

Molekulare Halogenbrücken-Systeme:

Von starken zu schwachen Wechselwirkungen mit gebräuchlichen Amininen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der
Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. Felix Otte

geb. am 16.05.1994 in Georgsmarienhütte

Dortmund 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 27. Oktober 2020.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann (TU Dortmund)
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Merten (Ruhr Universität Bochum)
3. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel (FU Berlin)

Prüfer des Promotionskolloquiums:

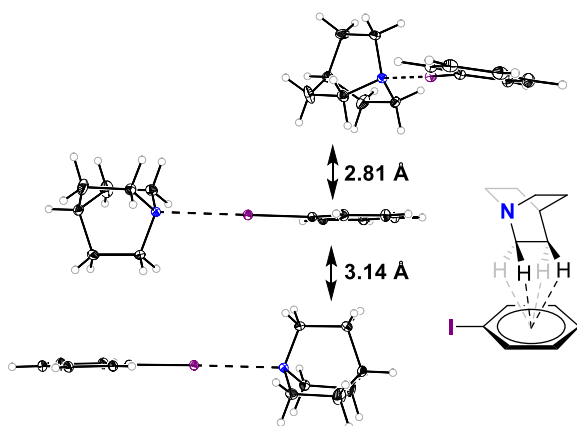
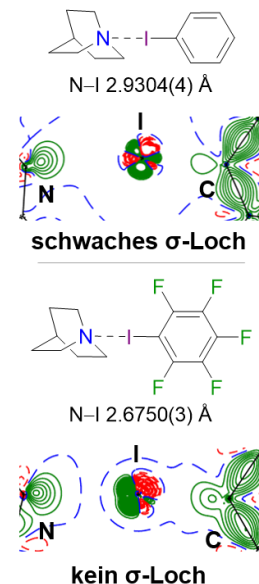
1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann (TU Dortmund)
2. Prüfer: Prof. Dr. Christian Merten (Ruhr Universität Bochum)

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Daniel Rauh (TU Dortmund)

Tag des Promotionskolloquiums: 25. Januar 2021

Kurzzusammenfassung

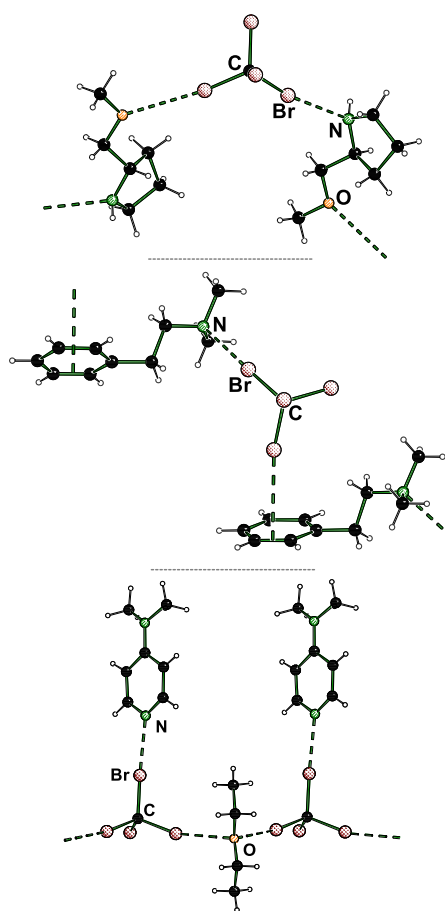
Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Ziel durchgeführt, die bestehende Diskussion über die elektronische Situation von Halogenbrücken voranzubringen und neben den klassischen Halogenbrücken-Donoren und -Akzeptoren eine Vielzahl von neuen Systemen zu evaluieren. Dafür wurde zunächst eine Fülle von Iod-haltigen XB-Systemen weit über die klassische Röntgenstrukturanalyse hinaus untersucht und Einblicke auf dem Niveau der experimentellen Elektronendichtebestimmung gewonnen. Drei unterschiedliche Halogenbrücken-Addukte mit verschiedenen Stickstoff-Iod-Abständen konnten dabei eindrucksvoll zeigen, dass die Grundlage der Interaktion je nach Wechselwirkungsstärke variieren kann. Zum einen konnte das oftmals beschriebene σ -Loch in unterschiedlich ausgeprägten Formen vorgefunden werden. Zum anderen konnte ebenfalls eine weitere Art der Wechselwirkung beschrieben werden, die auf eine „Koordinationsbindung“ hindeutet. Die darüber hinaus charakterisierten Halogenbrücken-Systeme liegen innerhalb eines großen Spektrums an N-I-Abständen und werden bezüglich der Natur von XBs weitere interessante Aussagen ermöglichen. Erste Informationen konnten dabei schon aus automatischen Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* erhalten werden, wobei diese Herangehensweise auf denselben Grundlagen basiert wie die durchgeführten Elektronendichtestudien. Neben den Untersuchungen im Festkörper sollten die experimentell erhaltenen Molekülstrukturen in der Gasphase korrekt beschrieben werden. Dazu wurden unterschiedliche Theorieniveaus verwendet, jedoch konnte bisher keine zufriedenstellende Übereinstimmung von Experiment und Theorie erreicht werden. Somit besteht hier weiterhin die Aufgabe, auf Basis der experimentellen Daten eine geeignete theoretische Methode zu evaluieren. In Ergänzung dazu zeigten Untersuchungen der Halogenbrücken-Systeme in Lösung vor allem für starke Wechselwirkungen eine mögliche Beschreibung durch viele verschiedene Experimente. Dabei konnten mittels 1D- und 2D-NMR-



Messungen die stärkste untersuchte Halogenbrücke in Lösung beschrieben und thermodynamische Einblicke mittels Bindungstitrationen erhalten werden. Für schwächere Wechselwirkungen zeigte die Durchführung von 1D-NOESY-Messungen eine besondere Möglichkeit auf, um die räumliche Nähe von Molekülen in Lösung zu beschreiben. Die Integration der einzelnen NOE-Signale ermöglicht es dabei,

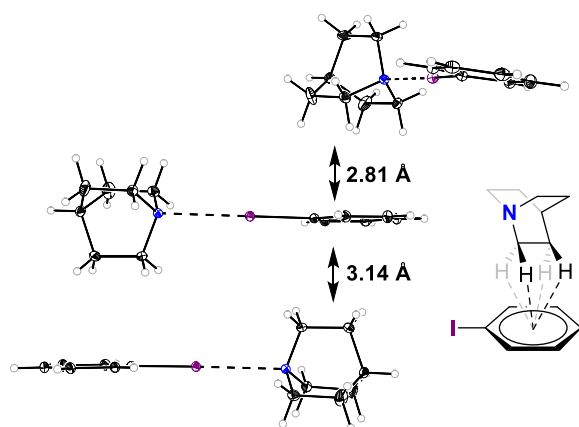
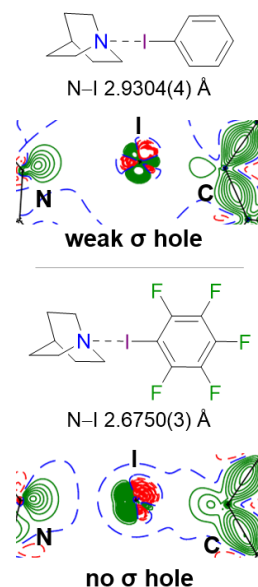
neben einer Stickstoff-basierten Wechselwirkung (eventuell die beschriebene Halogenbrücke) weitere Interaktionen zu beschreiben, welche auch durch die Packung im Festkörper bestätigt werden konnten. Dieser Zusammenhang zwischen den beobachteten Wechselwirkungen in Lösung und im Festkörper wurde durch die geringe Stärke der Interaktionen begünstigt und ist in dieser Form kaum in der Literatur zu finden. Weitere spektroskopische Untersuchungen zeigten Bandenverschiebungen in IR- und Raman-Messungen für die Halogenbrücken-Addukte bezogen auf die eingesetzten Edukte, wodurch abermals eine Charakterisierung in Lösung erfolgen konnte. Die spezielle Messtechnik bei den IR-Untersuchungen – Durchführung in flüssigem Xenon – ermöglichte dabei den Ausschluss von Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, wodurch in der Theorie auch schwache Halogenbrücken charakterisierbar sein sollten. Die temperaturabhängigen IR-Experimente ermöglichten zudem die Bestimmung von thermodynamischen Größen und der Interaktionsstärke der Halogenbrücke.

Neben dem Schwerpunkt der Iod-haltigen Festkörperstrukturen wurden zudem unterschiedliche Kombinationen von Brom-basierten Halogenbrücken-Systemen im Festkörper charakterisiert. Dabei gelang es erstmals, mit Hilfe einer Silberröntgenquelle für ein Brom-haltiges XB-Addukt einen hochaufgelösten Datensatz aufzunehmen, der für nachfolgende Elektronendichtestudien geeignet erscheint. Durch Variation der XB-Donoren und XB-Akzeptoren konnte zudem eine Fülle von verschiedenen Strukturmotiven aufgebaut werden. Dabei wurden zunächst rein Stickstoff-basierte Halogenbrücken-Systeme untersucht, diese anschließend mit weiteren Donorzentren erweitert, bis am Ende mehrere Interaktionen ohne Stickstoff-Funktion beschrieben werden konnten. Grundlage vieler Untersuchungen waren hier sp^3 -hybridisierte Bromverbindungen, die in dieser Kombination in der Literatur kaum Verwendung finden, da Substitutionsreaktionen auftreten können. Diese Verbindungsklasse konnte durch spezielle Cryo-Techniken neu erschlossen und dadurch ein neuartiger Typ von Halogenbrücken-Systemen aufgezeigt werden. Die Verwendung von Hirshfeld-Oberflächen zeigte sich zudem als nützliches Werkzeug, um Festkörperstrukturen auf weitere schwache, strukturgebende Wechselwirkungen zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass gängige Chemikalien, wie Diethylether oder Iodbenzol, Halogenbrücken ausbilden und damit die Beteiligung von Halogenbrücken an einfachen chemischen Reaktionen überdacht werden muss.



Short Abstract

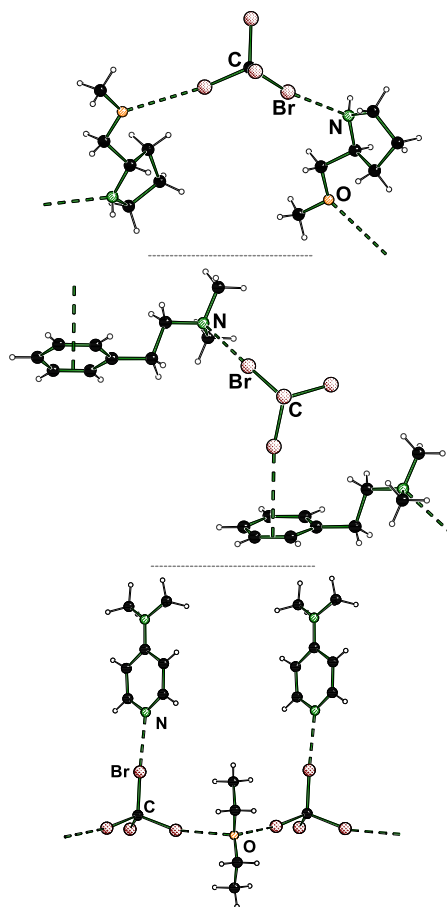
The research of the presented thesis was carried out with the aim to advance the existing discussion about the electronic situation of halogen bonds and to evaluate a variety of new systems besides the classical halogen bond donors and acceptors. For this purpose, an abundance of iodine-containing XB systems was investigated far beyond the classical X-ray structure analysis and insights were gained on the level of experimental electron density analysis. Three different halogen bond adducts with different nitrogen-iodine distances could impressively demonstrate that the fundamental properties of the interaction can vary depending on the strength of the interaction. On the one hand, the often described σ hole could be found in different forms. On the other hand, a further type of interaction could also be characterized, which indicates a "coordination bond". The halogen bond systems characterized additionally are within a large spectrum of N–I distances and will allow further interesting statements regarding the nature of halogen bonds. First information could already be obtained from automatic multipole refinements with the program package *MoPro*, whereby this approach is based on the same principles as the electron density studies carried out. In addition to the investigations in the solid state, the experimentally obtained molecular structures should be described correctly in the gas phase. Different levels of theory have been used, but a satisfying theoretical description has not been accomplished yet. So, the task is still to evaluate a suitable method based on the experimental data. Intensive analysis of the halogen bond systems in solution allowed a description by many different experiments, especially for the strong interactions. Using 1D and 2D NMR measurements, it was possible to describe the strongest examined halogen bond in solution and to obtain thermodynamic insights by performing binding titrations. For weaker interactions, the performance of 1D-NOESY measurements showed a unique possibility to



describe the close proximity of the two molecules in solution. The integration of the individual NOE signals enabled the description of further interactions besides a nitrogen-based interaction (possibly the halogen bond), which could also be confirmed by the crystal packing in the solid state. This relationship between the observed interactions in solution and in the solid state was favored by the low strength of the interactions and is rarely found in the

literature in this form. Further spectroscopic experiments using IR and Raman techniques showed band shifts for the halogen bond adducts in relation to the starting materials used, which again allowed a characterization in solution. The special measuring technique used in the IR investigations - carried out in liquid xenon - made it possible to avoid interactions with the solvent, which should enable even weak halogen bonds to be characterized in theory. The temperature-dependent IR experiments also allowed the determination of thermodynamic values and interaction strength of the halogen bond.

Besides the focus on iodine-containing structures, different combinations of bromine-based halogen bond systems in the solid state were characterized. For the first time, it was possible to obtain a high-resolution data set for a bromine-containing XB adduct using a silver X-ray source, which appears to be suitable for subsequent electron density studies. By varying the XB-donors and XB-acceptors, a variety of different structural motifs could be established. Initially, purely nitrogen-based halogen bond systems were analyzed and these were subsequently expanded to additional donor centers on the side of the XB acceptors. Finally, several interactions without the participation of nitrogen functionalities were obtained and characterized in the solid state. The majority of the investigations here were based on sp^3 hybridized bromine compounds, which are rarely used in this combination in the literature, due to known substitution phenomena. This class of compounds was made accessible by special cryo techniques. The results obtained thus represent a new perspective on halogen bonded systems. The use of Hirshfeld surfaces also proved to be a useful tool for investigating solid state structures for further weak and structure-providing interactions. The presented thesis showed that common chemicals, such as diethyl ether or iodobenzene, form halogen bonds and therefore the participation of halogen bonds in simple chemical reactions has to be reconsidered.



Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2017 bis Oktober 2020 an der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie im Lehrbereich der Anorganischen Chemie der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn PROF. DR. CARSTEN STROHMANN angefertigt.

Einer ganzen Reihe an Personen bin ich für die Hilfe und Unterstützung während der Anfertigung dieser Dissertation dankbar. Ohne diese Menschen wäre das Verfassen und Bearbeiten nicht möglich gewesen, weshalb ich an dieser Stelle meinem Dank Ausdruck verleihen möchte:

Allen voran möchte ich mich von ganzem Herzen bei Herrn PROF. DR. CARSTEN STROHMANN bedanken, dass ich in seinem Arbeitskreis meine Dissertation unter freier Entfaltung meiner wissenschaftlichen Interessen durchführen durfte. Vielen Dank für die konstruktiven Gespräche, die zeitintensiven Versuche, Röntgenstrukturanalysen auf sehr hohem Niveau durchzuführen, die Unterstützung bei der Beurteilung der experimentellen Strukturdaten sowie für die Ermöglichung der zahlreichen, unvergesslichen Konferenzteilnahmen.

Herrn PROF. DR. CHRISTIAN MERTEN gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats und der guten Zusammenarbeit von Beginn meines Promotionsstudiums an. Danke für den ständigen Austausch auf wissenschaftlicher Ebene und weit darüber hinaus.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern bedanken, ohne die die erzielten Ergebnisse nicht auf demselben wissenschaftlichen Niveau hätten präsentiert werden können, wie es jetzt der Fall ist. Dabei geht ein riesiges Dankeschön an die RWTH Aachen, allen voran an Herrn PROF. DR. ULLRICH ENGLERT, Frau DR. RUI MIN WANG und Frau FRANZISKA BUSSE für die Elektronendichtebestimmung meiner Strukturdaten, die aufgewendete Zeit und die Beantwortung all meiner Fragen. Zudem bedanke ich mich recht herzlich bei Frau NORA KREIENBORG von der Ruhr Universität Bochum für die durchgeführten IR-Messungen und die konstruktiven Gespräche.

Ich danke den gemeinsamen Einrichtungen der Fakultät CCB für die stetige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Dissertation. Der NMR-Abteilung unter Leitung von Herrn APL. PROF. DR. WOLF HILLER danke ich für die vielen Stunden an Messzeit und die Hilfestellung bei Fragen jedweder Art sowie der Glasbläserei und Mechanikwerkstatt unter Leitung von Herrn THOMAS BLÖß und Herrn HOLGER KONOPKA für die Realisierung von ausgefallenen Apparaturen.

Dem gesamten Arbeitskreis ist ein großer Dank für die gute Atmosphäre bei und neben der Arbeit auszusprechen. Dabei gilt dieser Dank jedem einzelnen Gruppenmitglied aus meiner langen Zeit dort, wobei ich ein paar von ihnen gesondert ansprechen möchte:

Zuerst möchte ich mich bei DR. ULRIKE OPPER bedanken, dass du mich in den Arbeitskreis geholt und mich während meiner Bachelorarbeit sehr gut auf alle anstehenden Aufgaben vorbereitet hast. Zudem ist die anhaltende gute Atmosphäre im Arbeitskreis zu großen Teilen auf deine Verdienste zurückzuführen.

Den mittlerweile „Altdoktoranden“ DR. KATHRIN KNEPPER, DR. HELENE WALL, DR. EVA BARTH, DR. CHRISTOPHER GOLZ und DR. PEDRO BRAUN-STREB danke ich für die tolle gemeinsame Zeit im Arbeitskreis. Danke für die freundliche Aufnahme im Labor und Büro, die Anleitung in der Auswertung von Röntgenstrukturanalysen und der Betreuung von Praktika, die gemeinsamen Tagungen sowie den (nicht) wissenschaftlichen Gesprächen.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine (ehemalige) Mit-Kristallographin, Mentorin und Freundin DR. LENA KNAUER. Ich danke dir nicht nur für die unzähligen Stunden, in denen wir entweder Kristalle gepickt, am Diffraktometer herumgeschraubt oder Diskussionen über Strukturverfeinerungen geführt haben, sondern auch für deine offene, herzliche Art und Unterstützung weit über das Fachliche hinaus.

DR. LUKAS ZIBULA möchte ich für die gemeinsame Zeit im Labor, die Spieleabende und die ausgiebig geführten Gespräche in Würzburg am Stein danken. Dank dir weiß ich nun auch, wie schwierig es ist, eine Krawatte mit einer stumpfen Schere durchschneiden zu dürfen.

ANDREAS SEYMEN und YASIN KUZU danke ich dafür, dass sie seit Beginn meiner Zeit an der Universität mit mir gemeinsam alle Höhen und Tiefen des Chemiestudiums durchlaufen haben und wir uns dabei immer aufeinander verlassen konnten.

Ein großes Dankeschön geht auch an LUKAS BRIEGER, der nicht nur durch sein Engagement bei der Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen, sondern auch durch die Beantwortung aller fachlichen und außerfachlichen Fragen mindestens einen Gefallen bei mir guthat. Danke für die gemeinsame Zeit auch abseits der Arbeit und dass du so ein pflegeleichter Zimmerkollege warst.

Bei meinen Laborkollegen RANA SEYMEN, FELIX LANGENOHL und MORITZ ACHTERNBOSCH möchte ich mich ebenfalls bedanken. Neben dem fachlichen Austausch wurde im Labor viel gelacht und teilweise auch getanzt. Dank euch lief dabei auch meistens gute Musik im Hintergrund.

Ein Dank geht an unsere Computer- sowie NMR-Experten ANDREAS VOß, JONATHAN WATTENBERG und JOHANNES KLEINHEIDER für die fachliche Unterstützung bei allen Problemen. Danke für die viele gemeinsame Zeit im kalten NMR-Keller, die langen Nachtschichten und dass man sich stets auf euch verlassen kann.

Unseren beiden „Jungkristallographinnen“ ANNA KRUPP und REBECCA SCHEEL danke ich für ihr stetiges Interesse an der Kristallographie und dafür, dass ich mich vor allem während meiner Endphase ruhigen Gewissens immer weiter davon zurückziehen durfte. Danke auch für die kleinen Späße nebenbei und die gute Laune, die ihr verbreitet.

Ein besonderer Dank geht an JESSICA WEGGE – eine der tragenden Säulen dieses Arbeitskreises. Danke für deine unermüdliche Arbeit hinter und vor den Kulissen sowie deine bereitwillige Ausgabe diverser Glasgeräte.

Ein Dankeschön geht auch an meinen Bachelorstudenten NIKLAS SENSLER und meine Masterpraktikantinnen NISRINE JAHMIDI, ELIF CAGRI sowie GLIKERIA ZIAGAKA, dass ihr euch intensiv mit meinem Forschungsthema auseinandergesetzt und mir neue Denkanstöße gegeben habt.

Über den Arbeitskreis hinaus gibt es noch weitere wichtige Menschen, denen ich ein großes Dankeschön aussprechen möchte. Allen voran meiner Familie und explizit meinen Eltern MARTINA und STEFAN OTTE und meiner Schwester LAURA OTTE, die mich pausenlos unterstützt und immer wieder neu motiviert haben. Ein Dank der besonderen Art gilt zudem JOHANNA KEIL für ihre direkte und indirekte Unterstützung rund um diese Arbeit, die fachübergreifenden Gespräche und die Ablenkung vom Uni-Alltag.

Abschließend danke ich meinen Kommilitonen und Freunden – hier in Dortmund und in meiner Heimat – für alle Unternehmungen und ihre Unterstützung, egal wie viel Zeit ich während des Studiums für sie übrig hatte. Ein besonderer Dank geht dabei an unsere „Herrenrunde“ und die „Holzhauser Straßenkinder“.

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

Weak yet Decisive: Molecular Halogen Bond and Competing Weak Interactions of Iodobenzene and Quinuclidine:

F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmann, **2021**, eingereicht.

Design, Synthesis and Biological Evaluation of Chemically and Biologically Diverse Pyrroquinoline Pseudo Natural Products:

J. Liu, G. S. Cremosnik, F. Otte, A. Phal, S. Sievers, C. Strohmann, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2–11; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 2–11.

Enantioselective Synthesis of 5-Membered-Ring Atropisomers with Chiral Rh(III) Complex:

S. Shaaban, H. Li, F. Otte, C. Strohmann, H. Waldmann, *Org. Lett.* **2020**, 22, 9199–9202.

Aminopotassiation by Mixed K/Li Amides: A Synthetic Path to Difficult to Access Phenethylamine Derivates:

A. Seymen, U. Oppen, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22500–22504, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 22688–22693.

Asymmetric Synthesis of 3,3'-Piperidinoyl Spirooxindoles and Discovery of Stereospecific Cycloadducts as Novel Hedgehog Pathway Modulators:

M. Rehan, J. Flegel, F. Heitkamp, J. L. Pergomet, F. Otte, C. Strohmann, K. Kumar, *Synthesis* **2020**, 52, 3140–3152.

Crystal structures of [(N,N-dimethylamino)methyl]ferrocene and (R_p,R_p)-bis{2[(dimethylamino)methyl]ferrocenyl}dimethylsilane:

A. Krupp, J. Wegge, F. Otte, J. Kleinheider, H. Wall, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 1437–1441.

Rh^{III}-Catalyzed C–H Activation of Aryl Hydroxamates for the Synthesis of Isoindolinones:

S. Shaaban, C. Davies, C. Merten, J. Flegel, F. Otte, C. Strohmann, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 10729–10734.

Influences of Steric Factors on the Reactivity and Structure of Diorganoalkoxysilylamides:

L. Zibula, M. Achternbosch, J. Wattenberg, F. Otte, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 978–984.

Crystal Structure of 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline trihydrate:

F. Langenohl, F. Otte, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 298–302.

A Scaffold Diversity Synthesis of Biologically Intriguing Cyclic Sulfonamides:

S. Zimmermann, M. Akbarzadeh, F. Otte, C. Strohmann, M. G. Sankar, S. Ziegler, A. Pahl, S. Sievers, K. Kumar, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15498–15503.

Unravelling the Synthesis and Chemistry of Stable, Acyclic, and Double-Deficient 1,3-Butadienes: An endo-Selective Diels–Alder Route to Hedgehog Pathway Inhibitors:

X. Xin, S. Zimmermann, J. Flegel, F. Otte, L. Knauer, C. Strohmann, S. Ziegler, K. Kumar, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2717–2722.

Solid State Bonding Situation of Benzyl Silanes: Influence of an Intramolecular Ammonium Group:

F. Otte, S. G. Koller, E. Cuellar, C. Golz, C. Strohmann, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 456, 44–48.

Crystal Structures of Diaquadi- μ -hydroxido-tris[trimethyltin(IV)]diformatotrimethyl stannate(IV) and Di- μ -hydroxido-tris[trimethyltin(IV)] chloride monohydrate:

F. Otte, S. G. Koller, C. Golz, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2016**, E72, 1499–1502.

Vorträge

F. Otte, C. Strohmann, *13. Tag der Chemie*, Dortmund **2020**, Vortrag 16V.

F. Otte, L. Zibula, C. Strohmann, *7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands*, Lissabon **2018**, Vortrag O25.

E. Cuéllar, F. Otte, S.G. Koller, C. Golz, C. Strohmann, *XXXVI Reunión BIENAL de la Real Sociedad Española de QUÍMICA*, Sitges **2017**, Vortrag S20.

Posterbeiträge

F. Otte, C. Strohmann, *10th Young Chemists' Symposium Ruhr 2019*, Essen **2019**, Poster P40.

F. Otte, L. Zibula, C. Strohmann, *19. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Vereinigung)*, Regensburg **2018**, Poster P47.

F. Otte, L. Zibula, C. Strohmann, *11. Tag der Chemie*, Dortmund **2018**, Poster 5P.

F. Otte, L. Zibula, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum "Chemie bewegt" (Wöhler Vereinigung)*, Berlin **2017**, Poster AN102.

F. Otte, A. Voß, U. Kroesen, C. Strohmann, *12th International Conference of Heteroatom Chemistry (ICHAC-12)*, Vancouver **2017**, Poster P23.

F. Otte, U. Kroesen, C. Strohmann, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie*, Dresden **2015**, Poster AN028.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrøm
B3LYP	BECKE-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des LEE-YANG-PARR-Korrelationsfunktionals)
BCP	<i>bond critical point</i> , bindungskritischer Punkt
BO	Bindungsordnung
BTCM	Bromtrichlormethan
°C	Grad Celsius
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
CBr ₄	Tetrabrommethan
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
D	Elektronenpaardonor
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBTCE	1,2-Dibromtetrachlorethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i> , Desoxyribonukleinsäure
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
e	Elektronen
ED	Elektronendichte
ELF	Elektronen-Lokalisierungs-Funktion
eq.	Äquivalente
ESI	Elektronensprayionisation
ESP	<i>Electrostatic Potential</i> , elektrostatisches Potential
Et	Ethylrest
<i>et al.</i>	und andere
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronen-Volt
ΔG	Standardgibbsenergie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
gd3	Dispersionskorrektur nach GRIMME

ΔH	Standardenthalpie
h	Stunde(n)
HB	Wasserstoffbrücke
HELP	<i>High Electron Localization Population</i>
HELV	<i>High Electron Localization Volume</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i> , harte und weiche Säuren und Basen
IAM	<i>Independent Atom Model</i> , Modell der unabhängigen Atome
INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer</i>
IR	Infrarot
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie
ITFE	Iodtrifluorethen
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Gleichgewichtskonstante
kJ	Kilojoule
L	Liter
LRG	<i>Liquid Rare Gas</i> , flüssiges Edelgas
M062X	Meta GGA Hybrid HF-DFT Functional
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
M	mol/L
mbar	Millibar
Me	Methylrest
Me6TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
mg	Milligramm
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
mol	Mol
MP2	Methode von MØLLER und PLESSET (abgebrochen nach der zweiten Ordnung)
MS	Massenspektrometrie
∇	Nabla-Operator
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie

NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
pm	Pikometer
ppm	<i>parts per million</i> , Promille
PSE	Periodensystem der Elemente
PVC	Polyvinylchlorid
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> , Quantentheorie der Atome in Molekülen
ρ	Elektronendichte
R, R ¹ , R' etc	Organylrest (falls nicht anders definiert)
RCP	<i>ring-critical point</i> , ringkritischer Punkt
RI	<i>Resolution of Identity</i>
RT	Raumtemperatur
S	Entropie
S/N	<i>Signal-to-Noise</i> , Signal-zu-Rauschen
SI	Internationales Einheitensystem (von französisch <i>Système International d'Unites</i>)
SP	<i>Single Point</i>
T1	Relaxationszeit
TEEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraethylethylendiamin
TMEDA	<i>(R,R)- N,N,N,N</i> -Tetramethylcyclohexandiamin
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TMMDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylmethylethylendiamin
TMPDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylpropylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
<i>U</i>	innere Energie
VCD	<i>Vibrational Circular Dichroism</i> , Schwingungs-Zirkulardichroismus
Y	Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Halogenatom (falls nicht anders definiert)
X	Halogenatom (falls nicht anders definiert)
XB	Halogenbrücke
ZPE	<i>Zero-Point Energy</i> , Nullpunktsenergie

Alle Einheiten mit Ausnahme Ångström (Å) wurden nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*) wurden ihnen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist. Sofern die absoluten Konfigurationen der Verbindungen für die Diskussion nicht weiter von Bedeutung waren, so wurde auf deren Angabe zum Teil verzichtet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	7
2.1	Allgemeine Betrachtung von unterschiedlichen Bindungstypen.....	7
2.1.1	Kovalente Bindungen	7
2.1.2	Wasserstoffbrückenbindungen	10
2.1.3	Halogenbrücken	13
3	Zielsetzung.....	29
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Experimentelle Elektronendichtestudien in Kooperation mit der Arbeitsgruppe ENGLERT von der RWTH Aachen	33
4.2	Kristallographische Untersuchung der verwendeten Iod-haltigen Edukte	58
4.3	Wechselwirkungen von sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Aminen.....	64
4.4	Wechselwirkungen von sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^2 -hybridisierten Aminen.....	95
4.5	Wechselwirkungen von sp^3 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Aminen.....	104
4.6	Quantenchemische Berechnungen und NMR-Untersuchungen zu ausgewählten XB-Systemen.....	119
4.7	Betrachtung von Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen (ELF) auf Grundlage einiger Festkörperstrukturen	141
4.8	Spektroskopische Untersuchungen in Kooperation mit dem Arbeitskreis MERTEN von der Ruhr Universität Bochum (RUB).....	148
4.9	Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket <i>MoPro</i> einer Brom-basierten Festkörperstruktur	158
4.10	Kristallographische Untersuchung der verwendeten Brom-haltigen Edukte.....	162
4.11	Wechselwirkungen von sp^2 -hybridisierten Bromverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Aminen.....	164
4.12	Wechselwirkungen von sp^3 -hybridisierten Bromverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Aminen.....	176

4.13	Wechselwirkungen zwischen Bromverbindungen mit Stickstoffatomen sowie zusätzlichen Donorzentren	185
4.14	Wechselwirkungen zwischen Bromverbindungen mit Sauerstoff- oder Schwefelatomen sowie aromatischen Donorzentren	204
4.15	Quantenchemische Berechnungen und Visualisierung von Hirshfeld-Oberflächen zu ausgewählten XB-Systemen	214
5	Zusammenfassung.....	227
6	Experimentalteil.....	237
6.1	Arbeits- und Messtechnik	237
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	237
6.1.2	Allgemeine Messtechniken und analytische Methoden.....	238
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Quantenchemischen Rechnungen	241
6.2	Synthese der XB-Akzeptoren	242
6.2.1	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (116)	242
6.2.2	Synthese von 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (75)	243
6.2.3	Synthese von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76)	244
6.2.4	Synthese von Diphenylethylpiperidin (166).....	245
6.2.5	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylphenylethylamin (148).....	246
6.2.6	Synthese von Allylpiperidin (128).....	247
6.2.7	Synthese von 1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin (143).....	248
6.2.8	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (162)	249
6.2.9	Synthese von Dimethylbis(pyrrolidin-1-methyl)silan (169).....	249
6.2.10	Synthese von Dimethylbis(piperidin-1-methyl)silan (170).....	250
6.2.11	Synthese von (Chlormethyl)diphenyl(vinyl)silan (172)	251
6.2.12	Synthese von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (173)	252
6.2.13	Synthese von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)pyrrolidine (174)	252
6.2.14	Synthese von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)azetidine (175).....	253
6.2.15	Synthese von 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2,1,3-benzoxadisilole (178) ...	254
6.2.16	Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7,-Octamethyl-5,7-dihydro-1H-3H-benzol[1,2-c:4,5-c']bis[(1,2,5)oxodisilo] (181)	255

6.2.17	Synthese von 2,3-Dihydro-5-(trimethylsilyl)furan (183)	256
6.3	Synthese der Halogenbrücken-Addukte und Kristallisation der XB-Donoren	258
6.3.1	Synthese von Iodbenzol (54)	258
6.3.2	Synthese von Chinuclidin (53) mit Pentafluoriodbenzol (35)	258
6.3.3	Synthese von Chinuclidin (53) mit Iodbenzol (54)	259
6.3.4	Synthese von Chinuclidin (53) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	259
6.3.5	Synthese von Triethylamin (69) mit Pentafluoriodbenzol (35)	260
6.3.6	Synthese von TMEDA (70) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	260
6.3.7	Synthese von Pyrrolidin (72) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (34)	261
6.3.8	Synthese von Triethylamin (69) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	261
6.3.9	Synthese von TMEDA (70) mit Iodtrifluorethen (56)	262
6.3.10	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylaminomethylferrocen (73) mit Iodtrifluorethen (56)	262
6.3.11	Synthese von 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (75) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	263
6.3.12	Synthese von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	263
6.3.13	Synthese von (<i>S</i>)-1-Phenylethan-1-amin (77) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	264
6.3.14	Synthese von TMMDA (78) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (34)	264
6.3.15	Synthese von Pyridin (55) mit Pentafluoriodbenzol (35)	265
6.3.16	Synthese von 4-Benzylpyridin (82) mit Pentafluoriodbenzol (79)	265
6.3.17	Synthese von 4,4'-Bipyridin (83) mit Pentafluoriodbenzol (35)	266
6.3.18	Synthese von 4-Phenylpyridin (84) mit Pentafluoriodbenzol (35)	266
6.3.19	Synthese von Chinuclidin (53) mit Perfluorpropyliodid (91)	267
6.3.20	Synthese von Pyrrolidin (72) mit Perfluorocetyliodid (92)	267
6.3.21	Synthese von Chinuclidin (53) mit Perfluorocetyliodid (92)	268
6.3.22	Synthese von TMEDA (70) mit Perfluorocetyliodid (92)	268
6.3.23	Synthese von Thiomorpholin (99) mit Perfluorocetyliodid (92)	269
6.3.24	Synthese von Thiomorpholin (99) mit Tetrabrommethan (103)	269

6.3.25	Synthese von Dimethylsulfid (184) mit Brompentafluorbenzol (104)	270
6.3.26	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (147) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (106)	270
6.3.27	Synthese von Chinuclidin (53) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	271
6.3.28	Synthese von TMPDA (118) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	271
6.3.29	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylaminomethylferrocen (73) mit Brompentafluorbenzol (104)	272
6.3.30	Synthese von TMEDA (70) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (106)	272
6.3.31	Synthese von Me ₆ TREN (117) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	273
6.3.32	Synthese von Me ₆ TREN (117) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (106)	273
6.3.33	Synthese von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	274
6.3.34	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (116) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	274
6.3.35	Synthese von Chinuclidin (53) mit Bromtrichlormethan (101)	275
6.3.36	Synthese von Pyrrolidin (72) mit Bromtrichlormethan (101)	275
6.3.37	Synthese von Triethylamin (69) mit Tetrabrommethan (103)	276
6.3.38	Synthese von TMPDA (118) mit Tetrabrommethan (103)	276
6.3.39	Synthese von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit Bromtrichlormethan (101)	277
6.3.40	Synthese von Allylpiperidin (128) mit Tetrabrommethan (103)	277
6.3.41	Synthese von TMHDA (129) mit Tetrabrommethan (103)	278
6.3.42	Synthese von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit Tetrabrommethan (103)	278
6.3.43	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylphenylethylamin (148) mit Tetrabrommethan (103)	279
6.3.44	Synthese von 1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin (143) mit Tetrabrommethan (103)	279
6.3.45	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (147) mit Tetrabrommethan (103)	280

6.3.46	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylphenylethylamin (147) mit Tribromfluormethan (102).....	280
6.3.47	Synthese von 2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (144) mit Tetrabrommethan (103).....	281
6.3.48	Synthese von 4-(Dimethylamino)pyridin (48) mit Tetrabrommethan (103)	281
6.3.49	Synthese von Thiomorpholin (99) mit Tetrabrommethan (103).....	282
6.3.50	Synthese von Morpholin (146) mit Tetrabrommethan (103).....	282
6.3.51	Synthese von Morpholin (146) mit Tribromfluormethan (102)	283
6.3.52	Synthese von Thiomorpholin (99) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	283
6.3.53	Synthese von Triallylamin (153) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105).....	284
6.3.54	Synthese von 1,4-Oxathian (159) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	284
6.3.55	Synthese von (<i>E</i>)-3-Phenylallyl-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (160) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	285
6.3.56	Synthese von 1,4-Dioxan (161) mit Tetrabrommethan (103)	285
6.3.57	Synthese von 1,4-Dioxan (161) mit Tribromfluormethan (102).....	286
6.3.58	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (162) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (106)	286
6.4	Synthese von weiteren Festkörperstrukturen	287
6.4.1	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylaminomethylferrocen (73) mit Trichlorfluormethan (185).....	287
6.4.2	Synthese von Thiomorpholin (99) mit Dibromfluormethan (186)	287
6.4.3	Synthese von Thiomorpholin (99) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)	288
6.4.4	Synthese von Thiomorpholin (99) mit Perfluorooctylidiodid (92).....	288
6.4.5	Synthese von <i>iso</i> -Propylamin (189) mit Bromtrichlormethan (101)	289
6.4.6	Synthese von <i>tert</i> -Butylamin (191) mit Tetrabrommethan (103).....	289
6.4.7	Synthese von Pyrrolidin (72) mit Brompentafluorbenzol (104)	290
6.4.8	Synthese von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (173) mit Bromtrichlorfluormethan (101).....	290
6.4.9	Synthese von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit Bromoform..	291
6.4.10	Synthese von Piperidin (165) mit Tetrabrommethan (103).....	291

6.4.11	Synthese von 4-(Dimethylamino)pyridin (48) mit 1,2-Dibromtetrachlor-ethan (197)	292
6.4.12	Synthese von <i>iso</i> -Propylamin (189) mit Bromtrichlormethan (101)	293
6.4.13	Synthese von <i>tert</i> -Butylamin (191) mit Tetrabrommethan (103)	293
6.4.14	Synthese von <i>tert</i> -Butylamin (191) mit Tetrabrommethan (103)	294
6.4.15	Synthese von TMMDA (78) mit Iodtrifluorethen (56)	294
6.4.16	Synthese von Pyrrolidin (72) mit Iodtrifluorethen (56)	295
6.4.17	Synthese von Piperazin (204) mit Iodtrifluorethen (56)	295
6.4.18	Synthese von Pyrrolidin (72) mit Brompentafluorbenzol (104)	296
6.4.19	Synthese von TMEDA (70) mit Iodtrifluorethen (56)	296
6.4.20	Synthese von Chinuclidin (53) mit Iodtrifluorethen (56)	297
6.5	Allgemeine Synthesevorschriften	298
6.5.1	Allgemeine Synthesevorschrift von <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)-methanamin (116) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen	298
6.5.2	Allgemeine Synthesevorschrift von 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (75) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen	299
6.5.3	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)-1-Phenylethan-1-amin (77) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen	300
6.5.4	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen	301
6.5.5	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (173) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen	302
6.5.6	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit Iodtrifluorethen (56)	303
6.5.7	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (173) mit Iodtrifluorethen (56)	304
6.5.8	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)pyrrolidin (174) mit Iodtrifluorethen (56)	305
6.5.9	Allgemeine Synthesevorschrift von (<i>S</i>)-1-(1-Phenylethyl)azetidin (175) mit Iodtrifluorethen (56)	306

6.5.10	Allgemeine Synthesevorschrift von Sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln mit Bromalkylen.....	307
6.5.11	Allgemeine Synthesevorschrift von 2,3-Dihydro-5-(trimethylsilyl)furan (183) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen.....	308
6.5.12	Allgemeine Synthesevorschrift von 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2,1,3-benzoxadisilole (178) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen.....	309
7	Literaturverzeichnis	311
8	Anhang	319

1 Einleitung

Als Halogene (aus dem Griechischen, „Salzbildner“) wird die siebte Hauptgruppe des Periodensystems bezeichnet. Die darin vorkommenden Elemente Fluor, Chlor, Brom und Iod finden dabei Einzug in viele Bereiche des Lebens, wohingegen die deutlich schwereren Analoga Astat (radioaktiv) und das künstlich erzeugte Tenness eine untergeordnete Rolle spielen. Diese Elemente zeichnen sich dadurch aus, dass sie bereits sieben Valenzelektronen besitzen und somit nur noch ein Elektron fehlt, um die Oktettregel (acht Valenzelektronen) zu erfüllen und die sehr stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen.^[1] Dadurch wird den Halogenen ein hohes Maß an Reaktionsfreude nachgesagt, welche für viele chemische Prozesse Anwendung findet. Vor allem die Verwendung von Chlor(-salzen) oder chlorierten Verbindungen reicht dabei geschichtlich schon weit zurück und ist durch den Aufschwung der chemischen Industrie Anfang des 19. Jahrhunderts immer weiter in den Fokus gerückt.^[2] Damals wurde Natriumcarbonat (**7**, Na₂CO₃), umgangssprachlich als Soda bekannt, großtechnisch in der Textilindustrie eingesetzt. Hergestellt wurde es aus Kochsalz (**1**, NaCl), wobei im ersten Schritt des angewendeten LEBLANC-Verfahrens Chlorwasserstoffgas (**4**, HCl) als Koppelprodukt angefallen ist und anschließend eine weitere Umsetzung zum gewünschten Produkt (**7**, Soda) erfolgte.^[3]

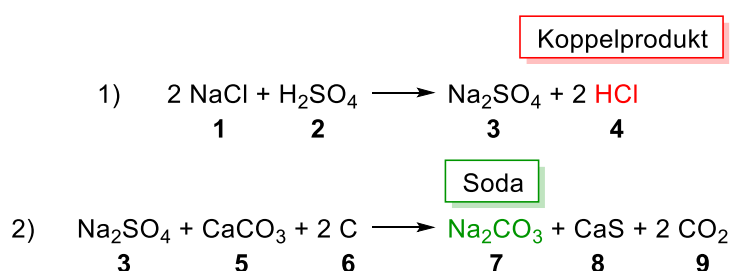


Abbildung 1.1: Herstellung von Soda mittels des LEBLANC-Verfahrens.^[3]

Das Chlorwasserstoffgas wurde aufgrund der schweren Umwelt- und Gesundheitsschäden mit Wasser zu Salzsäure (**4**) umgesetzt. Da das Interesse an Soda (**7**) immer weiter gestiegen ist und folglich immer größere Mengen an Salzsäure (**4**) weit über den herkömmlichen Verbrauch erhalten wurden, mussten neue Einsatzmöglichkeiten für die Chlor-haltige Substanz gefunden werden. Eine Umsetzung der Salzsäure (**4**) zu Chlorgas und die Weiterverarbeitung zu Bleichmitteln war dabei ein erster Ansatzpunkt, welcher durch den Aufschwung der Stromerzeugung und die Einführung der Chlor-Alkali-Elektrolyse weiter vorangetrieben wurde. Auf Grundlage der Zugänglichkeit von Chlorgas entwickelte sich der Anfang der sogenannten „Chlorchemie“, welche bis heute weitreichende Folgen besitzt.^[4] Neben der Verwendung in der Produktion von Farbstoffen (**10**),^[5] dem Einsatz als Narkosemittel [Chloroform (**11**) oder Halothan (**12**)]

und als Lösungsmittel (**13**)^[2] anstelle von Benzin wurden einige chlorierte Verbindungen auch als Kampfstoffe (**14–16**) im Krieg eingesetzt.

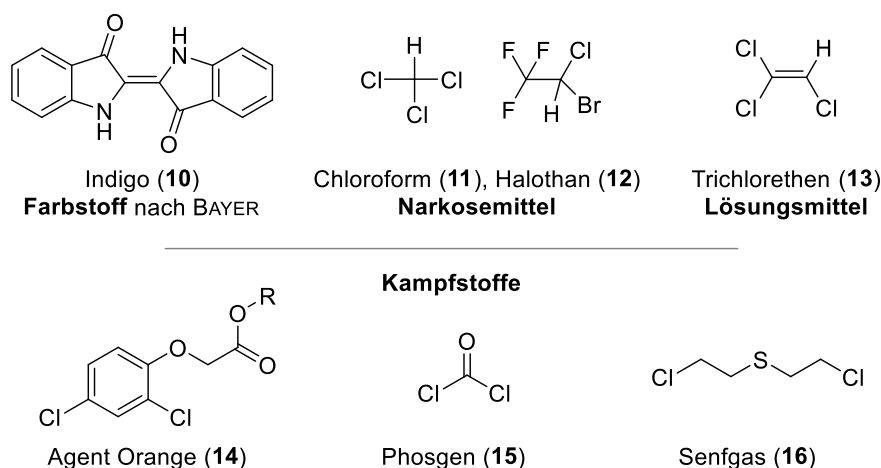


Abbildung 1.2: Beispiele von Chlor-haltigen oder auf der Basis von chlorierten Vorstufen hergestellten Verbindungen und deren Einsatzgebiete.

In der heutigen Zeit zählt Chlor zu einem der wichtigsten Grundbausteine der Chemieindustrie, wobei eine Vielzahl chemischer Erzeugnisse auf chlorierten Zwischenstufen basiert oder ein Chloratom im Molekül aufweist. Es wird davon ausgegangen, dass immer noch circa 60% aller Produkte auf Chlorbasis hergestellt werden. Dabei umfasst das riesige Anwendungsspektrum alle Aspekte unseres alltäglichen, modernen Lebens (s. Abbildung 1.3).^[6] Zum einen wird in Trinkwasser oder auch in Schwimmbädern Chlor als Desinfektionsmittel zur Beseitigung von krankheitserregenden Keimen eingesetzt. Zum anderen sind viele Pharmaka, Pflanzenschutzmittel oder Kunststoffe auf die Verwendung von Chlor-basierten Vorstufen angewiesen. Wird dabei das Beispiel der Polyvinylchloride (PVC) näher betrachtet, so können die vielen Vorteile sowie die daraus resultierenden Nachteile der chlorierten Produkte gut veranschaulicht werden. Polyvinylchlorid ist eine wichtige Ausgangsverbindung für die Herstellung von Kunststoffen und kann nahezu überall wiedergefunden werden. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften, der hohen Stabilität gegen äußere Umstände, wie beispielsweise Lichteinstrahlung oder Wasser, und der schweren Entflammbarkeit, welche durch die noch vorhandenen Chloratome erhalten wird, sind Kunststoffe aus diesem Material für die Herstellung einer breit gefächerten Produktpalette geeignet. Doch genau aus diesen Vorteilen entstehen ebenfalls die größten Nachteile von PVCs. Die hohe Stabilität führt zu einer Persistenz in ökologischen Systemen und damit zu einer sehr hohen Umweltbelastung. Auch wenn die Kunststoffe auf Basis von Polyvinylchlorid schwer entflammbar sind, so treten bei einem Brand besonders giftige Zersetzungsprodukte, wie beispielsweise Chlorwasserstoff und Dioxine, auf, welche für Mensch und Umwelt bekanntermaßen schädlich sind.^[4]

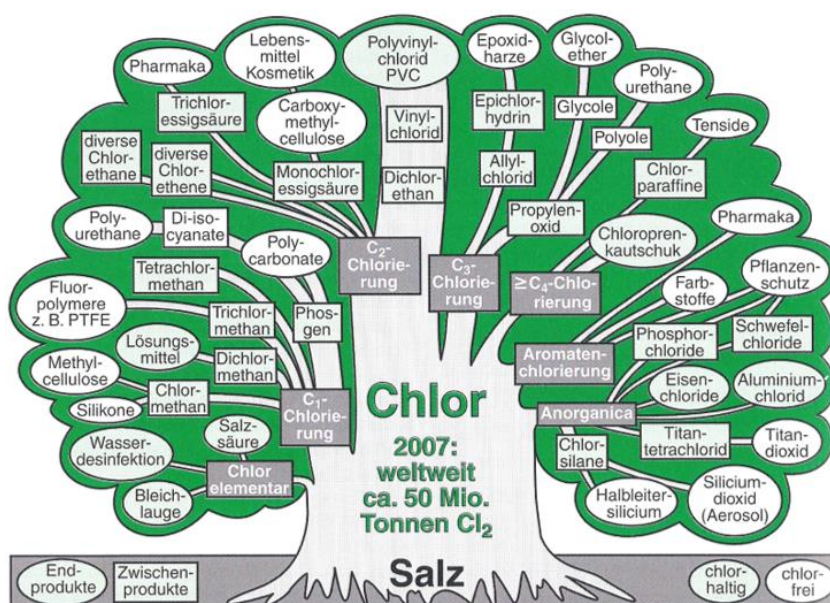
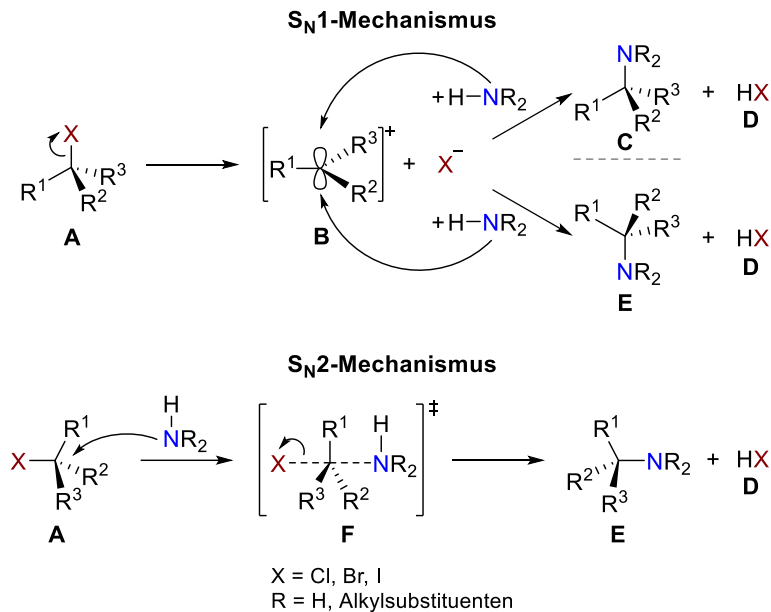


Abbildung 1.3: Chlorstammbaum (nach Eurochlor).^[6]

Durch die schädlichen Eigenschaften mancher Chlorverbindungen und vor allem derer Zeretzungsprodukte wird versucht, einige der in Abbildung 1.3 dargestellten Synthesewege über andere Zwischenstufen und Ausgangskemikalien zu gehen. Die neuen Syntheserouten sollen dabei dem Grundgedanken der „Grünen Chemie“ (*Green Chemistry*) folgen, bei dem zwölf grundlegende Prinzipien eine wichtige Rolle spielen. Einige dieser Punkte greifen die Gedanken auf, dass eine Synthese ohne die Verwendung oder Erzeugung von gefährlichen Substanzen ablaufen soll, sodass die erhaltenen Produkte eine umweltfreundliche Abbaubarkeit aufweisen und dass ein minimaler Energieaufwand während der Reaktion notwendig ist.^[7] Trotz dieser umweltfreundlichen Ansatzpunkte wird die „Chlorchemie“ und auch generell der Einsatz von halogenierten Verbindungen einen großen Bestandteil im Laboralltag und der chemischen Industrie beibehalten. Dies liegt an der hohen Reaktionsfreude dieser Verbindungen und den breiten Einsatzmöglichkeiten. Die grundlegendsten Reaktionen stellen dabei oftmals nukleophile Substitutionsreaktionen (S_N -Reaktionen) dar, in denen eine LEWIS-Base mit einer halogenierten Verbindung reagiert. Je nach Beschaffenheit der verwendeten Moleküle und den vorliegenden Reaktionsbedingungen sind zunächst zwei Mechanismen zu beachten, welche anhand eines Stickstoff-basierten Elektronenpaardonors in Schema 1.1 vorgestellt werden.^[8]



Schema 1.1: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der S_N1- und S_N2-Reaktion mit einem sekundären Amin.^[8]

Bei beiden Mechanismen erfolgt ein nukleophiler Angriff des Stickstoffatoms über das freie Elektronenpaar an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom der Halogenverbindung. Diese Reaktionsschritte sind in vielen großindustriell durchgeführten Prozessen wiederzufinden, wobei in Abbildung 1.4 ein Ausschnitt der Synthese des Antiallergikums Cetirizin vorgestellt ist.^[9] Cetirizin wird dabei zur Linderung von allergischen Beschwerden eingesetzt. Im ersten Schritt erfolgt eine nukleophile Substitution des sekundärenamins an die halogenierte Verbindung und durch eine anschließende Verseifung wird der gewünschte Arzneistoff erhalten.

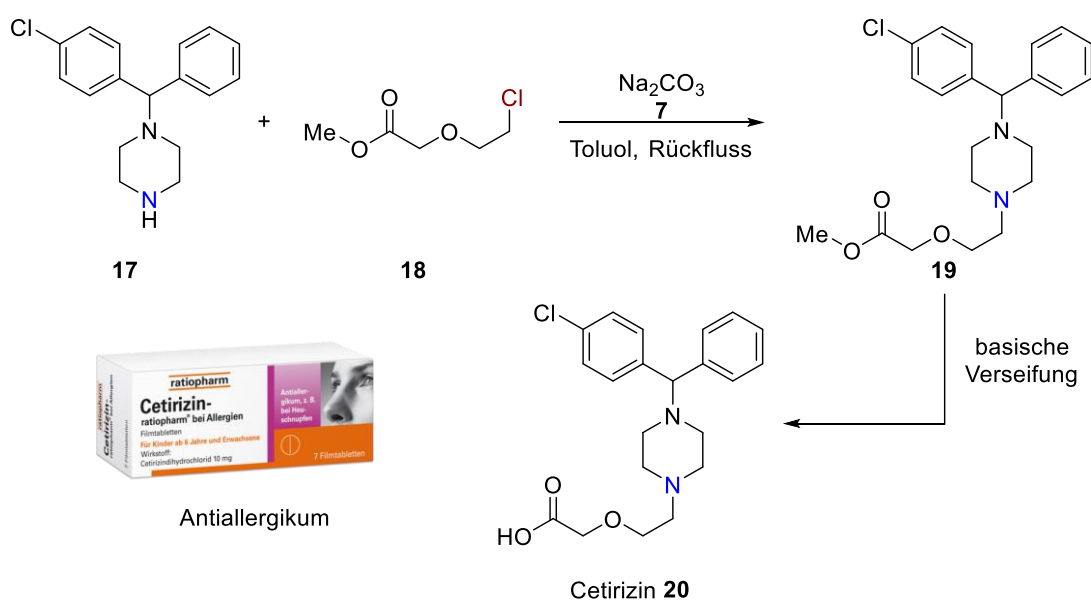
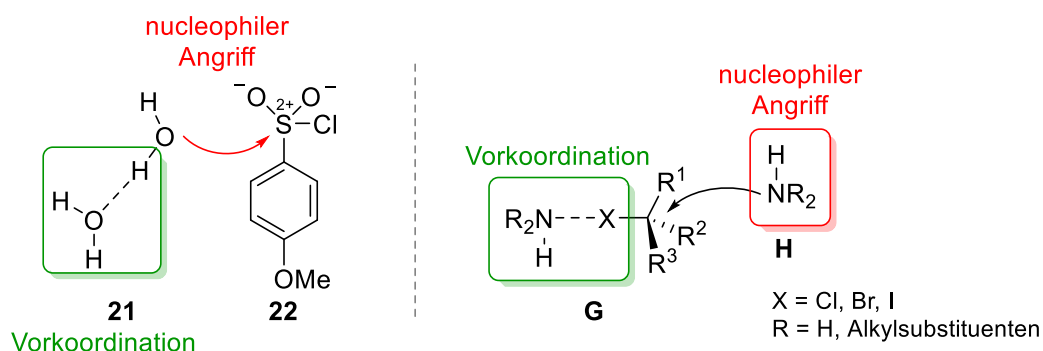


Abbildung 1.4: Ausschnitt der Synthese des Antiallergikums Cetirizin.^[9,10]

Neben den beiden vorgestellten Reaktionswegen ist unter anderem ein weiterer Mechanismus (S_N3) in der Literatur zu finden, indem nicht nur zwei Moleküle miteinander reagieren, sondern ebenfalls ein drittes Molekül involviert ist (Schema 1.2 links).^[11,12] Auf Grundlage dieser Überlegung ist in Schema 1.2 eine theoretische Vorstufe dieses Mechanismus für ein sekundäres Amin und eine Halogenkomponente dargestellt.



Schema 1.2: In der Literatur postulierter S_N3 -Mechanismus (links) und weiterführende, theoretische Überlegungen mit einem sekundären Amin und einer Halogenkomponente (rechts).

Durch die Vorkoordination eines zweiten Moleküls der LEWIS-Base wird die elektronische Situation am Halogenatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom beeinflusst, wodurch ein nukleophiler Angriff möglicherweise begünstigt wird. Zudem können unter Berücksichtigung dieses Reaktionsverlaufs andere Produkte bevorzugt gebildet werden, da die energetische Lage der einzelnen Komponenten verändert wird. Der theoretische Hintergrund der dargestellten Vorkoordination kann auf die Ausbildung einer Halogenbrücke zurückgeführt werden, wobei diese Wechselwirkung im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden soll. Hierdurch ist es denkbar, dass für eine Reaktion sonst träge Moleküle aktiviert werden und anschließend für eine Funktionalisierung zur Verfügung stehen. Ein Beispiel für solch unreaktive Moleküle können Fluorchlorkohlenwasserstoffe (kurz FCKW) darstellen, welche ebenfalls zunächst als potente Verbindungen innerhalb der „Chlorchemie“ angesehen wurden. FCKWs und generell kleine, flüchtige, vollständig halogenierte Verbindungen wurden dabei aufgrund ihrer Eigenschaften als Feuerlösch- und Kühlmittel sowie als Treibgase eingesetzt. Jedoch stellte sich heraus, dass in die Atmosphäre freigesetzte FCKWs maßgeblich am Abbau der Ozonschicht beteiligt sind. Aufgrund ihrer Reaktionsträgheit können diese Verbindungen lange in der Atmosphäre verweilen und bis in die Stratosphäre aufsteigen, wo sie anschließend unter Einfluss des Sonnenlichts zersetzt wurden. Eine geeignete Möglichkeit, diese Verbindungen einfach aus der Atmosphäre zu entfernen, ist bislang noch nicht gefunden worden.^[4]

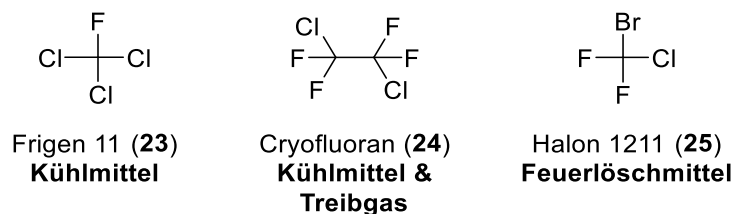


Abbildung 1.5: Ausgewählte Fluorchlorkohlenwasserstoffe und ein Halogenkohlenwasserstoff.^[13]

Tieferegehende Verständnisse im Bereich der Halogenbrücken-Wechselwirkungen können somit nützliche Informationen liefern, die auf eine hohe Anzahl von Reaktionen und Moleküle angewendet werden können. Dabei stellt sich nicht nur die Frage, welche Verbindungen eine solche Interaktion ausbilden können, sondern inwieweit dadurch die elektronische Situation innerhalb eines Moleküls verändert werden kann, was für nachfolgende Reaktionen interessant ist.

