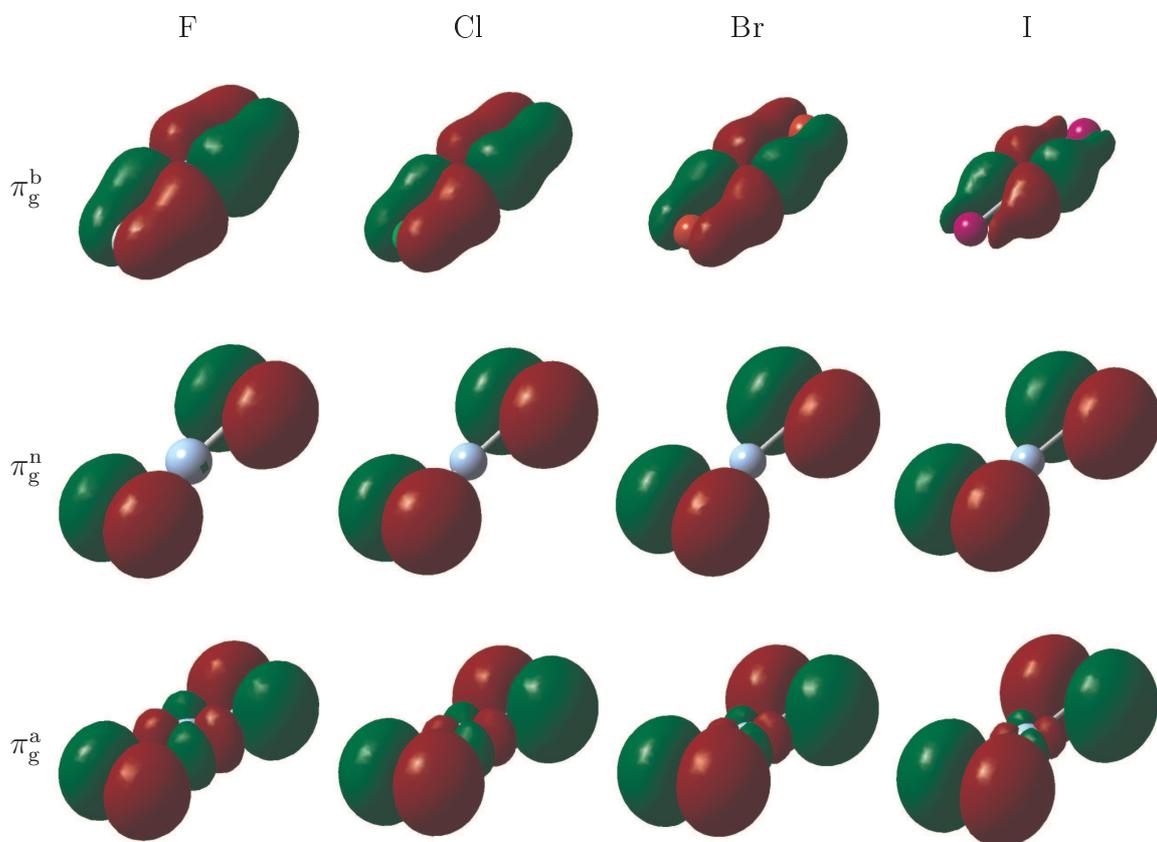
auch Spin-Bahn-Effekte bei der Berechnung in Betracht gezogen werden müssen, um die korrekten Anregungsenergien zu erhalten. Die Berechnungen, ohne Spin-Bahn-Effekte zu berücksichtigen, stimmen dahingehend überein, daß der Grundzustand der  ${}^2\Pi_g$  Zustand ist, daß aber die berechnete Energiedifferenz zwischen dem  ${}^2\Pi_g$  Grundzustand und dem ersten angeregten  ${}^2\Sigma_g$  Zustand in einem weiten Bereich, je nach Basissatz und angewandter Methode, zwischen 200 und 6000  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Ein kürzlich bestimmter experimenteller Wert liegt bei etwa 1000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>140</sup> Die letzte Studie zeigte, daß, wenn Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt werden, sich der Grundzustand aus einer Mischung aus 59 %  ${}^2\Pi_g$  und 41 %  ${}^2\Sigma_g$  zusammensetzt und etwa 330  $\text{cm}^{-1}$  unterhalb des  ${}^2\Pi_g$  Zustandes liegt.<sup>80</sup> Offensichtlich handelt es sich dabei für computergestützte Berechnungen um eine sehr schwierige Aufgabe, vor allem wenn elektronische Anregungsenergien errechnet werden müssen.

**Tabelle 2.17:** Atomare Gesamtspindichten in den Silberdihalogeniden.<sup>a</sup>

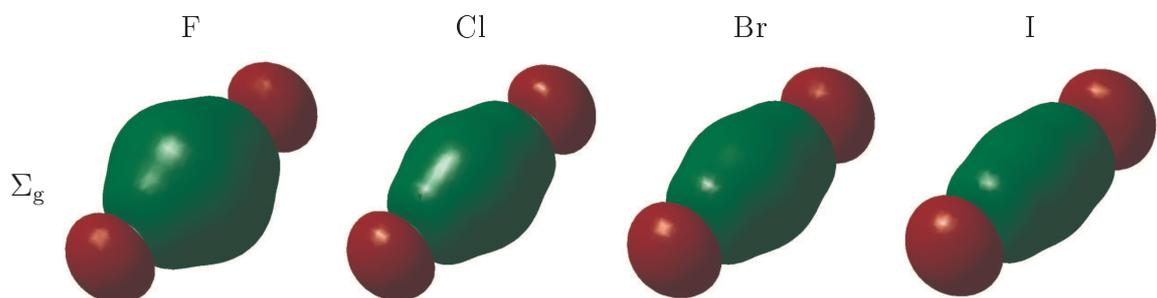
$\text{AgX}_2$ , ${}^2\Sigma_g$ , $D_{\infty h}$	Ag	X
F	0,732756	0,133622
Cl	0,560284	0,219858
Br	0,548570	0,225715
I	0,525388	0,237306
$\text{AgX}_2$ , ${}^2\Pi_g$ , $D_{\infty h}$	Ag	X
F	0,384905	0,307547
Cl	0,160578	0,419711
Br	0,096114	0,451943
I	0,047691	0,476155

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit CCSD(T)/LB Struktur, ECPs für alle Atome

Man könnte sich fragen, warum für das Fluorid der  ${}^2\Sigma_g$  Zustand und für die anderen Halogenide der  ${}^2\Pi_g$  Zustand den Grundzustand darstellt. Die Wiberg-Bindungsindizes zeigen ein interessantes Muster. Zum einen sind sie in den Molekülen im  ${}^2\Pi_g$  Zustand größer als in den Molekülen im  ${}^2\Sigma_g$  Zustand. Mit anderen Worten, die Ag–X Bindungen der  ${}^2\Pi_g$  Spezies sollten einen höheren kovalenten Charakter besitzen. Gleichzeitig sind aber die Partiaalladungen in den Molekülen im  ${}^2\Sigma_g$  Zustand größer als in den Molekülen im  ${}^2\Pi_g$  Zustand (siehe Tabelle 2.10 auf Seite 32 und 2.12 auf Seite 36). Es sieht so aus, als favorisiere das Fluorid den  ${}^2\Sigma_g$  Zustand mit dem höheren ionischen Bindungscharakter gegenüber dem kovalenteren  ${}^2\Pi_g$  Zustand. Die schwereren  $\text{AgX}_2$  Moleküle bevorzugen den kovalenter gebundenen  ${}^2\Pi_g$  Zustand.



**Abbildung 2.8:** Molekülorbitale mit  $\pi$ -Bindungscharakter im  $^2\Pi_g$  Zustand von  $\text{AgX}_2$  (HF-Orbitale bei der CCSD(T)/LB Struktur).



**Abbildung 2.9:** Molekülorbital mit  $\sigma$ -Bindungscharakter im  $^2\Sigma_g$  Zustand von  $\text{AgX}_2$  (HF-Orbitale bei der CCSD(T)/LB Struktur).

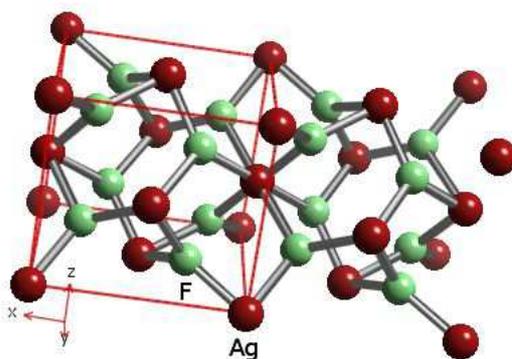
Die Bindungslänge des  $\text{AgF}_2$  ist bei beiden elektronischen Zuständen in etwa gleich groß. Bei den größeren Dihalogeniden jedoch ist die  $\text{Ag}-\text{X}$  Bindung bei den Molekülen im  ${}^2\Pi_g$  Zustand deutlich kürzer. Das kann mit einem Blick auf deren Molekülorbitale erklärt werden (siehe Abbildung 2.8 und 2.9 auf der vorherigen Seite). Im  ${}^2\Pi_g$  Zustand liegt ein doppelt besetztes Molekülorbital mit  $\sigma$ -Bindungscharakter, ein doppelt besetztes bindendes ( $\pi_g^b$ ), ein doppelt besetztes nicht-bindendes ( $\pi_g^n$ ) und ein einfach besetztes antibindendes ( $\pi_g^a$ ) Molekülorbital mit  $\pi$ -Bindungscharakter vor. Die Besetzung dieser Molekülorbitale ist in den Molekülen mit  ${}^2\Sigma_g$  Zustand genau vertauscht, d. h. das bindende  $\sigma$ -Molekülorbital ist einfach und das antibindende  $\pi$ -Orbital ist doppelt besetzt. Es ist offensichtlich, daß ein doppelt besetztes antibindendes Molekülorbital die Bindung verlängert und auch schwächt, was für die Struktur im  ${}^2\Sigma_g$  Zustand auch zutrifft. Die Wiberg-Bindungsindizes unterstützen diese Beobachtung, indem sie für die  ${}^2\Pi_g$  Moleküle einen höheren kovalenten Charakter der  $\text{Ag}-\text{X}$  Bindung anzeigen als in den  ${}^2\Sigma_g$  Molekülen.

**Tabelle 2.18:** Reaktionsenergien (kcal/mol) für  $\text{Ag}[\text{AgX}_4] \longrightarrow 2 \text{AgX}_2$ .

$\text{Ag}[\text{AgX}_4] \rightarrow 2 \text{AgX}_2({}^2\Sigma_g)$	F	Cl	Br	I
B3LYP / LB $\Delta E_0$	-92,52	-89,66	-89,81	-87,47
B3LYP / LB $\Delta H_{298}$	-92,86	-65,72	-90,03	-87,76
B3LYP / LB $\Delta G_{298}$	-94,78	-91,15	-91,58	-89,81
$\text{Ag}[\text{AgX}_4] \rightarrow 2 \text{AgX}_2({}^2\Pi_g)$	F	Cl	Br	I
B3LYP / LB $\Delta E_0$	-79,15	-109,08	-120,77	-131,47
B3LYP / LB $\Delta H_{298}$	-79,68	-82,79	-121,06	-131,75
B3LYP / LB $\Delta G_{298}$	-83,44	-113,65	-124,71	-134,99

Wie bereits erwähnt ist die disproportionierte Hochtemperaturmodifikation des Silberdifluorids  $\text{Ag}[\text{AgF}_4]$  thermisch instabil und durchläuft eine exotherme Umwandlung zu  $\text{AgF}_2$ . Die Reaktion  $\text{Ag}[\text{AgX}_4] \longrightarrow 2 \text{AgX}_2$  wurde für die Moleküle im  $\Sigma$  und  $\Pi$  elektronischen Zustand für alle Halogenide in der Gasphase überprüft (siehe Tabelle 2.18). Auf dem B3LYP/LB Niveau waren alle exotherm mit Reaktionsenergien von  $-93$  kcal/mol für den  $\Sigma$  Zustand des  $\text{AgF}_2$  und deutlich unter  $-100$  kcal/mol für den  $\Pi$  Zustand der anderen Dihalogenide.

Es bleibt noch eine Anmerkung zur Struktur der isolierten  $\text{AgX}_2$  Moleküle zu machen. Deren Kristall besitzt aufgrund von Jahn-Teller-Effekten eine niedersymmetrische te-



**Abbildung 2.10:** Kristallstruktur von  $\text{AgF}_2$  (Quelle: WebElements [<http://www.webelements.com/>]).

tragonal verzerrte Struktur (siehe Abbildung 2.10). Wie aber bekannt ist, bilden lineare Moleküle einen Spezialfall, bei dem die Jahn-Teller-Verzerrung nicht anwendbar ist,<sup>26</sup> und daher besitzen sie eine hochsymmetrische lineare Struktur.

## 2.2.4 Silbertrihalogenide

Das einzig bekannte Silbertrihalogenid ist das  $\text{AgF}_3$  und es ist eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel.<sup>83</sup> Es wurde als thermodynamisch instabil und im Kristall mit dem  $\text{AuF}_3$  isostrukturell charakterisiert. Sowohl  $\text{AgF}_3$  als auch  $\text{AuF}_3$  bestehen aus einer helikalen Kette, in der quadratisch-planare  $\text{MF}_4$  Einheiten über *cis*-Fluoratome miteinander verbunden sind.<sup>83,141</sup> Wie Bartlett und Mitarbeiter kommentieren, sind die beiden Strukturen fast isodimensional. Die Bindungslängen unterscheiden sich lediglich um tausendstel Ångström. Diese Ähnlichkeit tritt auch in der Gasphasenstruktur auf, in der die Bindungswinkel praktisch identisch sind und auch eine der Bindungslängen gleich ist. Diese Übereinstimmung der Bindungslängen ist das Ergebnis von zwei Effekten. Zum einen ist das primäre Resultat der relativistischen Effekte eine Verkürzung der Bindungslängen in den Gold- und Silberhalogeniden, die durch die Stabilisierung der s-Orbitale der Edelmetallatome hervorgerufen wird. Allerdings ist dieser Effekt bei den Goldverbindungen stärker ausgeprägt. Dies ist der Grund, weswegen bei den Monohalogeniden die Gold–Halogen-Bindungen deutlich kürzer sind als die Silber–Halogen-Bindungen. Auf der anderen Seite ist die relativistische Bindungsver-

kürzung bei den Trihalogeniden des Goldes und Silbers deutlich schwächer ausgeprägt als bei deren Monohalogeniden. Dies wird durch die Destabilisierung der d-Orbitale der  $(n - 1)$  Schale verursacht, wodurch die durch die Kontraktion der äußersten s-Orbitale bewirkte Bindungsverkürzung teilweise kompensiert wird.

Wie bereits durch experimentelle<sup>112</sup> und computergestützte Untersuchungen<sup>81,112,113</sup> bekannt war, besitzt keines der Goldhalogenide die typische  $D_{3h}$  symmetrische trigonal planare Struktur, sondern ist entweder ein Jahn-Teller verzerrtes Molekül mit einer sombrero-förmigen Potentialenergiefläche ( $\text{AuF}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{AuBr}_3$ ) oder ist wie  $\text{AuI}_3$  ein Donor-Akzeptor-Komplex, der besser als  $\text{IAu} \cdot \text{I}_2$  beschrieben werden könnte.

**Tabelle 2.19:** Orbitalenergien (au)<sup>a</sup> und durch Jahn-Teller-Verzerrung verursachte Energielücken (kcal/mol) im T- $\text{AgX}_3$ ,  $e'' \rightarrow b_1 - a_2$  und  $e' \rightarrow b_2 - a_1$ .

	$b_1$	$a_2$	$\Delta(a_2 - b_1)$	$b_2$	$a_1$ (virt.)	$\Delta(a_1 - b_2)$	$\Delta(a_2 - b_2)$
F	-0,41688	-0,39252	15,29	-0,39407	-0,27912	72,13	0,97
Cl	-0,33918	-0,32714	7,56	-0,32578	-0,25770	42,72	-0,85
Br	-0,31389	-0,30507	5,53	-0,30031	-0,24521	34,58	-2,99
I	-0,28213	-0,27708	3,17	-0,26827	-0,22733	25,69	-5,53

<sup>a</sup> B3LYP Orbitalenergien bei der CCSD(T)/LB Struktur

Die Jahn-Teller-Verzerrung konnte auch für die Silberhalogenide erwartet werden. Und tatsächlich ist für keines der Silbertrihalogenide die  $D_{3h}$  symmetrische Struktur eine Minimumenergiestruktur, wie die Potentialenergieflächen der  $\text{AgX}_3$  Moleküle auf den Abbildungen 2.11 auf der nächsten Seite bis 2.14 auf Seite 59 zeigen. Die Aufspaltung der  $e'$  und  $e''$  Orbitale der  $D_{3h}$  symmetrischen Struktur (siehe Tabelle 2.19) ist beim  $\text{AgF}_3$  am größten und nimmt zu den schwereren Halogeniden hin ab. Auch die vier Potentialenergieflächen zeigen ein sich allmählich veränderndes Muster.  $\text{AgF}_3$  ist dem  $\text{AuF}_3$  sehr ähnlich.<sup>81,112</sup> Es besitzt eine typische sombrero-förmige Potentialfläche um die  $D_{3h}$  symmetrische Struktur. Es gibt drei ausgeprägte Minima entlang des Huterandes mit drei Sattelpunkten dazwischen, ein Hinweis auf eine Jahn-Teller-Verzerrung bei der quadratische Terme zur Schwingungskopplung beitragen.<sup>27</sup>

Wie bereits erwähnt, basiert die Diskussion auf den Ergebnissen von CCSD(T) Rechnungen. Da allerdings die Potentialenergiefläche mit der B3LYP Methode berechnet

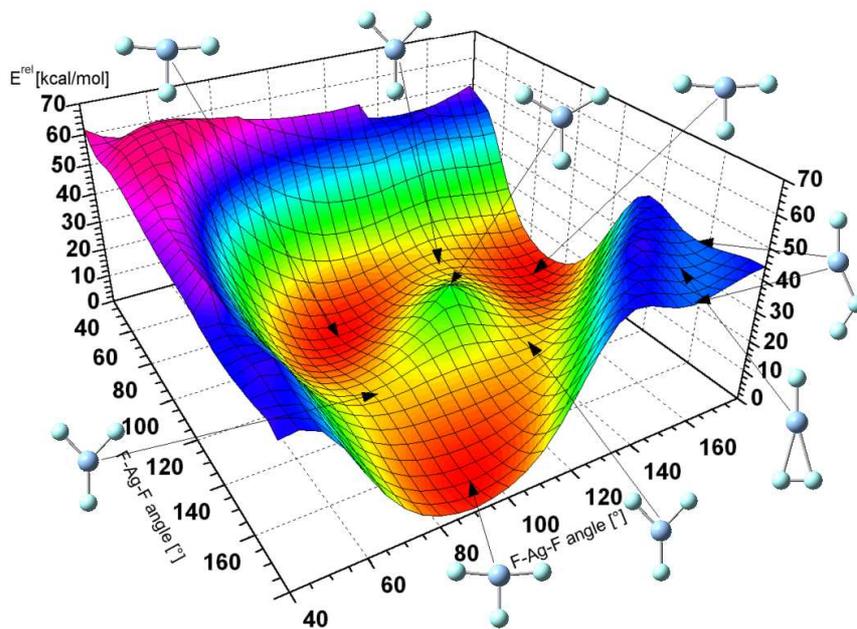


Abbildung 2.11: Potentialenergiefläche des AgF<sub>3</sub> Moleküls.

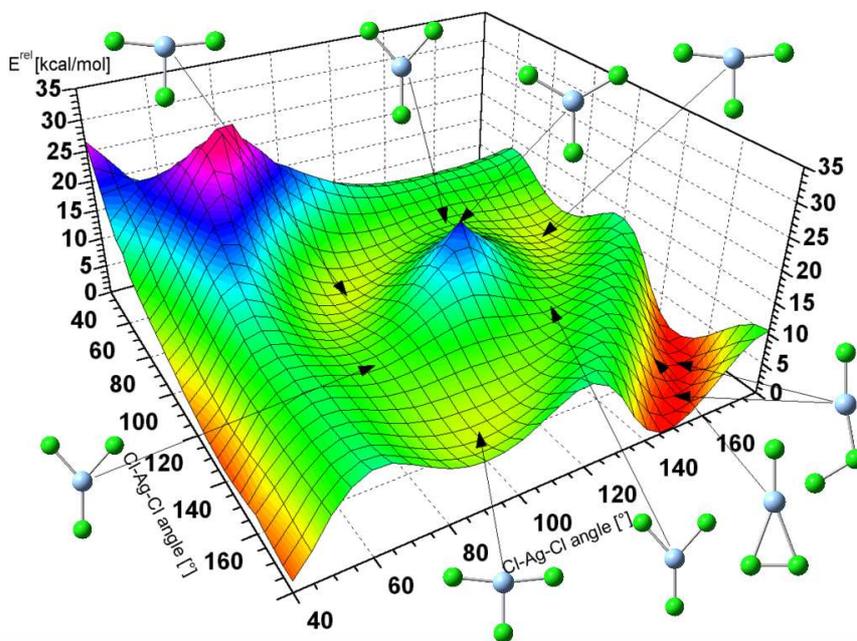


Abbildung 2.12: Potentialenergiefläche des AgCl<sub>3</sub> Moleküls.

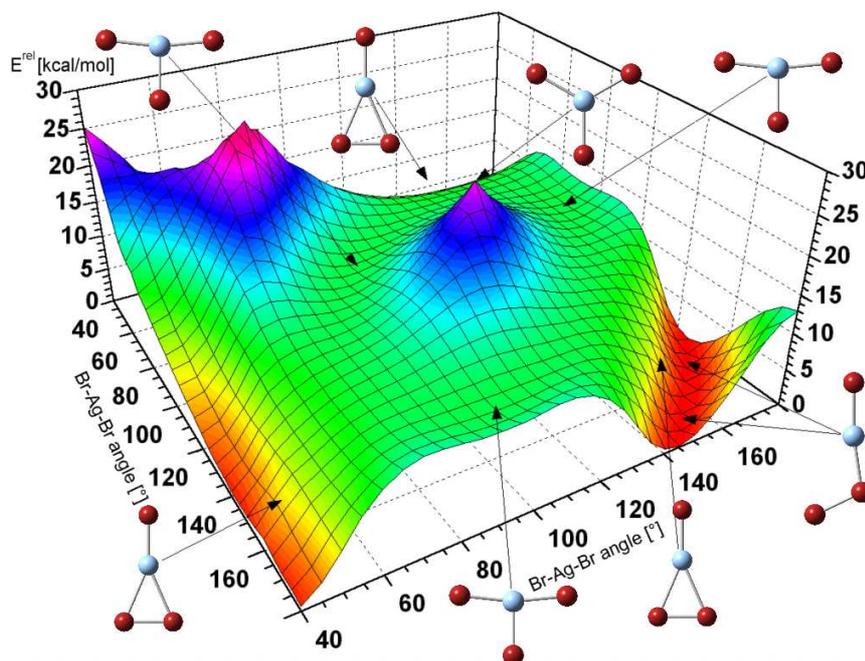


Abbildung 2.13: Potentialenergiefläche des AgBr<sub>3</sub> Moleküls.

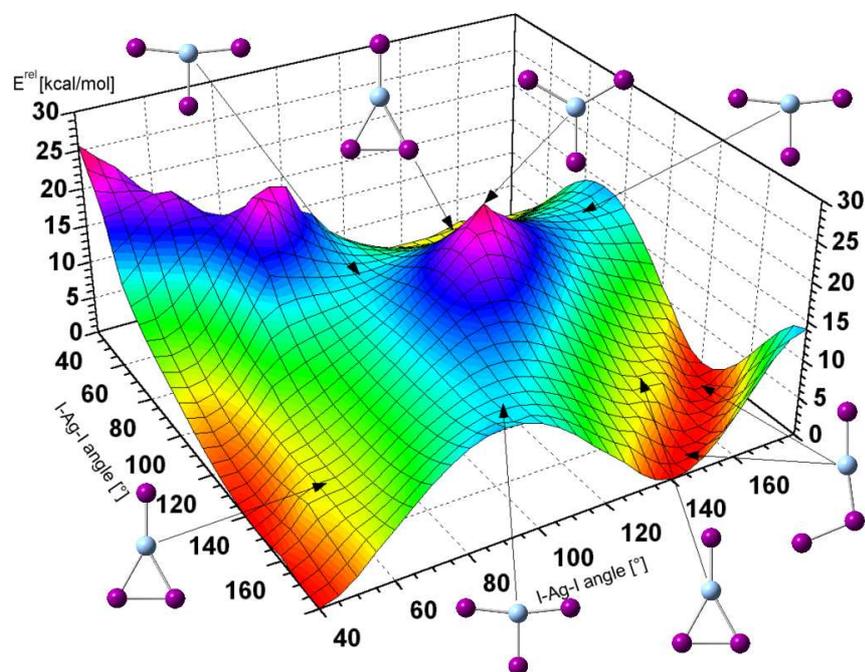


Abbildung 2.14: Potentialenergiefläche des AgI<sub>3</sub> Moleküls.

**Tabelle 2.20:** Berechnete Strukturdaten für D-AgX<sub>3</sub> (Abstände in Å).

D-AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> E', D <sub>3h</sub>		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	1,925	2,322	2,456	2,664
	MP2 / SB	1,934	2,323	2,447	2,649
	CCSD(T) / SB	1,928	2,328	2,470	2,697
	B3LYP / LB	1,923	2,292	2,434	2,629
	CCSD(T) / LB	1,909	2,268	2,383	2,583
D-AgX <sub>3</sub> , <sup>3</sup> E', D <sub>3h</sub>		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	1,927	2,325	2,460	2,671
	MP2 / SB	1,863	2,246	2,405	2,652
	CCSD(T) / SB	1,902	2,304	2,442	2,659
	B3LYP / LB	1,925	2,294	2,437	2,634
	CCSD(T) / LB	–	–	–	–

**Tabelle 2.21:** Berechnete Strukturdaten für T-AgX<sub>3</sub> (Abstände in Å, Winkel in °).

T-AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> A <sub>1</sub> , C <sub>2v</sub>		F	Cl	Br	I
Ag1–X2	B3LYP / SB	1,897	2,299	2,443	2,674
	MP2 / SB	1,905	2,296	2,428	2,647
	CCSD(T) / SB	1,905	2,306	2,449	2,690
	B3LYP / LB	1,890	2,265	2,412	2,630
	CCSD(T) / LB	1,876	2,243	2,367	2,572
Ag1–X3	B3LYP / SB	1,884	2,289	2,424	2,627
	MP2 / SB	1,891	2,273	2,401	2,603
	CCSD(T) / SB	1,883	2,285	2,425	2,640
	B3LYP / LB	1,879	2,262	2,404	2,597
	CCSD(T) / LB	1,860	2,238	2,364	2,557
∠X2–Ag1–X3	B3LYP / SB	95,0	96,3	96,1	96,1
	MP2 / SB	93,8	94,9	95,3	95,9
	CCSD(T) / SB	94,6	94,9	94,9	95,0
	B3LYP / LB	94,7	96,3	96,3	96,3
	CCSD(T) / LB	94,0	94,8	94,7	94,6

**Tabelle 2.22:** Berechnete Strukturdaten für L-AgX<sub>3</sub> (Abstände in Å, Winkel in °).

L-AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> A', C <sub>s</sub>		F	Cl	Br	I
Ag1–X2	B3LYP / SB	1,949	2,312	2,427	2,609
	MP2 / SB	1,980	2,316	2,428	2,608
	CCSD(T) / SB	1,983	2,329	2,442	2,624
	B3LYP / LB	1,966	2,288	2,409	2,582
Ag1–X3	CCSD(T) / LB	1,979	2,312	2,379	2,562
	B3LYP / SB	2,113	2,485	2,568	2,739
	MP2 / SB	2,481	2,568	2,629	2,774
	CCSD(T) / SB	2,464	2,580	2,645	2,796
Ag1–X4	B3LYP / LB	2,118	2,440	2,538	2,700
	CCSD(T) / LB	2,410	2,485	2,519	2,722
	B3LYP / SB	3,200	3,780	3,984	4,379
	MP2 / SB	3,015	3,635	3,806	4,122
X3–X4	CCSD(T) / SB	3,007	3,646	3,821	4,144
	B3LYP / LB	3,332	3,710	3,977	4,330
	CCSD(T) / LB	3,075	3,776	3,691	4,022
	B3LYP / SB	1,502	2,091	2,362	2,774
∠X2–Ag1–X3	MP2 / SB	1,434	2,050	2,319	2,737
	CCSD(T) / SB	1,458	2,076	2,347	2,770
	B3LYP / LB	1,499	2,034	2,344	2,729
	CCSD(T) / LB	1,419	2,086	2,304	2,576
∠Ag1–X3–X4	B3LYP / SB	156,3	170,0	171,8	172,7
	MP2 / SB	176,0	176,7	177,0	177,9
	CCSD(T) / SB	175,9	176,5	176,9	177,8
	B3LYP / LB	156,8	171,0	171,1	172,7
∠X2–Ag1–X3	CCSD(T) / LB	176,4	170,0	177,9	177,9
	B3LYP / SB	123,7	111,1	107,7	105,2
	MP2 / SB	97,1	103,3	100,4	96,8
	CCSD(T) / SB	96,8	102,6	99,7	96,2
∠Ag1–X3–X4	B3LYP / LB	133,5	111,7	109,0	105,8
	CCSD(T) / LB	103,9	111,1	99,8	98,8

wurde, werden in eckigen Klammern hinter den CCSD(T) Angaben auch die entsprechenden B3LPY Ergebnisse angegeben. Die Angaben in eckigen Klammern beziehen sich auf die Abbildungen 2.11 bis 2.14.

Die dem Minimum entsprechende Struktur ist T-förmig, die dem Sattelpunkt entsprechende Struktur Y-förmig. Der Sattelpunkt beschreibt den Übergang zwischen je zwei Minima durch Platztausch des X2 und X3 mit dem X4 Atom. Genau wie im Fall des AuF<sub>3</sub>. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Strukturen beträgt 10 [9] kcal/mol, so daß das Molekül als statisches Jahn-Teller-System betrachtet werden

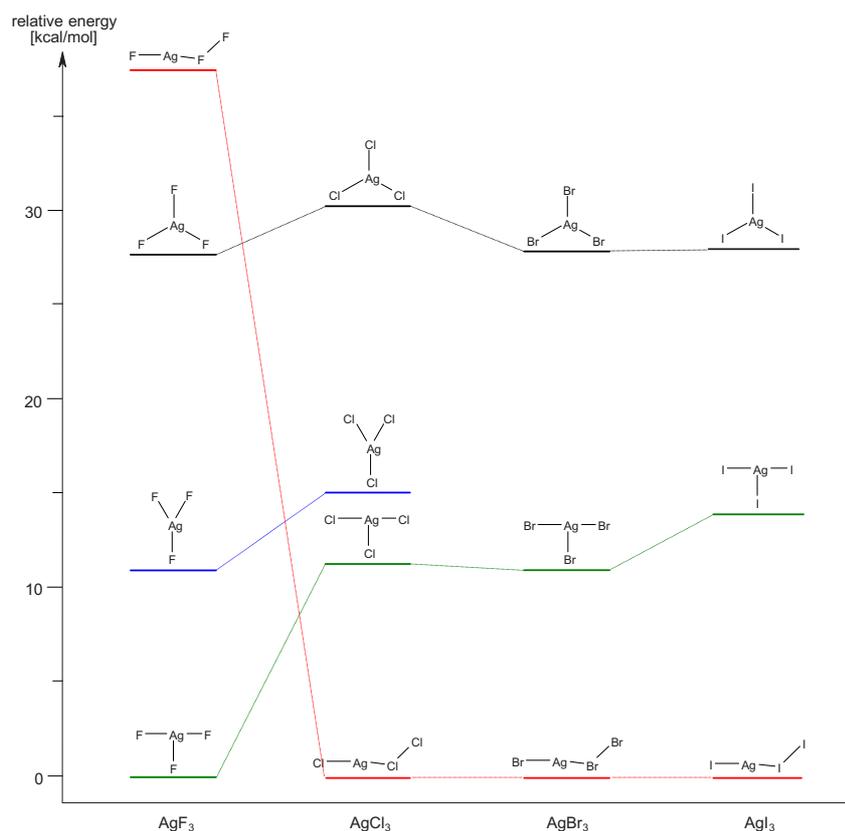
**Tabelle 2.23:** Berechnete Strukturdaten für Y-AgX<sub>3</sub> (Abstände in Å, Winkel in °).

Y-AgX <sub>3</sub> , <sup>1</sup> A <sub>1</sub> , C <sub>2v</sub>		F	Cl	Br	I
Ag1-X2	B3LYP / SB	1,921	2,301	-	-
	MP2 / SB	1,916	2,262	-	-
	CCSD(T) / SB	1,919	2,288	-	-
	B3LYP / LB	1,922	2,275	-	-
	CCSD(T) / LB	1,904	2,246	-	-
Ag1-X3	B3LYP / SB	1,885	2,305	-	-
	MP2 / SB	1,899	2,294	-	-
	CCSD(T) / SB	1,889	2,313	-	-
	B3LYP / LB	1,877	2,272	-	-
	CCSD(T) / LB	1,863	2,250	-	-
X3-X4	B3LYP / SB	2,564	3,050	-	-
	MP2 / SB	2,519	3,023	-	-
	CCSD(T) / SB	2,550	2,963	-	-
	B3LYP / LB	2,573	3,007	-	-
	CCSD(T) / LB	2,522	2,890	-	-
∠X2-Ag1-X3	B3LYP / SB	137,2	138,6	-	-
	MP2 / SB	138,5	138,8	-	-
	CCSD(T) / SB	137,6	140,2	-	-
	B3LYP / LB	136,7	138,6	-	-
	CCSD(T) / LB	137,4	140,0	-	-

**Tabelle 2.24:** Berechnete Strukturdaten für TS-AgX · X<sub>2</sub> (Abstände in Å).

TS-AgX · X <sub>2</sub> , <sup>1</sup> A <sub>1</sub> , C <sub>2v</sub>		F	Cl	Br	I
Ag1-X2	B3LYP / SB	1,973	2,334	2,443	2,624
Ag1-X3	B3LYP / SB	2,689	2,985	2,982	2,959
Ag1-X4	B3LYP / SB	2,689	2,985	2,982	2,959
∠X2-Ag1-X3	B3LYP / SB	164,8	159,7	156,8	151,4
∠X2-Ag1-X4	B3LYP / SB	164,8	159,7	156,8	151,4

kann. In Abbildung 2.15 sind die Energiedifferenzen der verschiedenen  $\text{AgX}_3$  Isomere gezeigt. Die T-förmige Struktur von  $\text{AgF}_3$  liegt energetisch etwa 27 [26] kcal/mol tiefer als die unverzerrte  $D_{3h}$  symmetrische Struktur. Die Potentialenergiefläche wurde auch außerhalb der Jahn-Teller-Fläche überprüft, allerdings waren alle anderen Strukturen energetisch wesentlich höher, so daß die T-förmige Struktur das globale Minimum für dieses Molekül auf allen Niveaus darstellt.



**Abbildung 2.15:** Energiedifferenzen zwischen verschiedenen  $\text{AgX}_3$  Isomeren von CCSD(T)/LB Berechnungen.

Bei den anderen drei Trihalogeniden ist dies aber nicht mehr der Fall. Beim  $\text{AgCl}_3$  liegt zwar noch immer eine sombrero-förmige Jahn-Teller-Fläche vor, innerhalb der die T-förmige Struktur noch immer energetisch tiefer liegt, aber nur um etwa 4 [3] kcal/mol. Gleichzeitig gibt es eine L-förmige Struktur außerhalb der Jahn-Teller-Fläche (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 24), die energetisch 10 [6] kcal/mol tiefer liegt als die T-förmige Struktur und damit das globale Minimum für  $\text{AgCl}_3$  darstellt (siehe Abbildung 2.12 auf Seite 58 und Abbildung 2.15). Diese L-förmige Struktur erscheint

zwar auch auf der Potentialenergiefläche des  $\text{AgF}_3$  und ist eine stabile Struktur, aber liegt energetisch etwa 38 [30] kcal/mol höher als das T-förmige globale Minimum. Die Potentialenergiefläche des  $\text{AgBr}_3$  und  $\text{AgI}_3$  beginnt um die  $D_{3h}$  symmetrische Struktur ihren sombrero-förmigen Charakter zu verlieren. Sie wird nicht nur flach, sondern nimmt außerhalb der Fläche ohne irgendeine Energiebarriere zur L-förmigen Struktur hin weiter ab. Die Berechnungen konnten keine Y-förmige Struktur mehr lokalisieren, sondern nur einen lockeren  $C_{2v}$  symmetrischen  $\text{AgX} \cdots \text{X}_2$  Komplex (Bezeichnung TS- $\text{AgX} \cdot \text{X}_2$ ) außerhalb der Jahn-Teller-Fläche (Abbildung 2.13 und 2.14 auf Seite 59) mit ziemlich langen Bindungen zwischen den beiden Fragmenten. Dieser lockere Komplex stellt für  $\text{AgBr}_3$  und  $\text{AgI}_3$  einen Übergangszustand mit einer negativen Frequenz dar (siehe später im Abschnitt über die L-förmige Struktur). Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß beim  $\text{AgBr}_3$  und  $\text{AgI}_3$  die Form der Potentialenergiefläche von dem tiefen Energietal des L-förmigen Isomers dominiert wird. Daher waren alle Versuche, ein Y-förmiges Isomer für  $\text{AgBr}_3$  und  $\text{AgI}_3$  zu finden, erfolglos.

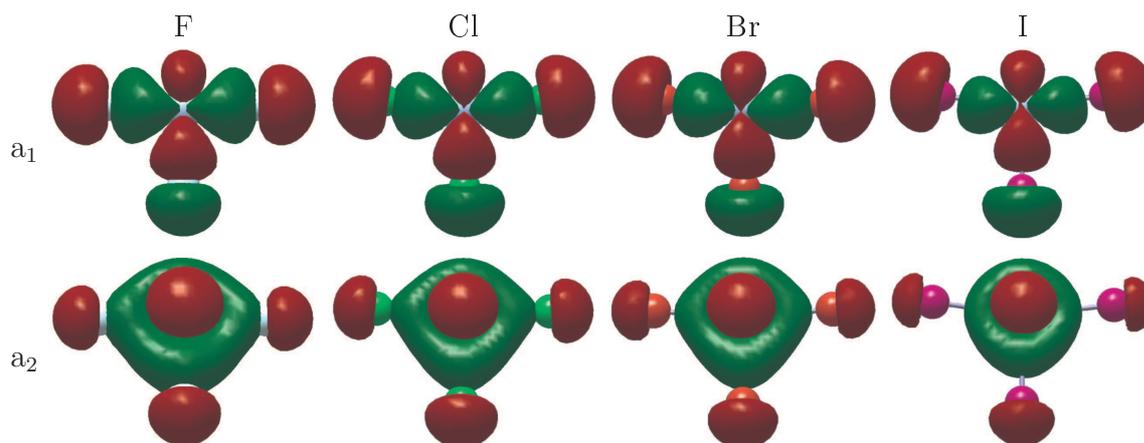
Die geometrischen Daten der verschiedenen Isomere der  $\text{AgX}_3$  Moleküle sind in folgenden Tabellen wiedergegeben: Daten der D-Isomere in Tabelle 2.20 auf Seite 60, der T-Isomere in Tabelle 2.21 auf Seite 60, der L-Isomere in Tabelle 2.22 auf Seite 61, der Y-Isomere in Tabelle 2.23 auf Seite 62 und Daten des TS- $\text{AgX} \cdot \text{X}_2$  Komplexes in Tabelle 2.24 auf Seite 62. Das T-förmige Isomer besitzt zwei kleinere und einen größeren X–Ag–X Bindungswinkel. Die Verzerrung des Winkels von der  $D_{3h}$  symmetrischen trigonal planaren Anordnung ist ziemlich groß. Wie bereits früher beobachtet, verstärken die relativistischen Effekte die Jahn-Teller-Verzerrung bei allen  $\text{AuX}_3$  Molekülen durch Absenken der Energie des 6s-Orbitals und Anheben der Energie der 5d-Orbitale am Gold.<sup>81</sup> Ein ähnliches Phänomen wurde auch bei den Silbertrihalogeniden beobachtet. Bei diesen Molekülen wird die Energie der 4d- und 5s-Orbitale vergleichbar und die 4d-Orbitale liefern einen bedeutenden Beitrag zur Valenzschale. Ihre Form favorisiert die große Verzerrung des Winkels. Diese Winkelveränderung ist bei den Silbertrihalogeniden in etwa so groß wie bei den Goldtrihalogeniden. Während aber bei den Goldtrihalogeniden diese Winkelveränderung vom Fluorid zum Iodid abnimmt, besitzt sie bei allen Silberhalogeniden in etwa den gleichen Wert.

Im T-förmigen Isomer treten bei allen vier Silberhalogeniden zwei unterschiedliche Bindungslängen auf, eine längere und zwei kürzere. Die Differenz zwischen diesen beiden Ag–X Bindungen beträgt für alle vier Moleküle in etwa 0,01 Å. Im  $\text{AuF}_3$  und

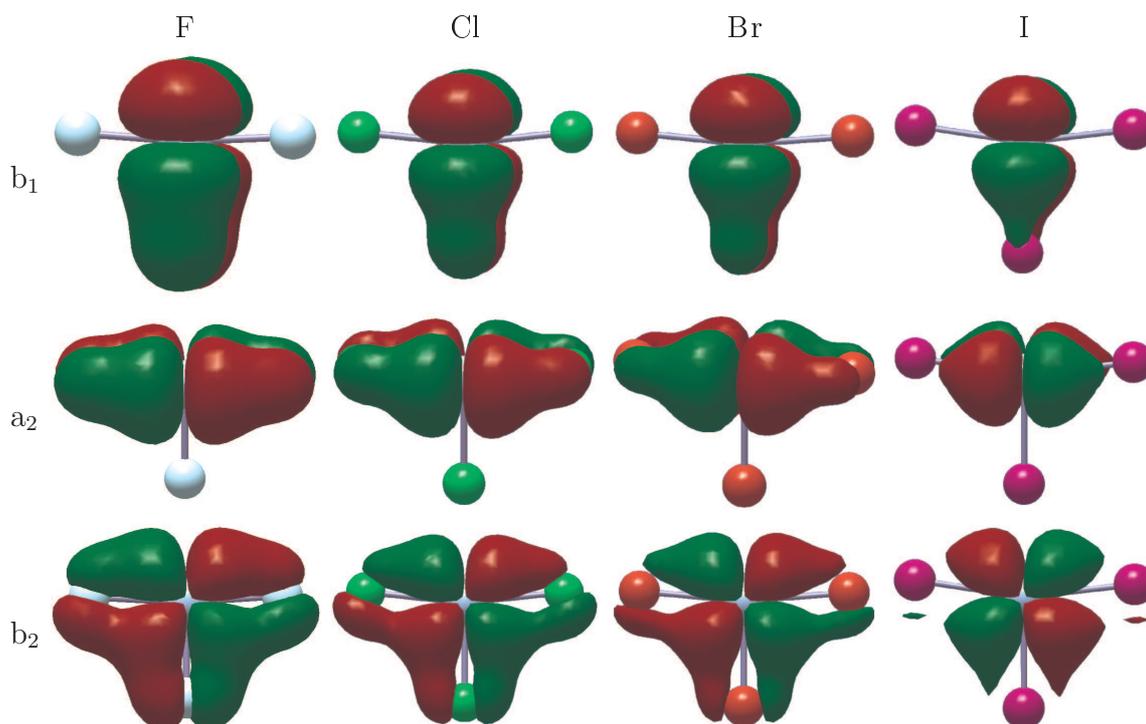
dem ebenfalls Jahn-Teller verzerrten  $\text{MnF}_3$ <sup>142</sup> ist die Situation anders, da bei beiden eine kürzere und zwei längere Bindungen auftreten. Bei den anderen Goldtrihalogeniden allerdings ist der Zusammenhang wieder ähnlich dem bei den hier untersuchten Silbertrihalogeniden.

Die Partialladungen aus einer Analyse der natürlichen Bindungorbitale für die T- und Y-förmigen Isomere sind in Tabelle 2.10 auf Seite 32 abgedruckt.  $\text{AgF}_3$  ist ein hochpolares Molekül, bei dem in der T-förmigen Struktur die Ladung am Halogenatom X2 kleiner ist als an den Halogenatomen X3 und X4 und bei der Y-förmigen Struktur genau anders herum. Die Ladung sowie die Polarität nimmt vom Trifluorid zum Triiodid ab. Der Wiberg-Index für das T-förmige  $\text{AgF}_3$  hat den größten Zahlenwert von allen Systemen, was mit der allgemeinen Beobachtung übereinstimmt, daß der kovalente Charakter proportional mit der formalen Oxidationsstufe des Metalls zunimmt.

In den T-förmigen Strukturen dieser Moleküle gibt es eine beachtliche  $\pi$ -Rückbindung. Abbildung 2.16 zeigt zwei der  $\sigma$ -Molekülorbitale mit  $a_1$  und  $a_2$  Symmetrie und Abbildung 2.17 auf der nächsten Seite zeigt einige der  $\pi$ -Molekülorbitale mit  $b_1$  und  $a_2$  (beide out-of-plane) und  $b_2$  (in-plane) Symmetrie. Das  $a_2$  MO stellt eine Drei-Zentren-Bindung dar, während das  $b_2$  MO über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Die  $\pi$ -Bindung nimmt allmählich vom  $\text{AgF}_3$  zum  $\text{AgBr}_3$  ab, im  $\text{AgI}_3$  existiert keine  $\pi$ -Überlappung mehr.



**Abbildung 2.16:** Molekülorbitale mit  $\sigma$ -Bindungscharakter in den T-förmigen Isomeren von  $\text{AgX}_3$  (HF-Orbitale bei der CCSD(T)/LB Struktur).



**Abbildung 2.17:** Molekülorbitale mit in-plane und out-of-plane  $\pi$ -Bindungscharakter in den T-förmigen Isomeren von  $\text{AgX}_3$  (HF-Orbitale bei der CCSD(T)/LB Struktur).

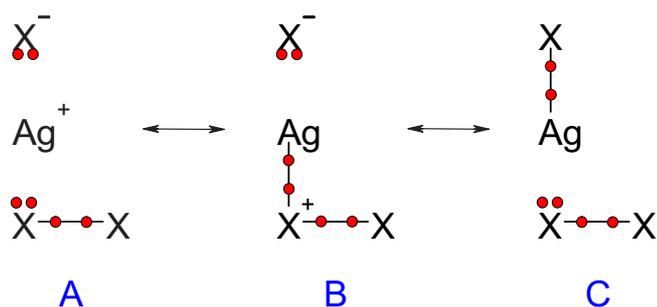
Für drei der vier Silbertrihalogenide stellt die L-förmige Struktur das globale Minimum dar. Diese Struktur liegt bei den drei schwereren Halogeniden energetisch deutlich tiefer als jede andere mögliche Struktur (siehe Abbildung 2.15 auf Seite 63 und die Tabelle A.12 auf Seite 202). Sie ist beim Chlor um 11 [6], beim Brom um 11 [11] und beim Iod um 14 [13] kcal/mol stabiler als das T-förmige Isomer. Dieses L-förmige Isomer besitzt, wie in Abbildung 2.1 auf Seite 24 gezeigt,  $C_s$  Symmetrie. Es besitzt nur zwei Metall-Halogen-Bindungen und eine direkte X-X Wechselwirkung. Die beiden Metall-Halogen-Bindungen sind ziemlich unterschiedlich.

Die Ag-X<sub>2</sub> Bindung ist etwa 0,10 Å länger als die entsprechende Bindung im T-förmigen Isomer von  $\text{AgF}_3$ . Bei den anderen drei Trihalogeniden verringert sich diese Differenz allmählich zu 0,07 und 0,01 Å und schließlich wird beim  $\text{AgI}_3$  die Bindung 0,01 Å kürzer als die gleiche Bindung im T-förmigen Isomer. Dieser Trend korrespondiert mit den relativen Stabilitäten dieser Isomere der unterschiedlichen Trihalogenide. Die

Ag–X<sub>2</sub> Bindung hat im Rahmen von 0,01 Å in etwa dieselbe Länge wie die Bindung in den Monohalogeniden. Die kovalente Bindungsordnung dieser Bindung stimmt damit überein, nimmt vom Fluorid zum Iodid zu und ist ein wenig kleiner als die Bindungsordnung der Monohalogenide (siehe Tabelle 2.12 auf Seite 36). Die NBO-Ladungen (siehe Tabelle 2.10 auf Seite 32) zeigen, daß die Ag–X<sub>2</sub> Bindung sehr polar ist und einen beachtlichen ionischen Charakter aufweist, einen nur etwas geringeren als die Bindung in den Monohalogenidmolekülen. Dieser Trend nimmt zu den Iodiden hin wie erwartet ab.

Die Ag–X<sub>3</sub> Bindung ist im AgF<sub>3</sub> um etwa 0,4 Å und bei den drei anderen Trihalogeniden etwa 0,1 bis 0,2 Å länger als die Ag–X<sub>2</sub> Bindung. Dieser Unterschied stimmt mit der Tatsache überein, daß für AgF<sub>3</sub> diese Struktur eine Hochenergiekonformation ist, während sie für die anderen drei Halogenide ein globales Minimum ist. Es ist keine Überraschung, daß beim AgF<sub>3</sub> das T-förmige echte Trihalogenid stabiler ist, da Fluor hochoxidierbare Zustände stabilisiert. Die Bindungsordnungen nehmen zu den schwereren Trihalogeniden hin zu. Die Länge der Ag–X<sub>3</sub> Bindung im L-förmigen Silbertrifluorid beträgt 2,410 Å, was kaum einer Bindung entspricht, und so ist die kovalente Bindungsordnung mit 0,07 sehr klein. Dies paßt mit der hohen Energie dieses Moleküls zusammen. Es besteht kaum ein Unterschied zu einer Anordnung von separaten AgF und F<sub>2</sub> Molekülen. Die Ag–X<sub>3</sub> Bindung in den anderen drei Trihalogeniden ist realistischer, aber es handelt sich immer noch um schwache Bindungen mit einer kovalenten Bindungsordnung, die lediglich ein Drittel der Bindungsordnung der Ag–X<sub>2</sub> Bindung beträgt. Die dritte Bindung in den Trihalogeniden Ag–X<sub>4</sub> ist bei diesen L-förmigen Isomeren hingegen keine Bindung mehr. Sie ist bei allen vier Molekülen um mehr als 1 Å länger als die Ag–X<sub>2</sub> Bindung. Schließlich existiert hier noch eine neue Bindung X<sub>3</sub>–X<sub>4</sub>, die bei allen vier Molekülen nur etwa 0,01 Å länger ist als die Bindung in den freien Halogenmolekülen. Entsprechend liegt ihre kovalente Bindungsordnung nahe bei 1.

Auf der Potentialenergiefläche aller Silbertrihalogenide (Abbildung 2.11 bis 2.14) gibt es zwei L-förmige Strukturen mit gleicher Energie, abhängig davon, welches der beiden Halogenatome des X<sub>2</sub> Moleküls mit dem Silberatom verknüpft ist. Diese beiden L-förmigen Minima sind durch eine kleine Energiebarriere (F: 5,4; Cl: 5,4; Br: 5,9 und I: 4,7 kcal/mol) voneinander getrennt, die durch einen Übergangszustand beschrieben wird. Dieser Übergangszustand entspricht der bereits erwähnten C<sub>2v</sub> symmetrischen



**Abbildung 2.18:** Lewis-Darstellungen der L-förmigen Silbertrihalogenide. Einsame Elektronenpaare, die nicht an einer Bindung beteiligt sind, wurden weggelassen.

TS-AgX · X<sub>2</sub> Struktur, die einen lockeren Komplex von einem AgX und einem X<sub>2</sub> Molekül darstellt.

Eine ähnliche L-förmige Struktur wurde bereits für AuI<sub>3</sub> gefunden<sup>81</sup> und mit VB-Betrachtungen diskutiert. Dieselbe Argumentation trifft auch auf diese Silberhalogenide zu. Abbildung 2.18 zeigt drei mögliche kanonische Lewis-Formeln (**A–C**). In diesen Formeln sind die einsamen Elektronenpaare weggelassen, die nicht an der Bindung teilhaben. Die Analyse der natürlichen Bindungorbitale basiert auf lokalisierten Zweizentren Bindungen und einsamen Elektronenpaaren. Sie sieht nur eine  $\sigma$ -Bindung zwischen Ag und X<sub>2</sub> und eine  $\sigma$ -Bindung zwischen X<sub>3</sub> und X<sub>4</sub>, was genau der Formel **C** in Abbildung 2.18 entspricht. In dieser Formel besteht das Molekül aus zwei separaten closed-shell Fragmenten, AgX und X<sub>2</sub>. Die für das L-Isomer berechneten Partiaalladungen unterstützen diese Beschreibung.

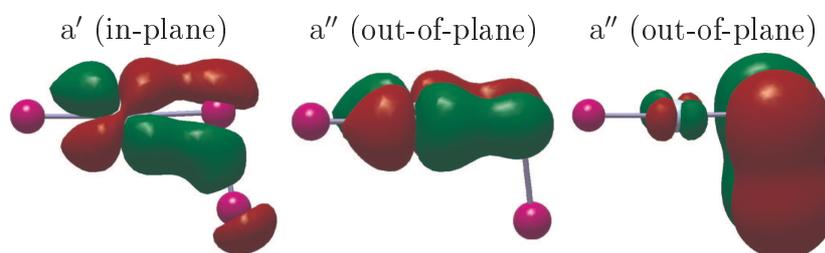
Wie aus Tabelle 2.10 auf Seite 32 und 2.12 auf Seite 36 ersichtlich ist, sind die Partiaalladungen auf dem Ag und dem X<sub>2</sub> Atom nur wenig kleiner als in den Monohalogeniden und die der beiden anderen Atome, X<sub>3</sub> und X<sub>4</sub>, liegen nahe bei 0. Dies deutet an, daß die Lewis-Formel **C** die beste Beschreibung für dieses Isomer liefert. Die geringe positive Ladung am X<sub>3</sub> von AgX · X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) stammt aus der Resonanz mit Formel **B** aus Abbildung 2.18. Lewis-Formel **A** beschreibt eine ionische Struktur, die auch eine wichtige Rolle spielt, betrachtet man die hohen Partiaalladungen am Ag und X<sub>2</sub> Atom, wobei diese am Silberatom vom Fluorid mit 0,83 zum Iodid mit 0,49 und am Halogen X<sub>2</sub> vom Fluorid mit –0,79 zum Iodid mit –0,56 e hin abnehmen.

**Tabelle 2.25:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (kcal/mol)<sup>a</sup>, Ladungstransfer ( $q_{ct}$  in e)<sup>a</sup> und Orbitalenergien (au)<sup>b</sup> in den L-förmigen AgX<sub>3</sub> Molekülen.