2 Kenntnisstand

Um ein tiefergehendes Verständnis über die zuvor beschriebenen Halogenbrücken, ihren ausgebildeten Interaktionsstärken, Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten zu bekommen, werden in diesem Abschnitt literaturbekannte Beispiele verschiedener Wechselwirkungsarten und deren Prinzipien erläutert. Dabei werden zunächst die sehr gut erforschten Wasserstoffbrücken beschrieben und davon ausgehend ein Transfer zu den in dieser Arbeit thematisierten Halogenbrücken vorgenommen. Hier werden anschließend experimentelle Ergebnisse sowie analytische Verfahren vorgestellt, die zur Charakterisierung einer solchen Interaktion verwendet werden können. Zunächst wird jedoch eine allgemeine Einordnung von chemischen Bindungen erfolgen, um die im späteren Verlauf durchgeführten Untersuchungen besser nachvollziehen zu können.

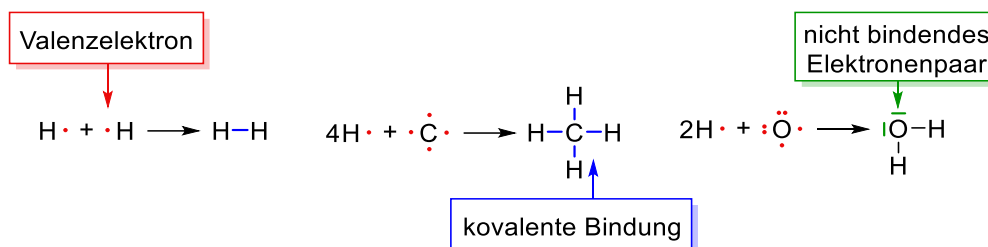
2.1 Allgemeine Betrachtung von unterschiedlichen Bindungstypen

Im alltäglichen Laborbetrieb kommen Wissenschaftler mit den verschiedensten Chemikalien in Berührung, wobei auffällt, dass diese höchst unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um rein organische oder anorganische Substanzen handelt. Jede einzelne Verbindung weist stoffspezifische Merkmale auf, welche unter anderem den Aggregatzustand (fest, flüssig oder gasförmig) und die optische Erscheinung beeinflussen. Zudem bestimmen diese Beschaffenheiten ebenfalls die Reaktivität der Moleküle. Ein ausschlaggebender Punkt, um diese mannigfaltigen Eigenschaften verstehen zu können, ist das Wissen über den vorliegenden Bindungstyp und die möglichen Wechselwirkungen. Eine gezielte Veränderung in der Bindungssituation in einem Molekül oder zwischen mehreren Verbindungen kann dazu führen, dass die stoffspezifischen Eigenarten und damit auch Reaktivitäten verändert werden. Da in dieser Arbeit hauptsächlich intermolekulare Wechselwirkungen im Vordergrund der Untersuchungen stehen, werden nicht alle bekannten Bindungsmodelle näher erläutert. Damit jedoch die Auswirkungen einer ausgebildeten Wasserstoff- oder Halogenbrücke auf das gesamte Molekül vollständig betrachtet werden kann, wird zunächst das klassische Modell einer kovalenten Bindung vorgestellt.

2.1.1 Kovalente Bindungen

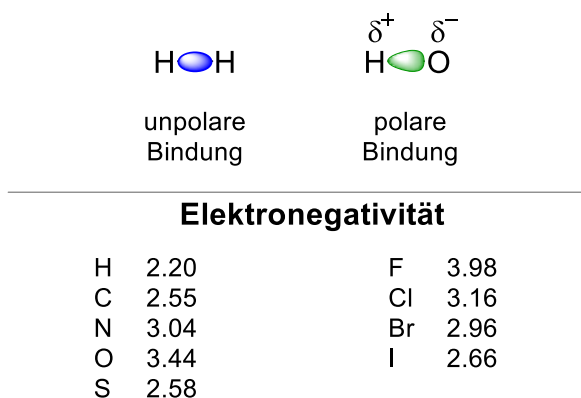
Unter einer kovalenten Bindungssituation wird die Ausbildung einer gerichteten Bindung zwischen zwei ungeladenen Atomen verstanden. Dabei treten diese vor allem zwischen den sogenannten Nichtmetallen auf. Als ein einfaches Grundprinzip für die Bindungsbildung kann hier die Oktettregel zur Hilfe genommen werden, welche besagt, dass ab der zweiten Periode im Periodensystem der Elemente die einzelnen Atome maximal acht Valenzelektronen, also jene auf der äußeren Schale, aufweisen dürfen.^[1] Für die Verknüpfung der beiden Atome

stellen beide beteiligten Partner mindestens eins der äußeren Elektronen zur Verfügung, wodurch es zur Ausbildung einer σ -Bindung (Elektronen auf der Kernverbindungsachse) oder π -Bindung (Elektronen außerhalb der Kernverbindungsachse) kommt. Nicht an einer Bindung beteiligte Elektronen werden, wie im Beispiel von Wasser, als nicht bindende oder freie Elektronenpaare bezeichnet. Diese nehmen für die später folgenden Wechselwirkungen eine wichtige Rolle ein. Die in Schema 2.1 verwendete Schreibweise orientiert sich an den Überlegungen von LEWIS aus dem Jahr 1916.^[14] Mit Hilfe dieser Herangehensweise lassen sich bereits viele mögliche Reaktionen vorhersagen und Reaktionsmechanismen auf eine einfache Weise erklären.



Schema 2.1: Darstellung von kovalent gebundenen Molekülen und nicht bindenden Elektronenpaaren nach LEWIS.^[14]

Die Reaktivität der ausgebildeten Bindung hängt nun von vielen Faktoren ab. Eine wichtige Überlegung ist die Frage nach der Polarisierung der Bindung, da hierdurch ein Verständnis für mögliche Reaktionen erlangt werden kann. Ob eine Bindung polar ist oder nicht, wird von der Elektronegativität der beteiligten Atome beeinflusst. Das elektroneivere Atom polarisiert die Bindungselektronen dahingehend, dass es zu einer (leichten) Verschiebung der Elektronendichte hin zu diesem Atom kommt. Die Polarisierung wird durch die Verwendung von Partialladungen gekennzeichnet. Eine schematische Darstellung einer polarisierten Bindung ist in Schema 2.2 veranschaulicht. Die darunter angegebenen Elektronegativitäten beziehen sich auf die Elemente, welche im Verlaufe dieser Arbeit näher betrachtet werden.



Schema 2.2: Darstellung einer polarisierten Elektronendichte und Elektronegativitätswerte einiger Elemente nach PAULING.^[15]

Die Polarisierung innerhalb eines Moleküls kann ausgenutzt werden, um eine Bandbreite von neuen Verbindungen herzustellen. Längst bekannte Beispiele für eine solche Reaktion sind die nukleophilen Substitutionsreaktionen von Alkyl- oder Arylhalogeniden.^[16,17] In einigen Fällen reicht jedoch die Polarisierung zwischen zwei Atomen nicht aus, um eine gewünschte Umsetzung zu gewährleisten. Deshalb werden oftmals Übergangsmetalle eingesetzt, wie beispielsweise Kupfer oder Platin, um kovalente Bindungen zu manipulieren. Es erfolgt meistens eine Insertion des Metalls in eine Element-Element-Bindung, wodurch diese nicht nur anders polarisiert wird, sondern auch eine Aktivierung der Bindung erfolgt.^[18,19]

Die Betrachtung von unterschiedlichen Polarisierungen im Molekül sowie die in Schema 2.1 gezeigte vereinfachte Form der Bindungsknüpfung sind beides Modelle, die für viele einfache Systeme verwendet werden können, um Reaktionen zu beschreiben. Für komplexere Systeme müssen jedoch tiefergehende Überlegungen hinzugezogen werden. Die beiden bereits genannten Begriffe σ - und π -Bindung beruhen auf der Betrachtung von Orbitalen und der damit einhergehenden Molekülorbitaltheorie. Hiermit ist es möglich, von einem theoretischen Standpunkt aus auf Bindungen und mögliche Reaktivitäten zu schauen.^[1] Eine genauere Vertiefung dieser Theorie wird jedoch innerhalb dieser Arbeit nicht weiter unternommen. Um darüber hinaus auch auf experimenteller Ebene tiefergehende Informationen über die Bindungssituation eines Moleküls zu erhalten, können hochauflösende Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden. Hier können auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse neben den Atomkoordinaten auch Einblicke über den Raum zwischen zwei Atomen erhalten werden. Dadurch ist es möglich, Auswirkungen auf die elektronische Situation eines Moleküls – auch durch äußere Einflüsse, wie ausgebildete Wechselwirkungen – genau zu beurteilen.

2.1.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Die zuvor beschriebenen kovalenten Bindungen beruhen auf Bindungsknüpfungen zwischen zwei Atomen unter Verwendung der äußeren Elektronen. Bei inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen beruht der Kontakt zwischen den zwei Atomen auf einem anderen Prinzip. Diese Form der Interaktion soll nun am Beispiel der allgegenwärtigen Wasserstoffbrücken (HB) näher erläutert werden.

2.1.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Definition der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* von Wasserstoffbrücken wurde 2011 von einem ausgewählten Gremium angepasst,^[20,21] da durch unzählige Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet neue Erkenntnisse gewonnen wurden und die bis dahin etablierte Definition aus dem Jahr 1997^[22] veraltet erschien. Ein Auszug aus der neuen Definition ist nachstehend angegeben.

“The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.”^[20]

Es handelt sich bei dieser Art von Interaktion folglich um eine attraktive Wechselwirkung, in der es ein Anzeichen einer Bindungsbildung gibt. Das Wasserstoffatom weist (im Normalfall) eine positive Partialladung auf, zu dem sich das freie Elektronenpaar einer LEWIS-Base ausrichten kann. Die LEWIS-Base **D** wird als Protonenakzeptor und die Komponente **Y–H** als Protonendonator bezeichnet.^[23,24] Die Illustration der Wasserstoffbrücke in der nachstehenden Abbildung 2.1 weicht von den im Zitat verwendeten Buchstabenkürzeln ab, damit die Benennung innerhalb dieser Arbeit konsistent ist.

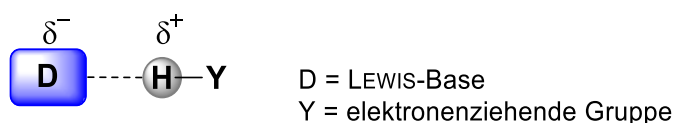


Abbildung 2.1: Allgemeine Form einer Wasserstoffbrücke zwischen einem partiell positiv geladenen Wasserstoffatom und einer LEWIS-Base.

Da die notwendige Kombination von Donor und Akzeptor für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke durch eine Fülle von Molekülen und funktionellen Gruppen erreicht wird, sind derartige Wechselwirkungen in nahezu allen Bereichen der Chemie vorzufinden und spielen somit eine zentrale Rolle in der Strukturbildung. Aufgrund der hohen Flexibilität von Wasserstoffbrücken wurden und werden immer noch eine Vielzahl an Untersuchungen auf diesem Gebiet

durchgeführt.^[23–26] Die hohe Anzahl an Publikationen mit unterschiedlichsten Einsätzen von Wasserstoffbrückenbindungen lässt darauf schließen, „dass wir uns in einem Stadium befinden, in dem wir tatsächlich recht viel über Wasserstoffbrücken wissen.“^[27,28] Je nach System können Wasserstoffbrücken in einem energetischen Bereich von 2–170 kJ·mol⁻¹ für die Dissoziationsenergie eingeordnet werden und somit näherungsweise mit schwachen kovalenten Bindungen konkurrieren oder ähnlich zu VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen sein.^[27,28] Für die Direktionalität von Wasserstoffbrücken finden sich viele unterschiedliche Winkel in der Literatur. Je näher die Interaktion an einem Winkel von 180° liegt, desto stärker ist in der Regel der Beitrag für die Strukturgebung. Es sind jedoch ebenfalls Winkel in der Nähe von 100° bekannt, wobei hier keine signifikanten Wechselwirkungsenergien mehr erhalten werden.^[29] Im nachstehenden Abschnitt werden drei Beispiele vorgestellt, in denen sich die flexiblen Eigenschaften von Wasserstoffbrücken zu Nutzen gemacht werden.

2.1.2.2 Anwendungsbeispiele von Wasserstoffbrücken

Die Anwendungsgebiete von Wasserstoffbrückenbindungen reichen unter anderem von supramolekularen Strukturen **[A]** über gezielten Wechselwirkungen von Arzneistoffen mit Proteinen **[B]**^[30] bis hin zu Einsatzmöglichkeiten in organischen Synthesen **[C]**. Jeweils ein Beispiel zu den aufgezählten Themengebieten ist in Abbildung 2.2 zu finden.

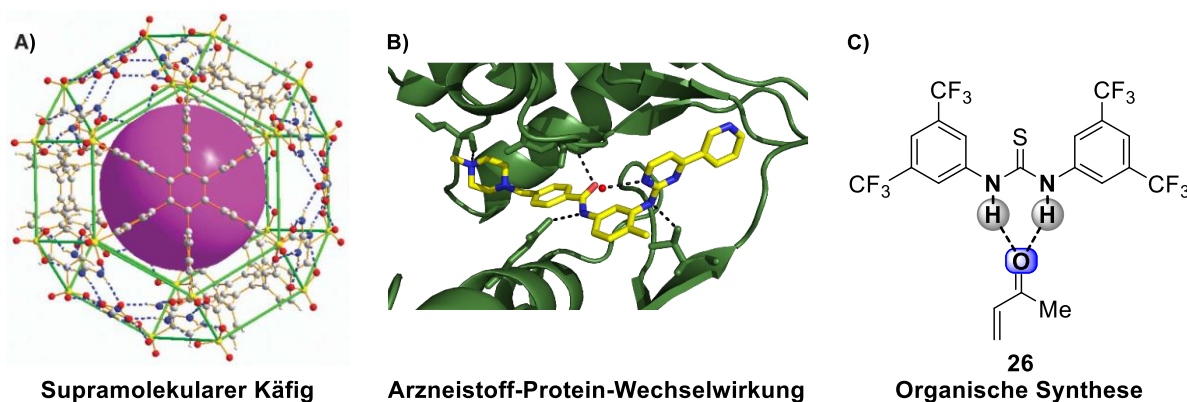


Abbildung 2.2: Einsatzbeispiele von Wasserstoffbrücken im Bereich der supramolekularen Chemie **[A]**,^[31] im Bereich des Wirkstoffdesigns **[B]**^[32] und in organischen Synthesen **[C]**.^[33]

Der supramolekulare Käfig **[A]** weist eine höchst komplexe Struktur auf. Er besteht aus zwei verschiedenen Arten von hexagonalen Mustern, die über insgesamt 72 Wasserstoffbrückenbindungen zu einer definierten Struktur zusammengesetzt sind. Die dabei entstehende große Kavität kann anschließend als Raum für verschiedenste Reaktionen genutzt werden.^[31] Die Stabilität dieser Struktur folgt dabei dem Prinzip der Summation von (schwachen) Wechselwirkungen, welches von der Natur inspiriert ist. Dort dient die Addition zahlreicher schwacher Wasserstoffbrücken zur Ausbildung des helikalen Gerüsts der DNA.^[34] Aufgrund der hohen

Flexibilität der Bindungswinkel können so zwei völlig unterschiedliche Struktur motive – synthetisch hergestellter Käfig versus natürlich gebildete DNA-Helix – aufgebaut werden. Bei dem zweiten angeführten Beispiel **[B]**, der Wechselwirkung des Krebsmedikaments Imatinib mit dem Protein, wird ebenfalls eine Summation von Wechselwirkungen beobachtet. Bei Arzneistoff-Protein-Interaktionen hängt die Funktionsweise des Wirkstoffs jedoch oft zusätzlich von der spezifischen Größe des Substrats und der Ausrichtung funktioneller Gruppen ab, welche so bei perfekter Übereinstimmung eine Anlagerung am aktiven Zentrum des Proteins ermöglichen.^[32] Somit besitzen die gezielte Zusammensetzung von einzelnen Bausteinen und das Wissen über mögliche Interaktionen einen entscheidenden Einfluss auf die gewünschte Wirkungsweisen der Wirkstoffe. Bei dem letzten aufgeführten Beispiel aus der organischen Synthese **[C]** kommt es durch die gezielte Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu einer Bindungsaktivierung in einem anderen Molekül, welches so für Reaktionen erst zugänglich wird. Die Gruppe um SCHREINER *et al.* verwendete den in Abbildung 2.2 gezeigten Wasserstoffbrückenkatalysator **26** in einer DIELS-ALDER-Reaktion und erzielte damit gute Ausbeuten und Stereoselektivitäten. Die Wasserstoffbrücken wurden dabei genutzt, um das zu untersuchende Dienophil für die nachfolgende Reaktion zu aktivieren. Das rigide Rückgrat des Katalysators ermöglichte es, die Entropieverluste zu minimieren und mit ausreichend starken Wasserstoffbrücken einen Enthalpiegewinn zu erzielen und die Reaktion so zu ermöglichen.^[33] In diesem Beispiel wird demnach auf zwei sehr starke Wasserstoffbrücken zurückgegriffen, um die katalytische Wirkung des Thioharnstoff-Derivates zu gewährleisten.

Somit sind Wasserstoffbrückenbindungen in fast allen Bereichen der Chemie und Biologie ein unerlässliches Hilfsmittel für die Steuerung von Synthesen und Interaktionen sowie für den Aufbau von hochkomplexen Architekturen. Dies ist vor allem möglich, da viele grundlegende Erkenntnisse über diese Art der Wechselwirkung erlangt und verschiedene Verbindungsklassen auf ihre Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, untersucht wurden. Das weite Spektrum an Bindungsenergien, -winkeln und Struktur motiven, die darüber erreicht werden können, bietet daher für jeden Wissenschaftler die Möglichkeit einen zum Anliegen passenden Baustein zu finden. Daher stellen andere Interaktionen mit annähernd gleichen Eigenschaften ein interessantes Themengebiet dar, um die Auswahlmöglichkeit an flexiblen Wechselwirkungen zu erhöhen. Warum sogenannte Halogenbrücken eine Alternative zu Wasserstoffbrückenbindungen darstellen, wird nun im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.1.3 Halogenbrücken

Neben Wasserstoff sind weitere Elemente des Periodensystems zur Ausbildung inter- oder intramolekularer Wechselwirkungen mit LEWIS-Basen fähig. So wurde bereits vor über 200 Jahren ein Addukt vorgestellt, bei dem ein Iodatome als LEWIS-Säure, also als Wechselwirkungsakzeptor, fungierte.^[35] Durch die kristallographischen Arbeiten von HASSEL wurden maßgebliche Einblicke zur Struktur solcher Halogen-basierten Komplexe erhalten und sein Nobelpreisvortrag von 1970 rief die Bedeutung dieser Addukte wieder in das Interessenfeld vieler Arbeitsgruppen.^[36–38] Die angesprochene Form der Wechselwirkung wird als Halogenbrücke (XB) bezeichnet und durch die Interaktion einer Halogenverbindung mit einer LEWIS-Base aufgebaut. Nachstehend ist eine allgemeine Schreibweise eines Halogenbrücken-Addukts zu finden.

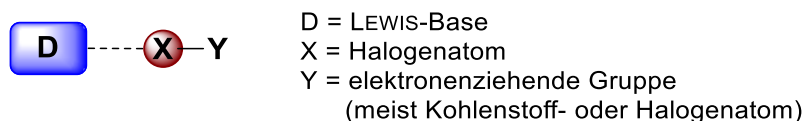


Abbildung 2.3: Allgemeine Form einer Halogenbrücke zwischen einem partiell positiv geladenen Halogenatom und einer LEWIS-Base.

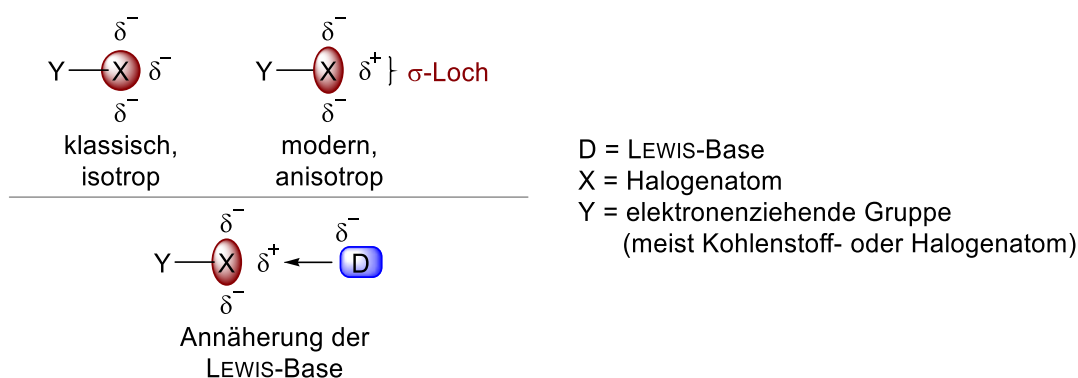
Die Namensgebung der Halogenbrücken ist von den bereits vorgestellten Wasserstoffbrückenbindungen abgeleitet, wodurch die Halogenatom-tragende Komponente als Halogenbrücken-Donor (XB-Donor) und die LEWIS-Base als Halogenbrücken-Akzeptor (XB-Akzeptor) bezeichnet wird. Jedoch ist es schwierig, ein Halogenbrücken-Addukt mit der in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten LEWIS-Schreibweise elektronisch richtig zu fassen. Bei näherer Betrachtung der beiden beteiligten Verbindungen fällt auf, dass die an der Wechselwirkung beteiligten Atome reich an Elektronen sind, eine eher negative Partialladung besitzen und sich daher formal abstoßen sollten. Trotz dieses zunächst widersprüchlich erscheinenden Verhaltens können Halogenbrücken schematisch veranschaulicht, ihre grundlegenden Prinzipien beschrieben und teilweise Vorhersagen über die Bildung eines solchen Addukts getroffen werden. Deswegen werden im Rahmen dieser Arbeit zunächst verschiedene elektronische Sichtweisen von Halogenbrücken erläutert und anschließend Vergleiche zu den Wasserstoffbrückenbindungen getätigt, wobei ähnliche literaturbekannte Beispiele vorgestellt werden.

2.1.3.1 Theoretische Grundlagen

Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) veröffentlichte 2013 ebenfalls eine Definition von Halogenbrücken. Ein kleiner Auszug aus dieser Veröffentlichung ist im Folgenden angegeben.

“A halogen bond occurs when there is evidence of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity.”^[39]

Um dieses Zitat in einen chemisch sinnvollen Zusammenhang bringen zu können, muss verstanden werden, wie es zu einem elektrophilen Bereich an einem Halogenatom kommen kann. Hierzu waren sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen notwendig. Nachdem Mitte/Ende der 1990er Jahre die Halogenbrücken im Bereich der Festkörperchemie an Prominenz gewannen, konnten ausgehend von der Vielzahl an Untersuchungen erste Aussagen über diese Systeme getätigt werden.^[40] RESNATI *et al.* konnten in Kombination mit ihren eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet allgemeingültige Prinzipien ableiten und damit eine Möglichkeit schaffen, Vorhersagen für einige Systeme zu treffen.^[41,42] Unter Hinzunahme von quantenchemischen Berechnungen konnten sie zeigen, dass die Elektronendichte um das Halogenatom nicht gleichmäßig, also isotrop verteilt ist, wie es klassischerweise angenommen wurde. Stattdessen liegt eine anisotrope Verteilung der Elektronendichte um das Halogenatom vor. Aus dieser Anisotropie folgt ein positives elektrostatisches Potential in Verlängerung der kovalenten Bindung des Halogenatoms.^[43–45] Dieser elektrophile Bereich wird im Folgenden als σ -Loch bezeichnet. Für ein besseres Verständnis dieser Wechselwirkung ist eine klassische, isotrope Ladungsdichteverteilung um ein Halogenatom einer modernen, anisotropen Sichtweise gegenübergestellt (Schema 2.3). Zudem ist die Annäherung eines Elektronenpaardonors hin zum σ -Loch aufgeführt.



Schema 2.3: Betrachtungsweisen von kovalent gebundenen Halogenatomen: klassische Ansicht (oben links), moderne Ansicht (oben rechts). Annäherung eines Elektronenpaardonors (unten).

Die Größe des σ -Lochs und damit der Bereich, mit dem eine LEWIS-Base interagieren kann, ist von mehreren Faktoren abhängig. Zum einen spielen das verwendete Halogenatom und die benachbarten Substituenten eine wichtige Rolle, wobei elektronenziehende Gruppen die Ausmaße des elektrophilen Bereichs vergrößern.^[46] Zum anderen ist die Hybridisierung des Kohlenstoffzentrums am Halogenatom von Bedeutung. Hier wird einer sp -Hybridisierung das größte und dementsprechend einer sp^3 -hybridisierten Verbindung das kleinste σ -Loch zugewiesen.^[47] Wird für die Halogene im Periodensystem der Elemente das elektrostatische Potential betrachtet, so steigt dieses von oben nach unten aufgrund der zunehmenden Polarisierbarkeit der Atome an. Für eine bessere Veranschaulichung können diese elektrostatischen Potentiale auf berechnete Isoflächen der Elektronendichte von Molekülen mit einem Wert von $0.001 \text{ Elektronen} \cdot \text{Bohr}^{-3}$ projiziert werden. Bei der nachstehenden Abbildung 2.4 sind die erhaltenen Ergebnisse beispielhaft für die Moleküle Tetrafluormethan (**27**), Trifluorchlormethan (**28**), Trifluorbrommethan (**29**) und Trifluoriodmethan (**30**) dargestellt. Ein in Rot eingefärbter oder generell positiver Bereich veranschaulicht das zuvor beschriebene σ -Loch.^[45] Es ist zu erkennen, dass das größte σ -Loch in Richtung der Kohlenstoff-Iod-Bindung zu finden ist. Wird nun das Iodatome gegen ein Fluor- oder Chloratom ausgetauscht, so verschwindet dieser positive Bereich fast vollkommen.

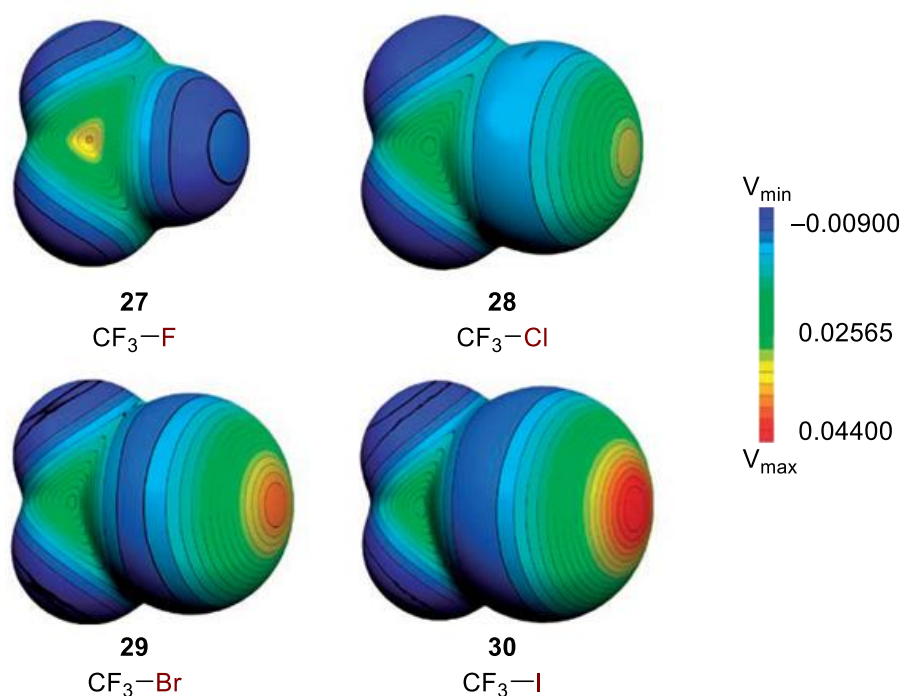
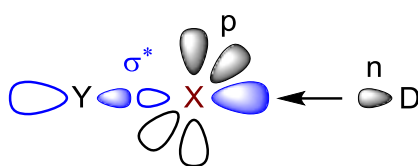


Abbildung 2.4: Das elektrostatische Potential (in Hartree) projiziert auf die berechneten Isoflächen der Elektronendichte mit dem Wert $0.001 \text{ Elektronen} \cdot \text{Bohr}^{-3}$.^[45]

Neben der theoretischen Beschreibung mithilfe der Polarisierung der Elektronendichte gibt es noch eine ältere Ansicht nach MULLIKEN,^[48] welche die Interaktion in einem Halogenbrücken-Addukt als $n \rightarrow \sigma^*$ Charge-Transfer-Wechselwirkung beschreibt. Dieser Transfer erfolgt zwischen einem nichtbindenden Elektronenpaar (n) der LEWIS-Base und dem σ^* -Orbital der Y–X-Bindung des Halogenbrücken-Donors (Schema 2.4).^[49] Durch diese Wechselwirkung kommt es zu einer Herabsetzung der Bindungsordnung und folglich zu einer Schwächung beziehungsweise Verlängerung der Y–X-Bindung. In den letzten Jahren ist allerdings die bereits oben ausführlicher beschriebene elektrostatische Komponente der Wechselwirkung etwas stärker in den Fokus gerückt.



Schema 2.4: Halogenbrücken als $n \rightarrow \sigma^*$ Charge-Transfer-Wechselwirkung.

Dennoch ist der elektrostatische Anteil an der Gesamtwechselwirkung immer noch umstritten und abhängig vom betrachteten XB-Addukt. Einige Arbeiten haben Halogenbrücken in der Vergangenheit als "rein elektrostatische Wechselwirkung" beschrieben,^[50] jedoch müssen bei den schwereren Halogenatomen Brom und Iod zusätzlich Dispersionskräfte berücksichtigt werden. Diese nach wie vor anhaltende Unklarheit über die Natur der Wechselwirkung hat durchaus Konsequenzen im praktischen Bezug. So ist weiterhin unklar, welche Struktur motive besonders geeignet sind, um sehr starke oder sehr schwache Halogenbrücken-Addukte zu erhalten. Aufgrund der hohen Anzahl an theoretischen und experimentellen Untersuchungen im Bereich der Halogenbrücken können jedoch unabhängig von dieser Diskussion geometrische Parameter und Dissoziationsenergien bestimmt werden. Der Y–X...D-Bindungswinkel beträgt im Normalfall zwischen 160° und 180° , wobei die Tendenz deutlich auf der Seite der annähernd linear gebundenen Addukte liegt.^[51] Für die Dissoziationsenergien können Werte in einem Bereich von $10\text{--}200\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden, womit sie vergleichbar zu den Wasserstoffbrücken liegen.^[41,42,52,53] Für Festkörperstrukturen wird die Wechselwirkungsstärke oftmals durch die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien beschrieben. In dieser Betrachtung liegt das jeweilige Atom als eine starre Kugel mit definiertem Radius vor. Wird nun die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zweier Atome unterschritten, so wird von einer Wechselwirkung gesprochen oder es handelt sich um eine chemische Bindung. Die in dieser Arbeit wichtigen Summen der VAN-DER-WAALS-Radien sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

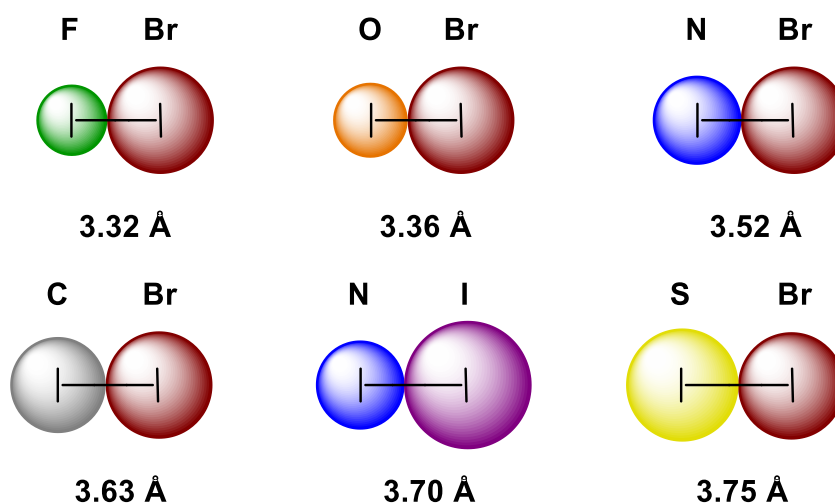


Abbildung 2.5: Veranschaulichung unterschiedlicher Summen von VAN-DER-WAALS-Radien.^[54]

Trotz der anhaltenden Diskussion über die theoretische Grundlage sind bisher einige Einsatzgebiete für Halogenbrücken bekannt. Mit Bezug auf die zuvor vorgestellten Wasserstoffbrücken werden im nachfolgenden Abschnitt drei Beispiele aufgezeigt, die das Potential von Halogenbrücken verdeutlichen sollen.

2.1.3.2 Vergleich zwischen Wasserstoff- und Halogenbrücken

In einem Vergleich der Halogenbrücken mit den zuvor vorgestellten Wasserstoffbrückenbindungen sind einige Gemeinsamkeiten, jedoch auch zentrale Unterschiede festzustellen. Energetisch und von ihren Anwendungsgebieten her gibt es zwischen den beiden Wechselwirkungen einige Überschneidungspunkte. So können unter anderem die in Abbildung 2.2 aufgeführten Themenfelder nahezu eins zu eins durch Halogenbrücken substituiert werden, wie die nachstehenden Beispiele verdeutlichen.

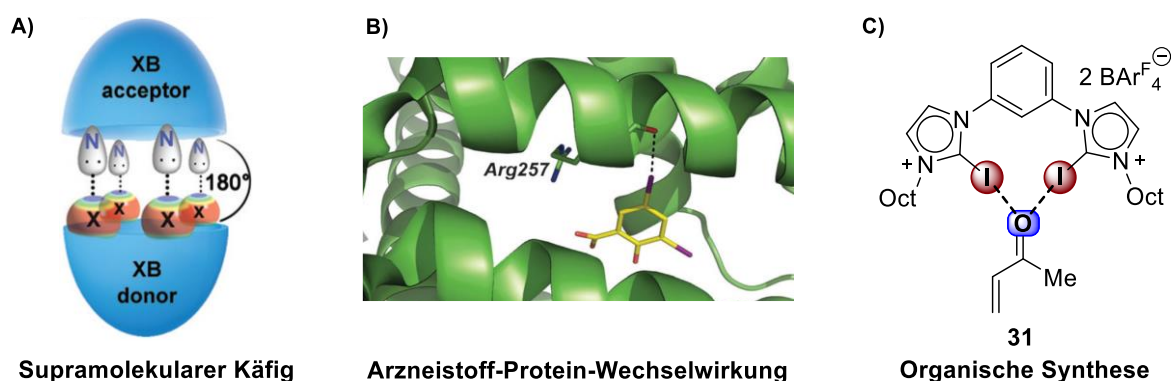


Abbildung 2.6: Einsatzbeispiele von Halogenbrücken im Bereich der supramolekularen Chemie [A]),^[55,56] im Bereich des Wirkstoffdesigns [B)]^[57] und in organischen Synthesen [C)].^[58]

Die Arbeitsgruppe um DIEDERICH *et al.* konnte kapselförmige Architekturen [**A**] mittels Halogenbrücken aufbauen, in denen ebenfalls eine Kavität für den Einschluss von Molekülen vorhanden ist.^[55,56] Hier wurden erneut mehrere Wechselwirkungen gezielt kombiniert, um das abgebildete Strukturmotiv zu erhalten. Bei der Arzneistoff-Protein-Wechselwirkung [**B**] können auch Beispiele gefunden werden, in denen eine Halogenbrücke zum Tragen kommt, wie die 3,5-Diiodsalicylsäure bei der Bindung an ein Proteinerückgrat zeigt.^[57] In einer DIELS-ALDER-Reaktion [**C**] konnte das gleiche Dienophil sowohl mit einem Thioharnstoff-Derivat als auch mit einem Halogenbrücken-Katalysator (**31**) umgesetzt werden,^[58] wobei vergleichbare oder sogar bessere Ergebnisse für die Halogen-haltige Verbindung verzeichnet werden konnten.

Im Gegensatz zu den vielen Übereinstimmungen gibt es jedoch auch einige zentrale Unterschiede zwischen Wasserstoffbrückenbindungen und Halogenbrücken. Zum einen ist das Themengebiet der Halogenbrücken noch längst nicht so weit erforscht und gut verstanden, wie es Wasserstoffbrücken in der heutigen Zeit sind.^[27,28] Zum anderen gibt es chemische Unterschiede, die im Folgenden aufgelistet werden:

- i) Halogenatome sind deutlich polarisierbarer als Wasserstoffatome und somit im Sinne des „*Hard and Soft Acids and Bases*“ Konzepts (HSAB-Konzepts) "weicher".^[59]
- ii) Im Allgemeinen weisen Halogenbrücken eine wesentlich höhere Direktionalität auf. Der Y–X...D-Winkel ist oftmals nahe an 180°, da es ansonsten zu einer Abstoßung des Elektronenpaardonors (D) mit den freien Elektronenpaaren des Halogenatoms (X) kommen würde.
- iii) Im Falle der perfluorierten XB-Donoren liegen hydrophobe Verbindungen vor.

Trotz der Unterschiede gibt es bereits Beispiele, an denen eine konkurrenzfähige Reaktion der beiden Wechselwirkungen aufgezeigt werden konnte. Liegt ein Gemisch der in Abbildung 2.7 gezeigten Verbindungen **32**, **33** und **34** vor, so können ausschließlich Halogenbrücken zwischen dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und dem Aminliganden **33** beobachtet werden. Wird jedoch die Halogenverbindung **34** entfernt, so werden im Festkörper Schichten aus Wasserstoff-verbrückten Strukturen erhalten.^[60,61]

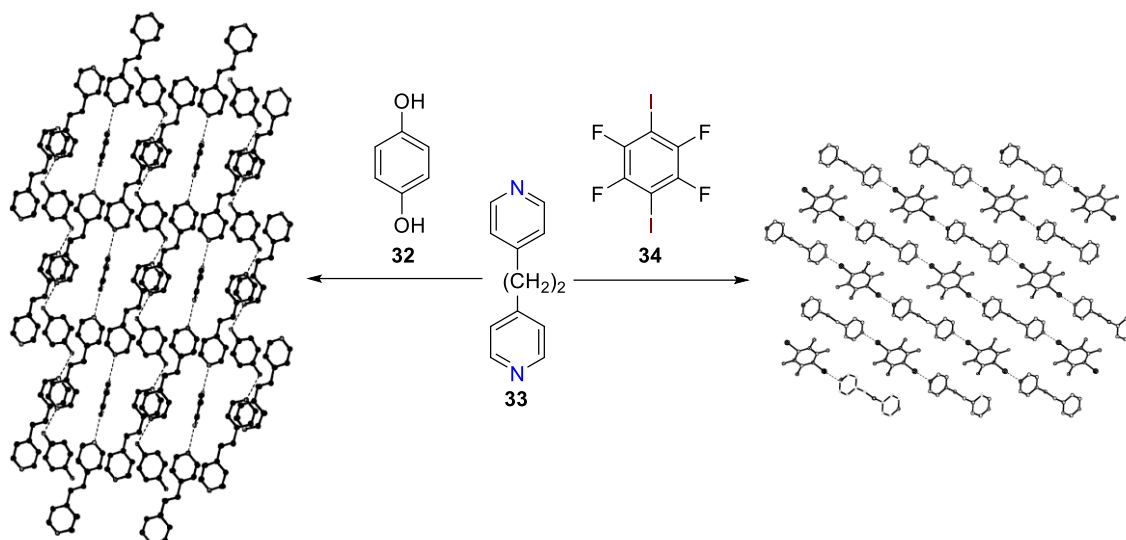


Abbildung 2.7: Untersuchungen zur Konkurrenz zwischen Wasserstoff- und Halogenbrücken. Festkörperstruktur des HB-Addukts (links) und des XB-Addukts (rechts)^[60,61]

Ein abschließender Vergleich der hier beschriebenen inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen zeigt, dass beide Systeme für die Anwendung in einem breiten Spektrum an Themenfeldern großes Potential besitzen. Die ähnliche energetische Stärke der Interaktionen bietet die Möglichkeit, bei der Verwendung zwischen Wasserstoff- und Halogenbrücken zu wechseln oder Systeme, welche beide Wechselwirkungen kombinieren, zu etablieren. Das Gebiet der Wasserstoffbrücken ist dabei deutlich intensiver erforscht und besser verstanden, weshalb bei den Halogenbrücken weitere, grundlegende Untersuchungen notwendig sind. Erforderlich hierfür sind vorzugsweise kleine, molekulare XB-Addukte, die sowohl von experimenteller als auch theoretischer Seite vollständig betrachtet wurden. Ein tiefgehendes Wissen über grundlegende Systeme und Bausteine ermöglicht später exaktere Vorhersagen für den Aufbau von Strukturen, Dockingmechanismen oder Wirkungsweisen in biologischen Systemen.

2.1.3.3 Stand der Forschung auf dem Gebiet der Halogenbrücken

In den letzten Jahrzehnten ist ein regelrechter Hype um das Thema der Halogenbrücken entstanden (s. Diagramm 2.1), wodurch diese Wechselwirkung mittlerweile vor allem im Themenfeld der Festkörperstrukturen als ein prinzipielles Designelement etabliert ist. Im Nachfolgenden werden einzelne Anwendungsbereiche kurz thematisiert und Beispiele aufgezeigt, um die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse besser einordnen zu können.

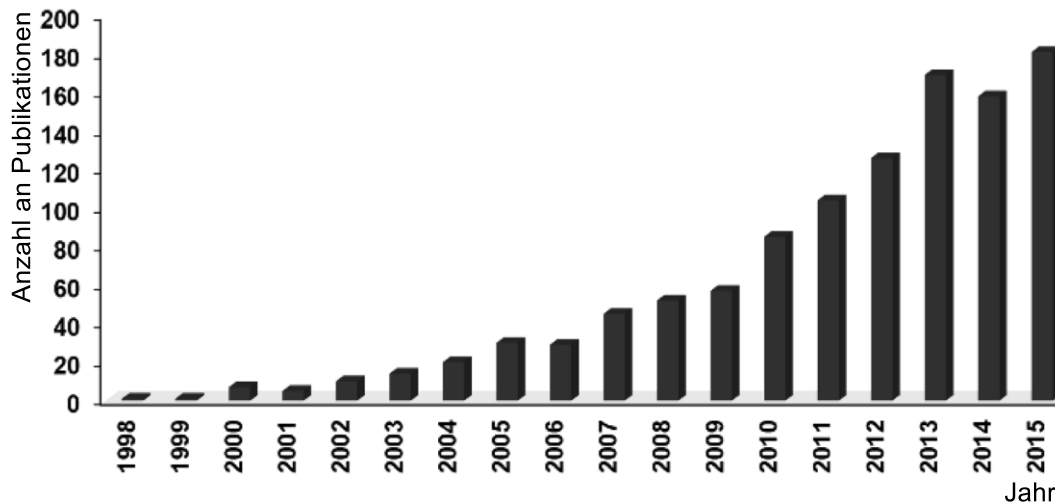


Diagramm 2.1: Anzahl von Publikationen pro Jahr mit Halogenbrücken im Titel oder Abstract.^[62]

Crystal Engineering

Unter dem Begriff *Crystal Engineering* wird das gezielte Aufbauen von Festkörperstrukturen verstanden. Dabei können je nach Wahl der eingesetzten Komponenten – auch als Tektone bezeichnet – Architekturen mit unterschiedlichen räumlichen Geometrien aufgebaut werden.^[63] Aufgrund ihrer hohen Direktionalität und dem großen Bereich an Wechselwirkungsstärken eignen sich Halogenbrücken hierfür trotz der beschriebenen Lücken im theoretischen Verständnis als Werkzeuge. Das gewünschte Strukturmotiv wird dabei meistens von der Zahl und Ausrichtung der XB-Akzeptor- und XB-Donor-Zentren der Tektone bestimmt, wie es in Abbildung 2.8 veranschaulicht ist. Um ein Gefühl dafür zu bekommen, welche Arten der Halogenbrücken-Donoren innerhalb des *Crystal Engineerings* häufig Verwendung finden, ist zu jedem strukturellen Motiv ein Beispiel angegeben. Es ist anzumerken, dass hierbei die polymeren Strukturen (1D, 2D und 3D) den größten Anteil in der Literatur einnehmen und sich meistens ein Zusammenspiel von zwei sp^2 -hybridisierten Verbindungen finden lässt.^[62]

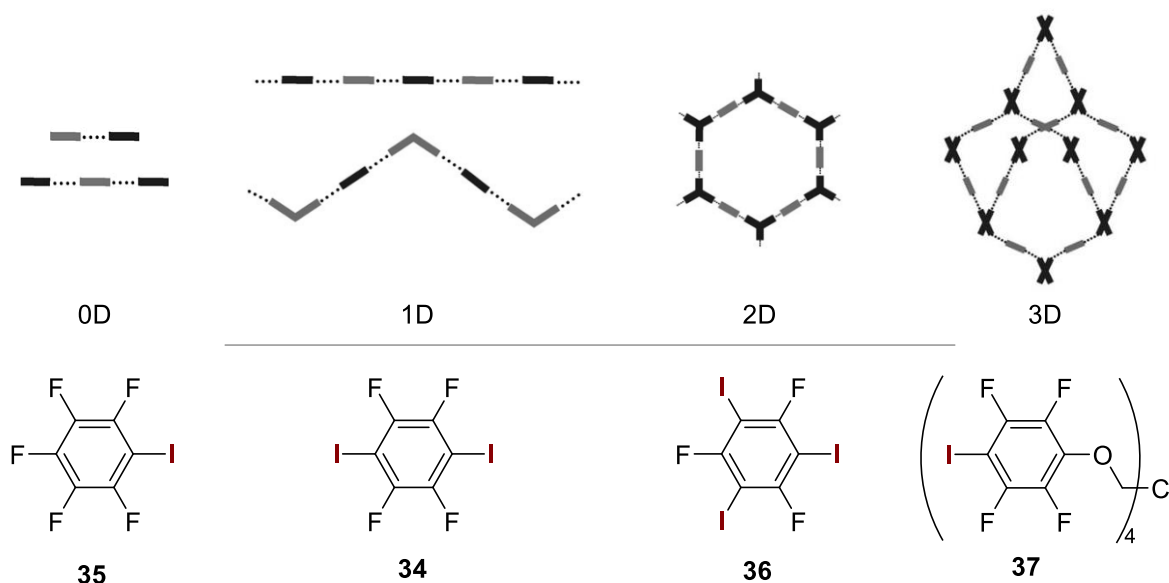
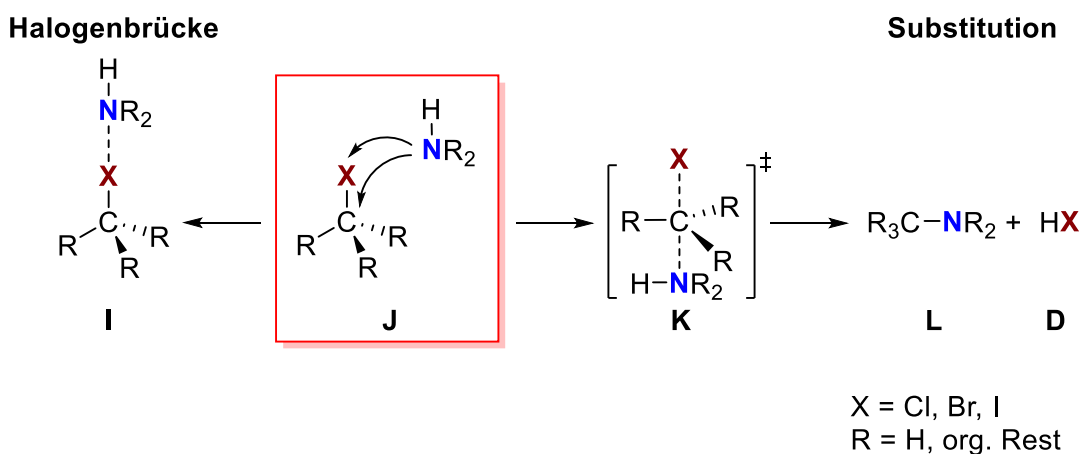


Abbildung 2.8: Darstellung möglicher Struktur motive von Halogenbrücken-Addukten (oben) und Beispiele für Halogenbrücken-Donoren (unten).^[41,42,64–67]

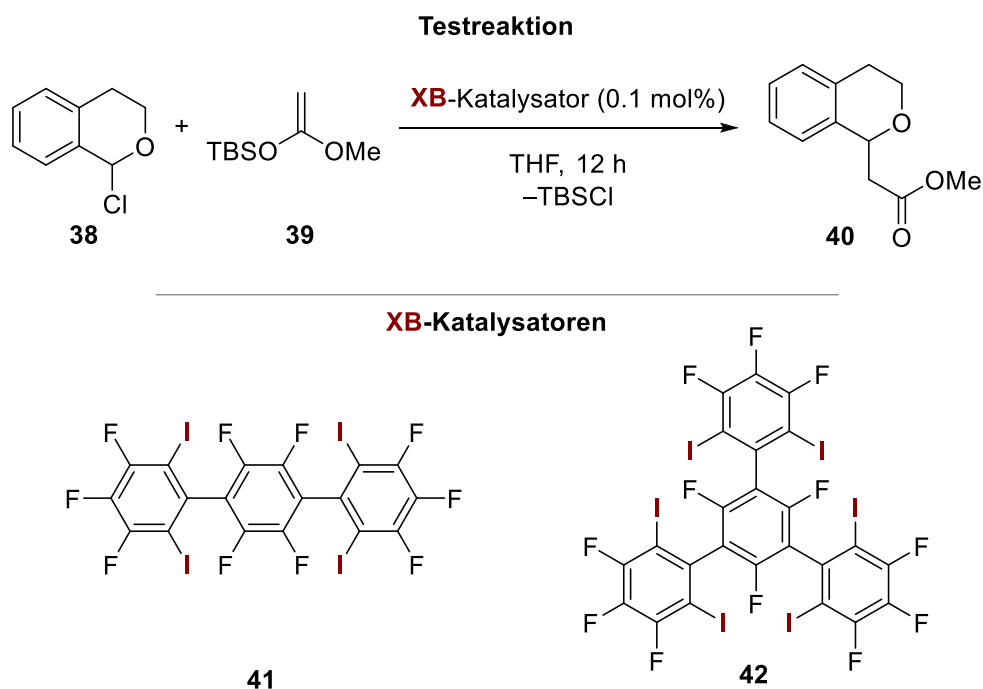
Auffällig bei den in Abbildung 2.8 gezeigten XB-Donorverbindungen ist, dass es sich oftmals um perfluorierte Aromaten und somit um sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffzentren handelt. Die Verwendung von Brom-substituierten Verbindungen ist ebenfalls bekannt, nimmt jedoch eine geringere Rolle ein.^[68] Die Nutzung sp^3 -hybridisierter Verbindungen ist hingegen kaum in der Literatur zu finden, da die Ausbildung einer Halogenbrücke in Konkurrenz mit Substitutionsreaktionen stehen kann und so unerwünschte Nebenprodukte erhalten werden können. Eigene Vorarbeiten auf diesem Gebiet zeigen jedoch, dass unter inerten Bedingungen bei tiefen Temperaturen solche Verbindungen gehandhabt und definierte Architekturen aufgebaut werden können.^[69]



Schema 2.5: Möglicher Verlauf einer Substitutionsreaktion bei sp^3 -hybridisierten Tektomen (rechts) und unter inerten Bedingungen erhaltene Halogenbrücken-Addukte (links).^[69]

Halogenbrücken in der organischen Synthese

Neben dem Einsatz im *Crystal Engineering* finden Halogenbrücken seit den letzten Jahren ihren Weg in das Themengebiet der Organokatalyse. Dabei ist ihr Strukturprinzip oft an das bekannter Wasserstoffbrücken-Katalysatoren angelehnt. Die Arbeitsgruppe um HUBER *et al.* konnte beeindruckende Ergebnisse in DIELS-ALDER- und anderen C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen vorweisen. Das nachstehende Beispiel ist im Vergleich zu der von JACOBSEN *et al.* veröffentlichten Synthese durchgeführt worden,^[70] jedoch wurde anstelle eines Thioharnstoff-Derivates verschiedene XB-Katalysatoren verwendet.^[71,72]



Schema 2.6: Halogenbrücken-basierte katalytische Testreaktion von 1-Chlorisochroman (**38**) mit Ketensilylacetal (**39**) zum Ester **40** (oben). Auswahl an verwendeten XB-Katalysatoren (unten).^[71,72]

Da von der Arbeitsgruppe um HUBER *et al.* sowohl eine Reaktion ohne Katalysator als auch eine Säure-vermittelte Katalyse ausgeschlossen werden konnte, stellt diese Synthese die erste C–C-Bindungsknüpfung dar, in der die Iodsubstituenten eine entscheidende Rolle spielen. Die erhaltenen Ergebnisse deuten somit auf das Vorliegen von Halogenbrücken hin. Im Vergleich mit der katalysierten Synthese von JACOBSEN *et al.* konnten teils sogar bessere Ausbeuten erhalten werden, was die Potenz von Halogenbrücken-basierten Katalysereaktionen verdeutlicht.^[70–72]

Halogenbrücken in der Medizin

In biologischen Molekülen sind Halogenatome, also XB-Donoren, eher seltener zu finden, wohingegen Elemente mit Donoreigenschaften (XB-Akzeptoren), wie Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome, in einer hohen Anzahl vorhanden sind. Die bekanntesten iodhaltigen, natürlich vorkommenden Verbindungen sind die Schilddrüsenhormone T3 (**43**) und T4 (**44**).^[73]

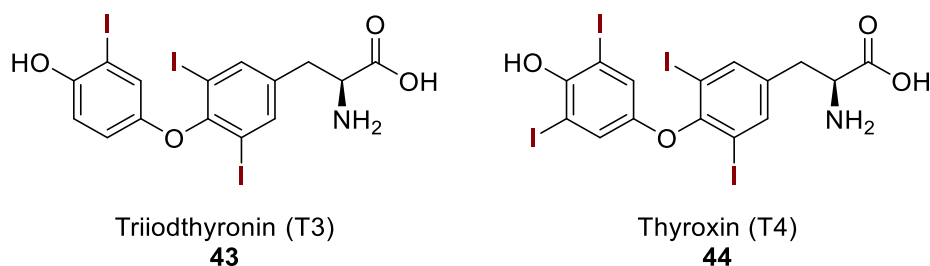


Abbildung 2.9: Die Schilddrüsenhormone Triiodthyronin T3 (**43**) und Thyroxin T4 (**44**).^[73]

Bei der Umwandlung des Hormons T4 (**44**) zu dem um ein Iodatome weniger substituierten T3 (**43**) kommt es nach neusten Studien zu der Ausbildung einer Halogenbrücke, welche die Abspaltung des Iodatoms begünstigt.^[74] Weitere Halogenbrücken in biologischen Systemen mit anderen Verbindungen sind denkbar, da vor allem Medikamente häufig Halogenatome tragen und so mit den Aminosäuren der Proteine interagieren können. Im Jahr 2016 waren etwa 40% der in klinischen Studien getesteten oder auf dem Markt befindlichen Arzneimittel halogeniert. Zudem sind fast ein Drittel der in der Einführungs- oder Entdeckungsphase gekennzeichneten Substanzen organische Verbindungen mit Halogensubstituenten. Eine nähere Betrachtung von bereits bekannten halogenhaltigen Medikamenten in Arzneimittel-Protein-Wechselwirkungen weist ebenfalls auf die Ausbildung von Halogenbrücken während des Wirkungsmechanismus hin.^[57] Diese Zahlen und die beiden angeführten Beispiele (Abbildung 2.10) zeigen, dass Halogenbrücken eine zukünftige Schlüsselrolle in der Pharmazie einnehmen können.^[62,75]

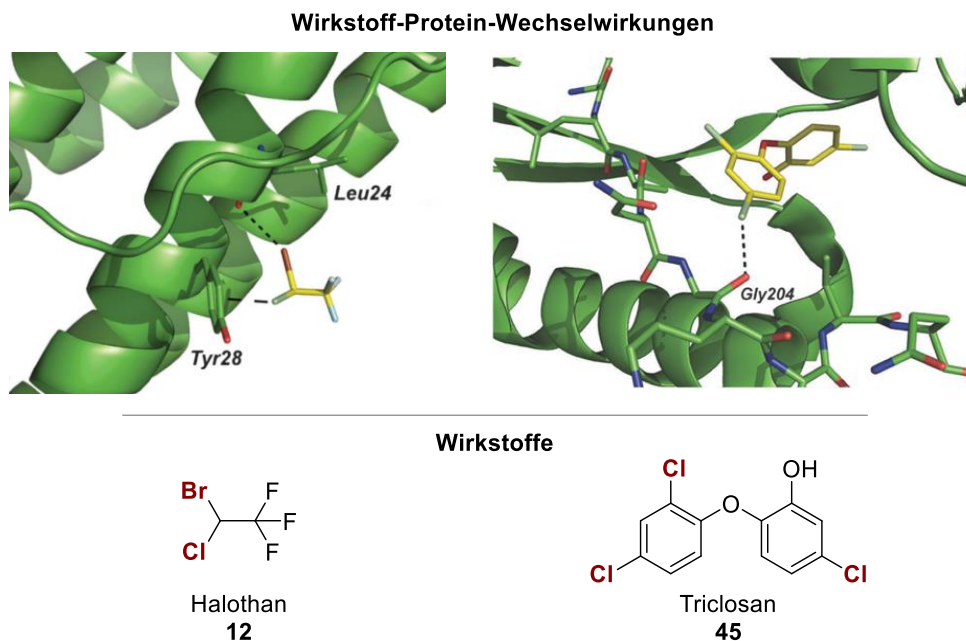


Abbildung 2.10: Bekannte Halogenbrücken in biologischen Systemen (oben) und die dazugehörigen Wirkstoffe (unten).^[57]

2.1.3.4 Analytische Methoden zum Nachweis von Halogenbrücken

Ein Großteil der zuvor vorgestellten Ergebnisse basiert auf Informationen aus röntgenkristallographisch untersuchten Festkörperstrukturen. Diese Methode eignet sich gut, um Bindungslängen und -winkel zu analysieren und weitere, eventuell vorhandene strukturgebende Elemente, wie beispielsweise π - π -Stapelwechselwirkungen, im Festkörper zu beschreiben. Sogenannte Elektronendichtestudien – von extrem weit beugenden Kristallen – liefern darüber hinaus Einblicke in die elektronische Situation eines XB-Addukts. Jedoch ist auch das Wissen über das Verhalten von Halogenbrücken in Lösung unerlässlich, um diese Form der Interaktion vollständig verstehen zu können. Deshalb sind in den letzten Jahren vermehrt Untersuchungen in Lösung vorgenommen worden. Die nachfolgenden Abschnitte beschäftigen sich daher näher mit analytischen Methoden, die für die Charakterisierung von Halogenbrücken zum Einsatz kommen und über die klassische Einkristallröntgenstrukturanalyse hinaus gehen.