	F	Cl	Br	I
Donor-Akzeptor-Wechselwirkung				
$\Sigma E^{(2)}$ [AgX $\rightarrow$ X <sub>2</sub> ]	1,60	4,19	7,87	7,41
$\Sigma E^{(2)}$ [X <sub>2</sub> $\rightarrow$ AgX]	10,38	37,31	47,48	55,19
Summe $E^{(2)}$	11,98	41,50	55,35	62,60
$E^{(2)}$ [p <sub>x</sub> -LP(X <sub>3</sub> ) $\rightarrow$ $\sigma^*$ (AgX)]	6,70	24,62	32,09	39,07
Ladungstransfer				
$q_{ct}$ [X <sub>2</sub> $\rightarrow$ AgX]	-0,03500	0,03814	0,04907	0,07388
HOMO-LUMO-Abstand				
HOMO(X <sub>2</sub> ), ( $\pi_g$ )	-0,66990	-0,44652	-0,40543	-0,35964
LUMO(AgX), ( $\sigma_g^*$ )	-0,02193	-0,02392	-0,02216	-0,02241
$\Delta$ [HOMO-LUMO]	0,64797	0,42260	0,38327	0,33723

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit CCSD(T)/SB Struktur<sup>b</sup> Orbitalenergien auf dem CCSD(T)/LB Niveau

Auf dieser Basis kann das L-förmige Isomer als ein Donor-Akzeptor-Molekül betrachtet werden. Die intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden closed-shell Fragmenten wurde daher genauer untersucht. Dabei wurde bei allen Spezies eine merkliche Wechselwirkung zwischen dem einsamen p-Elektronenpaar des X<sub>3</sub> Atoms der X<sub>2</sub> Einheit mit dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der AgX Einheit gefunden (siehe dazu Tabelle 2.25). Die mit dieser Resonanz zusammenhängende Energie wurde mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes 2. Ordnung berechnet. Sie ist bei den Fluoriden mit etwa 7 kcal/mol eher klein und nimmt zum Iodid hin zu, mit 25 kcal/mol für AgCl·Cl<sub>2</sub>, 32 kcal/mol für AgBr·Br<sub>2</sub> und 39 kcal/mol für AgI·I<sub>2</sub>.

**Abbildung 2.19:** Einige Molekülorbitale mit  $\pi$ -Bindungscharakter des L-förmigen AgI<sub>3</sub> Moleküls (HF-Orbitale bei der CCSD(T)/LB Struktur).

Interessanterweise findet man vor allem das  $X_2$  Fragment als Donor und das  $AgX$  Fragment als Akzeptor. Der Ladungstransfer von der  $X_2$  zur  $AgX$  Einheit nimmt in der Reihe vom Fluorid zum Iodid zu (siehe Tabelle 2.25 auf der vorherigen Seite). Bei dieser Wechselwirkung ist das HOMO von  $X_2$  ein  $\pi_g$ -Molekülorbital, das den einsamen Elektronenpaaren entspricht, und das LUMO von  $AgX$  ist ein antibindendes  $\sigma_g^*$ -Molekülorbital. Der HOMO–LUMO-Abstand ist beim  $AgF \cdot F_2$  Addukt am größten und nimmt zum  $AgI \cdot I_2$  hin ab. Natürlich besteht diese Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung nicht nur aus der HOMO–LUMO-Wechselwirkung. Wie Abbildung 2.19 auf der vorherigen Seite für  $AgI_3$  andeutet, liegen verschiedene Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilen dieses Donor-Akzeptor-Systems vor.

Das  $L-AgX_3$  mit seinen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen  $AgX$  und  $X_2$  gehört zu einer Gruppe von Molekülen mit sogenannten closed-shell Wechselwirkungen, denen vor kurzem sehr viel Aufmerksamkeit gewidmet worden ist.<sup>108,109</sup> Diese umfassen alle intermolekularen Wechselwirkungen, wie die Wasserstoffbrückenbindungen, Donor-Akzeptor- und Charge-Transfer-Bindungen, metallophile Wechselwirkungen und jede andere anziehende Interaktion zwischen Atomen und Molekülen.

Sowohl für die T- wie die L-förmigen Isomere des  $AgX_3$  wurde der Zerfall in  $AgX$  und  $X_2$  untersucht (siehe Tabelle A.13 auf Seite 204). Diese Reaktion ist für das T-Isomer des  $AgF_3$  endotherm, aber für die anderen drei Trihalogenide exotherm. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß das T-Isomer nur beim  $AgF_3$  ein globales Minimum darstellt. Die Situation des L-Isomers, das für  $AgCl_3$ ,  $AgBr_3$  und  $AgI_3$  ein globales Minimum ist, ist genau anders herum. Der Zerfall des L-Isomers des  $AgF_3$  (ein hochenergetisches Minimum der Potentialenergiefläche) verläuft spontan. Andererseits ist der Zerfall der anderen drei Silbertrihalogenide endotherm und zwar vom Trichlorid ( $\Delta H_{298} = 9$ ,  $\Delta G_{298} = 2$  kcal/mol) zum Triiodid ( $\Delta H_{298} = 14$ ,  $\Delta G_{298} = 7$  kcal/mol) zunehmend, was die steigende Stabilität des L-förmigen Isomers vom  $AgF_3$  zum  $AgI_3$  zeigt. Allerdings bedeutet diese thermodynamische Stabilität der Gasphasenmoleküle noch keineswegs, daß diese Moleküle auch tatsächlich synthetisiert werden können. Dabei würde sehr viel von Gittereffekten und Reaktionskinetiken abhängen, die die Adduktbildung präferieren oder auch nicht präferieren könnten.

Tabelle 2.26 auf der nächsten Seite enthält die berechneten Bindungslängen für die  $X_3^-$  Ionen. Diese sind von allen Halogenen bekannt. Daher wurde auch untersucht, ob

eine Struktur bestehend aus  $\text{Ag}^+$  und  $\text{X}_3^-$  Ionen stabil sein könnte. Es wurden einige Strukturen für diesen Typ von "Trihalogenid" untersucht, aber alle diese Strukturen waren instabil und disproportionierten zu  $\text{AgX}$  und  $\text{X}_2$ .

**Tabelle 2.26:** Berechnete Bindungslängen der  $\text{X}_3^-$  Ionen (Abstände in Å).

$\text{X}_3^-, {}^1\Sigma_g, D_{\infty h}$		F	Cl	Br	I
X–X	B3LYP / LB	1,729	2,342	2,615	3,002

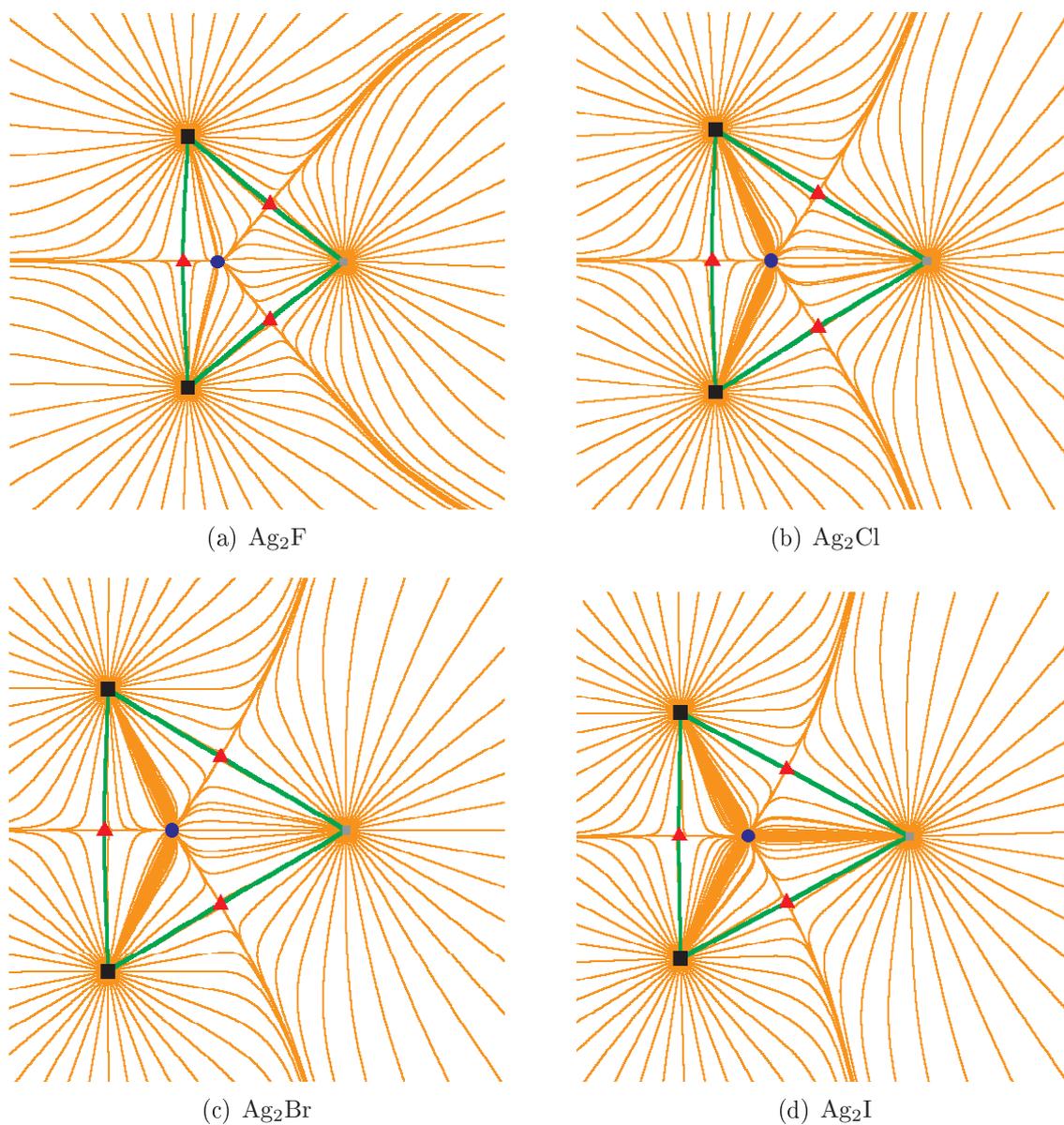
## 2.2.5 Bindungsverhältnisse in den Silberhalogeniden

Die berechneten Wiberg-Bindungsindizes sind in Tabelle 2.12 auf Seite 36 wiedergegeben. Für die Minimumenergiestruktur des  $\text{Ag}_2\text{X}$  ( $C_{2v}$  Symmetrie), des  $\text{AgX}$ , des  ${}^2\Sigma_g$  Zustands des  $\text{AgX}_2$  und die L-förmigen  $\text{AgX}_3$  Moleküle ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigen die Wiberg-Bindungsindizes (WBI)<sup>71</sup> mit schwerer werdendem Halogen eine Zunahme an Kovalenz der Ag–X Bindung. Die Partiaalladungen stimmen damit überein.

Wie bereits erwähnt sind bei den  $\text{AgX}_2$  Molekülen die Wiberg-Indizes im  ${}^2\Pi_g$  Zustand größer als im  ${}^2\Sigma_g$  Zustand, und dies ist wohl mit ein Grund dafür, daß bei den größeren Dihalogeniden der  ${}^2\Pi_g$  Zustand den Grundzustand darstellt.

Es wurden AIM-Analysen von allen Silberhalogenid Molekülen durchgeführt. Jeder erwartete (3, –1) bindungskritische Punkt<sup>63</sup> wurde in allen Molekülen gefunden und durch den Wert des Laplace-Operators an diesem Punkt charakterisiert. Zusätzlich zu dem erwarteten Netzwerk aus Bindungspfaden wurden auf den  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Verbindungslinien im  $\text{Ag}_2\text{X}$  (3, –1) bindungskritische Punkte gefunden, die eine kovalente Ag–Ag Wechselwirkung beschreiben (siehe Abbildung 2.20 auf der nächsten Seite). Auch ein ringkritischer Punkt wurde innerhalb des Ag–X–Ag Raums gefunden, so daß die Poincaré–Hopf-Regel<sup>68</sup> erfüllt ist, was laut Bader einen sehr guter Hinweis auf eine kovalente Bindung zwischen diesen Atomen darstellt.<sup>143</sup>

Bei allen Silberhalogeniden wurden an allen bindungskritischen Punkten, die eine Ag–X oder Ag–Ag Bindung beschreiben, für  $\rho(r_b)$  kleine und für  $\nabla^2\rho(r_b)$  positive



**Abbildung 2.20:** Gradienten der Elektronendichte der  $\text{Ag}_2\text{X}$  Moleküle mit der Projektion der Molekülgraphen auf die  $\text{Ag-X-Ag}$  Ebene. Die bindungskritischen Punkte sind als rote Dreiecke, die ringkritischen Punkte als blaue Kreise, die Silberatome als schwarze und die Halogenatome als graue Vierecke eingezeichnet.

Werte gefunden (siehe Tabelle 2.14 auf Seite 41). Entsprechend der originalen Formulierung würde dies mehr für "closed-shell Wechselwirkungen" als für "shared-interactions" sprechen.<sup>63</sup> Gleichzeitig wurden mit Ausnahme von  $\text{Ag}_2\text{F}$  und  $\text{AgF}$  für die elektronische Gesamtenergiedichte  $H(r_b)$  kleine negative Werte gefunden, die auf eine kovalente Bindung hinweisen.<sup>69</sup> Closed-shell Wechselwirkungen werden von der kinetischen Energiedichte  $G(r_b)$  in der Region um den bindungskritischen Punkt dominiert, wobei  $G(r_b)$  etwas größer als die potentielle Energiedichte  $|V(r_b)|$  ist und damit die Gesamtenergiedichte ( $H(r_b) > 0$ ) nahe bei Null liegt. Kleine Werte für  $\rho(r_b)$  und  $\nabla^2\rho(r_b)$ , wie für die Ag–Ag und Ag–X Bindungen, wurden bereits häufig in Übergangsmetallverbindungen mit Metall–Metall- und Metall–Nichtmetall-Bindungen<sup>144,145</sup> gefunden, was nicht zwangsläufig ein Zeichen für eine schwache chemische Bindung darstellt. Die topologischen Eigenschaften kovalenter Bindungen mit Übergangsmetallen besitzen nicht die gleichen Charakteristika wie kovalente Bindungen zwischen Hauptgruppenatomen. Experimentelle Studien an Übergangsmetallkomplexen zeigten für jede Bindung mit einem Übergangsmetall fast unverändert einen positiven Wert für den Laplace-Operator.<sup>145,146</sup>

Macchi und Sironi<sup>145</sup> argumentierten in einem kürzlich erschienenen Überblicksartikel über Studien der Ladungsdichte in Carbonylverbindungen von Übergangsmetallen, daß diese Bindungen, die durch relativ kleine Werte für  $\rho(r_b)$ ,  $G(r_b)$  und  $|V(r_b)|$ , einem positiven Wert für  $\nabla^2\rho(r_b)$  und einem negativen Wert für  $H(r_b)$  charakterisiert sind, als open-shell (kovalente) Wechselwirkung aufgefaßt werden sollten. Da die Gesamtenergiedichte der Ag–Ag Bindung des  $C_{2v}$  symmetrischen  $\text{Ag}_2\text{X}$  Systems negativ ist, wenn auch nur geringfügig, könnte diese Bindung als kovalent (open-shell) und nicht so sehr als metallisch oder closed-shell (kleine Werte für  $\rho(r_b)$ , kleine positive Werte für  $\nabla^2\rho(r_b)$ ,  $G(r_b)/\rho(r_b) < 1$  und  $H(r_b)/\rho(r_b) < 0$ ) klassifiziert werden.<sup>145</sup> Dies stimmt mit den Ergebnissen der NBO-Analyse überein. Die Einordnung der Ag–X Bindung ist deutlich komplizierter.

Im  $\text{Ag}_2\text{F}$  kann die Ag–F Bindung als überwiegend ionisch betrachtet werden, da neben den positiven Werten für die elektronische Gesamtenergiedichte auch positive Werte für  $\nabla^2\rho(r_b)$  gefunden wurden. Auch für das  $\text{AgF}$  ist die elektronische Gesamtenergiedichte positiv, allerdings nur geringfügig (0,0004). Für die anderen Silber/Halogenspezies wurden neben kleinen negativen Werten für  $H(r_b)$  auch kleine positive Werte für den Laplace-Operator gefunden. Diese positiven Werte sollten jedoch nicht als Hinweis für

eine reine closed-shell (ionische) Wechselwirkung zwischen den Silber und Halogenatomen gedeutet werden. Dem Vorschlag von Macchi und Sironi folgend könnte die Ag–X Bindung auch als Mischform zwischen ionischer und kovalenter Bindung charakterisiert werden. (kleine Werte für  $\rho(r_b)$ , kleine positive Werte für  $\nabla^2\rho(r_b)$ ,  $G(r_b)/\rho(r_b) \sim 1$  und  $H(r_b)/\rho(r_b) < 0$ )

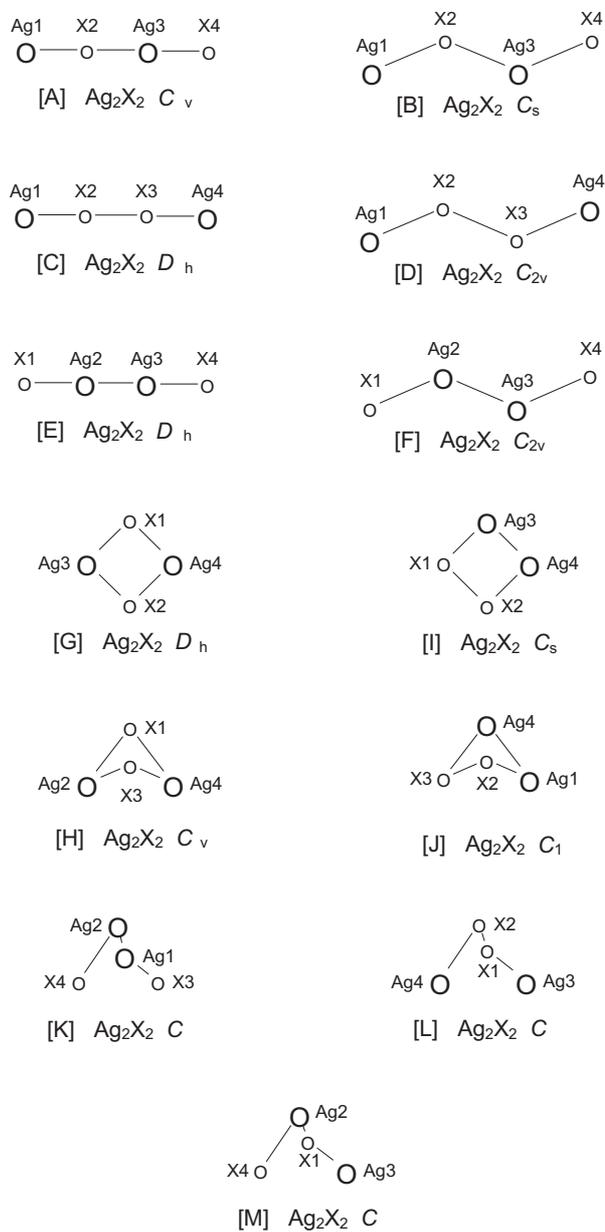
## 2.3 Oligomere Silbermonohalogenidcluster

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Clustergrößen von Silber(I)-halogeniden  $(\text{AgX})_n$  ( $n = 2 \dots 6$ ) hinsichtlich der Struktur, der Oligomerisierungsenergie und der chemischen Bindung untersucht. Die für die Berechnungen maximal mögliche Clustergröße wurde limitiert durch die vorhandenen Hardwareanforderungen und liegt derzeit bei  $n = 6$ . Es wurden zwei Methoden angewendet, die B3LYP Methode sowie die *ab initio* Methode CCSD(T), jeweils mit einer kleinen ("SB") und einer großen ("LB") Basis. Erstaunlicherweise ergaben beide Methoden mit beiden Basissätzen einen sehr konsistenten Datensatz mit Abweichungen in den Bindungslängen von weniger als 0,1 Å und in den Bindungswinkeln von weniger als 2°.

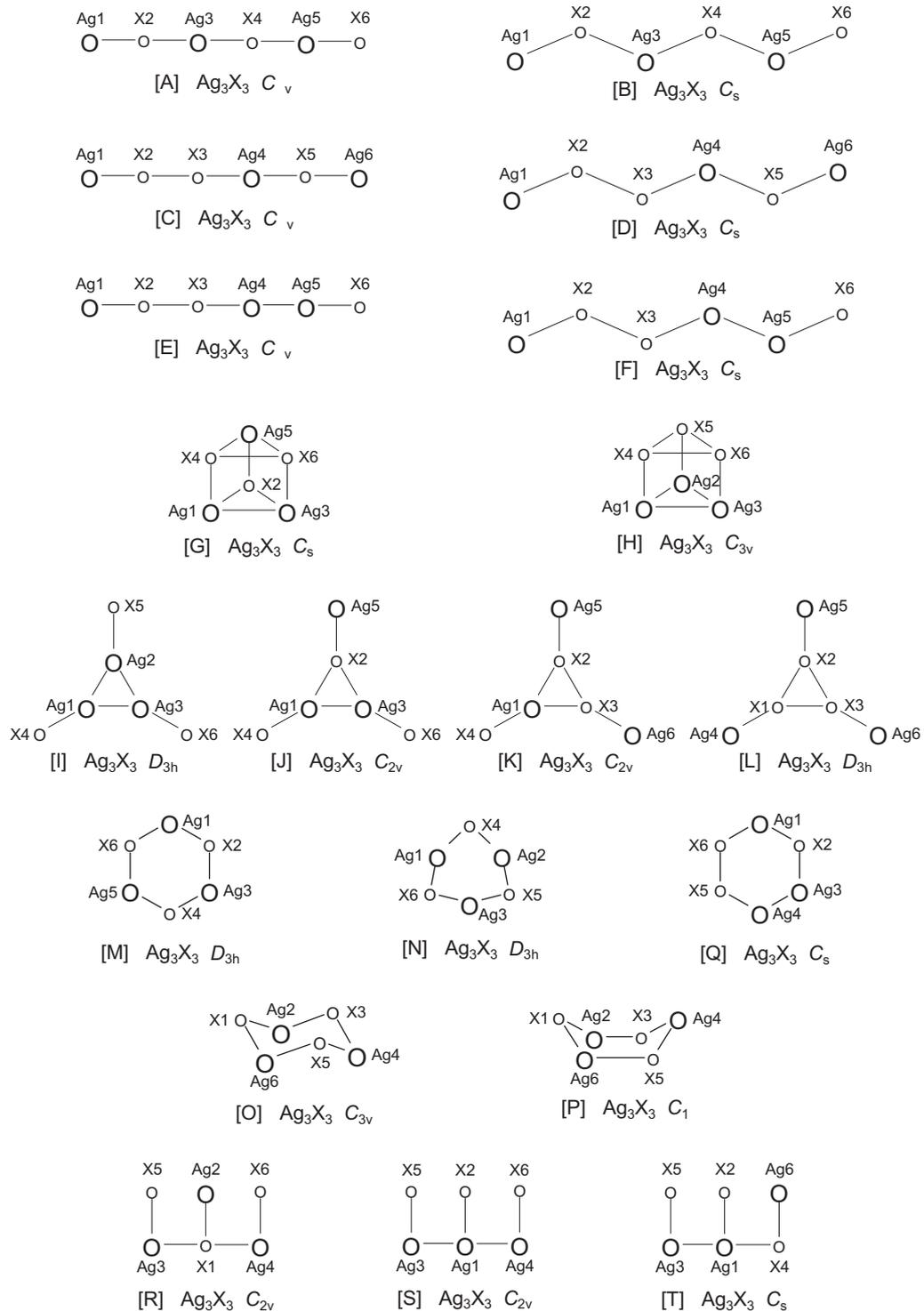
### 2.3.1 Struktur

Der Konformationsraum der untersuchten  $(\text{AgX})_n$  Cluster wurde vollständig studiert. Die Molekülmodelle und die Nummerierung der Atome der untersuchten Startstrukturen der Dimere sind in Abbildung 2.21 auf der nächsten Seite, der Trimere in Abbildung 2.22 auf Seite 76 und der Tetramere in Abbildung 2.23 auf Seite 77 gezeigt.

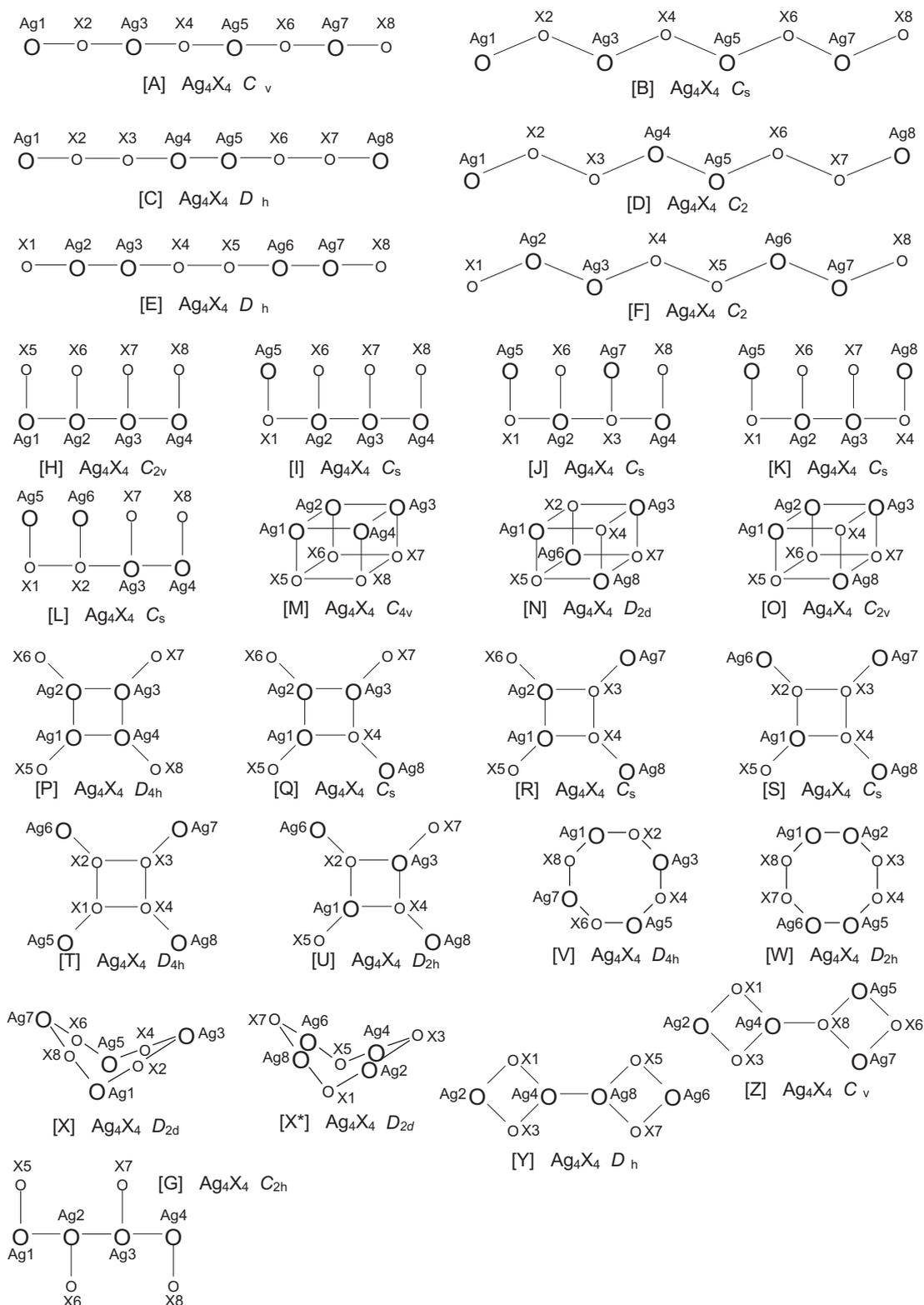
Wie aus diesen Abbildungen ersichtlich ist, sind sowohl offenkettige Strukturen mit alternierenden Ag und X Einheiten als auch offenkettige Strukturen mit X–X beziehungsweise Ag–Ag-Verknüpfungen neben analogen planaren wie nicht-planaren zyklischen Strukturen untersucht worden ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Alle Strukturtypen wurden mittels einer Frequenzanalyse daraufhin untersucht, inwieweit sie Minimumstrukturen auf der Energiehyperfläche der entsprechenden Clusterverbindung darstellen. Im



**Abbildung 2.21:** Molekülmodelle der untersuchten Silbermonohalogenid-Dimere und die Nummerierung der Atome.



**Abbildung 2.22:** Molekülmodelle der untersuchten Silbermonohalogenid-Trimere und die Nummerierung der Atome.



**Abbildung 2.23:** Molekülmodelle der untersuchten Silbermonohalogenid-Tetramere und die Nummerierung der Atome.

Folgenden sollen nun ausschließlich die Minimumstrukturen sowie Trends innerhalb der Halogenclusterfamilie als auch zwischen unterschiedlichen Clustergrößen diskutiert werden.

Das globale Minimum der Potentialenergiefläche für alle Cluster bis  $n = 3$  entspricht einer vollständig planaren, zyklisch alternierenden Struktur wie in Abbildung 2.24 auf der nächsten Seite dargestellt. Erst ab  $n = 4$  ergeben sich signifikante Unterschiede, zum einen wenn man die Fluoridcluster mit den Schwerhalogenclustern vergleicht, zum anderen mit zunehmender Clustergröße.

Die Silberfluoridcluster sind alle ( $n = 2 \dots 6$ ) planar und besitzen  $D_{nh}$  Symmetrie. Hierzu im Gegensatz repräsentieren zyklische nicht-planare Clusterstrukturen für Chlor, Brom und Iod das globale Minimum für  $n = 4 \dots 6$ . Darüber hinaus nimmt die Abweichung von der Planarität zu, je schwerer das Halogen und je größer  $n$ . (siehe Zunahme des Diederwinkels in den Tabellen A.17 auf Seite 208 bis A.19 auf Seite 209). Interessanterweise korrespondiert dieser Sachverhalt mit den bekannten Festkörperstrukturen von AgCl und AgBr die eine NaCl-Struktur einnehmen beziehungsweise von AgI, das eine ZnS-Struktur einnimmt. Auch für AgF wird im Festkörper eine NaCl-Struktur gefunden. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den vorliegenden Rechnungen. Betrachtet man allerdings die Größe der Molekülschwingung für die Abwinkelung, so fällt auf, daß für alle Halogene dieser Wert mit kleiner werdendem  $n$  abnimmt, und die nicht-planaren Strukturen für AgF Cluster eventuell erst für größere Werte von  $n$  entstehen.

Um die Abweichung von der Planarität für die Schwerhalogencluster zu quantifizieren, wurden die Energiedifferenzen zwischen den nicht-planaren Strukturen und den planaren ( $D_{nh}$ ) Strukturen berechnet. Die nicht-planaren Strukturen sind nur geringfügig gegenüber den planaren Strukturen begünstigt und die Differenzen liegen im Bereich von 0,0 und 4,8 kcal/mol und nehmen mit der Clustergröße leicht zu (siehe Tabelle 2.27 auf Seite 80).

Da für die Fluorspezies ausschließlich die planare Struktur als Minimumstruktur gefunden wurde und ein sehr flaches Potential für die Symmetrierniedrigung erwartet worden ist, wurde die Symmetrie der Clusterspezies zu einer nicht-planaren Struktur erniedrigt. Diese Deformationspotentiale (siehe Abbildung 2.25 auf Seite 80) von

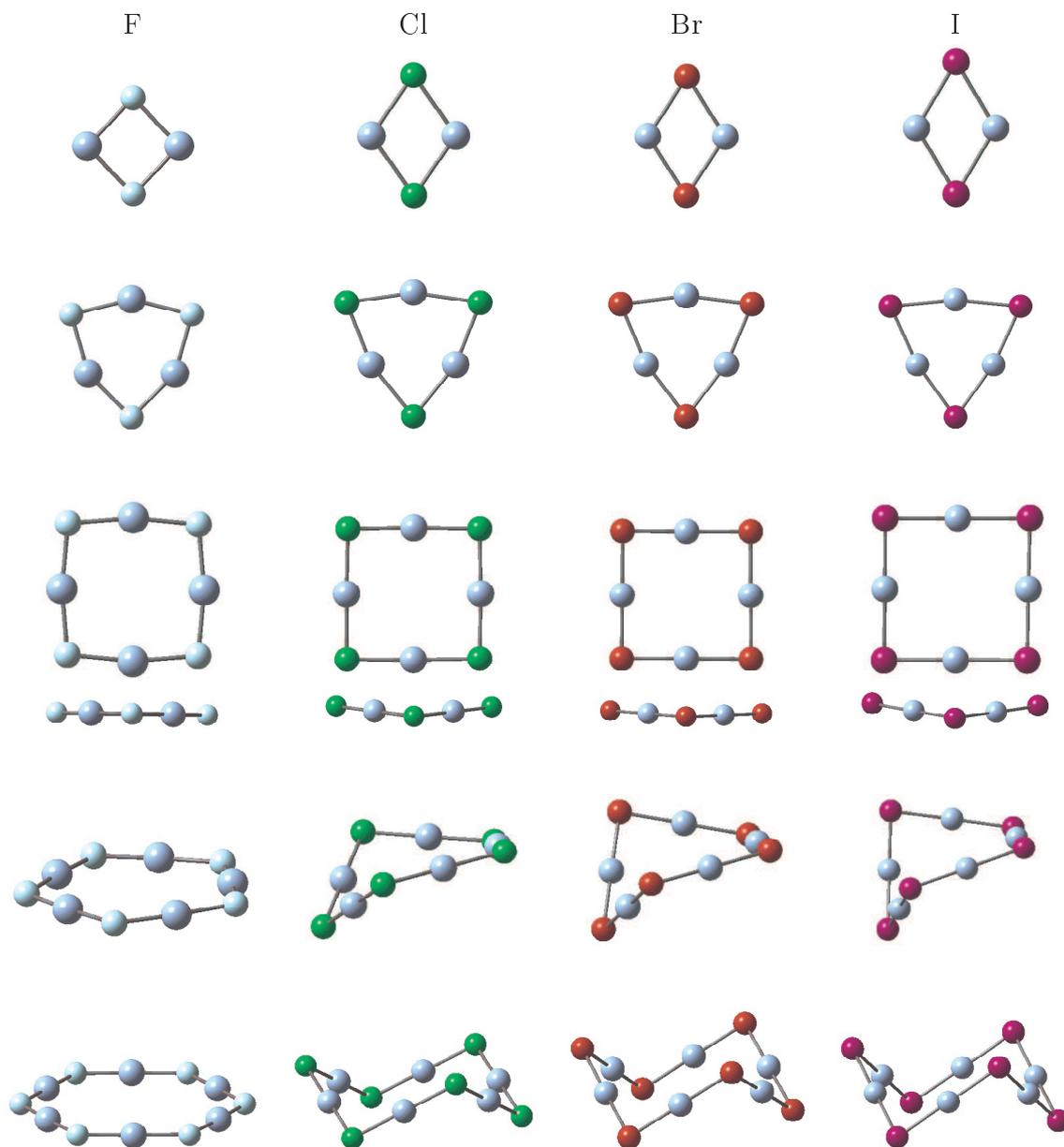
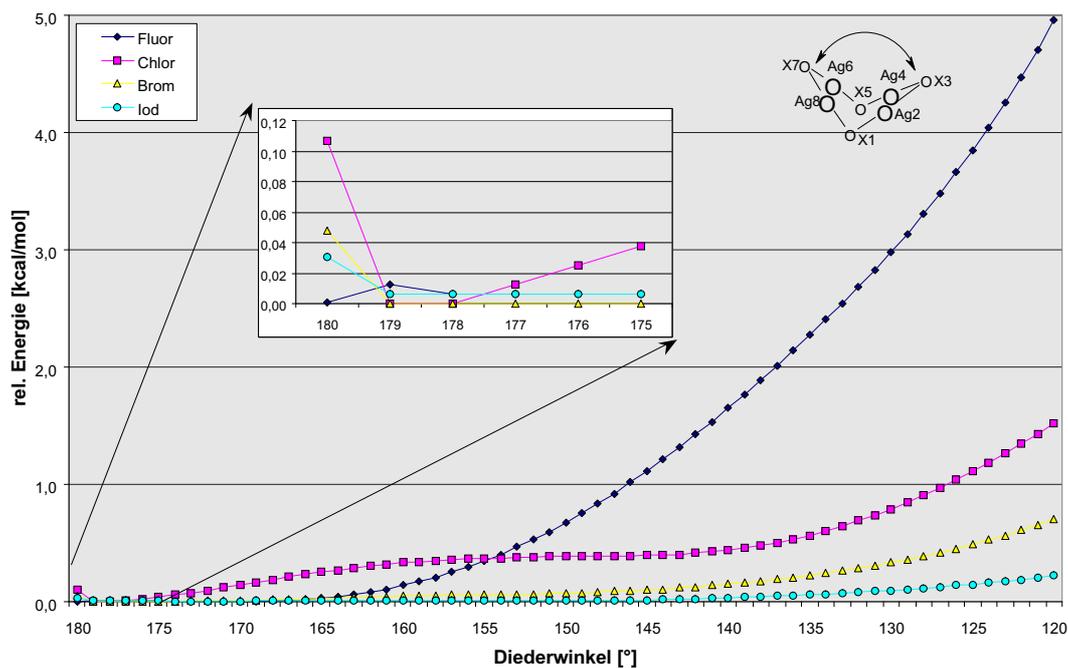


Abbildung 2.24: Minimumstrukturen der untersuchten Silbermonohalogenidcluster (B3LYP/LB).

**Tabelle 2.27:** Energiedifferenzen zwischen planaren und nicht-planaren Silberhalogenidclustern (in kcal/mol, B3LYP/SB, nicht BSSE korrigiert).

Clustergröße	Cl	Br	I
4	0,011	0,000	0,005
5	0,079	0,771	1,220
6	1,901	3,739	4,795

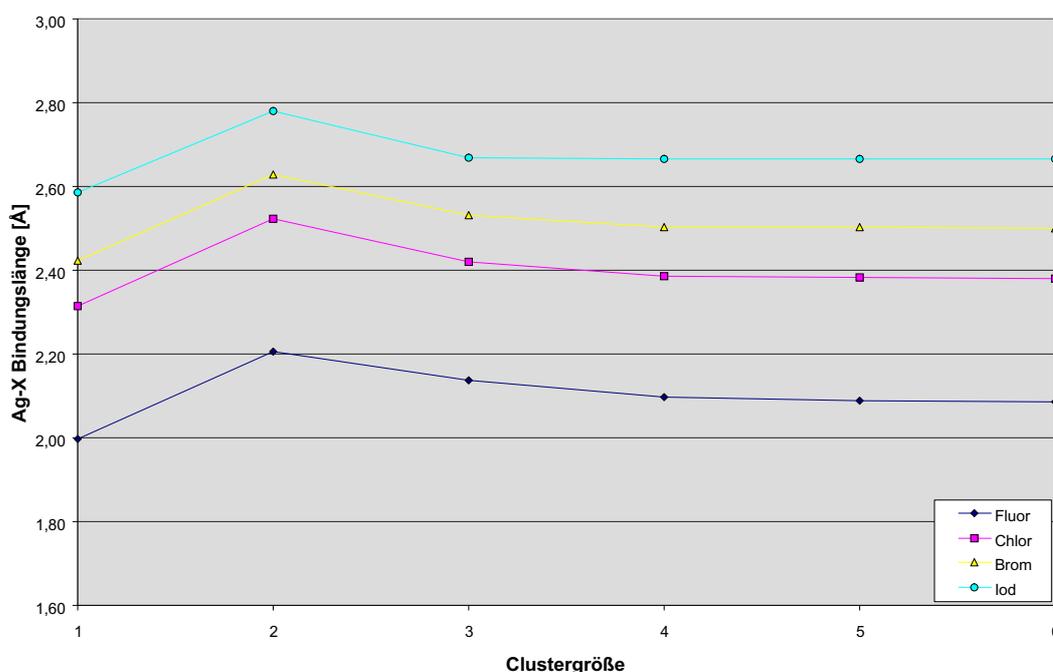
$\text{Ag}_4\text{X}_4$  verdeutlichen, daß die Energieunterschiede zwischen planaren und nicht-planaren Strukturen sehr gering sind – kleiner als 0,35 kcal/mol im Bereich von  $160^\circ$  bis  $180^\circ$  – und daß es durchaus plausibel ist, daß bereits geringe Gitterenergieeffekte vor allem bei Berücksichtigung höherer Koordinationssphären (Madelungkonstante) nicht-planare Strukturen bevorzugen.



**Abbildung 2.25:** Deformationspotentiale der  $\text{Ag}_4\text{X}_4$  Cluster (kcal/mol, nicht BSSE korrigiert, B3LYP/SB).

Die Strukturen für  $n = 4$  der schweren Halogenclusterverbindungen können als dachförmig bezeichnet werden ( $D_{2d}$  Symmetrie), für  $n = 5$  als verzernte Briefumschlagstruktur.

tur (envelop) und für  $n = 6$  als sesselförmig ( $D_{3d}$  Symmetrie). Hier ist ein allgemeiner Trend zu erkennen, daß nämlich für geradzahlige  $n$  die Minimumstruktur ausschließlich  $D_{\frac{n}{2}d}$  Symmetrie besitzt, während sie für ungeradzahlige  $n$  zu symmetrierniedrigten Strukturen führt (z.B. für  $n = 5$   $C_2$  Symmetrie).



**Abbildung 2.26:** Ag–X Bindungslängen in Abhängigkeit der Clustergröße (Abstände in Å, B3LYP/LB).

Betrachtet man die einzelnen Strukturdaten genauer, so stellt man fest, daß

1. wie in Abbildung 2.26 und Tabelle 2.28 auf der nächsten Seite verdeutlicht, die Ag–X Abstände von  $n = 1$  nach  $n = 2$  um etwa  $0,2 \text{ \AA}$  (F:  $0,216 \text{ \AA}$ , Cl:  $0,206 \text{ \AA}$ , Br:  $0,203 \text{ \AA}$ , I:  $0,190 \text{ \AA}$ ) stark zunehmen, um dann von  $n = 2$  bis  $n = 6$  um etwa  $0,1 \text{ \AA}$  (F:  $0,113 \text{ \AA}$ , Cl:  $0,131 \text{ \AA}$ , Br:  $0,123 \text{ \AA}$ , I:  $0,110 \text{ \AA}$ ) kleiner zu werden. Dies läßt sich mit der höheren Flexibilität in den größeren Ringclustern erklären, da größere Winkel innerhalb des Rings zur Verfügung stehen, beziehungsweise mit einer größeren Spannungsenergie innerhalb der kleineren Ringe (elektrostatische Abstoßung).
2. sich die Ag–Ag Abstände für  $n = 2$  vom Fluor zum Iod hin verkleinern (F:  $3,063 \text{ \AA}$ , I:  $2,826 \text{ \AA}$ ), sich allerdings ab  $n = 3$  vom Fluor zum Iod hin deutlich

**Tabelle 2.28:** Ausgesuchte Strukturdaten für  $\text{Ag}_n\text{X}_n$  (Abstände in Å, B3LYP/LB).

$\text{AgX}, C_{\infty v}$	F	Cl	Br	I
Ag–X	1,997	2,313	2,424	2,586
$\text{Ag}_2\text{X}_2, D_{2h}$	F	Cl	Br	I
Ag–X	2,206	2,522	2,629	2,779
Ag···Ag	3,063	2,871	2,839	2,826
$\text{Ag}_3\text{X}_3, D_{3h}$	F	Cl	Br	I
Ag–X	2,137	2,421	2,532	2,670
Ag···Ag	2,978	3,031	3,069	3,138
$\text{Ag}_4\text{X}_4$	F ( $D_{4h}$ )	Cl ( $D_{2d}$ )	Br ( $D_{2d}$ )	I ( $D_{2d}$ )
Ag–X	2,096	2,386	2,503	2,667
Ag···Ag	3,216	3,405	3,529	3,733
$\text{Ag}_5\text{X}_5$	F ( $D_{5h}$ )	Cl ( $C_2$ )	Br ( $C_2$ )	I ( $C_2$ )
Ag–X	2,088	2,382	2,502	2,666
Ag···Ag	3,506	3,666	3,650	3,784
$\text{Ag}_6\text{X}_6$	F ( $D_{6h}$ )	Cl ( $D_{3d}$ )	Br ( $D_{3d}$ )	I ( $D_{3d}$ )
Ag–X	2,086	2,383	2,504	2,665
Ag···Ag	3,684	3,636	3,630	3,758

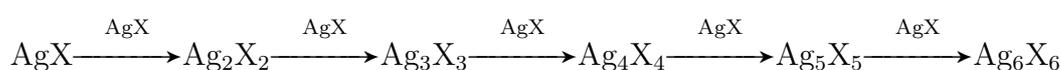
vergrößern (z.B.  $n = 4$ , F: 3,216 Å, I: 3,733 Å). Vermutlich ist diese Bindungslängensituation für den Ag–Ag Abstand stärkeren Coulomb Wechselwirkungen in kleinen gespannten Ringen geschuldet. Denkbar wären aber auch schwache Ag···Ag Wechselwirkungen – gerade im System  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{F bis I}$ ), da hier die Silber–Silber-Abstände im Bereich der Bindungslänge von gasförmigen isolierten  $\text{Ag}_2$  Molekülen liegt (F: 3,063 Å, Cl: 2,871 Å, Br: 2,839 Å, I: 2,826 Å;  $\text{Ag}_2$ : 2,588 Å). Solche schwachen  $d^{10} \dots d^{10}$  Wechselwirkungen sind natürlich zwischen zwei Zentren in relativ geringem Abstand am stärksten ausgeprägt und zwischen  $n$ -Zentren ( $n > 2$ ), bei denen die Ag–Ag Abstände natürlich größer sind, entsprechend schwächer.

- sich die X–Ag–X Winkel erwartungsgemäß vergrößern, je schwerer das Halogen und je größer das Cluster. Dies läßt sich aus einfacher elektrostatischer Sicht mit der zunehmenden Größe des Halogens erklären. Die Ag–X–Ag Winkel zeigen ebenfalls einen sehr konsistenten Trend. Sie nehmen wie erwartet von den Fluor-

zu den Iodspezies hin ab, während sie sich mit zunehmender Clustergröße aufweiten ( $\text{Ag}_2\text{F}_2$ :  $87,9^\circ$  und  $\text{Ag}_2\text{I}_2$ :  $61,1^\circ$  beziehungsweise  $\text{Ag}_6\text{F}_6$ :  $124,0^\circ$  und  $\text{Ag}_6\text{I}_6$ :  $89,7^\circ$ )

### 2.3.2 Oligomerisierungsenergie

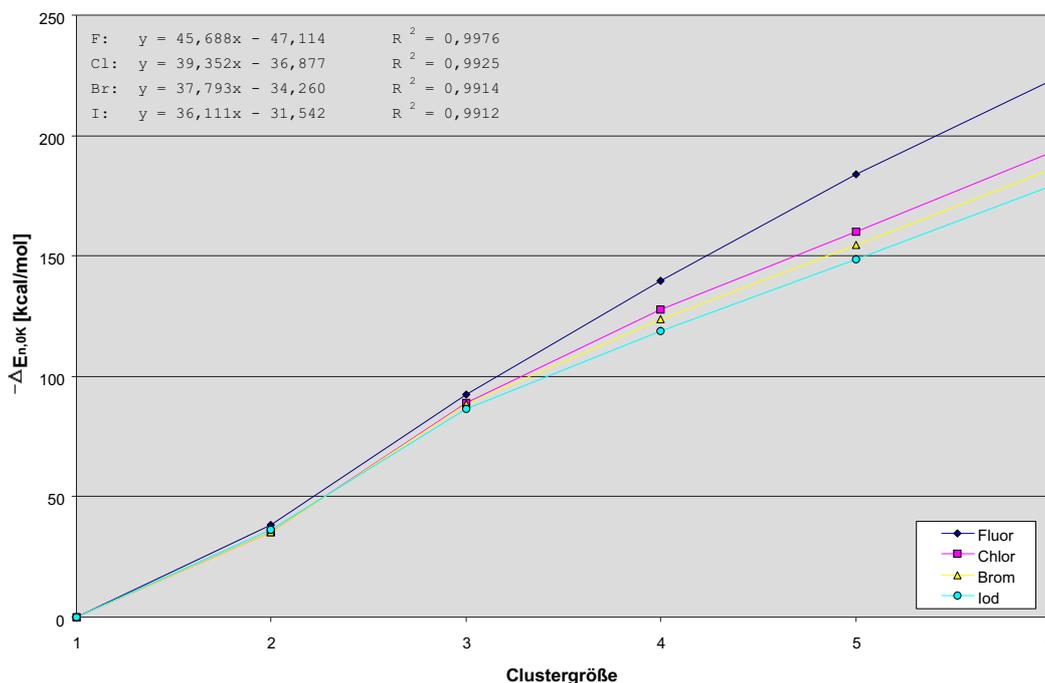
Erwartungsgemäß sind die Oligomerisierungsreaktionen ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ):



exotherme und bei Normbedingungen exergonische Reaktionen. Im Folgenden soll nun die Oligomerisierungsenergie als Funktion der Clustergröße, die Oligomerisierungsenergie geteilt durch  $n$  als Funktion der Clustergröße und die analogen BSSE korrigierten Energien diskutiert werden. Wie aus Abbildung 2.27 auf der nächsten Seite und den Tabellen 2.29 auf Seite 85 und A.20 auf Seite 209 ersichtlich ist, nimmt die Oligomerisierungsenergie als Funktion von  $n$   $|\Delta E_{n,0K}|$  linear zu.

Vergleicht man die Werte für die Fluorcluster, wenn für Fluor ein Pseudopotential angewendet wird mit denen, wenn für Fluor ein 6-31G(d) Allelektronen-Basissatz verwendet wird, so fällt auf, daß diese Werte gut übereinstimmen. Zum Vergleich folgende BSSE korrigierte Werte für  $n = 6$ :  $\Delta E_{\text{AE}} = -210$  kcal/mol,  $\Delta E_{\text{PSP}} = -220$  kcal/mol. Daher soll im Folgenden nur auf die mit Pseudopotentialen für alle Atome (B3LPY/SB) errechneten BSSE korrigierten Energien eingegangen werden:

1. die lineare Zunahme der Oligomerisierungsenergie  $|\Delta E_{n,0K}|$  (die Geradensteigung) nimmt in der Reihenfolge  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  leicht ab. Diese Abnahme beginnt allerdings erst bei einer Clustergröße ab  $n = 3$ , während – und das ist erstaunlich – für  $n = 2$  und  $n = 3$  jeweils nahezu identische Oligomerisierungsenergien gefunden werden.
2. für  $n = 6$  erhält man bereits sehr große Werte für die Oligomerisierungsenergie im Bereich von  $-180$  kcal/mol (Iod) bis  $-226$  kcal/mol (Fluor).



**Abbildung 2.27:** Oligomerisierungsenergie  $|\Delta E_{n,0K}|$  in Abhängigkeit der Clustergröße (kcal/mol, BSSE korrigiert, B3LYP/SB, ECPs für alle Atome).

Eine zweite Möglichkeit, die Oligomerisierungsenergie zu untersuchen ist die Darstellung des funktionalen Zusammenhangs  $|\Delta E_{n,0K}|/n$  als Funktion von  $n$ . Wie aus Abbildung 2.28 auf Seite 86 ersichtlich, nimmt die Oligomerisierungsenergie sukzessive von  $n = 2$  nach  $n = 6$  zu, wenngleich der Anstieg der Energie zwischen  $n = 2$  und  $n = 3$  am größten ist und zwischen  $n = 5$  und  $n = 6$  am kleinsten, was den Schluß zuläßt, daß für  $n \rightarrow \infty$  der Wert von  $|\Delta E_{n,0K}|/n$  gegen einen festen Grenzwert konvergiert. Die Extrapolation ausgehend von  $n = 6$  führt zu einem maximalen Wert,  $\Delta E_{n \rightarrow \infty}^{\text{PSP,BSSE}}$ , von  $-39$  für Fluor,  $-34$  für Chlor,  $-32$  für Brom und  $-31$  kcal/mol für Iod.

### 2.3.3 Bindung

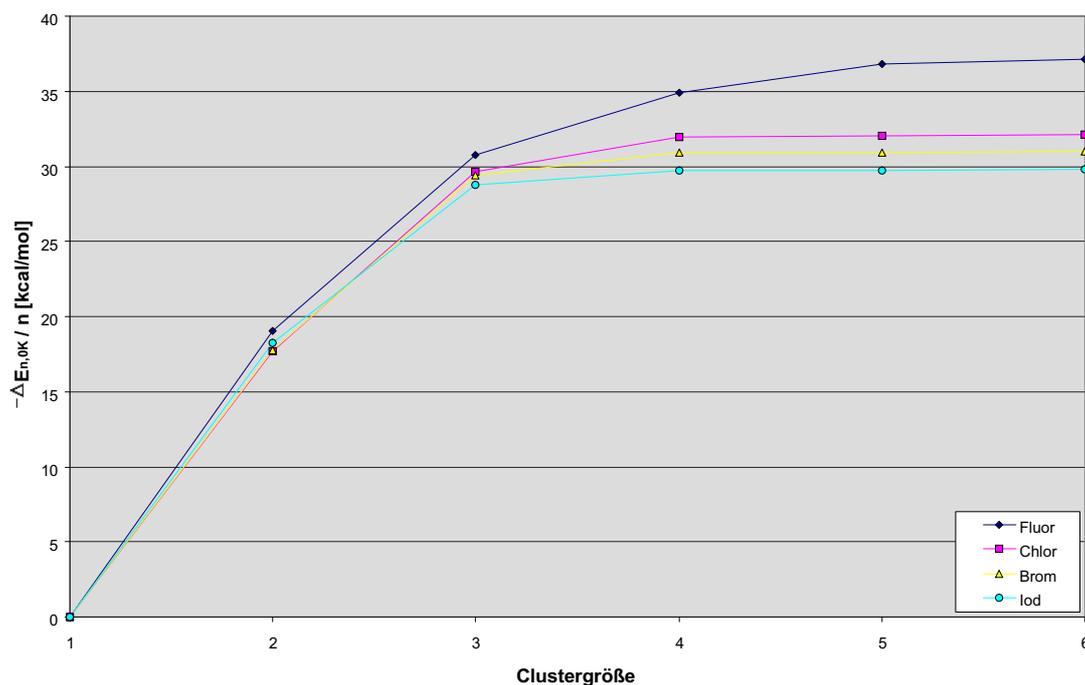
Die chemische Bindung der Silberhalogencluster wurde mit Hilfe der NBO- und MO-Analyse untersucht. Im wesentlichen korrelieren die Ergebnisse in Bezug auf die La-

**Tabelle 2.29:** Oligomerisierungsenergien für die Reaktion  $n \text{ AgX} \longrightarrow (\text{AgX})_n$  (in kcal/mol, B3LYP/LB).

$\Delta E_0$	F	Cl	Br	I
n = 2	-35,56	-35,01	-35,26	-36,04
n = 3	-89,02	-91,72	-89,73	-87,79
n = 4	-135,11	-132,11	-126,07	-121,06
n = 5	-174,66	-166,11	-157,71	-151,36
n = 6	-212,63	-	-	-
$\Delta H_{298}$	F	Cl	Br	I
n = 2	-35,01	-34,43	-34,68	-35,44
n = 3	-87,46	-90,12	-88,18	-86,25
n = 4	-132,44	-129,49	-123,59	-118,61
n = 5	-170,97	-162,53	-154,30	-148,00
n = 6	-207,97	-	-	-
$\Delta G_{298}$	F	Cl	Br	I
n = 2	-25,71	-25,16	-25,50	-26,10
n = 3	-67,16	-69,76	-68,17	-66,53
n = 4	-102,78	-100,84	-97,01	-92,64
n = 5	-133,01	-125,49	-118,76	-114,33
n = 6	-160,56	-	-	-

ungsverteilung mit den Ergebnissen, die für die AgX Spezies erhalten worden sind, das heißt, daß Silber immer positiv und die Halogene immer negativ geladen sind und die Polarisierung mit leichter werdendem Halogen zunimmt (siehe Tabelle A.21 auf Seite 210). Ähnlich wie bei der Strukturbesprechung findet man im Trend der Ladungen eine Anomalie für  $n = 2$ . Von  $n = 1$  nach  $n = 2$  nimmt die Polarisierung für alle Halogene deutlich zu ( $\Delta q_{\text{F}} = 0,086$ ;  $\Delta q_{\text{Cl}} = 0,052$ ;  $\Delta q_{\text{Br}} = 0,041$ ;  $\Delta q_{\text{I}} = 0,024$ ), während sie für  $n = 3$  und  $n = 4$  abnimmt um dann langsam bis  $n = 6$  wieder zu steigen. Es sei angemerkt, daß im Fall von symmetrisch unterschiedlichen Silberatomen beziehungsweise Halogenionen in Tabelle A.21 der Mittelwert dargestellt ist. Als allgemeiner Trend läßt sich jedoch festmachen, daß bei allen Systemen für größer werdendes  $n$  der Ionencharakter zunimmt.

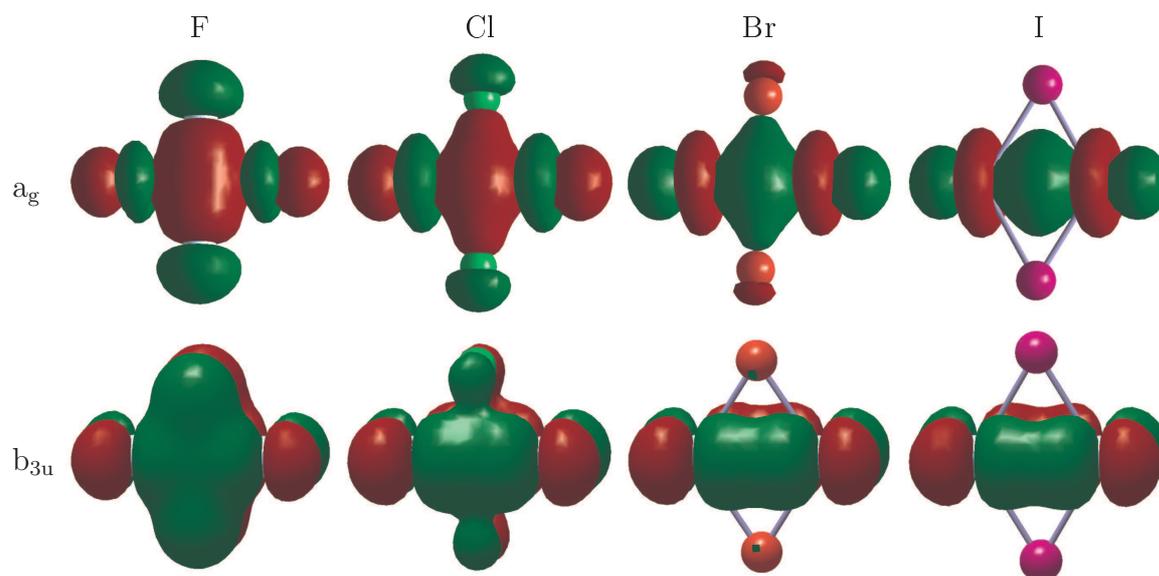
Die eingehende Untersuchung der Elektronenkonfiguration in allen Clustern zeigte, daß die 4d-Orbitale nahezu voll besetzt sind (siehe Tabelle A.23 auf Seite 212), mit geringfügigen Abweichungen ( $< 0,15$ ). Allerdings findet man eine deutliche Besetzung der 5s-Orbitale am Silber und diese Besetzung nimmt zu, je schwerer das Halogen. Dies



**Abbildung 2.28:** Oligomerisierungsenergie pro Monomer  $|\Delta E_{n,0K}|/n$  in Abhängigkeit der Clustergröße (kcal/mol, BSSE korrigiert, B3LYP/SB, ECPs für alle Atome).

könnte ein Hinweis für stärkere Kovalenz in der Silber–Iod-Bindung verglichen mit den leichteren Halogenclustern sein. Dies korreliert sehr schön mit der Zunahme der Wiberg Bindungsindizes von Fluor nach Iod (siehe Tabelle A.22 auf Seite 211). Desweiteren fällt auf, daß bei der Dimerisierung der Wiberg Bindungsindex für die Silber–Halogen-Bindung deutlich kleiner wird als im Monomer, für  $n = 3$  bis  $n = 6$  leicht ansteigt aber dennoch deutlich unter dem Ausgangswert im  $\text{AgX}$  verbleibt.

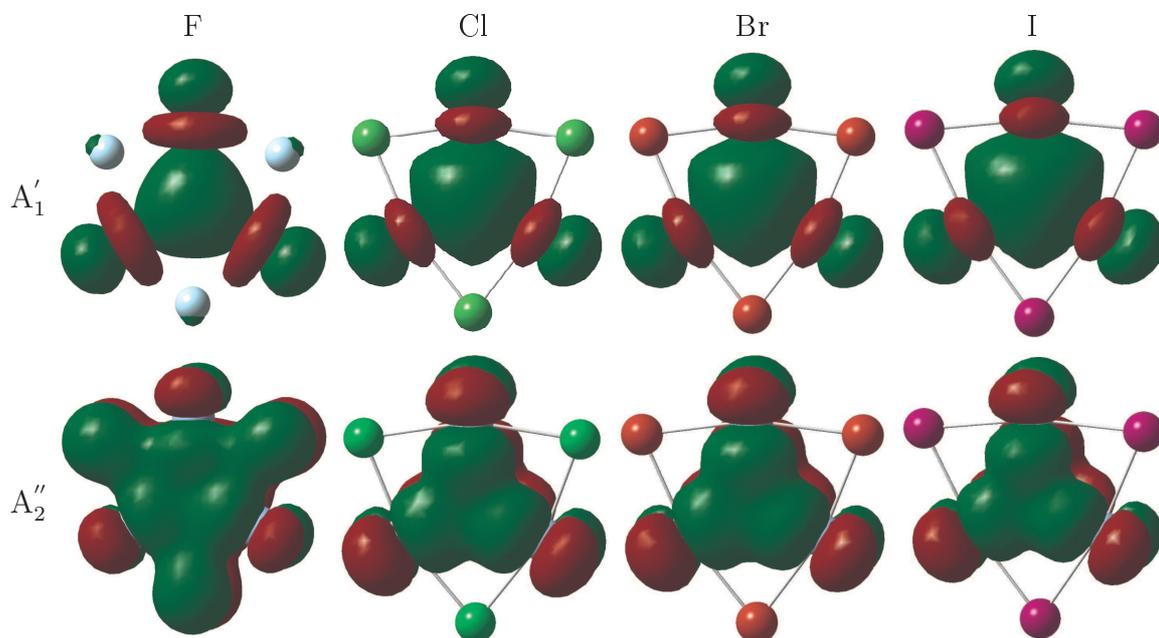
In Abbildung 2.29 auf der nächsten Seite sind zwei Molekülorbitale mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungscharakter der  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  Verbindungen gezeigt, die zu einer direkten  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkung beitragen. Die beiden Molekülorbitale ( $a_g$  und  $b_{3u}$ ) sind beim  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  Vier-Zentren-Bindungen mit relativ großen Koeffizienten am Halogen. Gleichzeitig scheinen diese Molekülorbitale beim  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{I}_2$  eher Zwei-Zentren  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkungen mit Koeffizienten am Halogen von fast null zu entsprechen. In den beiden letztgenannten Molekülen befindet sich die maximale Elektronendichte genau in der Mitte der  $\text{Ag}\text{--}\text{Ag}$  Verbindungsachse. Dies stimmt mit den gefundenen



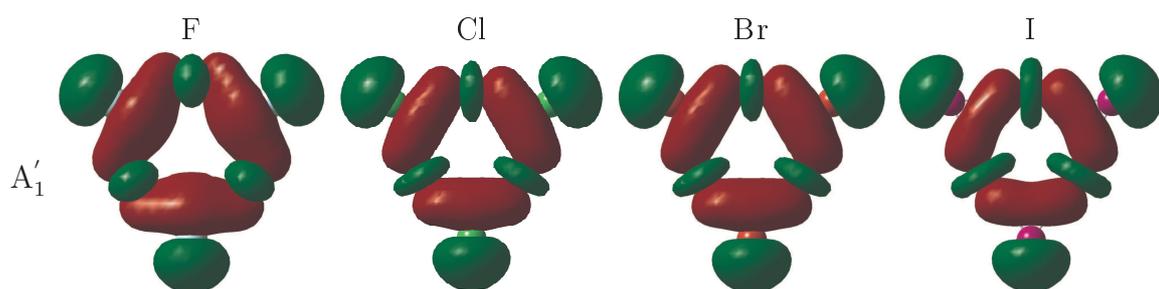
**Abbildung 2.29:** Molekülorbitale mit  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkungen in den  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  Molekülen (HF-Orbitale bei der B3LYP/SB Struktur).

Werten für den Wiberg Bindungsindex (F: 0,0033 und I: 0,0315) und der Beobachtung überein, daß die kürzesten  $\text{Ag}-\text{Ag}$  Abstände in den beiden schwereren  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  Molekülen gefunden wurden.

Abbildung 2.30 auf der nächsten Seite zeigt zwei Molekülorbitale mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungscharakter der  $\text{Ag}_3\text{X}_3$  Moleküle, die zu einer direkten  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkung beitragen. Auch diese beiden Molekülorbitale ( $A'_1$  und  $A''_2$ ) scheinen beim  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{I}_2$  eher Drei-Zentren  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkungen mit Koeffizienten am Halogen von fast null zu entsprechen. Auch bei den  $\text{Ag}_3\text{X}_3$  Systemen nimmt der Wiberg Bindungsindex in der Reihe vom Fluor mit 0,0258 zum Iod mit 0,0342 zu. In Abbildung 2.31 auf der nächsten Seite ist ein  $\sigma$ -ähnliches Molekülorbital der trimeren Silbermonohalogenide gezeigt. Ähnliche Molekülorbitale lassen sich auch für die größeren Halogenclusterverbindungen finden. Allerdings nehmen dort die  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkung (transanulare Wechselwirkungen) mit steigender Clustergröße aufgrund des zunehmend größeren  $\text{Ag}-\text{Ag}$  Abstands deutlich ab, was sich auch in den Wiberg Bindungsindizes widerspiegelt.



**Abbildung 2.30:** Molekülorbitale mit  $Ag \cdots Ag$  Wechselwirkungen in den  $Ag_3X_3$  Molekülen (HF-Orbitale bei der B3LYP/SB Struktur).



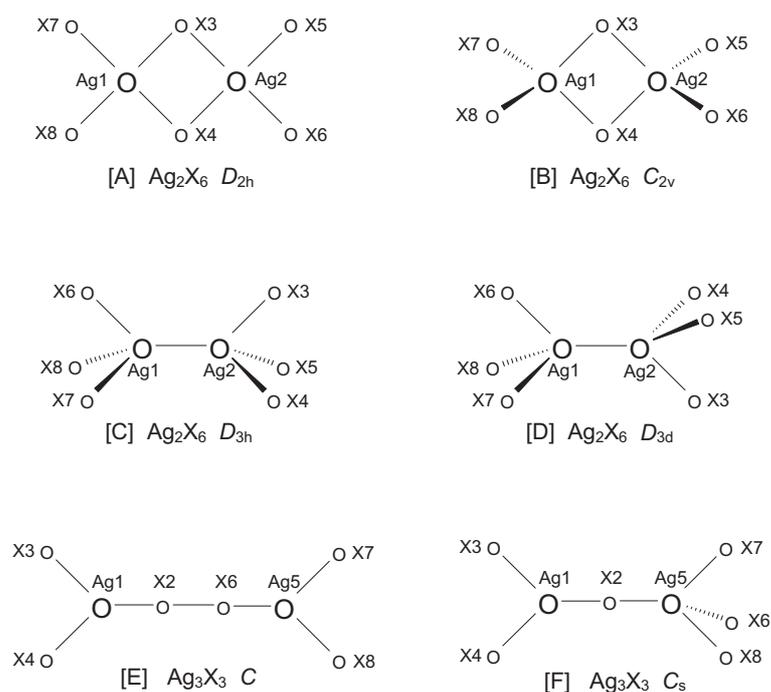
**Abbildung 2.31:**  $\sigma$ -ähnliche Molekülorbitale in den  $Ag_3X_3$  Molekülen (HF-Orbitale bei der B3LYP/SB Struktur).

## 2.4 Dimere Silbertrihalogenide

Neben den oligomeren Silber(I)-halogeniden wurden auch dimere und trimere Silber(III)-halogenide studiert. Allerdings wurden lediglich für die Dimere  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Minimumstrukturen gefunden und diese hinsichtlich Struktur, Dimerisierungsenergie und chemischer Bindung untersucht.

### 2.4.1 Struktur

Die Molekülmodelle und die Nummerierung der Atome für die untersuchten Dimere der Silbertrihalogenide sind in Abbildung 2.32 gezeigt.



**Abbildung 2.32:** Molekülmodelle der untersuchten Silbertrihalogenid-Dimere und die Nummerierung der Atome.

Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, sind planare und nicht-planare Strukturen mit und ohne direkten X–X- beziehungsweise Ag–Ag-Verknüpfungen untersucht worden.

Alle Strukturtypen wurden mittels einer Frequenzanalyse daraufhin untersucht, inwieweit sie Minimumstrukturen auf der Energiehyperfläche der entsprechenden Cluster-Verbindung darstellen. Im Folgenden sollen nun ausschließlich die Minimumstrukturen diskutiert werden. Das globale Minimum der Potentialenergiefläche für alle vier Halogene entspricht der vollständig planaren Struktur **A** mit zwei verbrückenden Halogenatomen zwischen den beiden monomeren Einheiten. Die dazugehörigen Strukturdaten sind in Tabelle 2.30 aufgeführt.

**Tabelle 2.30:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_2\text{X}_6, {}^1\text{A}_g, D_{2h}$		F	Cl	Br	I
Ag1–X7/8	B3LYP / SB	1,874	2,301	2,448	2,677
	CCSD(T) / SB	1,877	2,297	2,448	2,687
	B3LYP / LB	1,865	2,273	2,427	2,644
Ag1–X3/4	B3LYP / SB	2,034	2,430	2,563	2,768
	CCSD(T) / SB	2,030	2,420	2,552	2,765
	B3LYP / LB	2,024	2,401	2,542	2,738
Ag1···Ag2	B3LYP / SB	3,144	3,577	3,743	4,038
	CCSD(T) / SB	3,126	3,516	3,682	3,995
	B3LYP / LB	3,125	3,530	3,716	4,004
$\angle\text{X3–Ag1–X4}$	B3LYP / SB	78,7	85,2	86,2	86,3
	CCSD(T) / SB	79,4	86,8	87,7	87,5
	B3LYP / LB	78,9	85,4	86,1	86,0
$\angle\text{X7–Ag1–X8}$	B3LYP / SB	90,1	89,5	89,2	89,1
	CCSD(T) / SB	88,9	87,8	87,0	85,7
	B3LYP / LB	90,6	89,9	89,7	89,7

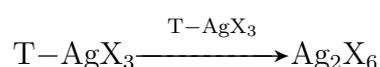
Ein Vergleich der Bindungslängen zwischen den monomeren und dimeren Silbertrihalogeniden ist nicht einfach, da in den monomeren Trihalogeniden zwei unterschiedliche Bindungslängen vorliegen und sich diese vom Trifluorid zum Triiodid verändern. Daher interessiert hier mehr der Vergleich zwischen den terminalen und den verbrückenden Ag–X Bindungen innerhalb des gleichen Moleküls. Dieser Unterschied (verbrückend – terminal) nimmt vom  $\text{Ag}_2\text{F}_6$  mit 0,16 Å zum  $\text{Ag}_2\text{I}_6$  mit 0,09 Å ab.

Im Unterschied zu den oligomeren Silber(I)-halogeniden ist der endozyklische X–Ag–X Bindungswinkel in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Systemen mit etwa 86° relativ konstant (Ausnahme: 79° im  $\text{Ag}_2\text{F}_6$ ) und entsprechend nimmt der Ag–Ag Abstand vom Fluorid zum Iodid hin zu. Diese Abstände sind auch deutlich länger als in den oligomeren Monohalogeniden. Dieses eher erwartete Verhalten ist Ergebnis einer Reihe von Einflußfaktoren, darunter

die erweiterte Rolle der d-Orbitale in der Valenzschale der Trihalogenide und deren abnehmende Stabilität bei den schwereren Halogenen.

## 2.4.2 Oligomerisierungsenergie

Erwartungsgemäß sind die Dimerisierungsreaktionen ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ):



exotherme und bei Normbedingungen exergonische Reaktionen (siehe Tabelle 2.31). Diese Werte beziehen sich allerdings auf die Dimerisierung von zwei T-AgX<sub>3</sub> Einheiten, auch wenn das T-förmige AgX<sub>3</sub> nur für Fluor ein globales Minimum auf der Potentialenergiefläche darstellt. Dennoch ist der Energiegewinn nicht wie beim Ag<sub>2</sub>X<sub>2</sub> für alle vier Halogene beinahe identisch, sondern nimmt vom Fluorid mit  $-54,61$  kcal/mol zum Iodid mit  $-32,65$  kcal/mol hin deutlich ab.

**Tabelle 2.31:** Dimerisierungsenergien für die Reaktion  $2 \text{T-AgX}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{X}_6$  (in kcal/mol, B3LYP/LB).

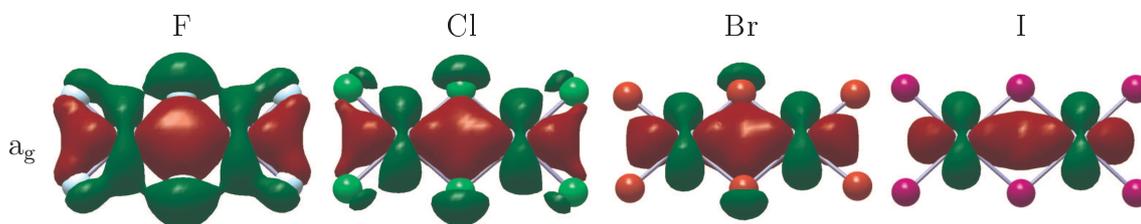
	F	Cl	Br	I
$\Delta E_0$	-54,61	-43,22	-38,23	-32,65
$\Delta H_{298}$	-53,17	-41,89	-36,98	-30,25
$\Delta G_{298}$	-40,00	-28,41	-22,93	-21,24

## 2.4.3 Bindung

Auch im Dimer der Silbertrihalogenide ist Silber immer positiv und die Halogene immer negativ geladen und die Polarisation nimmt mit leichter werdendem Halogen sehr deutlich von 0,6500 e im Ag<sub>2</sub>I<sub>6</sub> auf 1,5640 e im Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub> zu (siehe Tabelle A.21 auf Seite 210). Hierbei fällt auf, daß die Differenz in der Partialladung von Silber im Ag<sub>2</sub>X<sub>2</sub>

(formal Ag(I)) und im  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  (formal Ag(III)) von 0,66 beim Fluorid zu 0,05 im Iodid abnimmt.

Die eingehende Untersuchung der Elektronenkonfiguration (siehe Tabelle A.23 auf Seite 212) zeigte, daß, während die Population der 4d-Orbitale im  $\text{Ag}_n\text{X}_n$  beinahe konstant ist, sie im  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  von 9,12 e im  $\text{Ag}_2\text{F}_6$  auf 9,72 e im  $\text{Ag}_2\text{I}_6$  zunimmt. Auch eine deutliche Besetzung der 5s-Orbitale am Silber ist zu erkennen und diese Besetzung nimmt zu, je schwerer das Halogen. Dies könnte ein Hinweis für stärker werdende Kovalenz in der Silber–Halogen-Bindung beim Übergang vom Fluorid zum Iodid sein. Dies korreliert auch sehr schön mit der Zunahme der Wiberg Bindungsindizes von Fluor nach Iod (siehe Tabelle A.22 auf Seite 211).



**Abbildung 2.33:** Molekülorbitale mit  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkungen in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Molekülen (HF-Orbitale bei der B3LYP/SB Struktur).

Der Hauptunterschied zwischen den  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Dimeren ist, daß im  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  nur Molekülorbitale mit  $\sigma$ -Bindungscharakter zur  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Überlappung beitragen (siehe Abbildung 2.33). Allerdings deutet der Wiberg Bindungsindex (Tabelle A.22 auf Seite 211) darauf hin, daß die  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkungen in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Systemen geringer sind als in allen untersuchten  $\text{Ag}_n\text{X}_n$  Systemen, was mit Sicherheit auf die erheblich größeren  $\text{Ag}-\text{Ag}$  Abstände in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Molekülen zurückzuführen ist. Obwohl auch in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Molekülen Orbitale mit  $\pi$ -Bindungscharakter existieren, ist dort eine Überlappung beinahe nicht vorhanden.

## 2.5 Zusammenfassung und Diskussion

### Monomere

Es gibt eine große Vielfalt unter den Strukturen der Halogenide der Münzmetalle. Das Metallatom kann in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten und die Stabilität der verschiedenen Oxidationsstufen ist bei den verschiedenen Münzmetallen ziemlich unterschiedlich. Zum Beispiel ist die Oxidationsstufe +1 bei den Silberhalogeniden am stabilsten während für Kupfer die Oxidationsstufe +2 die stabilste ist. Silber als zweites Element dieser Gruppe hat vielleicht die größte Vielfalt an Halogeniden, angefangen bei den  $\text{Ag}_2\text{X}$  Subhalogeniden über die Trihalogenide und die vielen unterschiedlichen gemischten Halogenide im Festkörper.

Das am weitesten verbreitete Silberhalogenid ist das Monohalogenid, von dem alle vier Vertreter gut bekannt sind. Die anderen Wertigkeiten hingegen sind vor allem auf die Fluoride begrenzt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, ist doch gut bekannt, daß Fluor hohe Oxidationsstufen an Metallen stabilisiert. Auch relativistische Effekte spielen eine Rolle bei der Stabilisierung von hohen Oxidationsstufen. Dies ist der Grund, weshalb – obwohl für Silber die wahrscheinlich höchste erreichbare Oxidationsstufe +3 ist – beim Gold die Oxidationsstufe +5 bekannt ist und laut Neil Bartlett<sup>147</sup> sogar die elektrochemische Erzeugung von  $\text{AuF}_6$  eines Tages möglich sein sollte.

Das Silbersubfluorid  $\text{Ag}_2\text{F}$  ist eine gut bekannte Verbindung. Die vorliegenden Berechnungen haben gezeigt, daß auch die anderen Subhalogenide thermodynamisch stabile Strukturen sind. Die Situation bei den Silberdihalogeniden ist jedoch anders. Auch hier ist das Silberdifluorid eine wohl bekannte Verbindung. Die Disproportionierungsreaktion  $2 \text{AgX}_2 \longrightarrow \text{AgX} + \text{AgX}_3$  scheint für  $\text{AgF}_2$  endotherm zu sein, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß  $\text{AgF}_2$  eine bekannte Verbindung ist. Für die anderen Silberdihalogenide ist diese Reaktion exotherm. Wenn man jeweils die Minimumenergiestruktur in Betracht zieht (also  ${}^2\Sigma_g$  für  $\text{AgF}_2$  und  ${}^2\Pi_g$  für die anderen Dihalogenide, T-förmiges  $\text{AgF}_3$  und L-förmiges  $\text{AgX}_3$  für die anderen Trihalogenide) ergeben sich für die genannte Reaktion die CCSD(T)/LB Energien zu 14,9 kcal/mol beim Fluor, –14,9 kcal/mol beim Chlor, –13,5 kcal/mol beim Brom und –13,9 kcal/mol beim Iod. Die entsprechenden Werte für  $\Delta G_{298}$  auf dem Niveau von CCSD(T)/SB betragen 17,

–14, –15 beziehungsweise –13 kcal/mol. Folglich scheinen die schwereren Silberdihalogenide nicht thermodynamisch stabil genug zu sein, um sie in der Gasphase als isolierte Moleküle darzustellen, es sei, sie wären kinetisch stabil.

**Tabelle 2.32:** Reaktionsenergien der Disproportionierung  $2 \text{AgX}_2 \longrightarrow \text{AgX} + \text{AgX}_3$  jeweils mit den globalen Minima in kcal/mol.

$\Delta E_0$	F	Cl	Br	I
CCSD(T) / SB	18,54	-12,23	-13,28	-11,78
CCSD(T) / LB	14,91	-14,89	-13,52	-13,94
$\Delta H_{298}$	F	Cl	Br	I
CCSD(T) / SB	18,10	-12,52	-13,59	-12,08
CCSD(T) / LB	–	–	–	–
$\Delta G_{298}$	F	Cl	Br	I
CCSD(T) / SB	17,09	-14,06	-15,09	-13,41
CCSD(T) / LB	–	–	–	–

Die zweite Ionisierungsenergie von Silber ist größer als die von Gold. Dies zeigt, daß die 4d-Elektronen des Silbers viel stärker gebunden sind als die durch relativistische Effekte stärker destabilisierten 5d-Elektronen des Goldes. Wie Hoffmann<sup>82</sup> es ausdrückt: "Ag(II), Ag(III) and F are all about equally hungry for electrons". Dies ist auch ein Grund, weshalb  $\text{AgF}_2$  ein so starkes Oxidationsmittel ist. Allerdings ist die hohe Oxidationsstufe des Silbers nur durch das elektronegative Fluoratom stabilisiert, wohingegen die größeren Halogene keine genügend starke Bindung bereitstellen können.

Schließlich noch die Silbertrihalogenide. Es wurden zwei Arten von Zerfallsreaktionen für  $\text{AgX}_3$  untersucht:  $\text{AgX}_3 \longrightarrow \text{AgX}_2 + \frac{1}{2} \text{X}_2$  und  $\text{AgX}_3 \longrightarrow \text{AgX} + \text{X}_2$ . Beide Reaktionen sind für das T-Isomer von  $\text{AgF}_3$  auf allen theoretischen Niveaus endotherm ( $\Delta E_0$  beträgt bei CCSD(T)/LB 14 beziehungsweise 43 und  $\Delta G_{298}$  bei CCSD(T)/SB 6 beziehungsweise 30 kcal/mol). Folglich kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse postuliert werden, daß das T- $\text{AgF}_3$  Molekül in der Gasphase intrinsisch stabil ist. Die früheren Kommentare von Bartlett und Mitarbeitern über dieses Molekül<sup>83</sup>, es sei thermodynamisch instabil, bezogen sich auf die praktische Situation, in der bereits die Anwesenheit einer winzigen Menge Fluor oder die Reaktion mit der Umgebung (sogar die Wand eines Quarzgefäßes oder die Reaktion des  $\text{AgF}_3$  mit Spuren von

Wasser) den Zerfall katalysieren können. Auch der Zerfall der anderen Silbertrihalogenide  $\text{AgX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurde untersucht. Für das T-förmige Isomer erfolgt der Zerfall spontan. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß das T-Isomer nur beim  $\text{AgF}_3$  ein globales Minimum darstellt. Beim L-Isomer, das das globale Minimum für  $\text{AgCl}_3$ ,  $\text{AgBr}_3$  und  $\text{AgI}_3$  darstellt, ist die Situation genau anders herum. Der Zerfall des L- $\text{AgF}_3$  (ein hochenergetisches lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche) ist spontan. Der Zerfall der anderen drei Silbertrihalogenide ist hingegen endotherm und zwar vom Trichlorid ( $\Delta H_{298} = 9$ ,  $\Delta G_{298} = 2$  kcal/mol) zum Triiodid ( $\Delta H_{298} = 14$ ,  $\Delta G_{298} = 7$  kcal/mol) hin zunehmend, was eine zunehmende Stabilität des L-förmigen Isomers vom  $\text{AgF}_3$  zum  $\text{AgI}_3$  andeutet. Die thermodynamische Stabilität dieser Gasphasenmoleküle bedeutet jedoch nicht unbedingt, daß diese Verbindungen auch tatsächlich hergestellt werden können. Es würde sehr viel von Reaktionskinetiken und Gitterenergien abhängen, die die Adduktbildung begünstigen oder erschweren. Natürlich darf man nicht vergessen, daß in den L-förmigen Isomeren das Metall nicht in seiner formalen Oxidationsstufe +3 vorliegt, sondern diese Moleküle eigentlich lockere Komplexe von  $\text{AgX}$  und  $\text{X}_2$  Molekülen sind.

### Oligomere Silbermonohalogenidcluster

Um den Konformationsraum der  $(\text{AgX})_n$  Cluster ( $n = 2 \dots 6$ ) vollständig zu untersuchen, wurden sowohl offenkettige Strukturen mit alternierenden Ag und X Einheiten als auch offenkettige Strukturen mit X–X- beziehungsweise Ag–Ag-Verknüpfungen neben analogen planaren wie nicht-planaren zyklischen Strukturen untersucht ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Das globale Minimum der Potentialenergiefläche für alle Fluorcluster und alle Schwerhalogencluster bis  $n = 3$  ist eine vollständig planare, zyklisch alternierende Struktur mit  $D_{nh}$  Symmetrie. Für die Schwerhalogencluster ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) ab  $n = 4$  repräsentieren zyklische nicht-planare Clusterstrukturen das globale Minimum mit  $D_{2d}$  Symmetrie für  $n = 4$ , mit  $C_2$  Symmetrie für  $n = 5$  und mit  $D_{3d}$  Symmetrie für  $n = 6$ . Die Abweichung von der Planarität nimmt zu, je schwerer das Halogen und je umfangreicher die Clustergröße  $n$  ist, allerdings sind die nicht-planaren Strukturen nur geringfügig gegenüber den planaren Strukturen begünstigt und die Differenzen liegen im Bereich von weniger als 5 kcal/mol und nehmen mit der Clustergröße leicht zu.

Die dazugehörigen Deformationspotentiale verdeutlichen, daß die Energieunterschiede über einen weiten Bereich des Diederwinkels sehr gering sind.

Die Ag–X Abstände nehmen von  $n = 1$  nach  $n = 2$  um etwa  $0,2 \text{ \AA}$  stark zu, um dann von  $n = 2$  bis  $n = 6$  wieder um etwa  $0,1 \text{ \AA}$  kleiner zu werden. Dies wird durch die höhere Flexibilität in den größeren Ringclustern bewirkt, da dort größere Winkel innerhalb des Rings zur Verfügung stehen. Die Ag–Ag Abstände verkleinern sich für  $n = 2$  vom Fluor zum Iod hin, vergrößern sich allerdings ab  $n = 3$  vom Fluor zum Iod hin jeweils deutlich. Dies könnte zum einen auf stärkere Coulomb Wechselwirkungen in den kleinen gespannten Ringen und zum anderen aber auch auf schwache Ag···Ag Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Die X–Ag–X Winkel vergrößern sich – aus elektrostatischer Sicht erwarteterweise – je schwerer das Halogen und je größer das Cluster. Die Ag–X–Ag Winkel nehmen, ebenfalls wie erwartet, von den Fluor- zu den Iodspezies hin ab, während sie sich mit zunehmender Clustergröße aufweiten.

Erwartungsgemäß sind die Oligomerisierungsreaktionen der Monohalogenide exotherme und bei Normbedingungen exergonische Reaktionen. Die Oligomerisierungsenergie nimmt mit steigendem  $n$  fast linear zu, wobei für Fluor die größte und für Iod die geringste Geradensteigung gefunden wurde. Die Oligomerisierungsenergie pro zugefügtem Monomer nimmt sukzessive von  $n = 2$  nach  $n = 6$  zu, wenngleich die Zunahme immer kleiner wird und sich der Energiebetrag schließlich für  $n \rightarrow \infty$  einem festen Grenzwert nähert.

Die chemische Bindung der Silberhalogencluster ist stark polar und die Ergebnisse für die Ladungsverteilung korrelieren im wesentlichen mit den Ergebnissen, die für die AgX Spezies gefunden wurden. Das Silber ist immer positiv und die Halogene immer negativ geladen und die Polarisierung nimmt mit leichter werdendem Halogen zu. Es läßt sich zudem festmachen, daß bei allen Systemen für größer werdendes  $n$  der Ionencharakter zunimmt. Die Ergebnisse der MO-Analyse unterstützen diesen Befund. Die Untersuchung der Elektronenkonfiguration in allen Clustern zeigte, daß eine deutliche Besetzung der  $5s$ -Orbitale am Silber besteht und diese Besetzung zunimmt, je schwerer das Halogen. Dies ist, neben der Zunahme der Wiberg Bindungsindizes, ein weiterer Hinweis für eine stärker werdende Kovalenz in der Silber–Halogen-Bindung beim Übergang vom Fluorid zum Iodid.

### Dimere Silbertrihalogenide

Neben den oligomeren Silber(I)-halogeniden wurden auch dimere Silber(III)-halogenide studiert. Auch hier wurden planare und nicht-planare Strukturen mit und ohne direkten X–X- beziehungsweise Ag–Ag-Verknüpfungen untersucht. Das globale Minimum der Potentialenergiefläche für alle vier Halogene entspricht einer vollständig planaren Struktur mit zwei verbrückenden Halogenatomen zwischen den beiden monomeren Einheiten.

Bei diesen Systemen nimmt die Differenz zwischen den terminalen und den verbrückenden Ag–X Bindungen vom  $\text{Ag}_2\text{F}_6$  mit 0,16 Å zum  $\text{Ag}_2\text{I}_6$  mit 0,09 Å ab. Im Unterschied zu den oligomeren Silbermonohalogeniden ist der endozyklische X–Ag–X Bindungswinkel in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Systemen mit Ausnahme von Fluor mit etwa 86° relativ konstant und entsprechend nimmt der Ag–Ag Abstand vom Fluorid zum Iodid zu. Die Ag–Ag Abstände sind deutlich länger als in den oligomeren Monohalogeniden.

Wiederum erwartungsgemäß, sind die Dimerisierungsreaktionen der T- $\text{AgX}_3$  exotherme und bei Normbedingungen exergonische Reaktionen und der Energiegewinn ist nicht wie beim  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  für alle Halogene fast identisch, sondern nimmt vom Fluor mit etwa –55 kcal/mol zum Iod mit etwa –33 kcal/mol deutlich ab.

Auch im Dimer der Silbertrihalogenide ist Silber immer positiv, die Halogene immer negativ geladen und die Polarisierung nimmt mit leichter werdendem Halogen sehr deutlich zu. Dabei fällt auf, daß die Differenz in der Partiaalladung von Silber im  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  (formal Ag(I)) und im  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  (formal Ag(III)) vom Fluorid zum Iodid abnimmt. Auch hier erkennt man eine deutliche Besetzung der 5s-Orbitale am Silber und diese Besetzung nimmt zu, je schwerer das Halogen. Dies ist wieder ein Hinweis für stärker werdende Kovalenz in der Silber–Halogen-Bindung beim Übergang vom Fluorid zum Iodid und korreliert wieder mit der Zunahme der Wiberg Bindungsindizes von Fluor nach Iod.

Der Hauptunterschied in den Molekülorbitalen zwischen den  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Dimeren ist, daß im  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  nur Molekülorbitale mit  $\sigma$ -Bindungscharakter zur  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Überlappung beitragen, wengleich die  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  Wechselwirkungen in den  $\text{Ag}_2\text{X}_6$  Sy-

stemmen auf Grund der erheblich größeren Ag–Ag Abstände geringer sind als in allen untersuchten  $\text{Ag}_n\text{X}_n$  Systemen.

Sowohl die Ergebnisse für die dimeren Silbermonohalogenide als auch die Ergebnisse für die dimeren Silbertrihalogenide stimmen gut mit den Beobachtungen bei den analogen Goldverbindungen überein.<sup>81</sup> Viele der bei den Goldverbindungen gefundenen Trends werden im Wesentlichen auch bei den Silberverbindungen gefunden, wenngleich die Auswirkungen der relativistischen Effekte bei den Silberverbindungen erwartungsgemäß geringer ausfallen, als bei den analogen Goldverbindungen.

# Kapitel 3

## Phosphazene

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.

---

*(Justus von Liebig)*

### 3.1 Einleitung

#### 3.1.1 Der biologische Informationsspeicher

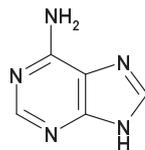
Es gibt viele Ethikschulen, die sich über die beste Definition von Leben auseinandersetzen, eine Diskussion, die letztendlich darauf reduziert werden kann zu entscheiden, was die einfachste aller Lebensformen ist. Von egoistischen Transposons – sogenannten jumping genes – bis hin zu Bakterien ist der Raum für eine Definition weit geöffnet, die die fundamentalen Aspekte dessen beinhaltet, was wir als lebend wahrnehmen. Aber ganz egal, welche Definition letztendlich das Leben am besten beschreibt, es bleibt die Tatsache, daß die Desoxyribonukleinsäure und die Ribonukleinsäure die universellen Systeme der Informationsspeicherung in allen heute bekannten lebenden Organismen und Zellen darstellen.

Bereits Mitte des vorletzten Jahrhunderts erkannte der Augustinerpater Gregor Mendel (1822–1884) bei mehr als 10.000 Kreuzungsversuchen mit Erbsen-Pflanzen der Gattung *Pisum sativum*, daß Charaktermerkmale einzelner Individuen nach festgelegten

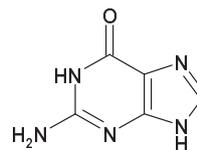
Regeln vererbt werden und stellte basierend auf seinen Untersuchungen die nach ihm benannte Vererbungslehre auf.<sup>148</sup> Seine Arbeit ist von so monumentaler Bedeutung, daß sie heute als die Grundlage der Genetik gilt. Im Jahr 1868 isolierte der Biochemiker Johann Friedrich Miescher (1844–1895) eine neue organische Substanz aus den Zellkernen von Leukozyten, die er Nukleinsäure nannte.<sup>149</sup>

Anfang des 20. Jahrhunderts beschrieb der Chemiker Phoebus A. T. Levene (1869–1940) nach langjähriger Forschung deren Aufbau aus fünf verschiedenen Nukleotid-Untereinheiten, die jeweils aus einer Phosphatgruppe, einer Pentose sowie einer der fünf Nukleinbasen Adenin (A), Guanin (G), Cytosin (C), Thymin (T) und Uracil (U) aufgebaut sind. Schließlich konnte er zwei Klassen dieser Nukleinsäure anhand der enthaltenen Pentose unterscheiden: die Ribonukleinsäure (RNS) mit einer Ribose und die Desoxyribonukleinsäure (DNS) mit einer Desoxyribose.<sup>150,151</sup> Später erkannte er, daß die Nukleotide über Phosphodiesterbindungen linear miteinander 5' zu 3' verknüpft sind.<sup>152</sup> 1938 bestätigten der Chemiker Rudolf Signer (1903–1990) zusammen mit Torbjörn Caspersson (1910–1997) und Einar Hammarsten (1889–1958) den makromolekularen Charakter der Nukleinsäuren als Polynukleotide und beschrieben deren durch Strömungsdoppelbrechung bestimmte Struktur als längliche dünne Stäbchen, in denen die flachen Ringe der Nukleinbasen senkrecht zur Längsachse des Kettenmoleküls stehen müssten.<sup>153</sup>

#### Purinbasen

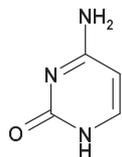


Adenin [A]

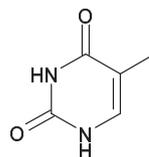


Guanin [G]

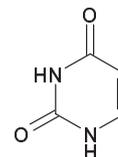
#### Pyrimidinbasen



Cytosin [C]



Thymin [T]



Uracil [U]

**Abbildung 3.1:** Die fünf Nukleinbasen.

Bereits 1928 stellte der Mediziner und Bakteriologe Frederick Griffith (1877–1941) die Ergebnisse seiner Experimente vor, mit denen er indirekt das transformierende Prinzip nachwies. Er arbeitete mit zwei Stämmen des Bakteriums *Streptococcus pneumoniae*, das bei Mäusen Lungenentzündung hervorruft. Zum einen mit dem krankheitserregenden S-Stamm, der Schleimkapseln bilden kann, und zum anderen mit dem selbst lebend nicht krankheitserregenden R-Stamm, der die Fähigkeit zur Kapselbildung verloren hat. Eine Injektion mit dem lebenden R- oder einem hitzebehandelten S-Stamm überlebten die Mäuse. Allerdings starben sie bei Injektion eines Gemisches aus lebendem R- und hitzebehandeltem S-Stamm. Da im Blut dieser Mäuse lebende Zellen mit Schleimkapseln gefunden wurden, kann dieses Experiment als Nachweis für eine erfolgte Transformation gesehen werden. Die Fähigkeit zur Schleimkapselbildung konnte also von toten S-Zellen auf lebende R-Zellen übertragen werden. Gleichzeitig hatte Griffith damit bewiesen, daß das genetische Material durch die mehrstündige Hitzebehandlung bei 60 °C nicht zerstört wurde.<sup>154</sup>

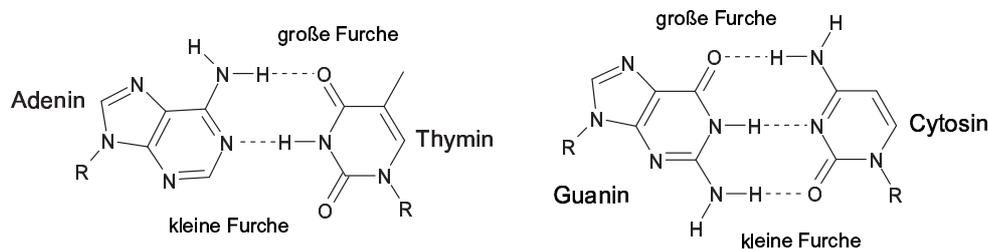
Der endgültige Beweis für die Identität des transformierenden Prinzips mit der Desoxyribonukleinsäure wurde 1946 von dem Mediziner Oswald T. Avery (1877–1955) zusammen mit Collin M. MacLeod (1909–1972) und Maclyn McCarty (1911–2005) veröffentlicht. Sie bewältigten durch Isolierung des transformierenden Prinzips aus hitzebehandelten Zellen des S-Stamms die Übertragung des Experiments von Griffith in ein In-vitro-System, das ihnen erlaubte, enzymatische, chemische und physikalische Charakterisierungstechniken anzuwenden und so die in Frage kommende Stoffklasse schrittweise einzuengen. So blieb die Transformationsfähigkeit nach Behandlung mit Proteasen, Lipasen, Polysaccharidasen und Ribonucleasen vollständig erhalten. Nach Behandlung mit Desoxyribonucleasen war hingegen keine Transformationsfähigkeit mehr feststellbar.<sup>155,156,157</sup>

Zur gleichen Zeit entwickelte der Biochemiker Erwin Chargaff (1905–2002) mit seiner Arbeitsgruppe eine quantitative Totalanalyse von DNS und RNS im Mikromaßstab mit Hilfe von Papierchromatographie und UV-Spektrophotometrie. Dabei erkannte er, daß die Basenzusammensetzung der DNS speziesabhängig, in unterschiedlichen Geweben jeweils gleich und innerhalb einer Spezies unabhängig von Alter, Ernährungszustand und Lebensraum ist. Darüber hinaus entdeckte er, daß die Gesamtmenge der Pyrimidin-Nukleotide immer gleich der Gesamtmenge der Purin-Nukleotide ist und daß Adenin und Thymin beziehungsweise Guanin und Cytosin immer in gleicher Menge

vorliegen. Diese Erkenntnisse werden heute als die Chargaffschen Regeln zusammengefaßt.<sup>158,159,160,161,162,163</sup>

Die Isolierung hochreiner Desoxyribonukleinsäure gelang 1950 erstmals Rudolf Signer und Hans Schwander (1923–) aus Thymuszellen.<sup>164,165</sup> Einige Gramm dieser hochreinen Substanz übergab Signer an Maurice Wilkins (1916–2004) und Rosalind Franklin (1920–1958).<sup>166</sup> Ihr gelang es diese Probe zu kristallisieren und 1953 deren Struktur mit Hilfe der Röntgenbeugungsspektroskopie fast vollständig aufzuklären. Danach besteht die DNS aus zwei zueinander antiparallel verlaufenden Polynukleotid-Strängen, die um eine gemeinsame Achse schraubenförmig gewunden sind, wodurch eine Doppelhelix entsteht, bei der das kovalente Zucker-Phosphat-Rückgrat nach außen, die Basen hingegen nach innen orientiert sind und die planaren Nukleinbasen einen rechten Winkel mit der helikalen Achse bilden (Strickleiter). Der Helixdurchmesser ist 20 Å, die Ganghöhe der Schraube beträgt 34 Å und bietet 10 Basenpaaren Platz, die jeweils um 36° gegeneinander verdreht sind.<sup>167,168,169</sup>

Den letzten Puzzelstein lieferten im selben Jahr James Watson (Jhr. 1928) und Francis Crick (1916–2004), die schließlich die vollständig aufgeklärte Struktur der Desoxyribonukleinsäure veröffentlichten.<sup>170</sup> Die Sprossen der Strickleiter bestehen demnach aus je zwei Nukleinbasen, einem so genannten Basenpaar, wobei Adenin immer nur mit Thymin über zwei und Cytosin immer nur mit Guanin über drei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft ist. Diese Komplementarität ist eine wichtige Voraussetzung für den bekannten semi-konservativen Kopiermechanismus mit Hilfe der DNS-Polymerasen.



**Abbildung 3.2:** Die beiden möglichen Basenpaare.

Die gespeicherten Informationen sind in der definierten Abfolge der Basenpaare hinterlegt und werden während der Protein-Biosynthese mit Hilfe des genetischen Codes

in eine Sequenz von Aminosäuren übersetzt, die zu einer Polypeptidkette verknüpft werden. Hierbei ist der genetische Code die Zuordnung einer Dreiergruppe aufeinanderfolgender Nukleotide – Triplett oder auch Codon genannt – zu einer Aminosäure. Alle Lebewesen benutzen in Grundzügen denselben genetischen Code. Insgesamt existieren  $4^3 = 64$  mögliche Codons, davon werden drei als Stopp-Sequenz benutzt, die restlichen 61 codieren insgesamt 20 proteinogene und 2 durch Rekodierung während der Translation einbaubare Aminosäuren. Für viele Aminosäuren gibt es daher mehrere verschiedene Codierungen.<sup>171,172,173</sup>

Früher glaubte man, der genetische Code sei zufällig entstanden. Noch 1968 bezeichnete Francis Crick ihn als "eingefrorenen Zufall". Untersuchungen aus dem Jahr 2004 deuten jedoch darauf hin, dass er das Resultat einer strengen Optimierung hinsichtlich der Fehlertoleranz darstellt. Fehler sind für die räumliche Struktur eines Proteins besonders gravierend, wenn sich die Hydrophobie einer falsch eingebauten Aminosäure deutlich vom Original unterscheidet. Im Rahmen einer statistischen Analyse erwiesen sich in dieser Hinsicht unter einer Million Zufallscodes nur einhundert besser als der Tatsächliche. Berücksichtigt man bei der Berechnung der Fehlertoleranz zusätzliche Faktoren, die typischen Mustern von Mutationen und Lesefehlern entsprechen, so reduziert sich diese Zahl sogar auf nur einen unter einer Million.<sup>174</sup>

### 3.1.2 Ein anorganischer Informationsspeicher

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Beantwortung der eher akademischen Frage, ob es möglich wäre, einen anorganischen, d. h. kohlenstofffreien Informationsträger ähnlich der doppelstängigen DNS-Helix aufzubauen. Um diese Frage beantworten zu können, mussten die kohlenstoffhaltigen Komponenten der DNS-Helix – der Zucker 2-Desoxy-D-ribose und die diversen Kernbasen – sukzessive ersetzt werden. Diese komplexe Aufgabe wurde in vier Schritten angegangen:

- (i) Ersatz der 2-Desoxy-D-ribose durch Hexachlorocyclotriphosphazen sowie Untersuchung der Thermodynamik und Substitutionsmuster der isolierten  $(\text{NPCl}_2)_3$  Spezies durch unterschiedliche Säuren (Wasser, Ammoniak, Phosphor- und Schwefelsäure)

- (ii) Einführung unterschiedlicher Linkerspezies wie Schwefeldiimid, Mono- und Diphosphat, Mono- und Disulfat, um eine Phosphazenkette aufzubauen.
- (iii) Suche und Untersuchung verschiedener anorganischer Donor-Akzeptor-Spezies als DNS-Basen-Analoga
- (iv) Zusammenführung aller anorganischen Komponenten zu einem anorganischen DNS-Analogen.

Es konnte gezeigt werden, daß es nach Ersatz der 2-Desoxy-D-ribose durch Hexachlorocyclotriphosphazen möglich ist, sinnvolle und stabile doppelsträngige Ketten und Helices zu generieren.

Um die Phosphazenketten näher untersuchen zu können (z. B. die Verknüpfung von zwei Ketten zu einer Helix) und dabei die Komplexität des Supermoleküls zu verringern, wurden Hydrazinbrücken anstelle der in der DNS gefundenen Basenpaaren eingeführt, um zwei Phosphazenketten miteinander zu verbinden. Später in dieser Arbeit (Schritt iii und iv) wurde diese Hilfskonstruktion wieder entfernt und durch unterschiedliche Gruppen von anorganischen Informationsträgermolekülen ersetzt.

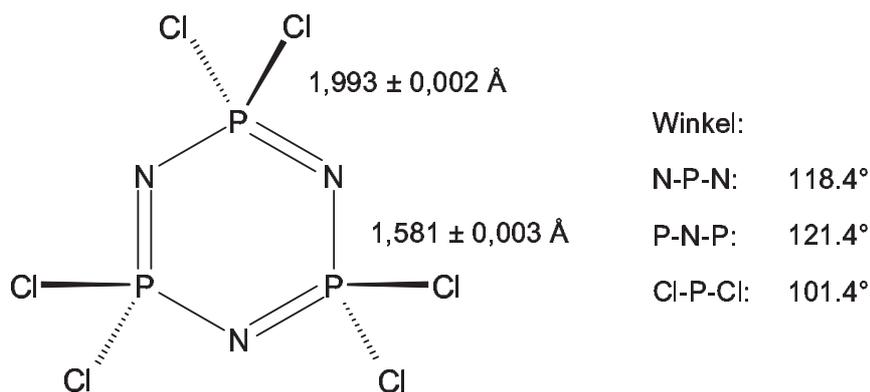
### 3.1.3 Hexachlorocyclotriphosphazen

Bereits im Jahre 1834 untersuchte Rose die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Ammoniak. Seit damals besteht ein beträchtliches Interesse an der Chemie und der Bindungssituation von Phosphazenen und deren Derivate.<sup>175</sup> In einem redaktionellen Kommentar zu Roses Arbeit beschreibt Justus von Liebig ein unbekanntes Nebenprodukt, daß er und Friedrich Wöhler isoliert hätten.<sup>176</sup> Später waren Gerhardt<sup>177,178</sup>, Laurent<sup>179</sup>, Gladstone und Holmes<sup>180,181,182</sup> und Wichelhaus<sup>183</sup> in der Lage, das Molekulargewicht sowie die chemische Zusammensetzung  $N_3P_3Cl_6$  dieses Nebenprodukts zu bestimmen. Stokes<sup>184,185,186,187,188</sup> identifizierte dessen cyclische Struktur und zeigte, daß 2,2,4,4,6,6-Hexachlorocyclotriphosphazen den Beginn einer Reihe von cyclischen Homologen darstellt. Schenck und Römer<sup>189</sup> entwickelten eine effizientere Synthese, die

immer noch Basis der heutigen Synthesemethode ist. Ein umfangreicher und detaillierter Überblick über die unterschiedlichen Synthesen vieler Halogen-, Pseudohalogen-, Alkyl-, Alkyloxo- und Arylcyclotriphosphazene ist bei Pantel und Becke-Goehring aufgezeigt.<sup>190</sup>

Die Struktur von Hexachlorocyclotriphosphazenen wurde durch Röntgenstrukturanalyse von Wilson und Carroll<sup>191</sup>, Giglio<sup>192</sup> und Bullen<sup>193</sup> untersucht. Die Autoren schlossen aus ihren Ergebnissen, daß das Molekül ein beinahe planares hexagonales Ringsystem aus sich abwechselnden Stickstoff und Phosphoratomen ist. Alle Stickstoff-Phosphor-Bindungen sind gleich lang und die Chloratome sind paarweise an den Phosphor gebunden. Das Molekül besitzt  $D_{3h}$  Symmetrie (Abbildung 3.3). Die experimentell beobachteten kleinen Abweichungen von der Planarität werden sehr wahrscheinlich durch elektrostatische Kräfte (Gittereffekte) verursacht.  $(\text{NPF}_2)_3$  und  $(\text{NBr}_2)_3$  bilden ebenfalls fast planare Ringe. Kürzlich wurde eine eher ungewöhnlich verzerrte Struktur im 2,2,4,4,6,6-Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazenen<sup>194</sup> gefunden. Hier nimmt das Phosphazenenringsystem eine leicht verzerrte Halbsesselkonformation ein. Es wird angenommen, daß die Nichtplanarität des Phosphazenenrings schwache  $\text{S} \cdots \text{S}$  Interaktionen der Isothiocyanatgruppen sowie Packeffekte andeutet.

Die Erklärung der Bindungsanordnung im Phosphazenen hat die Aufmerksamkeit einer Reihe von Forschern auf sich gezogen.<sup>195,196</sup>



**Abbildung 3.3:** Röntgenstrukturdaten von Bullen.<sup>193</sup>

## 3.2 Hexachlorocyclotriphosphazen

Um eine brauchbare, d. h. eine für das Problem adäquate und gleichzeitig kostensparende Kombination aus quantenchemischer Methode und Basissatz zur Beschreibung von Hexachlorocyclotriphosphazen zu finden, wurden zuerst Optimierungen mit unterschiedlichen semiempirischen, *ab initio* und dichtefunktionaltheoretischen Methoden mit unterschiedlichen Basissätzen durchgeführt. Danach wird die Thermodynamik der gesamten Reihe von Substitutionsreaktionen von Hexafluoro- und Hexachlorocyclotriphosphazen mit Wasser, Ammoniak, Schwefel- und Phosphorsäure untersucht. Der darauf folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage, ob Phosphazene in der Lage sind, stabile doppelsträngige Ketten und Helices zu bilden.