Elektronendichtestudien (ED-Studien)

Bei einer experimentellen Elektronendichtebestimmung liegt das Interesse nicht allein auf den sehr genau definierten Atomkoordinaten einer Festkörperstruktur. Mit Hilfe dieser Methode können grundlegende Informationen über die Beschaffenheit von chemischen Bindungen und Hinweise auf vorliegende Wechselwirkungen erhalten werden. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet stellte die Arbeitsgruppe um SEPPELT *et al.* im Jahr 1997 an, welche sich mit kurzen Cl...Cl-Wechselwirkungen beschäftigte.^[76] Experimentelle Studien über längere

Cl...Cl-Interaktionen veröffentlichte die Gruppe um ESPINOSA *et al.*^[77,78] Da Chlor in der Reihe der Halogenatome – abgesehen von Fluor – die geringste Ausbildung eines σ -Lochs aufweist, sind Untersuchungen zu schwereren Analoga unerlässlich, um die Wechselwirkung innerhalb eines XB-Addukts besser verstehen zu können. An diesem Punkt treten jedoch einige Probleme auf, welche vor allem auf der deutlich unterschiedlichen Anzahl an Elektronen der beiden miteinander wechselwirkenden Atome beruhen.^[79] Diese große Diskrepanz zwischen XB-Akzeptor und XB-Donor erschwert die Auswertung einer Elektronendichtestudie, weshalb bislang nur wenige Beispiele in der Literatur zu finden sind. Sowohl die Gruppe um YAGUPOLKII *et al.* als auch um ENGLERT *et al.* konnten an verschiedenen Iod-haltigen Beispielen zeigen, dass solche Untersuchungen jedoch möglich sind und die daraus resultierenden Informationen entscheidenden Einfluss auf die Betrachtung von Halogenbrücken haben können.^[80,81]

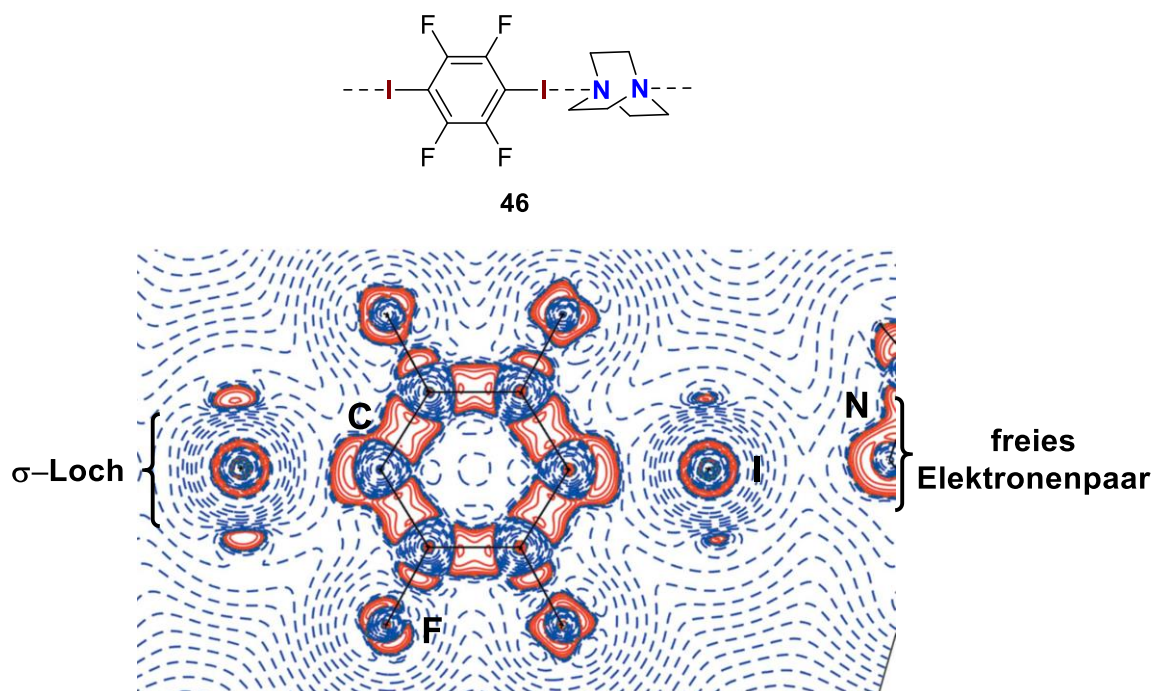


Abbildung 2.11: Visualisierung des LAPLACE-Operators $\nabla^2\rho(r)$ der Elektronendichte des XB-Addukts **46** von 1,4-Diodtetrafluorbenzol (**34**) und 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO, **47**). Positive Werte sind in Blau, negative Werte in Rot und Konturen mit $\pm 2^n \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ gezeichnet.^[81]

Die Analyse des in Abbildung 2.11 veranschaulichten Halogenbrücken-Systems zeigt eine anisotrope Elektronendichteverteilung um das Iodatome und das daraus resultierende σ -Loch entlang der C–X-Achse (blauer Bereich). Das freie Elektronenpaar (roter Bereich) eines Stickstoffatoms im DABCO (**47**) richtet sich zu diesem positiv polarisierten Bereich aus und es wird von einer ausgebildeten Halogenbrücke gesprochen.

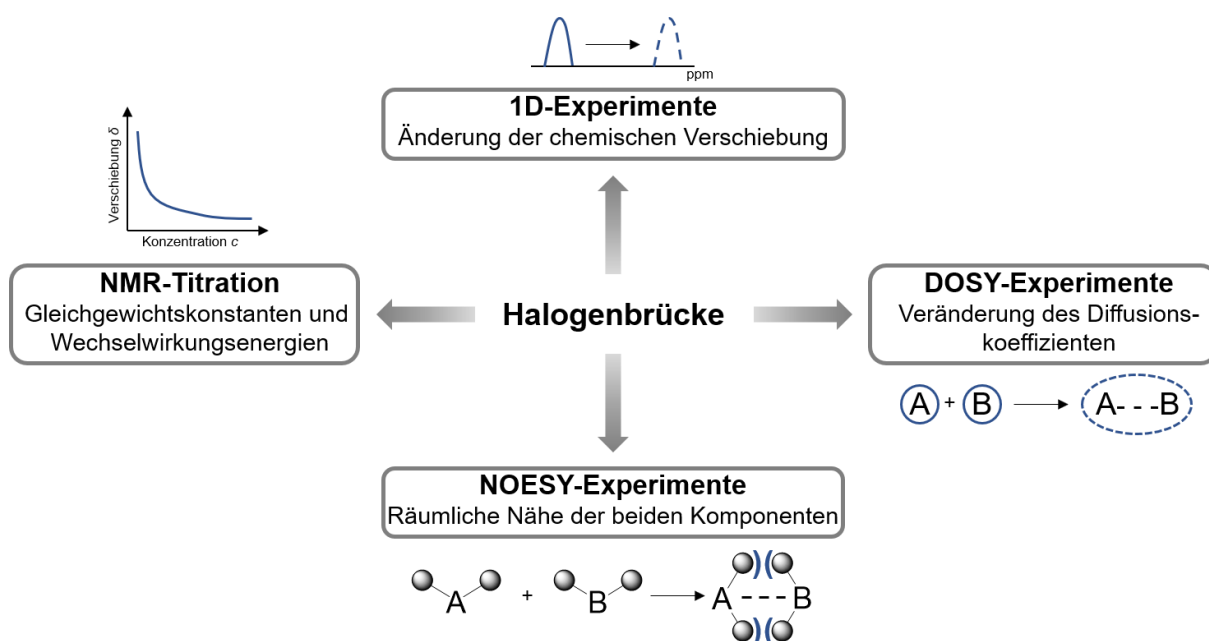
Neben der unterschiedlichen Anzahl an Elektronen weisen Moleküle mit schwereren Elementen, wie Brom und Iod, in röntgenkristallographischen Untersuchungen häufig eine hohe Absorption auf. Dies trifft besonders auf Brom-haltige Verbindungen zu, da diese mit der standardgemäß für ED-Studien verwendeten MoK α -Strahlung eine große Wechselwirkung eingehen. Dies stellt für genaue Elektronendichtebestimmungen eine große Herausforderung dar, weshalb derartige Untersuchungen bisher kaum in der Literatur vorzufinden sind.^[77,78] Der Einsatz von AgK α -Strahlung könnte dabei ein interessanter Ansatz zur Umgehung dieses Problems sein, da diese Strahlung deutlich weniger mit den Verbindungen wechselwirkt. Jedoch sind Diffraktometer in der Regel mit MoK α - oder CuK α -Strahlungsquellen ausgestattet, weshalb nur wenige Geräte mit dieser spezifischen Anforderung zur Verfügung stehen.

Folglich bieten Elektronendichtestudien – bei geeigneter Kristallqualität – einen hohen Gehalt an Informationen über die vorliegenden Bindungs- und Wechselwirkungssituationen. Jedoch sind bisher nur wenige ED-Bestimmungen bekannt, sodass weitere Beispiele dabei helfen, die grundlegenden Prinzipien besser verstehen und qualifizierte Vorhersagen über unbekannte Systeme treffen zu können.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Damit eine vollständige Charakterisierung von Halogenbrücken erhalten wird, müssen neben den intensiven Untersuchungen im Festkörper ebenfalls Experimente in Lösung erfolgen. Obwohl bei Halogenbrücken-Systeme eine Vielzahl an NMR-aktiven Kernen (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , usw.) vorliegen können, sind NMR-Messungen erst seit einigen Jahren ein mögliches Werkzeug, um diese Interaktionen zu betrachten. Zwar gehen erste Beschreibungen von Halogenbrücken in Lösung mittels ^1H -NMR-Messungen schon einige Jahrzehnte zurück,^[82] jedoch wurden tiefergehende 1D-NMR-Untersuchungen erst durchgeführt, nachdem XB-Systeme wieder an Prominenz gewonnen haben.^[83–85] Darauf aufbauend konnten die Gruppen um DIEDERICH *et al.* und TAYLOR *et al.* mit Hilfe von aufwendigeren NMR-Titrations neben der Frage nach der Bildung einer Halogenbrücke auch Gleichgewichtskonstanten und Wechselwirkungsstärken bestimmen.^[47,86] Da mit der Zeit immer leistungsfähigere NMR-Spektrometer für Messungen zur Verfügung standen, wurden zudem anspruchsvollere zweidimensionale Experimente durchgeführt. Bei der Ausbildung einer Halogenbrücke kommen zwei Verbindungen oder Molekülteile in räumliche Nähe zueinander, wodurch NOESY-Messungen (*Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) gleicher oder unterschiedlicher Kerne eine geeignete Messmethode darstellen.^[87,88] Neben der räumlichen Annäherung können beispielsweise auch Veränderungen in der Molekülgröße, welche durch eine Halogenbrücke hervorgerufen werden, detektiert werden. Diese Zusammenlagerungen haben zur Folge, dass der Diffusions-

koeffizient im Vergleich zu den verwendeten Reinsubstanzen abnimmt. Dieses Verhalten kann durch die Messung von DOSY-Spektren (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) bestimmt und somit für die Charakterisierung von Halogenbrücken-Systemen eingesetzt werden.^[89]



Schema 2.7: Mögliche NMR-Experimente zur Charakterisierung von Halogenbrücken in Lösung.

Die zuvor genannten NMR-Methoden bieten eine Reihe von Möglichkeiten, um Halogenbrücken in Lösung zu detektieren. Jedoch ermöglichen oftmals nicht alle Experimente einen Nachweis von Halogenbrücken, wodurch eine Kombination von verschiedenen Messtechniken sinnvoll ist.^[90] Je nach Wechselwirkungsstärke kann es sein, dass erhaltene Interaktionen im Festkörper vorliegen, aber in Lösung nicht beschrieben werden können. Zudem ist es möglich, dass andere Wechselwirkungen, beispielsweise mit dem Lösungsmittel oder Wasser, in Konkurrenz mit der Halogenbrücke treten. Somit sind im Bereich der NMR-Spektroskopie ebenfalls weitere Untersuchungen notwendig, um ein Erfahrungswissen dafür zu erlangen, welche Experimente die besten Aussagen liefern.

Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) und Infrarot- (IR) und Raman-Spektroskopie

Ein Großteil der Halogenbrücken-Systeme wurde vor allem im Festkörper untersucht und zudem einige NMR-Experimente durchgeführt. Neben diesen beiden hauptsächlich eingesetzten Charakterisierungsmethoden finden sich unter anderem vereinzelt weitere analytische Herangehensweisen, die für die Beschreibung von Halogenbrücken eingesetzt wurden. Mittels der isothermen Titrationskalorimetrie (ITC) können genau wie aus den zuvor beschriebenen NMR-Titrations Wechselwirkungsenergien bestimmt werden. Das Messprinzip beruht hierbei auf der Messung von Temperatur- bzw. Spannungsänderungen. Wird zu einer Komponente A eine

weitere Komponente B hinzugegeben, so wird entweder Wärme frei (exotherme Reaktion) oder die betrachtete Messzelle kühlt ab (endotherme Reaktion). Wird dies in Bezug zu einer Referenzzelle gesetzt, können Unterschiede beobachtet und Energiewerte berechnet werden. HUBER *et al.* zeigten, dass mit dieser Methode gute Ergebnisse für die Komplexierung von Halogeniden mittels bidentater, kationischer Halogenbrücken-Donoren erhalten werden können.^[91]

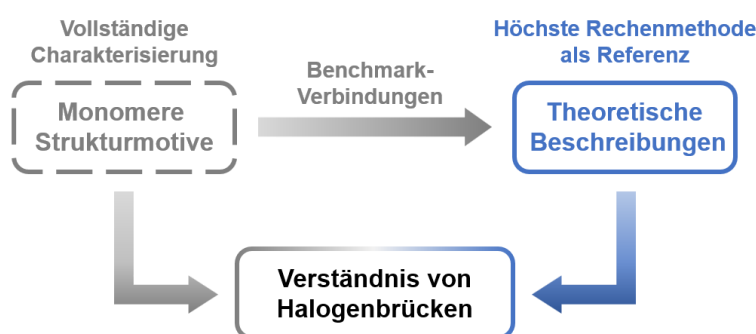
Schwingungsspektroskopische Methoden, wie beispielsweise Raman- und Infrarot-Spektroskopie (IR), werden zum Teil ebenfalls für die Analyse von Halogenbrücken eingesetzt. Bei beiden Methoden wird die zu untersuchende Probe mit Licht bestrahlt und so Molekülschwingungen angeregt. Für die IR-Spektroskopie gilt, dass die Moleküle bei diesen Schwingungen ein veränderndes Dipolmoment aufweisen müssen, wohingegen sich bei der Raman-Spektroskopie die Polarisierbarkeit ändern muss. Da sich beide spektroskopischen Methoden komplementär verhalten, können in der Theorie alle Verbindungen mit diesen beiden Techniken charakterisiert werden. Die Arbeitsgruppe um ENGLERT *et al.* verwendete beispielsweise ergänzend zu ihren durchgeführten Elektronendichtebestimmungen Raman-spektroskopische Untersuchungen, um die Auswirkungen der Halogenbrücke auf die C–I-Bindungssituation zu analysieren. Dabei erfolgte aufgrund der starken Halogenbrücke eine Verlängerung dieser kovalenten Bindung, was im Raman-Spektrum in einer Frequenzverschiebung der entsprechenden Bande resultierte.^[81] RESNATI *et al.* zeigten darüber hinaus für Infrarot-Messungen, dass durch die Ausbildung einer Halogenbrücke eine Aufspaltung der Signale sowie eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung) erhalten wird.^[92]

Alles in allem stehen somit viele verschiedene analytische Methoden zur Charakterisierung von Halogenbrücken im Festkörper und in Lösung zur Auswahl. Jedoch hängt der Erfolg der jeweiligen Untersuchung von der Stärke und der Sensitivität – gegenüber äußeren Einflüssen und anderen Wechselwirkungen – des XB-Addukts ab. Daher gilt hier ebenfalls, dass weitere, möglichst einfache Systeme mit einer hohen Anzahl an analytischen Methoden untersucht werden müssen, um Verhaltensweisen näher beschreiben und grundlegende Prinzipien aufstellen zu können.

3 Zielsetzung

Seit den letzten Jahrzehnten finden Halogenbrücken immer weiter Einzug in viele Bereiche der chemischen Anwendungen. Dabei konnten bereits hoch komplexe Struktur motive auf der Basis dieser Wechselwirkung synthetisiert werden, wobei meist sp^2 -hybridisierte Iod-haltige Verbindungen an den Interaktionen in der Literatur beteiligt sind. Mögliche Substitutionsreaktionen der eingesetzten Verbindungen werden somit zwar ausgeschlossen, jedoch ebenfalls ein großer Pool an potentiellen XB-Donoren ausgegrenzt. Darüber hinaus fehlt es an einfachen

Notwendige Untersuchungen



Schema 3.1: Herangehensweise zur Beschreibung von grundlegenden Prinzipien bei Halogenbrücken-Systemen.

en, molekularen Systemen, die vollständig im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase charakterisiert wurden. Diese Verbindungen liefern gute Einblicke in die Natur der Halogenbrücken und können dazu dienen, grundlegende Prinzipien besser zu beschreiben. Zudem bieten

Festkörperstrukturen, welche eine geringe Anzahl an Atomen und kein polymeres Strukturmotiv aufweisen, eine gute Basis für quantenchemische Berechnungen. Diese kleinen Halogenbrücken-basierten Systeme können als Benchmark-Verbindungen eingesetzt und theoretische Betrachtungen auf sehr hohem Niveau durchgeführt werden.

Daher sollen die Untersuchungen innerhalb der vorliegenden Arbeit dahin ausgerichtet sein, diese Lücken zu füllen und versucht werden, ein tiefgehendes Verständnis über verschiedenste Halogenbrücken-Systeme zu erlangen. Dabei soll zunächst die **Synthese und Charakterisierung von Iod-haltigen Molekülstrukturen** im Kristall im Vordergrund stehen, wobei verschieden hybridisierte XB-Donoren und XB-Akzeptoren zum Einsatz kommen sollen. Eine **hohe Datenqualität** ist dabei unerlässlich, um genaue geometrische Aussagen treffen zu können und die

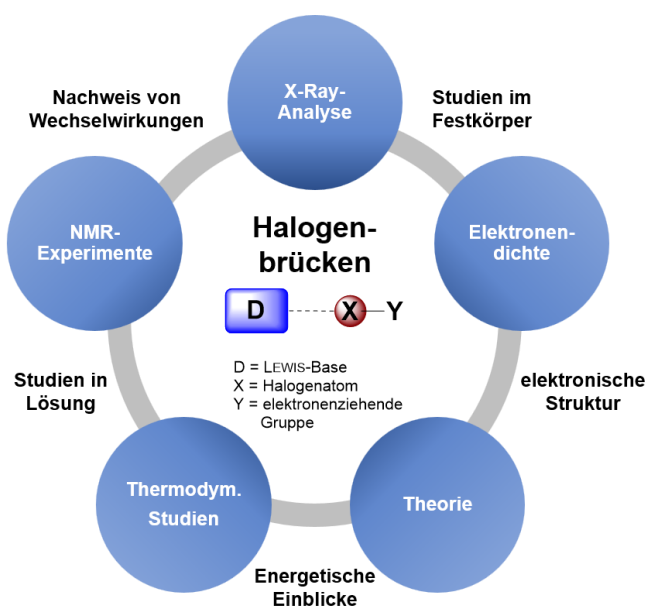
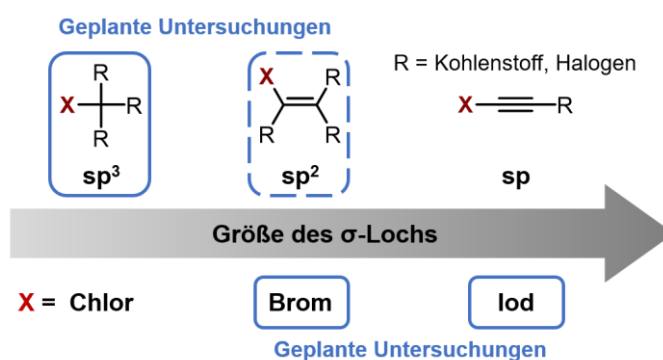


Abbildung 3.1: Geplante Untersuchungen zur Beschreibung von Halogenbrücken.

Grundlage für nachfolgende **Elektronendichtebestimmungen** zu bilden. Für diese Untersuchungen soll eine **Kooperation** mit dem **Arbeitskreis ENGLERT** an der RWTH Aachen eingegangen werden, da dort ein hohes Maß an Expertise auf dem Gebiet der ED-Studien vorhanden ist. Als Grundlage der Kooperation sollen sowohl **Pentafluoriodbenzol (35)** als auch **1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)** als XB-Donoren zum Einsatz kommen, da erste Analysen in dieser Richtung bereits im Arbeitskreis ENGLERT durchgeführt wurden. Mit Hilfe dieser Elektronendichtestudien soll sowohl die **elektronische Situation** der ausgebildeten Halogenbrücken als auch die der kovalenten Bindungen näher betrachtet werden. Da solche Untersuchungen einen hohen Zeitaufwand einnehmen, soll zudem nach einer **Methode zur schnellen Einschätzung der experimentellen Strukturdaten** gesucht werden, um direkt erste Eigenschaften der betrachteten Systeme zu offenbaren. Darüber hinaus sollen auf Basis der experimentellen Daten erste **quantenchemische Berechnungen** angefertigt werden, um eine geeignete Methode zur Beschreibung von Halogenbrücken zu evaluieren. Dabei sollen neben klassischen DFT-Berechnungen Untersuchungen auf einem sehr hohen Niveau durchgeführt werden. Diese können anschließend erste Einschätzungen bezüglich des thermodynamischen Gleichgewichtes der Halogenbrücken-Systeme liefern. Neben den Untersuchungen im Festkörper und in der Gasphase soll eine Überprüfung stattfinden, ob die **Halogenbrücken-Systeme in Lösung** detektierbar sind und welche Methoden (**NMR, IR, Raman**) sich hierfür am besten eignen. Es soll versucht werden, **thermodynamische Größen** zu bestimmen, um tiefere Einblicke in das Verhalten in Lösung zu erlangen. Hierfür soll mit der **Arbeitsgruppe MERTEN die Kooperation ausgebaut** werden, welche sich intensiv mit spektroskopischen Studien in Lösung auseinandersetzt.

Entgegen den in der Literatur zu findenden Verbindungen soll zusätzlich eine **Charakterisierung von Brom-haltigen Halogenbrücken-Systemen im Festkörper** erfolgen. Dabei sollen vor allem **sp³-hybridisierte XB-Donoren und XB-Akzeptoren** im Vordergrund der Untersuchungen stehen. Das Hauptaugenmerk soll hier auf den ausgebildeten

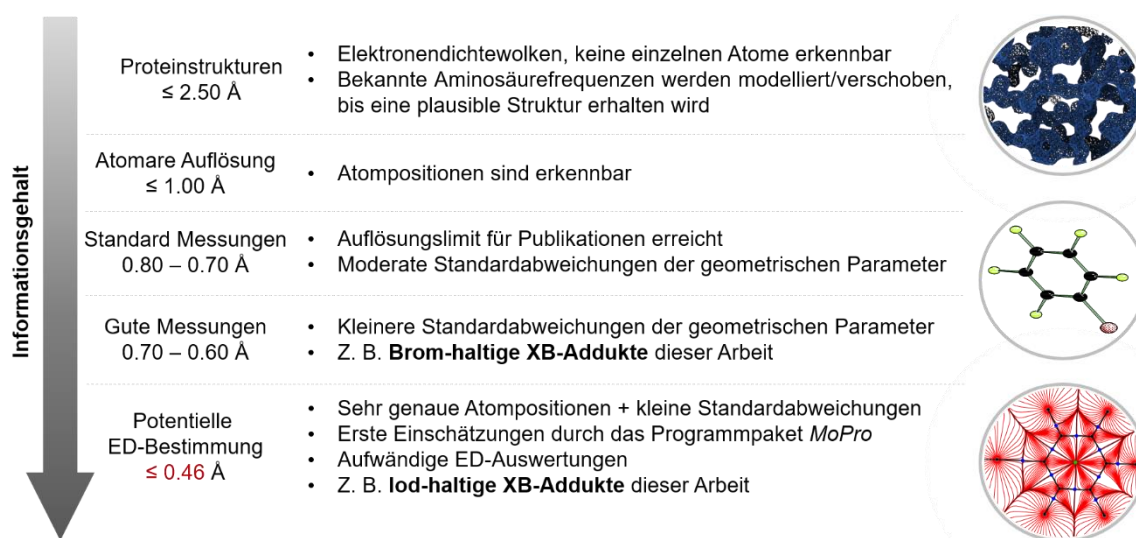


Schema 3.2: Auswahl der Halogenbrücken-Donoren für die geplanten Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit.

Strukturmotiven liegen und versucht werden, allgemeine Aussagen hieraus ableiten zu können. Neben **Stickstoff-basierten** Wechselwirkungen sollen **weitere Donorzentren (Sauerstoff, Schwefel, π -Systeme)** in die Überlegungen mit einbezogen und eine Vielzahl dieser Festkörperstrukturen näher betrachtet werden. Abschließend sollen unter Hinzunahme der experimentellen Daten **unterschiedliche theoretische Beschreibungen** erfolgen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Fülle von Halogenbrücken-Systemen röntgenkristallographisch im Festkörper untersucht. Dabei können je nach Qualität der Kristalle und den daraus resultierenden experimentellen Daten verschiedene Aussagen über die Halogenbrücken-Addukte getroffen werden. In Schema 4.1 sind fünf Auflösungsbereiche von Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeführt und Details über den Informationsgehalt der einzelnen Abschnitte angegeben. Eine bessere Datenqualität und ein damit einhergehender Anstieg des Informationsgehaltes wird dabei durch einen kleineren Wert bei der Auflösung in Ångström [Å] ersichtlich.



Schema 4.1: Fünf Bereiche der Auflösung von Einkristallröntgenstrukturanalysen und die Einordnung der erhaltenen Halogenbrücken-Addukte dieser Arbeit.

Ab der atomaren Auflösung ($\leq 1.00 \text{ \AA}$) sind erste Aussagen über die Lage der Atome zu bestimmen, wobei mit steigender Datenqualität immer genauere geometrische Parameter erhalten werden können. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und Atomabstände werden kleiner und somit die Diskussion von Bindungsveränderungen möglich. Die in dieser Arbeit aufgezeigten Brom-basierten Halogenbrücken-Addukte konnten überwiegend in einem guten Auflösungsbereich beschrieben werden, wobei durch die Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung keine Festkörperdaten für eine potentielle Elektronendichtebestimmung erhalten werden konnten. Dies ist auf eine erhöhte Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Bromatomen zurückzuführen, welche bei der Strukturverfeinerung in Absorptionsproblemen resultiert. Deshalb lag bei diesen XB-Systemen der Fokus vor allem auf der Synthese von neuartigen Wechselwirkungen und ungewöhnlichen Strukturmotiven. Dabei wurden neben dem Einsatz von Stickstoffatomen als Elektronenpaardonoren ebenfalls andere Interaktionspartner, wie Sauerstoff, Schwefel oder π -Systeme, auf ihre Eignung für Halogenbrücken näher betrachtet.

Darüber hinaus wurden XB-Addukte mit Iod-haltigen Verbindungen synthetisiert, die aufgrund ihrer meist hohen Datenqualitäten für eine ED-Bestimmung in Frage kommen. Diese Untersuchungen werden in Kooperation mit Herrn Prof. ULLRICH ENGLERT, Frau Dr. RUIMIN WANG und Frau FRANZISKA BUSSE von der RWTH Aachen unternommen, wobei der Arbeitsgruppe ENGLERT die experimentellen Daten aus dieser Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Aus diesen Analysen können Informationen über die vorliegenden Wechselwirkungen erhalten und Veränderungen in der Bindungssituation beschrieben werden. Da diese Auswertungen somit einen tiefen Einblick in die Grundlagen der Halogenbrücken liefern, werden die Iod-basierten XB-Systeme und die erhaltenen Ergebnisse zuerst vorgestellt. Zunächst wird eine allgemeine Vorgehensweise für die Auswertung von hochaufgelösten experimentellen Festkörperdaten aufgezeigt und anschließend drei XB-Addukte dieser Arbeit nach diesem Beispiel analysiert. Da noch eine Vielzahl weiterer Festkörperstrukturen mit hoher Qualität erhalten werden konnten, wurden zudem automatische Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt, um erste Einschätzungen über die Güte der experimentellen Daten zu erhalten. Diese Auswertungen werden für unterschiedlich hybridisierte XB-Donoren und XB-Akzeptoren im Anschluss an die Elektronendichtebestimmung vorgestellt. Die kristallographischen Daten der Iod-haltigen Verbindungen dieser Arbeit werden im Fließtext in gekürzter Form tabellarisch angegeben und können in einer ausführlicheren Übersicht im Anhang wiedergefunden werden. Neben den experimentellen Ergebnissen im Festkörper werden zudem verschiedene Untersuchungen in Lösung und quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei werden Ergebnisse aus der Kooperation mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. CHRISTIAN MERTEN und hier vor allem mit Frau NORA KREIENBORG aufgeführt, welche spezielle spektroskopische Untersuchungen der XB-Addukte in flüssigem Xenon durchgeführt und zusätzliche Raman-Spektren von Verbindungen dieser Arbeit aufgenommen haben. Am Schluss dieses Kapitels werden die Brom-haltigen Festkörperstrukturen nach ihrer Wechselwirkungsart sortiert und ebenfalls quantenchemische Berechnungen ausgewertet. Die detaillierten kristallographischen Daten der Bromverbindungen sind dabei ausschließlich im Anhang zu finden und nur einige der kristallographischen Daten unter den jeweiligen Abbildungen angegeben. Alle erhaltenen Festkörperstrukturen wurden unter Verwendung einer externen Kühlung (X-Temp2)^[93] für die Röntgenbeugungsexperimente vorbereitet. Diese Technik wird dabei vor allem in der Metallorganik eingesetzt, um eine Handhabung empfindlicher Kristalle unter Schutzgasatmosphäre bei tiefen Temperaturen zu gewährleisten. Zudem ist es durch die externe Kühlung möglich, ebenfalls flüchtige Moleküle röntgenkristallographisch zu analysieren. Unter diesen notwendigen Bedingungen stellte die Präparation – vor allem für qualitativ hochwertige Datensätze – eine erhöhte Schwierigkeit dar.

4.1 Experimentelle Elektronendichtestudien in Kooperation mit der Arbeitsgruppe ENGLERT von der RWTH Aachen

Auf der Grundlage von qualitativ hochwertigen Röntgenstrukturanalysen dieser Arbeit konnten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe ENGLERT von der RWTH Aachen Elektronendichtestudien von drei Iod-haltigen Halogenbrücken-Systemen durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser Untersuchungen können bedeutsame Informationen über die Beschaffenheit der chemischen Bindungen und die vorliegende Wechselwirkung der Halogenbrücken-Systeme erhalten werden, welche für die anhaltende Diskussion über die theoretische Grundlage von Halogenbrücken von Nutzen sein können. Damit die durchgeführten Analysen besser eingeordnet werden können, wird als erstes der Unterschied zwischen der klassischen Einkristallröntgenstrukturanalyse (Auflösung zwischen 0.80 Å und 0.60 Å) und den weiterführenden Elektronendichtebestimmungen (Auflösung ≤ 0.46 Å) aufgezeigt. Dafür wird zunächst die Untersuchungen des bereits veröffentlichten Halogenbrücken-Addukts **49** bestehend aus 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. ULLRICH ENGLERT beispielhaft aufgeführt, da hier die Vorgehensweise bei einer ED-Bestimmung sehr ausführlich beschrieben wurde.^[94]

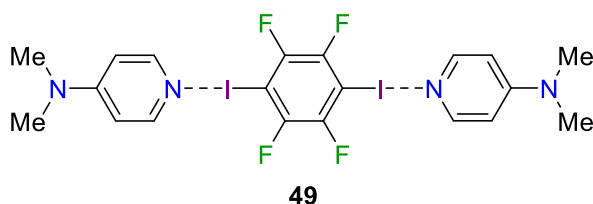


Abbildung 4.1: Das für eine Elektronendichtebestimmung geeignete Halogenbrücken-Addukt **49** der Arbeitsgruppe ENGLERT.^[94]

Das in Abbildung 4.1 gezeigte Halogenbrücken-Addukt **49** weist einen der kürzesten Stickstoff-Iod-Abstände [2.6622(4) Å] auf, die bislang veröffentlicht wurden. Mit Blick auf die in dieser Arbeit erhaltenen XB-Systeme konnte ein ähnlich stark wechselwirkendes XB-Addukt kristallisiert und ebenfalls auf sehr hohem Niveau charakterisiert werden. Ein Vergleich der beiden Strukturen wird im Anschluss an die ausführliche Beschreibung der Elektronendichtestudie der Verbindung **49** angeführt.

Restelektronendichte auf Basis des „Independent Atom Model“ (IAM)

Bei der klassischen Strukturanalyse wird das „Independent Atom Model“ (IAM) als grundlegendes Modell verwendet, wobei jedes Atom unabhängig (independent) von den anderen betrachtet wird. Aus dem Experiment wird eine Verteilung der Elektronendichte ρ über den Raum erhalten, wobei lokale Ansammlungen als Atompositionen interpretiert werden. Diese werden anschließend anhand der experimentellen Daten verfeinert, indem in der Regel eine

anisotrope (Ellipsoid-förmige) Auslenkung der Atompositionen angenommen wird.^[95] Eine Beurteilung des Bereichs zwischen zwei Atomen – die Beschreibung chemischer Bindungen oder ausgebildeter Wechselwirkungen – ist dabei nicht möglich. Bei hochwertigen Strukturdaten können diesbezüglich lediglich erste Informationen näherungsweise aus der Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ abgeleitet werden. Die beschriebene Elektronendichte ρ eines Atoms beruht ausschließlich auf einer isotropen (kugelförmigen) Verteilung um das Atom, welche nur durch den Abstand zum Atomkern beeinflusst wird (IAM). Durch die Beschreibung unabhängiger und somit isolierter Atome wird nicht die gesamte experimentell erhaltene Elektronendichte ρ durch das Modell erfasst, sodass eine Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ verbleibt:

$$\Delta\rho_{\text{Rest}} = \rho_{\text{beobachtet}} - \rho_{\text{berechnet}} \quad (1)$$

Bei extrem guten Datensätzen, welche für eine Elektronendichtestudie notwendig sind, können durch die berechnete Restelektronendichte $\Delta\rho$ (Gleichung 1) jedoch erste Anzeichen darüber erhalten werden, ob Bindungseffekte auf die Valenzelektronen ausgeübt werden. Die Restelektronendichte $\Delta\rho$ ist sowohl für den XB-Donor **34** als auch den XB-Akzeptor **48** in Abbildung 4.2 veranschaulicht. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der guten Datenqualität bereits erste Anzeichen von Bindungselektronen zu erkennen sind, hier aber ebenfalls viel Elektronendichte ρ vorhanden ist, welche chemisch nicht sinnvoll erklärt werden kann. Die grünen Konturlinien deuten dabei auf positive und die roten Konturlinien auf negative Bereiche der Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ hin.

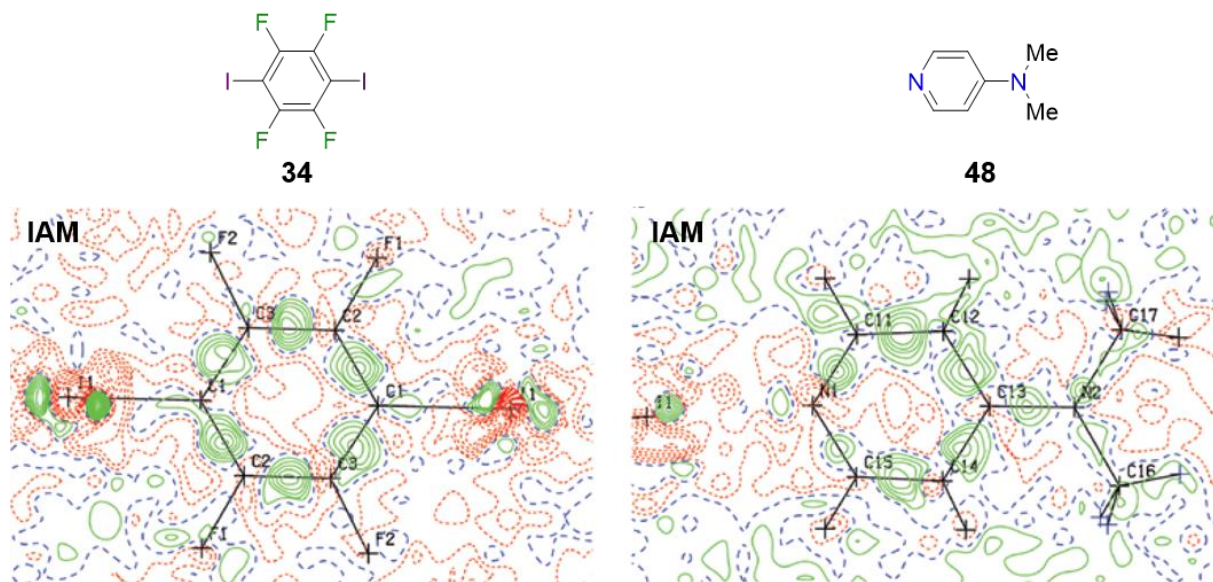


Abbildung 4.2: Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ des IAMs für das XB-Addukt **49** bestehend aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**). Das Intervall der Konturen ist $0.10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die grünen Linien sind positiv, die roten Linien negativ und die blauen Linien stellen die Nullkonturen dar.^[94]

Bestimmung der Deformationsdichte

Um nun genauere Aussagen über die elektronische Struktur einer Verbindung und der damit einhergehenden Elektronendichte ρ unternehmen zu können, werden multipolare Funktionen hinzugezogen und ein sogenanntes „*Multipole Model*“ (MM) erhalten. Die zuvor gezeigte Gleichung 1 wird dafür wie folgt modifiziert.^[96]

$$\rho_{\text{Pseudoatom}}(r) = \rho_{\text{Kern}}(r) + P_{\text{v}} \kappa^3 \rho_{\text{Valenzelektronen}}(\kappa r) + \rho_{\text{Deformation}}(\kappa' r) \quad (2)$$

Dabei steht P für die Elektronenpopulation und κ für einen Parameter, welcher für eine Kontraktion beziehungsweise Expansion der Valenzschale verantwortlich ist.^[97] Die beiden vorderen Terme werden dabei sphärisch bestimmt, wohingegen der hintere Deformationsterm asphärisch behandelt wird. Die Deformationsdichte wird nun als $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ definiert, wobei die zuvor beschriebene Restelextronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ mit verfeinert wird. Hierdurch wird ein detaillierteres Bild erhalten, in welchem Bindungseffekte deutlich werden (Abbildung 4.3). Die blauen Konturlinien sind hier positiv und die roten Linien negativ. Die Begriffe positiv und negativ beziehen sich dabei auf die Differenz zum „*Independent Atom Model*“, woraus folgt, dass blaue Linien in der Deformationsdichte $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ für eine erhöhte Elektronendichte ρ im Vergleich zum IAM an diesem Punkt stehen. Folglich kann dieser Bereich als „negativ“ angesehen werden kann. Für die roten Linien in der Deformationsdichte $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ werden somit „positive“ Bereiche beschrieben.

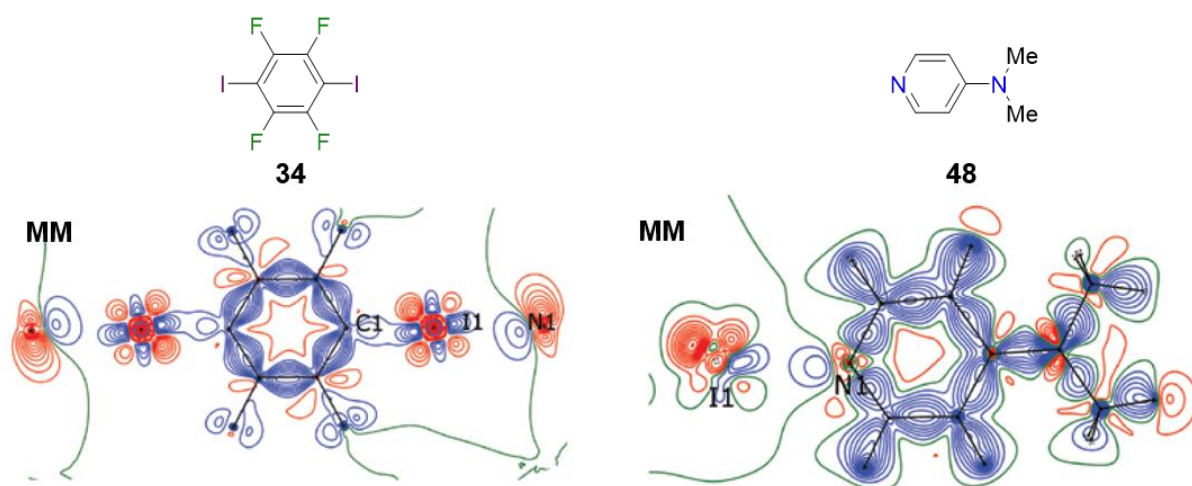


Abbildung 4.3: Deformationsdichte $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ für das XB-Addukt **49** bestehend aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**). Das Intervall der Konturen ist $0.10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die blauen Linien sind positiv, die roten Linien negativ und die grünen Linien stellen die Nullkonturen dar.^[94]

Verglichen mit der Restelextronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ auf Basis des IAMs ist das Untergrundrauschen bei der Deformationsdichte $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ sowohl für den XB-Akzeptor als auch den XB-Donor deutlich verringert und es wird eine akkuratere Beschreibung der Bindungen erhalten. Zu erkennen ist, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms (blaue Linien) auf ebenfalls in blau gefärbte Linien und damit einen negativen Bereich zeigt. Dies widerspricht der klassischen Ansicht einer anisotropen Ladungsdichteverteilung am Iodatome und dem damit einhergehenden σ -Loch. Die Autoren bezeichnen diese Form der Wechselwirkung daher nicht als rein elektrostatische Interaktion, sondern als eine „Koordinationsbindung“ sowohl vom Stickstoff- zum Iodatome als auch vom Kohlenstoff- zum Iodatome. Die „klassische“ σ -Loch Wechselwirkung ist jedoch bei einer der in dieser Arbeit charakterisierten Festkörperstrukturen zu erkennen und wird zu einem späteren Zeitpunkt veranschaulicht.

Elektrostatisches Potential des XB-Addukts 49

Aufbauend auf dem guten Modell für die Elektronendichte ρ kann nun das elektrostatische Potential (ESP) veranschaulicht werden. Dabei wird das ESP auf die Isofläche der Elektronendichte ρ projiziert. Durch diese Herangehensweise wird die Ladungsdichteverteilung in dem gesamten 2:1-Aggregat **49** verdeutlicht. Bei dieser Betrachtung fällt ebenfalls auf, dass sowohl die Elektronendichte am Stickstoffatom in Richtung des Iodatoms zeigt, als auch das Iodatome eine Polarisation hin zum Stickstoffatom aufweist. Diese Erkenntnis unterstützt die These, dass in diesem XB-System **49** eher eine Koordinationsbindung vorliegt.

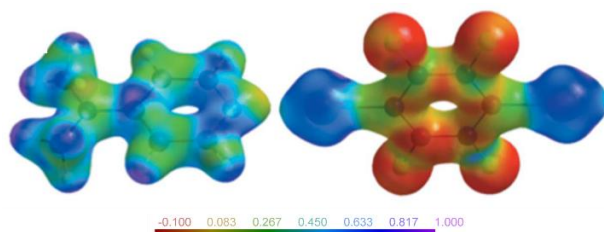


Abbildung 4.4: Das elektrostatische Potential projiziert auf die Isofläche der Elektronendichte ρ des XB-Addukts **49** bestehend aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**). ($\rho = 0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$).^[81]

Topologische Analyse auf Grundlage der „Quantum Theory of Atoms in Molecules“ (QTAIM)

Ausgehend von dem guten Strukturmodell der Multipolverfeinerung können nun unter Hinzunahme von quantenchemischen Methoden exakte topologische Analysen der experimentellen Elektronendichte ρ durchgeführt werden. Unter Verwendung von BADER's „Quantum Theory of Atoms in Molecules“ (QTAIM) können unter anderem sogenannte bindungskritische (*bond-critical point*, BCP) und ringkritische (*ring-critical point*, RCP) Punkte bestimmt werden.^[98] Von

einem bindungskritischen Punkt wird gesprochen, wenn ein lokales Minimum der Elektronendichte ρ entlang des Bindungspfades vorliegt und in den senkrecht dazu stehenden Richtungen ein Maximum an Elektronendichte ρ zu verzeichnen ist. Unter Verwendung der QTAIM von BADER konnten ebenfalls die Bindungspfade zwischen zwei benachbarten Atomen bestimmt werden.^[98] Dabei deuten nahezu geradlinige Bindungspfade bei einer Interaktion und eine hohe Elektronendichte ρ im bindungskritischen Punkt auf eine starke Wechselwirkung hin. Veranschaulicht wird diese Analyse durch das Gradientenvektorfeld der Elektronendichte ρ in Abbildung 4.5.

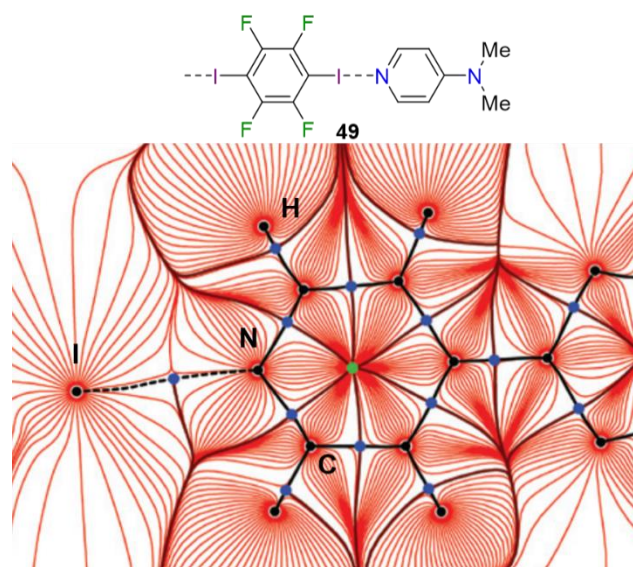


Abbildung 4.5: Ausschnitt des Gradientenvektorfeldes der Elektronendichte ρ des XB-Addukts **49** bestehend aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**). Die Bindungspfade sind als schwarze Linien, die BCPs als dunkelblaue Punkte und die RCPs als grüne Punkte dargestellt.^[94]

Um die Aussagen des Gradientenvektorfeldes aus Abbildung 4.5 besser verstehen zu können, werden zunächst einige grundlegende Eigenschaften dieser Betrachtungsweise erläutert. Die Elektronendichte ρ nimmt in Richtung eines Atomkerns (Attraktor) zu, weshalb an dieser Stelle die Anzahl von roten Konturlinien steigt und der Abstand dieser untereinander abnimmt. Die Kernpositionen bilden somit die Maxima der Elektronendichte ρ innerhalb einer Verbindung. Gradientenvektoren (rote Konturlinien), welche zwei Atomkerne miteinander verbinden, werden als Bindungspfade beschrieben und die Schnittstellen dieser Bindungspfade mit den Grenzflächen der Attraktoren werden als bindungskritische Punkte bezeichnet. Es ist möglich, die Elektronendichte im BCP und die Lage auf dem Bindungspfad zu bestimmen und dadurch Informationen über vorliegende Bindungstypen oder Wechselwirkungen zu erhalten. Generell gilt, dass die bindungskritischen Punkte in Richtung des elektropositiveren Partners verschoben sind, wobei für gleiche Atomsorten diese Punkte in der Mitte der Bindung wiederzufinden

sind. Die Darstellung der Gradientenvektorfelder bietet dabei eine gute Möglichkeit, die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Betrachtungen zu kombinieren. Die erhaltenen Parameter aus der BADER-Analyse sind in der nachstehenden Tabelle 4.1 gezeigt. Die Elektronendichte ρ am bindungskritischen Punkt ist mit $\rho = 0.359(5) \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ sehr groß, wie die folgenden drei Auswertungen der in dieser Arbeit erhaltenen Festkörperstrukturen zeigen werden und spricht damit für eine sehr starke Interaktion.

Tabelle 4.1: Auswertung der topologischen Analyse des bindungskritischen Punktes (3,-1) zwischen dem Stickstoff- und Iodatome des XB-Addukts **49** bestehend aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**).^[94]

Bindung	Abstand [Å]	R_{12} [Å]	d_1 [Å]	ρ [e·Å ⁻³]	∇^2 [e·Å ⁻⁵]	G [a.u.]	G/ρ [a.u.]	V [a.u.]	E [a.u.]
N1...I1	2.6622(4)	2.6625	1.2351	0.359(5)	1.95(2)	0.0351	0.66	-0.0499	-0.0148

R_{12} = Bindungspfad, d_1 = Abstand Stickstoffatom zum BCP, ρ = Elektronendichte, ∇^2 = LAPLACE-Operator, G = kinetische Energie, V = potentielle Energiedichte, E = gesamte Energiedichte.

LAPLACE-Operator der Elektronendichte

Neben der Elektronendichte am BCP $\rho(r_{\text{BCP}})$ ist zudem die zweite Ableitung dieser Funktion $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ für eine Bindungsanalyse aufschlussreich. Diese zweite Ableitung wird als LAPLACE-Operator ∇^2 bezeichnet und gibt Aufschluss über den Charakter einer Wechselwirkung und ermöglicht die Visualisierung von Ladungsakkumulation oder -verarmung. Der LAPLACE-Operator ∇^2 ist dabei ein sensitives Werkzeug, um vollbesetzte Schalen oder den gemeinsamen Charakter einer Wechselwirkung zu visualisieren. Bereiche mit einer hohen Elektronendichte ρ sind in Rot gekennzeichnet. Andersherum zeigen in Blau dargestellte Linien Orte mit verminderter Ladungsdichte an. Da diese Betrachtung feiner strukturiert ist als die Elektronendichte, können die Bereiche zwischen zwei Atomkernen besser beschrieben werden. In Abbildung 4.6 ist der LAPLACE-Operator ∇^2 des Halogenbrücken-Addukts **49** dargestellt. Die elektronischen Eigenschaften (Form und Ausrichtung) der Bindungen für das Iodatome mit den beiden benachbarten Atomen Kohlenstoff und Stickstoff lässt wieder darauf schließen, dass keine „klassische“ σ -Loch Wechselwirkung vorliegt, sondern eher eine Koordinationsbindung ausgebildet wird.

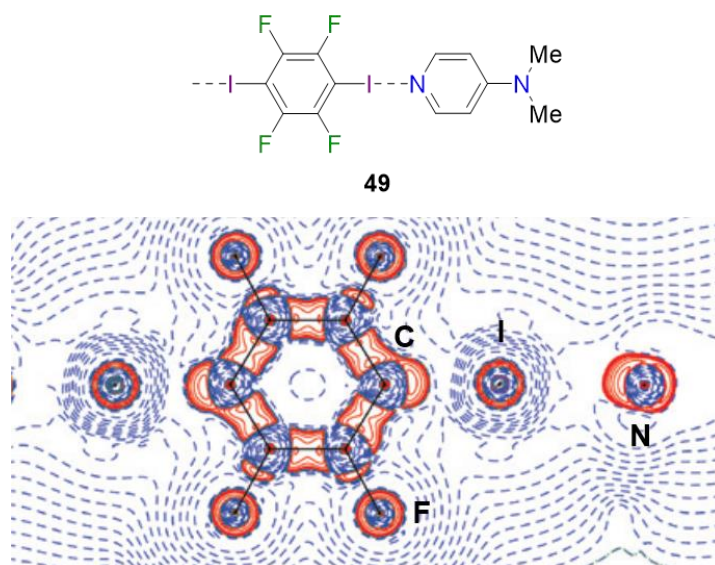


Abbildung 4.6: Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ des XB-Addukts **49** bestehend aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**). Positive Werte sind in Blau, negative Werte in Rot und die Konturen bei $\pm 2^n \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ ($0 \leq n \leq 20$) dargestellt.^[94]

Auswertung der Festkörperstrukturen aus dieser Arbeit unter Hinzunahme der Elektronendichtebestimmung der Arbeitsgruppe ENGLERT

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für Elektronendichtebestimmungen von Halogenbrücken-Addukten mit Iodatomen zu finden, da diese Systeme eine besondere Herausforderung darstellen. Dies liegt an der großen Diskrepanz zwischen der Valenz- und Gesamtelektronenzahl von schweren Atomen (hier Iod). Wie zuvor ausführlich gezeigt, besitzt die Arbeitsgruppe ENGLERT auf diesem Gebiet bereits eine große Expertise und konnte neben dem vorgestellten XB-Addukt **49** bereits weitere Elektronendichtestudien von Halogenbrücken-Systemen publizieren.^[81,94,99] Zudem gelang es YAGUPOLKII *et al.* beispielsweise ebenfalls eine Elektronendichte von einem Iod-haltigen System zu beschreiben.^[100] Angelehnt an diese Veröffentlichungen konnten bereits drei Halogenbrücken-Systeme dieser Arbeit vollständig durch Frau Dr. RUMIN WANG und Frau FRANZISKA BUSSE aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. ULLRICH ENGLERT basierend auf einer Multipolverfeinerung ausgewertet werden. Dabei wurde die Auflösung für alle Festkörperstrukturen ab einem Wert von $\sin\theta_{\max}/\lambda = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ abgeschnitten, damit die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Zunächst wird jedoch eine Strukturbeschreibung und Auswertung basierend auf dem IAM erfolgen, wobei die drei zu analysierenden XB-Addukte **50**, **51** und **52** nachstehend veranschaulicht sind.

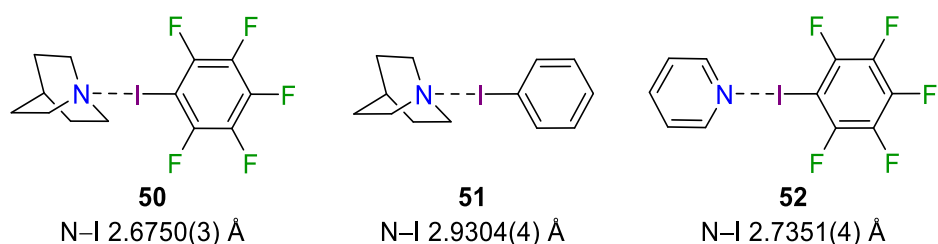


Abbildung 4.7: Die ausgewählten Halogenbrücken-Addukte **50**, **51** und **52** für die Durchführung einer vollständigen Elektronendichtebestimmung durch Frau Dr. RUI MIN WANG und Frau FRANZISKA BUSSE.

Die stärkste Stickstoff-Iod-Wechselwirkung zwischen einem sp^3 -hybridisierten XB-Akzeptor und einem sp^2 -hybridisierten XB-Donor wurde für das XB-Addukt **50** aus Chinuclidin (**53**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) erhalten. Diese Verbindung **50** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül der beiden Wechselwirkungspartner.

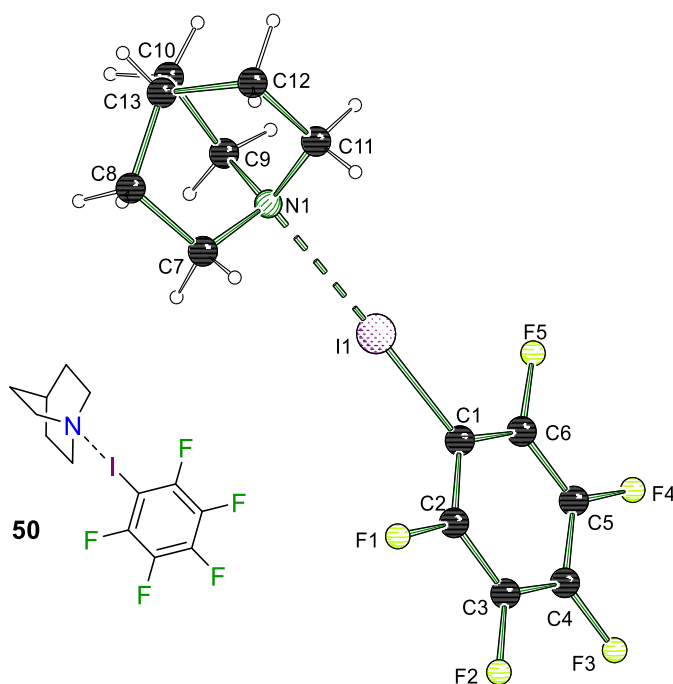


Abbildung 4.8: Molekülstruktur von [Chinuclidin-Pentafluoriodbenzol] (**50**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.6781(2), C1–I1 2.1295(3), C1–I1–N1 177.31(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 28%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.12 auf Seite 340.

Bei der schwächsten molekularen Verbindung konnte zwischen dem nicht fluorierten Iodbenzol (**54**) und dem zuvor bereits verwendeten Chinuclidin (**53**) eine Halogenbrücke experimentell nachgewiesen werden. Die Verbindung **51** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält wieder je ein Molekül des XB-Donors und XB-Akzeptors.

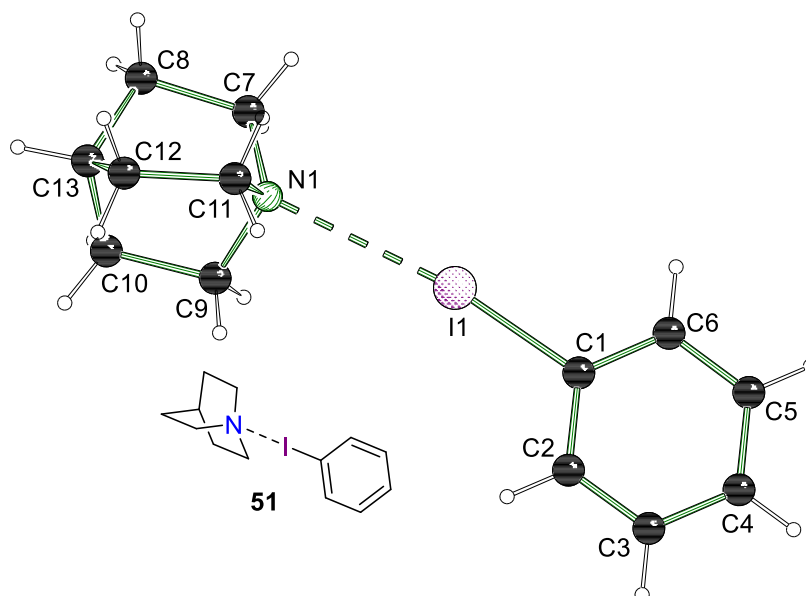


Abbildung 4.9: Molekülstruktur von [Chinuclidin-iodbenzol] (**51**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.9301(4), C1–I1 2.1091(4), C1–I1–N1 171.54(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 21%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.12 auf Seite 340.