Um die Qualität einiger Methoden zu evaluieren, wurde eine Reihe von Rechnungen an  $(\text{NPCl}_2)_3$  unter Verwendung verschiedener Methoden wie HF, MP2(FC),<sup>47,48</sup> B3LYP und PM3 sowie verschiedener Basissätze (4-31G, 6-31G(d), 6-311G(d), cc-pVDZ und 6-311+G(3df)) durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind zusammen mit experimentellen Daten in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.1:** Berechnete/experimentelle Struktur von  $(\text{NPCl}_2)_3$  (Abstände in Å, Winkel in °).

Methode	$d(\text{P-N})$	$d(\text{P-Cl})$	$\sphericalangle \text{N-P-N}$	$\sphericalangle \text{P-N-P}$	$\sphericalangle \text{Cl-P-Cl}$
PM3/VSTO-3G	1,640	2,024	110,4	129,6	100,9
HF/4-31G	1,612	2,186	111,9	128,1	100,8
HF/6-31G(d)	1,577	2,000	116,2	123,8	102,8
HF/6-311G(d)	1,570	2,003	115,1	124,9	102,7
B3LYP/6-31G(d)	1,602	2,036	118,3	121,7	102,3
B3LYP/6-311G(d)	1,595	2,038	116,9	123,1	102,3
B3LYP/6-311+G(3df)	1,592	2,036	116,9	123,1	102,3
B3LYP/cc-pVDZ	1,619	2,056	120,2	119,8	101,5
MP2(FC)/6-31G(d)	1,600	2,008	118,7	121,3	102,8
Röntgenstrukturdaten					
A. Wilson et al. <sup>191</sup>	1,59	1,98	119,6	119,4	101,9
G.J. Bullen <sup>193</sup>	1,58	1,99	118,4	121,4	101,4

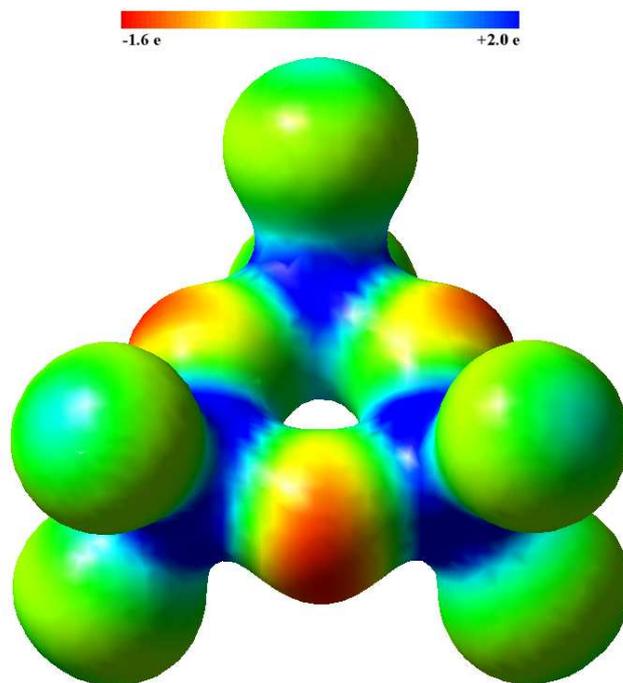
Die übliche  $D_{3h}$  symmetrische planare Anordnung von  $(\text{NPCl}_2)_3$  repräsentiert eine stabile Struktur auf allen theoretischen Niveaus. Wie erwartet, gibt es keine stabilen

nicht-planaren Strukturen. Die auf dem Niveau von HF, MP2 und B3LYP erhaltenen Strukturen stimmen gut mit den Röntgenstrukturdaten von Bullen<sup>193</sup> überein, solange der verwendete Basissatz groß genug ist (6-31G(d), 6-311G(d), 6-311+G(3df) und cc-pVDZ). Es sollte erwähnt werden, daß sich die berechneten Werte auf Gasphasenstrukturen und die experimentellen Daten auf Festkörperstrukturen beziehen, was aufgrund von Gittereffekten<sup>4</sup> immer zu kleinen Abweichungen führt.

Auf dem PM3 Niveau werden etwas größere Bindungslängen gefunden. Der Cl–P–Cl Winkel stimmt mit den Daten aus dem Experiment überein, während für die N–P–N und P–N–P Winkel deutliche Abweichungen (etwa 8°) zu finden sind, was auf die fehlenden d-Funktionen des Basissatzes der Phosphoratome zurückzuführen sein könnte. Trotzdem mußte PM3 aufgrund dessen geringerer Anforderung an die Computerressourcen für die Berechnung großer Strukturen herangezogen werden. Daher wurden, um Rechenzeit einzusparen, die weiteren Rechnungen zu den Substitutionsreaktionen auf dem Niveau von B3LYP mit dem 6-31G(d) Standardbasissatz durchgeführt. Alle Berechnungen von Molekülen mit mehr als einer Phosphazeneinheit wurden auf dem Niveau von PM3 durchgeführt.

### 3.2.1 Bindungssituation

Die (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Spezies repräsentiert ein hoch polares Molekül mit einer positiven Gesamtladung von 2,07 e am Phosphor und einer negativen Gesamtladung von –1,61 e am Stickstoff und –0,23 e am Chlor. Mit Hilfe des Bildes von lokalisierten Bindungsorbitalen lassen sich viele Eigenschaften leichter erklären. Gemäß der NBO-Analyse sind das  $\sigma$ - und das  $\pi$ -Bindungssystem von (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> stark polarisiert. Nur 27 % des  $\sigma$ -NBOs der P–N Bindung sind auf das Hydridorbital des Phosphoratoms verteilt (30 % bei der P–Cl Bindung). Die P–N  $\pi$ -Bindung entspricht fast ausschließlich einem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms, da nur 6 % des  $\pi$ -NBOs auf dem Phosphoratom lokalisiert sind. Die Gesamthybridisierung des Phosphors beträgt sp<sup>2,09</sup>d<sup>0,13</sup>. Die berechneten Partiaalladungen und das elektrostatische Potential deuten an, daß ein Nucleophil bevorzugt am Phosphoratom angreifen sollte, wie Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite zeigt.



**Abbildung 3.4:** Projektion des elektrostatischen Potentials auf die Isofläche der Elektronendichte des (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (B3LYP/6-31G(d)).

### 3.3 Substitution von Hexachlorocyclotriphosphazen

Um doppelsträngige Phosphazenoligomere generieren zu können, müssen verschiedene Basiseinheiten bestehend aus unterschiedlichen Phosphazenspezies regioselektiv miteinander verknüpft werden. Daher war es erforderlich, ein genaues Bild von der Reaktivität und des Konformationsraums von substituierten Cyclotriphosphazensystemen zu bekommen.

Substitutionsreaktionen von Hexahalogenocyclotriphosphazen mit Nucleophilen wie Wasser und Ammoniak wurden in der Literatur bereits sehr ausführlich beschrieben.<sup>195</sup> Shaw et al. haben bereits darauf hingewiesen, daß Substitutionsreaktionen mit Cyclotriphosphazen entlang des gesamten Reaktionspfades entweder immer geminal oder immer nicht-geminal verlaufen<sup>197</sup> (siehe Abbildung 3.6 auf Seite 110 und 3.7 auf Seite 110). Ob ein geminaler oder nicht-geminaler Reaktionsverlauf bevorzugt wird, hängt nur vom Substituenten ab (z.B. nicht-geminale Substitutionsmuster bei Ammoniak

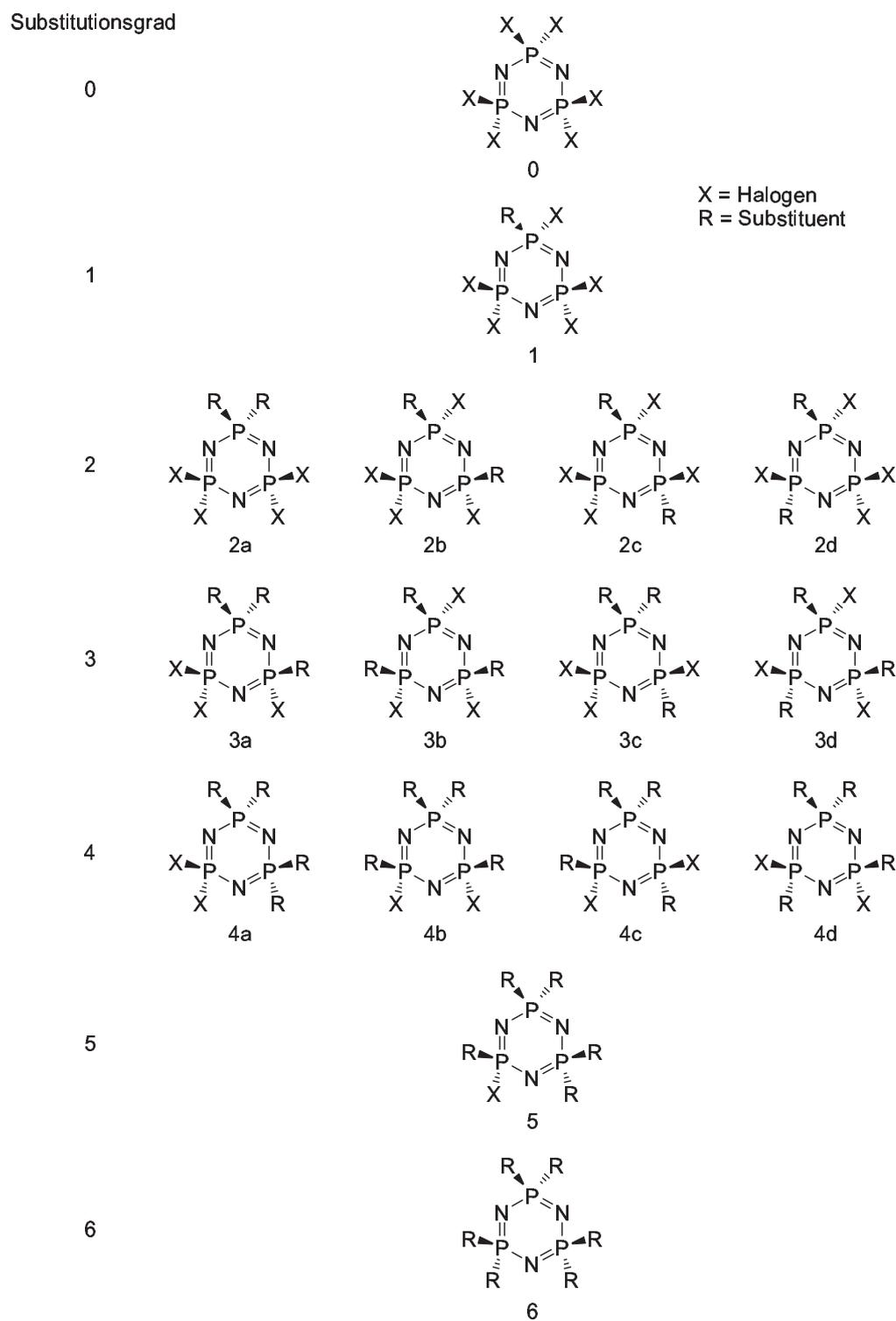
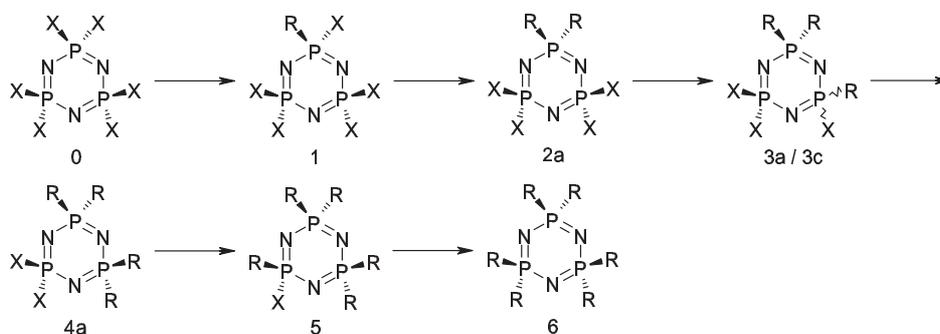
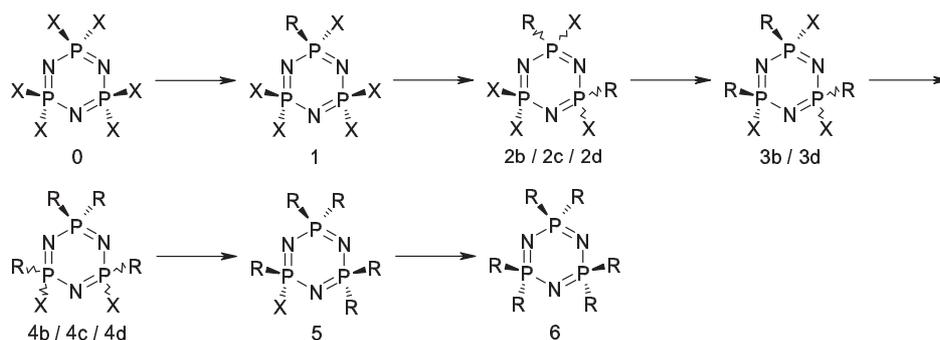


Abbildung 3.5: Mögliche Substitutionsmuster von Hexahalocyclotriphosphazen.

und einigen Aminen, geminale Substitution im Falle der Phenylierung durch Friedel-Crafts-Reaktion). Bei der vorliegenden Untersuchung wurden diese beiden unterschiedlichen Reaktionsschemata für den progressiven Ersatz der Chloratome im Hexachlorocyclotriphosphazen in Betracht gezogen. Die Unterschiede sind davon abhängig, ob ein Austausch überwiegend an einem Phosphor mit nur einem Chloratom (geminaler Austausch) oder an einem Phosphor mit zwei Chloratomen (nicht-geminaler Austausch) stattfindet. Beide Reaktionsschemata sind in den Abbildungen 3.6 und 3.7 aufgezeigt. Abbildung 3.5 auf der vorherigen Seite zeigt einen Überblick über alle möglichen Substitutionsmuster unter Berücksichtigung der genauen Stereochemie, wohingegen Abbildung 3.6 nur die geminale Substitution und Abbildung 3.7 nur den nicht-geminalen Austausch zeigen. Diesen Schemata zufolge sind die Spezies 2c–2d, 3a–3c und 4c–4d Enantiomere.



**Abbildung 3.6:** Geminale Substitutionsmuster von Hexahalocyclotriphosphazen.



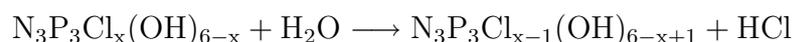
**Abbildung 3.7:** Nicht-geminale Substitutionsmuster von Hexahalocyclotriphosphazen.

Um den thermodynamisch bevorzugten Reaktionspfad für die Substitutionsreaktion von Hexafluoro- und Hexachlorocyclotriphosphazen mit Wasser, Ammoniak, Schwefel-

und Phosphorsäure zu finden, wurden für alle involvierten Phosphazenspezies Optimierungen und anschließend thermochemische Berechnungen durchgeführt. Alle Berechnungen wurden mit der 6-31G(d) Standardbasis auf dem Niveau von B3LYP durchgeführt. Die Ergebnisse von allen Chlorderivaten des Cyclotriphosphazens sind in den Tabellen 3.2 bis 3.5 auf den Seiten 111–116 und die Ergebnisse von allen Fluorderivaten des Cyclotriphosphazens in den Tabellen B.1 bis B.4 auf den Seiten 214–215 wiedergegeben.

### 3.3.1 Wasser

Die thermodynamischen Daten für die Austauschreaktion von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Wasser entsprechend dem folgenden Reaktionsschema ( $x = 6, 5 \dots 1$ ) sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben:



**Tabelle 3.2:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  mit Wasser (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

	Edukte															
	0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5	
<b>P</b>	1	-58,6														
<b>r</b>	2a		-54,0													
<b>o</b>	2b			-57,9												
<b>d</b>	2c				-57,9											
<b>u</b>	2d					-57,9										
<b>k</b>	3a			-56,5	-52,6	-52,6	-52,6									
<b>t</b>	3b			-61,6	-57,8	-57,7	-57,7									
<b>e</b>	3c			-56,5	-52,7	-52,7	-52,6									
	3d			-62,1	-58,2	-58,2	-58,2									
	4a							-48,3	-43,2	-48,3	-42,7					
	4b							-54,8	-49,6	-54,7	-49,2					
	4c							-54,6	-49,5	-54,6	-49,0					
	4d							-54,6	-49,5	-54,6	-49,0					
	5											-54,0	-47,6	-47,7	-47,7	
	6															-44,5

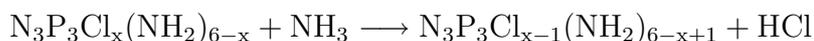
<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

Alle Schritte dieser Substitution sind exergonisch mit einem Energiegewinn zwischen –45 und –62 kJ/mol. Ausgehend vom zweiten Schritt dieser Substitution, können die

weiteren Austausch entweder geminal oder nicht-geminal erfolgen. Allerdings sind in allen Fällen die nicht-geminalen Isomere 4 bis 6 kJ/mol günstiger als die entsprechenden geminal substituierten Isomere.

### 3.3.2 Ammoniak

Die thermodynamischen Daten der Austauschreaktionen von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Ammoniak entsprechend dem folgenden Reaktionsschema ( $x = 6, 5 \dots 1$ ) sind in Tabelle 3.3 dargestellt:



**Tabelle 3.3:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  mit Ammoniak (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

	Edukte																
	0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5		
1	-31,1																
2a		-4,2															
2b			-26,8														
2c				-27,5													
2d					-27,5												
P r o d u k t e	3a			-37,8	-15,2	-14,5	-14,5										
	3b			-44,0	-21,4	-20,6	-20,6										
	3c			-38,1	-15,5	-14,7	-14,8										
	3d			-45,9	-23,3	-22,5	-22,5										
	4a							-1,7	4,5	-1,4	6,4						
	4b							-18,2	-12,0	-17,9	-10,1						
	4c							-19,1	-12,9	-18,8	-11,0						
	4d							-19,1	-12,9	-18,8	-11,0						
	5											-10,6	5,9	6,8	6,8		
	6																21,7

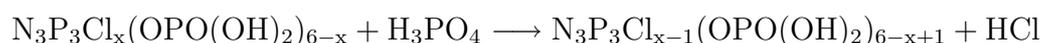
<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

Im Unterschied zur Reaktion mit Wasser sind die Schritte 4 und 5 endergonisch, obwohl bekannt ist, daß diese Reaktionen in Lösung exergonisch sind.<sup>195</sup> Dieser Unterschied zwischen Theorie und Experiment kann durch Lösungsmittelleffekte verursacht werden (z.B. Solvatation oder Entstehen von Ammoniumsalzen). Auch die Verwendung höherer theoretischer Niveaus könnte einen Einfluß auf die Gibbs-Energie besitzen, der durchaus im Rahmen von 10 kJ/mol liegen kann. Alle anderen Schritte sind exergonisch. Allerdings sind die Energieunterschiede zwischen geminaler und nicht-geminaler

Substitution deutlich größer im Vergleich zur Austauschreaktion mit Wasser. Die nicht-geminalen Isomere der Zweifachsubstitution sind 23 kJ/mol, der Dreifachsubstitution 6 bis 8 kJ/mol und der Vierfachsubstitution 16 bis 18 kJ/mol stabiler als die entsprechenden geminalen Isomere.

### 3.3.3 Phosphorsäure

Tabelle 3.4 zeigt die thermodynamischen Daten der Austauschreaktion von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Phosphorsäure entsprechend dem folgenden Reaktionsschema ( $x = 6, 5 \dots 1$ ):

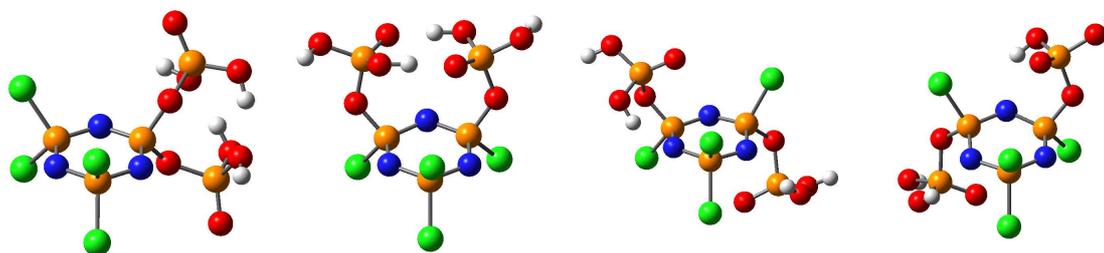


**Tabelle 3.4:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  mit Phosphorsäure (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

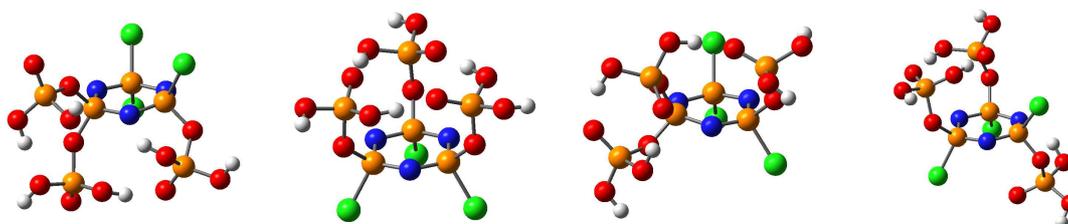
	Edukte															
	0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5	
P r o d u k t e	1	-44,7														
	2a		-34,9													
	2b			-111,7												
	2c				-44,8											
	2d					-46,5										
	3a				-75,2	1,7	-65,3	-63,5								
	3b				-165,2	-88,4	-155,3	-153,5								
	3c				-120,1	-43,3	-110,2	-108,4								
	3d				-125,0	-48,2	-115,1	-113,4								
	4a							-110,8	-20,8	-65,9	-61,0					
	4b							-138,3	-48,3	-93,4	-88,5					
	4c							-106,1	-16,1	-61,2	-56,2					
	4d							-89,7	0,3	-44,8	-39,9					
	5											-107,5	-80,0	-112,3	-128,6	
	6															-15,2

<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

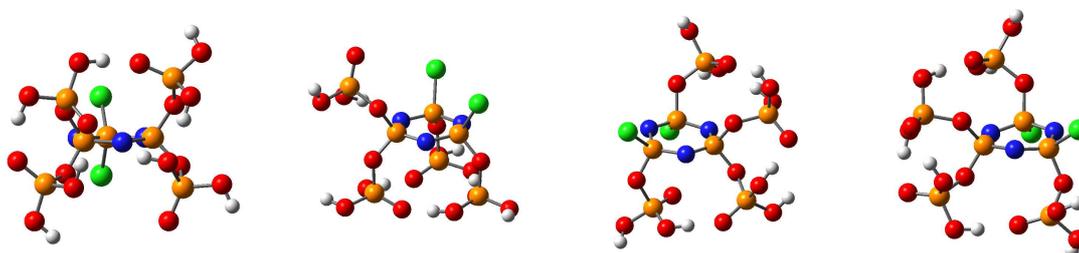
Experimentell ist die Reaktion von  $(\text{NPCl}_2)_3$  mit Phosphorsäure noch nicht bekannt. Aber alle sechs Substitutionen sind exergonisch. Der Umfang der Energiefreisetzung ist deutlich größer verglichen mit den Reaktionen von Wasser und Ammoniak. Das kann durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei oder drei Phosphatgruppen erklärt werden. Die optimierten Strukturen der zwei-, drei- und vierfach



**Abbildung 3.8:** Zweifach mit Phosphorsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen (B3LYP/6-31G(d)).



**Abbildung 3.9:** Dreifach mit Phosphorsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen (B3LYP/6-31G(d)).



**Abbildung 3.10:** Vierfach mit Phosphorsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen (B3LYP/6-31G(d)).

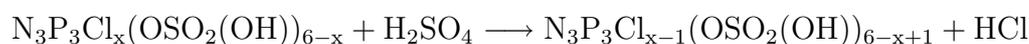
substituierten Phosphazene und deren unterschiedliche Isomere sind in den Abbildungen 3.8 bis 3.10 auf der vorherigen Seite gezeigt. Eine auffallende Eigenschaft aller Serien von Substitutionsreaktionen (**2a–2d**, **3a–3d** und **4a–4d**) ist, daß die Strukturen **2b**, **3b** und **4b** jeweils energetisch deutlich günstiger sind als die anderen Isomere. Ein Vergleich aller Strukturen einer Serie zeigt, daß Strukturtyp **b** energetisch durch die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert ist. Struktur **2b** ist energetisch um 65 bis 77 kJ/mol stärker stabilisiert als die Isomere **2a**, **2c** und **2d**. Zwischen den beiden Phosphatgruppen in Struktur **2b** sind zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Struktur **3b** ist energetisch zwischen 40 und 90 kJ/mol stabiler als die Isomere **3a**, **3c** und **3d**. Die Struktur **3b** kann aus Struktur **2b** durch Anfügen einer dritten Phosphatgruppe auf der gleichen Seite abgeleitet werden. Dementsprechend bilden sich drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den drei Gruppen in Struktur **3b** und zwar in der Art, daß die drei Phosphateinheiten einen zwölfgliedrigen Ring oberhalb der Ringebene des Phosphazens bilden. Die Stabilisierung der Struktur **4b** ist um 27 bis 49 kJ/mol größer als bei den Isomeren **4a**, **4c** und **4d**. Struktur **4b** kann aus Struktur **3b** durch Ersatz eines Chloratoms durch eine zusätzliche Phosphatgruppe unterhalb des  $P_3N_3$  Ringsystems abgeleitet werden, so daß der durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte zwölfgliedrige Ring oberhalb der  $P_3N_3$  Ebene erhalten bleibt.

Entsprechend dieser Daten würde eine thermodynamisch kontrollierte Substitution vorwiegend zur exklusiven Bildung von nicht-geminalen Produkten führen:



### 3.3.4 Schwefelsäure

Die Substitution von Cyclotriphosphazen mit Schwefelsäure ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Tabelle 3.5 auf der nächsten Seite zeigt die thermodynamischen Daten der Austauschreaktion von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Schwefelsäure entsprechend dem folgenden Reaktionsschema ( $x = 6, 5 \dots 1$ ):



**Tabelle 3.5:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $N_3P_3Cl_6$  mit Schwefelsäure (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

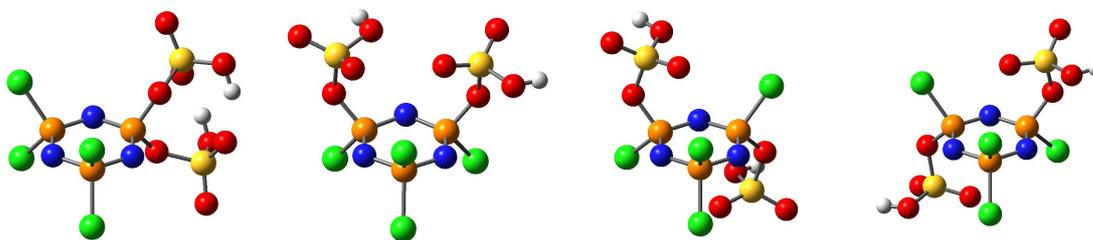
	Edukte																
	0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5		
P r o d u k t e	1	-8,1															
	2a		-30,6														
	2b			-3,0													
	2c				-10,1												
	2d					-10,7											
	3a				-9,1	-36,8	-29,7	-29,1									
	3b				26,6 <sup>b</sup>	-1,1	6,0	6,6									
	3c				-10,0	-37,6	-30,5	-29,9									
	3d				4,7	-23,0	-15,9	-15,3									
	4a								-29,4	-65,1	-28,5	-43,1					
	4b								-1,4	-37,1	-0,6	-15,2					
	4c								-16,6	-52,3	-15,8	-30,4					
	4d								-4,3	-40,0	-3,5	-18,1					
	5													-10,4	-38,3	-23,2	-35,5
6																	-28,4

<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

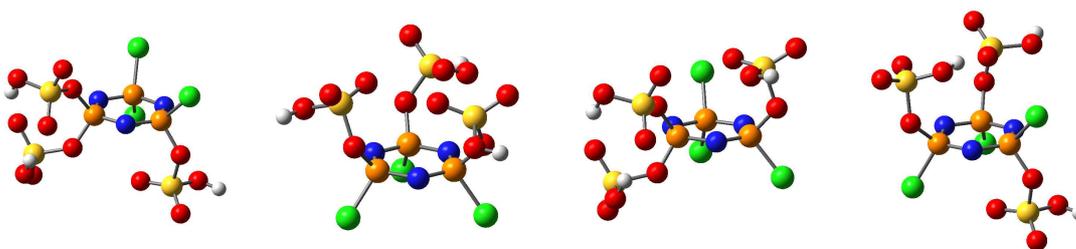
<sup>b</sup> die stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen der geminalen Struktur **2a** werden in der Struktur **3b** nicht beibehalten, daher der positive Energiewert.

Die Abbildungen 3.11 bis 3.13 auf der nächsten Seite zeigen die optimierten Strukturen der zwei-, drei- und vierfach mit Schwefelsäure substituierten Phosphazene und deren unterschiedliche Isomere. Die Strukturen **2a**, **3a/3c** und **4a** wurden als die energetisch stabilsten Isomere identifiziert. Die Untersuchung der vollständig optimierten Struktur zeigt wieder die Formierung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die eine zusätzliche Stabilisierung ergeben.

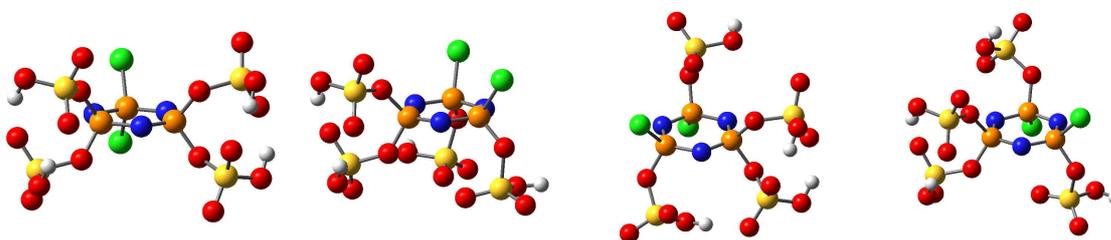
Struktur **2a** ist energetisch 20 bis 28 kJ/mol stabiler als die Isomere **2b**, **2c** und **2d**. Im Gegensatz zur Substitution mit Phosphorsäure, bei der die Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt zwischen nicht-geminalen Phosphatgruppen gebildet werden, bilden sich im Fall der sulfatsubstituierten Produkte die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen geminalen Sulfatgruppen aus. Die Strukturen **3a** und **3c** sind aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den geminalen Sulfatgruppen 14 bis 36 kJ/mol stabiler als die Strukturen **3b** und **3d**. Bei Struktur **4a** werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Paaren von geminalen Sulfatgruppen gebildet, was zu einer Stabilisierung um 13 bis 28 kJ/mol verglichen mit den anderen Isomeren mit nur einem geminal substituierten Phosphoratom führt.



**Abbildung 3.11:** Zweifach mit Schwefelsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen (B3LYP/6-31G(d)).

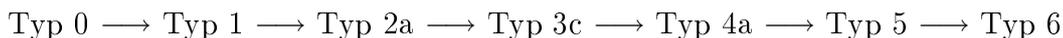


**Abbildung 3.12:** Dreifach mit Schwefelsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen (B3LYP/6-31G(d)).



**Abbildung 3.13:** Vierfach mit Schwefelsäure substituiertes Hexachlorocyclotriphosphazen (B3LYP/6-31G(d)).

Gemäß den beiden Reaktionspfaden sind alle Schritte der Substitution von Cyclotriphosphazen mit Schwefelsäure exergonisch, und in einer thermodynamisch kontrollierten Substitutionsreaktion würden vorwiegend geminale Substitutionsprodukte gebildet werden:

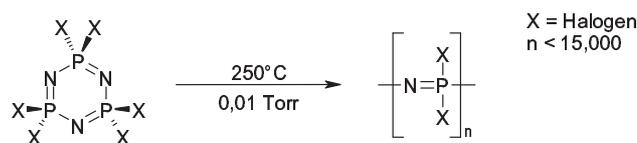


## 3.4 Strangaufbau

### 3.4.1 Phosphazen-Oligomere

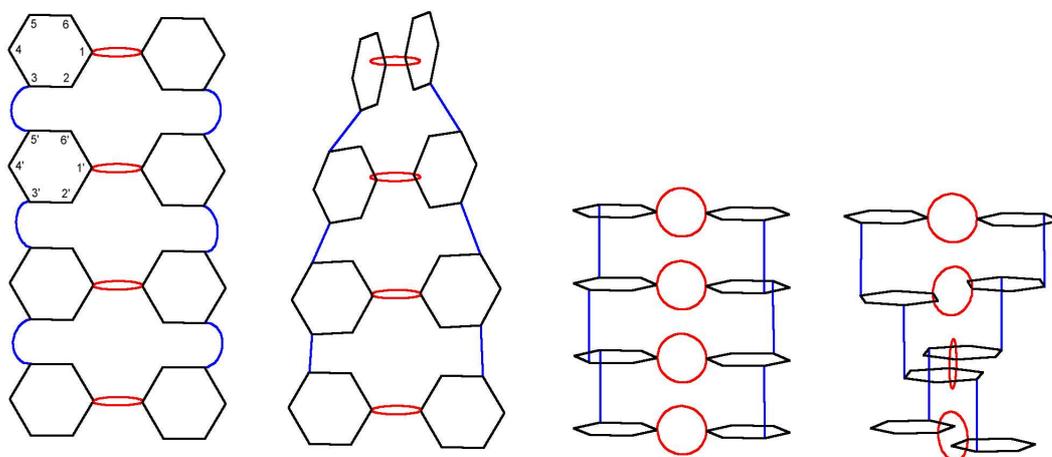
Polymere Phosphazene werden oft als eine einzigartige Klasse von anorganisch-organischen Materialien beschrieben, die durch Veränderungen des Syntheseverfahrens in hohem Grad maßgeschneidert werden können. Sowohl kleine cyclische Phosphazenmoleküle wie lineare Polymere können mit einer umfangreichen Palette an organischen Substituenten funktionalisiert werden.<sup>198</sup> Die am intensivsten untersuchten polymeren Phosphazensysteme besitzen ein lineares Rückgrat aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen mit zwei organischen Gruppen an jedem Phosphoratom. Einige hundert verschiedene Polymere dieses Typs sind bekannt.<sup>199,200,201,202</sup> Diese Phosphazenpolymere lassen sich in drei Klassen einteilen: lineare Makromoleküle, zykloliner Polymere und zyklisch vernetzte Harze.

Rein anorganische Polymere, bei denen die  $\text{P}_3\text{N}_3$  Einheit der Phosphazene erhalten bleibt, sind bis jetzt noch unbekannt. Dennoch belegen anorganische Phosphazene einen strategischen Platz in der anorganischen Polymerchemie.<sup>195,203</sup> Das gummiartige Chlorphosphazen-Hochpolymer  $(\text{NPCl}_2)_x$  war eines der ersten anorganischen Moleküle, die als lineares Makromolekül erkannt wurden. Dabei polymerisieren geschmolzene Hexahalogencyclotriphosphazene zu einem linearen Hochpolymer, wenn sie auf 250 °C erhitzt werden (Abbildung 3.14 auf der nächsten Seite). Hierfür wird ein ionischer Polymerisationsmechanismus via Ringöffnung angenommen.



**Abbildung 3.14:** Polymerisation von Hexahalocyclotriphosphazen.

Ein Cyclotriphosphazen-Ring bietet an seinen drei Phosphoratomen insgesamt sechs mögliche Substitutionspositionen. Um informationstragende Makromoleküle aus Phosphazenen zu formen, können zum Anbinden der informationstragenden Moleküle sowohl geminale wie nicht-geminale Positionen der Phosphoratome verwendet werden. Folglich bleiben entweder zwei oder vier Substitutionspositionen übrig, um eine ketten- oder helixförmige Struktur aufzubauen. Abbildung 3.15 zeigt einige Möglichkeiten zur Verknüpfung von Phosphazenen über nicht-geminale Bindungen. Die schwarzen hexagonalen Polygone repräsentieren die planaren Phosphazenen-Einheiten. Die roten Ellipsen symbolisieren die informationstragenden Moleküle und die blauen Linien sind Linkermoleküle für die systematische Konstruktion der polymeren Ketten.



**Abbildung 3.15:** Mögliche Strukturen auf Basis von Cyclotriphosphazen-Ringen.

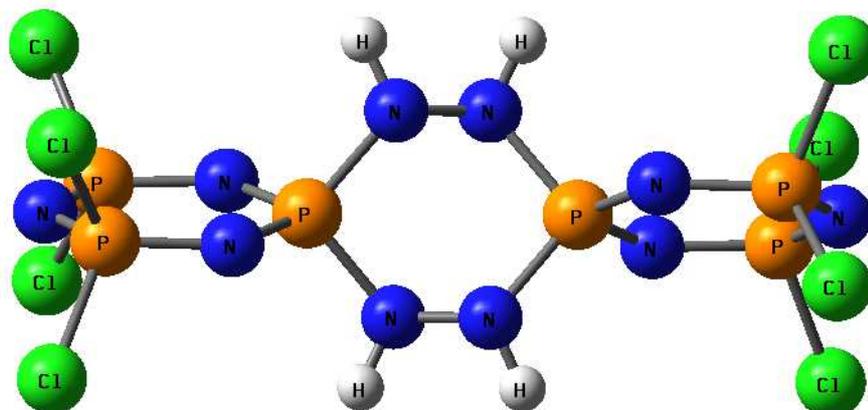
In allen Fällen (Typ I–IV) erfolgt die Verknüpfung der beiden Phosphazenenketten durch zwei Brücken (z. B. Hydrazin). Folglich sind die beiden miteinander verbundenen Phosphoratome geminal substituiert. Die beiden Phosphazenenketten ihrerseits sind immer aufgebaut durch die Verknüpfung der verbleibenden nicht-geminal substituierten Phosphoratome durch Linkermoleküle (z. B. Phosphat). Bei den Strukturen vom Typ I, II

und IV ist das Phosphoratom in Position 3 mit Hilfe eines Linkermoleküls mit dem Phosphoratom in 5' Position des benachbarten Phosphazenenrings assoziiert (Notation 3–5'). Struktur Typ III besitzt hingegen eine 3–3' Verknüpfung.

Bei Strukturtyp I liegen alle Phosphazenenringe entlang der Kette in einer Ebene und die Ringe sind *cis-cis* miteinander verbunden. So kann nur eine ungedrehte doppelsträngige Kette entstehen. Der Unterschied zwischen Strukturtyp I und II ist, daß im zweiten Fall die Verbindung zwischen zwei  $P_3N_3$  Ringen über eine *trans-trans*-Verknüpfung realisiert ist. In diesem Fall kann sich eine Struktur ähnlich einer doppelsträngigen Helix ausbilden. Strukturtyp III zeigt eine 3–3' Verknüpfung von horizontal angeordneten Phosphazenenringen entlang einer Kette, was eine ungedrehte doppelsträngige Kette ergibt. Strukturtyp IV nutzt eine 3–5' Verknüpfung von horizontal angeordneten Phosphazenenringen, die die Bildung einer gedrehten doppelsträngigen Helix ermöglicht.

Der größte Vorteil der Strukturen vom Typ I und II gegenüber den Strukturen vom Typ III und IV ist, daß ein viel größerer Leerraum zwischen jeweils zwei benachbarten Paaren von Phosphazenenringen vorhanden ist. Dies bedeutet gleichzeitig, daß mehr Platz für die einzufügenden informationstragenden Moleküle verfügbar ist. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Strukturtypen III und IV nur die Hälfte des Platzes der Strukturtypen I und II bieten.

Um Strukturen analog der organischen DNS konstruieren zu können und diese einstweilen unabhängig von den informationstragenden Elementen zu halten, wurden zwei Phosphazenenmoleküle, wie in Abbildung 3.16 auf der nächsten Seite gezeigt, geminal durch zwei Hydrazinbrücken miteinander verknüpft. Die entstehende Verbindung 4,4,4'',4'',6,6,6'',6''-octachlorocyclotriphosphazene-2-spiro-3'-cyclodi(phosphadiazene)-6'-spi-ro-2''-cyclotriphosphazene wurde bereits von Engelhardt et al. synthetisiert und beschrieben.<sup>204</sup> In allen folgenden Abschnitten wird diese Spezies als Basiseinheit bezeichnet und für den Aufbau verschiedener Phosphazenenmakromoleküle, wie in Abbildung 3.15 auf der vorherigen Seite gezeigt, benutzt. Es sollte erwähnt werden, daß diese Hydrazinbrücken sicherlich kein Ersatz für die Nukleinbasen darstellen können. Obwohl sie nicht als Informationsträger eingesetzt werden können, erlauben Sie doch eine vorübergehende stabile Fixierung der gezeigten Strukturen vom Typ I bis IV.

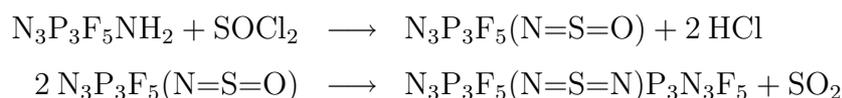


**Abbildung 3.16:** Die als Basiseinheit verwendete Spiro-Verbindung (optimiert mit B3LYP).

Ferner wurde der Einfluß der Linkermoleküle genau untersucht, da zum einen zu kleine Linker eine zu starke Abstoßung zwischen jeweils zwei Basiseinheiten verursachen und zum anderen zu große Spezies zu einer zu hohen Flexibilität der gesamten Einheit führen. In beiden Fällen kann keine doppelsträngige Kette beobachtet werden. Folglich wurden Schwefeldiimid, Sulfat, Phosphat, Disulfat und Diphosphat als mögliche Linkermoleküle untersucht.

### 3.4.2 Schwefeldiimid

Die Synthese von  $-N=S=N-$  verknüpften Hexafluorocyclotriphosphazenen wird von Niecke, Glemser und Thamm beschrieben.<sup>205</sup> Diese wurden in einer zweistufigen Synthese entsprechend der folgenden Gleichungen erhalten:



Die Schwefeldiimid-Gruppe wurde nun benutzt, um aus zwei Basiseinheiten Strukturen vom Typ I bis IV aufzubauen (Abbildung 3.17 auf Seite 123). Laut unseren

Berechnungen ergeben sich keine großen Unterschiede in der Gesamtenergie der vier unterschiedlichen Strukturtypen. Die Struktur vom Typ II repräsentiert die energetisch günstigste Anordnung, gefolgt von der Struktur vom Typ III (+22 kJ/mol). Die Strukturen vom Typ I und IV liegen energetisch etwa +31 kJ/mol über der Struktur vom Typ II.

**Tabelle 3.6:** Ausgewählte Strukturparameter von zwei durch Schwefeldiimid, Phosphat, Sulfat, Diphosphat und Disulfat verknüpfte Basiseinheiten.

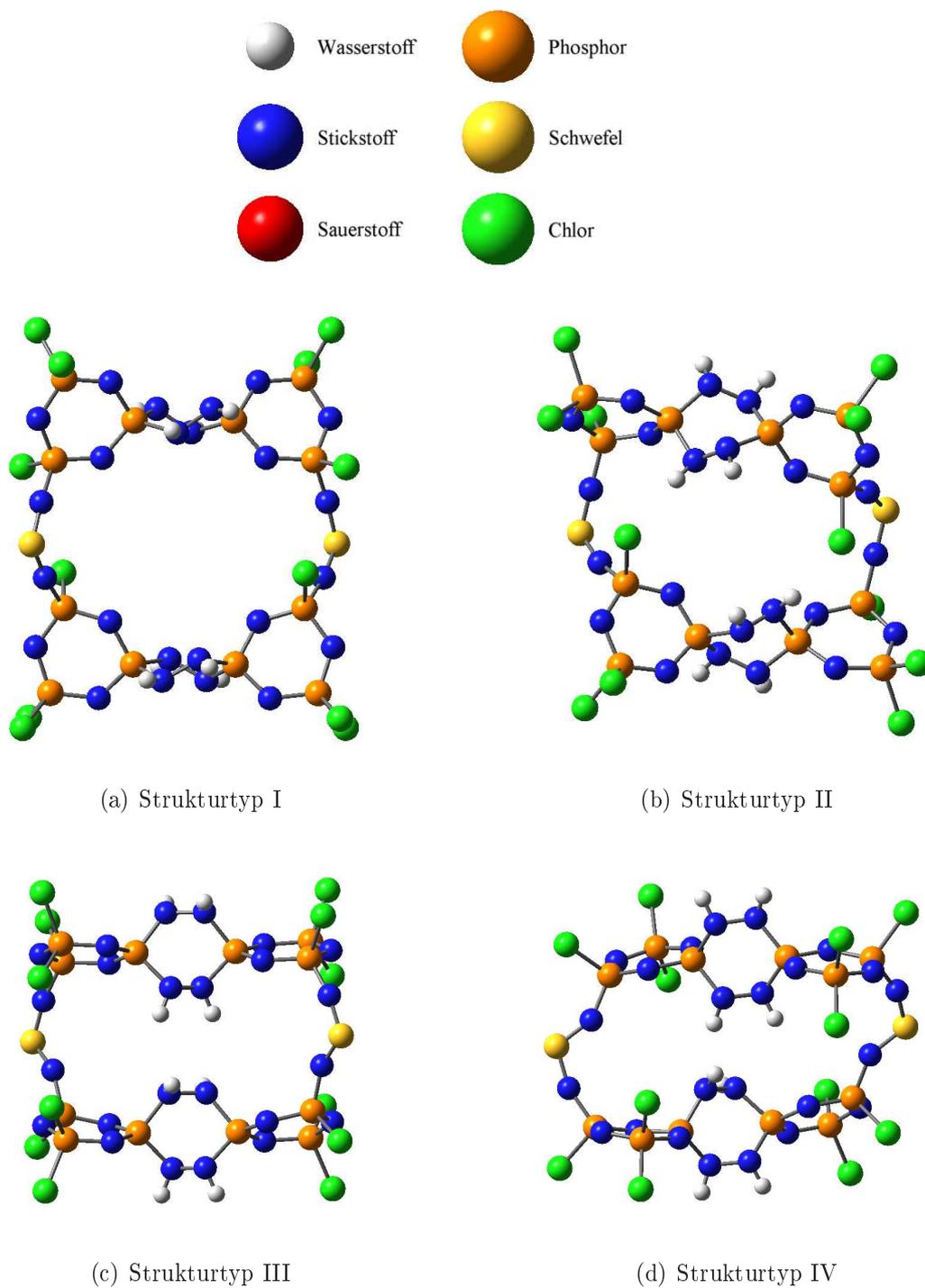
Strukturtyp	$d(\text{P}-\text{P}') / \text{Å}^{\text{a}}$	$d(\text{N}-\text{N}') / \text{Å}^{\text{b}}$	$\sphericalangle(\text{P}_1\text{N}_4\text{P}_1'\text{N}_4')/^\circ$
I (Schwefeldiimid)	5,070	7,640	22,0
II (Schwefeldiimid)	5,137	5,720	29,1
III (Schwefeldiimid)	5,382	3,710	4,7
IV (Schwefeldiimid)	5,381	3,533	59,4
I (Phosphat)	5,122	7,627	24,3
II (Phosphat)	5,146	5,831	32,3
I (Sulfat)	5,023	7,474	24,4
II (Sulfat)	5,175	5,886	40,4
I (Diphosphat)	6,947	7,672	33,6
II (Diphosphat)	6,459	7,150	9,3
I (Disulfat)	6,033	7,750	19,4
II (Disulfat)	6,390	7,005	25,3

<sup>a</sup> die Phosphoratome im Strukturtyp I, II und IV sind 3–5' und im Strukturtyp III 3–3' verknüpft. Die Werte sind gemittelt.

<sup>b</sup> dieser N–N Abstand repräsentiert die kürzeste Entfernung zwischen Hydrazinbrücken von zwei benachbarten Basiseinheiten.

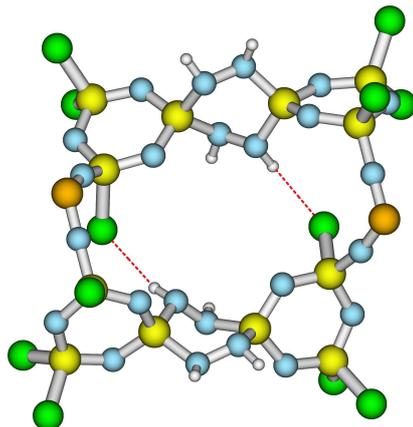
Die Strukturen vom Typ III und IV bieten nur sehr wenig Platz zwischen den einzelnen Basiseinheiten verglichen mit den Strukturen vom Typ I und II und funktionieren mit den relativ kleinen Hydrazingruppen noch recht gut, aber bei größeren informationstragenden Molekülen sind deutliche Deformationen und Abstoßungen innerhalb des Makromoleküls zu erwarten. Daher wurden die nachfolgenden Rechnungen auf die Strukturen vom Typ I und II beschränkt.

Da der  $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$  Linker stark abgewinkelt ist ( $\sphericalangle(\text{N}-\text{S}-\text{N}) = 109,2^\circ$  bis  $115,5^\circ$ ), stellen Schwefeldiimid-Einheiten brauchbare Linker dar, um Ketten des Typs I und III mit nicht gegeneinander verdrehten Basiseinheiten aufzubauen. Werden Schwefeldiimid-Linker allerdings eingesetzt, um Strukturen der Typen II und IV aufzubauen, werden sehr starke Abweichungen gegenüber der Idealstruktur beobachtet. In der



**Abbildung 3.17:** Zwei über Schwefeldiimid-Linker verknüpfte, aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I, II, III und IV (optimiert mit PM3).

Struktur vom Typ II wird eine Wasserstoffbrückenbindung pro Basiseinheit zwischen dem Chlor am Phosphoratom in Position 3 des Phosphazenenrings und dem naheliegendsten Wasserstoff der Hydrazinbrücke (Abbildung 3.18) ausgebildet. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Wasserstoffbrückenbindungen für die bereits diskutierte große Abweichung von der Idealstruktur verantwortlich sind und zu einer zusätzlichen energetischen Stabilisierung des gesamten Moleküls beitragen.

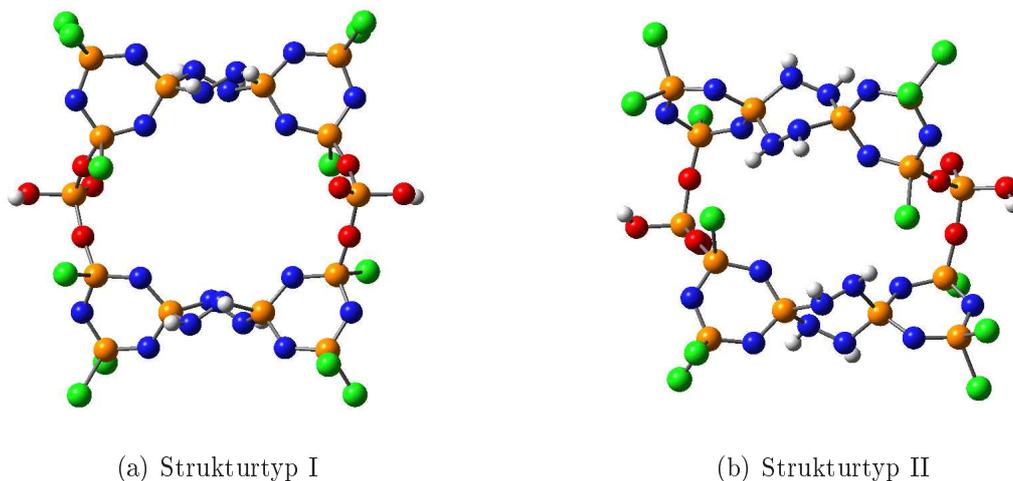


**Abbildung 3.18:** Wasserstoffbrückenbindungen im  $-N=S=N-$  verknüpften Strukturtyp II (optimiert mit PM3).

### 3.4.3 Phosphat

Als eine Alternative zu dem sehr stark hydrolyseempfindlichen Schwefeldiimid-Linker wurde eine Verkettung der Basiseinheiten mit einer Phosphatgruppe untersucht. Die Verwendung von Phosphatgruppen erscheint im ersten Moment naheliegend, da die Zuckereinheiten der organischen DNS ebenfalls über Phosphatgruppen miteinander verbunden sind, allerdings sind solche Phosphazenenkomponenten bisher experimentell noch nicht bekannt. Die optimierten Strukturen vom Typ I und II sind in Abbildung 3.19 auf der nächsten Seite gezeigt. Ähnlich wie bei den über  $-N=S=N-$  Linker verknüpften Systemen, zeigt Strukturtyp II eine erhebliche Abweichung von der idealen Struktur (Tabelle 3.6 auf Seite 122). Dennoch repräsentiert die Struktur vom Typ II auch die energetisch bevorzugte Struktur ( $\Delta E(\text{Typ I} - \text{Typ II}) = +24 \text{ kJ/mol}$ ). Ähnlich wie beim schwefeldiimid-verknüpften System sind die P–P' Abstände zwischen Strukturtyp I und II sehr ähnlich (5,12 zu 5,15 Å), die Lücken zwischen zwei

Hydrazinbrücken benachbarter Basiseinheiten bei diesen Strukturtypen unterschiedlich groß und die Struktur des Strukturtyps II durch eine Wasserstoffbrückenbindung pro Basiseinheit beeinflusst.

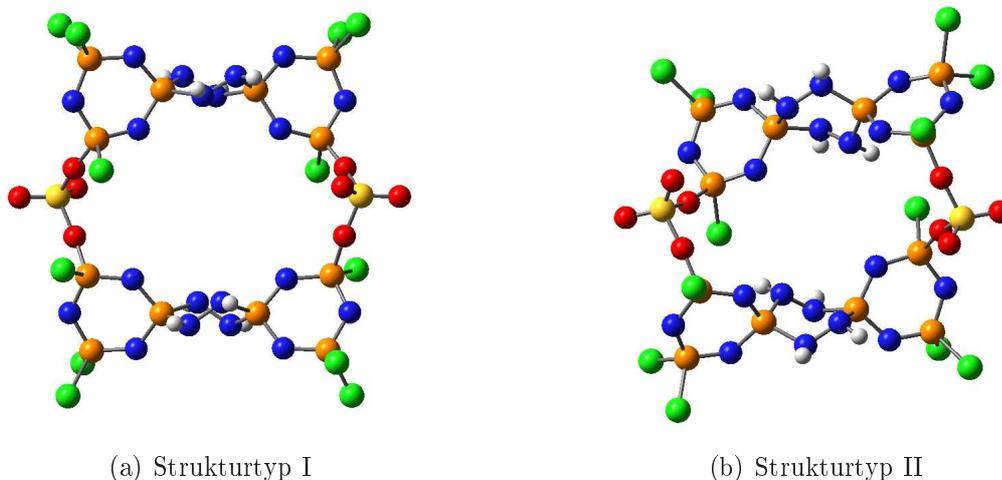


**Abbildung 3.19:** Zwei über Phosphat-Linker verknüpfte, aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I und II (optimiert mit PM3).

### 3.4.4 Sulfat

Eine zweite Alternative stellt die Verkettung von Basiseinheiten mit Hilfe von Sulfatgruppen dar. Die optimierten Strukturen vom Typ I und II sind in Abbildung 3.20 auf der nächsten Seite gezeigt. Ähnlich wie bei den Systemen mit Phosphatlinkern, zeigt Strukturtyp II eine erhebliche Abweichung von der idealen Struktur. Wieder stellt Struktur II die energetisch bevorzugte Struktur ( $\Delta E(\text{Typ I} - \text{Typ II}) = +34 \text{ kJ/mol}$ ) dar, bei der eine Wasserstoffbrückenbindung pro Basiseinheit beobachtet wird.

Die P–P' Abstände sind fast identisch mit den Abständen, die bei den schwefeldiimid- oder phosphat-verknüpften Systemen gefunden wurden. Auch der N–N' Abstand liegt für die Struktur vom Typ I wieder im Bereich von  $7,6 \text{ \AA}$  und für die Struktur vom Typ II im Bereich von  $5,9 \text{ \AA}$ .

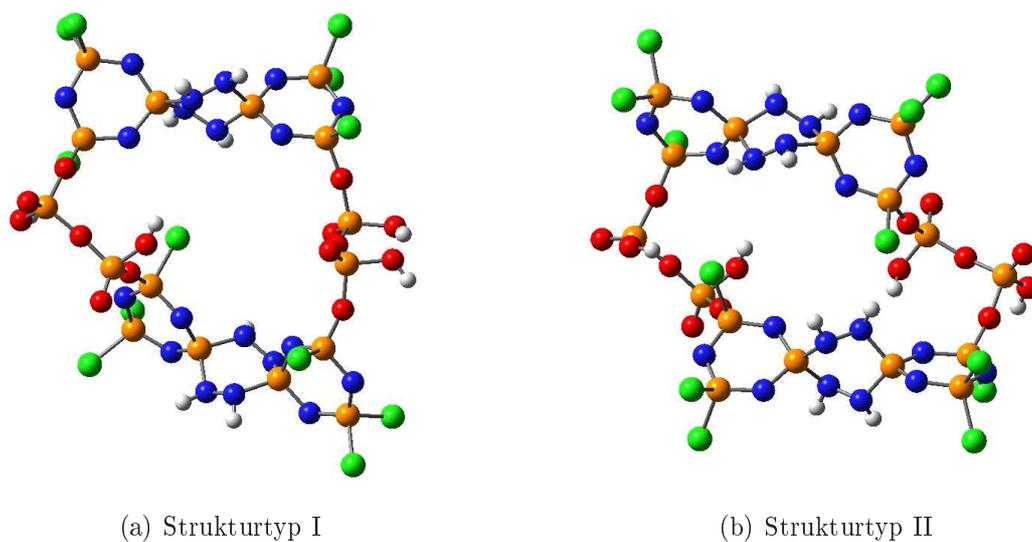


**Abbildung 3.20:** Zwei über Sulfat-Linker verknüpfte, aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I und II (optimiert mit PM3).

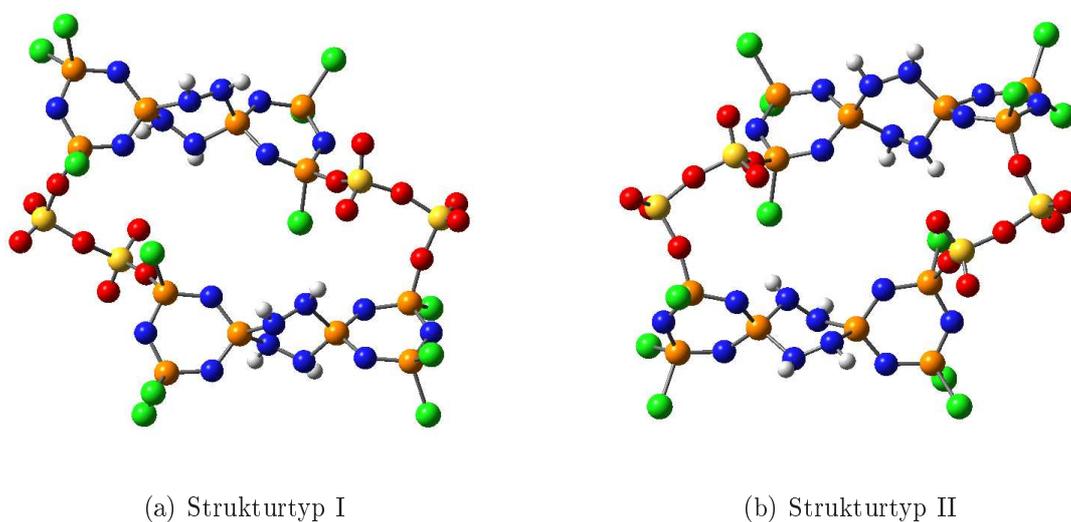
### 3.4.5 Diphosphat und Disulfat

Um den Abstand zwischen zwei Basiseinheiten zu vergrößern, wurden Diphosphat- und Disulfatgruppen als Linker untersucht. Es war unsere Hoffnung, daß dies zu geringeren Interaktionen (z. B. keine Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Basiseinheiten führen würde. Die optimierten Strukturen der Diphosphat- und Disulfatcluster sind in den Abbildungen 3.21 und 3.22 auf der nächsten Seite gezeigt. Bei beiden Clusterarten ist Strukturtyp II energetisch gegenüber Strukturtyp I bevorzugt (Diphosphat:  $\Delta E$  (Typ I – Typ II) = +14 kJ/mol, Disulfat: +51 kJ/mol).

Der Austausch der Monophosphat- und Monosulfat-Linker durch Diphosphat und Disulfat führt wie erwartet zu größeren P–P' Abständen. Dagegen zeigen die berechneten N–N' Abstände einen ungewöhnlichen Trend: Bei der Struktur vom Typ I sind diese Abstände sehr ähnlich zu den entsprechenden Abständen beim Monophosphat und Monosulfat (7,6 Å gegenüber 7,7 Å), während für die Struktur vom Typ II diese Abstände deutlich vergrößert sind ( $\sim 5,8$  Å gegenüber 7,1 Å) und liegen nun im Bereich der Abstände, die bei Struktur I gefunden werden (Tabelle 3.6 auf Seite 122).



**Abbildung 3.21:** Zwei über Diphosphat-Linker verknüpfte, aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I und II (optimiert mit PM3).



**Abbildung 3.22:** Zwei über Disulfat-Linker verknüpfte, aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I und II (optimiert mit PM3).

Die Abweichung von der idealen Struktur taucht beim Strukturtyp II auf, wenn große Linker wie Diphosphat und Disulfat zur Verknüpfung von zwei Basiseinheiten verwendet werden, und gleichzeitig erhält der gesamte Cluster eine hohe strukturelle Flexibilität. Das wird bei der Struktur vom Typ I nicht beobachtet.

### 3.5 Aufbau größerer Strukturen vom Typ I und II

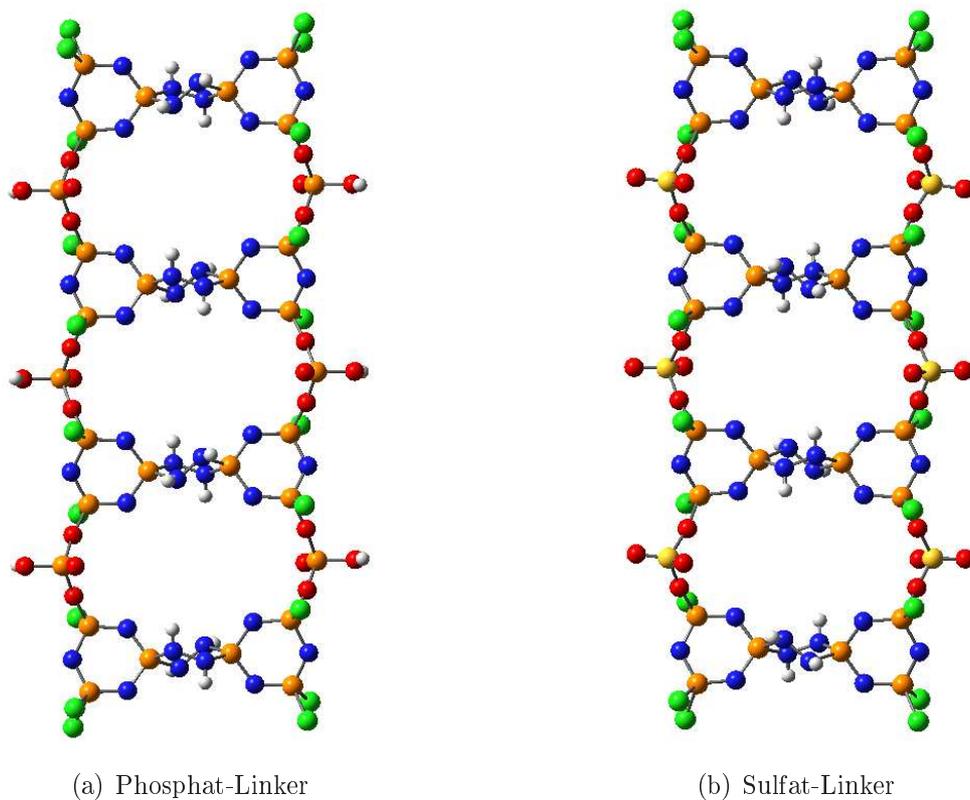
Von der DNS ist bekannt, daß 10 Basenpaare für eine Windung der doppelsträngigen  $\alpha$ -Helix mit einem durchschnittlichen Abstand von 3,4 Å zwischen zwei benachbarten Nukleinbasen nötig sind.<sup>206</sup> Um weitere Einblicke in die strukturellen Eigenschaften von Phosphazenoligomeren der bereits besprochenen Strukturtypen zu bekommen, wurde die Anzahl an Basiseinheiten erhöht. Die vollständig optimierten Strukturen von vier über Phosphat und Sulfat verknüpften Basiseinheiten sind in den Abbildungen 3.23 (Typ I) und 3.24 (Typ II) auf Seite 129, von sechs verknüpften Basiseinheiten in den Abbildungen 3.25 (Typ I) und 3.26 (Typ II) auf Seite 131 sowie von acht verknüpften Basiseinheiten in Abbildung 3.27 auf Seite 132 gezeigt.

In Übereinstimmung mit den Strukturen aus zwei Basiseinheiten repräsentiert auch bei den durch Phosphat- und Sulfatlinker verknüpften Strukturen aus vier, sechs und acht Basiseinheiten der Strukturtyp II die energetisch stabilste Anordnung, wie aus Tabelle 3.7 zu ersehen ist.

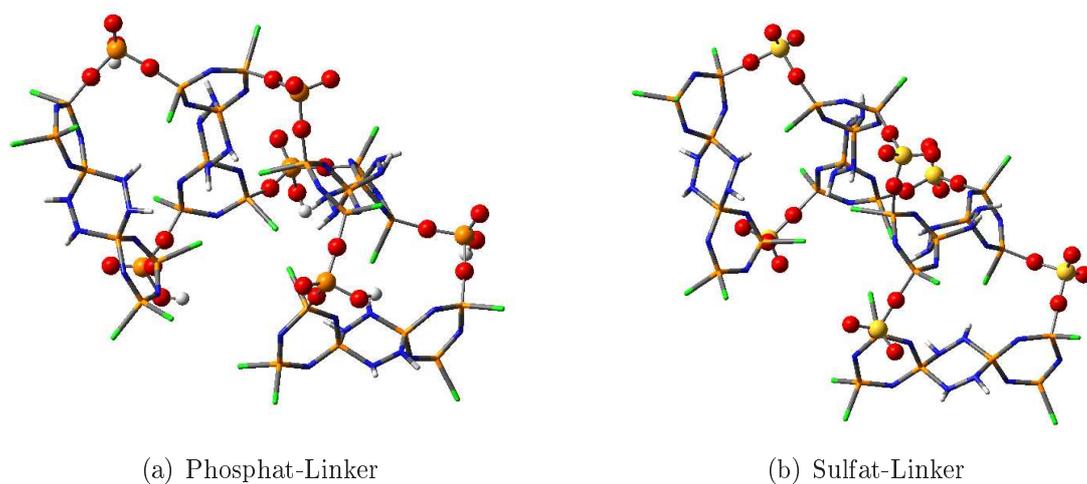
**Tabelle 3.7:** Relative Energien ( $\Delta E(\text{Typ I} - \text{Typ II})$ ) von vier, sechs und acht miteinander verknüpften Basiseinheiten (Angaben in kJ/mol).

Stapelgröße	Phosphatlinker	Sulfatlinker
zwei	24	34
vier	34	50
sechs	93	112
acht	326	–

Die Sulfat- und Phosphatcluster vom Typ I weichen auch beim Übergang von zwei zu mehr Basiseinheiten kaum von der regulären linearen Struktur ab. Dagegen zeigt Strukturtyp II eine ziemlich starke Abweichung von der idealen Anordnung. Neben der



**Abbildung 3.23:** Vier aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ I (optimiert mit PM3).



**Abbildung 3.24:** Vier aufeinander gestapelte Basiseinheiten vom Typ II (optimiert mit PM3).

erwarteten inneren Verdrehung der Kette zeigt sich hier aufgrund von "unerwünschten" Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydrazingruppen und den im Molekül verbleibenden Chloratomen eine zusätzliche starke Torsion des gesamten Doppelstranges. Die beobachtete Torsion mündet bei der Verlängerung des Moleküls auf acht Basiseinheiten in einen vollkommen neuen Strukturtyp (siehe Abbildung 3.28 auf Seite 133). Hierbei sind die einzelnen Basiseinheiten nicht mehr senkrecht, sondern parallel zum Strang ausgerichtet. Wie Abbildung 3.28(b) zeigt, entsteht dabei ein tubusförmiger Hohlzylinder.

**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Strukturparameter größerer Systeme aus verknüpften Basiseinheiten (Abstände in Å, Winkel in °).

Strukturtyp	$d(\text{P}-\text{P}')^{\text{a}}$	$d(\text{N}-\text{N}')^{\text{b}}$	$\sphericalangle(\text{P}_1\text{N}_4\text{P}_{1'}\text{N}_{4'})$	Einheiten pro Windung <sup>c</sup>
4 – I (Phosphat)	5,239	7,335	0,0	–
4 – II (Phosphat)	5,042	4,933	33,8	11
4 – I (Sulfat)	5,123	6,979	1,6	–
4 – II (Sulfat)	5,031	4,780	41,5	9
6 – I (Phosphat)	5,281	7,232	0,3	–
6 – II (Phosphat)	4,906	3,896	41,8	9
6 – I (Sulfat)	5,171	6,979	1,5	–
6 – II (Sulfat)	4,867	3,839	44,4	9
8 – I (Phosphat)	5,284	7,257	0,0	–
8 – I (Sulfat)	5,173	6,978	0,0	–

<sup>a</sup> die Phosphoratome im Strukturtyp I und II sind 3–5' verknüpft. Die Werte sind gemittelt.

<sup>b</sup> dieser N–N Abstand repräsentiert die kürzeste Entfernung zwischen Hydrazinbrücken von zwei benachbarten Basiseinheiten.

<sup>c</sup> geschätzte Zahl von Basiseinheiten, die für eine volle (360°) Drehung der doppelsträngigen Kette nötig sind.

Verglichen mit den Strukturen aus zwei Basiseinheiten bleibt der P–P' Abstand fast unverändert, während sich der N–N' Abstand beim Strukturtyp II bei jeder Verlängerung um 2 Basiseinheiten grob um 0,7 Å verringert (Tabelle 3.8). Der berechnete Dihedralwinkel  $\sphericalangle(\text{P}_1\text{N}_4\text{P}_{1'}\text{N}_{4'})$  zeigt eine nahezu ideale Anordnung im Strukturtyp I. Im Falle der Struktur vom Typ II werden Dihedralwinkel von 34° bei Verknüpfung von vier Einheiten mit Phosphat-Linkern und 42° bei allen anderen Verknüpfungen beobachtet, was den Beginn einer gedrehten doppelsträngigen Helix illustriert. Die geschätzte Zahl von Basiseinheiten, die für eine komplette Drehung des Doppelstrangs benötigt werden, ist für einen phosphatverknüpften Cluster zwischen 9 und 11 und für einen sulfatverknüpften Cluster 9.

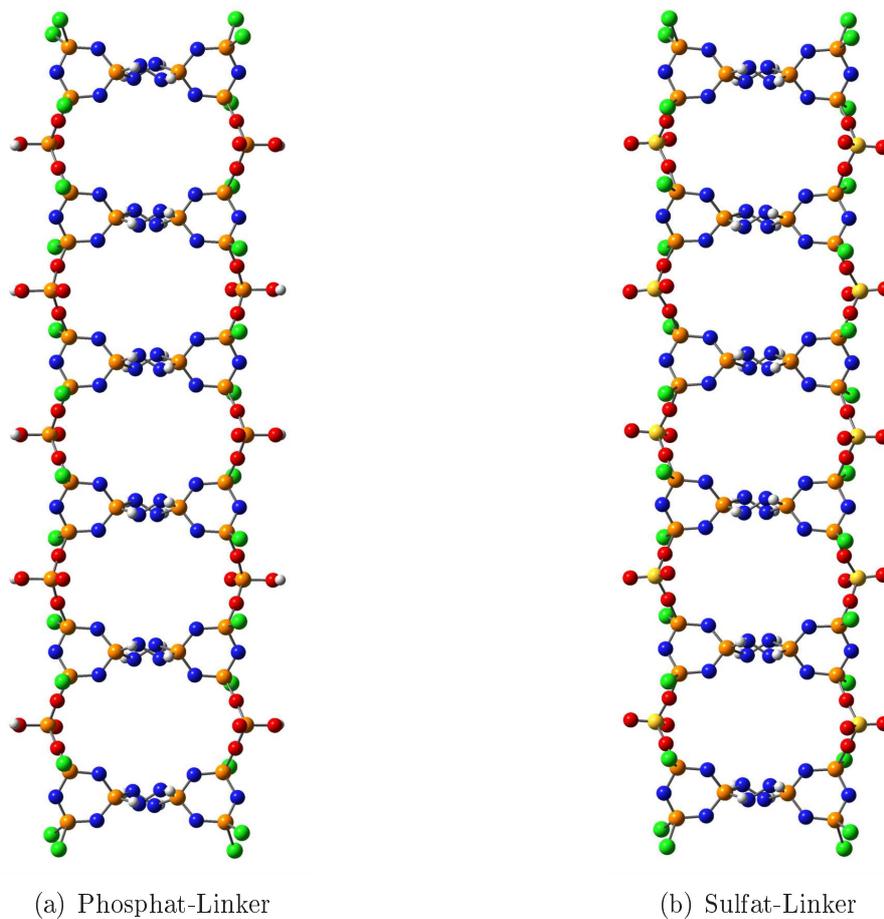


Abbildung 3.25: Sechs gestapelte Basiseinheiten vom Typ I (optimiert mit PM3).

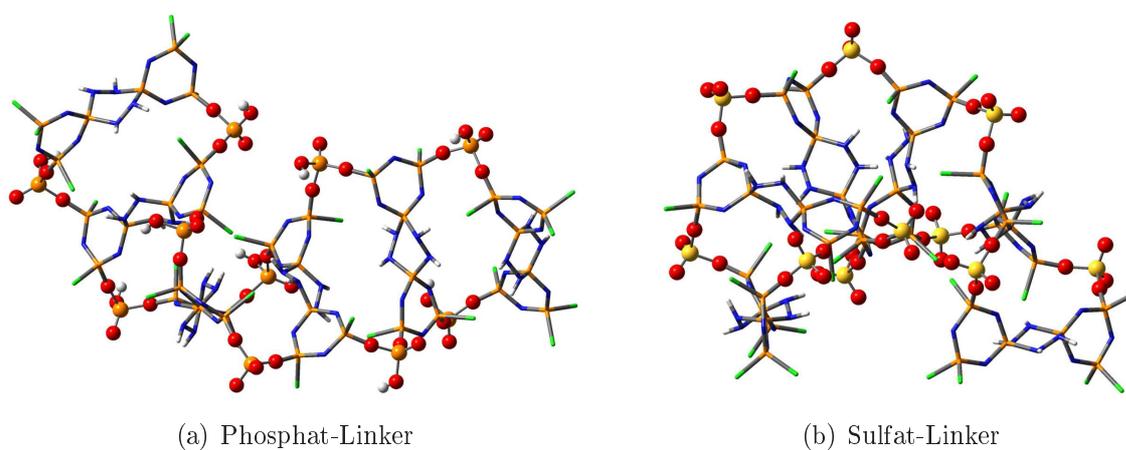


Abbildung 3.26: Sechs gestapelte Basiseinheiten vom Typ II (optimiert mit PM3).

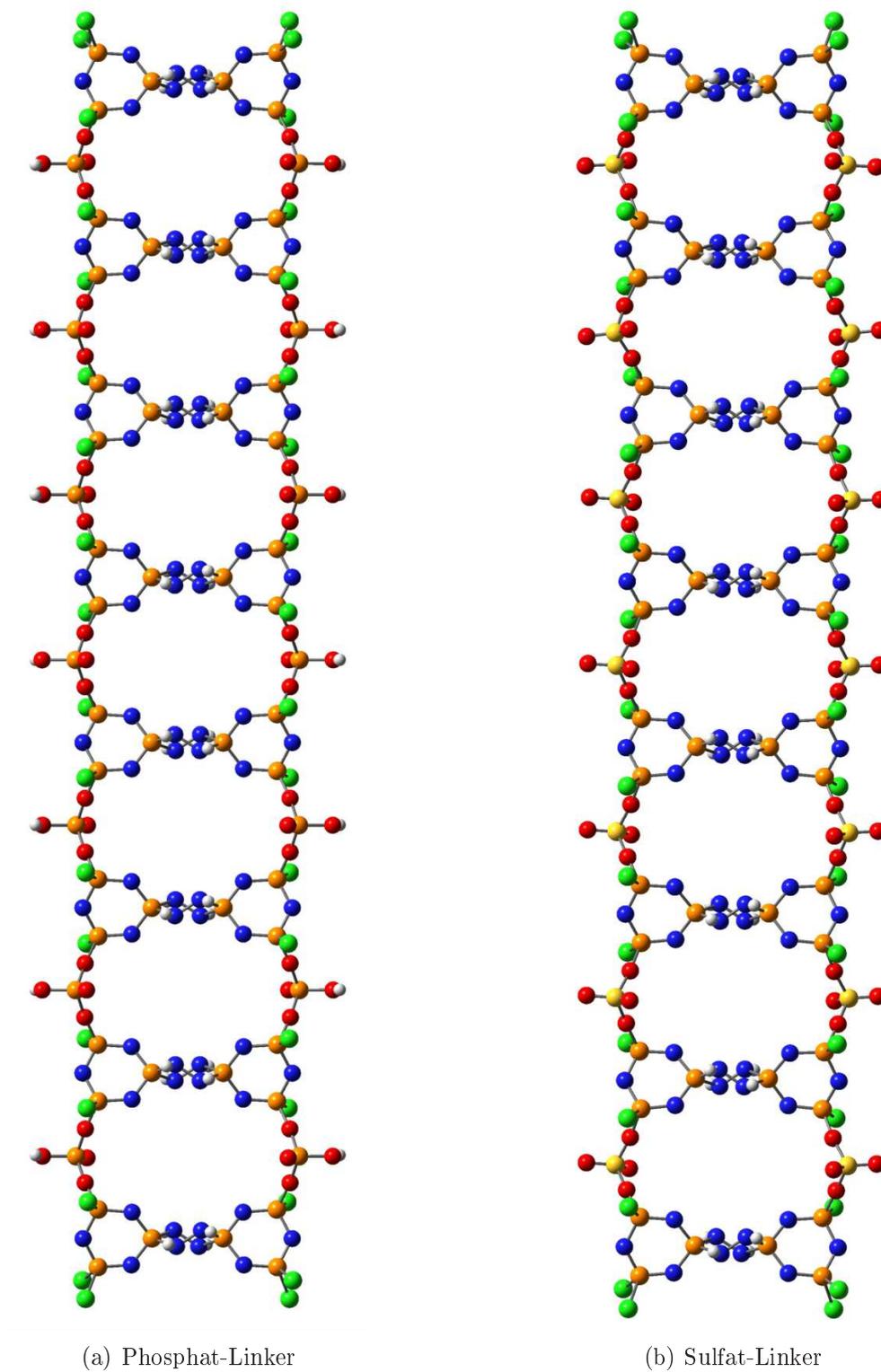
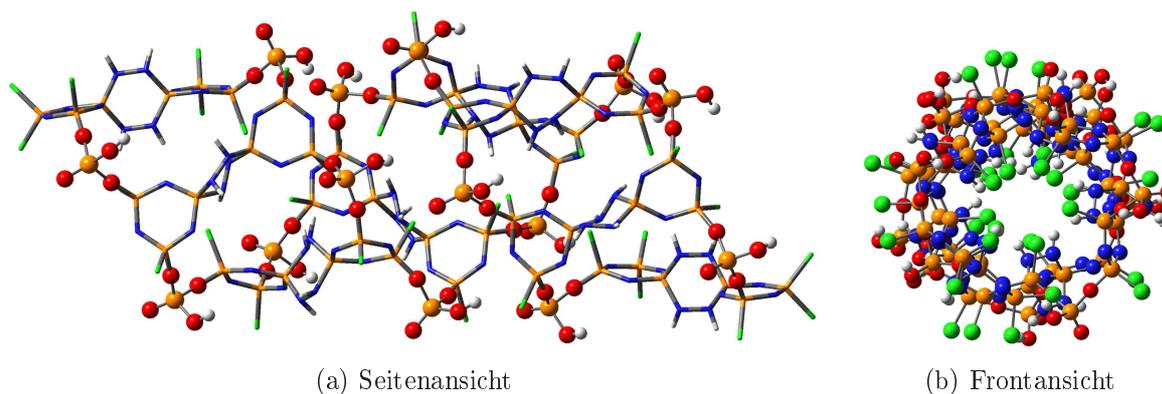


Abbildung 3.27: Acht gestapelte Basiseinheiten vom Typ I (optimiert mit PM3).



**Abbildung 3.28:** Acht gestapelte Basiseinheiten vom Typ II mit Phosphat-Linker (optimiert mit PM3).

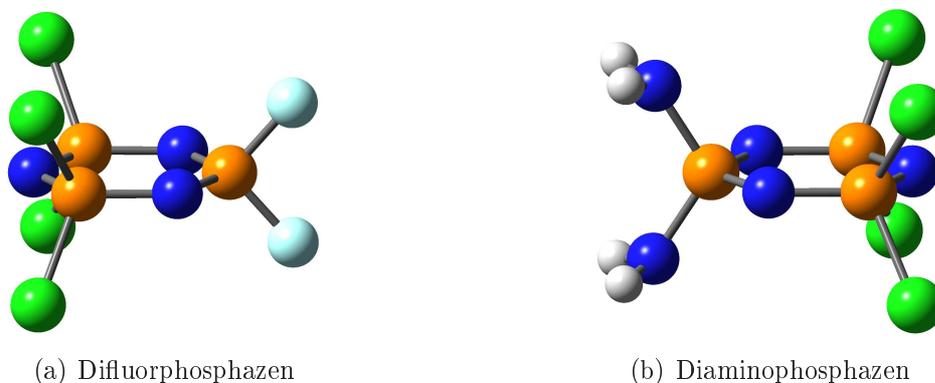
## 3.6 Informationstragende Elemente

Bei der biologischen Informationsspeicherung erfolgt die Codierung durch die Abfolge der in Abbildung 3.1 auf Seite 100 gezeigten Nukleinbasen Adenin, Thymin, Cytosin und Guanin. Beim Zusammenfügen von zwei zueinander komplementären Einzelsträngen zu einer Doppelhelix bilden sich zwischen den komplementären Nukleinbasen Adenin und Thymin jeweils zwei und zwischen Cytosin und Guanin jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Diese Komplementarität ist eine entscheidende Voraussetzung für den semi-konservativen Kopiermechanismus der DNS. Die beiden entstehenden Basenpaare sind in Abbildung 3.2 auf Seite 102 gezeigt.

Die Natur verwendet zum Aufbau der beiden Basenpaare zwei unterschiedlich große Ringsysteme und eine unterschiedliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen und stellt so sicher, daß sich keine nicht komplementären Nukleinbasen zu einem "falschen" Basenpaar zusammenfinden. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenpaaren werden die beiden Einzelstränge zu einer relativ stabilen doppelhelicalen Gesamtstruktur zusammengehalten. Die Wasserstoffbrücken ermöglichen es aber auch, die Struktur für die Replikation oder für Reperaturen vorübergehend wieder in zwei Einzelstränge zu teilen. Die Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Informationskodierung wäre auch in einem anorganischen Analogon der DNS wünschenswert, um einen guten Kompromiß zwischen festem Zusammenhalt der Einzelstränge und einfacher Teilbarkeit zu erreichen.

Um das Problem der anorganischen Umsetzung der Informationskodierung deutlich zu vereinfachen, wurde die Zahl der anorganischen Kernbasen auf zwei reduziert. Diese Reduktion auf ein binäres System hat neben der Vereinfachung zur Folge, daß für die Kodierung der inzwischen 22 proteinogenen Aminosäuren nun statt drei Basenpaaren pro Codon fünf ( $2^5 = 32$ ) nötig sind. Aufgrund der erhöhten Zahl von benötigten Basenpaaren nimmt die Fehleranfälligkeit des Gesamtsystems zu.

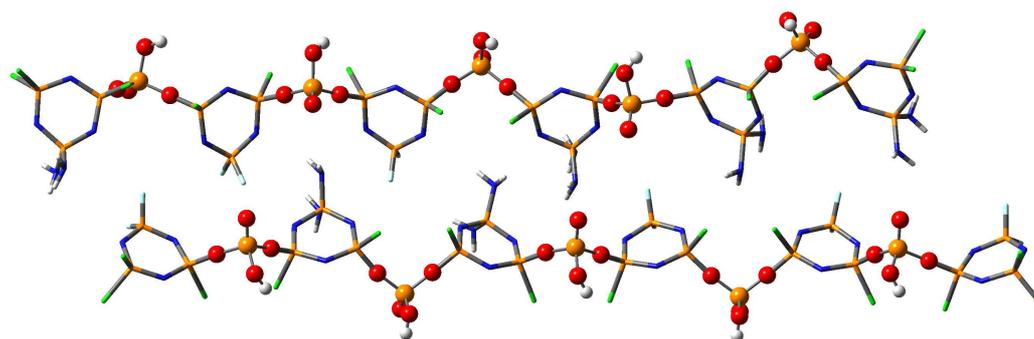
Als mögliche informationstragende Elemente wurden  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{F}$  Substituenten gewählt. In Abbildung 3.29 sind die entsprechenden anorganischen Nucleoside 2,2,4,4-Tetrachloro-6,6-difluorocyclotriphosphazen und 2,2-Diamino-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazen gezeigt. Als weitere Möglichkeit wurden als informationstragende Elemente  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{Cl}$  Substituenten untersucht. Eine Verwendung dieser Substituenten lag nahe, zumal die Darstellung von (geminal) teilfluorierten Cyclotriphosphazenen mit Natriumfluorid in Acetonitril oder Nitrobenzol bekannt ist<sup>190,197</sup> und eine Substitution mit Ammoniak, wie bereits gezeigt, möglich ist.<sup>197</sup> Bei Verwendung des Chlor-Substituenten entfällt bei der Darstellung die Notwendigkeit für einen substituierenden Syntheseschritt.



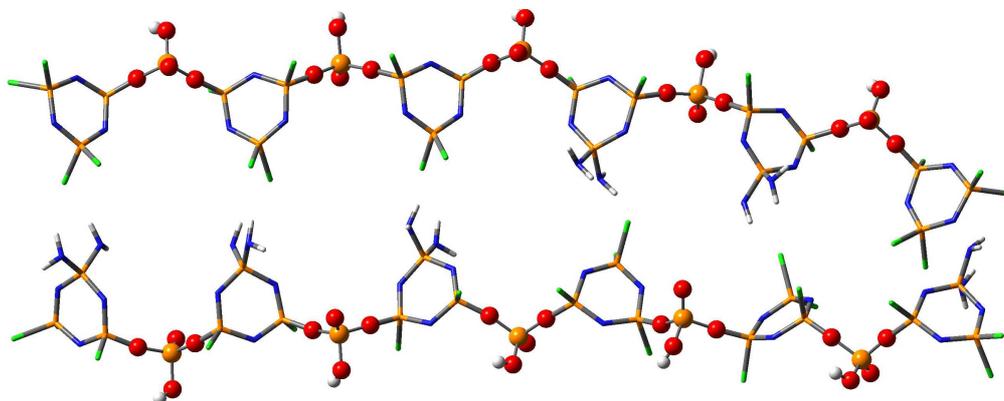
**Abbildung 3.29:** Die beiden anorganischen Nucleoside (optimiert mit B3LYP).

Testrechnungen auf dem Niveau von B3LYP haben gezeigt, daß eine Abspaltung von HF oder HCl unter Bildung einer kovalenten P–N–P Bindung zwischen den beiden beteiligten Phosphazeneringsystemen nicht erfolgt und die damit einhergehende Zerstörung der Information nicht eintritt. Weiterhin wurde bestätigt, daß es zwischen jeweils zwei gleichartigen anorganischen Nucleosiden nicht zur Ausbildung einer stabilen Basenpaarung kommt.

Um den Zusammenhalt von zwei einsträngigen Phosphazenenketten – aus je sechs über Phosphat-Linker verknüpften anorganischen Nucleosiden – zu einer doppelsträngigen Struktur vom Typ I durch  $-\text{NH}_2 \cdots \text{F}-$  beziehungsweise  $-\text{NH}_2 \cdots \text{Cl}-$  Brücken zu untersuchen, wurden bei dem in Abbildung 3.25(a) auf Seite 131 gezeigten Molekül die Hydrazinbrücken durch die entsprechenden Substituenten ersetzt. Die beiden dabei entstandenen Makromoleküle wurden auf dem Niveau von PM3 optimiert. In Abbildung 3.30 sind die Resultate dieser Optimierungen dargestellt.



(a)  $-\text{NH}_2 \cdots \text{F}-$  Brücken



(b)  $-\text{NH}_2 \cdots \text{Cl}-$  Brücken

**Abbildung 3.30:** Anorganische DNS-Molekülfragmente (optimiert mit PM3).

Bei der optimierten Struktur mit  $-\text{NH}_2 \cdots \text{F}-$  Brücken (Abbildung 3.30(a)) sind die Stränge gegeneinander verschoben. Zwischen den  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{F}$  Gruppen haben sich keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Allerdings haben sich vereinzelt Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen und den Phosphat-Linkern ausgebildet. Bei der optimierten Struktur mit  $-\text{NH}_2 \cdots \text{Cl}-$  Brücken (Abbildung 3.30(b)) sind die Stränge zwar nicht gegeneinander verschoben aber einer der beiden hat sich leicht ge-

krümmt, so daß an einem Molekülende die beiden Stränge nicht mehr parallel zueinander liegen. Dennoch haben sich hier zwischen den meisten  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{Cl}$  Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet.

Hier wird eine erhebliche Schwachstelle der relativ kleinen informationstragenden Einheiten deutlich. Bei der biologischen DNS tragen zur strukturellen Stabilität des Stranges nicht nur die Wasserstoffbrückenbindungen bei, sondern in erheblichem Umfang auch die Wechselwirkungen zwischen übereinandergestapelten Nukleinbasen ("base-stacking interactions").<sup>207</sup> Solche Wechselwirkungen treten bei den kleinen anorganischen Kernbasen nicht auf. So entfällt auch ein beachtlicher Faktor für die strukturelle Gesamtstabilität des Systems.

Da die PM3 Methode die stabilisierende Wirkung von Wasserstoffbrückenbindungen merklich unterschätzt<sup>74</sup>, besteht die begründete Hoffnung, daß bei Anwendung einer nicht-empirischen *ab initio* Methode die Wasserstoffbrückenbindungen besser berücksichtigt werden und dies bei der Geometrieoptimierung einen positiven Einfluß auf die Stabilität der anorganischen Informationsträger haben könnte. Allerdings sind Berechnungen von so großen Strukturen mit einer besseren Methode mit den derzeit zur Verfügung stehenden Mitteln kaum durchführbar. So benötigte bereits die Berechnung eines Stapels aus sechs anorganischen Basispaaren mit der relativ genügsamen PM3 Methode volle zwei Monate. Es ist kaum abzuschätzen, welchen Rechenzeitbedarf eine für die Wasserstoffbrückenbindungen adäquate Behandlung mit HF/6-31G\*\* oder MP2/6-31G\*\*<sup>208</sup> benötigen würde.

### 3.7 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Substitutionsreaktionen mit Wasser, Ammoniak, Phosphor- und Schwefelsäure zeigen zwei exergonische und thermodynamisch kontrollierte Reaktionsschemata: einen Pfad mit ausschließlich geminalen Austauschreaktionen und einen Pfad mit ausschließlich nicht-geminalen Austauschreaktionen. In einigen Fällen konnte die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung führt.

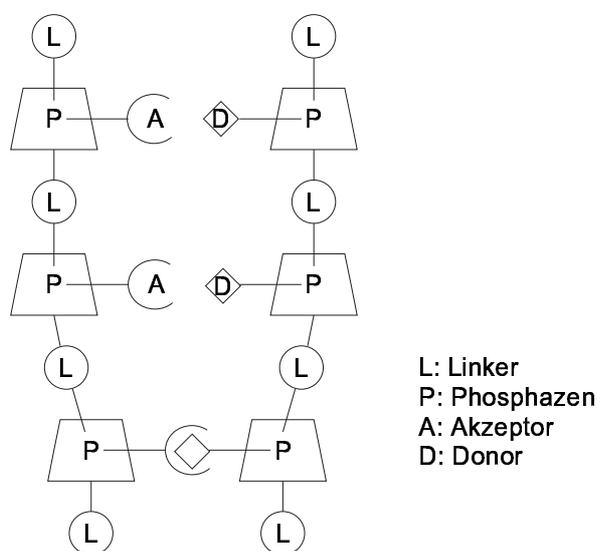
Ausgehend von einer hydrazinverbrückten Phosphazenenbasiseinheit wurden unterschiedliche Clustergrößen unter Verwendung von 3–3' und 3–5' Kopplungen mit unterschiedlichen Linkern (Schwefeldiimid, Phosphat, Sulfat, Diphosphat, Disulfat) und Bildung von *cis-cis* oder *trans-trans* Isomeren erforscht. Durch dieses Prozedere konnten vier unterschiedliche Strukturtypen entworfen werden. Unsere Berechnungen zeigen, daß die Strukturen vom Typ I und II für den Aufbau einer doppelsträngigen Kette (Strukturtyp I) oder einer doppelsträngigen Helix (Strukturtyp II) ausreichend geeignet wären. Dies muß allerdings noch experimentell untersucht werden. Insbesondere muß eine Synthesestrategie entwickelt werden, um die Phosphazenenringe gezielt in *trans*-Position zu substituieren und zu verknüpfen.

Die Optimierungen der unterschiedlichen Strukturen haben gezeigt, dass sich eine lineare, nicht verdrehte Kette (Strukturtyp I) am wenigsten problematisch verhält. Eine in sich gedrehte Kette (Strukturtyp II) besitzt zwar mehr Ähnlichkeit mit dem biologischen Vorbild, allerdings sind hier bei den Optimierungen aufgrund von unerwarteten Wasserstoffbrückenbindungen immer erhebliche Deformationen aufgetreten. Bei der Verlängerung der Kette auf ein aus acht Basiseinheiten bestehendes System haben diese zusätzlichen Deformationen zu einem völlig neuen Strukturtyp geführt, bei dem die Basiseinheiten nicht mehr senkrecht, sondern parallel zur Längsachse des Moleküls liegen und einen tubusförmigen Hohlzylinder bilden. Eine Untersuchung, ob dieser neue Strukturtyp auch bei einer weiteren Verlängerung des Moleküls auftritt, bedürfte selbst auf dem PM3 Niveau einer erheblichen Investition an zusätzlichen Computerkapazitäten und Rechenzeit von vielen Wochen.

Die verwendeten informationstragenden Einheiten ( $-\text{NH}_2$  mit  $-\text{F}$  beziehungsweise  $-\text{NH}_2$  mit  $-\text{Cl}$ ) müssen noch eingehender untersucht werden. Bisher konnte bestätigt werden, daß eine Abspaltung von HF oder HCl unter Bildung einer kovalenten P–N–P Bindung zwischen den beteiligten Phosphazenenringen nicht erfolgt und daß es zwischen jeweils zwei gleichartigen anorganischen Nukleosiden nicht zur Ausbildung einer stabilen Basenpaarung kommt. Die durchgeführten Rechnungen deuten darauf hin, daß die Phosphazenenketten über das  $-\text{NH}_2 \cdots \text{F}-$  Paar nur unzureichend aber über das  $-\text{NH}_2 \cdots \text{Cl}-$  Paar vergleichsweise gut zusammengehalten werden. Allerdings besitzen die verwendeten semiempirischen Rechnungen in diesem Punkt nur eine sehr begrenzte Aussagekraft, da sie die Wasserstoffbrückenbindungen vermutlich nur unzureichend genau beschreiben.

### 3.8 Diskussion

Wie gezeigt werden konnte, ist der Aufbau eines kohlenstofffreien, der DNS-Helix strukturell ähnlichen Informationssystems auf Basis des in Abbildung 3.31 gezeigten Konstruktionsplanes wenigstens theoretisch möglich. Als Ersatz für den 2-Desoxy-D-ribose Zucker dient das bereits seit langem bekannte Hexachlorocyclotriphosphazen. Als Linkermoleküle kommen sowohl das Phosphat wie auch das Sulfat in Frage. Beide sind in der Lage, sinnvolle und stabile doppelsträngige Ketten und Helices vom Typ I und II aufzubauen.



**Abbildung 3.31:** Allgemeine schematische Darstellung des anorganischen Informationsspeichers.

Eine der schwerwiegendsten Abweichungen vom biologischen Vorbild aus der Natur ist die Reduktion von vier Nukleinbasen auf lediglich zwei informationstragende anorganische Donor-Akzeptor Systeme,  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{F}$  beziehungsweise  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{Cl}$ . Für diese beiden Substituentenpaare spricht, daß für beide anorganischen Nukleoside bereits heute Synthesewege bekannt sind, so daß eine experimentelle Verwirklichung der hier gezeigten Zielmoleküle möglich sein sollte.

Eine Einschränkung erfahren die hier gezeigten Ergebnisse allerdings. Die endgültigen Zielmoleküle sowie die Strukturen mit mehr als vier Basiseinheiten sind bisher nur auf dem relativ einfachen PM3 Niveau berechnet worden. Wenngleich einige isolier-

te Fragestellungen auch auf dem B3LYP Niveau untersucht wurden, bleiben Wechselwirkungsenergien sowie die endgültige Struktur der gezeigten Zielmoleküle auf einem höheren theoretischen Niveau mit nicht-empirischen *ab initio* Methoden abzuklären.

Nichtsdestotrotz kann die Frage nach einem kohlenstofffreien Informationsträger ähnlich der doppelsträngigen DNS-Helix insofern mit ja beantwortet werden, als der Aufbau einer solchen Struktur wenigstens am Computer in der Gasphase funktioniert hat. Bleibt für die Zukunft zur endgültigen Beantwortung der Frage noch die Aufgabe, die hier gezeigten Strukturen auch tatsächlich experimentell herzustellen, zu charakterisieren und auf einen möglichen Einsatz hin zu untersuchen.



# Kapitel 4

## Organische Gold(I)-verbindungen

Nie sage: Ich weiß es nicht  
– also ist es falsch.  
Man muß forschen, um zu wissen,  
wissen, um zu verstehen,  
verstehen, um zu urteilen.

---

*(Hinduphilosoph Narasdas)*

### 4.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurden dem Studium der physikochemischen Eigenschaften von Koordinationsverbindungen  $d^{10}$  monovalenter Ionen beachtliche Aufmerksamkeit gewidmet.<sup>209</sup> Jones et al.<sup>210,211</sup> haben eine große Zahl von Gold(I)-Komplexen mit Hilfe der Mößbauer Spektroskopie untersucht. Aus den erhaltenen Daten wurde geschlossen, daß lediglich die 6s- und 6p-Orbitale an der Bindungsbildung beteiligt sind und daß Eigenschaften der Bindung erheblich mit den unterschiedlichen Liganden schwanken können.

Schwerdtfeger et al.<sup>212</sup> haben mit Hilfe der HF-Methode eine große Auswahl an Goldverbindungen des Typs  $AuL_2^-$  ( $L = H, F, Cl, Br, CN, SCN, CH_3, PH_3^+$ ) erforscht. Dabei wurden vor allem die Auswirkungen der relativistischen Effekte auf die Au–L Bindung untersucht, die Trends in der Adduktstabilität, die Tendenzen beim atomaren Ladungstransfer sowie die Beteiligung der p- und d-Orbitale an der Entstehung

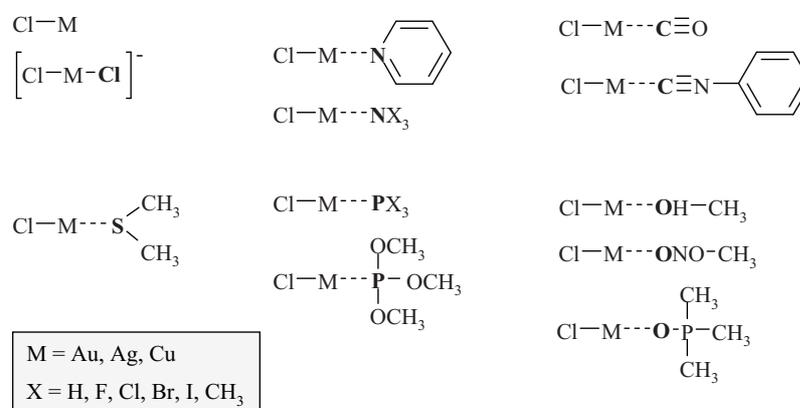
der Donor-Akzeptor-Bindung hervorgehoben und erklärt. Die relativistischen Effekte in Goldverbindungen wurden auch in einer Reihe anderer Beiträge untersucht (siehe zum Beispiel Literatur<sup>103</sup> und<sup>213</sup>).

Antes und Mitarbeiter<sup>214</sup> haben mit *ab initio* Methoden Struktur, Dissoziationsenergien, Kraftkonstanten, <sup>35</sup>Cl Kernquadrupolkopplungskonstanten und Elektronenverteilungen bei der Bildung von Carbonylkomplexen mit Münzmetallchloriden unter Anwendung von relativistischen und nicht-relativistischen energieangepaßten Pseudopotentialen für die Metallatome untersucht. Die theoretisch vorhergesagten Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen stimmten mit den experimentellen Werten sehr gut überein. Mit Hilfe von Ladungserlegungsanalysen (charge decomposition analysis) wurde die Frage nach einem CO→Metall Ladungstransfer und einem Metall→CO Ladungsrücktransfer im Detail untersucht. Dabei wurden bei den Kupfer- und Goldkomplexen signifikante ClM→CO Ladungstransfers und große CO→MCl Ladungsrücktransfers gefunden. Bei den Silberkomplexen wurden hingegen deutlich kleinere Ladungstransfers und -rücktransfers beobachtet. Eine Populationsanalyse nach Mulliken zeigte, daß Anteile sowohl der d- wie p-Orbitale der Metalle an der Metall-Ligand-Bindung wichtig sind.

Die Ergebnisse von NBO-Analysen des AuClCO Komplexes mit Dichtefunktional- und MP2-Methoden haben Fortunelli und Mitarbeiter<sup>215</sup> analysiert. Die Untersuchung der NBO-Energien zeigte, daß ein großer Anteil des Energiegewinns bei der Komplexbildung zwischen AuCl und CO von der Wechselwirkung des  $\sigma^*$ -Molekülorbitals der Au–C Bindung mit Rydberg-Orbitalen am Kohlenstoff, Sauerstoff und Gold herrührt. FT Mikrowellenspektren von X–M–L Komplexen (X = F, Cl, Br; M = Au, Ag, Cu; L = CO, X<sup>-</sup>) und experimentelle Kernquadrupolkopplungskonstanten von Kernen des Goldes, Kupfers, Broms und Chlors wurden von Gerry et al. präsentiert.<sup>216,217,218,219</sup> Die Kernquadrupolkopplungskonstanten von Kupfer, Gold und den Halogenen zeigen, daß während der Komplexbildung zwischen dem Metallhalogenid und dem Liganden eine große Elektronenumverteilung stattfindet. Konkret vergrößern sich die Kopplungskonstanten der Metallatome und die der Halogenatome halbieren sich.

Es ist bekannt, daß diese Liganden sowohl an Hauptgruppenelemente als auch an Übergangsmetalle koordinieren.<sup>220</sup> In früheren Arbeiten<sup>221,222</sup> wurden bereits Komplexe von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen wie Zinn, Antimon und

Titan mit diesen Liganden untersucht. Dabei wurden Parameter wie Quadrupolspaltungen und Quadrupolkopplungskonstanten sowie Mössbauer-Isomerieverschiebungen bei  $^{127}\text{I}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  und  $^{119}\text{Sn}$  Kernen berechnet. Cl–Au–L Komplexe mit Phosphor, Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoff enthaltende Liganden (L) wurden mit Hilfe des Mössbauer-Effekts und der Kernquadrupolresonanz untersucht und ihre elektronische Struktur auf Basis der chemischen Verschiebung, der Quadrupolspaltung und der Kernquadrupolresonanzfrequenzen analysiert.<sup>210,211</sup>



**Abbildung 4.1:** Überblick über die untersuchten Münzmetallkomplexe.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Beschreibung von Cl–M–L Komplexen (M = Cu, Ag, Au) mit einer deutlich erweiterten Liste an organischen Donoren (L) mit unterschiedlichen, koordinierenden Atomen. Das Ziel war die Beschreibung ihrer elektronischen Struktur durch Vergleich der NBO-Analysen der Kupfer-, Silber- und Goldkomplexe auf Basis von Berechnungen auf dem Niveau von Dichtefunktionalmethoden. Die Auswahl an Lewis-Basen ( $\text{Cl}^-$ , CO, PhNC,  $\text{MeNO}_2$ , MeOH,  $\text{OPMe}_3$ ,  $\text{SMe}_2$ , Py,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NMe}_3$ ,  $\text{NX}_2$ ,  $\text{P(OMe)}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PX}_3$  [X = F, Cl, Br, I]) wurde vor allem wegen ihrer unterschiedlichen Donor-Eigenschaften, der Verfügbarkeit von experimentellen Daten sowie der Relevanz für interessante experimentelle Komplexe getroffen. Abbildung 4.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Komplexe.

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der Brauchbarkeit der benutzten Allelektronen-Basissätze wurden die verfügbaren experimentellen Ergebnisse aus mikrowellenspektroskopischen Analysen von AuCl und AuClCO mit Ergebnissen von Geometrieoptimierungen mit den Basissätzen 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-311+G(3df), aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ und cc-pvDZ auf dem Niveau von B3LYP und MP2 verglichen (siehe Tabelle 4.1). Dabei zeigte sich, daß der 6-31+G(d) Standardbasissatz auf dem B3LYP Niveau akzeptable Ergebnisse lieferte und gleichzeitig mit einem tolerierbaren Konsum von Computerressourcen zurechtkommt.

**Tabelle 4.1:** Vergleich verschiedener Methoden/Basissatzkombinationen (Abstände in Å).

Methode/Basissatz	$d(\text{C}-\text{O})$	$d(\text{Au}-\text{C})$	$d(\text{Au}-\text{Cl})$
B3LYP/6-31G(d)	1,141	1,899	2,256
B3LYP/6-31+G(d)	1,141	1,901	2,259
B3LYP/6-311+G(3df)	1,129	1,902	2,255
B3LYP/aug-cc-pvDZ	1,138	1,901	2,260
B3LYP/aug-cc-pvTZ	1,129	1,903	2,250
B3LYP/cc-pvDZ	1,138	1,900	2,257
MP2/6-31G(d)	1,155	1,855	2,211
MP2/6-31+G(d)	1,156	1,857	2,211
MP2/6-311+G(3df)	1,141	1,850	2,220
MP2/aug-cc-pvDZ	1,153	1,853	2,224
MP2/cc-pvDZ	1,150	1,856	2,218
experimentell (MW)	1,132	1,884	2,217
experimentell (RSA)	1,11	1,93	2,261

### 4.2.1 Bindungslängen

Die berechneten Metall-Ligand- und Metall-Chlor-Abstände aller untersuchten Spezies sind in Tabelle 4.2 auf der nächsten Seite und die verfügbaren experimentellen Daten in Tabelle 4.3 auf Seite 146 wiedergegeben. Obwohl Dichtefunktionalmethoden in solchen Systemen dazu tendieren, die Bindungslängen zu unterschätzen, kann man im vorliegenden Fall erkennen, daß die Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen gut

mit den experimentellen Gasphasenstrukturen der MCl und MCICO Moleküle übereinstimmen.<sup>216,217,218,219</sup> Die gefundenen Bindungslängen für die Metall-Chlor- und die Metall-Ligand-Bindungen sind verglichen mit den experimentellen Werten um etwa 0,004 bis 0,07 Å zu lang.