Eine gekürzte Übersicht der kristallographischen Eckdaten ist in Tabelle 4.2 aufgezeigt. Besonders hervorzuheben sind die sehr gute Auflösung, die kleinen Gütefaktoren (R-Werte) und die hohe Anzahl an gemessenen Reflexen für beide Halogenbrücken-Systeme. Im Vergleich mit den röntgenkristallographischen Untersuchungen der Edukte Chinuclidin (**53**)^[101] und Iodbenzol (**54**)^[102] fällt auf, dass in den beiden XB-Addukten **50** und **51** keine Fehlordnung der Komponenten vorliegt, wodurch experimentelle Datensätze mit einer höheren Qualität aufgenommen werden konnten.

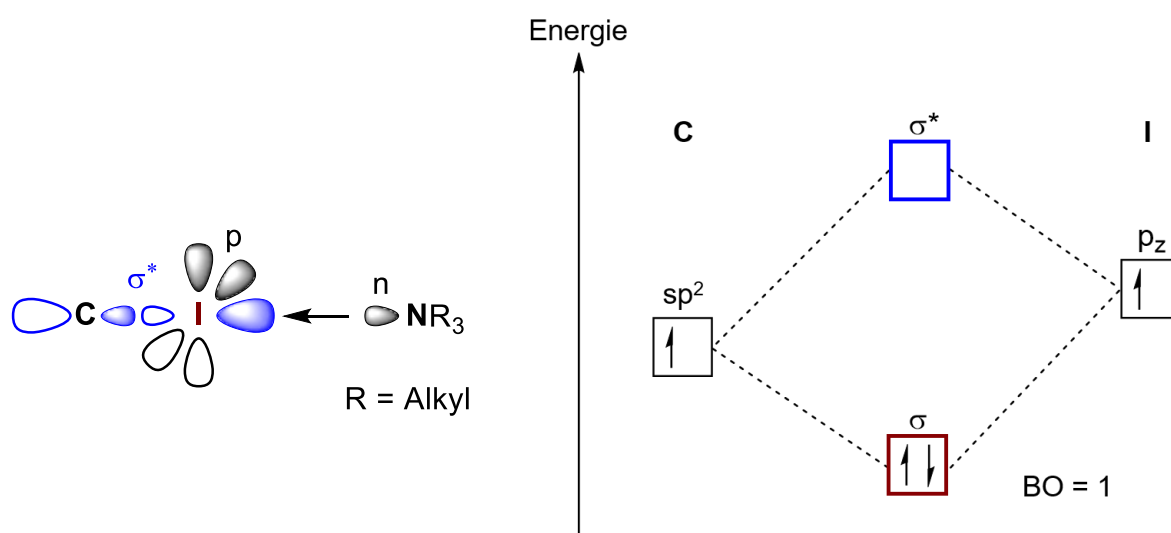
Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **50** und **51**.

	50	51
empirische Formel	C ₁₃ H ₁₃ F ₅ IN	C ₁₃ H ₁₈ IN
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Maximale Auflösung [Å]	0.37	0.40
gemessene Reflexe	677540	958122
unabhängige Reflexe	28623	21199
R _{int}	0.0352	0.0468
Daten/Parameter	28623/181	21199/137
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0160, wR ₂ = 0.0358 R ₁ = 0.0226, wR ₂ = 0.0463		

Werden beide Verbindungen zunächst rein strukturell miteinander verglichen, so fällt auf, dass ein nahezu gleiches Strukturmotiv vorliegt. Bei beiden XB-Systemen wird als Amin Chinuclidin (**53**) verwendet und ein Iod-haltiges Benzolderivat eingesetzt. Zudem liegen beide Verbindungen als sterisch kleine und molekular gebundene Addukte vor, was in der Literatur in dieser Form kaum zu finden ist. Vor allem für schwache Wechselwirkungen wird normalerweise eine Summation von mehreren Interaktionen erwartet, damit eine stabile Festkörperstruktur erhalten wird. Das Chinuclidin-Iodbenzol-Addukt **51** stellt somit eine Besonderheit im Vergleich zu den in der Literatur veröffentlichten Halogenbrücken-Systemen dar, weshalb eine tiefergehende Analyse mittels Elektronendichtebestimmung neuartige Einblicke in die grundlegenden Prinzipien von Halogenbrücken liefern könnte. Wie bereits zuvor erwähnt, weisen beide Festkörperstrukturen keine Fehlordnung im Vergleich zu ihren Edukten auf. Daraus folgt, dass die ausgebildete Halogenbrücke zu einem rigideren System führt und somit positive Einflüsse auf kristallographisch schwierig handhabbare Verbindungen haben kann. Durch die schwache Wechselwirkung zwischen Iodbenzol (**54**) und Chinuclidin (**53**) könnten die erhaltenen, qualitativ hochwertigen Strukturdaten aus dem XB-Addukt **51** verwendet werden, um zuverlässige Werte für die einzelnen Edukte zu erhalten, welche wiederum als Grundlage für anspruchsvolle theoretische Modelle dienen könnten.

Neben den zuvor beschriebenen strukturellen Gemeinsamkeiten unterscheiden sich die Wechselwirkungsstärken der beiden Systeme deutlich. So wird bei **50** eine Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 28% erhalten, wohingegen die Abweichung des XB-Addukts **51** bei knapp 21% liegt. Diese Beobachtung kann auf die unterschiedliche Umgebung der Iodatome zurückgeführt werden. Wie in Abschnitt 2.1.3.1 bereits erläutert, haben

elektronenziehende Substituenten in räumlicher Nähe zum XB-Donoratom einen starken Einfluss auf die Größe des σ -Lochs.^[46] Die Fluor-Substituenten der Verbindung **35** besitzen daher einen großen Effekt auf die ausgebildete Halogenbrücke. Die vorliegenden C–I–N-Bindungswinkel sind in beiden Festkörperstrukturen ebenfalls verschieden. Bei der Kombination von Chinuclidin (**53**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) liegt der Winkel mit 177° nah an dem optimalen Wert (180°) einer vollkommen linearen Wechselwirkung. Diese erhöhte Direktionalität – im Vergleich mit dem anderen XB-Addukt **51** (172°) – belegt ebenfalls die Ausbildung einer stärkeren Interaktion. Wird nun die Kohlenstoff-Iod-Bindungslänge mit den experimentellen Daten der Edukte, welche in Abschnitt 4.2 ausführlich beschrieben werden, ausgehend untersucht, so ist zumindest für die stärkere Wechselwirkung eine signifikante Bindungsverlängerung um circa 6 pm zu erkennen. Aufgrund der hohen Fehlergrenzen bei der durchgeführten Iodbenzol-Messung ist keine diskutierbare Verlängerung der kovalenten Bindung zu erkennen, jedoch zeigt die Tendenz eine vergleichsweise geringer ausfallende Bindungsstreckung. Die Grundlage für eine Verlängerung der C–I-Bindung kann die bereits thematisierte Herabsetzung der Bindungsordnung und die damit einhergehende Bindungsschwächung sein. Wird eine $n \rightarrow \sigma^*$ Charge-Transfer-Wechselwirkung nach MULLIKEN ausgebildet, so würde die vorliegende Bindungsordnung (BO) von eins (BO = 1) durch die (teilweise) Besetzung des σ^* -Orbitals verringert werden.^[49] Ein vereinfachtes MO-Diagramm ist für eine bessere Veranschaulichung in Schema 4.2 gezeigt. Im Falle des XB-Addukts **50** würde das freie Elektronenpaar des Chinuclidins (**53**) mit dem in Blau gekennzeichneten σ^* -Orbital der Kohlenstoff-Iod-Bindung wechselwirken und daraus eine Bindungsordnung kleiner als eins resultieren (BO < 1).



Schema 4.2: Vereinfachtes Molekülorbital-Diagramm (MO-Diagramm) für die vorliegende Bindungssituation in Pentafluoriodbenzol (**35**).

Insgesamt geben die beiden „Extremfälle“ an Stickstoff-Iod-Wechselwirkungen in diesem Abschnitt einen sehr guten Überblick über die Variabilität der Halogenbrücken. Zum einen wird die Abhängigkeit von strukturellen Faktoren gut gegenübergestellt und zum anderen die Flexibilität von XB-Systemen veranschaulicht. Daher ist eine ED-Bestimmung dieser beiden Systeme interessant, um Unterschiede auf einem tiefergehenden Niveau beurteilen zu können.

Die dritte Verbindung, **52**, kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Molekül Pyridin (**55**) und Pentafluoriodbenzol (**35**).

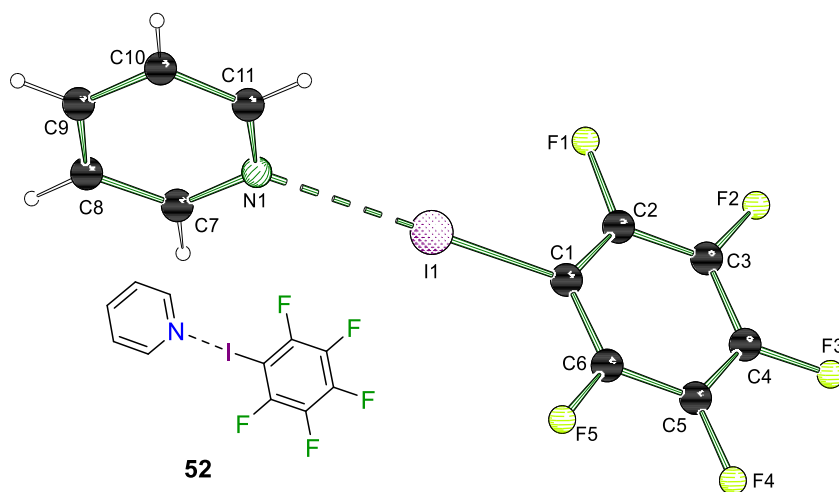


Abbildung 4.10: Molekülstruktur von [Pyridin-Pentafluoriodbenzol] (**52**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7351(4), C1–I1 2.1070(4), C1–I1–N1 179.44(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.17 auf Seite 345.

Die zusammengefassten kristallographischen Daten der veranschaulichten Festkörperstruktur **52** sind in Tabelle 4.3 angegeben. Die hohe Datenqualität lässt sich wieder von den jeweiligen Kenngrößen ableiten.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **52**.

52	
empirische Formel	C ₁₁ H ₅ F ₅ IN
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
maximale Auflösung [Å]	0.42
gemessene Reflexe	571729
unabhängige Reflexe	16324
R _{int}	0.0359
Daten/Parameter	16324/164
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0153, wR ₂ = 0.0375	

In dem vorgestellten Trio von Festkörperstrukturen weist das Halogenbrücken-Addukt **52** ebenfalls ein monomeres Strukturmotiv auf, welches bezogen auf den Stickstoff-Iod-Abstand zwischen den beiden bereits vorgestellten XB-Systemen **50** und **51** liegt. Ein Vergleich mit dem XB-Addukt **50** zeigt eine schwächere Wechselwirkung, obwohl die gleiche Halogenkomponente verwendet wurde. Dadurch wird der Einfluss des verwendetenamins auf die Interaktionsstärke deutlich. Entweder hat die Aromatizität des Pyridins (**55**) oder der sp²-hybridisierte Charakter des Stickstoffatoms eine negative Auswirkung auf die ausgebildete Halogenbrücke. Da aufgrund des negativen induktiven Effekts des Stickstoffatoms die Elektronendichte aus dem aromatischen System eher in Richtung dieses Atoms verschoben wird, sollte die Donorfähigkeit eigentlich gesteigert werden. Natürlich kann diese erhöhte Elektronendichte am Stickstoffatom auch zu einem Verlust der Direktionalität des freien Elektronenpaares führen, was wiederum eine Abschwächung der Interaktion erklären würde. Durch die drei vorgestellten Festkörperstrukturen **50**, **51** und **52** wird trotz eines strukturell sehr ähnlichen Aufbaus ein großer Bereich an verschiedenen Wechselwirkungsstärken abgedeckt, welcher nun mittels Elektronendichtebestimmung näher analysiert wird.

Bestimmung der Deformationsdichte

Die Auswertung der in Abbildung 4.7 gezeigten Halogenbrücken-Addukte **50**, **51** und **52** erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen Herangehensweise der Verbindung **49**, jedoch wurde die Restelextronendichte $\Delta\rho_{\text{Rest}}$ nicht noch einmal veranschaulicht, da die Deformationsdichte $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ eine akkuratere Beschreibung der Bindungen ermöglicht. Zunächst werden die Auswertungen der beiden Chinuclidin-basierten Festkörperstrukturen **50** und **51** zusammen vor-

gestellt und anschließend die Verbindung **52** hinzugezogen. Bei dem Halogenbrücken-Addukt **50** mit der starken Wechselwirkung ist wie in **49** keine Ausbildung eines σ -Lochs zu erkennen. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zeigt ebenfalls auf einen grünen und damit negativen Bereich. Wird der Stickstoff-Iod-Abstand von **50** [2.6781(2) Å] mit der Verbindung **49** aus dem Arbeitskreis ENGLERT [2.6622(4) Å] verglichen^[94], so fällt auf, dass beide Halogenbrücken-Addukte im Festkörper eine ähnlich starke Interaktion ausbilden. Dies könnte ein erstes Indiz dafür sein, dass der Stickstoff-Iod-Abstand die Art der Wechselwirkung beeinflusst. Wird hingegen nun das schwächste, monomere Halogenbrücken-Addukt **51** aus Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) betrachtet, so ist ein positiver, roter Bereich am Iodatome zu erkennen, zu welchem das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ausgerichtet ist. Bei einer klassischen σ -Loch-Wechselwirkung sollten am Iodatome jedoch nur vier Bereiche – zwei Positive entlang der C–I-Bindungsachse und orthogonal dazu zwei Negative – zu finden sein. Dennoch zeigt ein Vergleich der beiden XB-Addukt **50** sowie **51** eindeutig die unterschiedliche Natur der Wechselwirkungen auf. Die beiden blauen Nulllinien (zwischen dem Stickstoff- und Iodatome) in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ des XB-Addukts **50** konnten auf eine kleine, chemisch nicht sinnvolle Restelextronendichte $\Delta\rho_{Rest}$ zurückgeführt werden und stellen somit keinen Fehler bei der Auswertung dar. Identisch zu der Beschreibung von Abbildung 4.3 sind in diesem Fall grüne Linien positiv, was dafür spricht, dass bezogen auf die Restelextronendichte $\Delta\rho_{Rest}$ aus dem IAM mehr Elektronendichte ρ an diesem Punkt vorliegt und somit ein negativer Bereich hierdurch beschrieben wird.

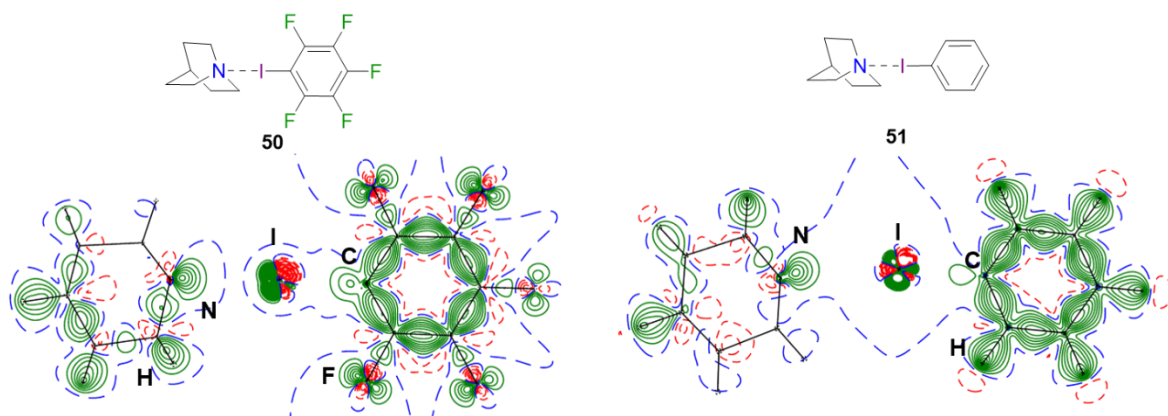


Abbildung 4.11: Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I–C-Ebene der Halogenbrücken-Addukte **50** (links) und **51** (rechts). Das Intervall der Konturen ist $0.10 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Die grünen Linien sind positiv, die roten Linien negativ und die blauen Linien stellen die Nullkonturen dar. Die Auswertung erfolgte durch Frau Dr. RUI MIN WANG.

Wird nun ebenfalls die Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ des Halogenbrücken-Addukts **52** bestimmt, so können diese Ergebnisse in einen Bezug zu den zuvor beschriebenen Aussagen gesetzt werden. In Abbildung 4.12 ist zu erkennen, dass eine anisotrope Verteilung der Elektronendichte ρ um das Iodatome vorliegt. Entlang der Kohlenstoff-Iod-Bindungsachse ist ein positiver Bereich zu erkennen, welcher mit der Vorstellung von einem σ -Loch übereinstimmt. Das freie Elektronenpaar des Pyridins (**55**) richtet sich zu diesem positiven Bereich aus.

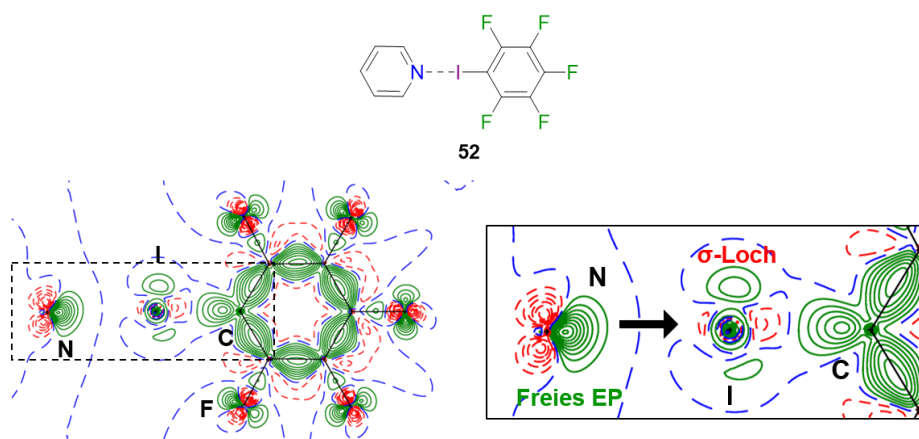


Abbildung 4.12: Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene des Halogenbrücken-Addukts **52**. Das Intervall der Konturen ist $0.10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die grünen Linien sind positiv, die roten Linien negativ und die blauen Linien stellen die Nullkonturen dar. Die Auswertung erfolgte durch Frau FRANZISKA BUSSE.

Elektrostatistisches Potential

Wird neben der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ das elektrostatische Potential (ESP) auf die Isofläche der Elektronendichte ρ projiziert, so kann das beschriebene σ -Loch in dem XB-Addukt **51** nochmals verdeutlicht werden. Hier ist ebenfalls eine Ausrichtung des freien Elektronenpaares (negativer Bereich in rot markiert) auf das positiv polarisierte Iodatome (positiver Bereich in blau markiert) ersichtlich. Die vorliegende anisotrope Verteilung der Elektronendichte ρ am Iodatome ist dabei nicht zu erkennen, da für die Visualisierung des kompletten XB-Addukts ein großer Bereich des elektrostatischen Potentials angegeben werden muss und somit kleine Veränderungen am Iodatome nicht zu erkennen sind. Für das XB-Addukts **50** ist ebenfalls die Ausrichtung des Stickstoffatoms zum Iodatome zu erkennen, wobei hier ein anderes elektrostatisches Potential für beide Atome erhalten wird. Dies unterstützt die Aussage, dass die beiden Wechselwirkungen sich in ihrer Art unterscheiden.

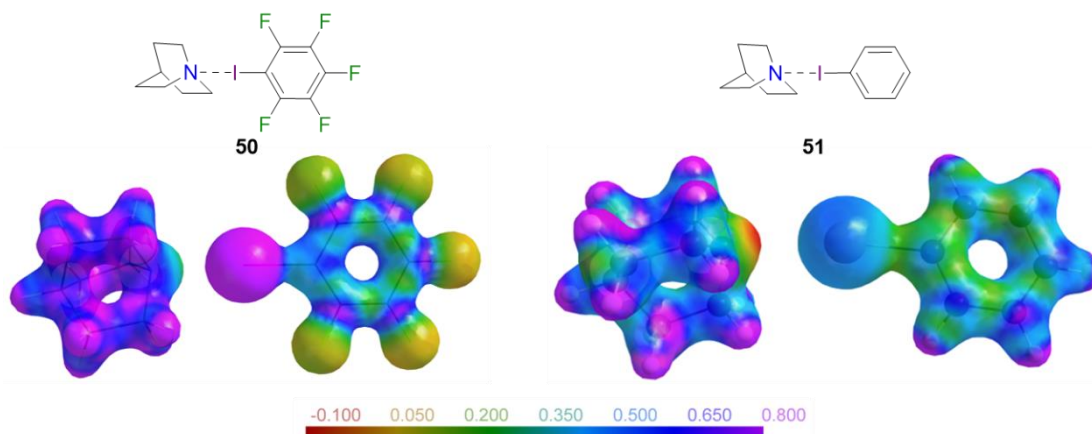


Abbildung 4.13: Das elektrostatische Potential der Halogenbrücken-Addukte **50** und **51** projiziert auf die Isofläche der jeweiligen Elektronendichte ρ ($\rho = 0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Die Auswertung erfolgte durch Frau Dr. RUIMIN WANG.

Bei dem Halogenbrücken-Addukt **52** ist ebenfalls ein elektronegativer Bereich am Stickstoffatom zu erkennen, welcher in Richtung des Iodatoms orientiert ist. Zudem ist in diesem XB-Addukt **52** der anisotrope Charakter der Elektronendichte des Iodatoms ersichtlich. Entlang der C–I-Bindungsachse ist ein kleiner violettfarbener Bereich zu erkennen, wohingegen senkrecht dazu das ESP einen blauen Bereich aufweist.

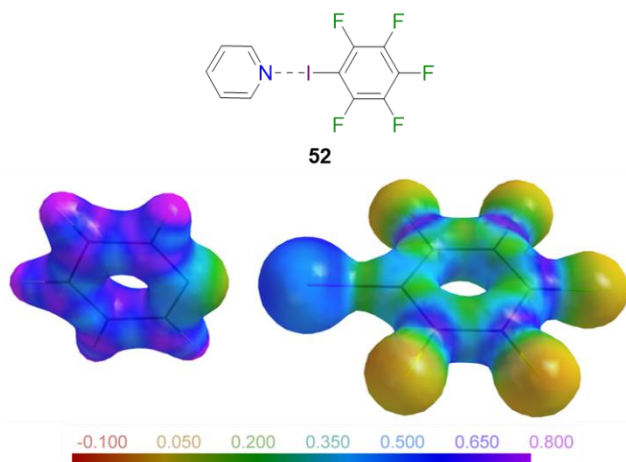


Abbildung 4.14: Das elektrostatische Potential des Halogenbrücken-Addukts **52** projiziert auf die Isofläche der Elektronendichte ρ ($\rho = 0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Die Auswertung erfolgte durch Frau FRANZISKA BUSSE.

Topologische Analysen

Nachdem für alle drei Systeme ein gutes Multipol-Modell erhalten werden konnte, wurden topologische Analysen durchgeführt. Hierzu wurden sich die bindungskritischen Punkte sowie die Bindungspfade durch die Visualisierung der Gradientenvektorfelder angeschaut. Aus Abbildung 4.15 ist zu erkennen, dass für das stärker wechselwirkende Halogenbrücken-Addukt **50** ein nahezu geradliniger Bindungspfad erhalten wird. Bei der Festkörperstruktur **51** ist dieser leicht abgelenkt, was mit der schwächeren Interaktion gut übereinstimmt.

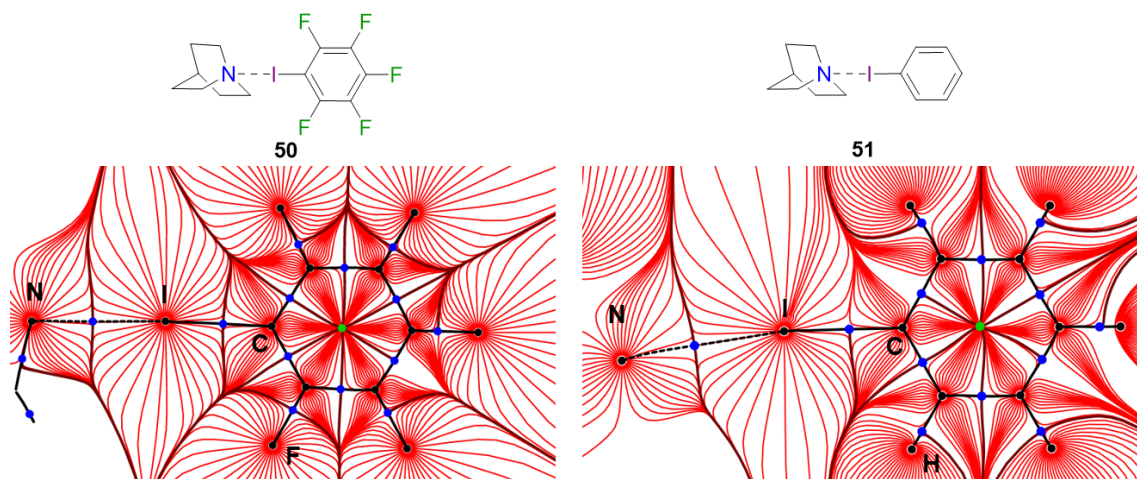


Abbildung 4.15: Gradientenvektorfelder der jeweiligen Elektronendichte ρ der Halogenbrücken-Addukte **50** und **51**. Die Bindungspfade sind als schwarze Linien, die BCPs als dunkelblaue Punkte und die RCPs als grüne Punkte dargestellt. Die Auswertung erfolgte durch Frau Dr. RUI MIN WANG.

Bevor die erhaltenen topologischen Parameter näher diskutiert werden, wird zunächst das Gradientenvektorfeld der Elektronendichte ρ des Halogenbrücken-Addukts **52** vorgestellt. Auch hier konnte ein sehr gradliniger Bindungspfad erhalten werden. Alle BCPs zwischen gleichen Atomsorten befinden sich den Erwartungen entsprechend in der Mitte des Bindungspfad und bei den Kohlenstoff-Fluor-Bindungen liegen die BCPs zum elektropositiveren Kohlenstoffatom hin verschoben vor.

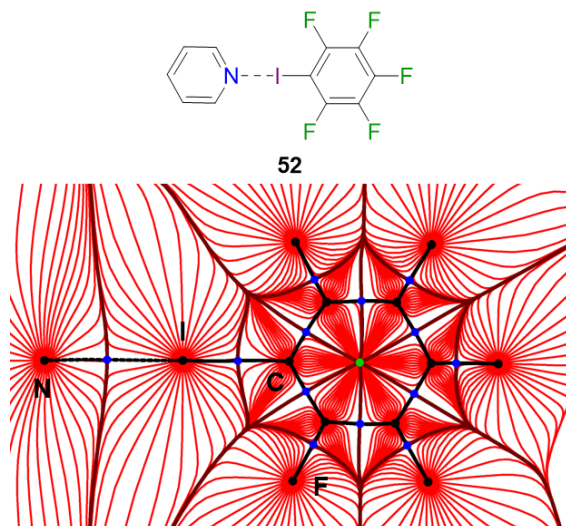


Abbildung 4.16: Gradientenvektorfelder der Elektronendichte ρ des Halogenbrücken-Addukts **52**. Die Bindungspfade sind als schwarze Linien, die BCPs als dunkelblaue Punkte und die RCPs als grüne Punkte dargestellt. Die Auswertung erfolgte durch Frau FRANZISKA BUSSE.

In Tabelle 4.4 sind die topologischen Parameter, wie beispielsweise die Länge des Bindungspfad R_{12} oder die Elektronendichte ρ im bindungskritischen Punkt, aufgelistet. Zudem sind die Daten des Halogenbrücken-Addukts **49** der Arbeitsgruppe ENGLERT angegeben, um Vergleiche zwischen den Elektronendichtebestimmungen ziehen zu können.

Tabelle 4.4: Auswertung der topologischen Analysen des bindungskritischen Punktes (3,-1) zwischen dem Stickstoff- und Iodatome der XB-Addukte **50**, **51** und **52**. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für die Festkörperstruktur **49** in Grau mit aufgeführt.

Bindung	Abstand [Å]	R_{12} [Å]	d_1 [Å]	ρ [e·Å ⁻³]	∇^2 [e·Å ⁻⁵]	G [a.u.]	G/ρ [a.u.]	V [a.u.]	E [a.u.]
49 ^[94] N1...I1	2.6622(4)	2.6625	1.2351	0.359(5)	1.95(2)	0.0351	0.66	-0.0499	-0.0148
50 N1...I1	2.6781(2)	2.6783	1.2155	0.270(4)	2.477(3)	0.0306	0.76	-0.0354	-0.0049
52 N1...I1	2.7351(4)	2.7372	1.2394	0.236(5)	2.243(6)	0.0262	0.75	-0.0292	-0.0030
51 N1...I1	2.9301(4)	2.9354	1.3209	0.186(4)	1.713(2)	0.0191	0.69	-0.0203	-0.0013

R_{12} = Bindungspfad, d_1 = Abstand Stickstoffatom zum BCP, ρ = Elektronendichte, ∇^2 = LAPLACE-Operator, G = kinetische Energie, V = potentielle Energiedichte, E = gesamte Energiedichte.

Die Elektronendichte ρ in den bindungskritischen Punkten nimmt mit einem geringeren Stickstoff-Iod-Abstand zu, was für eine stärkere Interaktion spricht. Der große Unterschied zwischen den beiden XB-Systemen **49** und **50** ist möglicherweise auf die Verwendung des XB-Donors zurückzuführen. Bei Pentafluoriodbenzol (**35**) ziehen formal fünf Fluoratome an

dem einen vorhandenen Iodatome, wohingegen in 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) nur vier Fluor- atome für die Polarisierung von zwei Iodatomen verantwortlich sind. Hierdurch kann es möglich sein, dass mehr Elektronendichte ρ im BCP zwischen dem Stickstoff- und dem Iodatom be- stimmt wird, da weniger elektronenziehende Substituenten einen Einfluss darauf nehmen kön- nen. Zu beachten ist jedoch, dass die beiden Datensätze bei einer unterschiedlichen Auflö- sung ausgewertet wurden und kleine Änderungen in den Ergebnissen auftreten können. Der LAPLACE-Operatoren ∇^2 steigt für die drei Halogenbrücken-Systeme **50**, **51** und **52** mit zuneh- mender Wechselwirkungsstärke an, wobei die Ergebnisse der ED-Bestimmung von Struk- tur **49** aus der Reihe fallen. Zudem zeigt der Abstand des Stickstoffatoms zum bindungs- kritischen Punkt (d_1), dass mit abnehmender Interaktionsstärke dieser Abstand weiter erhöht wird. Die Ausnahme hierbei stellt die Festkörperstruktur **50** dar, in der ein kürzerer Abstand d_1 erhalten wird, als bei der Verbindung **49** mit der etwas stärkeren Wechselwirkung. Um hier jedoch weitere Aussagen und Trends erkennen zu können, müssen weitere Strukturen auf einem ähnlichen Niveau betrachtet werden.

LAPLACE-Operator der Elektronendichte

Abschließend wird neben den bindungskritischen Punkten die zweite Ableitung der Elektro- nondichte $\nabla^2\rho(r)$ näher betrachtet. Für die beiden Halogenbrücken-Addukte **50** und **51** wird dabei ein nahezu identisches Bild erhalten, was nicht den Erwartungen entspricht. In beiden Fällen ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms auf das Iodatom ausgerichtet. Zudem ist die Ladungsakkumulation zwischen dem Kohlenstoff- und Iodatom auf den ersten Blick gleich, sodass eine Auswirkung der zuvor beschriebenen Bindungsverlängerung durch die in Rot gekennzeichneten Bereiche nicht beobachtet werden kann. Werden nun jedoch die blauen Konturlinien näher betrachtet, so fällt auf, dass für das schwächer wechselwirkende XB-Ad- dukt **51** die Linien für das Iodatom und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms nahezu getrennt voneinander vorliegen. In **50** hingegen berühren sich diese beiden Linien fast, was dafür spricht, dass bei dieser Verbindung die Art der Wechselwirkung etwas anders vorliegt und eher eine Koordinationsbindung ausgebildet wird.

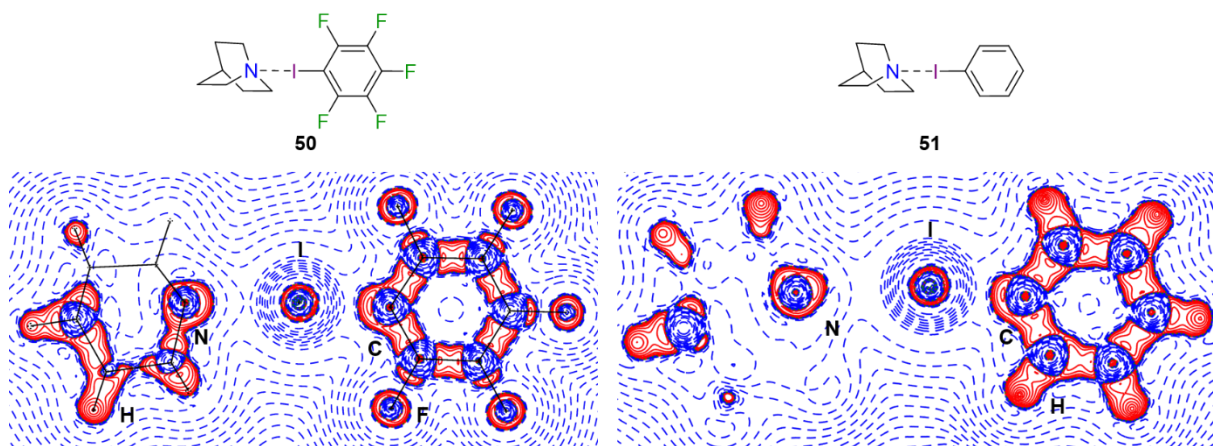


Abbildung 4.17: Die LAPLACE-Operatoren ∇^2 der jeweiligen Elektronendichte ρ der Halogenbrücken-Addukte **50** und **51**. Positive Werte sind in Blau, negative Werte in Rot und die Konturen bei $\pm 2^n \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ ($0 \leq n \leq 20$) dargestellt. Die Auswertung erfolgte durch Frau Dr. RUIMIN WANG.

Für das dritte Halogenbrücken-System **52** bestehend aus Pyridin (**55**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) sieht der LAPLACE-Operatoren ∇^2 der Elektronendichte ρ etwas anders aus als bei den zuvor gezeigten Festkörperstrukturen. Ein Blick auf die Kohlenstoff-Iod-Bindung zeigt, dass die Ladungsakkumulation am Kohlenstoffatom in Richtung des Iodatoms verschoben ist. Zudem wird im Vergleich mit den anderen beiden Strukturen erkenntlich, dass die von ihrer Wechselwirkungsstärke her mittlere Verbindung **52** bei dem Abstand der blauen Konturlinien ebenfalls zwischen den beiden XB-Addukten **50** und **51** eingeordnet werden kann.

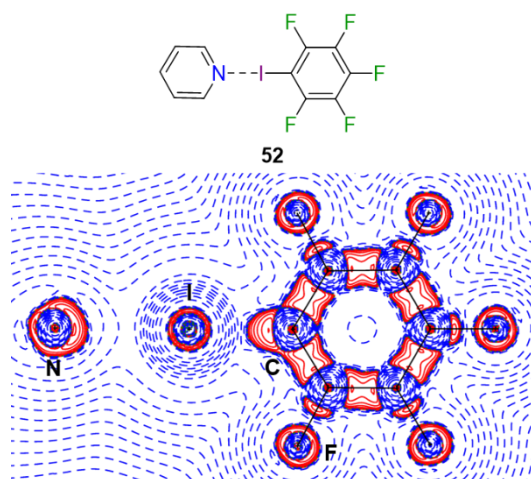


Abbildung 4.18: LAPLACE-Operatoren ∇^2 der Elektronendichte ρ des Halogenbrücken-Addukts **52**. Positive Werte sind in Blau, negative Werte in Rot und die Konturen bei $\pm 2^n \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ ($0 \leq n \leq 20$) dargestellt. Die Auswertung erfolgte durch Frau FRANZISKA BUSSE.

Insgesamt kann somit basierend auf den drei vorgestellten Elektronendichtebestimmungen durch den Arbeitskreis ENGLERT gesagt werden, dass unterschiedliche Formen der Wechselwirkung innerhalb der drei Systeme **50**, **51** und **52** auftreten. Für die schwächste Wechselwirkung in **51** wird ein kleiner, σ -Loch-ähnlicher Bereich am Iodatom erhalten, der mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms wechselwirkt. Ein „klassisches“ σ -Loch mit formal zwei positiven Bereichen entlang der C–I-Bindungsachse und zwei negativen Bereichen senkrecht dazu wird bei dem XB-Addukt **52** beobachtet. Der kürzeste Stickstoff-Iod-Abstand in der Festkörperstruktur **50** ist vergleichbar mit dem bereits veröffentlichten Halogenbrücken-Addukt **49** des Arbeitskreises ENGLERT. Die Ergebnisse der Elektronendichtestudie zeigen ebenfalls ein ähnliches Verhalten auf, wobei deutlich weniger Elektronendichte ρ in dem bindungskritischen Punkt für die Verbindung **50** erhalten wird. Um eventuell allgemein gültige Aussagen treffen zu können, ist die Auswertung von weiteren Strukturen notwendig, damit mehrere Daten miteinander verglichen und mögliche Trends abgeleitet werden können.

Da für eine vollständige Elektronendichtebestimmung eines Halogenbrücken-Addukts jedoch ein hohes Maß an Expertise benötigt wird und damit zudem ein großer Zeitaufwand verbunden ist, wurde aufgrund der hohen Anzahl von experimentell hochwertigen Strukturdaten nach einer weiteren Möglichkeit gesucht, um eine erste Einschätzung der Datenqualität zu erhalten. Dafür wurden automatische Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt, welches zur Analyse von Elektronendichten Anwendung findet und ebenfalls multipolare Funktionen für die Strukturverfeinerung verwendet.^[103,104] Dabei sind mehrere Faktoren ausschlaggebend, um Datensätze mit hoher Qualität zu erkennen, welche im Folgenden aufgeführt sind:

- i) Eine stabile Strukturverfeinerung und kleine R-Werte nach der automatischen Verfeinerung dienen als Gütekriterium.
- ii) Chemisch sinnvolle Deformationsdichten und LAPLACE-Operatoren deuten auf ein richtiges Multipol-Modell hin.
- iii) Die bindungskritischen Punkte liegen auf den Verbindungsachsen an chemisch sinnvollen Positionen.

Werden für die erhaltenen experimentellen Festkörperstrukturen diese drei Kriterien erfüllt, so kann die Datenqualität für eine potentielle Elektronendichtebestimmung ausreichen. Um dies zu verdeutlichen, sind nachstehend die automatischen Multipolverfeinerungen für die drei bereits vollständig analysierten XB-Addukte **50**, **51** und **52** aufgeführt.

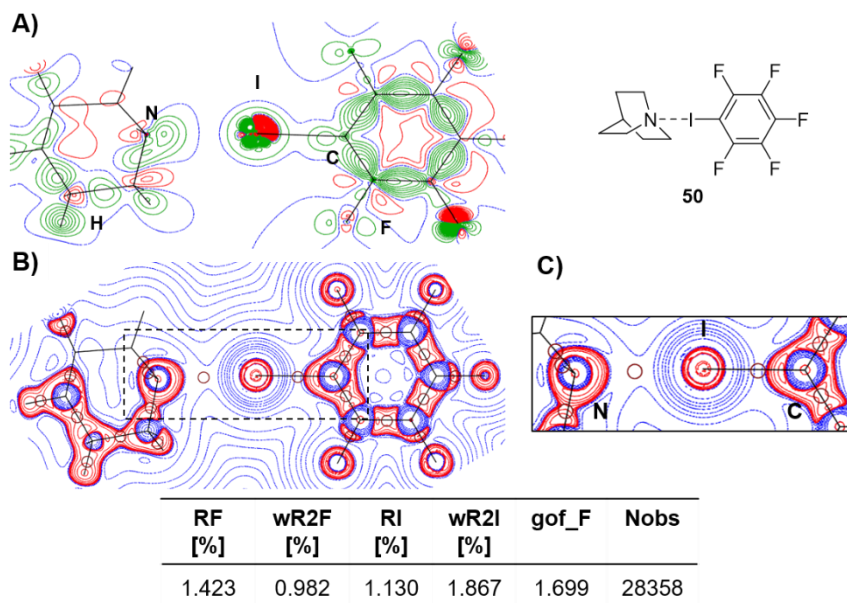


Abbildung 4.19: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **50**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Aus den angegebenen Analysen aus Abbildung 4.19 ist zu erkennen, dass die automatische Verfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* zu sehr ähnlichen Ergebnissen führt wie die zuvor beschriebene Elektronendichtestudie. Es werden kleine Gütefaktoren erhalten und die bindungskritischen Punkte liegen auf den Bindungsachsen. Die in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ veranschaulichten Elektronendichten ρ sind ebenfalls chemisch sinnvoll, nur die beiden erhaltenen Nulllinien (blau) zwischen dem Stickstoff- und Iodatomben deuten auf ein mögliches Problem während der Verfeinerung hin. Die gleiche Beobachtung ist ebenfalls bei der Multipolverfeinerung der vollständigen Elektronendichtebestimmung durch die Arbeitsgruppe ENGLERT erhalten worden und konnte auf eine kleine, chemisch nicht sinnvolle Restelektronendichte $\Delta\rho_{Rest}$ im IAM zurückgeführt werden. Die kovalenten Bindungen sind sehr präzise wiedergegeben und mögliche Fehler für die vorliegende Wechselwirkung können von den Grundlagen des IAMs abgeleitet werden.

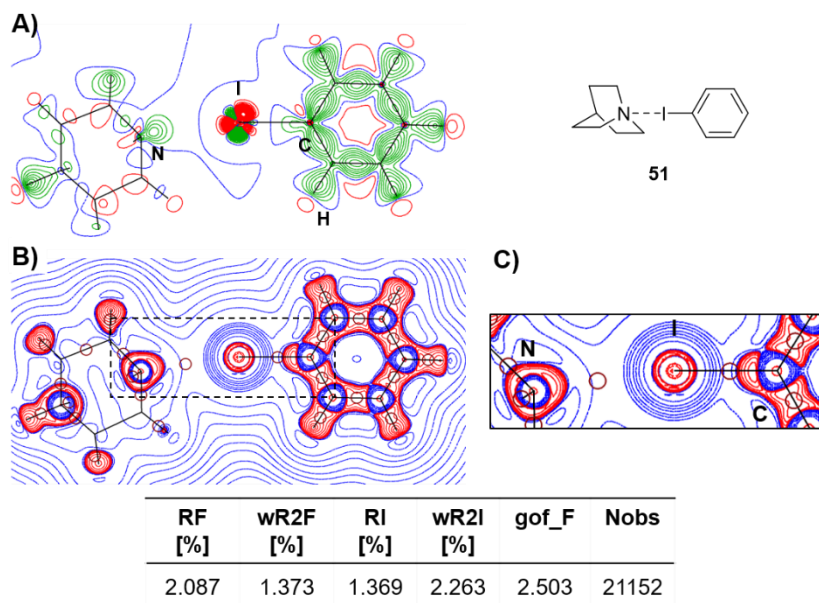


Abbildung 4.20: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **51**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Für das Halogenbrücken-Addukt **51** konnten ebenfalls gute Ergebnisse mit dem Programmpaket *MoPro* erhalten werden. Neben den kleinen R-Werten und den bindungskritischen Punkten auf den Atomverbindungsachsen konnte zudem eine Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ erhalten werden, die keine offensichtlichen Fehler aufweist und somit für ein chemisch sinnvolles Modell spricht. Identisch zu der ED-Studie durch die Arbeitsgruppe ENGLERT werden für das Iodatome in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ sechs Bereiche erhalten, wobei das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms auf einen positiven Bereich am Iodatome zeigt.

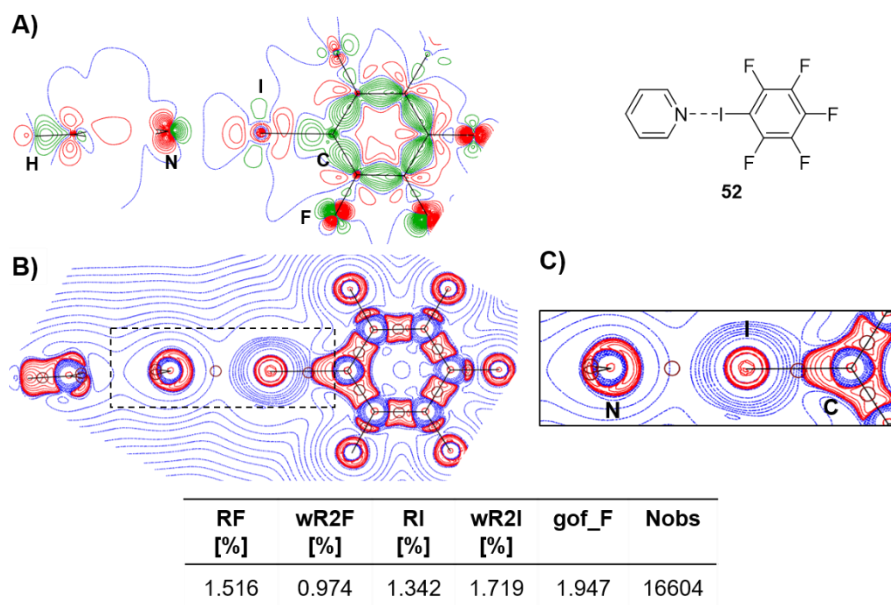


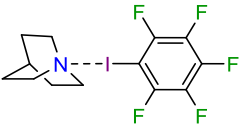
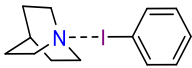
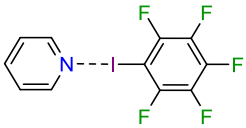
Abbildung 4.21: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **52**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Auch für die Kombination aus Pyridin (**55**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) konnten erfolgreich erste automatische Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt werden. Die Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ zeigt ebenfalls ein „klassisches“ σ -Loch, welches in vier Bereiche unterteilt ist. Das freie Elektronenpaar des Pyridins (**55**) ist zum positiv polarisierten Bereich am Iodatome ausgerichtet. Die erhaltenen Gütefaktoren sowie der LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ stehen für ein chemisch sinnvolles Modell.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Für nahezu alle Kapitel dieser Arbeit wird am Ende eines Abschnittes eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse erfolgen. Dabei werden zunächst die geometrischen Parameter in tabellarischer Form vorgestellt und anschließend in kurzen Stichpunkten die aufgestellten Aussagen resümiert.

Tabelle 4.5: Die wichtigsten C–I- und N–I-Abstände und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen **50**, **51** und **52**.

Nummer	Struktur	C–I- Abstand [Å]	N–I- Abstand [Å]	Abweichung [%]
50		2.1295(3)	2.6781(2)	28
51		2.1091(4)	2.9301(4)	21
52		2.1070(4)	2.7351(4)	26

Um einen besseren Überblick über die erhaltenen Ergebnisse zu bekommen, sind diese stichpunktartig nachstehend aufgelistet. Die neu gewonnenen Informationen über die Halogenbrücken-Systeme dieser Arbeit sollen so noch einmal gesondert hervorgehoben werden.

- Es konnte erfolgreich ein XB-Donoren ohne elektronenziehende Substituenten [Iodbenzol (**54**)] verwendet werden.
- Eine vollständige Elektronendichtebestimmung wurde für die drei XB-Addukte **50**, **51** und **52** erfolgreich durchgeführt.
- Es konnten drei unterschiedliche Formen der Wechselwirkung beobachtet werden: ein schwach ausgeprägtes σ -Loch, ein „klassisches“ σ -Loch und eine Art Koordinationsbindung.
- Die Art der Interaktion scheint mit dem Stickstoff-Iod-Abstand zu korrelieren.
- Die Elektronendichte ρ im BCP steigt mit einer erhöhten Wechselwirkungsstärke.
- Automatische Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* geben eine erste Einschätzung über die Datenqualität und die vorliegende Art der Interaktion.

Aus den Untersuchungen mit dem Programmpaket *MoPro* wird deutlich, dass ein guter erster Einblick über die Qualität der experimentellen Strukturdaten erhalten und diese Herangehensweise für die weiteren Iod-haltigen Halogenbrücken-Systeme verwendet werden kann. Bevor jedoch eine ausführlichere Beschreibung weitere XB-Addukte erfolgt, werden zunächst einige der verwendeten XB-Donoren vorgestellt, da hierfür ebenfalls gute Strukturdaten erhalten werden konnten. Diese können somit für die Beurteilung von Bindungsveränderungen herangezogen und signifikante Aussagen getroffen werden.

4.2 Kristallographische Untersuchung der verwendeten Iod-haltigen Edukte

Damit die in dieser Arbeit erhaltenen Halogenbrücken-Addukte möglichst präzise auf die Auswirkungen der ausgebildeten Interaktionen hin untersucht werden können, wurden die verwendeten Halogenkomponenten erneut röntgenkristallographisch untersucht, auch wenn ihre Festkörperstrukturen in der Literatur bereits beschrieben worden sind. Das Ziel dabei war es, eine möglichst hohe Datenqualität zu gewährleisten, um Bindungslängen mit niedrigen Fehlergrenzen zu erhalten, welche einen Vergleich mit den anderen Strukturen ermöglichen. Nachstehend sind die verwendeten Iod-haltigen Edukte veranschaulicht.

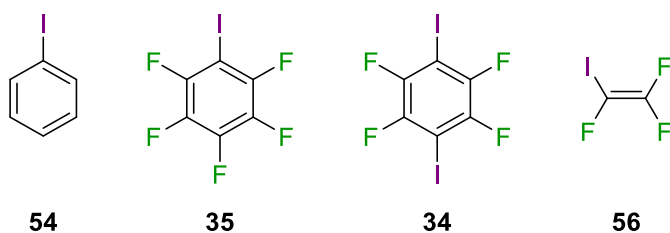


Abbildung 4.22: Verwendete Iod-haltige Edukte für die Untersuchung von Halogenbrücken-Addukten.

Die Verbindungen **34**, **35** und **54** sind bereits in der Literatur bekannt, wobei für das Iodbenzol (**54**) eine röntgenkristallographische Untersuchung bei 213 K mit einer Auflösung von 0.84 Å und einem R-Wert von 7% gefunden wurde.^[102] Die Untersuchungen von Pentafluoriodbenzol (**35**) im Festkörper wurden bei 150 K durchgeführt und es konnte eine Auflösung von 0.78 Å erzielt und ein R-Wert von 4% erhalten werden.^[105] Der XB-Donor **34** wurde bei 180 K im Festkörper untersucht, wobei eine Auflösung von 0.71 Å mit einem R-Wert von 3% beschrieben wurde.^[106] Die drei durchgeführten Röntgenstrukturanalysen innerhalb dieser Arbeit wurden alle bei 100 K durchgeführt und weisen eine deutlich bessere Qualität und somit aussagekräftigere geometrische Parameter auf. Zudem konnte beobachtet werden, dass das Iodbenzol (**54**) eine Phasenumwandlung bei einer Temperatur über 127 K durchläuft, weshalb für diesen XB-Donor **54** zwei Messungen vorgestellt werden und die im Vergleich mit den anderen Edukten schlechter ausfallen. Beide erhaltenen Strukturmodelle (bei 100 K und 127 K Messtemperatur) sind nachstehend angegeben. Für das Iodtrifluorethen (**56**) konnten keine kristallographischen Ergebnisse in der Literatur gefunden oder im Rahmen dieser Arbeit gemessen werden. Aufgrund der bereits publizierten Arbeiten werden die erhaltenen Festkörperstrukturen in diesem Abschnitt nur vorgestellt und die Kohlenstoff-Iod-Atomabstände angegeben. Ein Bezug zu den XB-Addukten wird in den nachfolgenden Kapiteln erstellt. Für die Verbindungen **34** und **35** konnten Daten in einer so hohen Qualität erhalten werden, dass erste automatische Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt werden konnten. Diese werden neben den geometrischen Parametern ebenfalls kurz vorgestellt.

Das Iodbenzol (**54**) kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle und die Messung wurde bei 100 K durchgeführt.

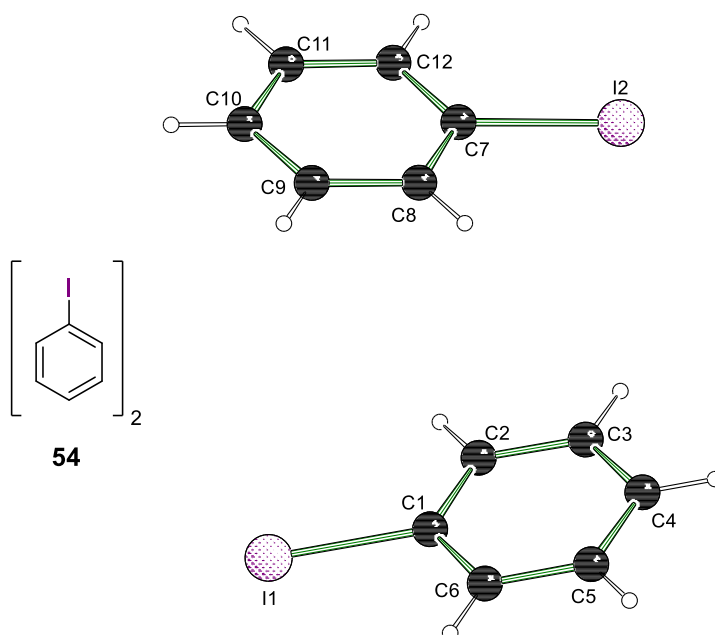


Abbildung 4.23: Molekülstruktur von [Iodbenzol]₂ (**54**₂) im Kristall bei einer Messtemperatur von 100 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–I1 2.104(3), C7–I2 2.102(3). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.10 auf Seite 338.

Die Verbindung **54** konnte ebenfalls im orthorhombischen Kristallsystem, dieses Mal aber in der Raumgruppe $Pbcn$ kristallisiert werden. Die Kristalle wurden wiederum in Form von farblosen Plättchen erhalten und die asymmetrische Einheit enthält nur noch ein Molekül Iodbenzol (**54**). Bei der Messung bei 127 K konnte eine Phasenumwandlung des Iodbenzols (**54**) beobachtet werden.

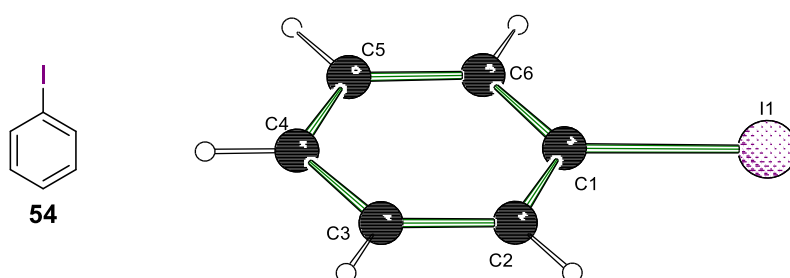


Abbildung 4.24: Molekülstruktur von [Iodbenzol] (**54**) im Kristall bei einer Messtemperatur von 127 K. Ausgewählte Bindungslänge [Å]: C1–I1 2.099(5). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.10 auf Seite 338.

Tabelle 4.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **54** bei einer Mess-temperatur von 100 K und 127 K.

	54* (100 K)	54 (127 K)
empirische Formel	C ₆ H ₅ I	C ₆ H ₅ I
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁2₁2</i>	<i>Pbcn</i>
maximale Auflösung [Å]	0.58	0.70
gemessene Reflexe	110001	55675
unabhängige Reflexe	5537	1936
R _{int}	0.0512	0.0378
Daten/Parameter	5537/0/128	1936/0/64
Goodness-of-fit von F ²	1.064	1.328
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0500 R ₁ = 0.0458, wR ₂ = 0.0893		

*Inversionszwilling [-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1; BASF 0.49(3)].

Die Festkörperstruktur von Pentafluoriodbenzol (**35**) wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2₁/c* erhalten. Die Verbindung **35** wurden in Form von farblosen Blöcken kristallisiert und die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle.

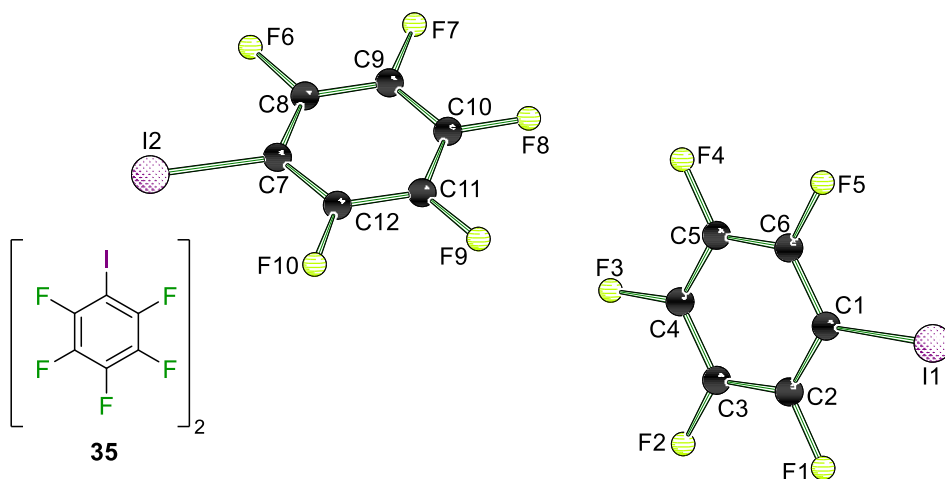


Abbildung 4.25: Molekülstruktur von [Pentafluoriodbenzol]₂ (**35**₂) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–I1 2.0708(6), C7–I2 2.0748(6). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.11 auf Seite 339.