**Tabelle 4.2:** Strukturdaten aller untersuchten Spezies (Abstände in Å).

Komplex	M = Au		M = Ag		M = Cu	
	$d(\text{Au}-\text{Cl})$	$d(\text{Au}-\text{L})$	$d(\text{Ag}-\text{Cl})$	$d(\text{Ag}-\text{L})$	$d(\text{Cu}-\text{Cl})$	$d(\text{Cu}-\text{L})$
MCl	2,269		2,324		2,086	
MCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,335	2,335	2,375	2,375	2,158	2,158
MCICO	2,259	1,901	2,284	2,009	2,087	1,810
MCICNPh	2,279	1,925	2,300	2,025	2,103	1,827
MCiMeNO <sub>2</sub>	2,253	2,129	2,298	2,208	2,087	1,912
MCiMeOH	2,256	2,161	2,301	2,200	2,089	1,950
MCiOPMe <sub>3</sub>	2,270	2,114	2,311	2,153	2,103	1,900
MCiSMe <sub>2</sub>	2,286	2,328	2,310	2,424	2,105	2,205
MCiPy	2,272	2,070	2,304	2,154	2,010	1,914
MCiNH <sub>3</sub>	2,270	2,106	2,304	2,175	2,096	1,941
MCiNMe <sub>3</sub>	2,275	2,136	2,306	2,215	2,101	1,970
MCiNF <sub>3</sub>	2,248	2,084	2,294	2,272	2,080	1,931
MCiNCl <sub>3</sub>	2,255	2,119	2,302	2,287	2,087	1,939
MCiNBr <sub>3</sub>	2,258	2,093	2,307	2,258	2,091	1,916
MCiNI <sub>3</sub>	2,261	2,082	2,309	2,245	2,093	1,907
MCiP(OMe) <sub>3</sub>	2,303	2,255	2,312	2,355	2,112	2,175
MCiPH <sub>3</sub>	2,295	2,261	2,311	2,365	2,106	2,183
MCiPMe <sub>3</sub>	2,273	2,310	2,320	2,369	2,117	2,190
MCiPF <sub>3</sub>	2,272	2,208	2,291	2,326	2,091	2,144
MCiPCL <sub>3</sub>	2,278	2,236	2,298	2,355	2,094	2,159
MCiPBr <sub>3</sub>	2,282	2,245	2,303	2,369	2,097	2,170
MCiPI <sub>3</sub>	2,288	2,254	2,309	2,380	2,101	2,172

Wie man anhand der Daten in Tabelle 4.2 erkennen kann, findet man die längsten Bindungsabstände nicht, wie man erwarten würde, in den Goldverbindungen, sondern in den Silberkomplexen. Dieser oft innerhalb der 11. Gruppe beobachtete typische anormale Trend  $d(\text{Cu}-\text{L}) < d(\text{Au}-\text{L}) < d(\text{Ag}-\text{L})$  betrifft nicht nur, wie bereits von Antes<sup>214</sup> beobachtet wurde, die Metall-Ligand-Bindungslänge, sondern auch die Metall-Chlor-Bindung. Dies widerspricht der allgemeinen Beobachtung, wonach Bindungslängen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten zunehmen. Dies ist mit dem Auftreten von relativistischen Effekten zu erklären, die beim Gold ihre maximale Wirkung erreichen.<sup>103,104</sup>

**Tabelle 4.3:** Verfügbare experimentelle Strukturdaten (Abstände in Å).

Komplex	M = Au		M = Ag		M = Cu	
	$d(\text{Au}-\text{Cl})$	$d(\text{Au}-\text{L})$	$d(\text{Ag}-\text{Cl})$	$d(\text{Ag}-\text{L})$	$d(\text{Cu}-\text{Cl})$	$d(\text{Cu}-\text{L})$
MCl (RSA)	2,267					
MCICO (RSA)	2,261	1,93				
MCl (MW)	2,199		2,281		2,051	
MCICO (MW)	2,217	1,884	2,253	2,013	2,055	1,795

Die Daten der Tabelle 4.2 auf der vorherigen Seite zeigen, daß die Änderung der M–Cl Bindungslängen bei der Anbindung des Donors bei allen Metallhalogeniden vergleichsweise klein ist. In den meisten Gold- und Kupferkomplexen verlängert sich die Metall-Chlor-Bindung nur sehr wenig. Im Fall des AuClCO, AuClMeNO<sub>2</sub>, AuClMeOH, AuClNF<sub>3</sub>, AuClNCl<sub>3</sub>, AuClNBr<sub>3</sub> und AuClNI<sub>3</sub> ist diese Bindung sogar kürzer als im nicht-gebundenen Akzeptor. Dies stimmt mit den entsprechenden Werten für den Gesamtladungstransfer (siehe Tabelle 4.11 auf Seite 154) überein, der geringer ist als bei den anderen Goldkomplexen. Die größte Zunahme der Metall–Halogen-Bindungslänge tritt beim AuCl<sub>2</sub><sup>−</sup> mit 0,07 Å auf, gefolgt vom AuClP(OMe)<sub>3</sub> mit 0,03 Å und vom AuClPH<sub>3</sub> und AuClSM<sub>2</sub> mit 0,02 Å.

Gleichzeitig nimmt die Metall-Chlor-Bindungslänge verglichen mit dem AgCl Molekül in allen Silberkomplexen mit Ausnahme des AgCl<sub>2</sub><sup>−</sup> ab. Dies ist in solch schwach gebundenen Systemen zu erwarten (siehe Tabelle 4.2 auf der vorherigen Seite und Abbildung 4.2 auf Seite 148).

In Bezug auf die Änderungen der Struktur zeigen die Kupferkomplexe insgesamt die signifikantesten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Mit Ausnahme des CuClNF<sub>3</sub> und CuClPy nimmt die Länge der Metall-Chlor-Bindung zu. Die stärksten Änderungen werden mit 0,07 Å beim CuCl<sub>2</sub><sup>−</sup>, mit 0,03 Å beim CuClPMe<sub>3</sub> und mit 0,02 Å beim CuClP(OMe)<sub>3</sub> und CuClPH<sub>3</sub> beobachtet.

Die große Zunahme der Metall-Chlor-Bindungslängen in den MCl<sub>2</sub><sup>−</sup> Komplexen kann durch die starke elektrostatische Anziehung der Liganden erklärt werden. Die Verhältnisse der Metall-Ligand-Bindungslängen eines Liganden bei den drei Metallzentren sind zueinander relativ konstant.

### 4.2.2 Thermodynamik

Die Energien, Enthalpien und freien Enthalpien der Komplexbildung bei allen untersuchten Spezies sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Einen schnellen Überblick über die relativen Enthalpien liefert Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite. Sowohl aus der Tabelle wie aus der Abbildung kann man erkennen, daß alle Silberkomplexe zwischen 5 und 10 kcal/mol weniger stabil sind als ihre Kupfer- und Goldanaloga. Die Enthalpien der Gold- und Kupferkomplexe liegen nahe zusammen, jeweils nur etwa 2 kcal/mol Abstand. Eine Ausnahme davon stellen die Komplexe mit einem koordinierenden Phosphoratom dar, bei denen die Goldkomplexe mehr als 10 kcal/mol stabiler sind als ihre Kupferäquivalente.

**Tabelle 4.4:** Reaktionsenergien der Komplexbildung bei den untersuchten Spezies (in kcal/mol).

Komplex	$\Delta E_0$			$\Delta H_{298}$			$\Delta G_{298}$		
	AuCl	AgCl	CuCl	AuCl	AgCl	CuCl	AuCl	AgCl	CuCl
$\text{Cl}_2^-$	-68,60	-59,84	-66,61	-68,16	-59,77	-66,48	-60,11	-49,31	-55,79
CO	-46,40	-24,62	-35,97	-29,69	-23,35	-34,86	-18,70	-13,83	-22,82
PhNC	-54,23	-33,50	-44,63	-52,70	-32,14	-43,18	-42,56	-22,86	-33,30
MeNO <sub>2</sub>	-19,95	-12,77	-22,36	-18,42	-11,24	-20,81	-9,61	-3,58	-12,34
MeOH	-26,13	-19,27	-27,82	-24,58	-17,89	-26,33	-14,71	-8,96	-16,94
OPMe <sub>3</sub>	-33,61	-25,97	-36,15	-32,33	-24,73	-34,83	-23,30	-16,79	-26,13
SMe <sub>2</sub>	-39,49	-25,46	-32,94	-38,09	-24,13	-31,61	-27,55	-14,54	-21,77
Py	-40,67	-27,48	-38,28	-39,13	-26,09	-36,78	-28,57	-16,42	-26,70
NH <sub>3</sub>	-43,58	-31,57	-41,17	-41,28	-29,57	-39,11	-31,84	-20,88	-30,02
NF <sub>3</sub>	-14,95	-5,69	-14,22	-13,92	-4,62	-13,22	-3,93	3,84	-3,81
NCl <sub>3</sub>	-14,47	-5,97	-15,36	-13,50	-4,98	-14,42	-3,62	3,58	-5,07
NBr <sub>3</sub>	-33,20	-24,10	-34,15	-32,20	-23,11	-33,20	-22,27	-14,53	-23,88
NI <sub>3</sub>	-34,85	-24,52	-35,94	-33,80	-23,54	-34,92	-23,87	-15,08	-25,56
NMe <sub>3</sub>	-40,55	-27,60	-37,55	-38,46	-25,78	-35,62	-27,33	-15,55	-25,07
PH <sub>3</sub>	-46,01	-28,11	-34,31	-44,08	-26,46	-32,59	-33,93	-17,03	-23,05
PF <sub>3</sub>	-37,17	-17,09	-24,60	-35,76	-15,81	-23,26	-24,98	-5,97	-13,23
PCl <sub>3</sub>	-31,02	-12,52	-20,01	-29,82	-11,41	-18,85	-19,11	-1,67	-8,88
PBr <sub>3</sub>	-59,96	-42,21	-49,55	-58,79	-41,11	-48,41	-47,95	-31,24	-38,29
PI <sub>3</sub>	-52,54	-35,32	-42,57	-51,44	-34,29	-41,49	-40,84	-24,65	-31,62
PMe <sub>3</sub>	-57,25	-36,93	-43,55	-55,59	-35,36	-41,99	-45,03	-25,46	-32,04
P(OMe) <sub>3</sub>	-52,79	-31,34	-38,60	-50,94	-29,68	-36,90	-39,71	-19,43	-26,60

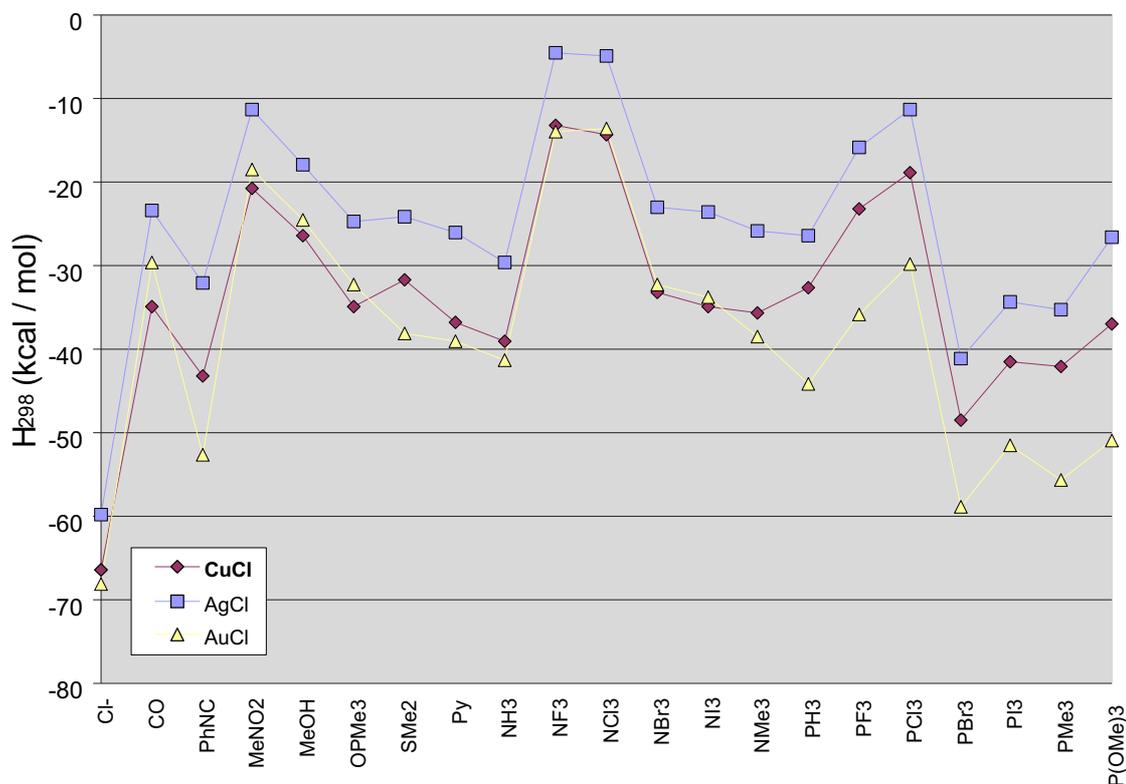
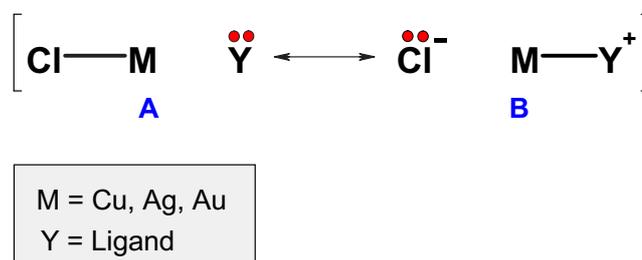


Abbildung 4.2: Relative Enthalpie (in kcal/mol) der Komplexbildung bei den untersuchten Spezies.

### 4.2.3 Bindungsverhältnisse

Die Bindung zwischen dem Metall und dem koordinierenden Atom des Liganden kann als Gleichgewicht zwischen den beiden in Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite gezeigten Lewis-Formeln **A** und **B** beschrieben werden. In diesen Formeln sind die einsamen Elektronenpaare weggelassen, die nicht an der Bindung teilhaben.

Bei den meisten berechneten Spezies entspricht das NBO-Bild vorwiegend der Lewis-Formel **A**. Das Molekül wird in dieser Formel als aus zwei separaten closed-shell Fragmenten bestehend beschrieben. Für die Stabilisierung des Addukts ist eine Übertragung von Elektronendichte vom Orbital des einsamen Elektronenpaares am Donoratom in das antibindende Metall-Chlor-Molekülorbital verantwortlich.



**Abbildung 4.3:** Mögliche Lewis-Formeln für die Metall-Ligand-Bindung. Einsame Elektronenpaare, die nicht an einer Bindung beteiligt sind, wurden weggelassen.

**Tabelle 4.5:** Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Goldatoms in den untersuchten Goldkomplexen.

Komplex	6s	6p <sub>x</sub>	6p <sub>y</sub>	6p <sub>z</sub>	5d <sub>xy</sub>	5d <sub>xz</sub>	5d <sub>yz</sub>	5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5d <sub>z<sup>2</sup></sub>
AuCl	0,62459	0,00748	0,00748	0,00290	1,99992	1,99698	1,99698	1,99992	1,85854
AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,81076	0,00518	0,00518	0,00950	1,99969	1,99621	1,99621	1,99968	1,77699
AuClCO	0,90047	0,01157	0,01157	0,00159	1,99965	1,87903	1,87903	1,99965	1,79050
AuClPhNC	0,89842	0,00822	0,00340	0,00836	1,90381	1,99971	1,90166	1,83311	1,94433
AuClMeNO <sub>2</sub>	0,79867	0,00417	0,00666	0,00796	1,94120	1,96649	1,99652	1,85844	1,93819
AuClMeOH	0,80150	0,00331	0,00650	0,00649	1,97304	1,99497	1,99948	1,82429	1,93636
AuClOPMe <sub>3</sub>	0,80092	0,00363	0,00508	0,00529	1,90937	1,99597	1,99843	1,87696	1,93395
AuClSMe <sub>2</sub>	0,88036	0,00648	0,00975	0,00879	1,96769	1,96841	1,99622	1,85422	1,95587
AuClPy	0,85943	0,00560	0,00291	0,00614	1,98813	1,99798	1,96033	1,79268	1,93570
AuClNH <sub>3</sub>	0,85575	0,00707	0,00688	0,00266	1,99918	1,98965	1,98972	1,99911	1,72937
AuClNF <sub>3</sub>	0,83703	0,00239	0,01055	0,01055	1,94678	1,94672	1,99950	1,81983	1,93961
AuClNCl <sub>3</sub>	0,80554	0,00250	0,00804	0,00804	1,96031	1,96010	1,99853	1,81971	1,93893
AuClNBr <sub>3</sub>	0,79929	0,00298	0,00711	0,00711	1,95107	1,95109	1,99849	1,81879	1,93860
AuClNI <sub>3</sub>	0,79112	0,00223	0,00606	0,00606	1,95630	1,95627	1,99768	1,80778	1,93436
AuClNMe <sub>3</sub>	0,87452	0,00306	0,00527	0,00527	1,98887	1,98887	1,99890	1,79532	1,93104
AuClPH <sub>3</sub>	0,86471	0,00746	0,01003	0,01003	1,95032	1,95036	1,99910	1,87462	1,95760
AuClPF <sub>3</sub>	0,93647	0,00818	0,01605	0,01606	1,92282	1,92272	1,99924	1,87993	1,95947
AuClPCl <sub>3</sub>	0,86142	0,00678	0,01233	0,01233	1,92162	1,92163	1,99900	1,88541	1,96115
AuClPBr <sub>3</sub>	0,84130	0,00848	0,01180	0,01180	1,92147	1,92148	1,99907	1,88771	1,96195
AuClPI <sub>3</sub>	0,81686	0,00836	0,01102	0,01102	1,92423	1,92414	1,99895	1,88930	1,96238
AuClPMe <sub>3</sub>	0,92398	0,00608	0,00828	0,00828	1,95297	1,95306	1,99906	1,86878	1,95561
AuClP(OMe) <sub>3</sub>	0,96916	0,00817	0,01073	0,01076	1,94315	1,94329	1,99890	1,87286	1,95692

**Tabelle 4.6:** Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Silberatoms in den untersuchten Silberkomplexen.

Komplex	5s	5p <sub>x</sub>	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	4d <sub>xy</sub>	4d <sub>xz</sub>	4d <sub>yz</sub>	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
AgCl	0,31468	0,00822	0,00822	0,00465	1,99994	1,99783	1,99783	1,99994	1,95816
AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,47658	0,00959	0,00469	0,00467	1,99665	1,99792	1,99984	1,92108	1,97316
AgClCO	0,56829	0,01036	0,01036	0,00264	1,99975	1,93511	1,93511	1,99975	1,88865
AgClPhNC	0,57207	0,00713	0,00221	0,00736	1,94483	1,99804	1,95078	1,91515	1,96988
AgClMeNO <sub>2</sub>	0,44508	0,00403	0,00686	0,00770	1,97332	1,98269	1,99873	1,93977	1,97369
AgClMeOH	0,44327	0,00338	0,00611	0,00629	1,98808	1,99727	1,99979	1,92327	1,97289
AgClOPMe <sub>3</sub>	0,44664	0,00305	0,00498	0,00490	1,96613	1,99751	1,99942	1,93509	1,96944
AgClSMe <sub>2</sub>	0,55144	0,00583	0,00806	0,00763	1,98352	1,98415	1,99847	1,92786	1,97820
AgClP <sub>y</sub>	0,50748	0,00527	0,00286	0,00573	1,99316	1,99925	1,98135	1,90107	1,96934
AgClNH <sub>3</sub>	0,51236	0,00616	0,00617	0,00342	1,99965	1,99408	1,99409	1,99965	1,86959
AgClNF <sub>3</sub>	0,45902	0,00399	0,00958	0,00958	1,98153	1,98153	1,99982	1,92866	1,97610
AgClNCl <sub>3</sub>	0,43642	0,00337	0,00743	0,00743	1,98718	1,98715	1,99952	1,92675	1,97527
AgClNBr <sub>3</sub>	0,42488	0,00333	0,00675	0,00675	1,98491	1,98500	1,99951	1,92519	1,97473
AgClNI <sub>3</sub>	0,47075	0,00391	0,00588	0,00588	1,98028	1,98025	1,99922	1,91851	1,97230
AgClNMe <sub>3</sub>	0,52388	0,00296	0,00488	0,00488	1,99378	1,99378	1,99950	1,90338	1,96746
AgClPH <sub>3</sub>	0,55142	0,00662	0,00795	0,00796	1,97311	1,97312	1,99959	1,93375	1,97764
AgClPF <sub>3</sub>	0,61066	0,00858	0,01331	0,01319	1,95774	1,95788	1,99952	1,93651	1,97851
AgClPCl <sub>3</sub>	0,53747	0,00582	0,01037	0,01037	1,95819	1,95818	1,99951	1,94039	1,97981
AgClPBr <sub>3</sub>	0,51694	0,00707	0,00990	0,00990	1,95933	1,95929	1,99955	1,94188	1,98033
AgClPI <sub>3</sub>	0,49380	0,00684	0,00926	0,00927	1,96128	1,96129	1,99951	1,94308	1,98070
AgClPMe <sub>3</sub>	0,61420	0,00533	0,00684	0,00686	1,97442	1,97445	1,99958	1,92796	1,97570
AgClP(OMe) <sub>3</sub>	0,65286	0,00793	0,00848	0,00848	1,96922	1,96929	1,99943	1,93007	1,97633

Innerhalb der Gruppe der Phosphanliganden (PF<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> und PI<sub>3</sub>) zeigt das PF<sub>3</sub> den umfangreichsten Ladungstransfer. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors ist diese Beobachtung allerdings eher unerwartet. Dabei nimmt der Ladungstransfer bei den Gold-, Silber- und Kupferkomplexen vom Trifluorphosphan zum Triiodphosphan-Liganden hin deutlich ab. Tabelle 4.8 auf Seite 152 faßt die wichtigsten Ergebnisse der NBO-Analyse zu den untersuchten Phosphankomplexen zusammen.

In Tabelle 4.9 auf Seite 152 sind die höchstbesetzten Molekülorbitale (HOMO) der verschiedenen PX<sub>3</sub> Liganden und die tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) der Münzmetallchloride AuCl, AgCl und CuCl gezeigt. Wie man sehen kann, besitzen jeweils die PF<sub>3</sub> Komplexe die größten HOMO–LUMO-Energielücken, deren Größe zu den PI<sub>3</sub> Komplexen hin abnimmt. Eigentlich würde man mit zunehmendem energetischem Abstand der beiden Grenzorbitale einen abnehmenden Elektronentransfer und

**Tabelle 4.7:** Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Kupferatoms in den untersuchten Kupferkomplexen.

Komplex	4s	4p <sub>x</sub>	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	3d <sub>xy</sub>	3d <sub>xz</sub>	3d <sub>yz</sub>	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>
CuCl	0,38028	0,01121	0,01121	0,00389	1,99991	1,99627	1,99627	1,99991	1,91268
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,51406	0,00708	0,00708	0,01026	1,99979	1,99461	1,99461	1,99979	1,85754
CuClCO	0,56007	0,01463	0,00321	0,01475	1,91419	1,99865	1,91457	1,92456	1,97470
CuClPhNC	0,56326	0,00984	0,00127	0,01011	1,93231	1,99959	1,92892	1,91452	1,97138
CuClMeNO <sub>2</sub>	0,50087	0,00478	0,00947	0,01095	1,96015	1,95475	1,99605	1,91397	1,96322
CuClMeOH	0,51182	0,00416	0,00885	0,00900	1,97781	1,99478	1,99962	1,88552	1,95879
CuClOPMe <sub>3</sub>	0,50854	0,00409	0,00726	0,00690	1,94632	1,99487	1,99889	1,90909	1,95663
CuClSMe <sub>2</sub>	0,56894	0,00926	0,01202	0,01110	1,97454	1,97740	1,99736	1,91534	1,97401
CuClPy	0,53778	0,00759	0,00243	0,00816	1,99053	1,99873	1,96092	1,87750	1,96299
CuClNH <sub>3</sub>	0,55137	0,00880	0,00880	0,00327	1,99953	1,99003	1,99004	1,99953	1,82797
CuClNF <sub>3</sub>	0,51883	0,00339	0,01417	0,01420	1,95513	1,95490	1,99953	1,90283	1,96731
CuClNCl <sub>3</sub>	0,49731	0,00346	0,01100	0,01100	1,95974	1,95962	1,99872	1,89792	1,96513
CuClNBr <sub>3</sub>	0,48532	0,00359	0,00993	0,00992	1,95078	1,95073	1,99862	1,90043	1,96582
CuClNI <sub>3</sub>	0,48033	0,00377	0,00862	0,00862	1,95736	1,95741	1,99795	1,87556	1,95723
CuClNMe <sub>3</sub>	0,55830	0,00354	0,00715	0,00714	1,99080	1,99082	1,99933	1,87465	1,95778
CuClPH <sub>3</sub>	0,54946	0,00961	0,01245	0,01245	1,96455	1,96453	1,99927	1,93169	1,97674
CuClPF <sub>3</sub>	0,61241	0,01268	0,02021	0,02016	1,94422	1,94426	1,99904	1,93964	1,97924
CuClPCL <sub>3</sub>	0,54209	0,01075	0,01557	0,01561	1,94216	1,94197	1,99910	1,94174	1,97999
CuClPBr <sub>3</sub>	0,52357	0,01252	0,01489	0,01491	1,94161	1,94158	1,99912	1,94299	1,98041
CuClPI <sub>3</sub>	0,50401	0,01155	0,01394	0,01395	1,94308	1,94304	1,99905	1,94300	1,98038
CuClPMe <sub>3</sub>	0,60439	0,00935	0,01053	0,01053	1,96776	1,96781	1,99940	1,92622	1,97500
CuClP(OMe) <sub>3</sub>	0,64400	0,01166	0,01346	0,01347	1,96001	1,96009	1,99918	1,93033	1,97625

einen größeren ionischen Charakter der Bindung erwarten. Allerdings besteht ein weiterer großer Unterschied zwischen PF<sub>3</sub> und PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> und PI<sub>3</sub> im deutlich größeren p-Charakter des einsamen Elektronenpaares am Phosphoratom. Beim PF<sub>3</sub> entspricht das einsame Elektronenpaar fast einem sp<sup>2</sup> Hybridorbital, während es bei den anderen Phosphanliganden aus einem s-Orbital mit nur geringen p-Orbitalbeiträgen besteht. Diese unterschiedliche Hybridisierung des einsamen Elektronenpaares am Phosphor und die entsprechend unterschiedliche Geometrie dieses Orbitals resultieren beim PF<sub>3</sub> in einer besseren Überlappung mit dem Akzeptororbital des Metallchloridfragments und damit in einem deutlich höheren Ladungstransfer.

Beim Vergleich der Struktur der PX<sub>3</sub> Moleküle mit der Struktur der PX<sub>3</sub> Fragmente innerhalb der CIM...PX<sub>3</sub> Komplexe (siehe Tabelle 4.10 auf Seite 153) erkennt man, daß sich der X–P–X Winkel jeweils kaum verändert und die Länge der Phosphor–Halogen-Bindung beim Trifluorphosphan um etwa 0,03 Å, beim Trichlorphosphan um etwa

**Tabelle 4.8:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (kcal/mol) und Orbitalbesetzungen in verschiedenen Komplexen mit Phosphanliganden.

	PF <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
Donor-Akzeptor Wechselwirkung				
$\Sigma E^{(2)}$ [AuCl $\rightarrow$ L]	130,89	115,33	132,46	130,12
$\Sigma E^{(2)}$ [L $\rightarrow$ AuCl]	503,97	556,52	678,91	593,95
$E^{(2)}$ [p <sub>x</sub> -LP(P) $\rightarrow$ $\sigma^*$ (AuCl)]	238,31	124,53	107,63	97,35
$\Sigma E^{(2)}$ [AgCl $\rightarrow$ L]	30,54	60,42	62,98	56,24
$\Sigma E^{(2)}$ [L $\rightarrow$ AgCl]	192,34	251,50	249,51	216,33
$E^{(2)}$ [p <sub>x</sub> -LP(P) $\rightarrow$ $\sigma^*$ (AgCl)]	99,70	53,32	45,75	40,84
$\Sigma E^{(2)}$ [CuCl $\rightarrow$ L]	30,36	84,64	71,23	62,18
$\Sigma E^{(2)}$ [L $\rightarrow$ CuCl]	193,22	353,58	341,43	358,33
$E^{(2)}$ [p <sub>x</sub> -LP(P) $\rightarrow$ $\sigma^*$ (CuCl)]	115,44	60,07	55,21	56,93
Hybridisierung des p <sub>x</sub> -LP(P) Orbitals				
AuClL	sp <sup>2,21</sup> d <sup>0,02</sup>	sp <sup>0,43</sup>	sp <sup>0,34</sup>	sp <sup>0,26</sup>
AgClL	sp <sup>2,29</sup> d <sup>0,01</sup>	sp <sup>0,42</sup>	sp <sup>0,35</sup>	sp <sup>0,30</sup>
CuClL	sp <sup>2,18</sup> d <sup>0,01</sup>	sp <sup>0,44</sup>	sp <sup>0,37</sup>	sp <sup>0,32</sup>
Besetzung des p <sub>x</sub> -LP(P) Orbitals				
AuClL	1,43546	1,70655	1,73588	1,76082
AgClL	1,54133	1,83298	1,85413	1,87232
CuClL	1,54504	1,81643	1,83850	1,85511
Besetzung des $\sigma^*$ (MCl) Orbitals				
AuClL	0,41219	0,33682	0,31713	0,29799
AgClL	0,25371	0,18392	0,16663	0,14795
CuClL	0,26975	0,20021	0,18280	0,16725
Besetzung des $\sigma^*$ (PX) Orbitals				
AuClL	0,18784	0,16553	0,17868	0,17337
AgClL	0,18378	0,14335	0,15458	0,14731
CuClL	0,18104	0,15066	0,16336	0,15741

**Tabelle 4.9:** HOMO- und LUMO-Energien (a.u.) in den Phosphankomplexen.

Orbital	Energie [a.u.]
LUMO AuCl	-0,15743
LUMO AgCl	-0,13618
LUMO CuCl	-0,12908
HOMO PF <sub>3</sub>	-0,34788
HOMO PCl <sub>3</sub>	-0,30682
HOMO PBr <sub>3</sub>	-0,29684
HOMO PI <sub>3</sub>	-0,27137

0,04 Å, beim Tribromphosphan um etwa 0,10 Å und beim Triiodphosphan um 0,09 Å abnimmt. Diese Befunde liefern allerdings keine weiteren Begründungen für die beim PF<sub>3</sub> Liganden gegenüber den anderen PX<sub>3</sub> Systemen beobachteten, unterschiedlichen Eigenschaften.

**Tabelle 4.10:** Vergleich von Struktur und Hybridisierung in den Phosphanliganden und ihren Komplexen (Abstände in Å, Winkel in °,  $q$  in e).

	$\sphericalangle$ X–P–X	$d(\text{P–X})$	$d(\text{X–X})$	$q(\text{X})$	Hybridisierung des $\sigma(\text{PX})$ Orbitals
PF <sub>3</sub>	97,5	1,609	2,419	–0,588	0,4001 sp <sup>8,95</sup> d <sup>0,27</sup> + 0,9165 sp <sup>3,42</sup> d <sup>0,01</sup>
AuClPF <sub>3</sub>	99,4	1,580	2,410	–0,554	0,4213 sp <sup>3,10</sup> d <sup>0,11</sup> + 0,9069 sp <sup>2,94</sup> d <sup>0,01</sup>
AgClPF <sub>3</sub>	99,4	1,584	2,417	–0,557	0,4195 sp <sup>3,04</sup> d <sup>0,11</sup> + 0,9078 sp <sup>3,05</sup> d <sup>0,01</sup>
CuClPF <sub>3</sub>	99,3	1,583	2,414	–0,557	0,4197 sp <sup>3,11</sup> d <sup>0,11</sup> + 0,9076 sp <sup>3,06</sup> d <sup>0,01</sup>
PCl <sub>3</sub>	101,2	2,092	3,234	–0,252	0,5743 sp <sup>12,11</sup> d <sup>0,23</sup> + 0,8186 sp <sup>6,93</sup> d <sup>0,03</sup>
AuClPCl <sub>3</sub>	102,6	2,053	3,204	–0,179	0,6032 sp <sup>8,61</sup> d <sup>0,17</sup> + 0,7976 sp <sup>6,21</sup> d <sup>0,04</sup>
AgClPCl <sub>3</sub>	102,7	2,057	3,213	–0,184	0,5996 sp <sup>8,70</sup> d <sup>0,17</sup> + 0,8003 sp <sup>6,35</sup> d <sup>0,04</sup>
CuClPCl <sub>3</sub>	102,8	2,056	3,214	–0,187	0,6002 sp <sup>8,41</sup> d <sup>0,17</sup> + 0,7999 sp <sup>6,38</sup> d <sup>0,04</sup>
PBr <sub>3</sub>	101,7	2,327	3,609	–0,138	0,6251 sp <sup>17,67</sup> d <sup>0,18</sup> + 0,7806 sp <sup>14,42</sup>
AuClPBr <sub>3</sub>	103,3	2,230	3,498	–0,051	0,6594 sp <sup>10,57</sup> d <sup>0,13</sup> + 0,7518 sp <sup>11,09</sup>
AgClPBr <sub>3</sub>	103,5	2,233	3,507	–0,054	0,6555 sp <sup>10,15</sup> d <sup>0,12</sup> + 0,7552 sp <sup>11,32</sup>
CuClPBr <sub>3</sub>	103,6	2,232	3,507	–0,060	0,6555 sp <sup>9,83</sup> d <sup>0,12</sup> + 0,7552 sp <sup>11,35</sup>
PI <sub>3</sub>	103,5	2,570	4,036	–0,020	0,6752 sp <sup>21,61</sup> d <sup>0,14</sup> + 0,7376 sp <sup>18,60</sup>
AuClPI <sub>3</sub>	104,6	2,484	3,932	0,082	0,7182 sp <sup>13,37</sup> d <sup>0,10</sup> + 0,6958 sp <sup>15,32</sup>
AgClPI <sub>3</sub>	104,9	2,484	3,939	0,080	0,7139 sp <sup>11,68</sup> d <sup>0,08</sup> + 0,7002 sp <sup>15,56</sup>
CuClPI <sub>3</sub>	105,1	2,482	3,941	0,076	0,7144 sp <sup>11,04</sup> d <sup>0,08</sup> + 0,6997 sp <sup>15,60</sup>

#### 4.2.4 Ladungstransfer

Während der Bildung der ClM–L Komplexe wird Ladung vom Donor zum Akzeptor transferiert. Um diese transferierte Ladung genauer zu lokalisieren, wurden die Änderungen der effektiven Atomladungen verwendet, die von der NBO-Analyse geliefert werden. Diese Neuverteilung der effektiven Ladung ist in den Tabellen 4.11 auf der nächsten Seite, 4.12 auf Seite 155 und 4.13 auf Seite 156 veranschaulicht. Die Werte für  $q(\text{L})$  beziehen sich immer auf die Ladung am koordinierenden Atom des Liganden.

Bei allen berechneten Komplexen, mit Ausnahme des AuClNI<sub>3</sub>, CuClNBr<sub>3</sub> und CuClNI<sub>3</sub>, findet ein Ladungstransfer vom Liganden zum Metallchlorid statt. Gleichzeitig verrin-

**Tabelle 4.11:** Ladungstransfer ( $q$  in e) in den Goldkomplexen AuClL.

	$q(\text{Cl})$	$q(\text{Au})$	$\Delta q(\text{Cl})$	$\Delta q(\text{Au})$	$\Delta q(\text{AuCl})$	$q(\text{L})^{\text{a}}$	$q(\text{L}^{\text{K}})^{\text{b}}$	$\Delta q(\text{L})$
AuCl	-0,50107	0,50107						
AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,69443	0,38886	-0,19336	-0,11221	-0,30557	-1,0	-0,69443	0,30557
AuClCO	-0,56351	0,51893	-0,06244	0,01786	-0,04458	0,51211	0,44787	-0,06424
AuClPhNC	-0,58411	0,44827	-0,08304	-0,05280	-0,13584	0,30312	0,22007	-0,08305
AuClMeNO <sub>2</sub>	-0,55151	0,47223	-0,05044	-0,02884	-0,07928	-0,37548	-0,43630	-0,06082
AuClMeOH	-0,56083	0,44531	-0,05976	-0,05576	-0,11552	-0,77675	-0,78463	-0,00788
AuClOPMe <sub>3</sub>	-0,59473	0,46062	-0,09366	-0,04045	-0,13411	-1,10003	-1,11087	-0,01084
AuClSMe <sub>2</sub>	-0,59962	0,34114	-0,09855	-0,15993	-0,25848	0,17280	0,30919	0,13639
AuClPy	-0,59087	0,44038	-0,08980	-0,06069	-0,15049	-0,45660	-0,52847	-0,07187
AuClNH <sub>3</sub>	-0,58723	0,40808	-0,08616	-0,09299	-0,17915	-1,16298	-1,14500	0,01798
AuClNF <sub>3</sub>	-0,53221	0,47633	-0,03114	-0,02474	-0,05588	0,62818	0,54708	-0,08110
AuClNCl <sub>3</sub>	-0,53429	0,48740	-0,03322	-0,01367	-0,04689	-0,46433	-0,60947	-0,14514
AuClNBr <sub>3</sub>	-0,53018	0,51571	-0,02911	0,01464	-0,01447	-0,62272	-0,84387	-0,22115
AuClNI <sub>3</sub>	-0,52409	0,53116	-0,02302	0,03009	0,00707	-0,84565	-1,12211	-0,27646
AuClNMe <sub>3</sub>	-0,58941	0,39698	-0,08834	-0,10409	-0,19243	-0,56090	-0,55678	0,00412
AuClPH <sub>3</sub>	-0,60688	0,36672	-0,10581	-0,13435	-0,24016	0,00813	0,10481	0,09668
AuClPF <sub>3</sub>	-0,57941	0,33025	-0,07834	-0,17082	-0,24916	1,76490	1,91044	0,14554
AuClPCL <sub>3</sub>	-0,56671	0,40905	-0,06564	-0,09202	-0,15766	0,75678	0,69516	-0,06162
AuClPBr <sub>3</sub>	-0,55992	0,42416	-0,05885	-0,07691	-0,13576	0,41470	0,28986	-0,12484
AuClPI <sub>3</sub>	-0,55870	0,44136	-0,05763	-0,05971	-0,11734	0,05999	-0,12934	-0,18933
AuClPMe <sub>3</sub>	-0,63114	0,31489	-0,13007	-0,18618	-0,31625	0,77842	0,94511	0,16669
AuClP(OMe) <sub>3</sub>	-0,63042	0,27886	-0,12935	-0,22221	-0,35156	1,64523	1,83383	0,18860

<sup>a</sup> Ladung des koordinierenden Atoms des freien Liganden

<sup>b</sup> Ladung des koordinierenden Ligandenatoms im Komplex

gert sich die positive Ladung des Zentralatoms durch die Komplexbildung bei allen berechneten Verbindungen, mit Ausnahme der CuCl und AuCl Komplexe mit NBr<sub>3</sub> und NI<sub>3</sub>. Obwohl der Gesamtladungstransfer in den besagten Ausnahmefällen sehr nahe bei Null liegt, liegen die Dissoziationsenergien (siehe Tabelle 4.4 auf Seite 147) im Vergleich zu den Komplexen mit NF<sub>3</sub> und NCl<sub>3</sub> deutlich günstiger.

Auch bei den Komplexen mit CO und PhCN Liganden liegt eine ähnliche Diskrepanz zwischen Ladungstransfer und Dissoziationsenergie vor. Aber bei diesen Systemen kann die Stabilisierung des Komplexes damit erklärt werden, daß Elektronendichte vom einsamen Elektronenpaar des Metallzentrums in ein antibindendes Molekülorbital des Liganden ( $\sigma^*(\text{CO})$  und  $\sigma^*(\text{CN})$ ) rückdoniert wird.

Der Ladungstransfer bei den Silberkomplexen ist am geringsten, was mit der Beobachtung von nur schwachen Silber–Donor-Bindungen übereinstimmt. Die höchsten Werte

**Tabelle 4.12:** Ladungstransfer ( $q$  in  $e$ ) in den Silberkomplexen AgClL.

	$q(\text{Cl})$	$q(\text{Ag})$	$\Delta q(\text{Cl})$	$\Delta q(\text{Ag})$	$\Delta q(\text{AgCl})$	$q(\text{L})^{\text{a}}$	$q(\text{L}^{\text{K}})^{\text{b}}$	$\Delta q(\text{L})$
AgCl	-0,70807	0,70807						
AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,80393	0,60784	-0,09586	-0,10023	-0,19609	-1,0	-0,80391	0,19609
AgClCO	-0,68046	0,64306	0,02761	-0,06501	-0,03740	0,51211	0,43613	-0,07598
AgClPhNC	-0,71248	0,62623	-0,00441	-0,08184	-0,08625	0,30312	0,20477	-0,09835
AgClMeNO <sub>2</sub>	-0,70400	0,66137	0,00407	-0,04670	-0,04263	-0,37548	-0,45632	-0,08084
AgClMeOH	-0,71729	0,65375	-0,00922	-0,05432	-0,06354	-0,77675	-0,81637	-0,03962
AgClOPMe <sub>3</sub>	-0,73867	0,66571	-0,03060	-0,04236	-0,07296	-1,10003	-1,15658	-0,05655
AgClSMe <sub>2</sub>	-0,71653	0,54577	-0,00846	-0,16230	-0,17076	0,17280	0,22720	0,05440
AgClPy	-0,71937	0,62645	-0,01130	-0,08162	-0,09292	-0,45660	-0,55578	-0,09918
AgClNH <sub>3</sub>	-0,71755	0,60633	-0,00948	-0,10174	-0,11122	-1,16298	-1,18754	-0,02456
AgClNF <sub>3</sub>	-0,69383	0,64325	0,01424	-0,06482	-0,05058	0,62818	0,56546	-0,06272
AgClNCl <sub>3</sub>	-0,69674	0,66200	0,01133	-0,04607	-0,03474	-0,46433	-0,60466	-0,14033
AgClNBr <sub>3</sub>	-0,70207	0,68195	0,00600	-0,02612	-0,02012	-0,62272	-0,83538	-0,21266
AgClNI <sub>3</sub>	-0,72420	0,64961	-0,01613	-0,05846	-0,07459	-0,84565	-1,24636	-0,40071
AgClNMe <sub>3</sub>	-0,71613	0,59646	-0,00806	-0,11161	-0,11967	-0,56090	-0,58599	-0,02509
AgClPH <sub>3</sub>	-0,71351	0,56094	-0,00544	-0,14713	-0,15257	0,00813	0,00361	-0,00452
AgClPF <sub>3</sub>	-0,68919	0,51587	0,01888	-0,19220	-0,17332	1,76490	1,84424	0,07934
AgClPCl <sub>3</sub>	-0,68554	0,59049	0,02253	-0,11758	-0,09505	0,75678	0,64633	-0,11045
AgClPBr <sub>3</sub>	-0,68453	0,60478	0,02354	-0,10329	-0,07975	0,41470	0,24190	-0,17280
AgClPI <sub>3</sub>	-0,68272	0,62261	0,02535	-0,08546	-0,06011	0,05999	-0,18027	-0,24026
AgClPMe <sub>3</sub>	-0,72588	0,50575	-0,01781	-0,20232	-0,22013	0,77842	0,84503	0,06661
AgClP(OMe) <sub>3</sub>	-0,72267	0,47022	-0,01460	-0,23785	-0,25245	1,64523	1,74017	0,09494

<sup>a</sup> Ladung des koordinierenden Atoms des freien Liganden

<sup>b</sup> Ladung des koordinierenden Ligandenatoms im Komplex

beim Gesamtladungstransfer betreffen bei allen drei Akzeptoren die gleichen Komplexe. Die Komplexe MCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, MClSMe<sub>2</sub>, MCIP(OMe)<sub>3</sub>, MCIPH<sub>3</sub>, MCIPF<sub>3</sub> und MCIPMe<sub>3</sub> sollten vom Standpunkt des Ladungstransfers am stabilsten sein. Bei den Addukten mit einem koordinierenden Phosphoratom stimmen diese Beobachtungen auch mit den Ergebnissen der Populationsanalyse überein. Entsprechend der NBO-Analyse und der Analyse der Orbitalwechselwirkungen existieren hier M–P Bindungorbitale. Dies zeigt, daß die Lewis-Formel **B** bei der Beschreibung der Bindungssituation in diesen Systemen ein deutliches Gewicht besitzt.

Die negative Ladung am Chloratom vergrößert sich als Folge der Bildung der koordinativen Bindung. Aus den Daten in den Tabelle 4.11 auf der vorherigen Seite, 4.12 und 4.13 auf der nächsten Seite kann man ersehen, daß bei den Komplexen mit Gold und Kupfer ein erheblicher Teil, der auf den Akzeptor transferierten

**Tabelle 4.13:** Ladungstransfer ( $q$  in e) in den Kupferkomplexen CuCIL.

	$q(\text{Cl})$	$q(\text{Cu})$	$\Delta q(\text{Cl})$	$\Delta q(\text{Cu})$	$\Delta q(\text{CuCl})$	$q(\text{L})^{\text{a}}$	$q(\text{L}^{\text{K}})^{\text{b}}$	$\Delta q(\text{L})$
CuCl	-0,68531	0,68531						
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,80246	0,60492	-0,11715	-0,08039	-0,19754	-1,0	-0,80246	0,19754
CuClCO	-0,68552	0,67607	-0,00021	-0,00924	-0,00945	0,51211	0,41922	-0,09289
CuClPhNC	-0,71752	0,65997	-0,03221	-0,02534	-0,05755	0,30312	0,18369	-0,11943
CuClMeNO <sub>2</sub>	-0,70898	0,68025	-0,02367	-0,00506	-0,02873	-0,37548	-0,47432	-0,09884
CuClMeOH	-0,71885	0,64443	-0,03354	-0,04088	-0,07442	-0,77675	-0,81811	-0,04136
CuClOPMe <sub>3</sub>	-0,74154	0,66136	-0,05623	-0,02395	-0,08018	-1,10003	-1,15665	-0,05662
CuClSMe <sub>2</sub>	-0,72334	0,55309	-0,03803	-0,13222	-0,17025	0,17280	0,22660	0,05380
CuClPy	-0,72533	0,64677	-0,04002	-0,03854	-0,07856	-0,45660	-0,56836	-0,11176
CuClNH <sub>3</sub>	-0,72379	0,61330	-0,03848	-0,07201	-0,11049	-1,16298	-1,18887	-0,02589
CuClNF <sub>3</sub>	-0,68808	0,66284	-0,00277	-0,02247	-0,02524	0,62818	0,53378	-0,09440
CuClNCl <sub>3</sub>	-0,68999	0,68896	-0,00468	0,00365	-0,00103	-0,46433	-0,62808	-0,16375
CuClNBr <sub>3</sub>	-0,68600	0,71887	-0,00069	0,03356	0,03287	-0,62272	-0,86211	-0,23939
CuClNI <sub>3</sub>	-0,66764	0,74725	0,01767	0,06194	0,07961	-0,84565	-1,15307	-0,30742
CuClNMe <sub>3</sub>	-0,72374	0,60359	-0,03843	-0,08172	-0,12015	-0,56090	-0,59865	-0,03775
CuClPH <sub>3</sub>	-0,71955	0,57338	-0,03424	-0,11193	-0,14617	0,00813	0,01329	0,00516
CuClPF <sub>3</sub>	-0,69354	0,52132	-0,00823	-0,16399	-0,17222	1,76490	1,84374	0,07884
CuClPCL <sub>3</sub>	-0,68755	0,60377	-0,00224	-0,08154	-0,08378	0,75678	0,64450	-0,11228
CuClPBr <sub>3</sub>	-0,68369	0,62035	0,00162	-0,06496	-0,06334	0,41470	0,24321	-0,17149
CuClPI <sub>3</sub>	-0,68627	0,63842	-0,00096	-0,04689	-0,04785	0,05999	-0,18005	-0,24004
CuClPMe <sub>3</sub>	-0,73156	0,52287	-0,04625	-0,16244	-0,20869	0,77842	0,83876	0,06034
CuClP(OMe) <sub>3</sub>	-0,72810	0,48513	-0,04279	-0,20018	-0,24297	1,64523	1,73556	0,09033

<sup>a</sup> Ladung des koordinierenden Atoms des freien Liganden

<sup>b</sup> Ladung des koordinierenden Ligandenatoms im Komplex

Ladung, an das Chloratom weitergegeben wird. Bei den Goldkomplexen handelt es sich sogar um den größten Teil der transferierten Ladung. Gleichzeitig ist die Zunahme an negativer Ladung am Chloratom in den stabilsten Addukten (MCIPMe<sub>3</sub>, MCIP(OMe)<sub>3</sub>, MCIPhNC) geringer als der Ladungstransfer vom Donor auf das Metallatom.

Gleichzeitig vergrößert sich in den meisten Fällen auch die negative Ladung am bindenden Atom des Donors durch die Komplexbildung. Dies ist Ergebnis einer Verschiebung von Elektronendichte innerhalb des Donors. Dies ist wahrscheinlich durch die Zunahme an elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Komplexbildung zurückzuführen.

## 4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Wie gezeigt werden konnte, sind alle untersuchten Gold(I)-, Silber(I)- und Kupfer(I)-Strukturen in der Gasphase thermodynamisch stabil. Dabei sind alle Silberkomplexe zwischen 5 und 10 kcal/mol weniger stabil als ihre Kupfer- und Goldanaloga, die energetisch mit einem Abstand von etwa 2 kcal/mol relativ nahe zusammen liegen. Eine Ausnahme davon stellen die Komplexe mit einem koordinierenden Phosphoratom dar, bei denen die Goldkomplexe mehr als 10 kcal/mol stabiler sind als ihre Kupferäquivalente.

Der oft innerhalb der 11. Gruppe beobachtete typische anormale Trend  $d(\text{Cu-L}) < d(\text{Au-L}) < d(\text{Ag-L})$  wird auch bei den untersuchten Komplexen gefunden und betrifft hier nicht nur die Länge der Metall-Ligand-Bindung, sondern auch die Länge der Metall-Chlor-Bindung. Dies ist mit dem Auftreten von relativistischen Effekten zu erklären, die beim Gold ihre maximale Wirkung erreichen. Die Änderung der M-Cl Bindungslängen bei der Komplexbildung ist bei allen Metallhalogeniden vergleichsweise klein. Bei allen Silberkomplexen nimmt die Metall-Chlor-Bindungslänge ab. In den meisten Goldkomplexen verlängert sich die Metall-Chlor-Bindung nur sehr wenig. In fast allen Kupferkomplexen nimmt die Länge der Metall-Chlor-Bindung etwas mehr zu, als bei den Goldkomplexen. Die Verhältnisse der Metall-Ligand-Bindungslängen eines Liganden bei den drei Metallzentren sind zueinander relativ konstant.

Die meisten berechneten Spezies lassen sich als System aus zwei separaten closed-shell Fragmenten (Lewis-Formal **A**) beschreiben. Für die Stabilisierung des Komplexes ist eine Übertragung von Elektronendichte vom Orbital des einsamen Elektronenpaars am Donoratom in das antibindende Metall-Chlor-Molekülorbital verantwortlich. Bei den Addukten mit einem koordinierenden Phosphoratom existieren zudem M-P Bindungorbitale, was deutlich zeigt, daß hier auch die Lewis-Formel **B** für die Beschreibung der Bindungssituation wichtig ist.

Innerhalb der Gruppe der Phosphanliganden ( $\text{PF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PI}_3$ ) zeigt das  $\text{PF}_3$  den umfangreichsten Ladungstransfer. Dies ist aber aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors eher unerwartet. Dieser Sachverhalt ist damit zu erklären,

daß beim  $\text{PF}_3$  das einsame Elektronenpaar fast einem  $\text{sp}^2$  Hybridorbital entspricht, während es bei den anderen Phosphanliganden aus einem s-Orbital mit nur geringen p-Orbitalbeiträgen besteht. Diese unterschiedliche Hybridisierung des einsamen Elektronenpaares am Phosphor und die entsprechend unterschiedliche Geometrie dieses Orbitals resultieren beim  $\text{PF}_3$  in einer besseren Überlappung mit dem Akzeptororbital des Metallchloridfragments und damit in einem deutlich höheren Ladungstransfer.

Es gibt bei diesen Systemen keinen direkten Zusammenhang zwischen dem berechneten Ladungstransfer und der berechneten Dissoziationsenergie. Dies ist auf die Wirkung von unterschiedlichen, zum Teil gegenläufigen Effekten zurückzuführen. Beispielsweise stimmen die großen Werte für die Dissoziationsenergie von  $\text{MClCO}$  und  $\text{MClCNPh}$  nicht mit den kleinen Ladungstransfers überein. Bei diesen Systemen kann die Stabilisierung der Komplexe durch den Rücktransfer von Ladungsdichte aus einem einsamen Elektronenpaar des Metallatoms in ein antibindendes Orbital des Liganden ( $\sigma^*(\text{CO})$  oder  $\sigma^*(\text{CN})$ ) erklärt werden.

In allen Komplexen nimmt die positive Ladung des Zentralatoms bei der Komplexbildung ab. Die negative Ladung des Chloratoms nimmt als Ergebnis der Bildung einer koordinativen Bindung zu. Bei Gold und Kupfer wird ein großer Teil der donierten Gesamtladung weiter auf das Chloratom übertragen, beim Gold ist es sogar der größte Teil. Gleichzeitig nimmt die negative Ladung am Chloratom bei den meisten stabilen Addukten ( $\text{MCIPMe}_3$ ,  $\text{MCIPOMe}_3$ ,  $\text{MCIPhNC}$ ) zu, allerdings in geringerem Maße als der Ladungstransfer vom Donor.

# Kapitel 5

## Videoerstellung mittels KhemVideo

Den Weißen gab Gott die Uhr,  
den Afrikanern die Zeit

---

*(afrikanisches Sprichwort)*

### 5.1 Einleitung

Bei der Vorbereitung einer Präsentation über die errechneten Phosphazenenstrukturen für den Arbeitskreis tauchte die Schwierigkeit auf, daß statische Bilder nur mäßige Einsichten in die komplexe Molekülstruktur boten und vom Betrachter ein erhebliches Maß an Aufmerksamkeit erforderten. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, daß bei der Projektion der dreidimensionalen Struktur auf die Bildebene räumliche Informationen in erheblichem Maße verloren gehen, die das Gehirn des Betrachters anschließend wieder aufwendig aus den Bildinformationen herausfiltern muß. Diese Problematik kann durch die Anwendung von bewegten Bildern – besser Bildsequenzen – deutlich abgemildert werden. Dazu wird eine Abfolge von Bildern des gewünschten Moleküls mit jeweils leicht variiertem Betrachtungswinkel wiedergegeben. Diese Variationen erlauben dem Gehirn die räumlichen Informationen schneller aus den gegebenen Informationen zu interpolieren. Dies war besonders gravierend bei den Phosphazenen-Strukturen vom Typ II zu beobachten, bei denen der superhelicale Aufbau nur durch bewegte Bilder zu erkennen war.

Nach den ersten Versuchen zur Erstellung einer solchen Videosequenz wurde schnell offensichtlich, daß die zur damaligen Zeit verfügbare Software für diesen Zweck nicht kon-

zipiert war und daher zweckentfremdet werden mußte. Diese Zweckentfremdung konnte natürlich nur mit einem sehr hohen Arbeitsaufwand teuer erkaufte werden. Schließlich war es möglich eine erste 15 Sekunden lange Videosequenz eines kleinen Testmoleküls mit 360 Einzelbildern innerhalb von fünf Stunden zu erzeugen.

Das generelle Vorgehen bei dieser selbstgestrickten Technik läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Konvertierung der vorliegenden Molekülgeometrie in eine PDB Datei (Protein Data Bank) mit Hilfe des Programmpakets OpenBabel (unter der GPL bei [openbabel.sourceforge.net](http://openbabel.sourceforge.net) erhältlich).
- Einlesen der PDB Datei in den vollständig skriptfähigen OpenRasMol Molecular Renderer (unter der GPL bei [openrasmol.org](http://openrasmol.org) erhältlich) und Erarbeiten eines sehr genauen Drehbuchs mit Hilfe von viel "Versuch und Irrtum".
- Entwicklung eines Skripts in der Perl Programming Language (unter der GPL bei [www.perl.org](http://www.perl.org) erhältlich) zur schnelleren Umsetzung des Drehbuchs in eine Datei aus Anweisungen für RasMol.
- Die Datei aus Anweisungen wird von RasMol zeilenweise abgearbeitet. Dabei wird von speziellen Befehlen veranlaßt, daß das aktuell präsentierte Standbild in einer SDL-Datei (Scene Description Language) abgespeichert wird.
- Rendern jedes einzelnen Standbildes anhand der SDL-Dateien mit dem high-quality Persistence of Vision Raytracer (POV-Ray, frei erhältlich bei [www.povray.org](http://www.povray.org)) in PNG-Bilder (Portable Network Graphics).
- Zusammenführen der verlustfrei komprimierten PNG-Einzelbilder mit Media-Studio Pro 6.0<sup>®</sup> <sup>223</sup> in eine MPEG-1 Datei (Moving Picture Experts Group).

Die arbeitsintensiven Schritte hierbei sind insbesondere die Drehbucheerstellung, das Rendern der Standbilder und das Konvertieren der Standbilder in eine MPEG-1 Videosequenz. Das Erstellen des Drehbuchs kann je nach gewünschter Szenenlänge und Szenenkomplexität zwischen wenigen Stunden und gut zwei Arbeitstagen in Anspruch nehmen. Der Zeitaufwand für das Rendern der Standbilder hängt ebenfalls sehr stark

von der Szenenkomplexität ab und nimmt zudem etwa linear mit der Anzahl der benötigten Einzelbilder zu. Die für das Konvertieren in MPEG-1 benötigte Rechenzeit skaliert ebenfalls nahezu linear mit der Szenenlänge.

Ziel dieser selbstgestellten Aufgabe war die Konstruktion eines Programms, das die oben aufgeführten Arbeitsschritte vereint und so das Erstellen von Videosequenzen eines oder mehrerer Moleküle deutlich vereinfacht. Da das Programm die Moleküldaten aus PDB Dateien erhalten würde, wäre die Verarbeitung sowohl kleiner Moleküle als auch komplexer biologischer Strukturen prinzipiell möglich. Dabei sollte das Konzept so gestaltet werden, daß eine Erweiterung des Programms jederzeit möglich wäre.

## 5.2 Ideen zur Realisierung

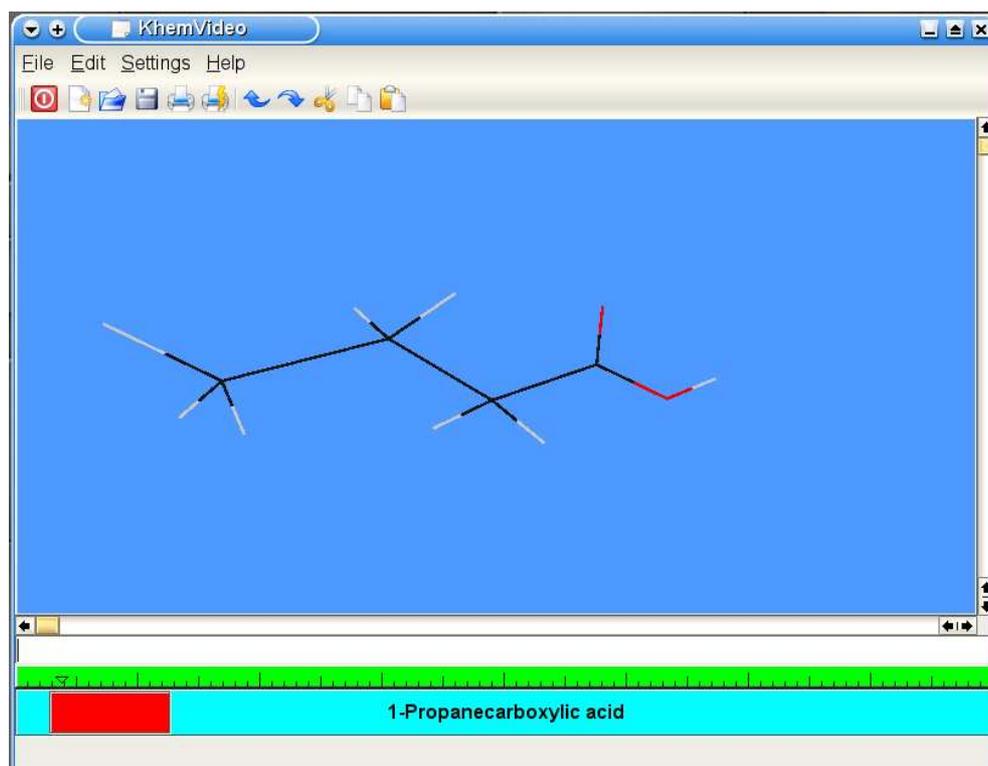
Das Design der internen Datenstrukturen zur Repräsentation des Moleküls basiert auf stark modifizierten Konzepten des OpenRasMol-Programms. Die Modifikationen beruhen vor allem darauf, daß bei KhemVideo anders als bei OpenRasMol objektorientierte Konzepte zur Anwendung kommen, die eine stärkere Auftrennung der Datenstrukturen erfordern. Zudem müssen teilweise auch die Datenstrukturen innerhalb von KhemVideo die zusätzliche Dimension der Zeitachse mit abbilden. Dies beinhaltet für jedes Molekül zu jedem Punkt der Zeitachse die Rotation, die Translation, den Zoomfaktor, ein mögliches Rotationszentrum, eine mögliche Rotationsachse, eventuell vorhandene Schnittebenen, Markierungen innerhalb des Moleküls sowie die Farbe und Darstellungsart jedes einzelnen Atoms, jeder Atomgruppe, jedes Molekülsegments und jeder einzelnen Bindung.

Grundidee für die graphische Benutzeroberfläche bestand in der Verwendung einer Zeitleiste als Abbild der Videosequenz (grüne Zeile in Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite und 5.2 auf Seite 163). Die gewünschten Moleküle werden jeweils als eigene Zeile in diese Zeitleiste eingefügt. Jede dieser Zeilen (türkisfarbene Zeile) repräsentiert ein Molekül und enthält wiederum Elemente (roter Kasten), die zeigen, wann das Molekül innerhalb der Videosequenz sichtbar wird. Das rot markierte Element enthält schließlich Markierungen, die Zeitpunkte festlegen, zu denen die Eigenschaften des Moleküls

und seine Darstellung manipuliert werden. Der Benutzer generiert also sein Drehbuch, indem er die Elemente und Markierungen innerhalb der Zeitleiste positioniert und ihnen Eigenschaften beziehungsweise Arbeitsschritte zuweist.

## 5.3 Realisierung

Als Entwicklungs- und Zielplattform für KhemVideo wurde das freie GNU/Linux System<sup>30</sup> gewählt, da alle benötigten Entwicklungswerkzeuge und Bibliotheken frei, also mit allen Quellcodes zur Verfügung stehen. Zudem existiert hier eine große OpenSource-Entwicklergemeinschaft, die eine spätere Weiterentwicklung des Programms beschleunigen wird.



**Abbildung 5.1:** Programmoberfläche von KhemVideo mit einem geladenen Molekül.

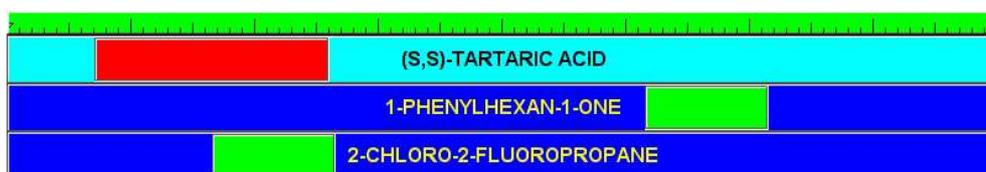
Die Benutzerschnittstelle des Programms setzt auf dem X.Org-Server (unter GPL bei [www.x.org](http://www.x.org) erhältlich), einer von der X.Org Foundation als freie Software vertriebenen

offiziellen Referenz-Implementierung des X-Window-Systems, der Qt-Bibliothek<sup>®</sup> <sup>224</sup> (unter der GPL bei [www.trolltech.com](http://www.trolltech.com) erhältlich) und der graphischen Benutzeroberfläche KDE<sup>225</sup> (unter der GPL bei [www.kde.org](http://www.kde.org) erhältlich) auf. Die Programmierung erfolgt mit der integrierten Entwicklungsumgebung KDevelop (unter der GPL bei [www.kdevelop.org](http://www.kdevelop.org) erhältlich).



Für KhemVideo gelten folgende Mindestsystemanforderungen:

- GNU/Linux System mit einem 2.6 Linux Kernel
- GNU C++ Bibliothek ab Version 6.0
- X.org Server ab Version 6.8.2
- Qt ab Version 3.3
- KDE ab Version 3.4.0
- hardwarebeschleunigte 3D Graphikkarte



**Abbildung 5.2:** Zeitleiste von KhemVideo mit drei geladenen Molekülen.

Das Programm befindet sich natürlich noch in der Entwicklung. So sind bisher vor allem programmtechnische Grundlagen geschaffen und implementiert worden. Die interaktive Visualisierung der Moleküle erfolgt mit Hilfe der Programmierschnittstelle für dreidimensionale Computergraphiken OpenGL<sup>®</sup> <sup>226</sup> (Dokumentation unter [www.opengl.org](http://www.opengl.org)), wobei zur Zeit noch nicht alle möglichen Darstellungsarten und Anzeioptionen verwirklicht sind. Hingegen bereits komplett realisiert ist das Einlesen der

Moleküldefinitionen aus den PDB-Dateien und das Abbilden dieser Informationen in den internen Datenstrukturen. Auch die Möglichkeit zur Erstellung des Drehbuchs auf der Programmoberfläche ist bereits verwirklicht. Das Kovertieren der erzeugten Einzelbilder in eine Videodatei ist ebenfalls vollständig implementiert, bedarf aber noch eines intensiven Debuggings, um einige im derzeitigen Prototyp auftretende Abstürze abzustellen.

## 5.4 Aussicht

Der Ausbau und die Weiterentwicklung von KhemVideo wird auch nach Beendigung dieser Doktorarbeit in enger Zusammenarbeit mit Herrn PD Dr. Schulz weitergeführt. Ein wichtiger Schritt hierbei wird die Freigabe der Sourcecodes unter der GPL Lizenz sein. Diese Freigabe wird mit Hilfe von SourceForge.net (siehe [www.sourceforge.net](http://www.sourceforge.net)) erfolgen, der größten Website für OpenSource-Softwareentwicklung. Dies bietet einige von OpenSource-Programmen bekannte Vorteile. Zum einen ermöglicht es einem breiten Publikum die Nutzung des Programms. Zum anderen stellen die interessierten Benutzer für den Entwickler oft eine umfangreiche Ideenquelle dar und stellen ein erhebliches Potential an Testumgebungen und Testmolekülen bereit. Auch die Mitarbeit anderer Entwickler der OpenSource-Gemeinde an dem Projekt ist oft sehr hilfreich bei der Fehlersuche, bei der Optimierung bestehender Routinen und auch bei der Implementierung neuer Ideen.

Langfristig sind einige Erweiterungen für KhemVideo angedacht, darunter die Möglichkeit, Gaussian-Output-Dateien direkt zu importieren und damit neben den reinen Strukturdaten eines Tages auch Verläufe von Optimierungsprozessen, Ergebnisse von Frequenzanalysen oder eventuell auch Daten zu Molekülorbitalen und Spindichten zu lesen und zu verarbeiten.

# Kapitel 6

## Literaturverzeichnis

- [1] T. M. Klapötke und A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**.
- [2] A. Schulz, *Halogen- und Pseudohalogen-Verbindungen: Eine experimentelle und quantenmechanische Studie*, Habilitation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [3] R. G. Parr, D. O. Craig und I. G. Ross, Molecular Orbital Calculations of the Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction Included, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18* (12), 1561–1563.
- [4] T. M. Klapötke und A. Schulz, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1998**.
- [5] R. D. Harcourt und A. Schulz, Valence Bond Structures for N<sub>2</sub>O and HCNO with Apparently Pentavalent Nitrogen Atoms, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (27), 6510–6516.
- [6] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 2, VCH, Weinheim, **1994**, 2. Auflage.
- [7] K. Ruedenberg, The Physical Nature of the Chemical Bond, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34* (2), 326–376.
- [8] M. J. Feinberg und K. Ruedenberg, Paradoxical Role of the Kinetic-Energy Operator in the Formation of the Covalent Bond, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (4), 1495–1511.

- [9] W. Kutzelnigg, Was ist chemische Bindung?, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 551–568.
- [10] R. D. Harcourt, H. Solomon, J. Bechworth und L. Chislett, Bohr orbit model and Ruedenberg's theory of the origin of the binding energy for H<sub>2</sub>, *Am. J. Phys.* **1982**, *50* (6), 557–559.
- [11] C. A. Coulson, Present State of Molecular Structure Calculations, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32* (2), 170–177.
- [12] A. E. Reed, L. A. Curtiss und F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926.
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock und F. Weinhold, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (2), 735–746.
- [14] R. D. Harcourt, *Qualitative valence-bond descriptions of electron-rich molecules: Pauling "3-electron bonds" and "increased-valence" theory*, Band 30 von *Lecture Notes in Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.
- [15] R. D. Harcourt, Increased-Valence Structures for Qualitative Valence-Bond Representations of Electronic Structure for Electron-Rich Molecules, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000* (9), 1901–1916.
- [16] R. D. Harcourt, Increased-valence structures and some valence bond representations for reaction mechanisms, *J. Mol. Structure (Theochem)* **1997**, *398–399*, 93–100.
- [17] F. L. Skrezenek und R. D. Harcourt, Ab Initio Valence Bond Calculations and the Spin-Paired Diradical Character of (S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (14), 3934–3936.
- [18] M. N. Glukhovtsev und P. v. R. Schleyer, Structures, bonding and energies of N<sub>6</sub> isomers, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198* (6), 547–554.
- [19] P. v. R. Schleyer und J. C. Martin, *Chem. Eng. News* **1984**, *28. Mai*, 4.
- [20] P. v. R. Schleyer, *Chem. Eng. News* **1985**, *21. Januar*, 3.
- [21] A.-M. Sapse und P. v. R. Schleyer (Herausgeber), *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.

- [22] R. D. Harcourt, "Increased valence" when the octet rule is obeyed. A reply to a challenge, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (26), 8060–8062.
- [23] C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root und T. Cleveland, A Valence Bond Perspective on the Molecular Shapes of Simple Metal Alkyls and Hydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (8), 1842–1854.
- [24] C. R. Landis, T. Cleveland und T. K. Firman, Valence Bond Concepts Applied to the Molecular Mechanics Description of Molecular Shapes. 3. Applications to Transition Metal Alkyls and Hydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (11), 2641–2649.
- [25] A. Schulz, Small intrinsically stable but endothermic molecules, *Trends in Inorganic Chemistry* **2000**, *6*, 137–150.
- [26] H. A. Jahn und E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy, *Proc. Roy. Soc. London, Series A* **1937**, *161*, 220–235.
- [27] I. A. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- [28] Gaussian 98 (Revision A.6 and Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, A. G. Baboul, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [29] Gaussian 03 (Revision B.01 and Revision B.03), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,

- K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003.
- [30] *Linux* ist ein eingetragenes Warenzeichen von Linus Torvalds.
- [31] Molden Version 3.7, Gijs Schaftenaar, Nijmegen, 1991.
- [32] GaussView Version 2.08, Semichem, Inc., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [33] GaussView Version 3.09, Semichem, Inc., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [34] M. Krauss und W. J. Stevens, Effective Potentials in Molecular Quantum Chemistry, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357–385.
- [35] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhäus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp und S. F. Vyboishchikov, *Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations*, John Wiley & Sons GmbH, Weinheim, **1996**, Band 8, Seiten 63–143.
- [36] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz und S. O. Sommerer, *Effective Core Potential Approaches to the Chemistry of the Heavier Elements*, John Wiley & Sons GmbH, Weinheim, **1996**, Band 8, Seiten 145–202.
- [37] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [38] M. Dolg, *Effective Core Potentials*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, **2000**, Band 3 von *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry (NIC Series)*, 2. Auflage, Seiten 507–540.
- [39] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [40] P. Hohenberg und W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), 864–871.

- 
- [41] W. Kohn und L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), 1133–1138.
- [42] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [43] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [44] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [45] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [46] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll und H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [47] C. Møller und M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [48] R. J. Bartlett, Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359–401.
- [49] J. Čížek, On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* (11), 4256–4266.
- [50] J. Čížek, On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35–89.
- [51] R. J. Bartlett, Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (5), 1697–1708.
- [52] G. D. Purvis III. und R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76* (4), 1910–1918.

- [53] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole und R. J. Bartlett, Towards a full CCSDT model for electron correlation, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (8), 4041–4046.
- [54] J. Noga und R. J. Bartlett, The full CCSDT model for molecular electronic structure, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (12), 7041–7050.
- [55] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157* (6), 479–483.
- [56] J. E. Carpenter und F. Weinhold, Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62.
- [57] J. P. Foster und F. Weinhold, Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (24), 7211–7218.
- [58] A. E. Reed und F. Weinhold, Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78* (6), 4066–4073.
- [59] A. E. Reed und P. v. R. Schleyer, The anomeric effect with central atoms other than carbon. 1. Strong interactions between nonbonded substituents in polyfluorinated first- and second-row hydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (24), 7362–7373.
- [60] A. E. Reed und P. v. R. Schleyer, The anomeric effect with central atoms other than carbon. 2. Strong interactions between nonbonded substituents in mono- and polyfluorinated first- and second-row amines,  $F_nAH_mNH_2$ , *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (22), 3969–3987.
- [61] F. Weinhold und J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, New York, **1988**.
- [62] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter und F. Weinhold.
- [63] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, The International Series of Monographs of Chemistry, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [64] R. F. W. Bader, Why Are There Atoms In Chemistry?, *Can. J. Chem.* **1998**, *76* (7), 973–988.

- [65] R. F. W. Bader und T. A. Keith, Properties of Atoms In Molecules: Magnetic Susceptibilities, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (5), 3683–3693.
- [66] T. A. Keith und R. F. W. Bader, Topological Analysis of Magnetically Induced Molecular Current Distributions, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (5), 3669–3682.
- [67] R. Ahlrichs und K. May, Contracted all-electron Gaussian basis sets for atoms Rb to Xe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (5), 943–945.
- [68] R. F. W. Bader, A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications, *Chem. Rev.* **1991**, *91* (5), 893–928.
- [69] D. Cremer und E. Kraka, Chemische Bindungen ohne Bindungselektronendichte – reicht die Differenzdichteanalyse zur Bindungsbeschreibung aus?, *Angew. Chem.* **1984**, *96* (8), 612–614.
- [70] D. Cremer und E. Kraka, Chemical Bonds without Bonding Electron Density - Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond?, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23* (8), 627–628.
- [71] K. B. Wiberg, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane, *Tetrahedron* **1968**, *24* (3), 1083–1096.
- [72] J. J. P. Stewart, Optimization of Parameters for Semiempirical Methods – I. Method, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
- [73] J. J. P. Stewart, Optimization of Parameters for Semiempirical Methods – II. Applications, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 221–264.
- [74] P. Hobza und J. Šponer, Structure, Energetics, and Dynamics of the Nucleic Acid Base Pairs: Nonempirical *Ab Initio* Calculations, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3247–3276.
- [75] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**, Seite 1376.
- [76] A. S. Shalabi,  $F_A(I):Au^+$  and  $F_A(II):Cu^+$  laser activity and photographic sensitization at the low coordinated surfaces of AgBr *ab initio* calculations, *J. Comp. Chem.* **2002**, *23* (11), 1104–1120.
- [77] C. Neipp, C. Pascual und A. Beléndez, Mixed phase-amplitude holographic gra-

- tings recorded in bleached silver halide materials, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, *35* (10), 957–967.
- [78] J. Blyth, R. B. Millington, A. G. Mayes und C. R. Lowe, A diffusion method for making silver bromide based holographic recording material, *Imaging Science Journal* **1999**, *47* (2), 87–91.
- [79] S. K. Kang, S. K. Yoon und Y. M. Kim, Copper-Catalyzed Coupling Reaction of Terminal Alkynes with Aryl- and Alkenyliodonium Salts, *Org. Lett.* **2001**, *3* (17), 2697–2699.
- [80] A. Ramírez-Solís und J. P. Daudey, *Ab initio* study on the spectroscopy of  $\text{CuCl}_2$ . I. Benchmark calculations on the  $X^2\Pi_g - ^2\Sigma_g^+$  transition, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (7), 3221–3228.
- [81] A. Schulz und M. Hargittai, Structural Variations and Bonding in Gold Halides: A Quantum Chemical Study of Monomeric and Dimeric Gold Monohalide and Gold Trihalide Molecules,  $\text{AuX}$ ,  $\text{Au}_2\text{X}_2$ ,  $\text{AuX}_3$ , and  $\text{Au}_2\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* (17), 3657–3670.
- [82] R. Hoffmann, HI O SILVER, *Am. Sci.* **2001**, *89* (4), 311–313.
- [83] B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. von Dreele, H. Borrmann und N. Bartlett, Silver Trifluoride: Preparation, Crystal Structure, Some Properties, and Comparison with  $\text{AuF}_3$ , *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (11), 4192–4198.
- [84] I. Hargittai, *Chem. Intell.* **2000**, *6*, 7.
- [85] S. Ido, S. Uchida, K. Kitazawa und S. Tanaka, Galvanomagnetic Properties and Anisotropy of  $\text{Ag}_2\text{F}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **1988**, *57* (3), 997–1005.
- [86] K. Andres, N. A. Kuebler und M. B. Robin, Superconductivity in  $\text{Ag}_2\text{F}$ , *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27* (11), 1747–1748.
- [87] W. Grochala und R. Hoffmann, Real and Hypothetical Intermediate-Valence  $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$  and  $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$  Fluoride Systems as Potential Superconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (15), 2742–2781.
- [88] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema und D. Bollen, Twin formation and growth mechanism of tabular silver halide crystals, *Imaging Sci. J.* **2001**, *49* (1), 33–43.
- [89] P. D. Mitev, M. Saito und Y. Waseda, Effective Pair Potentials of Molten  $\text{AgBr}$

- Estimated from Experimental Partial Structure Factors, *Mater. Trans.* **2001**, *42* (5), 829–832.
- [90] A. D. Cicco, M. Taglienti, M. Minicucci und A. Filipponi, Short-range structure of solid and liquid AgBr determined by multiple-edge x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (18), 12 001–12 013.
- [91] V. Meyer und C. Meyer, Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Körper bei sehr hoher Temperatur, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1879**, *12* (1), 1112–1118.
- [92] C.-H. Wong und V. Schomaker, An Electron Diffraction Investigation of the Structure of Cuprous Chloride Trimer, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61* (3), 358–360.
- [93] M. Guido, G. Gigli und G. Balducci, Dissociation Energy of CuCl and Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gaseous Molecules, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57* (9), 3731–3735.
- [94] M. Guido, G. Balducci, G. Gigli und M. Spoliti, Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Cuprous Chloride and the Dissociation Energy of Cu<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, and Cu<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (9), 4566–4572.
- [95] G. Krabbes und H. Oppermann, Die Thermodynamik der Verdampfung der Kupfer(I)-Halogenide, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *435*, 33–44.
- [96] B. S. Butaev, A. G. Gershikov und V. P. Spiridonov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* **1978**, *19*, 734.
- [97] M. Hargittai, P. Schwerdtfeger, B. Réffy und R. Brown, The Molecular Structure of Different Species of Cuprous Chloride from Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (1), 327–333.
- [98] T. P. Martin und H. Schaber, Matrix isolated copper and silver halide clusters, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73* (8), 3541–3546.
- [99] F. Rabilloud, F. Spiegelmann und J. L. Heully, *Ab initio* calculations of structural and electronic properties of small silver bromide clusters, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (19), 8925–8933.
- [100] F. Rabilloud, F. Spiegelmann, J. M. L’Hermite und P. Labastie, *Ab initio* study of silver bromide Ag<sub>n</sub>Br<sub>p</sub><sup>(+)</sup> clusters ( $n \leq 6, p = n, n - 1$ ), *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (1), 289–305.

- [101] H. Zhang, Z. A. Schelly und D. S. Marynick, Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of Neutral Silver Bromide Clusters (AgBr)<sub>n</sub>, n = 1–9, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (26), 6287–6294.
- [102] P. Schwerdtfeger, R. P. Krawczyk, A. Hammerl und R. Brown, A Comparison of Structure and Stability between the Group 11 Halide Tetramers M<sub>4</sub>X<sub>4</sub> (M = Cu, Ag, or Au; X = F, Cl, Br, or I) and the Group 11 Chloride and Bromide Phosphanes (XMPH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (21), 6707–6716.
- [103] P. Pyykkö, Relativistic Effects in Structural Chemistry, *Chem. Rev.* **1988**, *88* (3), 563–594.
- [104] P. Pyykkö, Theoretical Chemistry of Gold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (34), 4412–4456.
- [105] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker und P. D. W. Boyd, Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91* (3), 1762–1774.
- [106] P. Schwerdtfeger, Spectroscopic Properties for the Ground State of AuCl. A Scalar Relativistic Coupled Cluster Study, *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 359–368.
- [107] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrušák und H. Schwarz, Spectroscopic properties for the ground states of AuF, AuF<sup>+</sup>, AuF<sub>2</sub>, and Au<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: A pseudopotential scalar relativistic Møller-Plesset and coupled-cluster study, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (1), 245–252.
- [108] P. Pyykkö, Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry, *Chem. Rev.* **1997**, *97* (3), 597–636.
- [109] G. R. Desiraju, Hydrogen bonds and other intermolecular interactions in organometallic crystals, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *21*, 3745–3751.
- [110] M. Guichemerre, G. Chambaud und H. Stoll, Electronic structure and spectroscopy of monohalides of metals of group I-B, *Chem. Phys.* **2002**, *280* (1), 71–102.
- [111] M. Iliáš, P. Furdík und M. Urban, Comparative Study of Electron Correlation and Relativistic Effects in CuF, AgF, and AuF, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (27), 5263–5268.
- [112] B. Réffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke und M. Hargittai, Intriguing Gold Trifluoride – Molecular Structure of Monomers and Dimers: An Electron

- Diffraction and Quantum Chemical Study, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (13), 3127–3134.
- [113] M. Hargittai, A. Schulz, B. Réffy und M. Kolonits, Molecular Structure, Bonding, and Jahn-Teller Effect in Gold Chlorides: Quantum Chemical Study of AuCl<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, AuCl, and Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Electron Diffraction Study of Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (7), 1449–1458.
- [114] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne und A. K. Burrell, Relativistic Effects in Gold Chemistry. 4. Gold(III) and Gold(V) Compounds, *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (16), 3411–3422.
- [115] J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann und T. Törring, The Rotational Spectra and Dipole Moments of AgF and CuF by Microwave Absorption, *Z. Naturforsch.* **1970**, *25a*, 35–39.
- [116] R. F. Barrow und R. M. Clement, *Proc. Roy. Soc. London, Series A* **1971**, *322*, 243.
- [117] E. F. Pearson und W. Gordy, Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectra and Molecular Constants of Silver Chloride, *Phys. Rev.* **1966**, *152* (1), 42–45.
- [118] L. C. Krisher und W. G. Norris, Microwave Spectrum of Silver Chloride, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44* (1), 391–394.
- [119] J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann und T. Törring, Mikrowellenrotationsspektrum von AgCl, AgBr, und AgJ, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26a*, 240–244.
- [120] L. C. Krisher und W. G. Norris, Microwave Spectrum of Silver Bromide, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44* (3), 974–976.
- [121] M. Hargittai, Molecular Structure of Metal Halides, *Chem. Rev.* **2000**, *100* (6), 2233–2301.
- [122] J. K. Laerdahl, T. Saue und K. Faegri Jr., Direct relativistic MP2: properties of ground state CuF, AgF and AuF, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 177–184.
- [123] C. van Wüllen, Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (2), 392–399.
- [124] A. Ramírez-Solís und J. P. Daudey, The spectroscopy of AgF: CASSCF +

- CASPT2 calculations on the lowest  $^3\Sigma^+$ ,  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^1\Pi$ ,  $^3\Delta$ , and  $^1\Delta$  excited states, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (19), 8580–8588.
- [125] A. Ramírez-Solís, On the spectroscopy of AgCl: A complete active space self-consistent field + averaged coupled pair functional study, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (3), 1047–1054.
- [126] A. Ramírez-Solís, *Ab initio* study of the spectroscopy of AgI: A complete active space self-consistent field + averaged coupled pair functional approach to the lowest excited states, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (1), 104–112.
- [127] A. Williams, Neutron powder diffraction study of silver subfluoride, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1* (15), 2569–2574.
- [128] L. H. Adams und B. L. Davis, Rapidly Running Transitions at High Pressure, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, *48* (6), 982–990.
- [129] R. O. Piltz und Z. Barnea, X-ray diffraction study of anharmonic thermal vibrations in  $\beta$ -AgI, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 3–7.
- [130] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1975**, 4. Auflage, Seite 349.
- [131] A. F. Wright und B. E. F. Fender, The structure of superionic compounds by powder neutron diffraction. I. Cation distribution in  $\alpha$ -AgI, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1977**, *10* (13), 2261–2267.
- [132] M. J. Cooper und M. Sakata, The interpretation of neutron powder diffraction measurements on  $\alpha$ -AgI, *Acta. Cryst.* **1979**, *A35*, 989–991.
- [133] B. G. Müller, Fluorides of Copper, Silver, Gold, and Palladium, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26* (11), 1081–1097.
- [134] P. Charpin, P. Plurien und P. Meriel, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 7–13.
- [135] P. Fischer, D. Schwarzenbach und H. M. Rietveld, Crystal and magnetic structure of silver difluoride: I. Determination of the AgF<sub>2</sub> structure, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32* (3), 543–550.
- [136] C. Shen, B. Žemva, G. M. Lucier, O. Graudejus, J. A. Allman und N. Bartlett, Disproportionation of Ag(II) to Ag(I) and Ag(III) in Fluoride Systems and Syn-

- theses and Structures of  $(\text{AgF}^+)_2\text{AgF}_4^-\text{MF}_6^-$  Salts ( $M = \text{As, Sb, Pt, Au, Ru}$ ), *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (20), 4570–4577.
- [137] S. H. Elder, G. M. Lucier, F. J. Hollander und N. Bartlett, Synthesis of Au(II) Fluoro Complexes and Their Structural and Magnetic Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (5), 1020–1026.
- [138] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, X.-B. Wang, X. Yang, L.-S. Wang und H. Schwarz, Gold Dichloride and Gold Dibromide with Gold Atoms in Three Different Oxidation States, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (3), 311–314.
- [139] J. M. Dyke, N. K. Fayad, G. D. Josland und A. Morris, Study by high-temperature photoelectron spectroscopy of the electronic structure of the transition metal difluorides,  $\text{CuF}_2$  and  $\text{ZnF}_2$ , *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 1672–1682.
- [140] X.-B. Wang, L.-S. Wang, R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder und H. Schwarz, The electronic structure of  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{CuBr}_2$  from anion photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (17), 7388–7395.
- [141] F. W. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter und N. Bartlett, The crystal structure of gold trifluoride, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 478–482.
- [142] M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C. J. Marsden und J.-L. Heully, The Structure of the Free  $\text{MnF}_3$  Molecule – A Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (38), 9042–9048.
- [143] R. F. W. Bader, A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (37), 7314–7323.
- [144] L. J. Farrugia, P. R. Mallinson und B. Stewart, Experimental charge density in the transition metal complex  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ : a comparative study, *Acta. Cryst.* **2003**, *B59* (2), 234–247.
- [145] P. Macchi und A. Sironi, Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 383–412.
- [146] G. Frenking und N. Fröhlich, The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds, *Chem. Rev.* **2000**, *100* (2), 717–774.

- [147] N. Bartlett, Relativistic Effects and the Chemistry of Gold, *Gold Bulletin* **1998**, *31* (1), 22–25.
- [148] G. Mendel, Versuche über Pflanzenhybriden, *Verhandlungen des naturforschenden Vereins in Brünn, Bd. IV für das Jahr 1865, Abhandlungen* **1866**, 3–47.
- [149] J. F. Miescher, Über die chemische Zusammensetzung der Eiterzellen, *Hoppe-Seyler's medicinisch-chemische Untersuchungen* **1871**, *4*, 441–460.
- [150] P. A. Levene, Über die Hefenucleinsäure, *Biochem. Zeit.* **1909**, *17*, 120–131.
- [151] P. A. Levene und E. S. London, The structure of Thymus Nucleic Acid, *J. Biol. Chem.* **1929**, *83*, 793–802.
- [152] P. A. Levene und L. W. Bass, *Nucleic Acids*, The Chemical Catalog Co., New York, **1931**.
- [153] R. Signer, T. Caspersson und E. Hammarsten, Molecular Shape and Size of Thymonucleic Acid, *Nature* **1938**, *141*, 122.
- [154] F. Griffith, The Significance of Pneumococcal Types, *Journal of Hygiene* **1928**, *27*, 113–159.
- [155] O. T. Avery, C. M. MacLeod und M. McCarty, Studies on the chemical nature of the substance inducing transformation on pneumococcus types: Induction of transformation by a desoxyribonucleic acid fraction isolated from Pneumococcus Type III, *Journal of Experimental Medicine* **1944**, *79*, 137–158.
- [156] M. McCarty, Purification and properties of desoxyribonuclease isolated from beef pancreas, *J. Gen. Physiol.* **1946**, *29*, 123–139.
- [157] M. McCarty und O. T. Avery, Studies on the chemical nature of the substance inducing transformation on pneumococcus types: II. Effect of desoxyribonuclease on the biological activity of the transforming substance, *Journal of Experimental Medicine* **1946**, *83*, 89–96.
- [158] E. Vischer und E. Chargaff, The separation and characterization of purines in minute amounts of nucleic acid hydrolysates, *J. Biol. Chem.* **1947**, *168*, 781–782.
- [159] E. Vischer und E. Chargaff, The separation and quantitative estimation of purines and pyrimidines in minute amounts, *J. Biol. Chem.* **1948**, *176*, 703–714.
- [160] E. Chargaff, E. Vischer, R. Doniger, C. Green und F. Misani, The composition

- of the desoxypentose nucleic acids of thymus and spleen, *J. Biol. Chem.* **1949**, *177*, 405–416.
- [161] E. Vischer, S. Zamenhof und E. Chargaff, Microbial nucleic acids: The desoxy-pentose nucleic acids of avian tubercle bacilli and yeast, *J. Biol. Chem.* **1949**, *177*, 429–438.
- [162] E. Chargaff, Chemical specificity of nucleic acids and mechanism of their enzymatic degradation, *Experientia* **1950**, *6*, 201–209.
- [163] D. Elson und E. Chargaff, Evidence of common regularities in the composition of pentose nucleic acids, *Biochim. Biophys. Acta* **1955**, *17*, 367–376.
- [164] R. Signer und H. Schwander, Isolierung hochmolekularer Nucleinsäure aus Kalbsthymus, *Helv. Chim. Acta.* **1949**, *32* (3), 853–859.
- [165] H. Schwander und R. Signer, Darstellung von hochmolekularem Natriumthymonucleinat aus Kalbsthymus, *Helv. Chim. Acta.* **1950**, *33* (6), 1521–1526.
- [166] M. H. F. Wilkins, The molecular configuration of nucleic acids, Nobel Lecture, December 11, 1962, in *Nobel Lectures, Medicine*, Elsevier for the Nobel Foundation, New York, **1964**, Seiten 754–782.
- [167] M. H. Wilkins, A. R. Stokes und H. R. Wilson, Molecular structure of deoxy-pentose nucleic acids, *Nature* **1953**, *171*, 738–740.
- [168] R. E. Franklin und R. G. Gosling, Molecular configuration in sodium thymonucleate, *Nature* **1953**, *171*, 740–741.
- [169] R. E. Franklin und R. G. Gosling, Evidence for 2-chain helix in crystalline structure of sodium deoxyribonucleate, *Nature* **1953**, *172*, 156–157.
- [170] J. D. Watson und F. H. C. Crick, Molecular structure of nucleic acids. A structure for deoxyribose nucleic acid, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [171] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts und P. Walter, *Molekularbiologie der Zelle*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, 4. Auflage.
- [172] A. L. Lehninger, D. L. Nelson und M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1994**, 2. Auflage.

- [173] B. Hayes, The Invention of the Genetic Code, *American Scientist* **1998**, *86* (1), 8–14.
- [174] S. J. Freeland und L. D. Hurst, Der raffinierte Code des Lebens, *Spektrum der Wissenschaft* **2004**, 86–93.
- [175] H. Rose, Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff, *Annalen* **1834**, *11*, 129–139.
- [176] J. von Liebig, Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff – Nachtrag, *Annalen* **1834**, *11*, 139–151.
- [177] M. C. Gerhardt, Sur les combinaisons du phosphore avec l’azote, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *18*, 188–205.
- [178] M. C. Gerhardt, Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l’azote, *Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci.* **1846**, *22*, 858.
- [179] A. Laurent, Sur diverses combinaisons organiques, *Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci.* **1850**, *31*, 349–356.
- [180] J. H. Gladstone und J. D. Holmes, On Chlorophosphuret of Nitrogen, and its Products of Decomposition, *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 225–237.
- [181] J. H. Gladstone und J. D. Holmes, Sur le chlorophosphure d’azote et ses produits de décomposition, *Ann. Chim. Phys.* **1864**, *3*, 465–467.
- [182] J. H. Gladstone und J. D. Holmes, Sur le chlorophosphure d’azote et ses produits de décomposition, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 113–115.
- [183] H. Wichelhaus, Ueber Chlorphosphorstickstoff, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1870**, *3*, 163–166.
- [184] H. N. Stokes, Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1895**, *28*, 437–439.
- [185] H. N. Stokes, On the Chloronitrides of Phosphorus, *Amer. chem. J.* **1895**, *17*, 275–290.
- [186] H. N. Stokes, On Trimetaphosphimic Acid and its Decomposition-Products, *Amer. chem. J.* **1896**, *18*, 629–663.

- [187] H. N. Stokes, On the Chloronitrides of Phosphorus (II), *Amer. chem. J.* **1897**, *19*, 782–796.
- [188] H. N. Stokes, On Tetrametaphosphimic Acid, *Amer. chem. J.* **1896**, *18*, 780–789.
- [189] R. Schenck und G. Römer, Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I), *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1924**, *57B*, 1343–1355.
- [190] S. Pantel und M. Becke-Goehring, *Sechs- und achthgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, **1969**.
- [191] A. Wilson und D. F. Carroll, Phosponitrilic Derivatives. Part II. The Structure of Trimeric Phosponitrilic Chloride, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2548–2552.
- [192] E. Giglio, *Ricerca Sci.* **1960**, *30*, 721.
- [193] G. J. Bullen, An Improved Determination of the Crystal Structure of Hexachlorocyclotriphosphazene (Phosponitrilic Chloride), *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1450–1453.
- [194] E. Kessenich, A. Schulz und K. Polborn, A new polymorph of 2,2,4,4,6,6-hexaisothiocyanatocyclotriphosphazene, *Acta. Cryst.* **2002**, i15–i16.
- [195] H. R. Allcock, Recent Advances in Phosphazene (Phosponitrilic) Chemistry, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 315–355.
- [196] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken und M. A. Whitehead, The Structure of the Phosponitrilic Halides, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2423–2429.
- [197] R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons und B. C. Smith, The Phosphazenes (Phosponitrilic Compounds), *Chem. Rev.* **1962**, *62* (3), 247–281.
- [198] H. R. Allcock, E. C. Kellam III. und M. A. Hofmann, Synthesis of Cycloliner Phosphazene-Containing Polymers via ADMET Polymerization, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5140–5146.
- [199] H. R. Allcock, *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [200] H. R. Allcock, The synthesis of functional polyphosphazenes and their surfaces, *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 659–666.

- [201] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds. Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, Academic Press, New York, **1972**.
- [202] J. E. Mark, H. R. Allcock und R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1992**.
- [203] M. Gleria und R. D. Jaeger, Aspects of Phosphazene Research, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11* (1), 1–45.
- [204] U. Engelhardt, U. Diefenbach und R. Damerius, Cyclotriphosphazen-2-spiro-3'-cyclodiphosphadiazan und Cyclotriphosphazen-2-spiro-3'-cyclodiphosphadiazan-6'-spiro-2"-cyclotriphosphazen – Spiroverbindungen aus Cyclotriphosphazen und Cyclodiphosphadiazanen, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 457–460.
- [205] E. Niecke, O. Glemser und H. Thamm, N-[2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]-schwefelimide ("N-Pentafluorcyclotriphosphazoschwefelimide"), *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2864–2867.
- [206] T. A. Brown, *Moderne Genetik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1999**, 2. Auflage.
- [207] P. Hobza und J. Šponer, Toward True DNA Base-Stacking Energies: MP2, CCSD(T) and Complete Basis Set Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (39), 11 802–11 808.
- [208] J. Šponer und P. Hobza, Nonempirical *ab initio* calculations on DNA base pairs, *Chem. Phys.* **1996**, *204* (3), 365–372.
- [209] F. S. Legge, G. L. Nyberg und J. B. Peel, DFT Calculations for Cu-, Ag-, and Au-Containing Molecules, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (33), 7905–7916.
- [210] P. G. Jones und A. F. Williams, Structure and bonding in gold(I) compounds. Part 1. The trans influence in linear complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *15*, 1430–1434.
- [211] P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir und A. F. Williams, Structure and bonding in gold(I) compounds. Part 2. Mössbauer spectrum of linear gold(I) complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *15*, 1434–1439.
- [212] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson und M. J. Taylor, Relativistic effects in gold chemistry. 3. Gold(I) complexes, *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (18), 3593–3607.

- [213] P. Pyykkö, J. Li und N. Runeberg, Predicted ligand dependence of the Au(I)···Au(I) attraction in (XAuPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218 (2), 133–138.
- [214] I. Antes, S. Dapprich, G. Frenking und P. Schwerdtfeger, Stability of Group 11 Carbonyl Complexes Cl–M–CO (M = Cu, Ag, Au), *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (7), 2089–2096.
- [215] A. Fortunelli und G. Germano, Ab Initio Study of the Intra- and Intermolecular Bonding in AuCl(CO), *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104 (46), 10 834–10 841.
- [216] N. R. Walker und M. C. L. Gerry, Microwave Spectra, Geometries, and Hyperfine Constants of OCCuX (X = F, Cl, Br), *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (24), 6158–6166.
- [217] N. R. Walker und M. C. L. Gerry, Microwave Spectra, Geometries, and Hyperfine Constants of OCAgX (X = F, Cl, Br), *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (5), 1236–1244.
- [218] C. J. Evans, A. Lesarri und M. C. L. Gerry, Noble Gas-Metal Chemical Bonds. Microwave Spectra, Geometries, and Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Ar–AuCl and Kr–AuCl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (25), 6100–6105.
- [219] C. J. Evans, L. M. Reynard und M. C. L. Gerry, Pure Rotational Spectra, Structures, and Hyperfine Constants of OC–AuX (X = F, Cl, Br), *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (24), 6123–6131.
- [220] D. Fisher, G. Hoenes, I. Kreuzbichler, U. Neu-Becker und B. Schwager, Gold, Springer Press, Berlin, **1994**, Band Supplement B2 von *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*.
- [221] O. K. Poleshchuk, J. N. Latosińska und V. G. Yakimov, Quadrupole coupling constants and isomeric Mössbauer shifts for inorganic compounds and complexes containing elements from period V calculated by *ab initio* methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2 (9), 1877–1882.
- [222] O. K. Poleshchuk, J. N. Latosińska und B. Nogaj, Analysis of the Quadrupole Coupling Constants and Mössbauer Isomeric Shifts in Halogen Compounds Within the Gaussian98 Code, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55a, 271–275.
- [223] Ulead und MediaStudio Pro sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der Firma Ulead Systems, Inc.
- [224] Qt ist ein Warenzeichen der Firma Trolltech ®.

[225] KDE und K Desktop Environment sind Warenzeichen der KDE e.V.

[226] OpenGL ist eingetragenes Warenzeichen der Firma Silicon Graphics, Inc.

# Anhang A

## Tabellen zum Kapitel Silber-Halogen-Verbindungen

Tabelle A.1: Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km}/\text{mol}$ , in Klammern) für  $\text{Ag}_2\text{X}$ .

$\text{Ag}_2\text{X}$ , $^2\text{A}_1$ , $\text{C}_{2v}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$A_1$ [103(0), 384(34)] $B_2$ [239(2)]	$A_1$ [115(1), 240(28)] $B_2$ [111(0)]	$A_1$ [110(2), 178(12)] $B_2$ [78(0)]	$A_1$ [104(4), 158(6)] $B_2$ [64(1)]
MP2 / SB	$A_1$ [119(1), 390(52)] $B_2$ [232(12)]	$A_1$ [128(1), 251(45)] $B_2$ [117(0)]	$A_1$ [123(3), 187(20)] $B_2$ [89(0)]	$A_1$ [117(6), 166(10)] $B_2$ [75(0)]
CCSD(T) / SB	$A_1$ [119, 388] $B_2$ [235]	$A_1$ [128, 247] $B_2$ [116]	$A_1$ [122, 185] $B_2$ [89]	$A_1$ [115, 164] $B_2$ [74]
B3LYP / LB	$A_1$ [106(1), 349(47)] $B_2$ [211(2)]	$A_1$ [115(1), 243(28)] $B_2$ [113(1)]	$A_1$ [109(2), 177(11)] $B_2$ [78(1)]	$A_1$ [103(3), 156(6)] $B_2$ [64(1)]
$\text{Ag}_2\text{X}$ , $^2\Sigma_g$ , $D_{\infty h}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$\Pi_u$ [68(7), 68(7)] $\Sigma_g$ [150(0)] $\Sigma_u$ [405(197)]	$\Pi_u$ [37(7), 37(7)] $\Sigma_g$ [116(0)] $\Sigma_u$ [231(104)]	$\Pi_u$ [-12i, -12i] $\Sigma_g$ [109(0)] $\Sigma_u$ [155(47)]	$\Pi_u$ [-14i, -14i] $\Sigma_g$ [106(0)] $\Sigma_u$ [133(30)]
MP2 / SB	-	-	-	-
CCSD(T) / SB	$\Pi_u$ [161, 161] $\Sigma_g$ [304] $\Sigma_u$ [706]	$\Pi_u$ [612, 612] $\Sigma_g$ [442] $\Sigma_u$ [775]	$\Pi_u$ [332, 332] $\Sigma_g$ [371] $\Sigma_u$ [457]	$\Pi_u$ [15, 16] $\Sigma_g$ [178] $\Sigma_u$ [249]
B3LYP / LB	$\Pi_u$ [62(8), 62(8)] $\Sigma_g$ [141(0)] $\Sigma_u$ [375(225)]	$\Pi_u$ [40(6), 40(6)] $\Sigma_g$ [117(0)] $\Sigma_u$ [236(111)]	$\Pi_u$ [-15i, -15i] $\Sigma_g$ [111(0)] $\Sigma_u$ [159(50)]	$\Pi_u$ [-18i, -18i] $\Sigma_g$ [107(0)] $\Sigma_u$ [135(30)]
$\text{Ag}_2\text{X}$ , $^2\Sigma$ , $\text{C}_{\infty v}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$\Pi$ [44(9), 44(9)]	$\Pi$ [-31i, -31i]	$\Pi$ [-30i, -30i]	$\Pi$ [-34i, -34i]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.1 – Fortsetzung

MP2 / SB	$\Sigma$ [123(0), 518(36)] $\Pi$ [57(8), 57(8)]	$\Sigma$ [113(1), 306(21)] $\Pi$ [31(4), 31(4)]	$\Sigma$ [105(1), 229(8)] $\Pi$ [25(1), 25(1)]	$\Sigma$ [98(1), 192(2)] $\Pi$ [17(0), 17(0)]
CCSD(T) / SB	$\Sigma$ [125(0), 532(64)] $\Pi$ [51, 51]	$\Sigma$ [113(0), 325(45)] $\Pi$ [28, 28]	$\Sigma$ [104(1), 243(23)] $\Pi$ [23, 23]	$\Sigma$ [96(1), 207(14)] $\Pi$ [13, 13]
B3LYP / LB	$\Sigma$ [126, 526] $\Pi$ [41(11), 41(11)] $\Sigma$ [117(0), 482(67)]	$\Sigma$ [114, 320] $\Pi$ [-31i, -31i] $\Sigma$ [112(1), 310(23)]	$\Sigma$ [105, 239] $\Pi$ [-31i, -31i] $\Sigma$ [104(1), 230(7)]	$\Sigma$ [97, 203] $\Pi$ [-33i, -33i] $\Sigma$ [97(1), 191(2)]
$A_{g_2}X, {}^2A', C_s$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$A'$ [45(17), 129(1), 508(41)]	$A'$ [29(7), 123(1), 305(24)]	$A'$ [17(3), 120(2), 225(8)]	$A'$ [15(2), 120(2), 186(2)]
MP2 / SB	$\rightarrow C_{\infty v}$	$\rightarrow C_{\infty v}$	$\rightarrow C_{\infty v}$	$\rightarrow C_{\infty v}$
CCSD(T) / SB	$\rightarrow C_{\infty v}$	$\rightarrow C_{\infty v}$	$\rightarrow C_{\infty v}$	$\rightarrow C_{\infty v}$
B3LYP / LB	$A'$ [55(18), 129(1), 471(75)]	$A'$ [35(7), 123(1), 313(26)]	$A'$ [21(3), 123(1), 227(8)]	$A'$ [17(2), 118(2), 186(2)]

**Tabelle A.2:** Relative Energien (kcal/mol) der  $\text{Ag}_2\text{X}$  Isomere. Fehler durch Basissatz Superposition sind unberücksichtigt.

$\text{Ag}_2\text{X} (D_{\text{och}} \rightarrow C_{2v})$	$\Delta E_0$						$\Delta H_{298}$						$\Delta G_{298}$					
	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I		
B3LYP / SB	-2,78	-6,84	-7,36	-7,42	-3,05	-7,42	-3,05	-7,12	-6,46	-6,52	-3,39	-7,07	-10,03	-10,34				
MP2 / SB	-9,47	-13,68	-13,64	-13,36	-115,23	-13,36	-115,23	-15,97	-17,59	-17,04	-118,31	-15,97	-17,80	-17,53				
CCSD(T) / SB	-9,72	-14,24	-14,49	-14,44	-10,42	-14,44	-10,42	-15,97	-15,34	-14,79	-12,24	-19,98	-19,22	-14,84				
B3LYP / LB	-4,60	-6,48	-6,98	-7,08	-4,89	-7,08	-4,89	-6,77	-6,08	-6,18	-5,14	-6,81	-9,68	-10,04				
CCSD(T) / LB	-12,87	-13,61	-14,22	-14,26	-	-14,26	-	-	-	-	-	-	-	-				
$\text{Ag}_2\text{X} (D_{\text{och}} \rightarrow C_{\text{ov}})$	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I				
B3LYP / SB	3,81	-2,87	-3,46	-3,56	3,89	-3,56	3,89	-4,01	-3,43	-3,54	3,24	-0,78	-3,57	-3,81				
MP2 / SB	-4,31	-10,36	-10,16	-9,31	-109,70	-9,31	-109,70	-12,32	-13,80	-12,69	-112,85	-12,68	-14,41	-13,96				
CCSD(T) / SB	-3,43	-9,93	-10,06	-9,41	-3,76	-9,41	-3,76	-11,34	-10,60	-9,46	-5,79	-15,82	-14,98	-10,59				
B3LYP / LB	1,12	-3,20	-3,05	-3,42	1,20	-3,42	1,20	-4,35	-3,02	-3,40	0,61	-1,23	-3,18	-3,70				
CCSD(T) / LB	-7,47	-10,06	-8,99	-8,74	-	-8,74	-	-	-	-	-	-	-	-				
$\text{Ag}_2\text{X} (D_{\text{och}} \rightarrow C_s)$	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I				
B3LYP / SB	3,70	-3,61	-4,26	-4,60	3,49	-4,60	3,49	-3,87	-3,34	-3,69	2,28	-4,80	-8,06	-8,62				
MP2 / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a				
CCSD(T) / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a				
B3LYP / LB	0,51	-3,77	-4,00	-4,57	0,29	-4,57	0,29	-4,02	-3,08	-3,66	-0,85	-4,93	-7,67	-8,55				
CCSD(T) / LB	a	a	a	a	-	a	-	-	-	-	-	-	-	-				
$\text{Ag}_2\text{X} (C_{2v} \rightarrow C_s)$	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I				
B3LYP / SB	6,49	3,23	3,10	2,81	6,54	2,81	6,54	3,26	3,12	2,82	5,67	2,27	1,98	1,72				

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.2 – Fortsetzung

	$\Delta E_0$				$\Delta H_{298}$				$\Delta G_{298}$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
MP2 / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
CCSD(T) / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
B3LYP / LB	5,12	2,72	2,98	2,51	5,18	2,75	3,00	2,52	4,28	1,88	2,01	1,49
CCSD(T) / LB	a	a	a	a	–	–	–	–	–	–	–	–
$\text{Ag}_2\text{X} (C_{\infty v} \rightarrow C_{2v})$	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	-6,59	-3,97	-3,90	-3,86	-6,95	-3,11	-3,03	-2,98	-6,63	-6,29	-6,47	-6,54
MP2 / SB	-5,16	-3,33	-3,48	-4,04	-5,54	-3,65	-3,79	-4,34	-5,46	-3,30	-3,39	-3,57
CCSD(T) / SB	-6,29	-4,31	-4,43	-5,03	-6,66	-4,64	-4,74	-5,33	-6,45	-4,16	-4,23	-4,24
B3LYP / LB	-5,72	-3,28	-3,93	-3,66	-6,09	-2,42	-3,06	-2,78	-5,75	-5,58	-6,50	-6,35
CCSD(T) / LB	-5,40	-3,56	-5,23	-5,51	–	–	–	–	–	–	–	–
$\text{Ag}_2\text{X} (C_{\infty v} \rightarrow C_s)$	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	-0,10	-0,74	-0,80	-1,05	-0,41	0,15	0,09	-0,15	-0,96	-4,02	-4,49	-4,82
MP2 / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
CCSD(T) / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
B3LYP / LB	-0,61	-0,56	-0,96	-1,15	-0,91	0,33	-0,06	-0,26	-1,46	-3,70	-4,49	-4,85
CCSD(T) / LB	a	a	a	a	–	–	–	–	–	–	–	–

<sup>a</sup> Eine der benötigten Strukturen wurde nicht gefunden, so daß die Energie nicht berechnet werden konnte.

**Tabelle A.3:** Einige Reaktionsenergien (kcal/mol) der  $\text{Ag}_2\text{X}$  Moleküle. Fehler durch Basissatz Superposition sind nicht berücksichtigt.