Die experimentellen Daten wurden mittels einer automatischen Multipolverfeinerung durch das Programmpaket *MoPro* auf ihre Qualität hin untersucht. Die ersten Auswertungen ergaben dabei, dass ein chemisch sinnvolles Modell und niedrige Gütefaktoren erhalten wurden, was für eine mögliche Elektronendichtebestimmung erforderlich ist. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

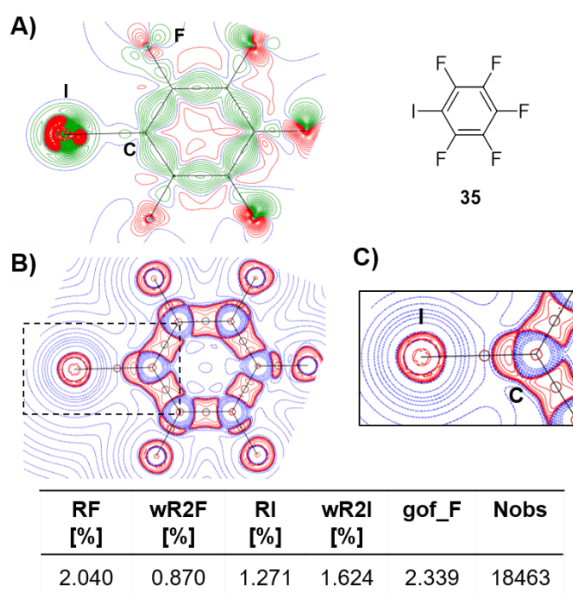


Abbildung 4.26: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **35**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der Aromaten-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Das letzte Edukt, **34**, kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül 1,4-Diodtetrafluorbenzol (**34**).

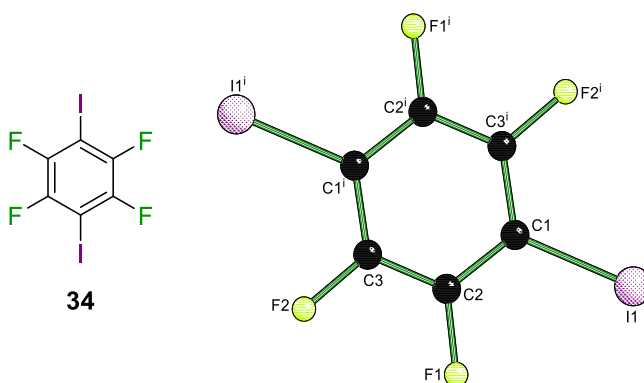


Abbildung 4.27: Molekülstruktur von [1,4-Diodtetrafluorbenzol] (**34**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslänge [Å]: C1–I1 2.0740(5). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.11 auf Seite 339.

Auch bei diesem XB-Donor wurde eine automatische Verfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt. Identisch zu der Auswertung von Verbindung **34** konnten kleine R-Werte und ein chemisch sinnvolles Modell erhalten werden. Die bindungskritischen Punkte liegen alle auf den Verbindungsachsen der Atome.

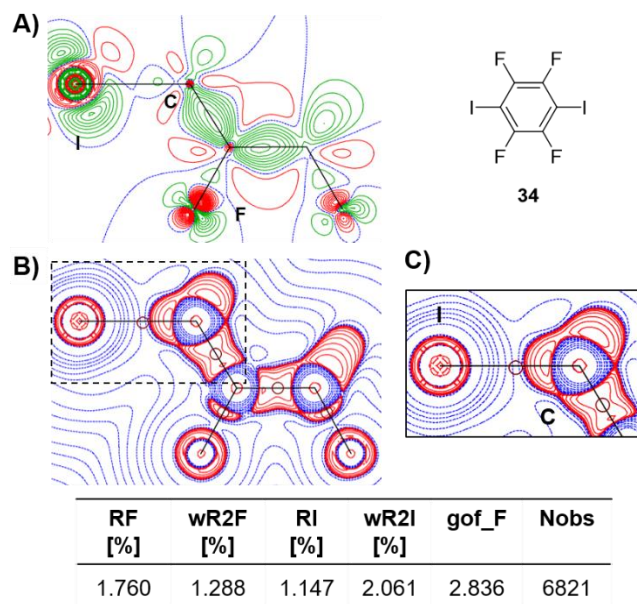


Abbildung 4.28: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **34**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der Aromaten-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung. Die dargestellten Analysen sind durch das Programmpaket *MoPro* aufgrund der vorliegenden Symmetrie nur für ein halbes Molekül angeben und abgeschnitten worden.

Die kristallographischen Gütekriterien der beiden Messungen für die Edukte **34** und **35** sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Ein Vergleich mit den literaturbekannten Strukturen zeigt, dass eine deutlich höhere Anzahl an Reflexen gemessen und kleinere R-Werte erhalten wurden.

Tabelle 4.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **34** und **35**.

	35	34
empirische Formel	C ₆ F ₅ I	C ₆ F ₄ I ₂
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
maximale Auflösung [Å]	0.44	0.40
gemessene Reflexe	835564	256429
unabhängige Reflexe	18031	6734
R _{int}	0.0318	0.0323
Daten/Parameter	18031/217	6734/55
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0209, wR ₂ = 0.0478 R ₁ = 0.0165, wR ₂ = 0.0339		

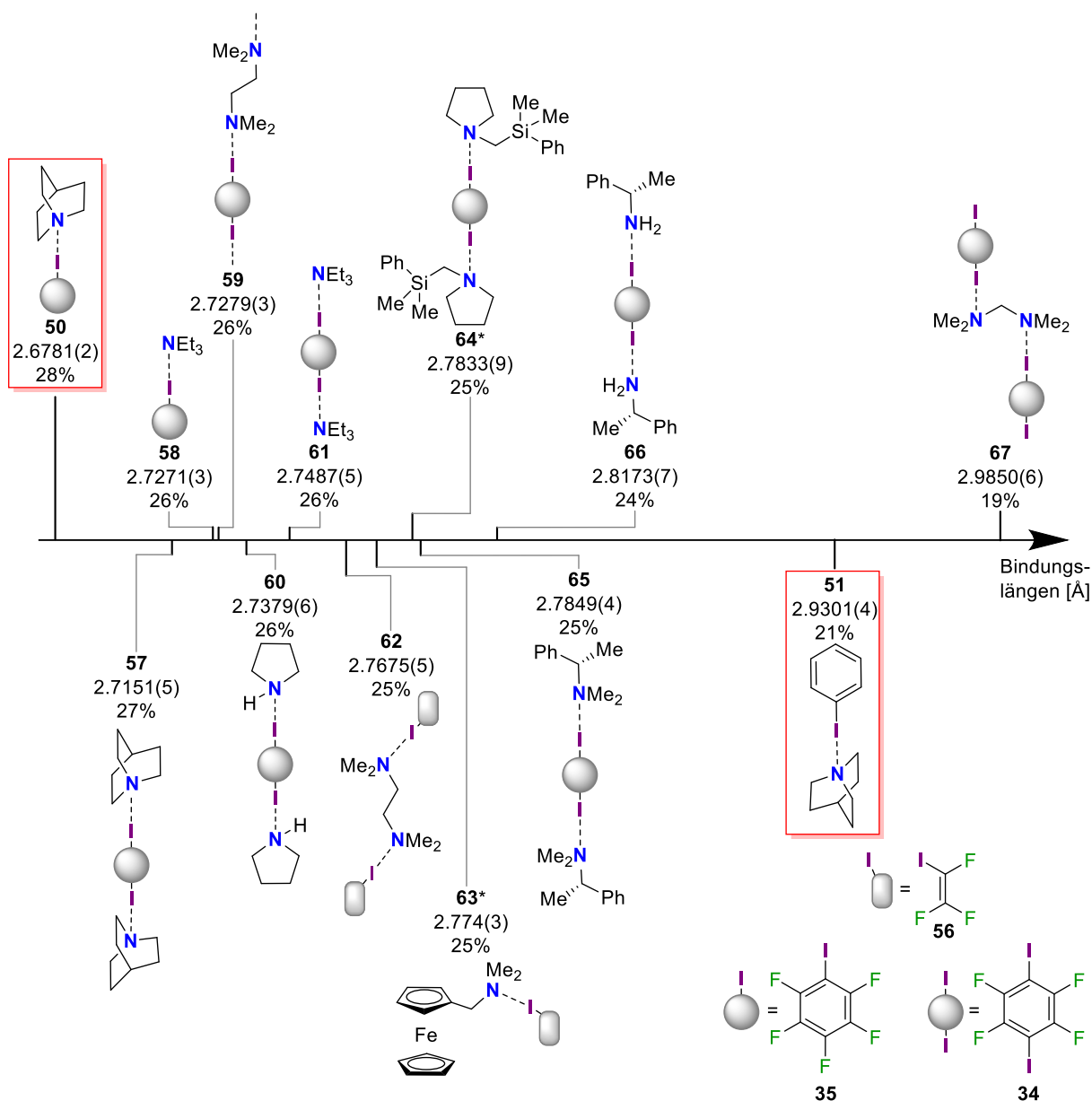
Für einen besseren Überblick sind die relevanten Kohlenstoff-Iod-Abstände in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Bindungslängen in den fluorierten Aromaten liegen innerhalb der Standardabweichung in einem ähnlichen Bereich. Dies gilt ebenfalls für die beiden Messungen des Iodbenzols (**54**), wobei bei einer Temperatur von 100 K eine höhere Datenqualität erhalten werden konnte, wodurch dieser Abstand als Referenzwert verwendet wird.

Tabelle 4.8: Übersicht der Kohlenstoff-Iod-Abstände der eingesetzten Edukte.

Edukte	C–I-Bindungslänge [Å]
Iodbenzol (54) bei 100 K	2.104(3)
	2.102(3)
Iodbenzol (54) bei 127 K	2.099(5)
Pentafluoriodbenzol (35)	2.0708(6)
	2.0748(6)
1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)	2.0740(5)

4.3 Wechselwirkungen von sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Amin

Um ein besseres Verständnis über die Grundlagen der Halogenbrücken-Chemie zu erlangen, ist es notwendig, viele experimentelle Ergebnisse von hoher Qualität miteinander vergleichen zu können. Molekulare Systeme, das heißt XB-Addukte basierend auf einer Wechselwirkung zwischen einem XB-Akzeptor und XB-Donor, liefern entscheidende Einblicke, da die ausgebildete Wechselwirkung nicht von anderen Interaktionen beeinflusst wird. Die Ausbildung von 2:1-Aggregaten ist ebenfalls von Interesse, da hier zwei Wechselwirkungen innerhalb einer Festkörperstruktur miteinander verglichen werden können, die den gleichen Effekten im Festkörper zu Grunde liegen. Damit ein Vergleich zu den in der Literatur häufig aufzufindenden polymeren Strukturen angefertigt werden kann, sind gute experimentelle Daten von dieser Strukturklasse ebenfalls unabdingbar, damit alle erhaltenen Ergebnisse auf einem Niveau diskutiert werden können. Innerhalb dieser Arbeit konnten dreizehn Festkörperstrukturen – bestehend aus Kombinationen von sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Amin – erfolgreich synthetisiert und röntgenkristallographisch untersucht werden. Die Qualität der Kristalle ermöglichte es dabei, elf der Verbindungen bei sehr großen 2θ -Winkeln zu messen, was für eine anschließende Elektronendichtebestimmung erforderlich ist. Im Folgenden werden diese Festkörperstrukturen zunächst aufgelistet und nach ihrer Stickstoff-Iod-Bindungslänge sortiert. Sollte dabei mehr als eine N-I-Wechselwirkung innerhalb der Festkörperstruktur vorliegen, wird für die Sortierung lediglich die stärkste Wechselwirkung berücksichtigt. Anschließend erfolgen genauere Auswertungen der erhaltenen experimentellen Daten und die Angabe von ersten automatischen Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro*. Die angegebenen Wechselwirkungsstärken beziehen sich auf die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($3.70^{[54]}$ Å für N-I) und sind in Prozent angegeben.



Schema 4.3: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen und sp^3 -hybridisierten Aminen. Die mit einem * markierten Verbindungen sind nicht für eine Elektronendichtestudie geeignet. Die in Rot markierten XB-Addukte **50** und **51** wurden bereits in Abschnitt 4.1 ausführlich beschrieben.

Aus den in Schema 4.3 gezeigten Festkörperstrukturen ist erkenntlich, dass ein großer Bereich an verschiedenen Stickstoff-Iod-Abständen und damit Wechselwirkungsstärken durch die erhaltenen Strukturen abgedeckt ist. Zudem ist die Vielzahl an Addukten mit unterschiedlichen XB-Komponenten auffällig, was für die variable Einsatzmöglichkeit der Halogenbrücken spricht. Da die experimentell erhaltenen Strukturen in dem obigen Schema 4.3 nur in vereinfachter Form dargestellt sind, werden anschließend die genaue Stöchiometrie und Geometrie der Festkörperstrukturen vorgestellt und einige weitere Bindungsparameter beschrieben. Dabei erfolgt die Auflistung der XB-Addukte nach der zuvor gezeigten Reihenfolge. Die beiden

Strukturen **50** und **51** wurden bereits in Abschnitt 4.1 miteinander verglichen und dienen für die anderen Festkörperstrukturen als Bezug. Die angegebenen kristallographischen Parameter sowie die automatischen Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* sollen in einer kurzen Übersicht dazu dienen, die größtenteils sehr gute Datenqualität beurteilen zu können. Eine Diskussion erfolgt immer abschließend nach der Veranschaulichung der Strukturen und Angabe der experimentellen Daten, um die Verbindungen in einen Zusammenhang setzen zu können. Am Ende dieses Abschnittes werden zwei temperaturabhängige Messungen und die daraus erhaltenen Informationen erläutert und ein Zwischenfazit der erhaltenen Ergebnisse präsentiert. Als erstes wird nun die Festkörperstruktur **57** näher beschrieben, da hier Ähnlichkeiten zu den beiden bereits vorgestellten Halogenbrücken-Addukten **50** und **51** zu erkennen sind.

Die im Festkörper erhaltene Verbindung **57** setzt sich aus Chinuclidin (**53**) und dem Benzolderivat 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) zusammen. Die Struktur **57** wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Plättchen erhalten und die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen desamins **53** und zwei halben Molekülen der Halogenverbindung **34**.

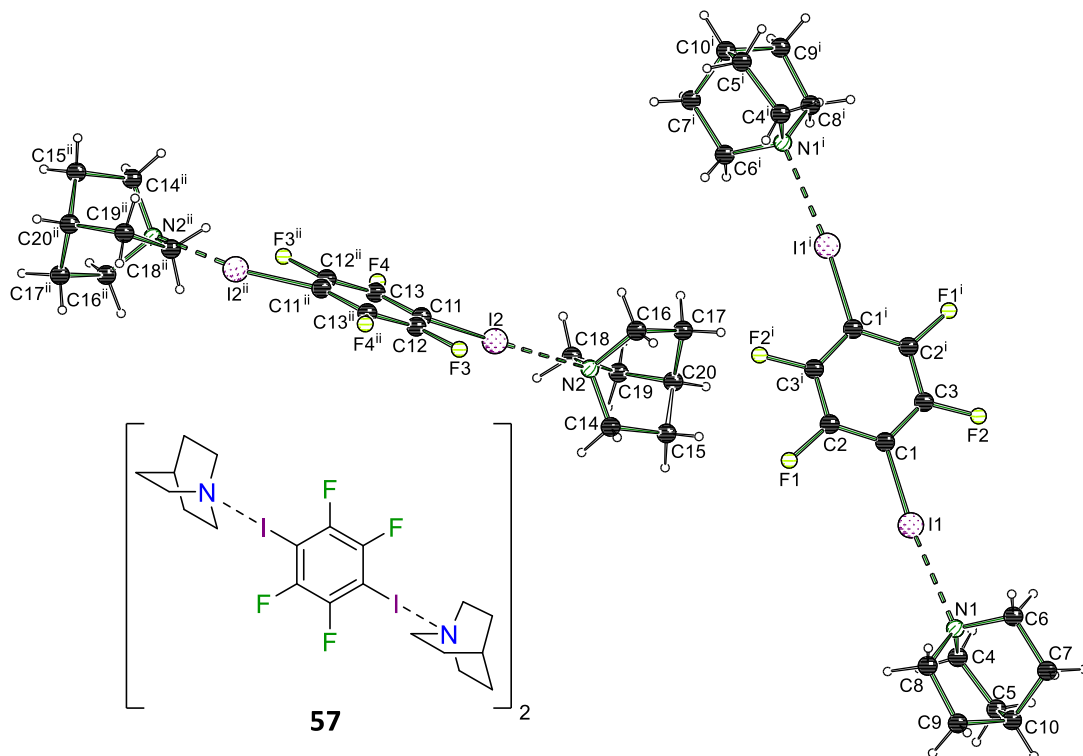


Abbildung 4.29: Molekülstruktur von $[(\text{Chinuclidin})_2 \cdot 1,4\text{-Diiodtetrafluorbenzol}]_2$ (**57**₂) im Kristall. Symmetrie: $i = -x, 1-y, 1-z$, $ii = 2-x, -y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7151(5), C1–I1 2.1155(5), I2–N2 2.7474(5), C11–I2 2.1198 (6), C1–I1–N1 173.84(2), C11–I2–N2 177.87(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 27%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.12 auf Seite 340.

Nachstehend sind die wichtigsten kristallographischen Daten angegeben. Die hohe Qualität der experimentellen Ergebnisse ist wieder an der Anzahl von gemessenen Reflexen und den kleinen R-Werten auszumachen.

Tabelle 4.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **57**.

57	
empirische Formel	C ₂₀ H ₂₆ F ₄ I ₂ N ₂
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
maximale Auflösung [Å]	0.47
gemessene Reflexe	656656
unabhängige Reflexe	21687
R _{int}	0.0357
Daten/Parameter	21687/253
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0199, wR ₂ = 0.0388	

Da diese Verbindung strukturell sehr ähnlich zu den beiden XB-Addukten **50** und **51** ist, können die erhaltenen Bindungslängen gut miteinander verglichen werden. Iodatome weisen im Gegensatz zu Fluoratomen eine geringere Elektronegativität auf und können aufgrund ihrer Größe deutlich besser polarisiert werden. Demzufolge ist es verständlich, dass die Wechselwirkung in **57** etwas schwächer ist, als die Interaktion zwischen Chinuclidin (**53**) und dem höher Fluor-substituierten Pentafluoriodbenzol (**35**). Die deutlich kürzere Wechselwirkung in Bezug auf das XB-System **51** kann genau in umgekehrter Denkweise erklärt werden. Der Kohlenstoff-Iod-Abstand beschreibt im Vergleich mit den Werten im Edukt eine Verlängerung von 4 pm, was gut in den zuvor beschriebenen Trend einsortiert werden kann. Wird nun das XB-Addukt **57** aus Chinuclidin (**53**) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) alleinstehend betrachtet, so fällt auf, dass die Korrelation zwischen dem C–I-Abstand, den Bindungswinkeln und der vorliegenden Interaktionsstärke nicht den allgemeinen Vorstellungen entspricht. Die kürzere N–I-Distanz müsste durch eine gerichtete Halogenbrücke zustande kommen, die in einer größeren Verlängerung der kovalenten Bindung resultiert. Diese Effekte können jedoch nicht beobachtet werden, was durch auftretende Packungseffekte im Festkörper erklärt werden kann. Ein Vergleich mit einer verwandten Struktur von GARCIA-GARIBAY *et al.* zeigt gute Übereinstimmungen mit der zuvor aufgestellten Reihe und den zugrunde gelegten Strukturprinzipien. Anstelle von Chinuclidin (**53**) hat die Arbeitsgruppe DABCO (**47**) mit Pentafluoriodben-

zol (**35**) experimentell im Festkörper beschreiben können.^[107] Es wurde folglich nur der XB-Akzeptor geändert und mit **35** der – in dieser Arbeit – stärkste XB-Donor gewählt, was in Bezug mit der in Schema 4.3 gezeigten Reihenfolge zu der zweitstärksten Halogenbrücke führt. Anzumerken ist jedoch, dass die erhaltenen kristallographischen Daten der Arbeitsgruppe um GARCIA-GARIBAY *et al.* auf das Vorliegen eines verzwilligten Kristalls hindeuten und damit die Aussagekraft ein wenig relativiert werden muss.

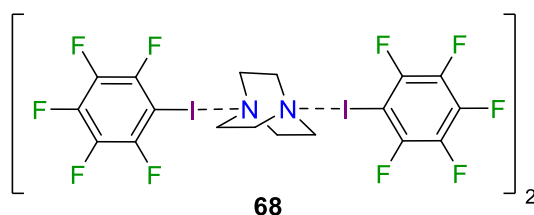


Abbildung 4.30: Festkörperstruktur **68** der Arbeitsgruppe um GARCIA-GARIBAY *et al.*. Die experimentellen Daten der stärksten Wechselwirkung sind nachfolgend angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1A–I1A 2.6813(13), C1A–I1A 2.1241(14), C1A–I1A–N1A 177.96(5).^[107]

Um eine Aussage bezüglich einer potentiell durchführbaren Elektronendichtebestimmung tätigen zu können, sind in Abbildung 4.31 Ergebnisse einer ersten automatischen Verfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* aufgeführt. Zu erkennen ist, dass sowohl die Gütefaktoren eine hohe Qualität aufweisen als auch das erstellte Multipol-Modell chemisch sinnvolle Ergebnisse liefert. Hervorzuheben ist, dass die Wechselwirkung ähnlich zu den Auswertungen der Festkörperstruktur **50** wieder auf eine Art Koordinationsbindung hindeutet, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zu einem ebenfalls negativen Bereich ausgerichtet ist. Das Programm konnte die bindungskritischen Punkte berechnen, jedoch ist wiederholt ein Fehler bei der Visualisierung dieser aufgetreten, weshalb keine BCPs in Abbildung 4.31 angegeben sind.

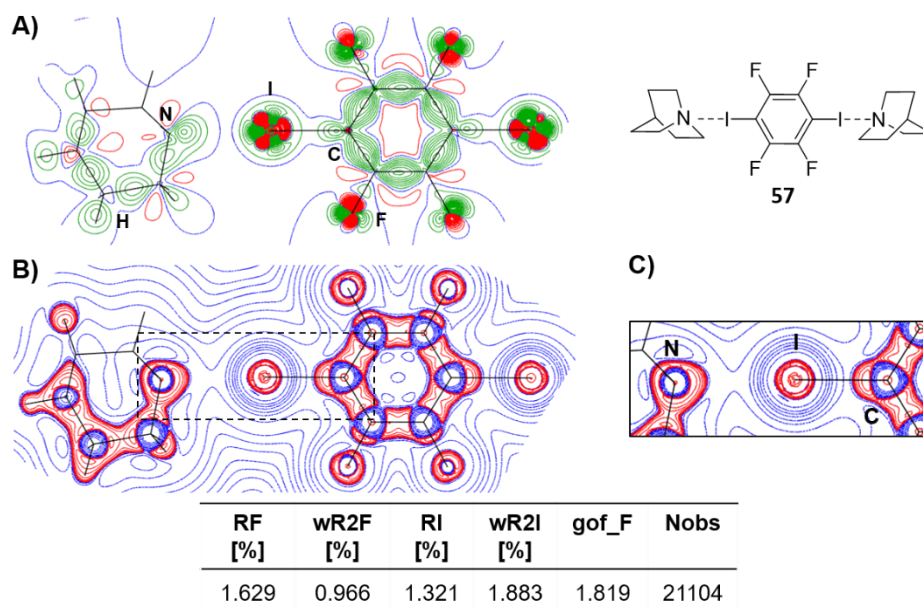


Abbildung 4.31: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **57**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die nächsten beiden erhaltenen Festkörperstrukturen werden zusammen vorgestellt und anschließend diskutiert, da die erhaltenen Atomabstände in einem identischen Bereich vorliegen. Die Festkörperstruktur **58** wurde aus Triethylamin (**69**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten. Die Kristalle wiesen die Form von farblosen Blöcken auf und die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül der beiden Wechselwirkungspartner.

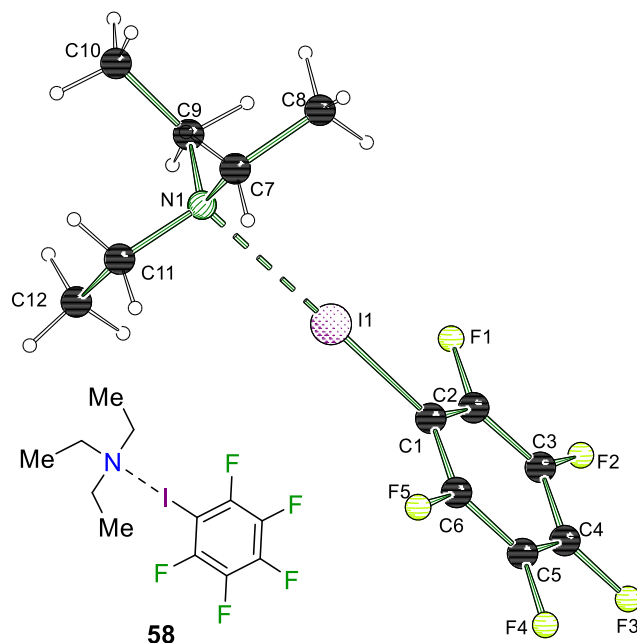


Abbildung 4.32: Molekülstruktur von [Triethylamin·Pentafluoriodbenzol] (**58**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7271(3), C1–I1 2.1242(4) C1–I1–N1 179.35(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.13 auf Seite 341.

Die zweite Verbindung, **59**, kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein halbes Molekül TMEDA (**70**) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**).

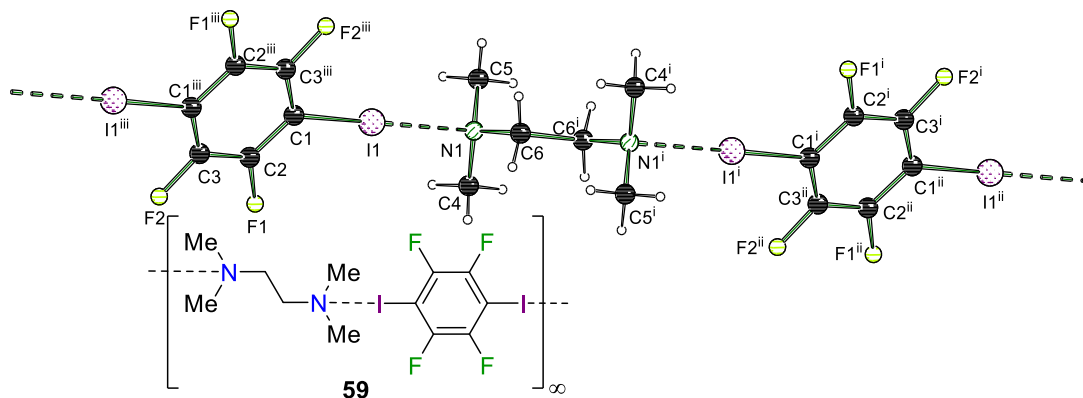


Abbildung 4.33: Molekülstruktur von [TMEDA·1,4-Diiodtetrafluorbenzol] $_{\infty}$ (**59 $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrien: i = 1-x, -y, 1-z, ii = 1+x, -1+y, z, iii = -x, 1-y, 1-z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7279(3), C1–I1 2.1142(3), C1–I1–N1 178.35(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.13 auf Seite 341.**

Die zusammengefassten kristallographischen Daten der Festkörperstrukturen sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Beide experimentellen Untersuchungen zeichnen sich wieder durch die hohe Qualität der Messdaten aus.

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **58** und **59**.

	58	59
empirische Formel	C ₁₂ H ₁₅ F ₅ IN	C ₁₂ H ₁₆ F ₄ I ₂ N ₂
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
maximale Auflösung [Å]	0.40	0.38
gemessene Reflexe	960552	544674
unabhängige Reflexe	23553	15422
R _{int}	0.0346	0.0325
Daten/Parameter	23553/175	15422/94
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0194, wR ₂ = 0.0429 R ₁ = 0.0144, wR ₂ = 0.0311		

Obwohl die beiden Systeme **58** und **59** auf struktureller Ebene nicht unterschiedlicher – molekulare Wechselwirkung versus eindimensionales Koordinationspolymer und verschiedene Halogenbrücken-Donoren und -Akzeptoren – sein könnten, weisen beide einen ähnlichen Stickstoff-Iod-Abstand auf. Die Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien beträgt in beiden Addukten 26%. Normalerweise liegen in polymeren Architekturen zwei oder mehrere unterschiedlich starke Interaktionen vor, wobei die stärkeren Wechselwirkungen einen größeren Einfluss auf die ausgebildete Struktur besitzen. Bei dem XB-System basierend auf TMEDA (**70**) und dem zweifach iodierten Perfluorbenzol **34** liegt eine erhöhte Symmetrie der beiden Verbindungen im Kristall vor. Dies ermöglicht ein günstiges Packungsverhalten im Festkörper und die daraus resultierenden kurzen Atomabstände. Die Ergebnisse für das zweite XB-Addukt **58** liegen im Rahmen der Erwartungen. Ein Vergleich mit der stärksten Interaktion dieser Arbeit zeigt den Einfluss des XB-Akzeptors auf die ausgebildete Halogenbrücke. Mit Chinuclidin (**53**) liegt in Verbindung **50** ein sehr guter Elektronenpaardonor vor, der durch sein bizyklisches System ein stark gerichtetes freies Elektronenpaar besitzt. Diese besondere Eigenschaft konnte bereits Dr. L. KNAUER aus dem eigenen Arbeitskreis in Lithium-basierten Systemen aufzeigen und synthetischen Nutzen aus ihr ziehen.^[108,109] Im Vergleich dazu weist Triethylamin (**69**) „nur“ drei Ethyl-Substituenten auf, die einen positiv induzierenden Effekt in Richtung des Stickstoffatoms ausüben. Der größere N–I-Abstand folgt demnach aus der herabgesetzten XB-Akzeptorfähigkeit. Ein abschließender Blick auf die eingesetzten Amine zeigt,

dass beide Verbindungen ohne eine Fehlordnung der Kohlenstoffzentren vorliegen. Da für beide LEWIS-Basen flexible Systeme bekannt sind,^[110,111] ist diese starre Konformation wieder auf die ausgebildete Halogenbrücke zurückzuführen. In der Literatur ist eine ähnliche Struktur **71** zu finden, in der TMEDA (**70**) mit Pentafluoriodbenzol (**35**) umgesetzt wurde.

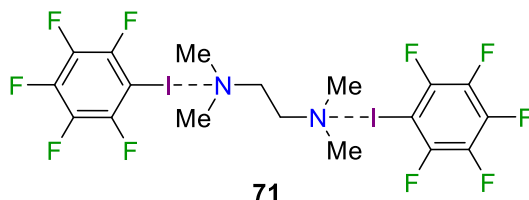


Abbildung 4.34: Festkörperstruktur **71** der Arbeitsgruppe um RESNATI *et al.*. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N–I1 2.765(2), C4–I1 2.118(3), C1A–I1A–N1A 178.61(8).^[112]

Entgegen den Erwartungen zeigte die Festkörperstruktur **71** von der Gruppe um RESNATI *et al.* keinen kürzeren Stickstoff-Iod-Abstand auf als in dem zuvor beschriebenen XB-Addukt **59**.^[112] Obwohl das polymere Motiv hier auf ein 2:1-Aggregat heruntergebrochen wurde, ist die Wechselwirkung schwächer. Die Abweichung der Interaktionsstärke kann auf Effekten im Kristall beruhen, da von einem theoretischen Standpunkt die gezeigten Änderungen in den strukturellen Werten chemisch nicht erklärbar sind. Da die erhaltenen kristallographischen Daten des XB-Systems **71** nicht annähernd mit denen der Festkörperstruktur **59** verglichen werden können, werden weitere Diskussionen aufgrund der hohen Fehlergrenzen nicht getätigt. Durch die durchgeführten automatischen Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* konnten für **58** erste Einschätzungen über die Datenqualität erhalten werden, welche nachstehend aufgeführt sind.

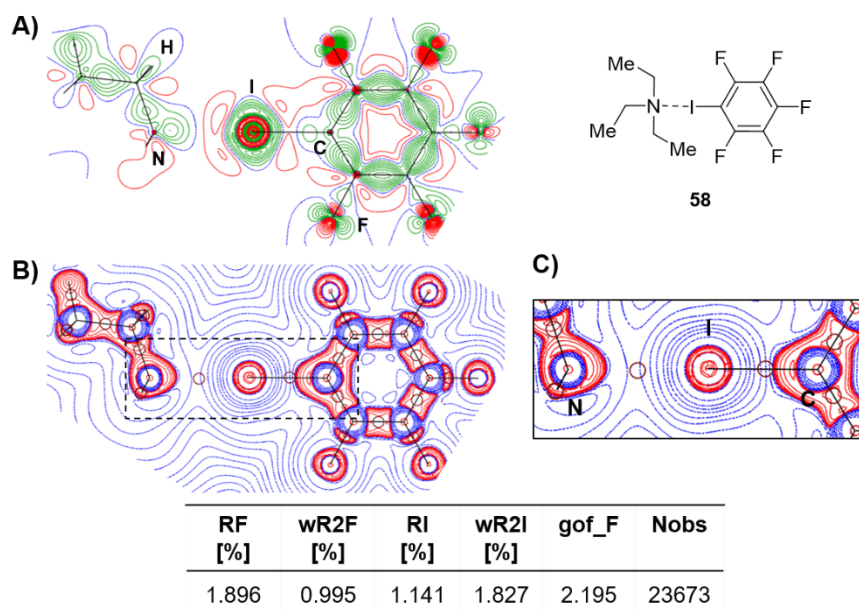


Abbildung 4.35: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **58**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Aus Abbildung 4.35 und 4.36 ist zu erkennen, dass die kovalenten Bindungen in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ chemisch sinnvoll beschrieben wurden. Die bindungskritischen Punkte liegen ebenfalls auf den Bindungen und entsprechen damit den Erwartungen. Für beide Verfeinerungen wurde jedoch in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ eine ungewöhnliche Umgebung für das Iodatom erhalten, was jedoch auf dem verwendeten IAM beruhen kann und somit bei einer ausführlichen Elektronendichtestudie noch einmal überarbeitet wird. Der LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ in Abbildung 4.36 deutet auf eine anisotrope Verteilung der Elektronendichte ρ um das Iodatom hin, da neben dem großen blauen Bereich ebenfalls zwei kleine rote Areale fast orthogonal zur Kohlenstoff-Iod-Bindungsachse zu erkennen sind. Folglich geben die beiden Auswertungen einen ersten Hinweis darauf, dass eine ausführliche Elektronendichtebestimmung durchgeführt werden könnte und hieraus interessante Ergebnisse erhalten werden.

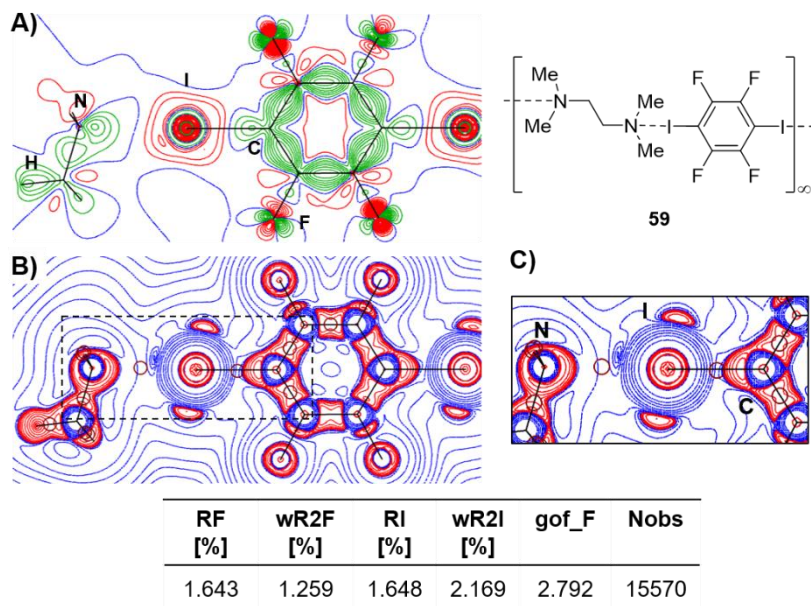


Abbildung 4.36: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **59**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die folgenden zwei Strukturen weisen bezüglich der Halogenbrücke Unterschiede auf, jedoch können bereits genannte Prinzipien gut anhand dieser beiden Verbindungen erklärt werden. Zunächst erfolgt eine Angabe zur vorliegenden Geometrie, den experimentellen Daten und anschließend eine kurze Diskussion. Die Verbindung **60** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Pyrrolidin (**72**) und ein halbes Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**).

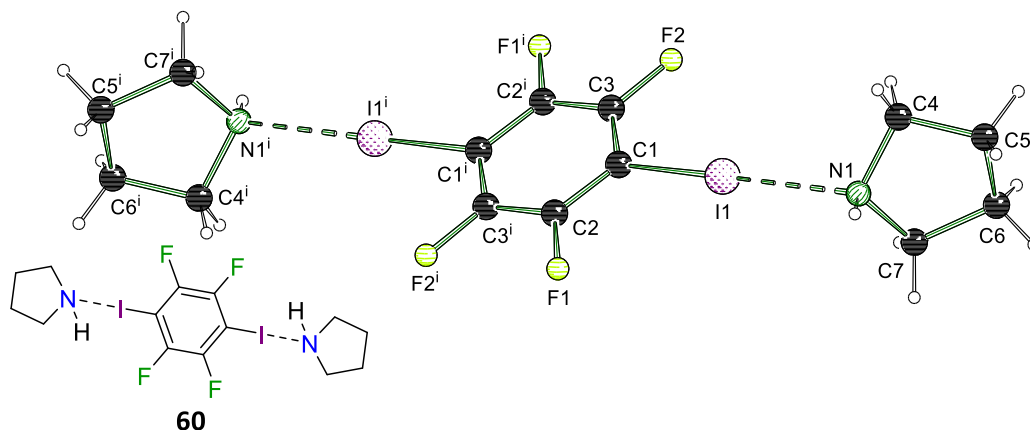


Abbildung 4.37: Molekülstruktur von [(Pyrrolidin)₂·1,4-Diiodtetrafluorbenzol] (**60**) im Kristall. Symmetrie: $i = -x, 1-y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-N1 2.7379(6), C1-I1 2.1180(6), C1-I1-N1 178.69(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.13 auf Seite 341.

Die zweite Festkörperstruktur **61** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle Triethylamin (**69**) und zwei halbe Moleküle 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**).

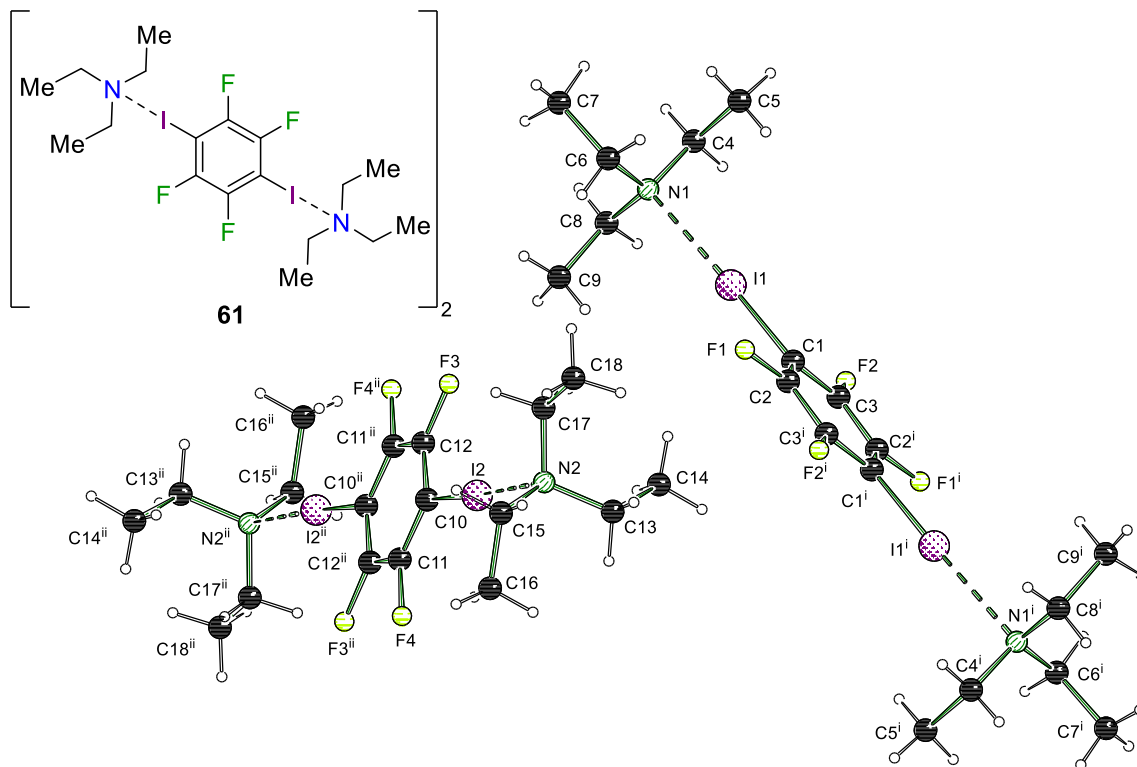


Abbildung 4.38: Molekülstruktur von [(Triethylamin)₂·1,4-Diiodtetrafluorbenzol]₂ (**61**₂) im Kristall.

Symmetrie: $i = 1-x, -y, -z$, $ii = -x, -1-y, 2-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:
 I1–N1 2.7487(5), C1–I1 2.1152(5), I2–N2 2.7918(5), C10–I2 2.1118(5), C1–I1–N1 177.72(2),
 C10–I2–N2 176.83(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen
 Daten befinden sich in Tabelle 8.14 auf Seite 342.

Nachstehend ist eine kurze Zusammenfassung der röntgenkristallographischen Daten der beiden Festkörperstrukturen aufgelistet. Wie zuvor sind die experimentellen Werte in hoher Qualität erhalten worden.

Tabelle 4.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **60** und **61**.

	60	61
empirische Formel	C ₁₄ H ₁₈ F ₄ I ₂ N ₂	C ₁₈ H ₃₀ F ₄ I ₂ N ₂
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
maximale Auflösung [Å]	0.43	0.45
gemessene Reflexe	249795	1009857
unabhängige Reflexe	11220	26595
R _{int}	0.0333	0.0339
Daten/Parameter	11220/104	26595/241
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0214, wR ₂ = 0.0447 R ₁ = 0.0198, wR ₂ = 0.0449		

Der Vergleich der beiden Strukturen **60** und **61** bietet die Möglichkeit, bereits erwähnte Prinzipien noch einmal zu unterstützen. In beiden Verbindungen wird als Halogenbrücken-Donor das 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) eingesetzt, wodurch die Ausbildung eines 2:1-Aggregates mit Aminen, welche nur ein Stickstoffatom tragen, bevorzugt wird. Das Pyrrolidin-basierte Addukt **60** bildet dabei einen kürzeren Stickstoff-Iod-Kontakt aus als das Triethylamin-basierte System **61**, da hier ein zyklisches Amin vorliegt. Die vorhandene Ringspannung resultiert in einem gerichteten Elektronenpaar, welches eine erhöhte Direktionalität und Interaktionsstärke begünstigt. Die Verlängerung der kovalenten Kohlenstoff-Iod-Bindung liegt bei 4 pm, welche schwächer ausgeprägt ist als in dem Halogenbrücken-Addukt **50** mit der stärksten Wechselwirkung, was mit den Erwartungen übereinstimmt. Durch die Ausbildung von zwei Wechselwirkungen wird die Interaktionsstärke von **61** im Vergleich zu dem monomeren System **58** etwas herabgesetzt. Dies ist ebenfalls nachvollziehbar, da die verbleibenden vier Fluor-Substituenten nun für die Polarisierung von zwei Iodatomen verantwortlich sind und dadurch die Größe des σ -Lochs vermutlich leicht verringert wird. Auch für diese beiden Strukturen wurden erste automatische Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt. Aus den Gütekriterien der Verfeinerung, den chemisch sinnvollen Ergebnissen der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ und des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ kann für beide Festkörperstrukturen **60** und **61** gesagt werden, dass die experimentellen Daten eine hohe Qualität aufweisen und für eine potentielle Elektronendichtebestimmung geeignet sind.

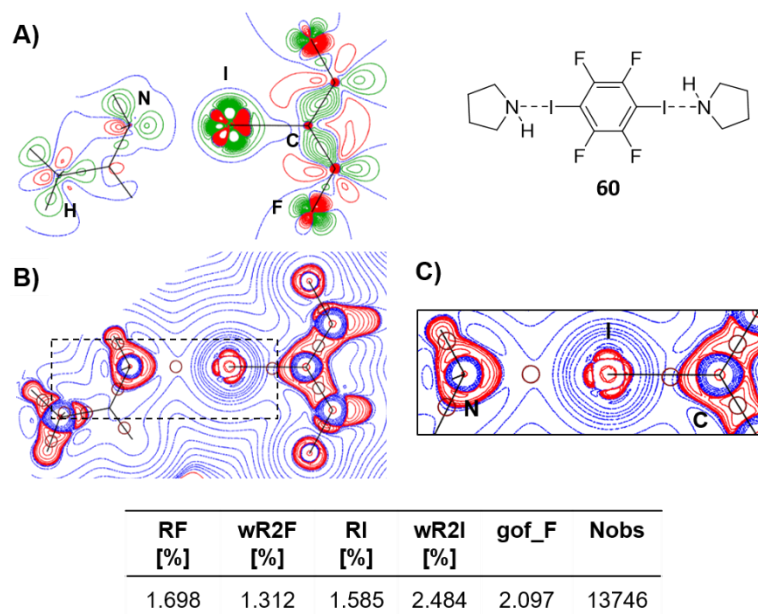


Abbildung 4.39: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **60**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Für das Halogenbrücken-Addukt **61** konnten zudem annähernd identische Ergebnisse im Vergleich zu der Festkörperstruktur **52** erhalten werden. In der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ist der Bereich um das Iodatom ungewöhnlich dargestellt, jedoch weist der LAPLACE-Operators ∇^2 daraufhin, dass eine anisotrope Ladungsverteilung am Iodatom vorliegt, was für die Ausbildung eines „klassischen“ σ -Lochs sprechen würde.

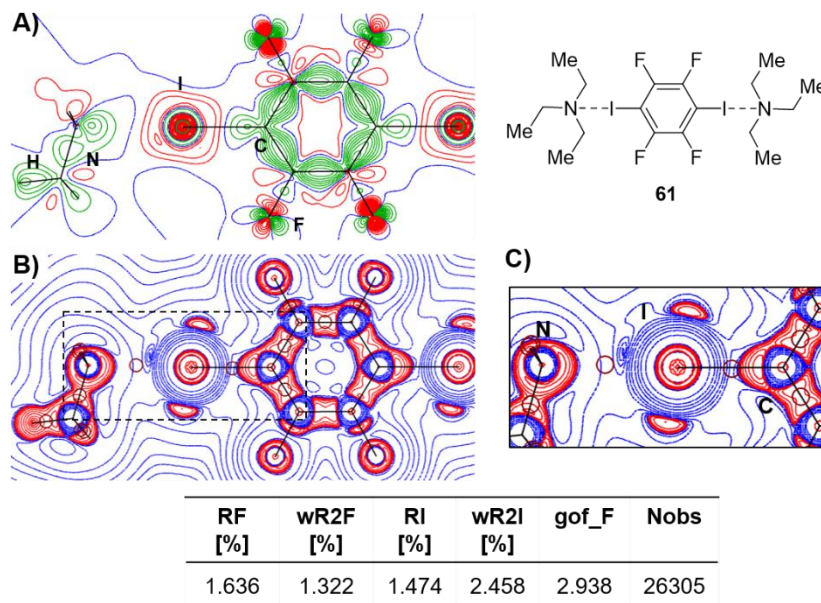


Abbildung 4.40: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **61**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Bei den im Folgenden aufgezeigten Festkörperstrukturen konnte erfolgreich Iodtrifluorethen (ITFE, **56**) eingesetzt werden, welches aufgrund seiner geringen Größe bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, wodurch die Schwierigkeit der Handhabung deutlich erhöht wurde. Trotzdem gelang es ebenfalls, eine der beiden Verbindungen kristallographisch auf einem sehr hohen Niveau zu untersuchen. Diese Verbindung **62** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül TMEDA (**70**) und ein Molekül Iodtrifluorethen (**56**).

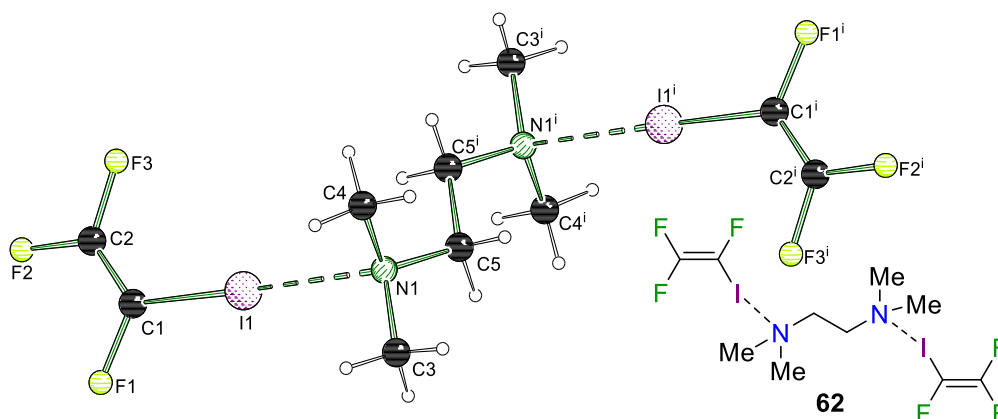


Abbildung 4.41: Molekülstruktur von $[N,N\text{-Tetramethylethylendiamin}\cdot(\text{Iodtrifluorethen})_2]$ (**62**) im Kristall. Symmetrie: $i = 2-x, -y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-N1 2.7675(5), C1-I1 2.0870(6), C1-I1-N1 176.42(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.14 auf Seite 342.

Unter Verwendung von ITFE (**56**) konnte als weitere Festkörperstruktur **63** im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ erhalten werden. Die Kristalle wurden in Form von gelblichen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Iodtrifluorethen (**56**) und ein Molekül des Amins **73**. Zusätzlich ist ein zweites *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) kokristallisiert. Diese Verbindung konnte aufgrund der mangelnden Kristallqualität nicht bei einer guten Auflösung gemessen werden, wie es bei einem Großteil der in diesem Abschnitt präsentierten Halogenbrücken-Systeme bisher möglich gewesen ist.

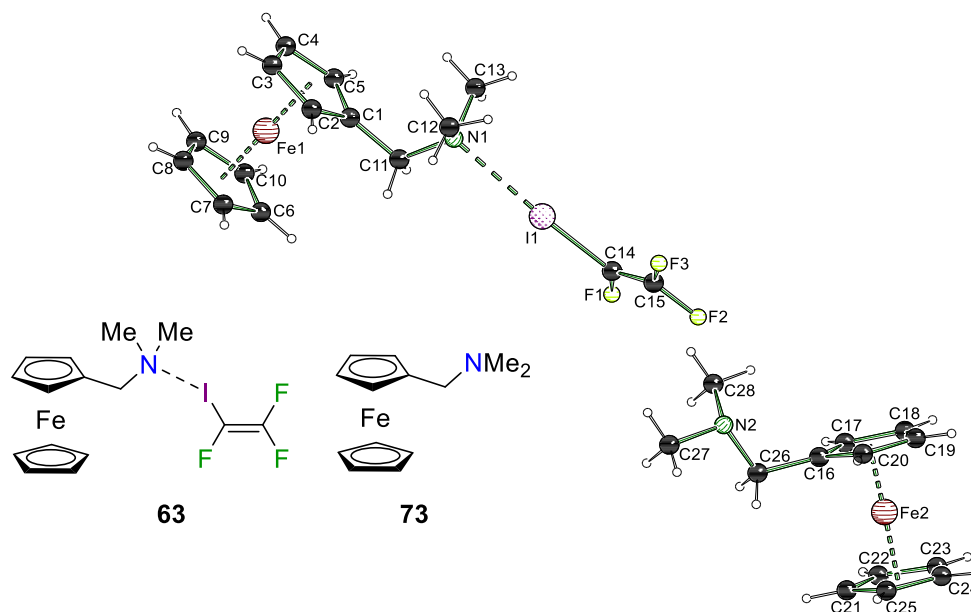


Abbildung 4.42: Molekülstruktur von $[(N,N\text{-Dimethylaminomethylferrocen})_2\text{-Iodotrifluorethen}]$ (**63-73**) im Kristall. Eins der beiden *N,N*-Dimethylaminomethylferrocene (**73**) ist kokristallisiert und nicht an der Wechselwirkung beteiligt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.774(3), C1–I1 2.113(6), C1–I1–N1 174.19(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.14 auf Seite 342.

In Tabelle 4.12 sind die kristallographischen Daten der Verbindungen **62** und **63** aufgeführt. Die experimentellen Werte der mit einem * markierten Verbindung **63** sind nicht von der gleichen Güte wie die Ergebnisse der zuvor beschriebenen XB-Addukte.

Tabelle 4.12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **62** und **63**.

	62	63*
empirische Formel	C ₁₀ H ₁₆ F ₆ I ₂ N ₂	C ₂₈ H ₃₄ F ₃ Fe ₂ IN ₂
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
maximale Auflösung [Å]	0.43	0.72
gemessene Reflexe	503487	52296
unabhängige Reflexe	11092	7631
R _{int}	0.0351	0.0578
Daten/Parameter	11092/93	7631/329

endgültige R-Werte (alle Daten) R₁ = 0.0204, wR₂ = 0.0425 R₁ = 0.0400, wR₂ = 0.0677

Für das eingesetzte Edukt Iodtrifluorethen (**56**) konnten keine experimentellen Daten in dieser Arbeit erhalten oder in der Literatur gefunden werden. Daher ist die Beurteilung einer C–I-Bindungsänderung nicht möglich. Aufgrund der veränderten strukturellen Eigenschaften des ITFEs (**56**) im Vergleich zu den ansonsten eingesetzten Benzolderivaten lassen sich nur bedingt Parallelen zu den anderen Festkörperstrukturen ziehen. Jedoch kann das 2:1-Aggregat **62** mit dem nachstehend veranschaulichten Koordinationspolymer **74** der Arbeitsgruppe um RESNATI *et al.* gut in Bezug gesetzt werden, da lediglich eines der Fluoratome durch ein Iodatomb substituiert wurde.^[113] Beide experimentellen Daten stimmen dahingehend gut überein, dass die Halogenbrücke in dem Polymer **74** schwächer ist. Aufgrund der vorliegenden Fehlordnung sind die in Abbildung 4.43 angegebenen Bindungslängen und die darauf basierende Aussage jedoch nur bedingt belastbar.

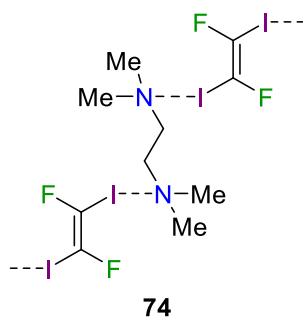


Abbildung 4.43: Festkörperstruktur **74** der Arbeitsgruppe um RESNATI *et al.*. Die Verbindung weist eine Fehlordnung der Halogenkomponente auf. Die experimentellen Daten sind von der höher besetzten Fehlordnungslage nachfolgend angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N–I1 2.8050(15), C4–I1 2.100(2), C1A–I1A–N1A 175.91(6).^[113]

Die beiden in dieser Arbeit erhaltenen Wechselwirkungsstärken liegen mit einer Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 25% in einem mittleren Bindungslängenbereich der in Schema 4.3 gezeigten Verbindungen. Unter Berücksichtigung der genannten Verhaltensweisen von Halogenbrücken-Systemen sollte die molekulare Interaktion in **63** stärker sein als die des 2:1-Aggregates **62**. Da neben dem wechselwirkenden Ferrocen-Derivat **63** jedoch ein weiteres Molekül **73** in der asymmetrischen Einheit kokristallisiert ist, kann ein Einfluss dessen auf vorliegende Packungseffekte nicht ausgeschlossen werden. Dieser kann zu einem verlängerten Stickstoff-Iod-Abstand geführt haben. Ebenfalls ist ein Einfluss des zwischen den zwei π -Systemen eingebundenen Eisenatoms auf die elektronische Situation innerhalb des Moleküls denkbar. Um hier jedoch konkretere Aussagen treffen zu können, müssten analoge Festkörperstrukturen untersucht werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht im Vordergrund der Untersuchungen stand. Auf Grundlage der experimentellen Datenqualität von Verbindung **62** konnten erste automatische Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt werden.

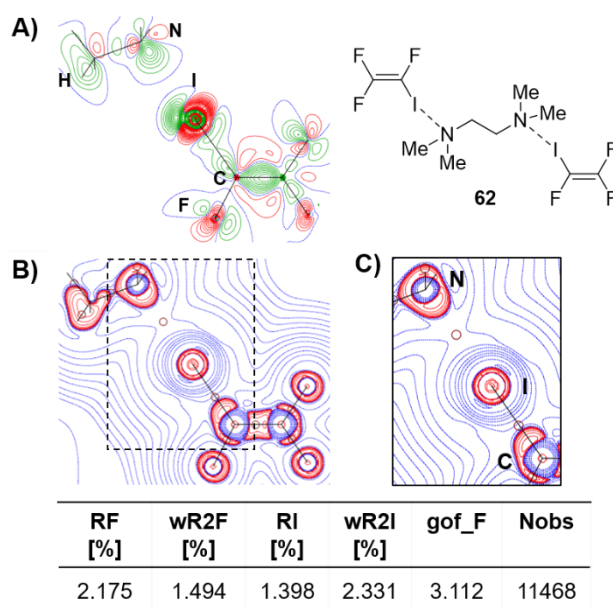


Abbildung 4.44: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **62**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die erhaltenen Ergebnisse der Multipolverfeinerung geben erste Hinweise darauf, dass sich die experimentellen Daten für eine mögliche Elektronendichtestudie eignen. Zu erkennen ist abermals, dass aufgrund der Aussage der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ vermutlich keine „klassische“ σ -Loch-Wechselwirkung vorliegt, sondern eher eine Koordinationsbindung ausgebildet wird. Um diese Aussage jedoch zu bekräftigen, müssen weiterführende Auswertungen durchgeführt werden.

Als nächste Verbindung der am Anfang angegebenen Reihenfolge ist die Wechselwirkung zwischen dem Pyrrolidin-Derivat **75** und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) näher zu betrachten und zu diskutieren. Diese Verbindung **64** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül 1-[(Methyldiphenylsilyl)methyl]pyrrolidin (**75**) und ein halbes Molekül der Halogenkomponente **34**.