	$\Delta E_0$						$\Delta H_{298}$						$\Delta G_{298}$					
	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I		
$2\text{AgX} \rightarrow \text{Ag}_2\text{X}(\text{C}_{2v}) + 1/2\text{X}_2$																		
B3LYP / SB	31,58	23,23	20,85	17,78	31,85	23,39	20,99	17,92	35,49	26,89	24,40	21,28						
MP2 / SB	39,40	30,96	27,38	22,63	39,63	31,14	27,53	22,77	43,34	34,76	31,12	26,32						
CCSD(T) / SB	33,19	27,24	24,01	19,58	33,36	27,40	24,15	19,72	37,07	31,01	27,73	23,25						
B3LYP / LB	39,13	23,38	20,94	18,27	39,41	23,55	21,07	18,40	43,02	27,07	24,47	21,75						
CCSD(T) / LB	40,20	23,86	22,94	18,70	—	—	—	—	—	—	—	—						
$2\text{AgX} \rightarrow \text{Ag}_2\text{X}(\text{D}_{\infty\text{h}}) + 1/2\text{X}_2$																		
B3LYP / SB	34,36	30,07	28,22	25,20	34,90	30,52	27,45	24,43	38,87	33,96	34,44	31,63						
MP2 / SB	48,88	44,65	41,02	35,99	154,86	47,11	45,12	39,81	161,64	50,73	48,93	43,85						
CCSD(T) / SB	42,91	41,48	38,50	34,02	43,78	43,37	39,50	34,51	49,31	50,99	46,95	38,08						
B3LYP / LB	43,73	29,86	27,92	25,35	44,30	30,32	27,15	24,59	48,16	33,88	34,15	31,79						
CCSD(T) / LB	53,07	37,47	37,16	32,95	—	—	—	—	—	—	—	—						
$2\text{AgX} \rightarrow \text{Ag}_2\text{X}(\text{C}_{\infty\text{v}}) + 1/2\text{X}_2$																		
B3LYP / SB	38,17	27,20	24,76	21,64	38,80	26,50	24,02	20,89	42,12	33,19	30,87	27,82						
MP2 / SB	44,56	34,29	30,86	26,67	45,17	34,80	31,32	27,12	48,80	38,05	34,51	29,89						
CCSD(T) / SB	39,48	31,55	28,44	24,61	40,02	32,04	28,89	25,05	43,52	35,17	31,97	27,49						
B3LYP / LB	44,85	26,66	24,87	21,93	45,50	25,97	24,14	21,19	48,77	32,65	30,97	28,09						
CCSD(T) / LB	45,60	27,41	28,17	24,21	—	—	—	—	—	—	—	—						

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.3 – Fortsetzung

	$\Delta E_0$				$\Delta H_{298}$				$\Delta G_{298}$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
$2 \text{AgX} \rightarrow \text{Ag}_2\text{X}(\text{C}_s) + \frac{1}{2}\text{X}_2$												
B3LYP / SB	38,07	26,46	23,95	20,60	38,39	26,65	24,11	20,74	41,16	29,17	26,38	23,00
MP2 / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
CCSD(T) / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
B3LYP / LB	44,24	26,10	23,92	20,78	44,59	26,30	24,07	20,93	47,31	28,95	26,48	23,24
CCSD(T) / LB	a	a	a	a	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Eine der benötigten Strukturen wurde nicht gefunden, so daß die Energie nicht berechnet werden konnte.

**Tabelle A.4:** Weitere Reaktionsenergien (kcal/mol) der  $\text{Ag}_2\text{X}$  Moleküle. Fehler durch Basissatz Superposition sind nicht berücksichtigt.

	$\Delta E_0$						$\Delta H_{298}$						$\Delta G_{298}$					
	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I		
$\text{Ag}_2\text{X}(\text{C}_{2v}) \rightarrow \text{AgX} + \text{Ag}$																		
B3LYP / SB	23,15	17,52	17,23	16,80	23,20	17,54	17,24	16,80	16,80	11,34	11,11	10,70						
MP2 / SB	22,99	18,43	18,47	18,44	23,05	18,45	18,47	18,44	16,57	12,13	12,17	12,15						
CCSD(T) / SB	24,77	20,14	20,15	20,16	24,82	20,15	20,14	20,15	18,32	13,84	13,85	13,87						
B3LYP / LB	19,81	16,97	16,94	16,38	19,87	16,99	16,95	16,38	13,53	10,77	10,83	10,30						
CCSD(T) / LB	23,59	21,87	22,81	22,77	—	—	—	—	—	—	—	—						
$\text{Ag}_2\text{X}(\text{D}_{\infty\text{h}}) \rightarrow \text{AgX} + \text{Ag}$																		
B3LYP / SB	20,36	10,68	9,87	9,38	20,15	10,42	10,78	10,28	13,42	4,27	1,08	0,35						
MP2 / SB	13,52	4,75	4,83	5,09	-92,18	2,47	0,88	1,40	-101,73	-3,84	-5,63	-5,38						
CCSD(T) / SB	15,05	5,90	5,65	5,71	14,40	4,18	4,80	5,35	6,08	-6,14	-5,37	-0,96						
B3LYP / LB	15,20	10,49	9,96	9,30	14,98	10,22	10,87	10,20	8,40	3,96	1,14	0,26						
CCSD(T) / LB	10,72	8,25	8,59	8,51	—	—	—	—	—	—	—	—						
$\text{Ag}_2\text{X}(\text{C}_{\infty\text{v}}) \rightarrow \text{AgX} + \text{Ag}$																		
B3LYP / SB	16,56	13,55	13,33	12,94	16,26	14,43	14,21	13,82	10,17	5,04	4,65	4,16						
MP2 / SB	17,83	15,11	14,99	14,40	17,51	14,79	14,68	14,09	11,12	8,84	8,78	8,58						
CCSD(T) / SB	18,47	15,83	15,72	15,13	18,16	15,51	15,40	14,81	11,87	9,68	9,61	9,63						
B3LYP / LB	14,08	13,69	13,01	12,72	13,78	14,57	13,89	13,60	7,79	5,19	4,33	3,95						
CCSD(T) / LB	18,19	18,31	17,58	17,26	—	—	—	—	—	—	—	—						

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.4 – Fortsetzung

	$\Delta E_0$				$\Delta H_{298}$				$\Delta G_{298}$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
$\text{Ag}_2\text{X}(\text{C}_s) \rightarrow \text{AgX} + \text{Ag}$												
B3LYP / SB	16,66	14,29	14,14	13,99	16,66	14,28	14,12	13,97	11,14	9,06	9,14	8,98
MP2 / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
CCSD(T) / SB	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
B3LYP / LB	14,69	14,25	13,96	13,87	14,69	14,24	13,95	13,86	9,25	8,89	8,81	8,81
CCSD(T) / LB	a	a	a	a	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Eine der benötigten Strukturen wurde nicht gefunden, so daß die Energie nicht berechnet werden konnte.

Tabelle A.5: Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km}/\text{mol}$ , in Klammern) für  $\text{AgX}_2$ .

$\text{AgX}_2$ , $^2\Sigma_g$ , $D_{\infty h}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$\Pi_u$ [167(26), 167(26)]	$\Pi_u$ [-299i, -299i]	$\Pi_u$ [107(1), 107(1)]	$\Pi_u$ [69(1), 69(1)]
	$\Sigma_g$ [556(0)]	$\Sigma_g$ [287(0)]	$\Sigma_g$ [178(0)]	$\Sigma_g$ [121(0)]
	$\Sigma_u$ [664(104)]	$\Sigma_u$ [370(21)]	$\Sigma_u$ [273(1)]	$\Sigma_u$ [195(53)]
MP2 / SB	$\Pi_u$ [180(31), 180(31)]	$\Pi_u$ [105(13), 105(13)]	$\Pi_u$ [66(6), 66(6)]	-
	$\Sigma_g$ [595(0)]	$\Sigma_g$ [331(0)]	$\Sigma_g$ [185(0)]	-
	$\Sigma_u$ [667(220)]	$\Sigma_u$ [407(292)]	$\Sigma_u$ [298(388)]	-
CCSD(T) / SB	$\Pi_u$ [172, 172]	$\Pi_u$ [91, 91]	$\Pi_u$ [39, 39]	-
	$\Sigma_g$ [581]	$\Sigma_g$ [317]	$\Sigma_g$ [190]	-
	$\Sigma_u$ [666]	$\Sigma_u$ [405]	$\Sigma_u$ [304]	-
B3LYP / LB	$\Pi_u$ [170(28), 170(28)]	$\Pi_u$ [-118i, -118i]	$\Pi_u$ [122(1), 122(1)]	$\Pi_u$ [73(1), 73(1)]
	$\Sigma_g$ [530(0)]	$\Sigma_g$ [295(0)]	$\Sigma_g$ [180(0)]	$\Sigma_g$ [124(0)]
	$\Sigma_u$ [378(39)]	$\Sigma_u$ [632(155)]	$\Sigma_u$ [277(2)]	$\Sigma_u$ [201(51)]
$\text{AgX}_2$ , $^2\Pi_g$ , $D_{\infty h}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$\Pi_u$ [-29i, 168(12)]	$\Pi_u$ [43(5), 81(4)]	$\Pi_u$ [43(2), 63(1)]	$\Pi_u$ [37(1), 49(0)]
	$\Sigma_g$ [506(0)]	$\Sigma_g$ [266(0)]	$\Sigma_g$ [170(0)]	$\Sigma_g$ [122(0)]
	$\Sigma_u$ [641(11)]	$\Sigma_u$ [358(3)]	$\Sigma_u$ [273(1)]	$\Sigma_u$ [223(0)]
MP2 / SB	$\Pi_u$ [-131i, 171(20)]	$\Pi_u$ [59(5), 108(6)]	$\Pi_u$ [47(2), 74(2)]	$\Pi_u$ [37(1), 52(1)]
	$\Sigma_g$ [586(0)]	$\Sigma_g$ [383(0)]	$\Sigma_g$ [184(0)]	$\Sigma_g$ [129(0)]
	$\Sigma_u$ [691(268)]	$\Sigma_u$ [434(12)]	$\Sigma_u$ [317(158)]	$\Sigma_u$ [260(253)]
CCSD(T) / SB	$\Pi_u$ [-103i, 161]	$\Pi_u$ [39, 94]	$\Pi_u$ [40, 67]	$\Pi_u$ [33, 49]
	$\Sigma_g$ [551]	$\Sigma_g$ [286]	$\Sigma_g$ [175]	$\Sigma_g$ [125]
	$\Sigma_u$ [680]	$\Sigma_u$ [391]	$\Sigma_u$ [285]	$\Sigma_u$ [222]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.5 – Fortsetzung

B3LYP / LB	$\Pi_u$ [39(20), 166(15)]	$\Pi_u$ [41(4), 86(3)]	$\Pi_u$ [40(2), 64(1)]	$\Pi_u$ [35(1), 49(0)]
	$\Sigma_g$ [480(0)]	$\Sigma_g$ [274(0)]	$\Sigma_g$ [171(0)]	$\Sigma_g$ [123(0)]
	$\Sigma_u$ [616(33)]	$\Sigma_u$ [367(6)]	$\Sigma_u$ [275(1)]	$\Sigma_u$ [224(0)]



**Tabelle A.7:** Eingie Reaktionsenergien (kcal/mol) der AgX<sub>2</sub> Moleküle. Fehler durch Basissatz Superposition sind nicht berücksichtigt.

	$\Delta E_0$						$\Delta H_{298}$						$\Delta G_{298}$					
	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I		
AgX + $\frac{1}{2}$ X <sub>2</sub> → AgX <sub>2</sub> ( $^2\Sigma_g$ )																		
B3LYP / SB	-33,41	1,30	7,01	13,44	-32,91	13,89	0,54	7,48	13,89	13,89	-27,86	7,36	12,56	18,50				
MP2 / SB	-28,24	7,53	12,97	16,63	-27,66	15,91	8,02	13,43	15,91	15,91	-22,48	12,94	18,02	23,24				
CCSD(T) / SB	-29,13	4,08	10,15	17,05	-28,48	15,06	4,58	10,63	15,06	15,06	-23,35	9,34	14,65	23,76				
B3LYP / LB	-32,07	1,29	6,83	13,46	-31,58	13,91	0,54	7,31	13,91	13,91	-26,51	7,37	12,55	18,60				
CCSD(T) / LB	-28,89	4,32	8,04	15,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
AgX + $\frac{1}{2}$ X <sub>2</sub> → AgX <sub>2</sub> ( $^2\Pi_g$ )																		
B3LYP / SB	-28,67	-9,41	-9,22	-9,40	-28,88	-8,95	-9,00	-8,77	-8,95	-8,95	-23,14	-4,91	-4,54	-4,82				
MP2 / SB	-9,48	1,25	1,89	0,37	-9,51	0,84	1,79	2,37	0,84	0,84	-3,66	6,51	6,86	5,10				
CCSD(T) / SB	-15,26	1,22	0,32	-1,47	-15,26	-1,01	1,68	0,78	-1,01	-1,01	-9,45	5,90	5,06	3,09				
B3LYP / LB	-25,39	-8,42	-8,65	-8,54	-25,00	-8,08	-8,00	-8,20	-8,08	-8,08	-20,84	-3,88	-4,01	-3,99				
CCSD(T) / LB	-15,13	0,39	-1,95	-2,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
2 AgX <sub>2</sub> ( $^2\Sigma_g$ ) → 2 AgX + X <sub>2</sub>																		
B3LYP / SB	66,81	-2,59	-14,02	-26,89	65,82	-27,78	-1,08	-14,96	-27,78	-27,78	55,72	-14,72	-25,13	-36,99				
MP2 / SB	56,49	-15,06	-25,94	-33,26	55,32	-31,82	-16,04	-26,87	-31,82	-31,82	44,96	-25,89	-36,03	-46,48				
CCSD(T) / SB	58,26	-8,17	-20,30	-34,11	56,97	-30,13	-9,16	-21,26	-30,13	-30,13	46,69	-18,67	-29,31	-47,52				
B3LYP / LB	64,14	-2,59	-13,65	-26,93	63,17	-27,83	-1,08	-14,62	-27,83	-27,83	53,02	-14,74	-25,11	-37,21				
CCSD(T) / LB	57,79	-8,65	-16,08	-31,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Fortsetzung auf der nächsten Seite



**Tabelle A.8:** Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km/mol}$ , in Klammern) für  $\text{T-AgX}_3$ .

$\text{T-AgX}_3$ , $^1\text{A}_1$ , $\text{C}_{2v}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$\text{A}_1$ [208(12), 587(1), 594(15)]	$\text{A}_1$ [110(1), 307(0), 337(2)]	$\text{A}_1$ [72(0), 189(0), 237(1)]	$\text{A}_1$ [50(0), 132(0), 179(0)]
	$\text{B}_1$ [201(18)]	$\text{B}_1$ [98(5)]	$\text{B}_1$ [76(2)]	$\text{B}_1$ [56(0)]
	$\text{B}_2$ [176(0), 689(91)]	$\text{B}_2$ [67(2), 386(44)]	$\text{B}_2$ [18(2), 287(23)]	$\text{B}_2$ [-37i, 233(13)]
MP2 / SB	$\text{A}_1$ [204(12), 548(0), 592(3)]	$\text{A}_1$ [117(2), 323(3), 348(0)]	$\text{A}_1$ [78(0), 203(1), 252(1)]	$\text{A}_1$ [55(0), 143(1), 198(0)]
	$\text{B}_1$ [195(20)]	$\text{B}_1$ [113(6)]	$\text{B}_1$ [83(2)]	$\text{B}_1$ [61(1)]
	$\text{B}_2$ [169(1), 695(101)]	$\text{B}_2$ [68(6), 418(38)]	$\text{B}_2$ [34(3), 314(17)]	$\text{B}_2$ [13(1), 254(9)]
CCSD(T) / SB	$\text{A}_1$ [206, 548, 593]	$\text{A}_1$ [114, 313, 331]	$\text{A}_1$ [75, 189, 235]	$\text{A}_1$ [50, 128, 177]
	$\text{B}_1$ [199]	$\text{B}_1$ [111]	$\text{B}_1$ [79]	$\text{B}_1$ [54]
	$\text{B}_2$ [169, 692]	$\text{B}_2$ [57, 401]	$\text{B}_2$ [6, 295]	$\text{B}_2$ [-35i, 232]
B3LYP / LB	$\text{A}_1$ [213(12), 568(10), 577(16)]	$\text{A}_1$ [117(1), 315(0), 343(2)]	$\text{A}_1$ [74(0), 191(0), 242(0)]	$\text{A}_1$ [53(0), 135(0), 184(0)]
	$\text{B}_1$ [206(21)]	$\text{B}_1$ [105(4)]	$\text{B}_1$ [78(1)]	$\text{B}_1$ [58(0)]
	$\text{B}_2$ [71(2), 391(50)]	$\text{B}_2$ [185(0), 667(130)]	$\text{B}_2$ [17(2), 288(23)]	$\text{B}_2$ [-37i, 232(14)]

Tabelle A.9: Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km}/\text{mol}$ , in Klammern) für  $\text{L-AgX}_3$ .

$\text{L-AgX}_3$ , $^1\text{A}'$ , $C_s$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$A'$ [58(11), 130(5), 267(58)]	$A'$ [29(4), 93(0), 171(15)]	$A'$ [25(1), 71(0), 127(8)]	$A'$ [16(1), 57(0), 104(4)]
	$A'$ [569(52), 647(546)]	$A'$ [340(22), 445(122)]	$A'$ [257(2), 268(62)]	$A'$ [182(31), 217(6)]
	$A''$ [86(10)]	$A''$ [51(4)]	$A''$ [50(1)]	$A''$ [41(1)]
MP2 / SB	$A'$ [49(14), 76(1), 135(0)]	$A'$ [39(6), 82(1), 150(0)]	$A'$ [28(2), 65(1), 115(0)]	$A'$ [18(1), 52(0), 97(0)]
	$A'$ [544(54), 967(0)]	$A'$ [347(39), 548(0)]	$A'$ [261(21), 325(0)]	$A'$ [216(0), 221(16)]
	$A''$ [54(14)]	$A''$ [59(6)]	$A''$ [52(2)]	$A''$ [41(1)]
CCSD(T) / SB	$A'$ [50, 78, 139, 540, 850]	$A'$ [37, 80, 149, 340, 505]	$A'$ [27, 63, 114, 255, 299]	$A'$ [17, 50, 95, 199, 215]
	$A''$ [57]	$A''$ [58]	$A''$ [51]	$A''$ [41]
B3LYP / LB	$A'$ [54(18), 114(2), 221(93)]	$A'$ [34(4), 99(0), 177(10)]	$A'$ [24(1), 73(0), 130(7)]	$A'$ [17(1), 58(0), 105(4)]
	$A'$ [529(129), 587(598)]	$A'$ [343(25), 475(55)]	$A'$ [258(7), 274(37)]	$A'$ [190(19), 215(5)]
	$A''$ [82(12)]	$A''$ [61(3)]	$A''$ [49(1)]	$A''$ [40(0)]

**Tabelle A.10:** Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km/mol}$ , in Klammern) für  $\text{Y-AgX}_3$ .

$\text{Y-AgX}_3$ , $^1\text{A}_1$ , $\text{C}_{2v}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$A_1$ [225(1), 559(1), 660(53)];	$A_1$ [109(4), 296(0), 378(36)];	-	-
	$B_1$ [187(18)]	$B_1$ [96(4)]		
	$B_2$ [-72i, 328(3)]	$B_2$ [-194i, 589(24)]		
MP2 / SB	$A_1$ [228(0), 535(2), 663(68)]	$A_1$ [123(7), 314(8), 409(76)]	-	-
	$B_1$ [179(18)]	$B_1$ [102(5)]		
	$B_2$ [-186i, 602(5)]	$B_2$ [-81i, 341(1)]		
CCSD(T) / SB	$A_1$ [229, 557, 660]	$A_1$ [104, 298, 389]	-	-
	$B_1$ [179]	$B_1$ [96]		
	$B_2$ [-201i, 583]	$B_2$ [-75i, 316]		
B3LYP / LB	$A_1$ [223(1), 541(3), 634(83)]	$A_1$ [115(4), 304(0), 382(40)]	-	-
	$B_1$ [183(21)]	$B_1$ [102(3)]		
	$B_2$ [-205i, 567(39)]	$B_2$ [-76i, 333(3)]		

**Tabelle A.11:** Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten ( $\text{km/mol}$ , in Klammern) für  $\text{TS-AgX} \cdot \text{X}_2$ .

$\text{TS-AgX}_3$ , $^1\text{A}_1$ , $\text{C}_{2v}$	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	$A_1$ [113(1), 541(39), 1028(0)]	$A_1$ [74(1), 322(29), 520(0)]	$A_1$ [54(1), 238(7), 287(27)]	$A_1$ [50(6), 169(13), 206(17)]
	$B_1$ [70(11)]	$B_1$ [35(5)]	$B_1$ [36(2)]	$B_1$ [37(0)]
	$B_2$ [-104i, 75(11)]	$B_2$ [-99i, 37(4)]	$B_2$ [-68i, 32(1)]	$B_2$ [-12i, 42(0)]

**Tabelle A.12:** Relative Energien (kcal/mol) der  $\text{AgX}_3$  Isomere. Fehler durch Basissatz Superposition sind unberücksichtigt.

	$\Delta E_0$						$\Delta H_{298}$						$\Delta G_{298}$					
	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I		
T- $\text{AgX}_3 \rightarrow \text{Y-AgX}_3$																		
B3LYP / SB	9,27	3,15	a	a	8,58	2,53	a	a	a	a	9,24	3,73	a	a	a	a		
MP2 / SB	10,15	4,07	a	a	9,49	3,45	a	a	a	a	10,20	4,63	a	a	a	a		
CCSD(T) / SB	9,81	3,52	a	a	9,15	2,89	a	a	a	a	9,86	4,04	a	a	a	a		
B3LYP / LB	10,39	3,45	a	a	9,67	2,83	a	a	a	a	10,26	3,98	a	a	a	a		
CCSD(T) / LB	10,93	3,73	a	a	—	—	a	a	a	a	—	—	a	a	a	a		
T- $\text{AgX}_3 \rightarrow \text{L-AgX}_3$																		
B3LYP / SB	39,62	-6,19	-10,82	-13,37	39,18	-6,23	-10,84	-12,79	-12,79	-12,79	37,16	-7,83	-11,54	-15,65	-15,65	-15,65		
MP2 / SB	42,53	-3,91	-8,35	-11,92	42,43	-3,90	-8,38	-11,94	-11,94	-11,94	39,28	-5,60	-9,63	-12,73	-12,73	-12,73		
CCSD(T) / SB	35,12	-10,26	-14,00	-15,12	34,86	-10,26	-14,01	-14,54	-14,54	-14,54	31,74	-11,84	-14,23	-17,40	-17,40	-17,40		
B3LYP / LB	41,32	-7,84	-10,69	-14,03	40,79	-7,86	-10,72	-13,45	-13,45	-13,45	38,50	-9,31	-11,42	-16,31	-16,31	-16,31		
CCSD(T) / LB	37,54	-11,37	-11,03	-13,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
T- $\text{AgX}_3 \rightarrow \text{D-AgX}_3$																		
B3LYP / SB	25,36	15,16	13,49	11,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
MP2 / SB	28,85	15,96	13,65	11,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
CCSD(T) / SB	26,85	16,07	13,60	10,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
B3LYP / LB	25,77	16,54	14,14	12,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
CCSD(T) / LB	27,79	18,95	16,84	14,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.12 – Fortsetzung

	$\Delta E_0$						$\Delta H_{298}$						$\Delta G_{298}$					
	F	Cl	Br	I	F	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
Y-AgX <sub>3</sub> → L-AgX <sub>3</sub>																		
B3LYP / SB	30,35	-9,34	a	a	30,60	-8,76	a	a	a	a	27,93	-11,56	a	a				
MP2 / SB	32,38	-7,98	a	a	32,94	-7,36	a	a	a	a	29,07	-10,22	a	a				
CCSD(T) / SB	25,30	-13,78	a	a	25,70	-13,15	a	a	a	a	21,88	-15,88	a	a				
B3LYP / LB	30,93	-11,29	a	a	31,12	-10,69	a	a	a	a	28,24	-13,29	a	a				
CCSD(T) / LB	26,60	-15,10	a	a	-	-	a	a	a	a	-	-	a	a				
Y-AgX <sub>3</sub> → D-AgX <sub>3</sub>																		
B3LYP / SB	16,09	12,01	a	a	-	-	a	a	a	a	-	-	a	a				
MP2 / SB	18,70	11,89	a	a	-	-	a	a	a	a	-	-	a	a				
CCSD(T) / SB	17,04	12,55	a	a	-	-	a	a	a	a	-	-	a	a				
B3LYP / LB	15,38	13,09	a	a	-	-	a	a	a	a	-	-	a	a				
CCSD(T) / LB	16,86	15,22	a	a	-	-	a	a	a	a	-	-	a	a				
L-AgX <sub>3</sub> → D-AgX <sub>3</sub>																		
B3LYP / SB	-14,26	21,35	24,30	24,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
MP2 / SB	-13,68	19,87	22,00	22,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
CCSD(T) / SB	-8,27	26,32	27,60	25,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
B3LYP / LB	-15,55	24,38	24,83	26,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
CCSD(T) / LB	-9,74	30,32	27,87	28,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
TS-AgX <sub>2</sub> ·X <sub>2</sub> → L-AgX <sub>3</sub>																		
B3LYP / SB	-3,88	-5,39	-5,89	-4,70	-3,65	-4,82	-4,82	-5,28	-4,67	-4,37	-5,70	-6,37	-4,29	-4,29				

<sup>a</sup> Eine der benötigten Strukturen wurde nicht gefunden, so daß die Energie nicht berechnet werden konnte.

**Tabelle A.13:** Einige Reaktionsenergien (kcal/mol) der  $\text{AgX}_3$  Moleküle. Fehler durch Basissatz Superposition sind nicht berücksichtigt.

	$\Delta E_0$				$\Delta H_{298}$				$\Delta G_{298}$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
T- $\text{AgX}_3 \rightarrow \text{AgX} + \text{X}_2$												
B3LYP / SB	49,75	3,30	1,23	0,28	49,09	2,69	0,60	0,25	39,83	-5,75	-7,18	-9,51
MP2 / SB	46,97	5,43	3,96	2,65	46,28	4,80	3,31	2,01	37,07	-3,82	-5,05	-5,71
CCSD(T) / SB	39,72	-0,46	-1,35	-0,41	38,87	-1,09	-1,99	-0,44	29,60	-9,57	-9,27	-10,18
B3LYP / LB	46,73	3,37	2,09	0,37	46,06	2,75	1,46	0,34	36,74	-5,80	-6,34	-9,48
CCSD(T) / LB	42,88	2,73	6,40	5,32	-	-	-	-	-	-	-	-
Y- $\text{AgX}_3 \rightarrow \text{AgX} + \text{X}_2$												
B3LYP / SB	40,48	0,15	a	a	40,51	0,16	a	a	30,59	-9,48	a	a
MP2 / SB	36,82	1,36	a	a	36,79	1,35	a	a	26,87	-8,45	a	a
CCSD(T) / SB	29,90	-3,98	a	a	29,71	-3,98	a	a	19,75	-13,61	a	a
B3LYP / LB	36,34	-0,08	a	a	36,38	-0,07	a	a	26,48	-9,78	a	a
CCSD(T) / LB	31,95	-1,00	a	a	-	-	a	a	-	-	a	a
L- $\text{AgX}_3 \rightarrow \text{AgX} + \text{X}_2$												
B3LYP / SB	10,12	9,49	12,05	13,65	9,91	8,92	11,45	13,04	2,66	2,08	4,36	6,14
MP2 / SB	4,43	9,34	12,31	14,56	3,85	8,71	11,68	13,95	-2,20	1,77	4,58	7,02
CCSD(T) / SB	4,60	9,80	12,65	14,71	4,01	9,17	12,02	14,10	-2,13	2,27	4,96	7,22
B3LYP / LB	5,41	11,21	12,78	14,39	5,27	10,62	12,17	13,78	-1,76	3,51	5,08	6,84
CCSD(T) / LB	5,34	14,11	17,43	19,27	-	-	-	-	-	-	-	-

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.13 – Fortsetzung

D-AgX <sub>3</sub> → AgX + X <sub>2</sub>	$\Delta E_0$				$\Delta H_{298}$				$\Delta G_{298}$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
B3LYP / SB	24,38	-11,86	-12,25	-11,14	-	-	-	-	-	-	-	-
MP2 / SB	18,11	-10,53	-9,69	-8,39	-	-	-	-	-	-	-	-
CCSD(T) / SB	12,86	-16,53	-14,95	-10,42	-	-	-	-	-	-	-	-
B3LYP / LB	20,96	-13,17	-12,05	-11,95	-	-	-	-	-	-	-	-
CCSD(T) / LB	15,09	-16,22	-10,44	-8,78	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Eine der benötigten Strukturen wurde nicht gefunden, so daß die Energie nicht berechnet werden konnte.



**Tabelle A.15:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_2\text{X}_2$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_2\text{X}_2, {}^1\text{A}_g, D_{2h}$		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	2,194	2,542	2,646	2,806
	CCSD(T) / SB	2,200	2,550	2,654	2,820
	B3LYP / LB	2,206	2,522	2,629	2,779
Ag···Ag	B3LYP / SB	3,010	2,887	2,861	2,854
	CCSD(T) / SB	3,028	2,923	2,884	2,863
	B3LYP / LB	3,063	2,871	2,839	2,826
$\sphericalangle\text{Ag–X–Ag}$	B3LYP / SB	86,6	69,2	65,5	61,1
	CCSD(T) / SB	87,0	69,9	65,8	61,0
	B3LYP / LB	87,9	69,4	65,4	61,1
$\sphericalangle\text{X–Ag–X}$	B3LYP / SB	93,4	110,8	114,5	118,9
	CCSD(T) / SB	93,0	110,1	114,2	119,0
	B3LYP / LB	92,1	110,6	114,6	118,9

**Tabelle A.16:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_3\text{X}_3$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_3\text{X}_3, D_{3h}$		F	Cl	Br	I
Ag–X	B3LYP / SB	2,130	2,446	2,550	2,718
	CCSD(T) / SB	2,130	2,446	2,550	2,718
	B3LYP / LB	2,137	2,421	2,532	2,670
Ag···Ag	B3LYP / SB	2,970	3,075	3,095	3,159
	CCSD(T) / SB	2,970	3,075	3,095	3,159
	B3LYP / LB	2,978	3,031	3,069	3,138
$\sphericalangle\text{Ag–X–Ag}$	B3LYP / SB	88,4	77,9	74,7	71,0
	CCSD(T) / SB	88,4	77,9	74,7	71,0
	B3LYP / LB	88,3	77,5	74,6	71,4
$\sphericalangle\text{X–Ag–X}$	B3LYP / SB	151,6	162,1	165,3	169,0
	CCSD(T) / SB	151,6	162,1	165,3	169,0
	B3LYP / LB	151,7	162,5	165,4	168,6

**Tabelle A.17:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_4\text{X}_4$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_4\text{X}_4$		F ( $D_{4h}$ )	Cl ( $D_{2d}$ )	Br ( $D_{2d}$ )	I ( $D_{2d}$ )
Ag–X	B3LYP / SB	2,091	2,414	2,523	2,697
	CCSD(T) / SB	2,091	2,414	2,523	2,697
Ag···Ag	B3LYP / LB	2,096	2,386	2,503	2,667
	B3LYP / SB	3,183	3,466	3,573	3,775
	CCSD(T) / SB	3,183	3,466	3,573	3,775
$\sphericalangle$ Ag–X–Ag	B3LYP / LB	3,216	3,405	3,529	3,733
	B3LYP / SB	99,1	92,2	90,0	88,8
	CCSD(T) / SB	99,1	92,2	90,0	88,8
$\sphericalangle$ X–Ag–X	B3LYP / LB	100,2	91,5	89,7	89,6
	B3LYP / SB	170,9	177,5	180,1	180,4
	CCSD(T) / SB	170,9	177,5	180,1	180,4
$\sphericalangle$ (X1–X3–X5–X7)	B3LYP / LB	169,8	178,5	180,2	180,4
	B3LYP / SB	–	9,1	5,7	12,8
	CCSD(T) / SB	–	9,1	5,7	12,8
	B3LYP / LB	–	10,1	4,8	13,2

**Tabelle A.18:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_5\text{X}_5$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_5\text{X}_5$		F ( $D_{5h}$ )	Cl ( $C_2$ )	Br ( $C_2$ )	I ( $C_2$ )
Ag–X	B3LYP / SB	2,082	2,411	2,522	2,697
	B3LYP / LB	2,088	2,382	2,502	2,666
Ag···Ag	B3LYP / SB	3,472	3,767	3,692	3,739
	B3LYP / LB	3,506	3,666	3,650	3,784
$\sphericalangle$ Ag–X–Ag	B3LYP / SB	113,0	102,8	94,2	90,2
	B3LYP / LB	114,2	100,6	93,8	90,5
$\sphericalangle$ X–Ag–X	B3LYP / SB	175,0	181,7	181,9	182,3
	B3LYP / LB	173,8	181,5	181,9	182,0
$\sphericalangle$ (X2–X4–X6–X8)	B3LYP / SB	–	12,8	23,0	25,6
	B3LYP / LB	–	17,0	23,4	25,4
$\sphericalangle$ (X4–X2–X8–X10)	B3LYP / SB	–	146,3	100,9	89,7
	B3LYP / LB	–	123,3	99,7	90,7

**Tabelle A.19:** Berechnete Strukturdaten für  $\text{Ag}_6\text{X}_6$  (Abstände in Å, Winkel in °).

$\text{Ag}_6\text{X}_6$		F ( $D_{6h}$ )	Cl ( $D_{3d}$ )	Br ( $D_{3d}$ )	I ( $D_{3d}$ )
Ag–X	B3LYP / SB	2,081	2,411	2,523	2,696
	B3LYP / LB	2,086	2,383	2,504	2,665
Ag $\cdots$ Ag	B3LYP / SB	3,657	3,735	3,666	3,806
	B3LYP / LB	3,684	3,636	3,630	3,758
$\sphericalangle$ Ag–X–Ag	B3LYP / SB	123,0	101,5	93,2	89,7
	B3LYP / LB	124,0	100,1	93,3	89,7
$\sphericalangle$ X–Ag–X	B3LYP / SB	177,0	179,7	179,4	179,5
	B3LYP / LB	176,0	179,4	179,5	179,5
$\sphericalangle$ (X2–X4–X6–X8)	B3LYP / SB	–	76,1	85,5	89,9
	B3LYP / LB	–	76,8	85,7	89,4

**Tabelle A.20:** Oligomerisierungsenergien für die Reaktion  $n \text{AgX} \longrightarrow (\text{AgX})_n$  (in kcal/mol, B3LYP/SB).<sup>a</sup>

$\Delta E_0$	F(AE)	F(PP)	Cl	Br	I
n = 2	–41,48	–38,57	–35,80	–36,07	–36,78
n = 3	–104,79	–93,54	–90,09	–89,44	–87,10
n = 4	–160,01	–141,65	–128,66	–125,49	–119,93
n = 5	–207,62	–184,65	–161,60	–157,07	–149,96
n = 6	–252,66	–225,96	–194,29	–188,86	–180,36
$\Delta E_0^{\text{BSSE}}$	F(AE)	F(PP)	Cl	Br	I
n = 2	–31,75	–38,07	–35,32	–35,54	–36,43
n = 3	–88,32	–92,32	–89,04	–88,25	–86,28
n = 4	–135,90	–139,56	–127,89	–123,65	–118,82
n = 5	–178,09	–184,01	–159,98	–154,68	–148,55
n = 6	–214,49	–222,81	–192,90	–185,99	–178,99
$\Delta H_{298}$	F(AE)	F(PP)	Cl	Br	I
n = 2	–40,95	–	–35,21	–35,49	–36,19
n = 3	–103,26	–	–88,50	–87,89	–85,57
n = 4	–157,38	–	–126,06	–123,00	–117,48
n = 5	–203,98	–	–158,65	–153,67	–146,59
n = 6	–248,06	–	–189,79	–184,53	–176,08
$\Delta G_{298}$	F(AE)	F(PP)	Cl	Br	I
n = 2	–31,60	–	–25,96	–26,32	–26,87
n = 3	–83,17	–	–68,40	–67,95	–65,94
n = 4	–127,52	–	–97,97	–95,96	–91,09
n = 5	–165,26	–	–120,47	–118,22	–112,27
n = 6	–200,66	–	–144,89	–140,90	–133,29

<sup>a</sup> AE = Allelektronen, PP = Pseudopotential

**Tabelle A.21:** Ergebnisse der NBO-Analyse aller Silberhalogenidcluster ( $q$  in e).<sup>a</sup>

$\text{Ag}_2\text{X}_2$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration	
F	0,90484	-0,90484	[core]5s <sup>0,11</sup> 4d <sup>9,96</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Cl	0,75989	-0,75989	[core]5s <sup>0,25</sup> 4d <sup>9,97</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
Br	0,69539	-0,69539	[core]5s <sup>0,31</sup> 4d <sup>9,97</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
I	0,59545	-0,59545	[core]5s <sup>0,40</sup> 4d <sup>9,97</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
$\text{Ag}_3\text{X}_3$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration	
F	0,83742	-0,83742	[core]5s <sup>0,26</sup> 4d <sup>9,88</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Cl	0,67082	-0,67082	[core]5s <sup>0,39</sup> 4d <sup>9,91</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
Br	0,60222	-0,60222	[core]5s <sup>0,45</sup> 4d <sup>9,92</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
I	0,50296	-0,50296	[core]5s <sup>0,53</sup> 4d <sup>9,94</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
$\text{Ag}_4\text{X}_4$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration	
F	0,82389	-0,82389	[core]5s <sup>0,31</sup> 4d <sup>9,85</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Cl <sup>b</sup>	0,67094	-0,67094	[core]5s <sup>0,40</sup> 4d <sup>9,91</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Br <sup>b</sup>	0,60793	-0,60793	[core]5s <sup>0,45</sup> 4d <sup>9,92</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
I <sup>b</sup>	0,51635	-0,51635	[core]5s <sup>0,52</sup> 4d <sup>9,94</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
$\text{Ag}_5\text{X}_5$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration	
F	0,83510	-0,83510	[core]5s <sup>0,29</sup> 4d <sup>9,86</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Cl <sup>b</sup>	0,68664	-0,68664	[core]5s <sup>0,38</sup> 4d <sup>9,91</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Br <sup>b</sup>	0,62340	-0,62340	[core]5s <sup>0,43</sup> 4d <sup>9,92</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
I <sup>b</sup>	0,52888	-0,52888	[core]5s <sup>0,50</sup> 4d <sup>9,94</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
$\text{Ag}_6\text{X}_6$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X})$	Elektronenkonfiguration	
F	0,84084	-0,84084	[core]5s <sup>0,29</sup> 4d <sup>9,86</sup>	
Cl <sup>b</sup>	0,67857	-0,67857	[core]5s <sup>0,39</sup> 4d <sup>9,91</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
Br <sup>b</sup>	0,60799	-0,60799	[core]5s <sup>0,44</sup> 4d <sup>9,92</sup> 5p <sup>0,01</sup>	
I <sup>b</sup>	0,51178	-0,51178	[core]5s <sup>0,52</sup> 4d <sup>9,94</sup> 5p <sup>0,02</sup>	
$\text{Ag}_2\text{X}_6$	$q(\text{Ag})$	$q(\text{X}3/4)$	$q(\text{X}5/6/7/8)$	Elektronenkonfiguration
F	1,56401	-0,61949	-0,47226	[core]5s <sup>0,28</sup> 4d <sup>9,12</sup> 5p <sup>0,01</sup>
Cl	1,00614	-0,37577	-0,31519	[core]5s <sup>0,44</sup> 4d <sup>9,50</sup> 5p <sup>0,01</sup>
Br	0,85141	-0,29798	-0,27672	[core]5s <sup>0,49</sup> 4d <sup>9,60</sup> 5p <sup>0,02</sup>
I	0,64996	-0,19469	-0,22763	[core]5s <sup>0,57</sup> 4d <sup>9,72</sup> 5p <sup>0,04</sup>

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/SB Struktur, ECPs für alle Atome.<sup>b</sup> Im Fall von nicht symmetrischen Strukturen sind Durchschnittswerte angegeben.

**Tabelle A.22:** Wiberg-Bindungsindizes aller Silberhalogenidcluster.<sup>a</sup>

$\text{Ag}_2\text{X}_2$	Ag–Ag	Ag–X	X–X
F	0,0033	0,1051	0,0058
Cl	0,0142	0,2237	0,0276
Br	0,0212	0,2701	0,0442
I	0,0315	0,3344	0,0766
$\text{Ag}_3\text{X}_3$	Ag–Ag	Ag–X	X–X
F	0,0258	0,1545	0,0084
Cl	0,0307	0,2824	0,0282
Br	0,0333	0,3248	0,0402
I	0,0342	0,3786	0,0601
$\text{Ag}_4\text{X}_4$	Ag–Ag	Ag–X	X–X
F	0,0190	0,1662	0,0094
Cl <sup>b</sup>	0,0155	0,2892	0,0272
Br <sup>b</sup>	0,0147	0,3297	0,0373
I <sup>b</sup>	0,0115	0,3827	0,0549
$\text{Ag}_5\text{X}_5$	Ag–Ag	Ag–X	X–X
F	0,0073	0,1593	0,0085
Cl <sup>b</sup>	0,0077	0,2807	0,0247
Br <sup>b</sup>	0,0081	0,3224	0,0344
I <sup>b</sup>	0,0069	0,3772	0,0523
$\text{Ag}_6\text{X}_6$	Ag–Ag	Ag–X	X–X
F	0,0047	0,1517	0,0077
Cl <sup>b</sup>	0,0106	0,2850	0,0261
Br <sup>b</sup>	0,0131	0,3298	0,0375
I <sup>b</sup>	0,0115	0,3851	0,0556
$\text{Ag}_2\text{X}_6$	Ag–Ag	Ag–X3/4	Ag–X5/6/7/8
F	0,0019	0,2107	0,5209
Cl	0,0019	0,2636	0,4752
Br	0,0023	0,2697	0,4427
I	0,0029	0,2745	0,4012

<sup>a</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/SB Struktur, ECPs für alle Atome.<sup>b</sup> Im Fall von nicht symmetrischen Strukturen sind Durchschnittswerte angegeben.

**Tabelle A.23:** Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale des Silberatoms<sup>a</sup> in allen Silberhalogenidclustern.<sup>b</sup>

	5s	5p <sub>x</sub>	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	4d <sub>xy</sub>	4d <sub>xz</sub>	4d <sub>yz</sub>	4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
Ag <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,11167	0,00180	0,01182	0,00239	1,99973	1,99889	1,98910	1,97795	1,99846
Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,24674	0,00337	0,01370	0,00485	1,99942	1,99955	1,99478	1,97703	1,99747
Ag <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,30775	0,00419	0,00585	0,01450	1,99957	1,99935	1,99577	1,99803	1,97662
Ag <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	0,40027	0,00573	0,00741	0,01647	1,99957	1,99929	1,99680	1,99827	1,97772
Ag <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	0,26381	0,00465	0,00583	0,00117	1,99872	1,99939	1,99958	1,91096	1,97323
Ag <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0,39009	0,00736	0,00826	0,00399	1,99831	1,99879	1,99954	1,93394	1,98259
Ag <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	0,44566	0,00846	0,00877	0,00491	1,99823	1,99871	1,99954	1,94153	1,98526
Ag <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	0,52562	0,01104	0,00937	0,00623	1,99824	1,99871	1,99960	1,95295	1,98870
Ag <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	0,30518	0,00368	0,00448	0,00097	1,99928	1,99927	1,99966	1,88762	1,96896
Ag <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	0,39949	0,00583	0,00582	0,00383	1,93090	1,99832	1,99832	1,99777	1,98144
Ag <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	0,44600	0,00639	0,00639	0,00454	1,94179	1,99882	1,99882	1,99760	1,98419
Ag <sub>4</sub> I <sub>4</sub>	0,51639	0,00735	0,00738	0,00555	1,95764	1,99816	1,99812	1,99759	1,98865
Ag <sub>5</sub> F <sub>5</sub>	0,29483	0,00338	0,00198	0,00102	1,99910	1,99926	1,99982	1,89047	1,96741
Ag <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	0,38233	0,00505	0,00413	0,00365	1,94054	1,99888	1,99932	1,99084	1,98053
Ag <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	0,42941	0,00586	0,00459	0,00424	1,95051	1,99884	1,99929	1,99172	1,98385
Ag <sub>5</sub> I <sub>5</sub>	0,50371	0,00738	0,00542	0,00525	1,96295	1,99887	1,99931	1,99307	1,98775
Ag <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	0,28529	0,00300	0,00113	0,00085	1,99893	1,99940	1,99983	1,89381	1,96707
Ag <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	0,38810	0,00373	0,00484	0,00317	1,96665	1,98813	1,96935	1,98937	1,99560
Ag <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	0,44120	0,00489	0,00534	0,00401	1,97165	1,98082	1,97387	1,99767	1,99804
Ag <sub>6</sub> I <sub>6</sub>	0,51618	0,00753	0,00525	0,00584	1,98857	1,96957	1,99242	1,99094	1,99841
Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0,28417	0,00630	0,00638	0,00823	1,99962	1,99898	1,16550	1,97120	1,98579
Ag <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0,43963	0,00944	0,01220	0,01373	1,99897	1,99885	1,52642	1,98596	1,99369
Ag <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	0,48934	0,01008	0,01426	0,01547	1,99906	1,99900	1,62199	1,98879	1,99495
Ag <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	0,56705	0,01155	0,01837	0,01903	1,99916	1,99911	1,73478	1,99216	1,99614

<sup>a</sup> Im Fall von nicht symmetrischen Strukturen sind Durchschnittswerte angegeben.<sup>b</sup> B3LYP/SB Niveau mit B3LYP/SB Struktur, ECPs für alle Atome.

# Anhang B

## Tabellen zum Kapitel Phosphazene

**Tabelle B.1:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $N_3P_3F_6$  mit Wasser (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

	Edukte															
	0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5	
P r o d u k t e	1	37,8														
	2a		44,7													
	2b			40,2												
	2c				40,2											
	2d					40,2										
	3a			41,8	46,2	46,2	46,2									
	3b			35,6	40,0	40,0	40,0									
	3c			41,6	46,1	46,0	46,0									
	3d			35,7	40,1	40,1	40,1									
	4a							50,5	56,6	50,6	56,6					
	4b							45,2	51,3	45,3	51,3					
	4c							43,8	50,0	44,0	49,9					
	4d							43,8	50,0	44,0	49,9					
	5											45,0	50,3	51,6	51,6	
	6															53,5

<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

**Tabelle B.2:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $N_3P_3F_6$  mit Ammoniak (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

	Edukte															
	0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5	
P r o d u k t e	1	65,3														
	2a		94,3													
	2b			73,7												
	2c				73,0											
	2d					75,0										
	3a			65,7	86,3	87,0	85,0									
	3b			64,7	85,3	86,0	84,0									
	3c			65,2	85,8	86,5	84,5									
	3d			62,5	83,1	83,8	81,8									
	4a							104,5	105,5	105,0	107,8					
	4b							99,7	100,7	100,2	102,9					
	4c							88,1	89,1	88,6	91,3					
	4d							88,3	89,3	88,8	91,5					
	5											91,5	96,4	107,9	107,8	
	6															104,0

<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

**Tabelle B.3:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $N_3P_3F_6$  mit Phosphorsäure (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

		Edukte														
		0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5
P r o d u k t e	1	49,0														
	2a		49,9													
	2b			-17,6												
	2c				48,9											
	2d					54,1										
	3a				34,3	101,9	35,4	30,2								
	3b				-60,0	7,5	-59,0	-64,1								
	3c				5,7	73,2	6,7	1,5								
	3d				-19,0	48,6	-17,9	-23,1								
	4a								-8,6	85,7	20,0	44,7				
	4b								-43,3	51,1	-14,6	10,1				
	4c								6,3	100,7	35,0	59,6				
	4d								-29,6	64,8	-0,9	23,7				
	5												-7,2	27,4	-22,1	13,7
6																83,4

<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.

**Tabelle B.4:** Freie Energie  $\Delta G_{298}$  (in kJ/mol) der Substitution von  $N_3P_3F_6$  mit Schwefelsäure (B3LYP/6-31G(d))<sup>a</sup>.

		Edukte														
		0	1	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d	5
P r o d u k t e	1	84,2														
	2a		72,7													
	2b			91,5												
	2c				84,6											
	2d					84,8										
	3a				84,6	65,8	72,7	72,5								
	3b				115,9	97,1	104,0	103,8								
	3c				85,8	67,1	74,0	73,8								
	3d				96,1	77,3	84,2	84,0								
	4a								73,0	41,7	71,7	61,5				
	4b								95,4	64,1	94,1	83,9				
	4c								87,6	56,3	86,3	76,1				
	4d								87,5	56,2	86,2	76,0				
	5												87,8	65,3	73,2	73,3
6																70,9

<sup>a</sup> Werte von – dem Reaktionspfad nach – unmöglichen Austauschreaktionen sind grau unterlegt.



# Danksagungen

An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Herrn PD Dr. Axel Schulz für die Überlassung des Themas, die lehrreiche Zeit in seinem Arbeitskreis, sowie die jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung der Publikationen und dieser Arbeit. Die sachkundige Einführung in die vielfältige Welt der Computerchemie, die vielen Ideen, die konstruktive Kritik und die fachlichen Diskussionen haben wesentlich zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. T. M. Klapötke hat dankenswerterweise die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation übernommen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Freunden und wissenschaftlichen Kollegen im Arbeitskreis Sebastian Herler, Harald Brandt, Christopher Hubrich und Alexander Villinger für ihre Hilfsbereitschaft, die anregenden Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre. Erwähnt seien auch meine beiden Forschungspraktikanten Marc Thormälen und Robert Mieslinger.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gebührt Dank für die reichliche Bemessung von Kapazitäten an den Großrechnern und Clustern, dabei speziell Herrn Dr. Ludger Palm.

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern und Schwiegereltern für ihre immerwährende private Unterstützung, ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Hans-Christian Müller-Rösing  
Leibnizstraße 11  
86456 Gablingen

geboren am 3. März 1976 in Bobingen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

Mutter: Angelika Sponheimer, Fachapothekerin

Vater: Dr. Hans-Joachim Müller, Diplom-Mathematiker

## Schulbildung

09.1982–07.1986

Grundschule Gablingen

08.1986–07.1993

Paul-Klee-Gymnasium Gersthofen

08.1993–06.1995

Holbein-Gymnasium Augsburg

Abitur 1995 (Leistungskurse: Chemie und Mathematik)

## Zivildienst

10.1995–10.1996

Zivildienst bei der Blutspendezentrale des Deutschen Roten Kreuzen in Ulm in der Abteilung Transplantationsimmunologie

**Studium**

- 11.1996–10.1998 Grundstudium der Chemie, LMU München
- 10.1998–04.2001 Hauptstudium der Chemie mit Nebenfach Pharmakologie und Toxikologie, LMU München
- 07.2001–01.2002 Anfertigung der Diplomarbeit bei PD Dr. Axel Schulz zum Thema "Struktur und Bindung in Silberhalogeniden"  
Abschluß als Diplom-Chemiker an der LMU München
- seit 04.2002 Anfertigung dieser Dissertation bei PD Dr. Axel Schulz

**Wettbewerbe**

- 02.1994–04.1994 Jugend forscht Regionalsieger in Augsburg und 2. Landessieger in München im Fachgebiet Geo- und Raumwissenschaften mit der Arbeit "Theorie und Programmierung eines Computerplanetariums"
- 07.1994 Sonderpreis Jugend forscht: Einladung ins Kerschensteiner Kolleg im Deutschen Museum in München
- 02.1995 Jugend forscht Regionalsieger und Sonderpreisträger der Stadt Augsburg im Fachgebiet Mathematik/Informatik mit der Arbeit "Realtime Visualisierung dynamischer Parameteränderungen bei Funktionen"
- 04.1995 Jugend forscht Landessieger in München
- 05.1995–07.1995 Jugend forscht Bundeswettbewerb in Hamburg mit Sonderpreis: Einladung zum zweiwöchigen International Youth Science Forum nach London
- 02.2001 Bundessieg beim Wettbewerb "Pffiffige EDV-Lösungen für Schulen" der Bertelsmann Stiftung für "Schulix", das umfassendste und beste Netzwerksystem

**Berufstätigkeit**

- 01.1996–12.1996 Zentrales Knochenmarkspender-Register für die Bundesrepublik Deutschland gGmbH (GERMIS II Projekt)
- 11.1997–10.2000 Studentische Hilfskraft in der Grünholder-Apotheke Gablingen

---

04.2001–07.2001	Ti-Tec Implants Johannesburg, Südafrika (Entwicklung und Aufbau des Firmennetzwerks, Gestaltung des Internetauftritts)
02.2002–07.2002	Blutspendezentrale des Deutschen Roten Kreuzes in Ulm (Migration des HLA-Servers von SCO Unix nach GNU/Linux und entsprechende Portierung der Laborsoftware)
04.2002–12.2003	Teilzeitbeschäftigter wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der LMU München
01.2003	Werkvertrag mit dem Innenstadt-Klinikum der Universität München (Umstellung des HLA-Servers auf GNU/Linux)
02.2004–12.2004	Analytiker bei der Haupt Pharma GmbH in Wolfratshausen im chemisch-pharmazeutischen Labor, Bereich Qualitätskontrolle
seit 01.2005	Leiter der Stabilitätsgruppe

### Ehrenamtliche Tätigkeiten

1995–1996	Entwicklung, Aufbau und Administration des ersten Netzwerksystems (auf Basis eines Novellservers) am Gymnasium bei St. Anna in Augsburg
1996–2001	Entwicklung, Aufbau und Administration des zweiten Netzwerksystems "Schulix" (auf Basis von zwei GNU/Linux-Servern) am Gymnasium bei St. Anna in Augsburg
seit 2002	Juror im Fachgebiet Chemie beim Regionalwettbewerb Jugend forscht in Augsburg

### Publikationen

H.-G. Rist, H.-P. Eberhard, H.-C. Müller, W. Bochtler, I. Rist and C.R. Müller, GER-MIS – German marrow donor information system. A national communication system for procuring bone marrow donors based on the internet, *Bone Marrow Transplant.* **1997**, *19 (Suppl. 1)*, S59.

A. Schulz, M. Thormählen and H.-C. Müller, From Substituted Cyclotriphosphazenes to Double-Stranded Phosphazene Chains – A Quantumchemical Study, *Internet Electron. J. Mol. Des.* **2003**, *2*, 653–677, <http://www.biochempress.com>.

Hans-Christian Müller-Rösing, Axel Schulz and Magdolna Hargittai, Structure and Bonding in Silver Halides. A Quantum Chemical Study of the Monomers: Ag<sub>2</sub>X, AgX, AgX<sub>2</sub> and AgX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I), *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (22), 8133–8145.

Hans-Christian Müller-Rösing, Axel Schulz and Magdolna Hargittai, Structure and Bonding in Silver(I) and Silver(III) Halide Cluster Compounds, *J. Phys. Chem.* **2005**, eingereicht.

A. Schulz, E. Kalinina and H.-C. Müller-Rösing, Donor-Acceptor Behavior in Different Organocopper(I), Silver(I) and Gold(I) Complexes – a Quantumchemical Study, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, eingereicht.

### Kongreßbeiträge

H.-G. Rist, H.-P. Eberhard, H.-C. Müller, W. Bochtler, I. Rist und C.R. Müller, *GERMIS – Ein internet-basiertes System zur Knochenmarkspendervermittlung in Deutschland*, 4. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Immungenetik und 28. Jahrestagung der Deutschen Arbeitsgemeinschaft für Histokompatibilität, Leipzig, Deutschland, 24.–26. Oktober 1996.

H.-G. Rist, H.-P. Eberhard, H.-C. Müller, W. Bochtler, I. Rist and C.R. Müller, *GERMIS – German Marrow Donor Information System. A National Communication System for Procuring Bone Marrow Donors Based on the Internet*, 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of the European Group for Blood and Marrow Transplantation (EBMT), Aix-les-Bains, France, March 23.–27., 1997.

H.-C. Müller, A. Schulz and M. Hargittai, *Structure and Bonding in Silver Halides. A Quantum Chemical Study of Silver Mono- and Trihalides*, 11<sup>th</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Jackson, USA, November 1.–2., 2002.

H.-C. Müller, A. Schulz und M. Hargittai, *Struktur und Bindung in Silberhalogeniden – eine quantenchemische Untersuchung von Silbermono und -trihalogeniden*, GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, München, Deutschland, 6.–11. Oktober, 2003.