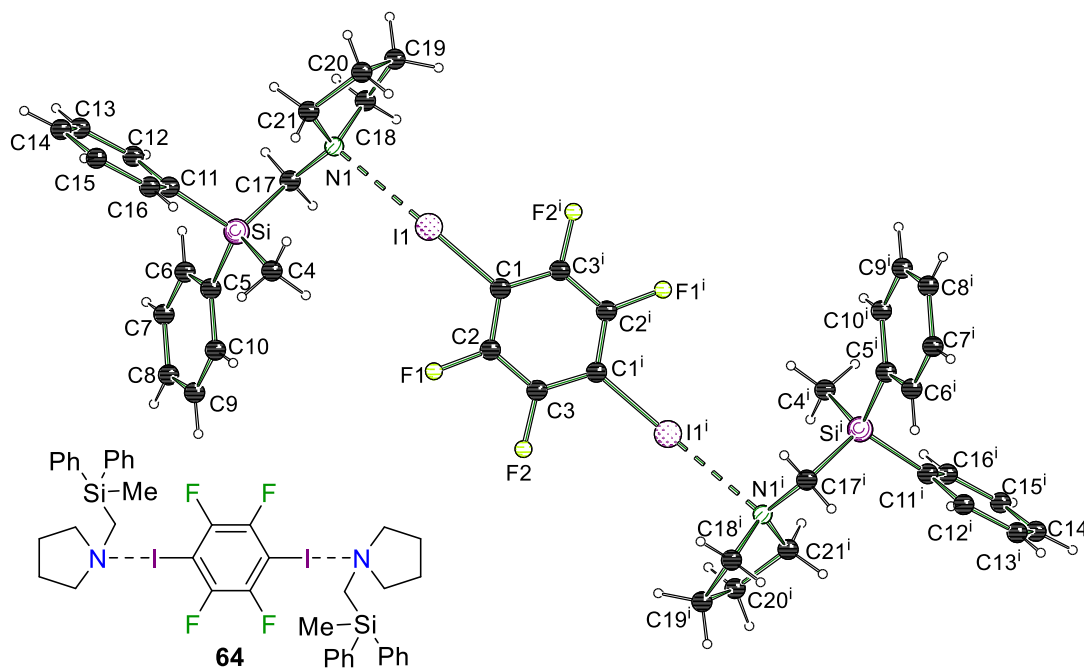


Abbildung 4.45: Molekülstruktur von [[1-[(Methyldiphenylsilyl)methyl]pyrrolidin]₂·1,4-Diiodtetrafluorbenzol] (**64**) im Kristall. Symmetrie: $i = 2-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7833(9), C1–I1 2.1075(10), C1–I1–N1 168.65(3). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.15 auf Seite 343.

Die experimentell bestimmten Strukturdaten der Verbindung **64** sind in der nachstehenden Tabelle 4.13 angegeben. Auch bei diesem XB-Addukt konnte aufgrund der mangelnden Qualität der Kristalle keine kleinen Fehlergrenzen für die geometrischen Parameter erhalten werden, weswegen die Verbindung mit einem * markiert ist.

Tabelle 4.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **64**.

64*	
empirische Formel	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ INSi
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
maximale Auflösung [Å]	0.60
gemessene Reflexe	115074
unabhängige Reflexe	9608
R _{int}	0.0360
Daten/Parameter	9608/236
Goodness-of-fit von F ²	1.069
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0480	

Die Korrelation zwischen dem Stickstoff-Iod-Abstand und der kovalenten Kohlenstoff-Iod-Bindungslänge ist im Bezug zu den bereits diskutierten Strukturen weiterhin gegeben. Die Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von unter 25% hat sich im Vergleich zu der Wechselwirkungsstärke der Verbindung **60** deutlich verringert. Die Auswirkung der Halogenbrücke auf die kovalente C–I-Bindung hat mit 3 pm ebenfalls abgenommen. Ein Vergleich der beiden Pyrrolidin-haltigen Strukturen **60** und **64** zeigt, dass die Substitution des Protons durch die verwendete Silyl-Gruppe einen Einfluss auf die Wechselwirkung besitzt. Verbindung **64** wurde dabei aufgrund der Überlegung synthetisiert, dass Silicium-haltige Funktionen einen höheren +I-Effekt aufweisen sollten, als Wasserstoffatome oder Alkyl-Substituenten, wodurch die ausgebildete Halogenbrücke verstärkt werden sollte. Entgegen den Erwartungen konnte keine positive Beeinflussung der Interaktion festgestellt werden. Dies könnte auf die zunehmende Sterik des Moleküls zurückzuführen sein, welche ebenfalls Auswirkungen auf Packungseffekte im Festkörper besitzt. Zudem könnte eine erhöhte Elektronendichte am Stickstoff zu einer Abnahme der Direktionalität des freien Elektronenpaares geführt haben. Somit konnten durch das Halogenbrücken-System **64** keine fundierten Erkenntnisse auf diesem Themengebiet erlangt werden. Damit diese Beobachtung jedoch aussagekräftiger erscheint, müssen weitere Silicium-haltige Systeme hinzugezogen werden, was innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht weiterverfolgt wurde. Eine Auswertung mit dem Programmpaket *MoPro* konnte aufgrund der zu geringen Datenqualität nicht durchgeführt werden.

Die gezielte Substitution von Bindungspartnern am Stickstoffatom wurde noch einmal mit Hilfe der folgenden zwei Festkörperstrukturen untersucht. In diesen Beispielen wurden zwei Wasserstoffatome durch Methyl-Gruppen ersetzt. Die erste Verbindung, **65**, wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Blöcken synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des chiralen Amins **76** und ein Molekül der Halogenverbindung **34**.

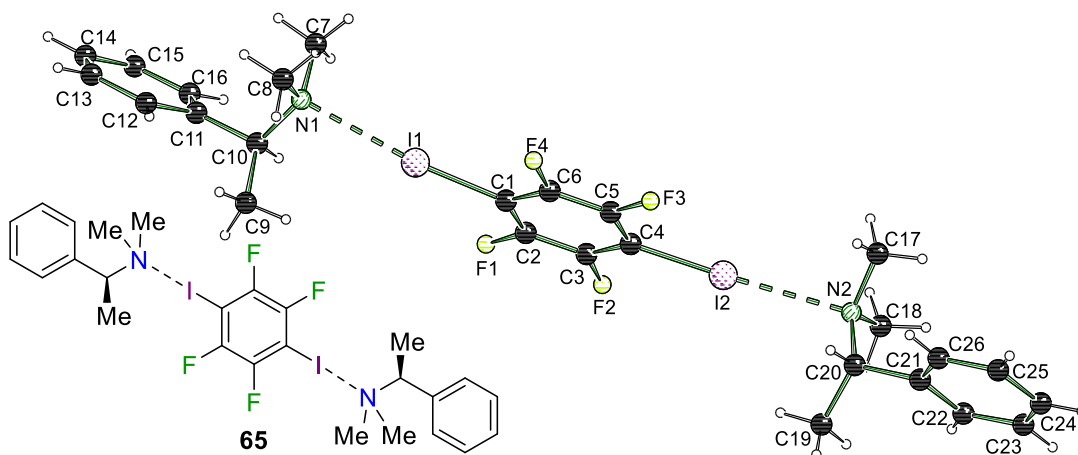


Abbildung 4.46: Molekülstruktur von $\{(S)\text{-}N,N\text{-Dimethyl-1-phenyl-ethan-1-amin}\}_2 \cdot 1,4\text{-Diodtetrafluorbenzol}$ (**65**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7849(4), C1–I1 2.1071(5), I2–N2 2.8588(5), C4–I2 2.1039(5), C1–I1–N1 172.48(2), C4–I2–N2 173.86(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.15 auf Seite 343.

Die zweite Festkörperstruktur **66** wurden im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Nadeln synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des chiralen Amins **77** und ein Molekül der Halogenverbindung **35**.

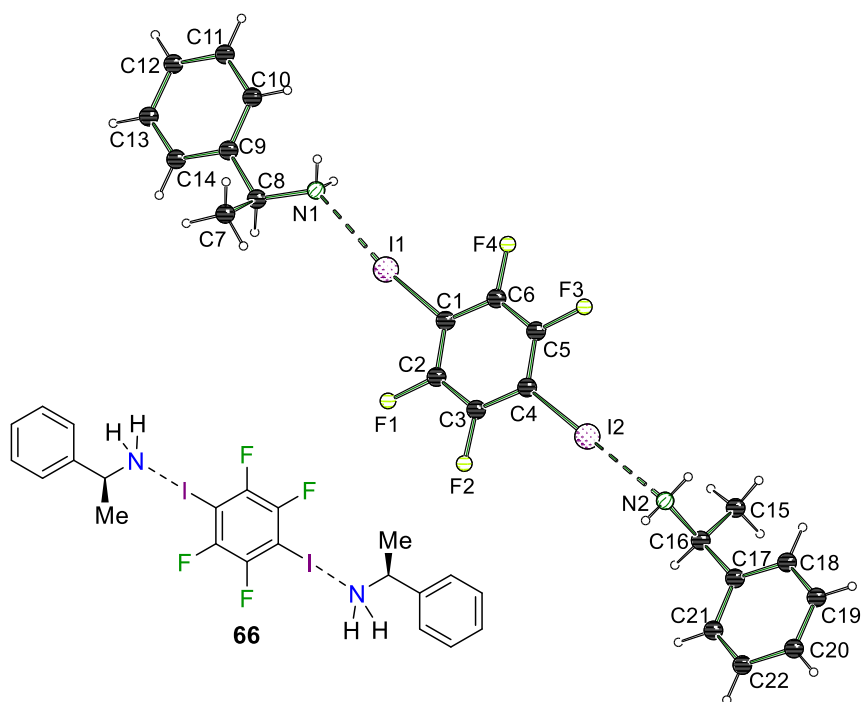


Abbildung 4.47: Molekülstruktur von $\{[(S)\text{-}1\text{-Phenylethan-}1\text{-amin}]_2\cdot\text{Tetrafluoriodobenzol}\}$ (**66**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8173(7), C1–I1 2.1014(6), I2–N2 2.8500(8), C4–I2 2.1030(7), C1–I1–N1 172.94(3), C4–I2–N2 176.04(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 24%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.15 auf Seite 343.

Eine Übersicht der experimentell bestimmten Daten der beiden Festkörperstrukturen **65** und **66** ist nachstehend veranschaulicht. Ein besonderes Augenmerk ist wieder auf die sehr gute Auflösung, die kleinen Gütefaktoren (R-Werte) und die hohe Anzahl an gemessenen Reflexen zu legen.

Tabelle 4.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **65** und **66**.

	65	66
empirische Formel	C ₂₆ H ₃₀ F ₄ I ₂ N ₂	C ₂₂ H ₂₂ F ₄ I ₂ N ₂
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
maximale Auflösung [Å]	0.38	0.40
gemessene Reflexe	1446439	1019296
unabhängige Reflexe	51868	36944
R _{int}	0.0359	0.0339
Daten/Parameter	51868/314	36944/273
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0165, wR ₂ = 0.0366	R ₁ = 0.0155, wR ₂ = 0.0350
Flack Parameter	–0.0061(13)	0.0164(17)

Bei den beiden chiralen Festkörperstrukturen wird jeweils das 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) als XB-Donor verwendet. Das eingesetzte Amin weist verschiedene Substituenten am Stickstoffatom auf, wodurch der Einfluss dieser Gruppen am XB-Akzeptor veranschaulicht werden kann. Alkylgruppen weisen einen größeren positiven induktiven Effekt auf als Wasserstoffatome. Die damit einhergehende Beeinflussung des Stickstoffatoms ist in den unterschiedlichen Bindungslängen wiederzufinden. Verbindung **65** besitzt eine stärkere Interaktion (25% Abweichung) und größere Verlängerung der Kohlenstoff-Iod-Bindung, als es bei dem XB-Addukt **66** der Fall ist. Im gesamten Kontext der bislang vorgestellten Verbindungen sind die beiden Interaktionen im schwachen bis mittleren Bereich von ihren Bindungslängen her anzusehen und die erhaltenen Trends passen gut mit den bisherigen Ergebnissen überein. Auch die automatischen Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* zeigen für **65** gute Übereinstimmungen mit den zuvor genannten Auswertungen. In der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ist zu erkennen, dass möglicherweise ein kleiner positiver Bereich entlang der Kohlenstoff-Iod-Achse vorliegt, auf den das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ausgerichtet ist. Eine ausführlichere Untersuchung würde hier detailliertere Aussagen bezüglich der Natur der Wechselwirkung ermöglichen.

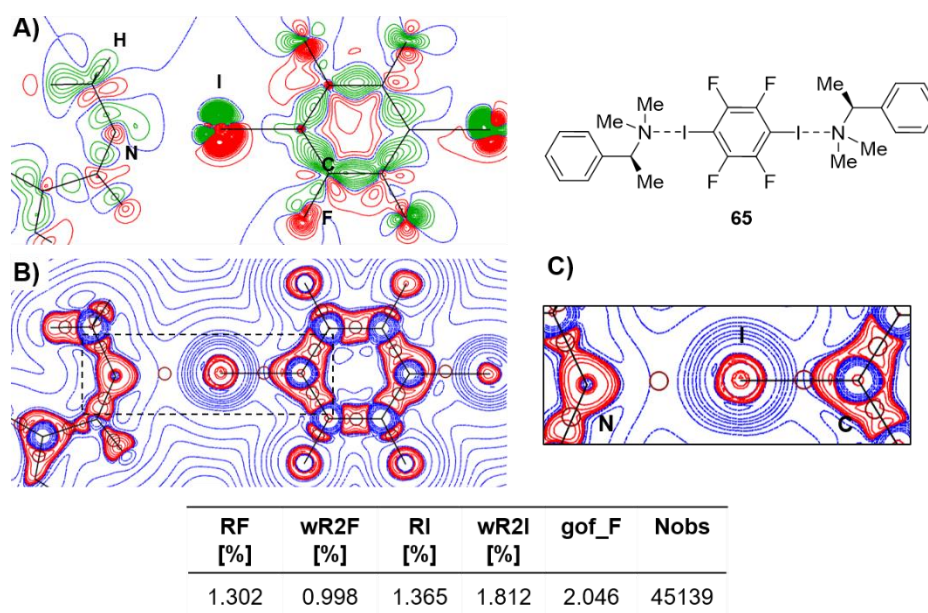


Abbildung 4.48: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **65**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die Ergebnisse für die automatische Verfeinerung der Festkörperstruktur **66** sind in Abbildung 4.49 veranschaulicht. Im Vergleich mit allen anderen Deformationsdichten $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ist hier eine ungewöhnliche Struktur der kovalenten Bindungen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die experimentellen Daten für eine mögliche Elektronendichtestudie nicht geeignet sind oder eines der verwendeten Modelle (IAM oder MM) einen Fehler aufweist. Auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse der automatischen Multipolverfeinerung kann somit kein chemisch sinnvolles Modell erhalten werden, obwohl die erhaltenen R-Werte keine Auffälligkeiten zeigen.

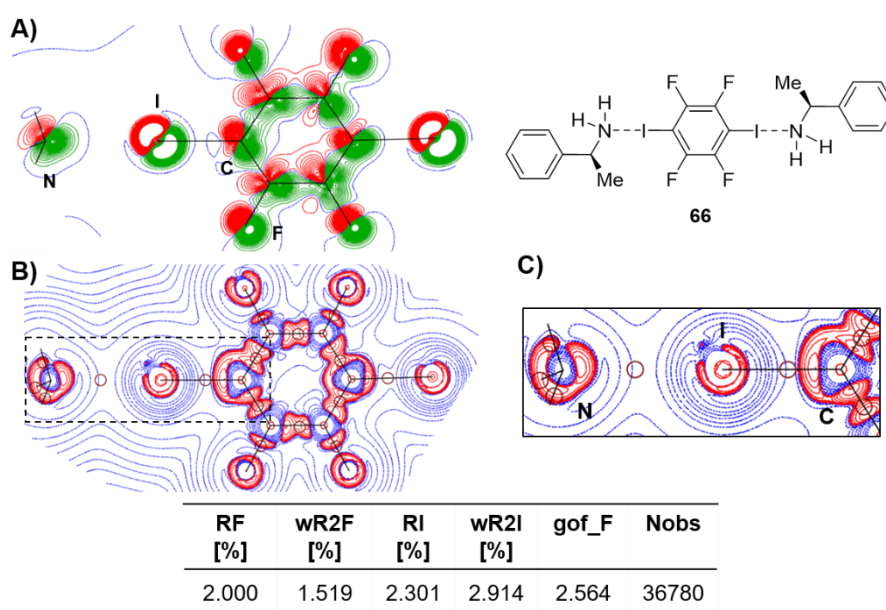


Abbildung 4.49: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **66**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Als letzte Festkörperstruktur konnte **67** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* erhalten werden. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Blöcken synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül TMMDA **78** und ein Molekül der Halogenverbindung **34**.

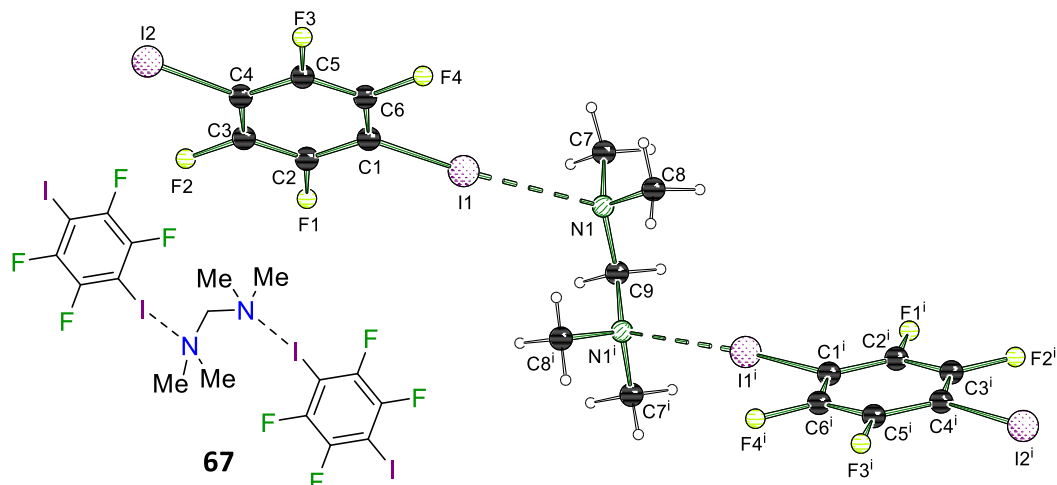


Abbildung 4.50: Molekülstruktur von [TMMDA·(1,4-Diiodotetrafluorbenzol)₂] (**67**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, y, 0.5-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.9850(6), C1–I1 2.0943(7), C4–I2 2.0729(6), C1–I1–N1 175.60(22). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 19%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.16 auf Seite 344.

Die kristallographischen Daten der in diesem Abschnitt als letztes thematisierten Festkörperstruktur **67** sind nachstehend angegeben. Eine gute Datenqualität ist bei dieser Verbindung erneut gegeben.

Tabelle 4.15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **67**.

67	
Summenformel	C ₁₇ H ₁₄ F ₈ I ₄ N ₂
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
maximale Auflösung [Å]	0.46
gemessene Reflexe	345820
unabhängige Reflexe	12589
R _{int}	0.0406
Daten/Parameter	12589/144
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0188, wR ₂ = 0.0381

Die erhaltenen Ergebnisse des Halogenbrücken-Systems **67** entsprechen nicht den Erwartungen, welche durch die Fülle an zuvor beschriebenen Festkörperstrukturen aufgestellt wurden. Mit Bezug auf die schwächste molekulare Wechselwirkung zwischen Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) sollte der Stickstoff-Iod-Abstand der Verbindung **67** deutlich verringert vorliegen. Das 1,4-Diiodotetrafluorbenzol (**34**) besitzt verglichen mit dem nicht fluorierten Analogon **54** vier elektronenziehende Substituenten mehr, die den elektrophilen Bereich am Iodatome

vergrößern und eine Interaktion begünstigen sollten. Zudem wurde – wie bei dem XB-Addukt **59** – ein eindimensionales Koordinationspolymer erwartet, da beide eingesetzten Verbindungen zwei Wechselwirkungszentren aufweisen. Die um ein Kohlenstoffatom verkürzte Alkylbrücke zwischen den beiden Stickstoffatomen im TMMDA (**78**) muss demnach Auswirkungen auf die Zusammensetzung im Kristall besitzen. Eine entscheidende Rolle können ungünstige Packungseffekte spielen, weshalb es nicht zur Ausbildung eines Polymers kommen kann. Ebenfalls kann die veränderte Ausrichtung der Stickstoffatome im Amin für das vorliegende Strukturmotiv verantwortlich sein. Ein Blick auf die zwei erhaltenen Kohlenstoff-Iod-Abstände zeigt, dass für die nicht an der Wechselwirkung beteiligte Bindung im Vergleich zum reinen XB-Donor **34** ein identischer Abstand erhalten wird. Für das interagierende Iodatome wird hingegen eine leichte Bindungsverlängerung von 2 pm erhalten. Für die Festkörperstruktur **67** mit der schwächsten Interaktion dieses Kapitels wurden ebenfalls automatische Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt. Die erhaltenen Auswertungen sind in Abbildung 4.51 dargestellt.

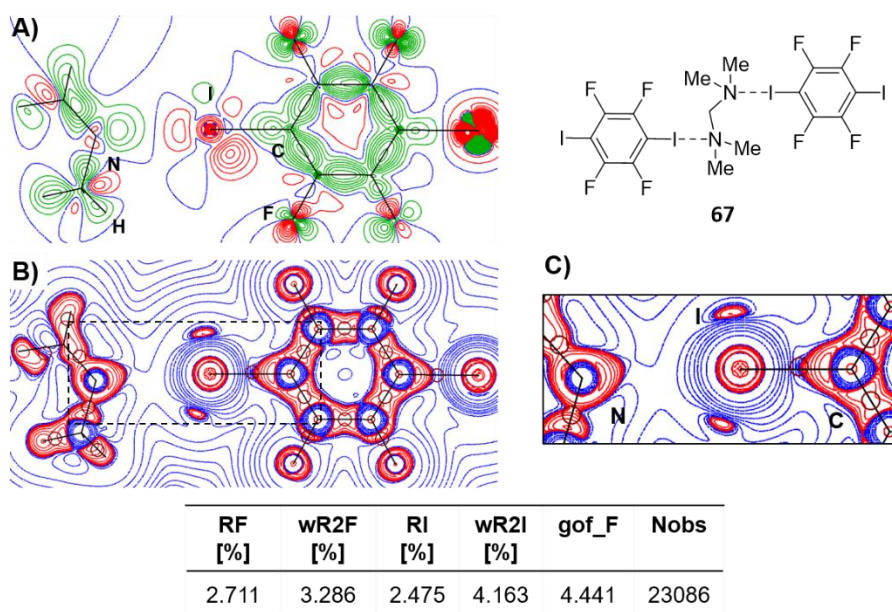


Abbildung 4.51: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **67**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Sowohl in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ als auch in dem LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ ist die Ausrichtung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms auf einen positiven Bereich zu erkennen. Werden die beiden Iodatome näher betrachtet, so fällt auf, dass das wechselwirkende Atom eine veränderte Elektronendichte ρ – im Vergleich zum

Iodatombenutzer, welches an keiner Interaktion beteiligt ist – aufweist. Dies verdeutlicht noch einmal, dass die Umgebung des Iodatoms durch die ausgebildete Interaktion beeinflusst wird. Zudem ist anzumerken, dass kein bindungskritischer Punkt zwischen dem Stickstoff- und Iodatombenutzer bestimmt werden konnte, was auf einen möglichen Fehler in den experimentellen Daten hindeuten könnte.

Temperaturabhängige Messungen

Damit nicht nur die strukturellen Gegebenheiten auf ihre Auswirkung bezüglich einer Halogenbrücke hin untersucht werden, wurde ebenfalls der äußere Einfluss der Messtemperatur bei zwei ausgewählten Beispielen betrachtet und die Ergebnisse der verschiedenen Temperaturmessungen miteinander verglichen. Die nachfolgenden 2:1-Aggregate **61** und **62** wurden in einem Temperaturbereich von 100 K bis 250 K gemessen.

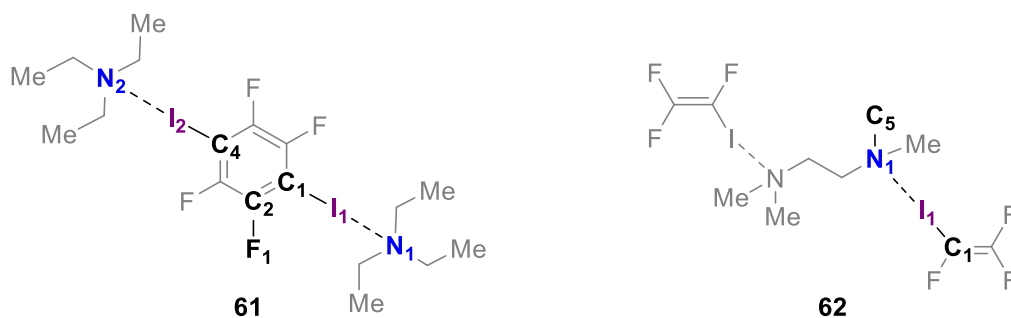


Abbildung 4.52: Die für die temperaturabhängigen Messungen ausgewählten Festkörperstrukturen **61** und **62**. Für eine bessere Übersicht erfolgt die Visualisierung in vereinfachter Form.

Das XB-Addukt **61** wurde zum einen wegen der Stabilität der Kristalle gegenüber Temperaturänderungen und zum anderen wegen der vorliegenden strukturellen Eigenschaften ausgewählt. Innerhalb dieser Verbindung treten zwei unterschiedlich starke Wechselwirkungen auf, die verschieden auf eine Temperaturerhöhung reagieren können. Um einen besseren Überblick über die Veränderung der geometrischen Parameter zu erhalten, sind die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 4.16 angegeben. Damit den Bindungslängenänderungen eine gewisse Aussagekraft gegeben werden kann, ist zudem der Kohlenstoff-Fluor-Abstand zweier nicht an der Wechselwirkung beteiligter Atome angegeben. Hierdurch kann die temperaturbedingte Auswirkung auf diese kovalente Bindung besser erläutert werden. Trotz der hohen Standardabweichungen bei erhöhter Temperatur werden die geometrischen Parameter für alle Messungen mit der gleichen Anzahl an Nachkommastellen angegeben, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen.

Tabelle 4.16: Temperaturabhängige Messung der Festkörperstruktur **61**.

Temperatur [K]	Bindungslänge		Abweichung*		R-Wert [%]
	(N1–I1) [Å]	(N2–I2) [Å]	(N1–I1) [pm]	(N2–I2) [pm]	
100	2.7487(5)		0		1.76
		2.7918(5)	0		
150	2.7640(9)		+1.53		2.77
		2.8216(11)	+2.98		
200	2.7856(13)		+3.69		3.11
		2.8541(17)	+6.23		
250	2.8070(15)		+5.83		2.60
		2.8879(21)	+9.61		

*N–I-Abweichung bezogen auf die 100 K Struktur; Standardabweichungen vernachlässigt.

Werden zunächst die Stickstoff-Iod-Abstände näher analysiert, so fällt auf, dass mit steigender Temperatur eine Verlängerung erhalten wird. Diese ist unter Berücksichtigung der Standardabweichung noch signifikant. Auffällig ist, dass die schwächere Interaktion einen fast doppelt so großen Einfluss durch die Temperaturerhöhung erfährt als die stärkere Wechselwirkung. Bei der Kohlenstoff-Iod-Bindung sieht dies hingegen anders aus, da nur bei der Betrachtung der 100 K und 250 K Messung soeben eine signifikante Verkürzung zu verzeichnen ist. Die als Referenz angegebene kovalente Bindungslänge bleibt bei allen Temperaturmessungen nahezu identisch. Es lässt sich somit die Aussage aufstellen, dass die Halogenbrücke empfindlich auf die Erhöhung der Temperatur reagiert und eine Abschwächung der Wechselwirkung erfolgt. Zu bedenken ist aber, dass die Auslenkungsparameter der einzelnen Atome bei einer Temperaturerhöhung ebenfalls zunehmen, weshalb die zuvor getätigte Aussage vorsichtig behandelt werden sollte. Es konnte darüber hinaus noch eine weitere interessante Beobachtung aus der durchgeführten temperaturabhängigen Messung erhalten werden. Wie bereits erwähnt, liegt Triethylamin (**69**) im Festkörper oftmals fehlgeordnet vor,^[111] wobei die ausgebildete Halogenbrücke dies anscheinend verhindert. Bei der letzten Temperaturerhöhung von 200 K auf 250 K konnten jedoch Fehlordnungslagen bei der zuvor als schwächer deklarierten Halogenbrücke beobachtet werden. Da der Kristall über einer Temperatur von 250 K geschmolzen ist, wird vermutlich mindestens ein Triethylamin (**69**) ab diesem Zeitpunkt von der Halogenkomponente gelöst, sodass die geordnete Struktur im Festkörper gebrochen wird. Dies führt anschließend zum Beugungsverlust und dem Schmelzen des Kristalls.

Das zweite Halogenbrücken-System **62** wurden ebenfalls aufgrund seiner Temperaturunempfindlichkeit ausgewählt. Zudem sollte nach den oben erlangten Erkenntnissen überprüft werden, ob es neben der neuen Ausbildung von Fehlordnungslagen auch zum Bruch der vorliegenden Symmetrie kommen kann. Darüber hinaus sollten zusätzlich zu den bereits betrachteten Komponenten 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) und Triethylamin (**69**) weitere Verbindungstypen auf ihr Verhalten untersucht werden. Die Standardabweichungen sind wieder für alle Temperaturmessungen gleich angegeben.

Tabelle 4.17: Temperaturabhängige Messung der Festkörperstruktur **62**.

Temperatur [K]	Bindungslänge (N1–I1) [Å]	Abweichung* (N1–I1) [pm]	Bindungslänge (C1–I1) [Å]	Bindungslänge (C5–N1) [Å]	R-Wert [%]
100	2.7691(11)	0	2.0897(13)	1.4688(16)	2.76
120	2.7721(11)	+0.30	2.0887(13)	1.4668(16)	2.12
140	2.7778(10)	+0.87	2.0868(12)	1.4675(14)	1.82
160	2.7832(11)	+1.41	2.0858(13)	1.4659(16)	1.91
180	2.7891(11)	+2.00	2.0846(14)	1.4655(16)	1.87
200	2.7936(12)	+2.45	2.0832(15)	1.4662(17)	1.79
220	2.8021(13)	+3.30	2.0838(17)	1.4648(19)	1.90
230	2.8082(16)	+3.91	2.0835(20)	1.4654(22)	2.02


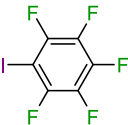
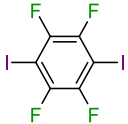
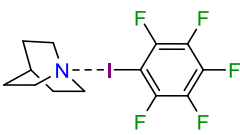
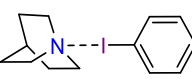
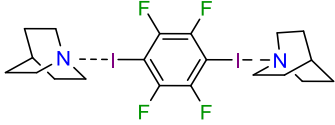
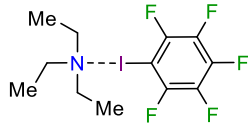
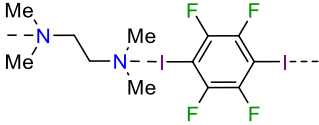
*N–I-Abweichung bezogen auf die 100 K Struktur; Standardabweichungen vernachlässigt.

Die erhaltenen Ergebnisse der zweiten durchgeführten temperaturabhängigen Messung sind vergleichbar mit dem vorherigen Experiment. Die beiden kovalenten Bindungen (C1–I1 und C5–N1) erfahren keine signifikante Veränderung bei Erhöhung der Temperatur. Die Halogenbrücke wird geschwächt und eine kürzere Stickstoff-Iod-Bindung erhalten. Auch hier muss die erhöhte Beweglichkeit der Atome und die damit einhergehenden vergrößerten Auslenkungsparameter beachtet werden. Ein Bruch der Symmetrie sowie eine Fehlordnung des TMEDAs (**70**) bleiben in diesem XB-Addukt **62** aus. Es konnten keine weiteren röntgenkristallographischen Messungen oberhalb einer Temperatur von 230 K durchgeführt werden, da der Kristall nach diesem Zeitpunkt geschmolzen ist.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Innerhalb dieser beiden Kapitel (4.2 und 4.3) wurden bereits eine hohe Anzahl von unterschiedlichen Festkörperstrukturen und Halogenbrücken-Systemen vorgestellt und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Um einen besseren Überblick über die XB-Addukte, die geometrischen Daten und die bereits gewonnenen Erkenntnisse zu behalten, werden die wichtigsten Informationen noch einmal kurz gebündelt. Die kristallographischen Werte sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst und die Parameter der ausgebildeten Halogenbrücken angegeben. Die Daten der Edukte werden für einen Vergleich mit angegeben.

Tabelle 4.18: Die wichtigsten C–I- und N–I-Abstände und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen.

Nummer	Struktur	C–I- Abstand [Å]	N–I- Abstand [Å]	Abweichung [%]
54		2.104(3) 2.102(3)	–	–
35		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
34		2.0740(5)	–	–
50		2.1295(3)	2.6781(2)	28
51		2.1091(4)	2.9301(4)	21
57		2.1155(5) 2.1198(6)	2.7151(5) 2.7474(5)	27 26
58		2.1242(4)	2.7271(3)	26
59		2.1142(3)	2.7279(3)	26

Nummer	Struktur	C-I- Abstand [Å]	N-I- Abstand [Å]	Abweichung [%]
60		2.1180(6)	2.7379(6)	26
61		2.1152(5) 2.1118(5)	2.7487(5) 2.7918(5)	26 25
62		2.0870(6)	2.7675(5)	25
63*		2.113(6)	2.774(3)	25
64*		2.1075(10)	2.7833(9)	25
65		2.1071(5)	2.7849(4)	25
66		2.1039(5)	2.8588(5)	23
67		2.1014(6)	2.8173(7)	24
67		2.1030(7)	2.8500(8)	23
67		2.9850(6)	2.0943(7)	19

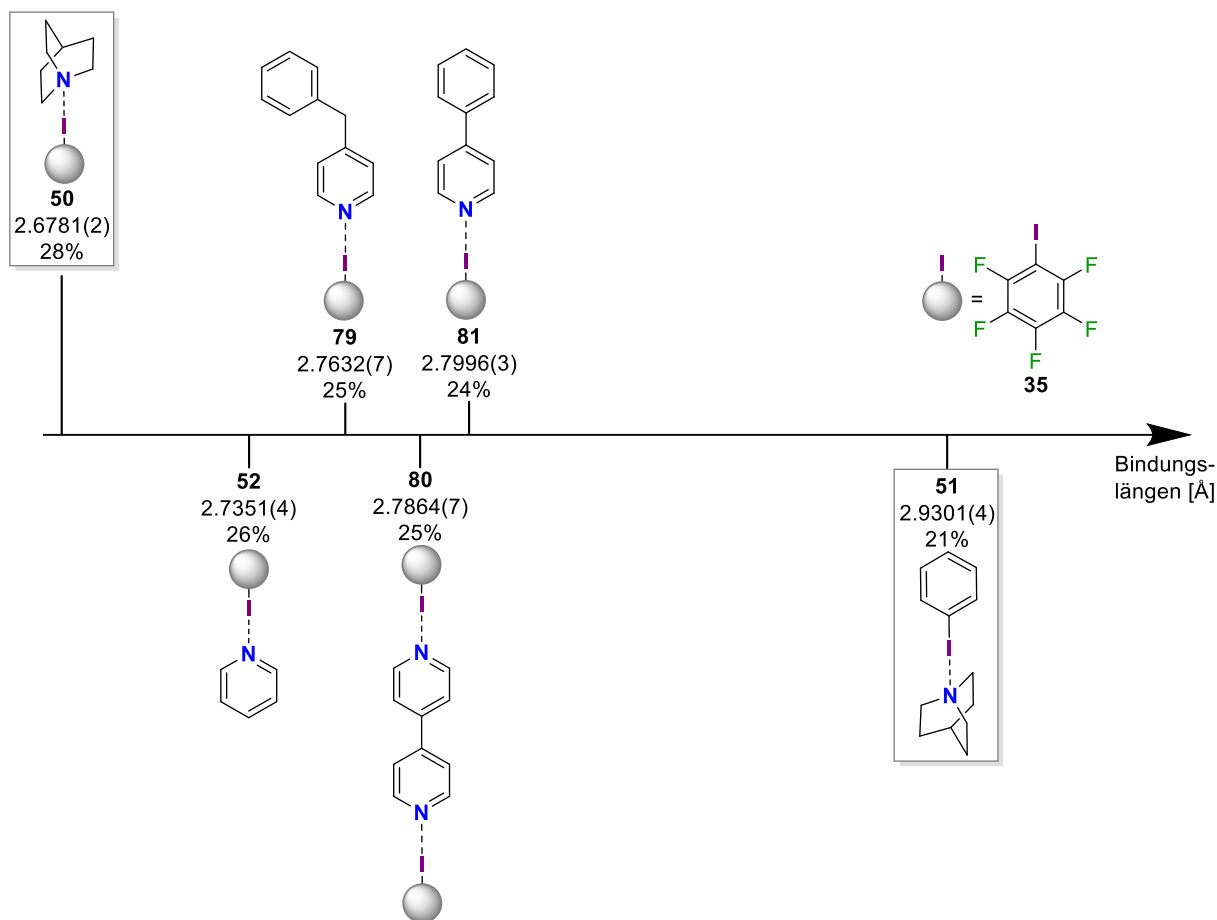
*schlechtere Datenqualität im Vergleich zu den anderen Festkörperstrukturen.

Neben den strukturbezogenen Informationen konnten ebenfalls einige Aussagen und Informationen bezüglich Halogenbrücken-Systemen getroffen werden. Diese werden in kurzen Stichpunkten nachstehend aufgelistet.

- Eine erfolgreiche Verwendung einer Vielzahl an XB-Donoren und XB-Akzeptoren konnte für die Ausbildung von Halogenbrücken gezeigt werden.
- Die Charakterisierung von kleinen und molekularen XB-Systemen ist möglich.
- Es wurde eine große Bandbreite von Wechselwirkungsstärken erhalten.
- Halogenbrücken können zur Charakterisierung von schwierig handhabbaren Verbindungen (Fehlordnung, Phasenumwandlung, Flüchtigkeit) eingesetzt werden.
- Die Bestimmung von kristallographischen Datensätzen mit einer hohen Qualität konnte von einer Reihe an Verbindungen erfolgreich durchgeführt werden.
- Halogenbrücken zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten, wobei die schwächere Wechselwirkung einen stärkeren Einfluss erfährt.
- Geordnete Festkörperstrukturen können durch die Temperaturerhöhung Fehlordnungslagen ausbilden.

4.4 Wechselwirkungen von sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^2 -hybridisierten Aminien

Wird in der Literatur nach Halogenbrücken-Systemen gesucht, so finden sich zumeist Kombinationen aus sp^2 -hybridisierten Verbindungen. Dies liegt unter anderem daran, dass bei der Verwendung von sp^3 -hybridisierten Molekülen ungewollte Substitutionsreaktionen beobachtet werden können (s. Abschnitt 2.1.3.3). Zudem besitzt die Hybridisierung einen Einfluss auf die Größe des σ -Lochs. Eine Kombination aus sp - oder sp^2 -hybridisierten Iod-haltigen Halogenkomponenten mit LEWIS-Basen, welche ein stark gerichtetes freies Elektronenpaar besitzen, verspricht dabei in der Theorie hohe Wechselwirkungsstärken. Um deswegen einen Vergleich zu den in dieser Arbeit priorisierten sp^3 -hybridisierten Verbindungen durchführen zu können, wurden vier Pyridin-basierte XB-Systeme mit Pentafluoriodbenzol (**35**) untersucht. Dabei standen wieder Analysen von Festkörperstrukturen im Vordergrund, die eine experimentelle Bestimmung mit hoher Datenqualität ermöglichen, um die Ergebnisse auf einem ähnlichen Niveau auswerten zu können. Die erhaltenen Strukturmodelle sind in vereinfachter Form in Schema 4.4 mit den zuvor in Rot (nun in Grau) markierten Verbindungen **50** und **51** abgebildet. Hierdurch soll eine Einordnung der Festkörperstrukturen in Bezug auf ihre Bindungslängen und Wechselwirkungsstärken erfolgen.



Schema 4.4: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus sp^2 -hybridisierten Iodverbindungen und sp^2 -hybridisierten Aminen. Die mit einem grauen Kasten umrandeten Strukturen **50** und **51** sowie das XB-Addukt **52** sind in Abschnitt 4.1 bereits beschrieben worden.

Aus Schema 4.4 wird ersichtlich, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Festkörperstrukturen aus sp^2 -hybridisierten Donor- und Akzeptorverbindungen zwischen der bislang stärksten (**50**) und schwächsten molekularen Wechselwirkung (**51**) einzuordnen sind. Eine genauere Beschreibung der Strukturen erfolgt nachdem zunächst einige geometrische Parameter vorgestellt und dann eine kurze Übersicht der kristallographischen Daten gegeben wurde. Anschließend werden die Ergebnisse diskutiert und in einen chemischen Zusammenhang gesetzt. Dabei wurde die erste Verbindung, **52**, bereits in Abschnitt 4.1 ausführlich beschrieben, weshalb diese Daten nicht erneut vorgestellt, jedoch in der Diskussion mit aufgeführt werden. Nachfolgend werden zunächst die beiden Verbindungen **79** und **80** zusammen vorgestellt und anschließend diskutiert.

Die Festkörperstruktur **79** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Nadeln erhalten und die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül 4-Benzylpyridin **82** und einem Molekül Pentafluoriodbenzol **35**.

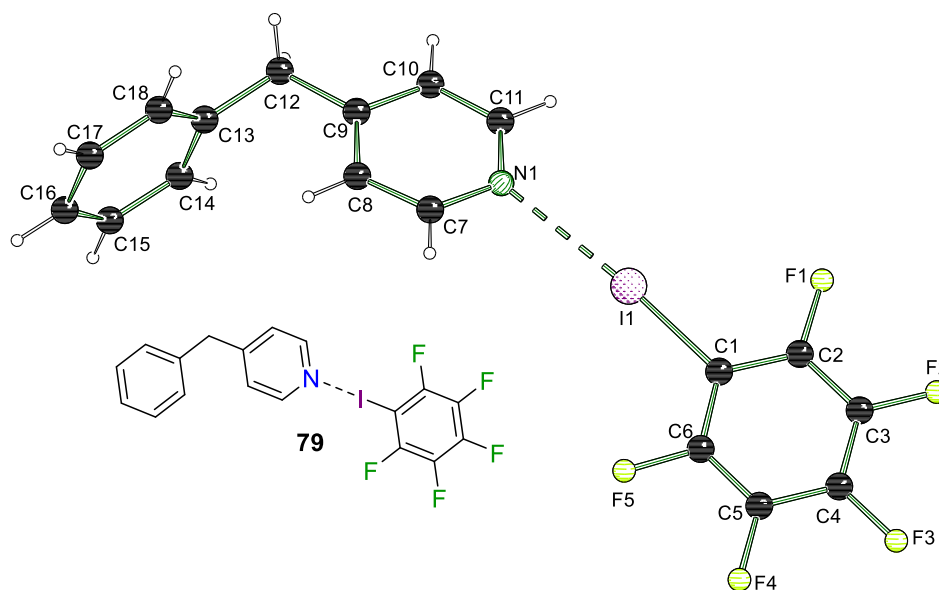


Abbildung 4.53: Molekülstruktur von [4-Benzylpyridin-Pentafluoriodbenzol] (**79**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7632(7), C1–I1 2.1017(8), C1–I1–N1 175.59(3). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.17 auf Seite 345.

Das nächste Halogenbrücken-Addukt, **80**, wurde aus der Kombination von 4,4'-Bipyridin (**83**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) erhalten. Dieses 2:1-Aggregat kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen erhalten und die asymmetrische Einheit weist ein halbes Molekül des Amins **83** und ein Molekül der Halogenverbindung **35** auf.

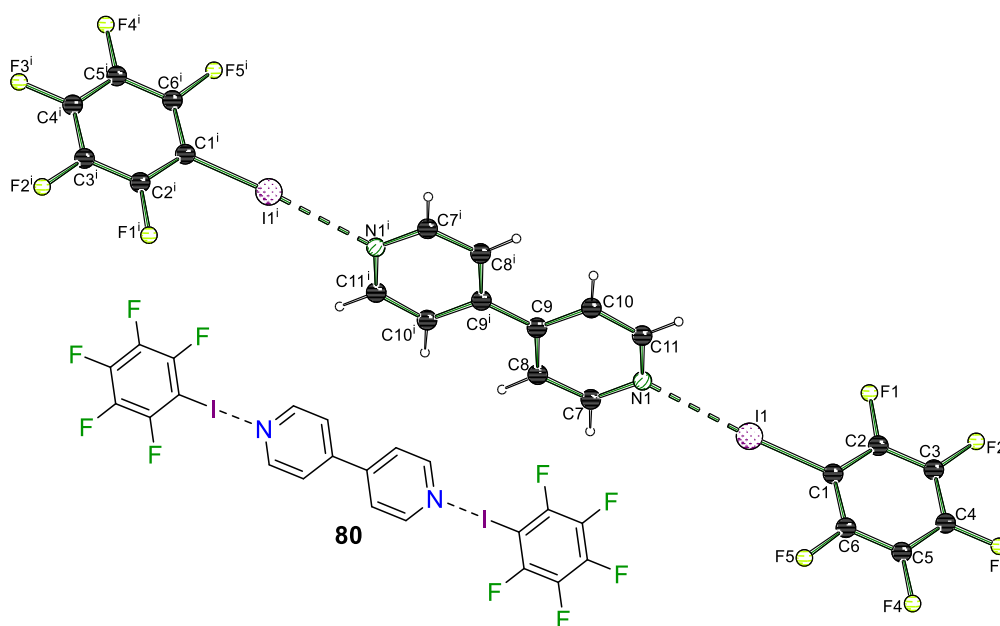


Abbildung 4.54: Molekülstruktur von [4,4'-Bipyridin-(Pentafluoriodbenzol)₂] (**80**) im Kristall. Symmetrie: $i = 2-x, 1-y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7864(7), C1–I1 2.0999(6), C1–I1–N1 174.36(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.18 auf Seite 346.

Die zusammengefassten kristallographischen Daten der zwei zuvor veranschaulichten Festkörperstrukturen sind in Tabelle 4.19 angegeben. Die hohe Datenqualität lässt sich wieder an den jeweiligen Kenngrößen beschreiben.

Tabelle 4.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **79** und **80**.

	79	80
empirische Formel	C ₁₈ H ₁₁ F ₅ IN	C ₂₂ H ₈ F ₁₀ I ₂ N ₂
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
maximale Auflösung [Å]	0.46	0.46
gemessene Reflexe	864676	477652
unabhängige Reflexe	18106	11852
R _{int}	0.0422	0.0329
Daten/Parameter	18106/226	11862/163
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0654	R ₁ = 0.0200, wR ₂ = 0.0481

Werden die ersten drei erhaltenen Festkörperstrukturen miteinander verglichen, so ist ersichtlich, dass mit den Stickstoff-Iod-Abständen – in einem Bereich von 2.74 Å bis 2.79 Å – ein enger Grad an Wechselwirkungsstärken erhalten wird. Den Erwartungen entsprechend wurde für das kleine, molekular gebundene Halogenbrücken-Addukt aus Pyridin (**55**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) die kürzeste N–I-Bindungslänge erhalten. Ein etwas längerer Stickstoff-Iod-Abstand liegt bei der Struktur **79** vor. Dies spricht dafür, dass die eingeführte Benzyl-Gruppe entweder einen Einfluss auf die elektronische Situation innerhalb des Amins **82** besitzt oder aufgrund der erhöhten Sterik die Packung im Kristall verändert vorliegen muss. Das ausgebildete 2:1-Aggregat **80** weist von diesen drei Festkörperstrukturen die schwächste Interaktion auf. Dies ist abermals darauf zurückzuführen, dass bei diesem Addukt **80** zwei Wechselwirkungen ausgebildet werden. Ein Blick auf die Kohlenstoff-Iod-Bindungsänderungen zeigt für diese drei XB-Systeme einen klaren Trend auf. Das Halogenbrücken-System **52** mit der stärksten Interaktion besitzt den längsten C–I-Abstand, jedoch ist diese Verlängerung in Bezug zu Verbindungen mit ähnlicher Wechselwirkungsstärke (vgl. **59**, **60** und **61**) nicht so stark ausgeprägt. Für die beiden Halogenbrücken-Addukte **79** und **80** sind nachfolgend die Ergebnisse der automatischen Verfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* angegeben, um die experimentellen Daten auf eine potentielle Anwendung für eine nachfolgende Elektronendichtebestimmung beurteilen zu können.

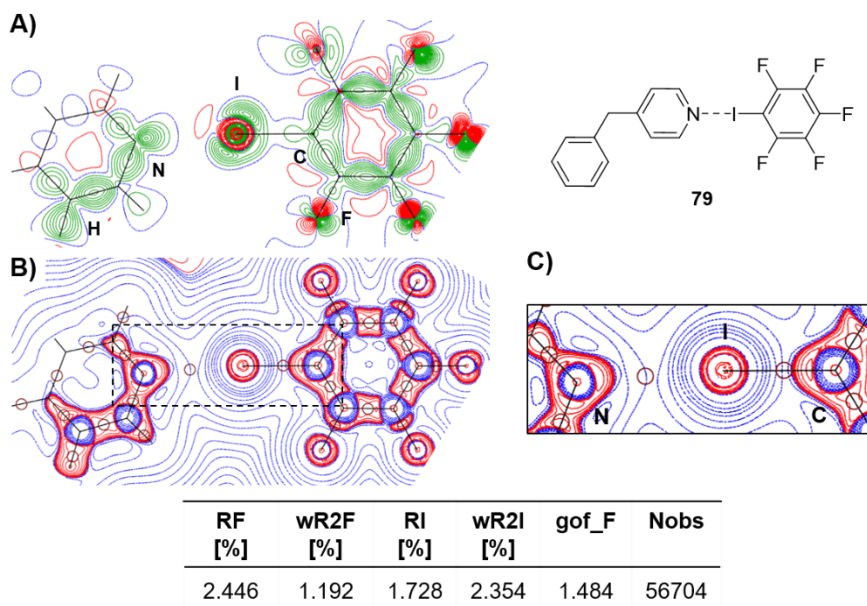


Abbildung 4.55: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **79**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die Auswertungen der beiden automatischen Multipolverfeinerungen in Abbildung 4.55 und 4.56 zeigen, dass für beide XB-Systeme ein chemisch sinnvolles Modell erhalten werden konnte. Die kovalenten Bindungen sind bereits gut beschrieben und die bindungskritischen Punkte liegen auf den Verbindungsachsen. Bei der Verbindung **79** ist ein positiver Bereich am Iodatom zu erkennen, zu welchem sich das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ausrichtet. Für das XB-Addukt **80** ist zwar ein positiver Bereich zu erkennen, jedoch liegt dieser nicht entlang der C-I-Bindungsachse und es ist keine „klassische“ σ -Loch-Interaktion mit dem Amin **83** zu erkennen.

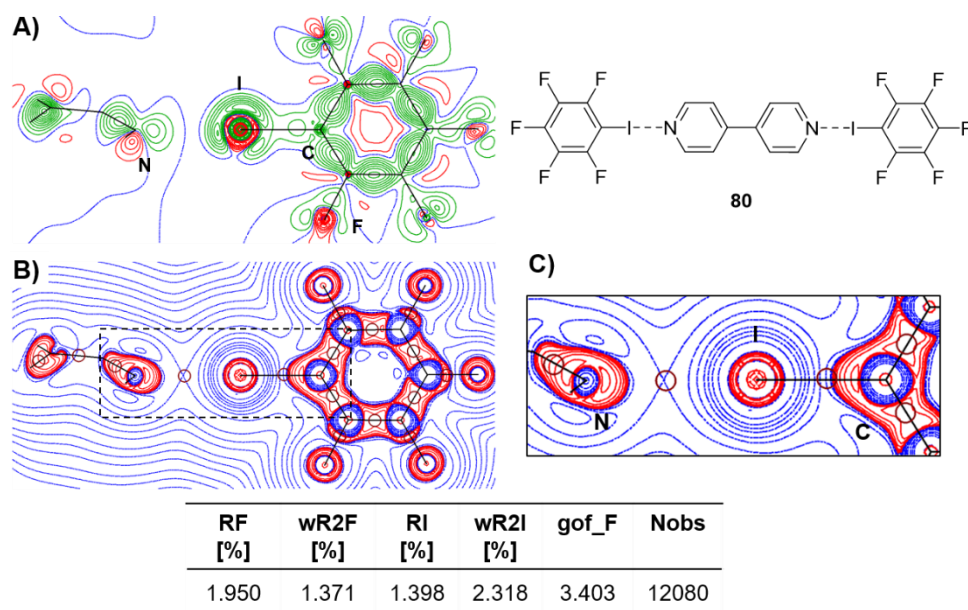


Abbildung 4.56: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **80**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{AM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die zuvor beschriebenen Trends und Erklärungsansätze der drei Festkörperstrukturen können jedoch nicht bei dem vierten XB-Addukt **81** verwendet werden, obwohl ebenfalls ein Pyridin-Derivat, **84**, eingesetzt wurde. Diese Verbindung **81** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Blöcken erhalten und die asymmetrische Einheit weist je ein Molekül desamins **84** und der Halogenverbindung **35** auf.

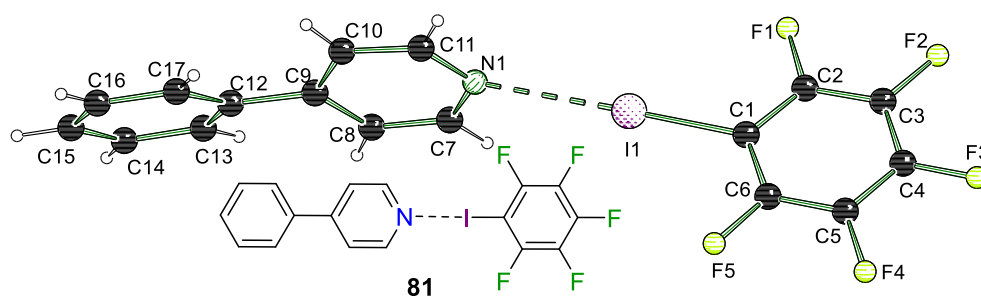


Abbildung 4.57: Molekülstruktur von [4-Phenylpyridin-Pentafluoriodbenzol] (**81**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7996(3), C1–I1 2.1021(3), C1–I1–N1 176.87(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 24%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.18 auf Seite 346.

Die kristallographischen Daten der Struktur **81** sind in Tabelle 4.20 separat veranschaulicht. Alle angegebenen Gütekriterien sprechen wieder für eine sehr hohe Datenqualität, weshalb die auftretenden Unterschiede im Vergleich zu den zuvor genannten Strukturen gut beschrieben werden können.

Tabelle 4.20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **81**.

81	
empirische Formel	C ₁₇ H ₉ F ₅ IN
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
maximale Auflösung [Å]	0.39
gemessene Reflexe	1220936
unabhängige Reflexe	27321
R _{int}	0.0326
Daten/Parameter	27321/217
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0190, wR ₂ = 0.0445

Die beiden XB-Addukte **79** und **81** sollten aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit einen nahezu identischen Bereich an N–I- sowie C–I-Abständen liefern. Dies ist jedoch vor allem bei der Stickstoff-Iod-Wechselwirkung nicht der Fall. Werden zudem die beiden Festkörperstrukturen **80** und **81** dieses Abschnittes miteinander verglichen, so wird festgestellt, dass das 2:1-Aggregat des 4,4'-Bipyridins (**83**) einen kürzeren N–I-Abstand ausbildet. Auch dies spricht zunächst gegen die zuvor gewonnen Erkenntnisse, da die Wechselwirkungsstärke molekularer Systeme meist größer sein sollte. Wird nun jedoch die Festkörperstruktur **81** näher betrachtet, so fällt auf, dass das 4-Phenylpyridin (**84**) leicht verdreht und abgelenkt zum Pentafluoriodbenzol (**35**) positioniert ist. Diese Beobachtung könnte auf Packungseffekte zurückzuführen sein, die beim symmetrischen 4,4'-Bipyridin (**83**) oder dem Benzyl-substituierten Pyridin **82** in dieser Form nicht auftreten und folglich keinen Effekt auf die geometrische Anordnung im Kristall besitzen. Abermals liefert eine erste automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* gute Ergebnisse, die für eine hohe Datenqualität sprechen. Im Gegensatz zu den anderen beiden Strukturen mit den Pyridin-Derivaten **82** und **83** wird hier in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ein großer positiver Bereich entlang der Kohlenstoff-Iod-Bindung erhalten. Insgesamt liegen vier Bereiche um das Iodatomb vor, was für die Ausbildung eines „klassischen“ σ -Lochs spricht. Basierend auf diesen ersten Ergebnissen könnten die unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken ebenfalls über die Art der Interaktionen erklärt werden.

Werden alle automatischen Verfeinerungen miteinander verglichen, so liegt oftmals bei den Halogenbrücken-Systemen mit den schwächeren Interaktionen ein σ -Loch vor. Somit kann die Wechselwirkungsart einen Einfluss auf den Stickstoff-Iod-Abstand besitzen.

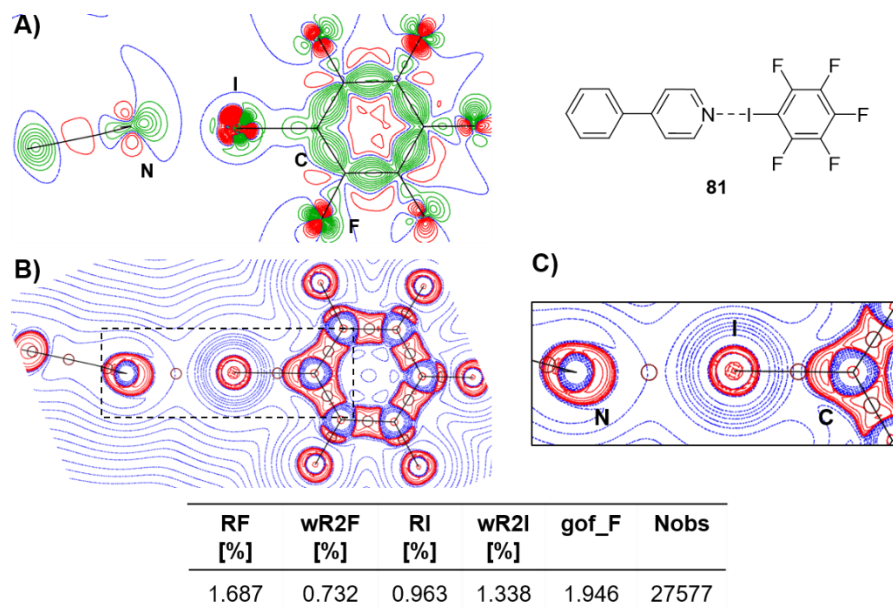
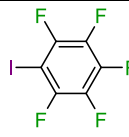
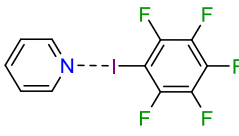
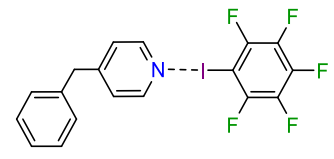
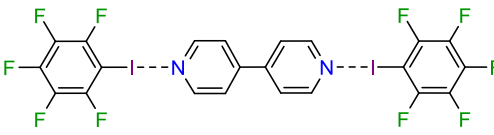
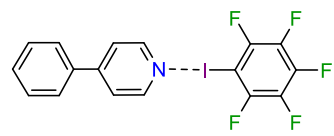


Abbildung 4.58: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **81**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Damit die erhaltenen experimentellen Ergebnisse auf einen Blick betrachtet und Vergleiche besser gezogen werden können, werden die wichtigsten Parameter und Aussagen noch einmal kurz zusammengefasst. Dafür werden die ermittelten Abstände tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 4.21: Die wichtigsten C–I- und N–I-Abstände und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen basierend auf sp²-hybridisierten Verbindungen.

Nummer	Struktur	C–I- Abstand [Å]	N–I- Abstand [Å]	Abweichung [%]
35		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
52		2.1070(4)	2.7351(4)	26
79		2.1017(8)	2.7632(7)	25
80		2.0999(6)	2.7864(7)	25
81		2.1021(3)	2.7996(3)	24

Zudem werden die neugewonnenen Erkenntnisse in kurzer Form zusammengefasst. Die Prinzipien die dabei den zuvor aufgeführten Punkten entsprechen, werden nicht noch einmal berücksichtigt.

- Es werden schwächere Wechselwirkungen der sp²-hybridisierten Amine im Vergleich mit den sp³-hybridisierten LEWIS-Basen beobachtet.
- Die Aromatizität der Amine besitzt möglicherweise einen Einfluss auf die Interaktionsstärke. Diese kann zu einer geringeren Direktionalität des freien Elektronenpaares führen.
- Der sp²-hybridisierte Charakter des Stickstoffatoms kann einen Einfluss auf den N–I-Bindungsabstand besitzen.
- Die schwächste Wechselwirkung wird für das Halogenbrücken-Addukt **81** erhalten, wobei die automatischen Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* im Gegensatz zu den anderen Verbindungen hier auf eine klassische σ -Loch Interaktion hindeuten.

4.5 Wechselwirkungen von sp^3 -hybridisierten Iodverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Amin

Wie bereits erwähnt, stehen sp^3 -hybridisierte Verbindungen innerhalb dieser Arbeit im Vordergrund der Untersuchungen. Damit ein abschließender Vergleich mit den in Abschnitt 4.3 und 4.4 erzielten Ergebnissen durchgeführt werden kann und jede möglich, in dieser Arbeit behandelte Hybridisierungskombination aus XB-Donor und XB-Akzeptor untersucht wurde, werden in diesem Abschnitt nur Interaktionen zwischen sp^3 -hybridisierten Verbindungen vorgestellt. Der Erhalt von experimentellen Festkörperstrukturen mit hoher Datenqualität war wieder das Ziel der durchgeführten Experimente. Insgesamt gelang es dabei, fünf Halogenbrücken-Systeme im Festkörper zu charakterisieren. Drei der Verbindungen konnten röntgenkristallographisch bei hohen Auflösungen untersucht werden. Zudem musste bei dieser Kombination an Verbindungen verstärkt darauf geachtet werden, dass die bereits thematisierten Substitutionsreaktionen nicht ablaufen, wodurch die Ausbildung einer Halogenbrücke beeinflusst werden könnte. Identisch mit den Analysen zuvor werden zunächst literaturbekannte Strukturen von Iodalkanen hinzugezogen, um die Kohlenstoff-Iod-Abstände diskutieren zu können. Zudem wird eine Einordnung der erhaltenen Festkörperstrukturen erfolgen. Dann werden die experimentell erhaltenen Strukturen und Bindungsparameter angegeben und anschließend ein kurzer Überblick über die röntgenkristallographisch erhaltenen Daten gegeben. Die mit einem * markierten Verbindungen lieferten dabei eine geringere Datenqualität. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt anschließend mit Bezügen zu literaturbekannten Verbindungen und am Ende erfolgt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Aussagen.

Die verwendeten Edukte konnten bisher nicht kristallographisch untersucht oder in der Datenbank des „*Cambridge Crystallographic Data Centre*“ (CCDC) gefunden werden. Um jedoch ein Gefühl dafür zu bekommen, ob die erhaltenen Kohlenstoff-Iod-Abstände eine Verlängerung aufweisen, wurde nach verwandten Strukturmotiven in der Literatur gesucht. Folgende zwei Verbindungen **30** und **85** konnten dabei gefunden werden, die von ihrem strukturellen Aufbau in Bezug zu den verwendeten Edukten gesetzt werden können. Die vorliegende Datenqualität ist dabei nicht mit den durchgeführten Messungen der XB-Addukte vergleichbar, weshalb die getätigten Aussagen nur als Tendenz betrachtet werden dürfen.

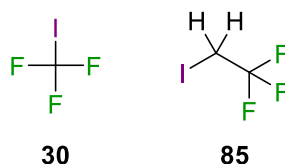
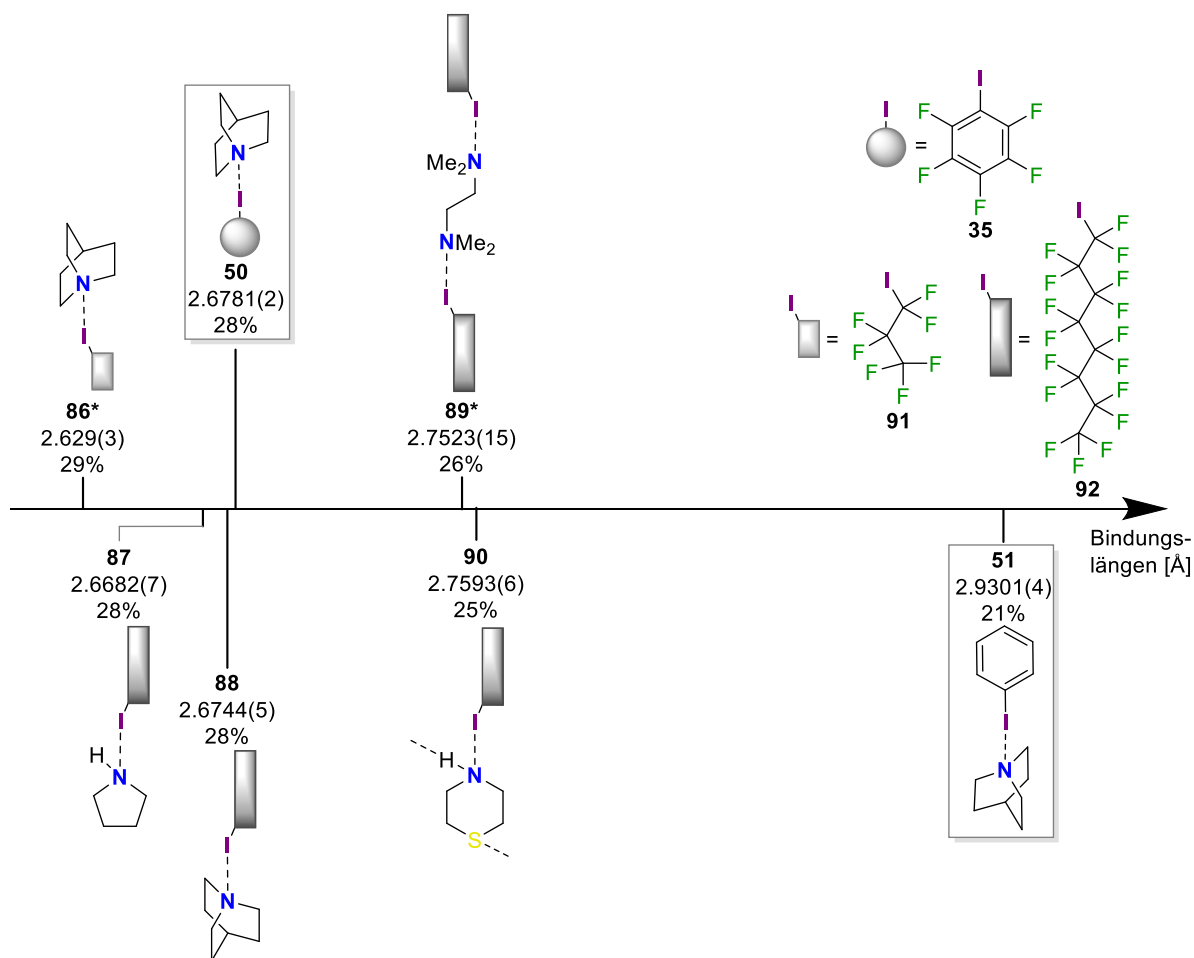


Abbildung 4.59: Für einen Vergleich der Kohlenstoff-Iod-Bindung verwendete, literaturbekannte Iodhaltige Festkörperstrukturen. Das Trifluoriodmethan (**30**) wurde bei 120 K gemessen und weist eine Fehlordnung der Fluoratome auf. Ausgewählte C–I-Bindungslängen [Å]: 2.127(13) (links), 2.138(4) (rechts).^[114]

Die angegebenen C–I-Abstände liegen – ohne Berücksichtigung der Standardabweichung – in einem Bereich von 2.13 Å bis 2.14 Å, wobei für das Wasserstoff-substituierte 1,1,1-Trifluor-2-iodethan (**85**) die kovalente Bindung länger ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass die zwei Protonen keinen elektronenziehenden Effekt auf das System ausüben, sondern bei Betrachtung der C–H-Bindung positiv polarisiert vorliegen. Bei Trifluoriodmethan (**30**) hingegen wird die Elektronendichte aus der Kohlenstoff-Iod-Bindung herausgezogen, wodurch eine kürzere Bindung in der Festkörperstruktur wiederzufinden ist. Die Bindungslängen in den sp^3 -hybridisierten Verbindungen sind generell länger als in den vorgestellten sp^2 -hybridisierten Iodhaltigen Edukten (s. Tabelle 4.8). Dies kann durch den erhöhten p-Charakter in der Bindung der sp^3 -hybridisierten Verbindungen erklärt werden. Die literaturbekannten Daten aus den Festkörperstrukturen **30** und **85** liegen daher von ihrer Tendenz in einem chemisch sinnvollen Bereich, auch wenn die Fehlergrenzen aufgrund der mangelnden Datenqualität sehr groß sind. Trotzdem können diese Werte für eine grobe Einordnung der Festkörperstrukturen genutzt werden. Um einen besseren Überblick der erhaltenen XB-Systeme zu erlangen, sind diese XB-Addukte in einer vereinfachten Form in Schema 4.5 in Bezug zu den Strukturen **50** und **51** angegeben.



Schema 4.5: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus sp^3 -hybridisierten Iodverbindungen und sp^3 -hybridisierten Aminen. Die mit einem * markierten Verbindungen sind nicht für eine Elektronendichtestudie geeignet. Die mit einem grauen Kasten umrandeten Strukturen **50** und **51** sind in Abschnitt 4.1 bereits beschrieben worden.

Aus Schema 4.5 ist ersichtlich, dass mit der Kombination von sp^3 -hybridisierten Verbindungen vergleichsweise starke Wechselwirkungen erhalten werden konnten. Im Vergleich mit dem zuvor beschriebenen Halogenbrücken-System **50** mit der stärksten Wechselwirkung konnten nun drei Kombinationen erhalten werden, die einen kürzeren Stickstoff-Iod-Abstand aufwiesen. Ein genauerer Bezug zu den zuvor erzielten Ergebnissen ist nachstehend angegeben. Die stärkste Halogenbrücke in diesem Abschnitt konnte durch die Kombination von Chinuclidin (**53**) und Perfluorpropyliodid (**91**) erhalten werden. Die Verbindung **86** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül der beiden Komponenten.

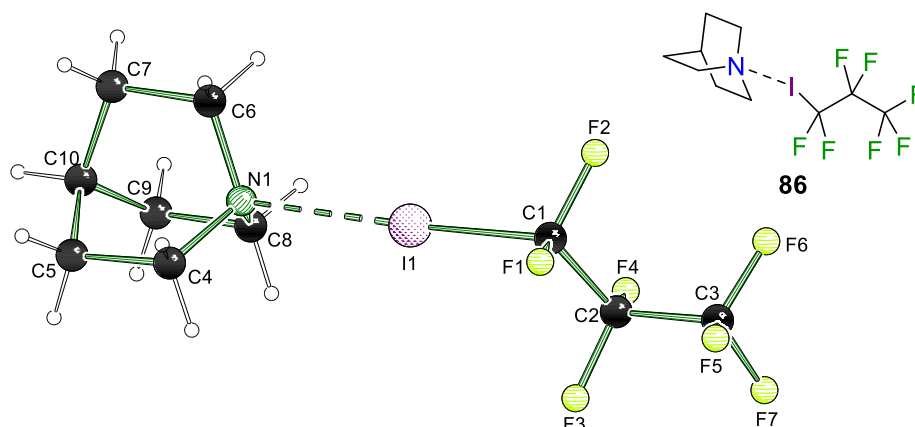


Abbildung 4.60: Molekülstruktur von [Chinuclidin-Perfluorpropyliodid] (**86**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.629(3), C1–I1 2.184(4), C1–I1–N1 177.06(11). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 29%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.19 auf Seite 347.

Die experimentell ermittelten röntgenkristallographischen Daten sind in einer kurzen Übersicht in Tabelle 4.22 angegeben. Aufgrund der mangelnden Kristallqualität konnten keine besseren Strukturinformationen erhalten werden.

Tabelle 4.22: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **86**.

86*	
empirische Formel	C ₁₀ H ₁₃ F ₇ IN
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
maximale Auflösung [Å]	0.78
gemessene Reflexe	25178
unabhängige Reflexe	3024
R _{int}	0.0579
Daten/Parameter	3024/0/172
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.0603	

Die vorgestellte Halogenbrücke beschreibt die stärkste Wechselwirkung, die zwischen einer Iod-haltigen Verbindung und einem Amin beschrieben werden konnte. Mit einer Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 29% ist diese Interaktion noch einmal deutlich stärker als die zuvor beschriebene Wechselwirkung des „Extrembeispiels“ **50** der Kombination aus Chinuclidin (**53**) und Pentafluoriodbenzol (**35**), welche nicht ganz einer Abweichung von 28% entspricht. Dies widerspricht sich mit den am Anfang dieser Arbeit

angegebenen theoretischen Grundlagen von Halogenbrücken, da die Hybridisierung (Wechselwirkungsstärke: $sp > sp^2 > sp^3$) einen Einfluss auf die Interaktion besitzen soll. Da bei den sp^3 -hybridisierten perfluorierten Iodalkanen jedoch zwei Fluoratome in direkter Nachbarschaft zum Iodatome zu finden sind, kann dieser Effekt eine höhere Auswirkung auf das σ -Loch besitzen als der Einfluss der Hybridisierung. Ein Bezug zu literaturbekannten XB-Systemen mit perfluorierten Halogenalkanen zeigt, dass dort keine stärkeren Interaktionen beschrieben sind. RESNATI *et al.* veröffentlichten bereits 2004 eine Struktur zwischen dem UGI-Amin^[115] und zweifach iodierten, perfluorierten Iodalkylen mit einer N–I-Bindungslänge von 2.688(2) Å und länger, welche bis heute immer noch die kürzeste Wechselwirkung in der Literatur darstellt.^[92] Ein Vergleich zu den vorgestellten, literaturbekannten Reinkomponenten zeigt deutlich eine Verlängerung der Kohlenstoff-Iod-Bindung, was die starke N–I-Interaktion noch einmal untermauert. Der erhaltene Bindungswinkel liegt mit 177° ebenfalls nah an den idealen 180° einer linearen Wechselwirkung. RESNATI *et al.* zeigten schon 1998 das Potential dieser Wechselwirkung auf, indem sie verschiedene NMR-spektroskopische Untersuchungen durchführten.^[114] Durch einen deutlichen Überschuss des Perfluorpropyliodids (**91**) (N:I-Verhältnis = 1:150) konnten chemische Verschiebungen von bis zu 7 ppm in ¹⁴N-NMR-Spektren erhalten werden. Zudem lag eine deutliche Verbreiterung des Signals vor, was auf die Ausbildung einer Halogenbrücke schließen lässt. Signifikante Signalverschiebungen konnten ebenfalls im ¹⁹F-NMR verzeichnet werden. Die vorgestellte Festkörperstruktur **86** zeigt somit das Potential von XB-Systemen mit sp^3 -hybridisierten Bausteinen auf und soll für die nachfolgenden Verbindungen als Vergleichsstruktur verwendet werden. Da jedoch eine zu geringe Datenqualität erhalten wurde, konnten für diese Verbindung **86** keine automatischen Multipolverfeinerungen durchgeführt werden. Aufgrund einer ähnlichen Wechselwirkungsstärke werden die folgenden zwei Festkörperstrukturen zusammen vorgestellt und anschließend diskutiert.

Das Halogenbrücken-Addukt **87** konnte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten werden. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Amins **72** und des Halogenalkans **92**.

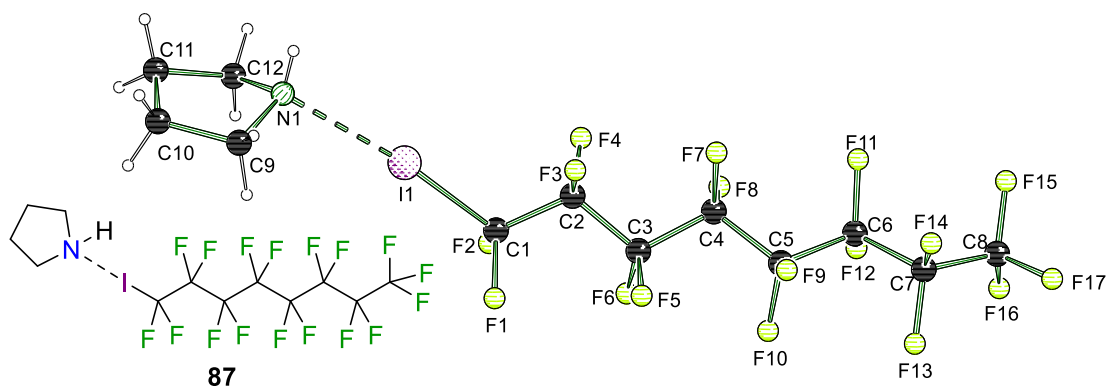


Abbildung 4.61: Molekülstruktur von [Pyrrolidin-Perfluorooctylidiod] (**87**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.6682(7), C1–I1 2.1781(7), C1–I1–N1 173.46(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 28%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.19 auf Seite 347.

Als zweite Verbindung konnte die Struktur **88** in Form von farblosen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert werden. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül Chinuclidin (**53**) und Perfluorooctylidiod (**35**).

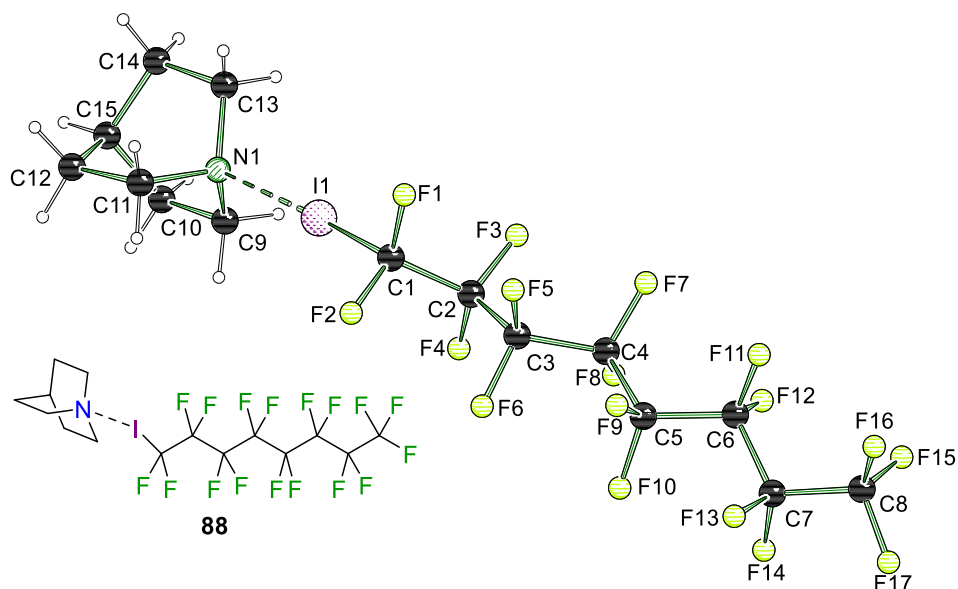


Abbildung 4.62: Molekülstruktur von [Chinuclidin-Perfluorooctylidiod] (**88**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.6744(5), C1–I1 2.1846(6), C1–I1–N1 173.94(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 28%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.19 auf Seite 347.

Die zusammengefassten kristallographischen Daten der Festkörperstrukturen **87** und **88** sind in Tabelle 4.23 aufgeführt. Beide experimentellen Untersuchungen zeichnen sich durch eine hohe Qualität der Messdaten aus.

Tabelle 4.23: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **87** und **88**.

	87	88
empirische Formel	C ₁₂ H ₉ F ₁₇ IN	C ₁₅ H ₁₃ F ₁₇ IN
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
maximale Auflösung [Å]	0.45	0.45
gemessene Reflexe	587963	903423
unabhängige Reflexe	21789	24089
R _{int}	0.0439	0.0387
Daten/Parameter	21789/0/284	24089/307
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0377, wR ₂ = 0.0695 R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0534		

Bei den beiden vorgestellten Festkörperstrukturen wurde das zuvor verwendete perfluorierte Propyliodid **91** durch das um fünf Kohlenstoffatome verlängerte Analogon **92** ersetzt. Die erhaltene Abweichung von der Summe der VAN-DER WAALS-Radien ist mit 28% für beide Verbindungen immer noch verhältnismäßig groß. Ein Blick auf die Kohlenstoff-Iod-Bindungslängen zeigt, dass diese zwar länger werden, jedoch nicht mit den erhaltenen Wechselwirkungsstärken korrelieren. Wird nun die Festkörperstruktur **88** aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zuerst mit dem XB-System **86** verglichen, so hätten erwartungsgemäß nahezu identische Bindungsparameter erhalten werden müssen. Die verlängerte Fluoratomkette sollte nur einen geringen Einfluss auf das Iodatome besitzen, wodurch die elektronische Situation der Wechselwirkungspartner in beiden Verbindungen identisch sein sollte. Da das Perfluorooctyliodid (**92**) in der Kristallpackung einen größeren sterischen Anspruch einnimmt, können die veränderten Parameter auf möglichen Packungseffekten beruhen. Wird nun das Halogenbrücken-Addukt **87** aus Perfluorooctyliodid (**92**) und Pyrrolidin (**72**) zu den Überlegungen mit hinzugezogen, so passt dieses gut mit der erhaltenen Struktur **86** überein. Die Donoreigenschaften werden ausgehend von Chinuclidin (**53**) hin zum Pyrrolidin (**72**) herabgesetzt, wodurch eine längere Wechselwirkung erklärt werden kann. Im Vergleich mit der Struktur **88** sollte jedoch ebenfalls eine längere Stickstoff-Iod-Bindungslänge vorliegen, was jedoch nicht beobachtet werden konnte. Dieses Phänomen kann abermals nur auf verschiedene Einflüsse im Festkörper zurückgeführt werden. Für beide Halogenbrücken-Addukte **87** und **88** konnten auf Basis der guten experimentellen Daten erste Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt werden, welche nachstehend veranschaulicht sind.

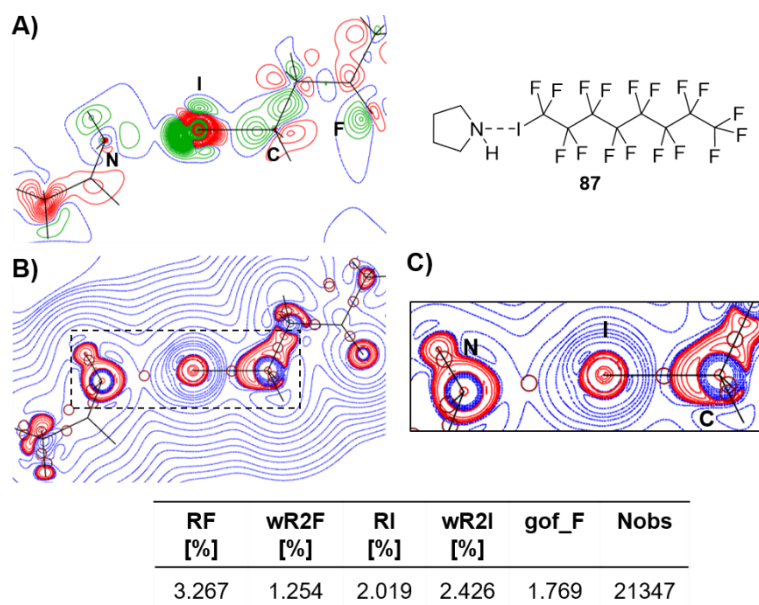


Abbildung 4.63: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **87**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Für die beiden durchgeführten automatischen Verfeinerungen ist zu erkennen, dass chemisch sinnvolle Modelle erhalten werden konnten. Die bindungskritischen Punkte liegen auf den Verbindungsachsen und die Gütefaktoren weisen keine Abweichungen auf. Im Vergleich mit den bisher vorgestellten Analysen ist jedoch zu erkennen, dass die R-Werte ein wenig höher sind. Dies könnte auf die Sensitivität der Kristalle gegen äußere Einflüsse und der damit einhergehenden schwierigeren Handhabung bei der röntgenkristallographischen Messung zurückzuführen sein. Die Bestimmung und Visualisierung der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ sowie des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ konnte erfolgreich durchgeführt werden, jedoch war die Auswahl einer Betrachtungsebene, in der möglichst viele Atome vorliegen, aufgrund des sp^3 -hybridisierten Charakters schwierig. Die gewählte N...I-C-Ebene deutet für beide Verbindungen daraufhin, dass kein „klassisches“ σ -Loch vorliegt. Die beiden blauen Nulllinien zwischen dem Stickstoff- und Iodatome bei Verbindung **88** werden vermutlich abermals auf eine geringe, fehlerhafte Restelektronendichte $\Delta\rho_{Rest}$ im IAM zurückzuführen sein. Diese beiden Aussagen müssen aber noch einmal durch ausführliche Elektronendichtebestimmungen bestätigt werden.

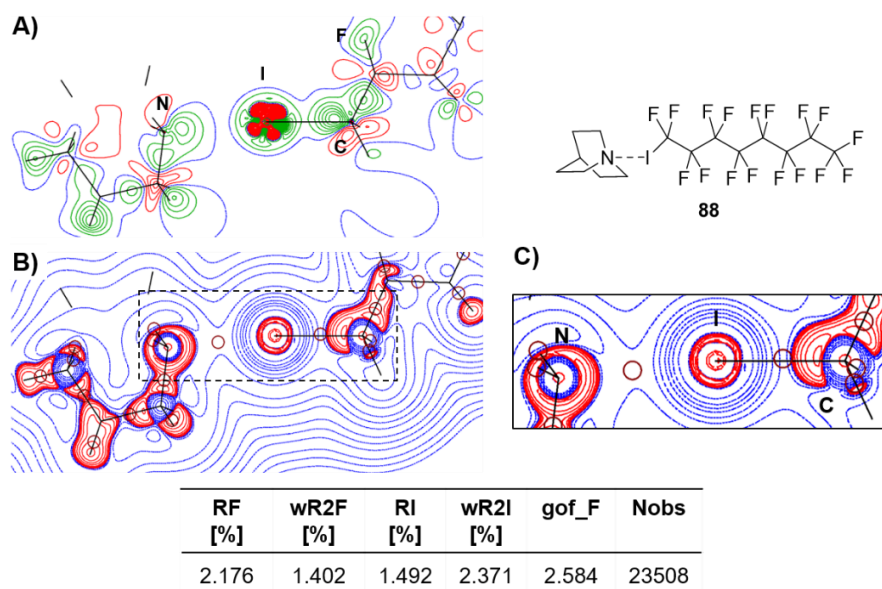


Abbildung 4.64: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **88**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Eine weitere Halogenbrücken-basierte Verbindung konnte unter Verwendung von TMEDA (**70**) und Perfluorooctyliodid (**92**) erhalten werden. Dieses Addukt **89** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül TMEDA (**70**) und zwei Moleküle Perfluorooctyliodid (**92**).

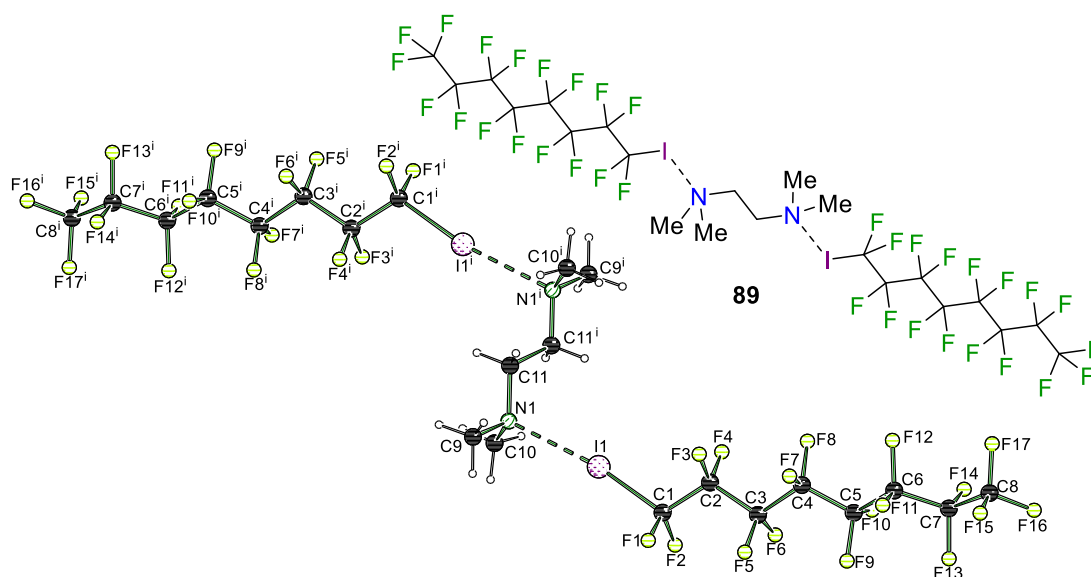


Abbildung 4.65: Molekülstruktur von [TMEDA-(Perfluorooctyliodid)₂] (**89**) im Kristall. Symmetrie: $i = -x, 2-y, 1-z$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7530(15), C1–I1 2.172(2), C1–I1–N1 171.23(6). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.20 auf Seite 348.

Die nachstehende Tabelle 4.24 beinhaltet die wichtigsten Strukturdaten der Verbindung **89**. Die experimentellen Daten entsprechen dabei bezogen auf die kristallographischen Gütekriterien nicht dem Großteil der bereits vorgestellten Halogenbrücken-Systemen.

Tabelle 4.24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **89**.

89*	
empirische Formel	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ IN
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
maximale Auflösung [Å]	0.58
gemessene Reflexe	128875
unabhängige Reflexe	9910
R _{int}	0.0402
Daten/Parameter	9910/274
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.0992	

Die ermittelten geometrischen Parameter lassen sich gut mit den Werten der stärksten Interaktion gegenüberstellen. Das Vorliegen eines 2:1-Aggregates und der Wechsel der LEWIS-Base von Chinuclidin (**53**) zu TMEDA (**70**) verringern die Tendenz, eine starke Halogenbrücke auszubilden. Sowohl der N–I- als auch der C–I-Atomabstand entsprechen dieser Aussage gut. In Relation zu den anderen beiden Festkörperstrukturen **87** und **88** ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse zu verzeichnen. In der Literatur sind ähnliche Systeme bekannt, wie die nachstehende Abbildung 4.66 verdeutlicht.

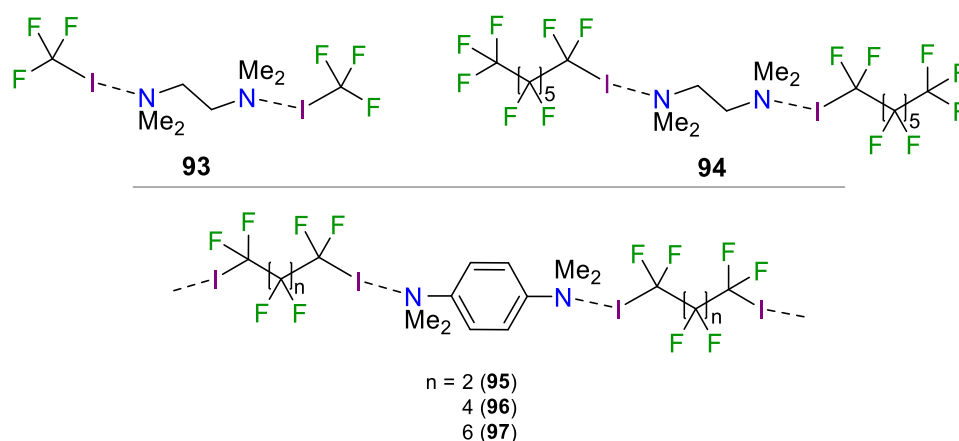


Abbildung 4.66: Literaturbekannte Festkörperstrukturen der Arbeitsgruppen um RITTER, RESNATI und WLASSICS mit einem der Verbindung **89** ähnlichen Strukturmotiv.^[116–120]

Die innerhalb dieser Festkörperstrukturen **93** bis **97** erhaltenen Stickstoff-Iod-Atomabstände liegen in einem Bereich von 2.76 Å bis 2.85 Å. Da einige der Strukturen nicht bei 100 K untersucht wurden und somit die Auslenkungsparameter vergrößert vorliegen, können diese Werte verglichen mit den Ergebnissen dieser Arbeit in einem ähnlichen Gebiet der Wechselwirkungsstärke eingeordnet werden. Anzumerken ist noch, dass die mit *N,N,N',N'*-Tetramethylphenyldiamin (**98**) erhaltenen Interaktionen vor allem in den längeren N–I-Abstandsbereichen wiederzufinden sind. Eine Auswertung mit dem Programmpaket *MoPro* konnte aufgrund der geringen Datenqualität für das Halogenbrücken-Addukt **89** nicht durchgeführt werden.

Die letzte Struktur **90**, welche in diesem Abschnitt vorgestellt wird, besteht aus Thiomorpholin (**99**) und Perfluorooctyliodid (**92**). Diese Verbindung **90** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül der beiden Wechselwirkungspartner.

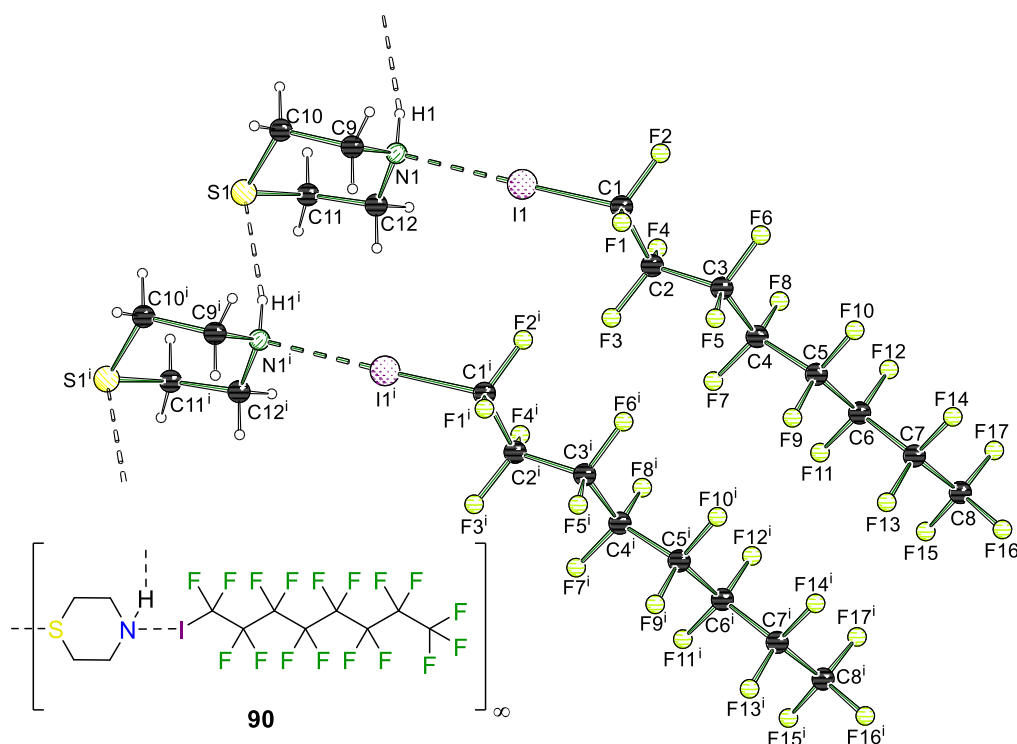


Abbildung 4.67: Molekülstruktur von $[\text{Thiomorpholin-Perfluorooctyliodid}]_{\infty}$ (**90 $_{\infty}$**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1+x,y,z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7593(6), C1–I1 2.1732(6), S1–H1ⁱ 2.7522(2), C1–I1–N1 178.87(2), S1–H1ⁱ–N1ⁱ 167.58(10). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.20 auf Seite 348.

Die experimentellen Daten der Festkörperstruktur **90** sind nachstehend angegeben. Es konnte wieder eine sehr gute Datenqualität bei der Messung erhalten werden, welche beispielsweise durch die hohe Auflösung festgemacht werden kann.

Tabelle 4.25: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **90**.

90	
empirische Formel	C ₁₂ H ₉ F ₁₇ INS
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
maximale Auflösung [Å]	0.45
gemessene Reflexe	909891
unabhängige Reflexe	22372
R _{int}	0.0328
Daten/Parameter	22372/294
endgültige R-Werte (alle Daten) R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0541	

Zum ersten Mal bei einer der vorgestellten Verbindungen liegt neben einem Stickstoffatom als Donor-Zentrum ebenfalls ein Schwefelatom in der Festkörperstruktur vor. Entgegen den zunächst angestellten Erwartungen konnte jedoch kein Schwefel-Iod-Kontakt verzeichnet, jedoch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu dem NH-Proton eines benachbarten Thiomorpholins (**99**) beobachtet werden. Auf diese wird erst im späteren Verlauf der Diskussion eingegangen und zunächst die ausgebildete Halogenbrücke in einen chemischen Zusammenhang gesetzt. Die Wechselwirkungsstärke liegt ähnlich zu der TMEDA-basierten Festkörperstruktur **89** und auch der Kohlenstoff-Iod-Abstand ist vergleichbar. Die erhöhten Fehlergrenzen der Verbindung **89** lassen jedoch keine genaue Aussage darüber treffen, welches der beiden XB-Addukte tatsächlich stärker gebunden vorliegt. Anhand der bereits vorgestellten Konzepte sollte eine molekulare Interaktion eigentlich in einem kürzeren Atomabstand resultieren, jedoch weist die Struktur **90** ebenfalls noch die bereits kurz angemerkte Wasserstoffbrücke auf, wodurch ein polymerer Charakter erhalten wird. Mit einer S–H-Bindungslänge von 2.7522(2) Å liegt die Wasserstoffbrücke in einem mittleren Bereich der Wechselwirkungsstärke von Schwefel-Wasserstoff-Kontakten (2.63 Å bis 2.83 Å).^[121] Wird zudem das ebenfalls experimentell untersuchte Edukt Thiomorpholin (**99**) näher betrachtet, so fällt auf, dass ohne Halogenkomponente eine Wasserstoffbrücke durch das Stickstoff- und nicht durch das Schwefelatom ausgebildet wird. Nachstehend ist die Struktur des Edukts **99** veranschaulicht und einige geometrische Parameter angegeben. Die ausführliche Übersicht der kristallographischen Daten ist im Anhang in Tabelle 8.20 zu finden.

Das Thiomorpholin (**99**) wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Nadeln synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Thiomorpholin (**99**).

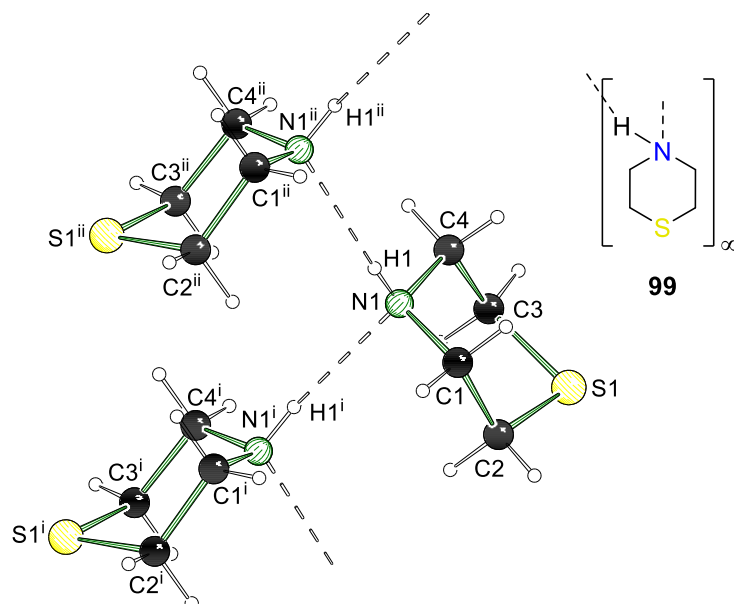


Abbildung 4.68: Molekülstruktur von $[\text{Thiomorpholin}]_\infty$ (**99** $_\infty$) im Kristall. Symmetrien: $i = 1-x, 1-y, 0.5+z$, $ii = 1-x, 1-y, -0.5+z$. Ausgewählte Bindungslänge [Å] und -winkel [°]: N1-H1^i 2.3530(2), N1-H1-N1^{ii} 165.37(2). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.20 auf Seite 348.

Die oben beschriebene Erkenntnis lässt darauf schließen, dass die Halogenbrücke zwischen dem Perfluorooctylidiodid (**92**) und dem Stickstoffatom des Thiomorpholins (**99**) stärker ist als die im Edukt ausgebildete Wasserstoffbrücke. Zudem scheint die Ausbildung einer zweiten Halogenbrücke hier energetisch nicht begünstigt zu sein, da eine Wasserstoffbrücke durch das Schwefelatom ausgebildet wird. Um das Verhalten dieser Verbindung **90** näher zu untersuchen und Auskunft über die Datenqualität zu erhalten, wurden erste automatische Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.69 dargestellt. Die Gütekriterien sowie das Multipol-Modell weisen auf eine chemisch sinnvolle Strukturbeschreibung hin. Obwohl diese Wechselwirkung die schwächste in diesem Abschnitt darstellt, impliziert die Deformationsdichte $\rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$, dass die Wechselwirkung eher auf einer Art Koordinationsbindung beruht. Diese Aussage muss aber noch einmal durch ausführlichere Elektronendichtestudien bestätigt werden.

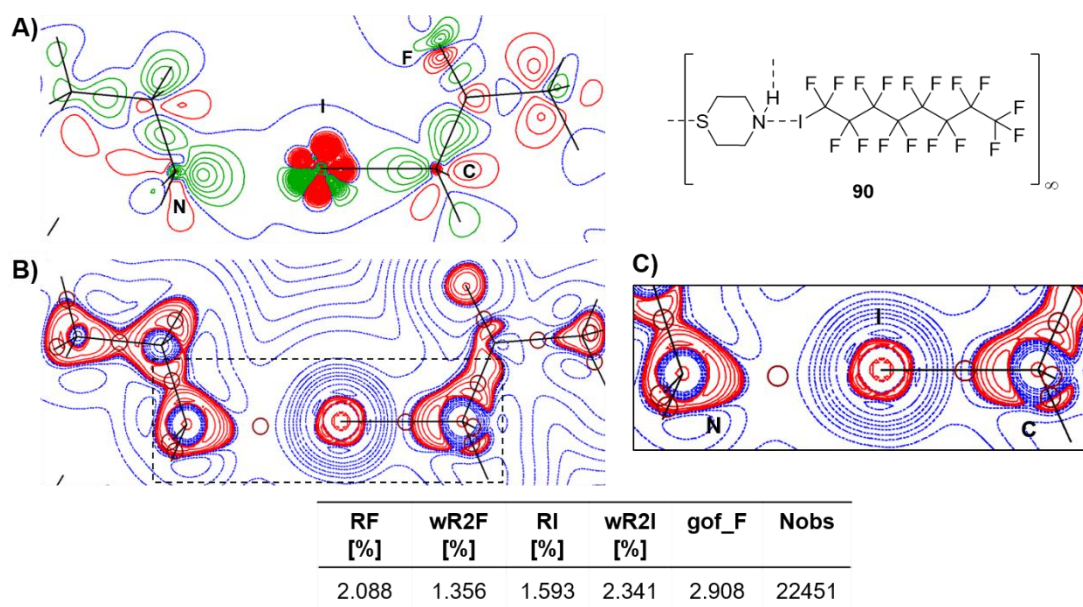


Abbildung 4.69: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **90**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Neben den erhaltenen kristallographischen Erkenntnissen konnte ebenfalls eine weitere, optische Beobachtung bei diesen sp^3 -hybridisierten XB-Addukten gemacht werden. Die Verbindungen – vor allem ausgemacht an den gemessenen Kristallen – zeigten eine deutlich schnellere Zersetzung bei den durchgeführten Messungen. Einige Datensätze mussten innerhalb von einem bis maximal zwei Tagen aufgenommen werden, da die Kristallqualität danach merkbar abgenommen hat. Zudem war oft eine gelb-bräunliche Verfärbung der Kristalle am Ende einer Messung zu erkennen, welche bei den anderen XB-Systemen gar nicht oder erst nach längerer Zeit aufgetreten ist. Diese Qualitätsabnahme kann zum einen durch die Bestrahlung mit dem energiereichen Röntgenstrahl zustande gekommen sein. Zum anderen könnte auch die Bildung von feinen Eiskristallen, die bei langen Messungen mit höheren Belichtungszeiten zu beobachten sind, eine Rolle spielen. Beide Argumentationswege können mit dem sp^3 -hybridisierten Charakter der beiden eingesetzten Komponenten ein in einem Zusammenhang stehen, welcher Nebenreaktionen und eventuell auch Zersetzungsprozesse begünstigt.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Um auf einen Blick die experimentell untersuchten Halogenbrücken-Systeme und ihre wichtigsten Strukturparameter vergleichen zu können, ist eine Auswahl an Daten der fünf gezeigten Strukturen in Tabelle 4.26 zusammengefasst. Die aus der Literatur gefundenen Analoga der eingesetzten Iodverbindungen sind ebenfalls mit angegeben.

Tabelle 4.26: Die wichtigsten C–I- und N–I-Abstände und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen.

Nummer	Struktur	C–I- Abstand [Å]	N–I- Abstand [Å]	Abweichung [%]
30 ^{a[114]}		2.127(13)	–	–
85 ^[114]		2.138(4)	–	–
86*		2.184(4)	2.629(3)	29
87		2.1781(7)	2.6682(7)	28
88		2.1846(6)	2.6744(5)	28
89*		2.172(2)	2.7530(15)	26
90		2.1732(6)	2.7593(6)	25

^aFehlordnung der Fluoratome, Messung bei 120K; *schlechtere Datenqualität im Vergleich zu den anderen Festkörperstrukturen.

Eine stichpunktartige Auflistung der Erkenntnisse soll dazu dienen, die neu gewonnenen Informationen über Halogenbrücken-Systeme innerhalb dieser Arbeit noch einmal deutlich hervorzuheben. Schon bekannte Prinzipien werden dabei nicht noch einmal aufgegriffen.

- Es erfolgte die Beschreibung der stärksten Halogenbrücke zwischen sp^3 -hybridisierten Verbindungen in Bezug auf literaturbekannte Systeme und die Strukturen dieser Arbeit.
- Die Interaktionsstärke ist im Vergleich mit den anderen Systemen am höchsten.
- Der Einfluss der wechselwirkungsnahen Atome auf das σ -Loch ist womöglich größer als die vorliegende Hybridisierung.
- Die Konkurrenzfähigkeit von Halogenbrücken im Vergleich zu Wasserstoffbrücken konnte aufgezeigt werden.

- Die sp^3 -hybridisierten XB-Systeme weisen eine größere Zersetzungsanfälligkeit bei den kristallographischen Messungen auf.
- Aufgrund des sp^3 -hybridisierten Charakters sind Nebenreaktionen vorstellbar.

4.6 Quantenchemische Berechnungen und NMR-Untersuchungen zu ausgewählten XB-Systemen

Ausgehend von den experimentellen Daten im Festkörper sollen anschließend einige theoretische Untersuchungen (Gasphase) sowie NMR-Experimente (Lösung) durchgeführt werden, um einen guten Einblick über die vorliegenden Wechselwirkungen zu bekommen. Da eine vollständige Auflistung aller quantenchemischen Berechnungen keine genaueren Erkenntnisse ergeben und den Rahmen dieses Abschnittes überschreiten würde, werden nur die beiden Halogenbrücken-Systeme **50** und **51** beschrieben. Da für diese beiden Systeme ebenfalls die umfangreichsten Untersuchungen in Lösung vorgenommen wurden, ist somit ein guter Vergleich der erhaltenen Ergebnisse möglich.

Quantenchemische Berechnungen

Zunächst wurde eine hohe Anzahl von quantenchemischen Berechnungen auf der Grundlage der im Festkörper erhaltenen Strukturen durchgeführt. Dabei wurde sowohl für das Halogenbrücken-Addukt als auch die jeweiligen Edukte der Startpunkt für die Geometrieoptimierungen durch die experimentellen Daten festgelegt. Für die Berechnungen wurden verschiedene Kombinationen aus Funktional (B3LYP, M062X, BP86, PBE0) und Basissatz (korrelationskonsistente Basen,^[122] Karlsruhe^[123] und LANL2DZ-Basissätze^[124]) sowie die störungstheoretische Methode (RI-)MP2^[125] verwendet. Für die Iod-haltigen Verbindungen wurden stets Pseudopotentiale für die Beschreibung des Atomkerns sowie der kernnahen Elektronen des Iodatoms verwendet. Das Ziel der quantenchemischen Berechnungen war es, durch eine Geometrieoptimierung die Struktur aus dem Festkörper möglichst genau zu reproduzieren und anschließend mit Hilfe einer Frequenzrechnung zu überprüfen, ob das energetische Minimum erhalten wurde. Zudem können hierdurch weitere energetische Einblicke in die XB-Systeme erlangt werden. Dabei werden im Folgenden nur die berechneten Energien und geometrischen Parameter der beiden XB-Addukte **50** und **51** aufgeführt. Die Ergebnisse der Edukte und XB-Addukte in Hartree sind im Anhang in Tabelle 8.21 bis 8.25 zu finden. Die darüber hinaus durchgeführten quantenchemischen Berechnungen sind im elektronischen Anhang angegeben.

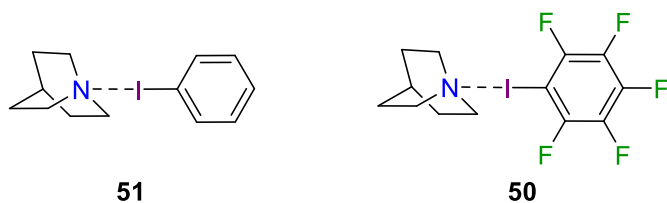


Abbildung 4.70: Ausgewählte Halogenbrücken-Systeme **50** und **51** für die Durchführung von quantenchemischen Berechnungen und NMR-Experimenten.

Als erstes wurde die schwächste molekulare Halogenbrücke zwischen dem sp^2 -hybridisierten Iodbenzol (**54**) und dem sp^3 -hybridisierten Chinuclidin (**53**) mit quantenchemischen Methoden näher betrachtet. Dafür wurden zunächst die im Arbeitskreis üblichen Funktionale B3LYP und M062X verwendet. Die Berechnungen mit B3LYP wurden zum einen mit Dispersionskorrektur nach GRIMME^[126] (gekennzeichnet als gd3) und zum anderen ohne diese durchgeführt. Da die Funktionale der Minnesota-Familie bereits Parameter für die Berücksichtigung von Dispersion aufweist, sind hier keine ergänzenden Funktionen notwendig. Angelehnt an Untersuchungen aus der Literatur wurde eine Vielzahl von Karlsruhe-Basissätzen^[127–129] verwendet und dazu zwei LANL2DZ-Basissätze, welche alle im Gegensatz zu den häufig verwendeten Pople-Basissätzen bereits Pseudopotentiale für schwere Elemente beinhalten. In Tabelle 4.27 sind die theoretisch bestimmten Bindungslängen in einen Bezug zu den experimentell erhaltenen Werten gesetzt worden und für eine einfachere Übersicht die Abweichung in Pikometer angegeben. Darüber hinaus ist die Reaktions-Gibbs-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ für die Bildung des XB-Addukts (**51**) berechnet worden.

Tabelle 4.27 Berechnete Bindungslängen von **51** und die Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ für die Bildung des XB-Addukts **51**. Die Berechnungen (293.15 K, 1 bar) wurden mit *Gaussian 16* durchgeführt. Die drei besten Ergebnisse (Summe der beiden |Abweichungen|) sind hervorgehoben. (gd3 = GRIMME-Dispersionskorrektur).

Methode	Basissatz	exp. Daten [Å]	2.1091		2.9304		$\Delta G_{\text{Reaktion}}$ [kJ·mol ⁻¹]
		C-I [Å]	Abweichung [pm]	N···I [Å]	Abweichung [pm]		
B3LYP gd3	def2-SVP	2.1460	+3.69	2.9209	-0.92	4.11	
B3LYP gd3	def2-SVPD	2.1466	+3.75	2.9045	-2.57	7.56	
B3LYP gd3	def2-TZVP	2.1306	+2.15	2.9573	+2.72	10.24	
B3LYP gd3	def2-TZVPD	2.1306	+2.15	2.9521	+2.20	10.61	
B3LYP gd3	def2-TZVPP	2.1306	+2.15	2.9570	+2.69	10.52	
B3LYP gd3	def2-QZVP	2.1285	+1.93	2.9457	+1.56	11.56	
B3LYP gd3	def2-QZVPD	2.1285	+1.94	2.9453	+1.52	11.80	
B3LYP gd3	def2-QZVPP	2.1285	+1.94	2.9457	+1.56	11.56	
B3LYP gd3	LANL2DZ	2.1675	+5.84	2.9257	-0.44	8.22	
B3LYP gd3	LANL2DZDP	2.1257	+1.66	2.9441	+1.40	9.90	
B3LYP	def2-SVP	2.1412	+3.21	3.0222	+9.21	19.64	
B3LYP	def2-SVPD	2.1418	+3.27	3.0056	+7.55	22.96	
B3LYP	def2-TZVP	2.1252	+1.61	3.0904	+16.03	24.87	
B3LYP	def2-TZVPD	2.1251	+1.60	3.0860	+15.59	25.09	
B3LYP	def2-TZVPP	2.1253	+1.62	3.0904	+16.03	24.95	
B3LYP	def2-QZVP	2.1230	+1.39	3.0759	+14.58	26.15	
B3LYP	def2-QZVPD	2.1231	+1.40	3.0756	+14.55	26.38	
B3LYP	def2-QZVPP	2.1230	+1.39	3.0759	+14.58	26.15	
B3LYP	LANL2DZ	2.1615	+5.24	3.0395	+10.94	23.02	
B3LYP	LANL2DZDP	2.0996	+1.15	2.9546	+13.16	22.85	
M062X	def2-SVP	2.1159	+0.68	2.9309	+0.08	10.47	
M062X	def2-SVPD	2.1153	+0.62	2.9214	-0.87	12.60	
M062X	def2-TZVP	2.1017	-0.75	2.9628	+3.27	12.48	
M062X	def2-TZVPD	2.1018	-0.73	2.9562	+2.61	15.19	
M062X	def2-TZVPP	2.1016	-0.76	2.9637	+3.36	8.89	
M062X	def2-QZVP	2.0996	-0.95	2.9546	+2.45	16.12	
M062X	def2-QZVPD	2.0996	-0.95	2.9525	+2.24	15.50	
M062X	def2-QZVPP	2.0996	-0.95	2.9546	+2.45	16.09	

Da versucht wurde, die experimentellen Atomabstände durch die quantenchemischen Berechnungen wiederzugeben, wird zunächst ein Blick auf die ermittelten Bindungslängen geworfen. Auffällig ist, dass bei der Verwendung von B3LYP ohne Dispersionskorrektur der Stickstoff-Iod-Abstand stark überschätzt wird (8 pm bis 16 pm zu lang). Da ein Erklärungsansatz für die

Ausbildung von Halogenbrücken auf der Polarisierung des Halogenatoms beruht, wird deutlich, wieso eine Berücksichtigung der Dispersion zwingend für diese Form der Wechselwirkung erforderlich ist. Weiterhin ist hervorzuheben, dass B3LYP die kovalente Bindung ebenfalls überschätzt, wohingegen durch M062X meist eine zu kurze Bindungslänge erhalten wird. Die hervorgehobenen Werte weisen in der Summe die besten Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen auf. Dabei wurde die Methode M062X/def2-SVP nicht markiert, da hier der niedrigste Basissatz verwendet wurde und eine Erhöhung des Basissatzes zu veränderten Parametern führte. Es ist wahrscheinlich, dass sich somit mehrere Fehler gegenseitig aufgehoben haben und deswegen das beste Ergebnis erhalten wird. Festzuhalten ist, dass die Kombination aus B3LYP+gd3/LANL2DZDP die besten theoretischen Daten lieferte. Werden nur die drei markierten Kombinationen bezüglich ihrer Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ miteinander verglichen, so wird ein Bereich von circa 10–15 kJ·mol⁻¹ abgedeckt. Daraus resultiert, dass die Halogenbrücke bei Raumtemperatur nicht bevorzugt gebildet wird. Da die theoretische Beschreibung von schwachen Wechselwirkungen oftmals eine Herausforderung darstellt, wurde anschließend die stärkste Wechselwirkung zwischen dem sp³-hybridisierten Chinuclidin (**53**) und dem sp²-hybridisierten Pentafluoriodbenzol (**35**) mit den gleichen Methoden untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.28 aufgelistet.

Tabelle 4.28: Berechnete Bindungslängen von **50** und die Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ für die Bildung des XB-Addukts **50**. Die Berechnungen (293.15 K, 1 bar) wurden mit *Gaussian 16* durchgeführt. Das beste Ergebnis (Summe der beiden |Abweichungen|) ist hervorgehoben. (gd3 = GRIMME-Dispersionskorrektur).

Methode	Basissatz	exp. Daten [Å]	2.1295		2.6781		$\Delta G_{\text{Reaktion}}$ [kJ·mol ⁻¹]
		C-I [Å]	Abweichung [pm]	N··I [Å]	Abweichung [pm]		
B3LYP gd3	def2-SVP	2.1497	+1.93	2.7671	+8.99	-7.39	
B3LYP gd3	def2-SVPD	2.1559	+2.55	2.7334	+5.62	-7.14	
B3LYP gd3	def2-TZVP	2.1362	+0.58	2.7781	+10.09	0.68	
B3LYP gd3	def2-TZVPD	2.1368	+0.64	2.7727	+9.55	1.25	
B3LYP gd3	def2-TZVPP	2.1362	+0.58	2.7779	+10.07	0.82	
B3LYP gd3	def2-QZVP	2.1354	+0.50	2.7669	+8.97	1.25	
B3LYP gd3	def2-QZVPD	2.1355	+0.51	2.7662	+8.90	1.32	
B3LYP gd3	def2-QZVPP	2.1354	+0.50	2.7669	+8.97	1.25	
B3LYP gd3	LANL2DZ	2.1775	+4.71	2.6872	+1.00	-15.48	
B3LYP gd3	LANL2DZDP	2.1326	+0.22	2.7654	+8.82	-2.76	
B3LYP	def2-SVP	2.1425	+1.21	2.8251	+14.79	10.56	
B3LYP	def2-SVPD	2.1488	+1.84	2.7851	+10.79	12.15	
B3LYP	def2-TZVP	2.1280	-0.24	2.8480	+17.08	18.45	
B3LYP	def2-TZVPD	2.1286	-0.18	2.8411	+16.39	19.04	
B3LYP	def2-TZVPP	2.1281	-0.23	2.8474	+17.02	18.65	
B3LYP	def2-QZVP	2.1272	-0.32	2.8338	+15.66	19.14	
B3LYP	def2-QZVPD	2.1273	-0.31	2.8330	+15.58	19.21	
B3LYP	def2-QZVPP	2.1272	-0.32	2.8338	+15.66	19.14	
B3LYP	LANL2DZ	2.1698	+3.94	2.7301	+5.29	3.21	
B3LYP	LANL2DZDP	2.12478	-0.56	2.8299	+15.27	14.92	
M062X	def2-SVP	2.11551	-1.49	2.7625	+8.53	-2.18	
M062X	def2-SVPD	2.11889	-1.15	2.7303	+5.31	-0.88	
M062X	def2-TZVP	2.10258	-2.78	2.7721	+9.69	5.04	
M062X	def2-TZVPD	2.10336	-2.70	2.7641	+8.69	5.53	
M062X	def2-TZVPP	2.10245	-2.80	2.7731	+9.59	5.19	
M062X	def2-QZVP	2.10194	-2.85	2.7595	+8.23	6.44	
M062X	def2-QZVPD	2.10203	-2.84	2.7588	+8.16	6.57	
M062X	def2-QZVPP	2.10194	-2.85	2.7595	+8.23	6.42	

Da die Berechnungen ohne Dispersionskorrektur abermals hohe Abweichungen von den experimentellen Daten liefern, werden diese Werte nicht weiter bei der Diskussion berücksichtigt. Auch bei diesen theoretischen Beschreibungen unterschätzt das Funktional M062X die kovalente Bindung, wohingegen B3LYP zu lange Kohlenstoff-Iod-Bindungen liefert. Entgegen den

Erwartungen, dass die stärkere Wechselwirkung besser durch quantenchemische Berechnungen beschrieben wird, zeigen sich deutlich höhere Abweichungen bei den Stickstoff-Iod-Abständen (zwischen 5 pm und 17 pm). Nur bei der hervorgehobenen Kombination aus B3LYP+gd3/LANL2DZ konnten annähernd übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden, jedoch liegt die Kohlenstoff-Iod-Bindung fast 5 pm verlängert vor. Zudem ist hier erneut der große Unterschied zur Berechnung mit dem LANL2DZDP-Basissatz aufzuzeigen, was wieder auf eine mögliche gegenseitige Aufhebung von Fehlern zurückzuführen ist. Insgesamt liegen die Reaktions-GIBBS-Energien $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ in einem deutlich niedrigeren Bereich, als bei den Berechnungen zum XB-Addukt **51**. Diese Tendenz stimmt mit den Erwartungen überein, da in der Struktur **50** eine deutlich stärkere Wechselwirkung vorliegt. Trotzdem sind diese Werte nicht aussagekräftig, da bereits bei den strukturellen Parametern große Unterschiede auftreten. Da mit den durchgeführten Berechnungen keine bestmögliche Kombination aus Funktional und Basissatz sowie keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden konnten, wurden weitere Berechnungen mit anderen Methoden unternommen. Dabei wurde sich an der Durchführung von KROSSING *et al.* orientiert, die durch die Kombination von mehreren quantenchemischen Berechnungen Ergebnisse für Iod-haltige Interhalogenverbindungen auf *Coupled-Cluster*-Niveau bestimmt haben.^[130] *Coupled-Cluster* Rechnungen werden dabei oftmals für theoretische Betrachtungen als Bezugswerte herangezogen. In den Untersuchungen der Gruppe um KROSSING *et al.* wurden zunächst DFT-Rechnungen und eine RI-MP2-Berechnung mit dem Basissatz def2-TZVPP angestellt. Bei der Methode RI-MP2 handelt es sich dabei um quantenchemische Berechnungen, die durch bestimmte Näherungen (*Resolution of Identity*, RI) eine hohe Zeitersparnis aufweisen, jedoch immer noch sehr genaue Aussagen auf MP2-Niveau liefern. Ausgehend von der geometrieoptimierten Struktur der Rechnung RI-MP2/def2-TZVPP wurden zwei „*Single Point*“ (SP) Berechnungen auf einem noch höheren theoretischen Niveau (RI-MP2/aug-cc-pVQZ bzw. aug-cc-pwCVQZ für Iod und CCSD(T)/def2-TZVPP) durchgeführt. Mit Hilfe der Gleichung 3 konnten anschließend näherungsweise Werte auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau bestimmt werden.

$$E_{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVQZ}} \approx E_{\text{CCSD(T)/def2-TZVPP}} + (E_{\text{RI-MP2/aug-cc-pVQZ}} - E_{\text{RI-MP2/def2-TZVPP}}) \quad (3)$$

Um zudem auch ein Gefühl über die thermodynamischen Größen zu erhalten, wurden die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ sowie die Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ mittels der beiden folgenden Gleichungen 4 und 5 bestimmt.

$$H = U + R \cdot T \quad (4)$$

$$G = H - T \cdot S \quad (5)$$

Dabei wurden die thermodynamischen Parameter für die innere Energie U und die Entropie S aus den Berechnungen mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz def2-TZVPP verwendet. Diese Daten sind ebenfalls im Anhang in Tabelle 8.26 bis 8.29 vorgestellt. Um diese Herangehensweise mit den zuvor durchgeführten Berechnungen vergleichen zu können, sind die berechneten Atomabstände ebenfalls in Tabelle 4.29 für das XB-Addukt **51** angegeben.

Tabelle 4.29: Berechnete und experimentelle Bindungslängen von **51** sowie die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ und Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ für die Bildung des XB-Addukts **51**. Die Berechnungen (293.15 K, 1 bar) wurden mit *Orca* durchgeführt. Die Abweichungen beziehen sich auf die experimentellen Bindungslängen. Die Methode mit dem höchsten theoretischen Niveau ist hervorgehoben.

Methode	Basissatz	exp. Daten [Å]	2.1091		2.9301		$\Delta H_{\text{Reaktion}}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta G_{\text{Reaktion}}$ [kJ·mol ⁻¹]
		C-I [Å]	Abweichung [pm]	N···I [Å]	Abweichung [pm]			
BP86	def2-TZVPP	2.1377	+2.86	2.9577	+2.76	-23.62	23.25	
B3LYP	def2-TZVPP	2.1278	+1.87	2.9182	-1.19	-29.78	7.10	
D3-BJ								
PBE0	def2-TZVPP	2.1024	-0.67	2.9702	+4.01	-26.08	20.79	
RI-MP2	def2-TZVPP	2.0910	-1.81	2.8533	-7.68	-42.89	3.98	
SP- RI-MP2	aug-cc-pVQZ*	-	-	-	-	-42.15	4.73	
SP- CCSD(T)	def2-TZVPP	-	-	-	-	-38.23	8.65	
Approx. CCSD(T)	aug-cc-pVQZ*	-	-	-	-	-37.48	9.39	

*aug-cc-pwCVQZ-PP wurde für das Iodatome gewählt.

Da die geometrischen Parameter aus der Berechnung von RI-MP2/def2-TZVPP für die in der Tabelle 4.29 nachfolgenden Werte verwendet wurden, sind hier keine weiteren Bindungslängen angegeben. Hervorzuheben ist, dass die Stickstoff-Iod-Wechselwirkung mit einer Unterschreitung von fast 8 pm bestimmt wurde. Durch diese fehlerhafte Beschreibung sind die darauf aufbauenden SP-Berechnungen in ihrer Aussage vorsichtig zu betrachten. Die erhaltene Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ für die näherungsweise bestimmte CCSD(T)-Methode liegt mit 9 kJ·mol⁻¹ in einem ähnlichen Rahmen wie bei den zuvor durchgeführten Berechnungen. Ein Vergleich mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ zeigt den hohen Einfluss der Entropie S und Temperatur T . Für das zweite Halogenbrücken-Addukt **50** wurden ebenfalls identische Rechnungen unternommen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.30 angegeben.

Tabelle 4.30: Berechnete und experimentelle Bindungslängen von **50** sowie die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ und Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ für die Bildung des XB-Addukts **50**. Die Berechnungen (293.15 K, 1 bar) wurden mit *Orca* durchgeführt. Die Abweichungen beziehen sich auf die experimentellen Bindungslängen. Die Methode mit dem höchsten theoretischen Niveau ist hervorgehoben.

		exp. Daten [Å]	2.1295	2.6781			
Methode	Basissatz	C-I [Å]	Abweichung [pm]	N...I [Å]	Abweichung [pm]	$\Delta H_{\text{Reaktion}}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta G_{\text{Reaktion}}$ [kJ·mol ⁻¹]
BP86	def2-TZVPP	2.1458	+1.63	2.7556	+7.75	-58.71	-8.97
B3LYP	def2-TZVPP	2.1336	+0.41	2.7446	+6.65	-75.29	-25.55
D3-BJ	def2-TZVPP	2.1063	-2.32	2.7660	+8.77	-58.97	-9.22
PBE0	def2-TZVPP	2.1063	-2.32	2.7660	+8.77	-58.97	-9.22
RI-MP2	def2-TZVPP	2.0944	-3.51	2.6904	+1.23	-76.94	-27.20
SP-RI-MP2	aug-cc-pVQZ ^a	-	-	-	-	-74.30	-24.56
SP-CCSD(T)	def2-TZVPP	-	-	-	-	-71.01	-21.27
Approx. CCSD(T)	aug-cc-pVQZ*	-	-	-	-	-68.36	-18.62

*aug-cc-pwCVQZ-PP wurde für das Iodatom gewählt; ^averänderter Threshold.

Wird wieder zunächst die Methode RI-MP2/def2-TZVPP betrachtet, so fällt auf, dass die theoretisch bestimmten Atomabstände besser mit dem Experiment übereinstimmen, vor allem im Hinblick auf den Stickstoff-Iod-Abstand. Jedoch weist die Kohlenstoff-Iod-Bindung im Vergleich zu dem experimentellen Wert eine verkürzte Bindungslänge von annähernd 4 pm auf. Die näherungsweise ermittelten Daten ergeben für die Bildung des Halogenbrücken-Addukts **50** in der Gasphase eine Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ von $-19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Somit wird zumindest auch durch die RI-MP2-basierten Rechnungen ein gleicher Trend für die thermodynamischen Größen erhalten. Alles in allem konnten jedoch mit beiden Herangehensweisen die experimentellen Daten nicht ausreichend beschrieben werden, sodass die erhaltenen Energien nur als Tendenzen angesehen werden können. Auch unter Hinzunahme der hier nicht dargestellten theoretischen Untersuchungen weiterer XB-Addukte konnte keine bestmögliche Kombination aus Funktional und Basissatz ermittelt werden. Die Berechnungen auf dem höheren theoretischen Niveau weisen ebenfalls noch einige Abweichungen auf, sodass weitere Untersuchungen durchgeführt werden müssen, um eine geeignete Methode für eine theoretische Beschreibung der XB-Addukte zu finden. Anzumerken ist jedoch, dass im Festkörper andere Effekte zugrunde liegen als in der Gasphase, sodass eine hundertprozentige Übereinstimmung nur schwierig erhalten werden kann. Zudem zeigen einige der experimentellen Daten, dass innerhalb eines XB-Addukts mehrere Wechselwirkungen und folglich Bindungslängen vorliegen können, sodass klar definiert werden muss, welche Parameter korrekt beschrieben werden sollen. Darüber hinaus konnte durch temperaturabhängige Messungen

bereits gezeigt werden, dass die Halogenbrücken-Systeme stark auf Änderungen der Temperatur reagieren. Die vorgestellten theoretischen Werte sind unter Standardbedingungen, das heißt 293.15 K und 1 bar Atmosphärendruck, bestimmt worden, wohingegen die experimentellen Daten bei 100 K aufgenommen wurden. Zudem stellt die korrekte Beschreibung von schweren Atomen, wie beispielsweise Iod, in Kontrast zu den vergleichsweise leichten Atomen, wie Kohlenstoff, Wasserstoff oder Stickstoff, eine Herausforderung dar. Daher ist die Anzahl von ausgewählten Funktionen und des richtigen Pseudopotentials für diese schweren Atome ein weiterer Ansatzpunkt, dessen Einfluss auf die XB-Systeme eingehender geprüft werden sollte.

NMR-Untersuchungen

Da bei den theoretischen Beschreibungen der Halogenbrücken-Addukte **50** und **51** in der Gasphase noch keine optimale Methode gefunden werden konnte, sollten zudem thermodynamische Parameter auf Untersuchungen in Lösung bestimmt werden. Dafür wurden neben 1D- und 2D-NMR-Experimenten sogenannte Bindungstitrationen durchgeführt. Wie in dem rechnungsbezogenen Abschnitt zuvor werden hier zunächst die beiden Halogenbrücken-Addukte **50** und **51** miteinander verglichen. Die einzelnen NMR-Messungen werden im Folgenden ausgewertet, wobei nur einige der NMR-Spektren in diesem Abschnitt veranschaulicht werden und die weiteren Spektren im elektronischen Anhang zu finden sind.

Zunächst wurden Überlegungen angestellt, in welchem NMR-Lösungsmittel die Verbindungen gemessen werden können. Um die verwendeten Kristallisationsbedingungen zu imitieren, wurden dabei als erstes Untersuchungen in *n*-Pentan durchgeführt, bei denen Benzol-*d*₆ in einer Kapillare als Locksubstanz hinzugegeben wurde. Da jedoch das Lösungsmittel mit den Signalen des Chinuclidins (**53**) überlagert und deshalb keine Lösungsmittelunterdrückung erfolgen konnte, wurden anschließend deuterierte NMR-Lösungsmittel eingesetzt. Dabei sollten sowohl keine weiteren Donorzentren, wie beispielsweise in Acetonitril-*d*₃ oder DMSO-*d*₆, als auch keine Halogenatome, wie bei Chloroform-*d*₁, vorliegen, um einen Einfluss dieser auf die beiden zu untersuchenden Komponenten zu vermeiden. Angelehnt an die Arbeiten von DIEDERICH *et al.*^[47] und TAYLOR *et al.*^[86] wurden daher die NMR-Experimente zunächst in deuteriertem Benzol durchgeführt. Dabei konnten für die beiden ausgewählten XB-Systeme mehrere NMR-aktive Kerne (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F) beobachtet werden. Vor allem durch die Betrachtungen des an der Wechselwirkung direkt beteiligten Stickstoffatoms sowie der sehr sensitiven Fluoratome konnten bereits gute Ergebnisse in der Literatur erzielt werden.^[84,131] Als erstes wurden daher beide Halogenbrücken-Addukte **50** und **51** in unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.31 dargestellt.

Tabelle 4.31: Verschiedene NMR-Untersuchungen der beiden XB-Addukte **50** und **51** in Benzol- d_6 bei 298.15 K. Die angegebenen chemischen Verschiebungen bei den unterschiedlichen Verhältnissen (angegeben in Stickstoff zu Iod) beziehen sich auf die Differenz zu den gemessenen Edukten.

Kern	Edukt δ [ppm]	XB-Addukt 51			XB-Addukt 50		
		5:1 $\Delta\delta$ [ppm]	1:1 $\Delta\delta$ [ppm]	1:5 $\Delta\delta$ [ppm]	5:1 $\Delta\delta$ [ppm]	1:1 $\Delta\delta$ [ppm]	1:5 $\Delta\delta$ [ppm]
^1H	2.75 ^a	0	0	-0.01	-0.05	-0.16	-0.25
^{13}C	48.2 ^b	0	0	0	-0.1	-0.3	-0.4
^{19}F	-120.5 ^c	-	-	-	-1.4	-0.9	-0.3
$^{15}\text{N}^{\text{d}}$	15.3	+0.3	+0.3	+0.3	+2.1	+6.2	+10.2

^achemische Verschiebung der Wasserstoffatome in *ortho*-Position zum Stickstoffatom von Chinuclidin (**53**);

^bchemische Verschiebung der Kohlenstoffatome in *ortho*-Position zum Stickstoffatom von Chinuclidin (**53**);

^cchemische Verschiebung der Fluoratome in *ortho*-Position zum Iodatome vom Pentafluoriodbenzol (**53**);

^dMessung von ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektren.

Die NMR-Experimente für das XB-Addukte **51** in Lösung zeigen deutlich, dass für die Kombination aus Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) nur im ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektrum eine leichte Verschiebung der beobachteten Signale, $\Delta\delta$, zu erkennen ist. Hingegen zeigt das XB-Addukt **50** für alle Kerne eine Veränderung der chemischen Verschiebung auf, wobei ebenfalls im ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektrum der größte Einfluss (bis zu 10 ppm) beobachtet wird. Dies lässt darauf schließen, dass nur das XB-System **50** in Lösung vorliegt. Als weiteres Experiment wurden, wie in Schema 2.7 beschrieben, DOSY-Messungen durchgeführt. Dabei wurden die beiden XB-Systeme **50** und **51** auf ihre Diffusion in Lösung hin untersucht. Durch die Ausbildung einer Halogenbrücke, welche für das XB-Addukt **50** bereits vermutet werden konnte, sollte die Diffusionsgeschwindigkeit des Aggregates herabgesetzt werden, was wiederum durch einen kleineren Diffusionskoeffizienten D beschrieben wird. In Abbildung 4.71 sind die ^1H -DOSY-Spektren für die beiden Halogenbrücken-Systeme **50** und **51** und das reine Chinuclidin (**53**) für den Bereich der Chinuclidin-Signale dargestellt.

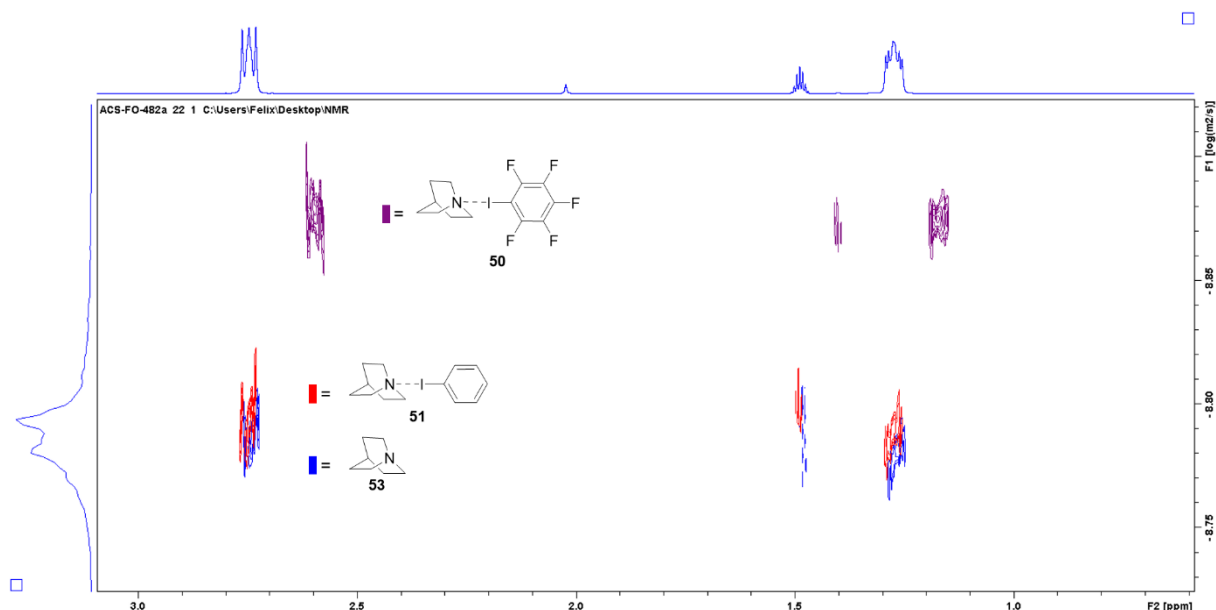


Abbildung 4.71: Ausschnitt aus den ^1H -DOSY-Spektren der beiden XB-Addukte **50** (violett) und **51** (rot) und des reinen Chinuclidins (**53**, blau).

Zu erkennen ist, dass sowohl für Struktur **51** (rot) als auch das reine Chinuclidin (**53**, blau) ein nahezu identischer Diffusionskoeffizient D erhalten und keine Verschiebung der Signale beobachtet wird. Bei dem XB-Addukt **50** (violett) hingegen ist sowohl eine Verschiebung der Signale ins Hochfeld als auch ein veränderter Diffusionskoeffizient D zu erkennen, was die aufgestellte These bekräftigt, dass nur die starke Wechselwirkung in Lösung detektiert werden kann. Um die Beurteilung der Diffusionskoeffizienten D besser vornehmen zu können, sind diese noch einmal in Tabelle 4.32 angegeben.

Tabelle 4.32: Berechnete Diffusionskoeffizienten D der beiden XB-Addukte **50** und **51** sowie des reinen Chinuclidins (**53**).

Verbindung	D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Chinuclidin (53)	$1.6 \cdot 10^{-9}$
XB-Addukt 51	$1.6 \cdot 10^{-9}$
XB-Addukt 50	$1.3 \cdot 10^{-9}$

Anschließend wurden von beiden Kombinationen zusätzlich noch Bindungstitrationen durchgeführt. Dazu wurde von Komponente A (Wirt) eine Stammlösung mit einer Konzentration von 20 mM erstellt. Ausgehend von dieser Stammlösung wurden 0.6 mL in ein NMR-Röhrchen gegeben, in welches Tetramethylsilan und Hexafluorbenzol (jeweils 5 μL) hinzugegeben wurden. Zudem wurde in 1 mL der Stammlösung Komponente B (400 mM, Gast) gelöst. Dadurch wird die Konzentration des Wirts bei der Zugabe des Gasts nur geringfügig verändert, wodurch

bei der kompletten Titration von einer gleichbleibenden Konzentration der Komponente A ausgegangen werden kann. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K wurde sich an den Arbeiten von MACOMBER orientiert.^[132] Die anschließende Berechnung der GIBBS-Energie ΔG wurde mit Gleichung 6 durchgeführt.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K) \quad (6)$$

Die Bindungstitrationen wurden in beide Richtungen (Einsatz der beiden Komponenten als Wirt und Gast) durchgeführt und es erfolgte eine Doppelbestimmung der Experimente. Zunächst werden die Ergebnisse für das Halogenbrücken-Addukt **51** vorgestellt. Hier wurden als erstes Titrationen in Benzol- d_6 und anschließend Untersuchungen in Cyclohexan- d_{12} durchgeführt. Beide Experimente werden zusammen in Abbildung 4.72 vorgestellt, wobei jeweils nur eine Messung der Doppelbestimmung gezeigt wird, da hier identische Ergebnisse erhalten wurden.

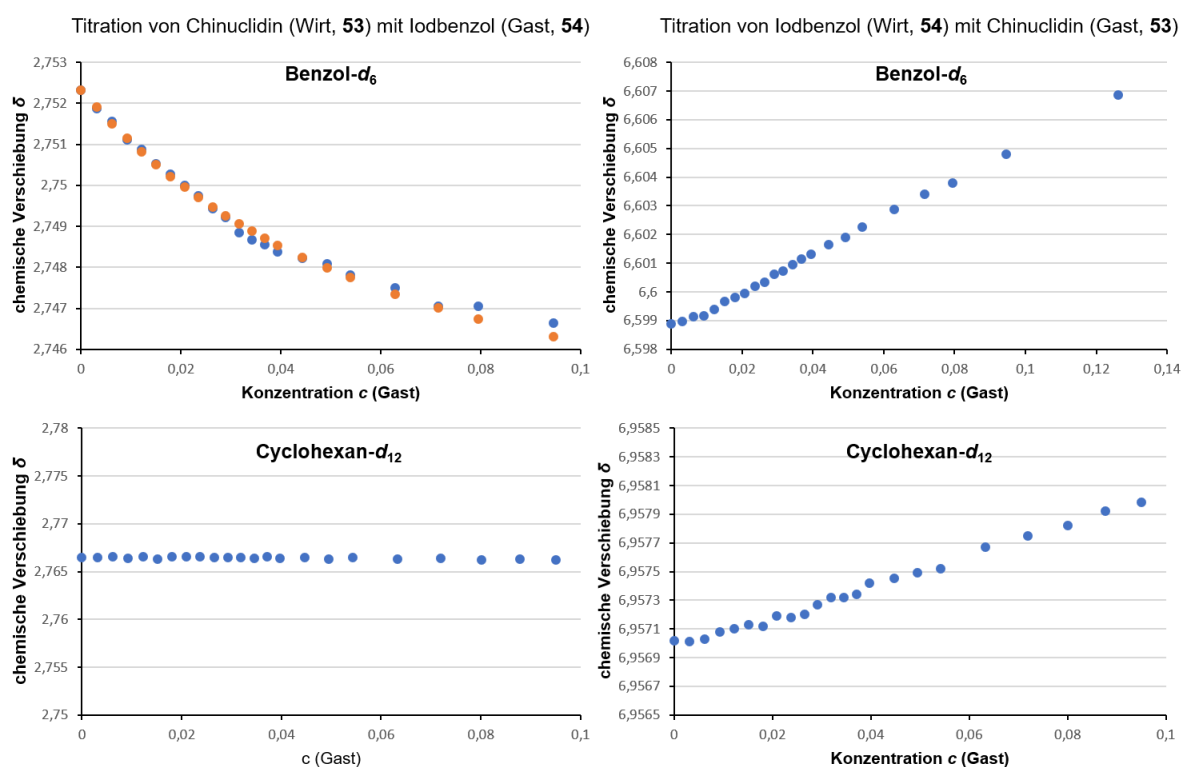


Abbildung 4.72: Auswertung der Bindungstitrationen von Chinuclidin (**53**) mit Iodbenzol (**54**) in Benzol- d_6 (oben) und Cyclohexan- d_{12} (unten). Die experimentellen Daten sind in Blau und der theoretische Fit in Orange angegeben. Es wurde jeweils die chemische Verschiebung δ des Wirts berücksichtigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass unterschiedliche Ergebnisse für die Bindungstitrationen erhalten wurden und nur ein theoretischer Fit bestimmt werden konnte. Diese Beobachtungen unterstützen abermals die Behauptung, dass keine Halogenbrücke in Lösung ausgebildet wird

und möglicherweise andere Wechselwirkungen in Benzol- d_6 vorliegen. Daher konnte in Benzol- d_6 für das Chinuclidin (**53**) eine abfallende chemische Verschiebung der CH_2 -Signale beobachtet werden (oben links). Durch die immer weiter erhöhte Konzentration von Chinuclidin (**53**) – in der anderen Titrationsrichtung (oben rechts) – wird die Polarität der Lösung verändert. Deshalb konnte ein linearer Shift des Iodbenzols (**54**) sowohl in Benzol- d_6 (oben rechts) als auch in Cyclohexan- d_{12} (unten rechts) erhalten werden. In Cyclohexan- d_{12} wurde für das Chinuclidin (**53**) als Wirt-Komponente bei der Auswertung eine nahezu waagerechte Linie beobachtet, was dafür spricht, dass keine Wechselwirkungen die chemische Umgebung des Amins **53** verändert. Um mögliche Wechselwirkungen mit dem Benzol oder andere Einflüsse bestimmen zu können, wurden NOESY-Experimente durchgeführt, welche im späteren Verlauf dieses Abschnittes vorgestellt werden. Die Ergebnisse der Bindungstitration des Halogenbrücken-Addukts **50** sind teilweise in der Literatur bekannt. Hier wurden Messungen in nicht deuteriertem Cyclohexan durchgeführt, wobei eine Kapillare mit Benzol- d_6 als Locksubstanz verwendet wurde.^[86] Die erhaltenen Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen in Benzol- d_6 sind daher noch einmal für einen Vergleich aufgeführt (Abbildung 4.73).

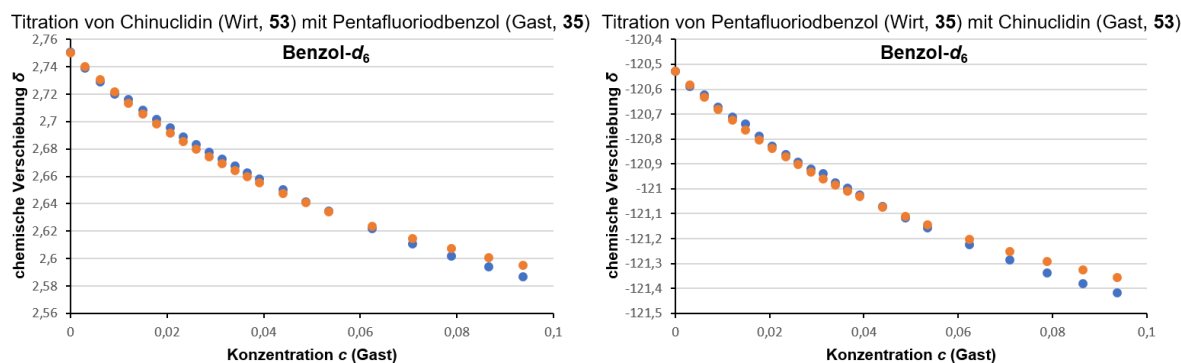


Abbildung 4.73: Auswertung der Bindungstitrationen von Chinuclidin (**53**) mit Pentafluoriodbenzol (**35**) in Benzol- d_6 . Die experimentellen Daten sind in Blau und der theoretische Fit in Orange angegeben. Es wurde jeweils die chemische Verschiebung δ des Wirts berücksichtigt.

Für beide Titrationsrichtungen wurde nahezu ein identischer Verlauf der experimentellen sowie der theoretischen Werte erhalten. Dies zeigt deutlich, dass für beide Wirkkomponenten in Lösung die gleiche Wechselwirkung vorliegt. Die Ergebnisse der Messungen in Cyclohexan- d_{12} sind nicht visualisiert, da diese von ihrer Auswertung her annähernd gleich zu den in Abbildung 4.73 gezeigten Ergebnissen aussehen. Die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K sowie die daraus resultierende GIBBS-Energie ΔG sind in Tabelle 4.33 für jeweils eine Auswertung angegeben. Der literaturbekannte Wert von TAYLOR *et al.* ist ebenso wie eine Auswertung der Cyclohexan- d_{12} Messungen mit aufgeführt.

Tabelle 4.33: Die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K und GIBBS-Energien ΔG der Bindungstirationen für die XB-Addukte **50** und **51** bei 298.15 K. Zudem sind zum Vergleich die erhaltenen Werte von TAYLOR *et al.* angegeben.^[86]

XB-Addukt Wirt	Benzol- d_6		Cyclohexan- d_{12}	
	K [M ⁻¹]	ΔG [kJ·mol ⁻¹]	K [M ⁻¹]	ΔG [kJ·mol ⁻¹]
50 nach TAYLOR ^[86]	–	–	20 ± 4 ^a	–7.5 ± 0.8 ^a
51 Chinuclidin	21.1 ± 1.5 ^b	–7.6 ± 0.2 ^b	– ^c	– ^c
50 Chinuclidin	18.5 ± 3.6	–7.2 ± 0.5	19.8 ± 1.0	–7.4 ± 0.1
50 Pentafluoriodbenzol	17.6 ± 4.1	–7.1 ± 0.6	20.2 ± 1.3	–7.5 ± 0.2

^aMessung in nicht deuteriertem Cyclohexan mit Benzol- d_6 als Locksubstanz;

^bkeine Halogenbrücke, sondern andere Wechselwirkungen detektiert; ^ces konnte keine Wechselwirkung detektiert werden.

Werden die erhaltenen Daten des Halogenbrücken-Systems **50** mit den Werten von TAYLOR *et al.* verglichen, so ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Die durchgeführten Messungen in Cyclohexan- d_{12} weisen dabei deutlich geringere Fehler und damit eine höhere Genauigkeit auf als die übrigen Messungen. Die Wechselwirkungsstärke liegt mit einem Wert von -7 kJ·mol^{-1} auf der Seite des Halogenbrücken-Addukts **50**, was ebenfalls durch die zuvor beschriebenen Experimente vermutet wurde. Die ähnliche energetische Lage bei der Messung von Chinuclidin (**53**) mit Iodbenzol (**54**) in Benzol- d_6 ist vermutlich auf eine Kombination von anderen Wechselwirkungen zurückzuführen. Welche Interaktionsmöglichkeiten hierbei eine Rolle spielen können, wird am Ende dieses Abschnittes näher erläutert. Zuvor werden die beiden getesteten XB-Systeme **50** und **51** mit einem weiteren XB-Addukt von TAYLOR *et al.* verglichen und zudem erste Untersuchungen zu einer weiteren Festkörperstruktur aus dieser Arbeit vorgestellt. TAYLOR *et al.* veröffentlichten zu den bereits beschriebenen Daten experimentelle Ergebnisse in Lösung für das XB-System **58** bestehend aus Pentafluoriodbenzol (**35**) und Triethylamin (**69**). Aufgrund einer ähnlichen Wechselwirkungsstärke der Festkörperstruktur **52** im Vergleich zu dem XB-Addukt **58** wurden hier ebenfalls erste Bindungstirationen durchgeführt.

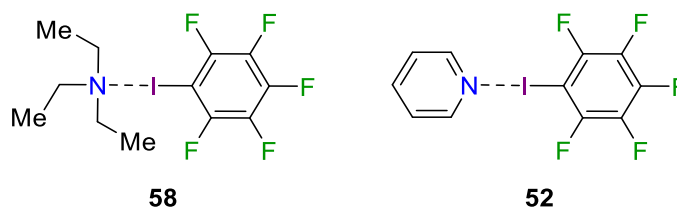


Abbildung 4.74: Von TAYLOR *et al.* ebenfalls in Lösung untersuchtes Halogenbrücken-System **58** (in dieser Arbeit im Festkörper charakterisiert, s. Abschnitt 4.3) und eine weitere Festkörperstruktur **52**, die mittels Bindungstitrationen untersucht wurde.

In dieser Arbeit konnte das Halogenbrücken-Addukt **58** kristallisiert werden, sodass ebenfalls Informationen aus dem Festkörper für dieses System vorliegen. In Tabelle 4.34 sind sowohl die Bindungslängen der vier XB-Systeme **50**, **51**, **52** und **58** als auch die erhaltenen thermodynamischen Größen aufgelistet, um eine Relation zwischen diesen Parametern abschätzen zu können.

Tabelle 4.34: Vergleich der experimentellen Bindungslängen aus dem Festkörper mit den thermodynamischen Größen in Lösung (Cyclohexan-*d*₁₂). Zudem ist die Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien angegeben.

XB-Addukt	Bindungslänge [Å]	Unterschreitung [%]	<i>K</i> [M ⁻¹]	ΔG [kJ·mol ⁻¹]
51	2.9301(4)	21	– ^a	– ^a
52	2.7351(4)	26	– ^a	– ^a
58	2.7271(3)	26	1.3 ± 0.2 ^b	–0.8 ± 0.4 ^b
50	2.6781(3)	28	19.8 ± 1.0	–7.4 ± 0.1

^aes konnte keine Wechselwirkung detektiert werden; ^bWerte aus der Arbeit von TAYLOR *et al.*.^[86]

Der in Tabelle 4.34 aufgeführte Vergleich zeigt deutlich, wieso für das XB-Addukt **51** aus Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) keine Halogenbrücke in Lösung erhalten werden konnte. Da für das Halogenbrücken-System **58** nur eine sehr schwache Wechselwirkung in Lösung bestimmt werden konnte, ist die Interaktionsstärke in Verbindung **51** – bezogen auf die Atomabstände im Festkörper – zu gering, um eine Detektion zu ermöglichen. Die beiden Festkörperstrukturen **58** und **50** besitzen mit 26% beziehungsweise 28% Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien bereits sehr starke Wechselwirkungen, weshalb die Übertragbarkeit dieser Methode auf schwächere Interaktionen nur schwierig umzusetzen scheint. Eine Herabsetzung der Temperatur würde den Entropieterm beeinflussen und könnte das Gleichgewicht zu Gunsten der Halogenbrücke verschieben. Da jedoch bei schwachen Wechselwirkungen die Problematik besteht, dass andere Wechselwirkungen in Lösung möglicherweise favorisiert

vorliegen, müssen Lösungsmittel gewählt werden, die keine Wechselwirkungen eingehen können. Cyclohexan- d_{12} stellt hier eine Alternative dar, jedoch besitzt dieses für Tieftemperaturmessungen einen zu hohen Schmelzpunkt und ist damit nicht geeignet. Andere Lösungsmittel, wie zum Beispiel deuteriertes n -Pentan, sind oftmals sehr kostenintensiv und würden einen Großteil von Signalen überlagern. Daher wurden in diese Richtung noch keine weiteren Untersuchungen durchgeführt, da zunächst ein geeignetes Lösungsmittel evaluiert werden muss. Die ersten NMR-Experimente des XB-Addukts **52** weisen darauf hin, dass ebenfalls keine Halogenbrücke in Lösung vorliegt. Mit einem Stickstoff-Iod-Abstand von 2.7351(4) Å ist die Halogenbrücke um circa einen Pikometer länger als in dem Triethylamin-basierten XB-Addukt **58**. Diese Abschwächung der Wechselwirkung könnte ausreichend sein, dass die Struktur **52** nicht mehr in Lösung beschrieben werden kann.

Um die erhaltenen Ergebnisse der Benzol- d_6 Messung für das Halogenbrücken-System **51** aus Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) in einen chemisch sinnvollen Kontext setzen zu können, wurden 1D- sowie 2D-NOESY-Experimente durchgeführt. Dabei wurde sich an Arbeiten von MACCHIONI *et al.* orientiert, die bereits neben einer Halogenbrücke in Lösung zusätzliche N $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen von DABCO (**47**) mit fluorierten Brom- sowie Iodverbindungen feststellen konnten.^[88] Aus dieser literaturbekannten Beobachtung und den Informationen aus dem Festkörper können somit die in Abbildung 4.75 vorgestellten Motive als mögliche Wechselwirkungen in Lösung auftreten.

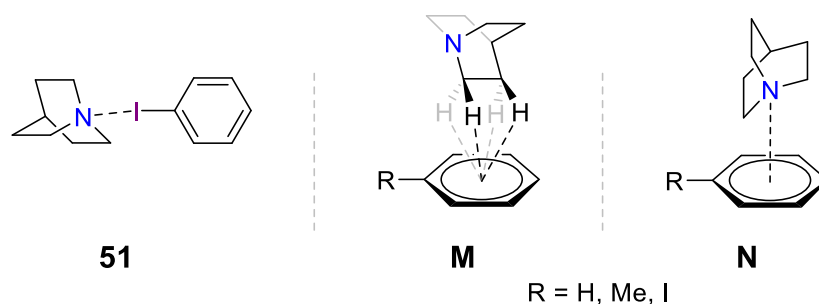


Abbildung 4.75: Mögliche vorliegende Wechselwirkungsformen in Lösung.

Die Wechselwirkung der Chinuclidin-Protonen mit dem aromatischen System **M** wurde dabei aus der Kristallpackung abgeleitet (Abbildung 4.76). Zwei der benachbarten Halogenbrücken-basierten Einheiten im Festkörper ordnen sich dabei so an, dass das Iodbenzol (**54**) über einer beziehungsweise zwei Ethylen-Brücken des Chinuclidins (**53**) vorliegt. Der kürzeste Abstand zu einem Proton des Chinuclidins (**53**) liegt bei 2.81 Å, was geringfügig unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt (2.97 Å^[54]). Wird berücksichtigt, dass die Wechselwirkung der Protonen nicht mit dem Kohlenstoffatom, sondern mit der Elektronenwolke des Aromaten vorliegt, so kann die Anordnung im Kristall auf schwache Interaktionen hindeuten.

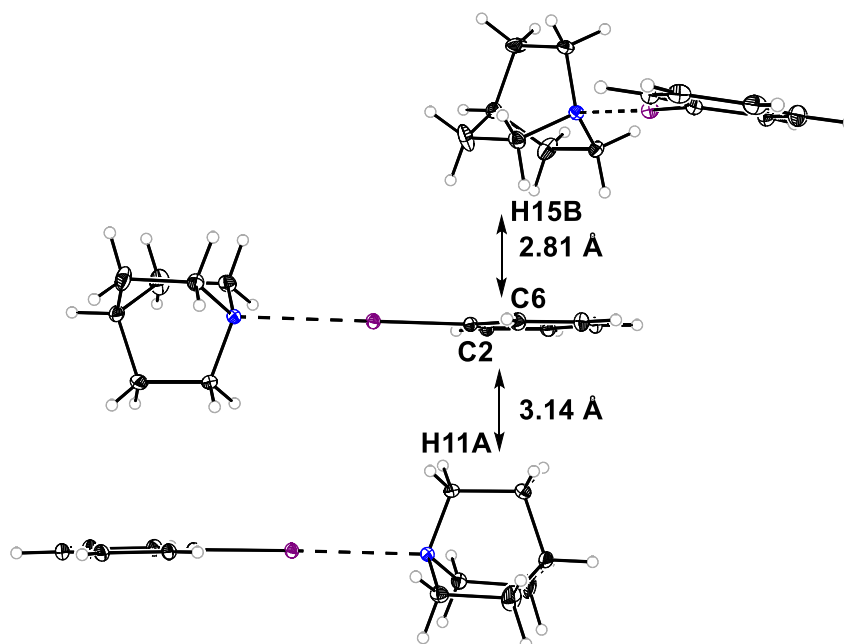


Abbildung 4.76: Ausschnitt aus der Kristallpackung des XB-Addukts **51** mit den kürzesten Kontakten zu den dargestellten, benachbarten Einheiten. Werte basieren auf dem Multipol-Modell.

Eine weitere Möglichkeit Wechselwirkungen im Festkörper zu visualisieren, ist die Verwendung von sogenannten Hirshfeld-Oberflächen. Dabei werden Kontakte zwischen benachbarten Molekülen in Rot veranschaulicht, wenn die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien unterschritten wird. Weiße Oberflächen deuten darauf hin, dass die VdW-Radien aneinandergrenzen, wohingegen blaue Bereiche aus längeren Kontakten resultieren. Eine genaue theoretische Einordnung dieser Betrachtung ist in Abschnitt 4.15 angegeben.

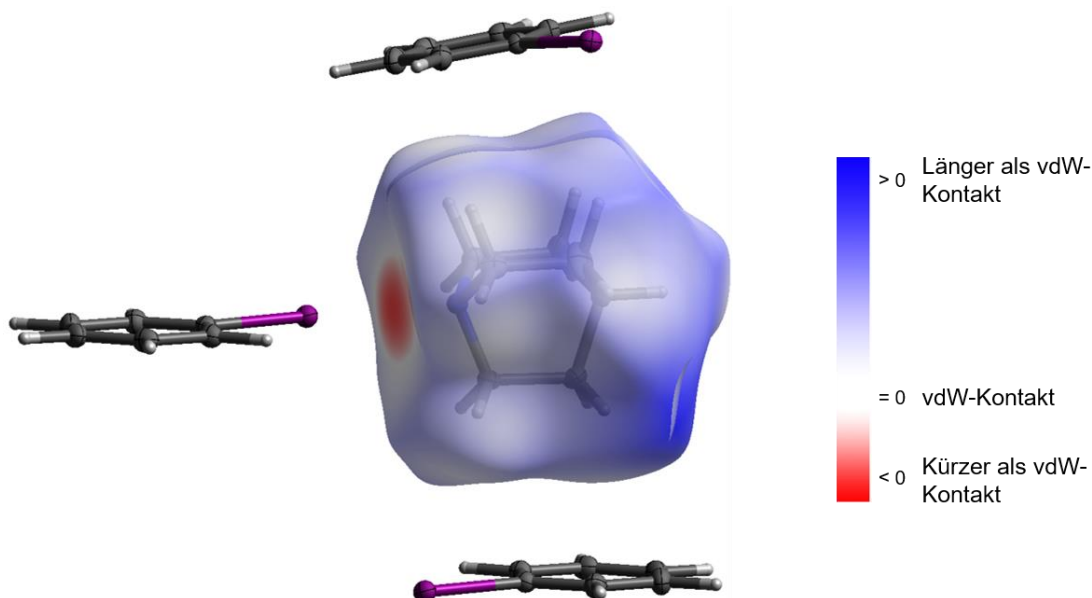


Abbildung 4.77: Hirshfeld-Oberfläche des Chinuclidins (**53**) aus dem XB-Addukt **51**.

Bei der Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche fällt auf, dass nur die ausgebildete Halogenbrücke die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien deutlich unterschreitet. Die räumliche Nähe der beiden benachbarten Iodbenzol-Moleküle liegt demnach in der Nähe der VdW-Kontakte und resultieren somit in weiß eingefärbten Bereichen. Eine eindeutige Aussage, ob eine Wechselwirkung vorliegt, ist somit durch diese Darstellung nicht möglich, da die vorliegenden Atomabstände zu groß sind.

Um die vorgestellten Beobachtungen unterstützen zu können, wurden die bereits angesprochenen NOESY-Messungen durchgeführt. Damit neben den beiden aromatischen Systemen des Benzols und Iodbenzols (**54**) eine weitere Komponente auf vorliegende Wechselwirkungen mit dem Chinuclidin (**53**) zu den Diskussionen hinzugezogen werden kann, wurde zudem Toluol in Kombination mit Chinuclidin (**53**) untersucht. Die Auswertung der 2D-NOESY-Experimente ist in Abbildung 4.78 zu finden. Für alle Messungen wurde Chinuclidin (**53**) mit einer der aromatischen Verbindungen in Cyclohexan- d_{12} zusammengegeben, um weitere Interaktionen ausschließen zu können.

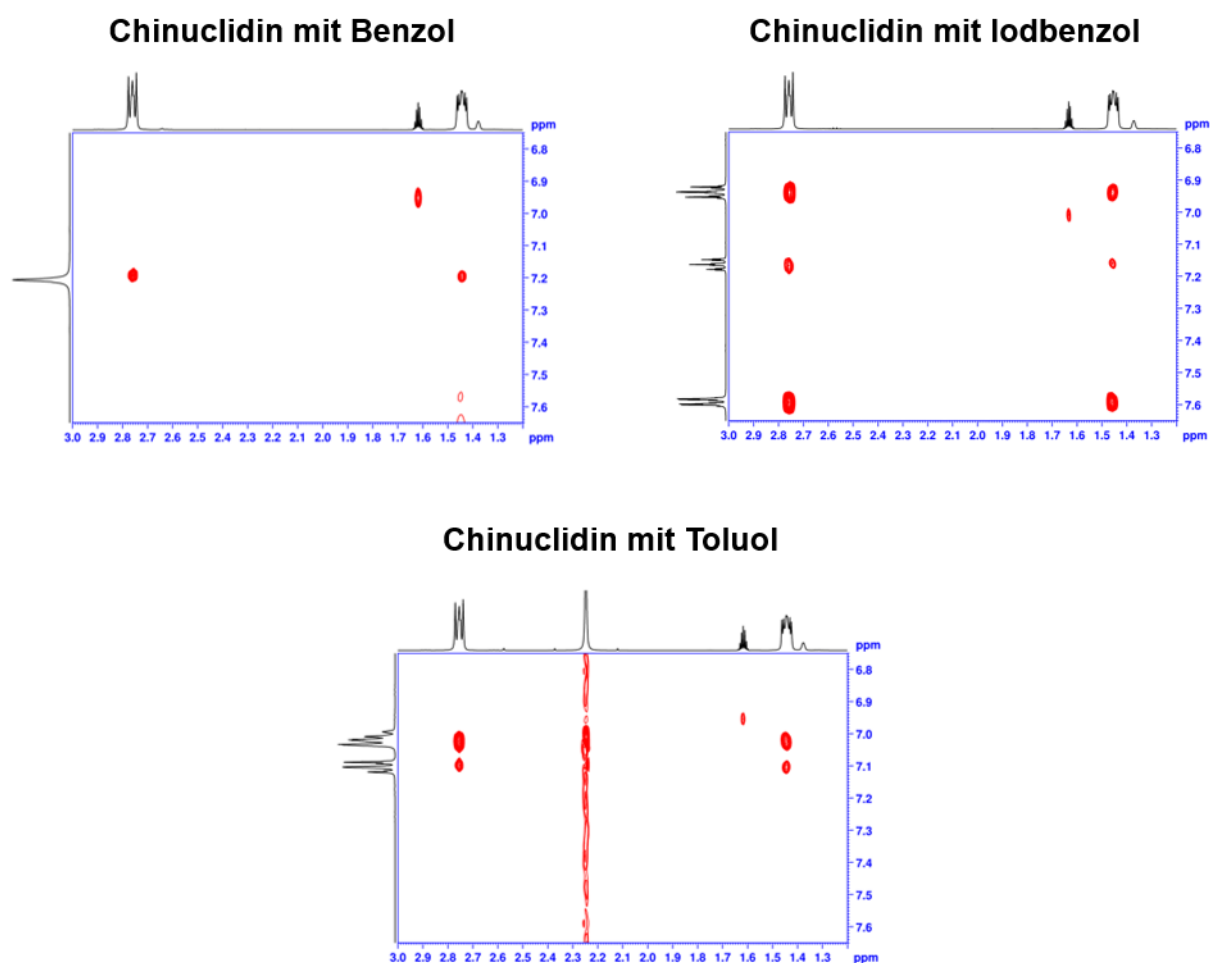


Abbildung 4.78: Ausschnitt der jeweiligen 2D-NOESY-Experimente von Chinuclidin (**53**) mit Benzol (oben links), Iodbenzol (**54**, oben rechts) und Toluol (unten) in Cyclohexan- d_{12} .

Die dargestellten 2D-NOESY-Spektren zeigen eindeutig, dass in allen Kombinationen die *ortho*- und *meta*-Protonen des Chinuclidins (**53**) mit dem jeweiligen aromatischen System in räumlicher Nähe liegen. Dies spricht für die Wechselwirkung **M** aus Abbildung 4.75, da eine Stickstoff-basierte Wechselwirkung (**51** oder **N**) aufgrund der Anordnung der Protonen im Chinuclidin (**53**) nur zu einem Kreuzpeak mit den *ortho*-Protonen führen dürfte. Um einen genaueren Einblick in die Verhältnisse der NOEs zu bekommen, wurden anschließend 1D-NOESY-Messungen durchgeführt, da hier eine Integration der erhaltenen Signale möglich ist. Für diese Untersuchungen wurde jedes einzelne Signal der jeweiligen Komponenten selektiv angeregt und dadurch die entsprechenden NOEs erhalten. Zwei Beispiele hierfür sind einmal für die Mischung von Chinuclidin (**53**) und Benzol für den Einsatz von verschiedenen stöchiometrischen Mengen gezeigt.

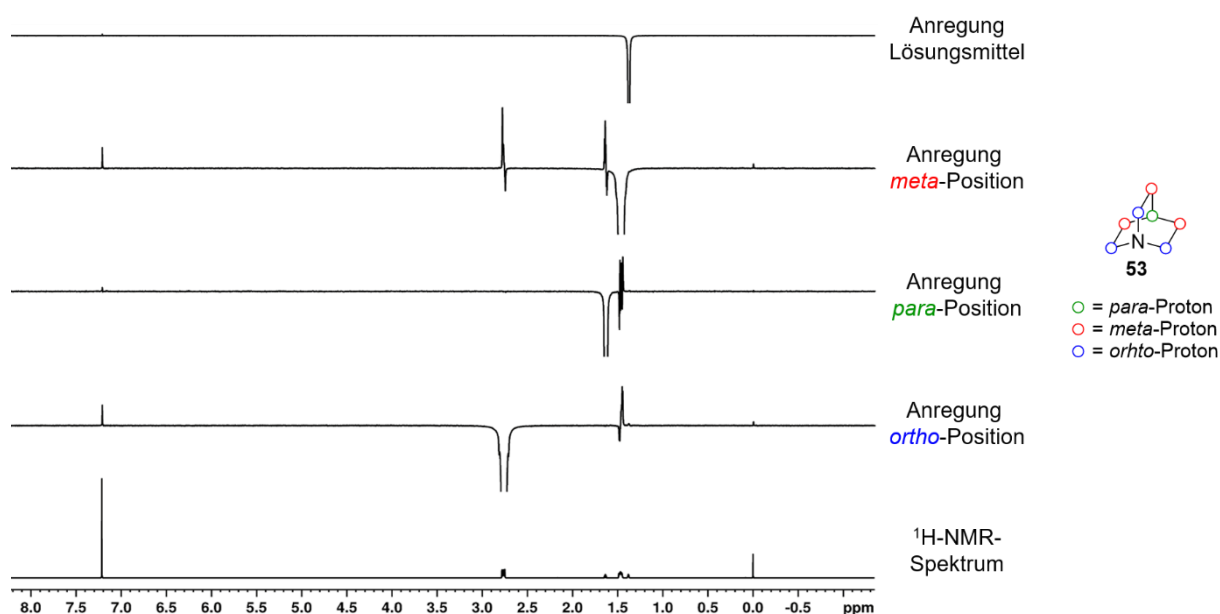


Abbildung 4.79: Selektive Anregung der Chinuclidinsignale und des Lösungsmittels bei einer Mischzeit von 3.5 s. [Verhältnis von Chinuclidin (**53**) zu Benzol = 1:1].

Für die 1:1-Mischung von Chinuclidin (**53**) und Benzol (Abbildung 4.79) ist zu erkennen, dass durch Anregung der *ortho*- und *meta*-Protonen des Amins NOEs für das Benzolsignal mit nahezu gleicher Intensität erhalten werden. Das Lösungsmittel sowie die Protonen in *para*-Position weisen hingegen nur einen geringen NOE auf. Die Spektren der 1D-NOESY-Messung für die Mischung mit einem Verhältnis von 1:5 von Chinuclidin (**53**) zu Benzol (Abbildung 4.80) zeigen ähnliche Ergebnisse auf, wobei die Protonen in *ortho*-Position einen höheren NOE besitzen. Dies deutet daraufhin, dass eine zusätzliche Stickstoff-basierte Wechselwirkung (**51** und/oder **N**) in Lösung neben der Protonen-Aromaten-Wechselwirkung **M** vorliegt.

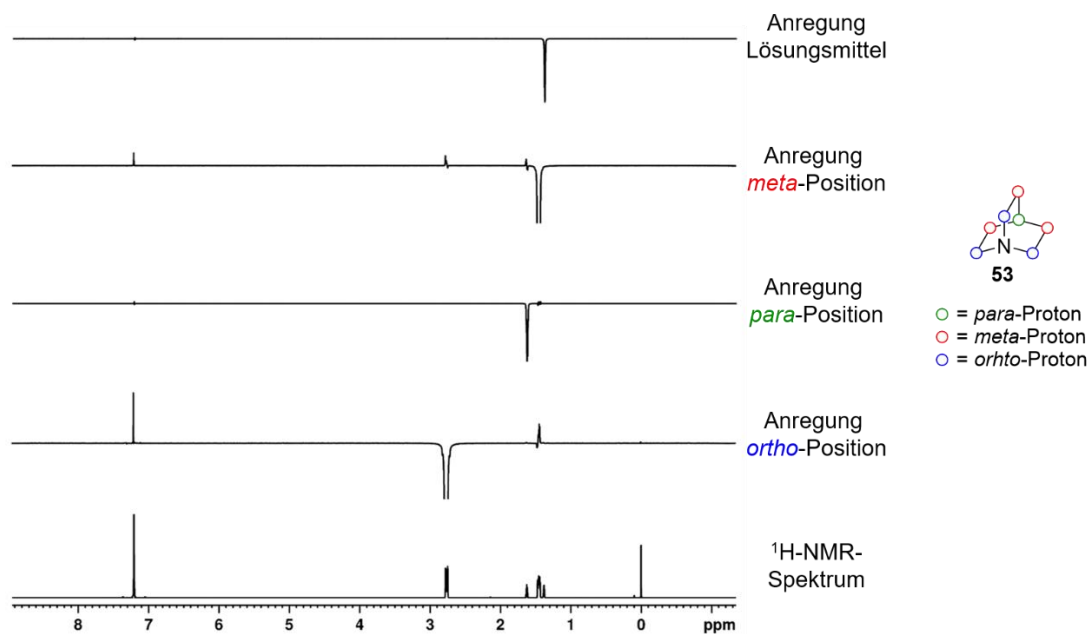


Abbildung 4.80: Selektive Anregung der Chinuclidin-Signale und des Lösungsmittels bei einer Mischzeit von 3.5 s. [Verhältnis von Chinuclidin (**53**) zu Benzol = 1:5].

Diese Herangehensweise wurde ebenfalls für die anderen beiden Mischungen analog durchgeführt, wobei anzumerken ist, dass für die Kombination aus Chinuclidin (**53**) und Toluol nur eine Zusammensetzung von 1:5 untersucht wurde. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) wurde für die einzelnen Signale bestimmt und anschließend der höchste NOE einer Messung auf einen Wert von eins gesetzt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.35 angegeben.

Tabelle 4.35: Auswertung der 1D-NOESY-Spektren nach Anregung der Chinuclidinsignale und des Lösungsmittelsignals. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Relation der S/N-Verhältnisse einer jeweiligen Messung.

Aromat N:π-Verhältnis	angeregtes Signal			C ₆ D ₁₂
	<i>ortho</i> -Protonen Chinuclidin	<i>meta</i> -Protonen Chinuclidin	<i>para</i> -Protonen Chinuclidin	
Benzol 1:1	1	1	0.17	0.21
Benzol 1:5	1	0.48	0.19	0.08
Iodbenzol 1:1	1	0.69	0	0
Iodbenzol 1:5	1	0.56	0.11	0.16
Toluol 1:5	1	0.81	0.19	0.19

Wie bereits beschrieben, wird für die Benzolmischung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:1 ein gleicher NOE für die *ortho*- und *meta*-Protonen erhalten, wohingegen bei der 1:5-Mischung die *ortho*-Protonen einen doppelt so starken NOE erfahren. Bei dem sterisch etwas anspruchsvolleren Aromat Iodbenzol (**54**) ist bei der 1:1-Mischung eine Verschiebung des NOEs in Richtung der *ortho*-Protonen des Chinuclidins (**53**) zu erkennen. Dies deutet entweder darauf hin, dass weitere Stickstoff-basierte Wechselwirkungen vorliegen oder dass das Iodbenzol (**54**) etwas schräg über der Ethylen-Brücke angeordnet ist. Dieser Trend ist bei einer erhöhten Konzentration des Aromaten noch ausgeprägter. Die Mischung mit dem Toluol zeigt, dass der räumliche Anspruch der Methyl-Gruppe ebenfalls einen Einfluss besitzt. Eine Halogenbrücke ist bei dieser Kombination nicht möglich, sodass als weitere Wechselwirkung nur eine N...π-Interaktion (**N**) auftreten kann. Liegt diese zusätzlich zu der Protonen-Aromaten-Wechselwirkung (**M**) vor, so kann die Sterik der Methylgruppe zu einer Abstoßung führen. Daraus resultiert bei einer Mischung von 1:5 ein vergleichsweise ähnliches Verhältnis der NOEs. Somit konnte durch die aufwendigen NOESY-Messungen gezeigt werden, welche Wechselwirkungen in Lösung vorliegen können und welche der Interaktionen hier dominiert.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Alles in allem konnten durch die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen und die Untersuchungen in Lösungen einige neue Erkenntnisse gewonnen werden, die nachfolgend in zusammengefasster Form aufgelistet werden.

- Eine genaue Beschreibung der experimentell bestimmten geometrischen Parameter ist mit den verwendeten Methoden nur bedingt möglich gewesen. Die Berücksichtigung von Dispersion ist dabei für eine annähernd korrekte Aussage unerlässlich.
- Die Wahl der Funktionen und des Pseudopotentials für das Iodatome ist essenziell für eine genaue theoretische Beschreibung von Iod-basierten Halogenbrücken-Systemen.
- Der Trend der erhaltenen GIBBS-Energien ΔG aus den CCSD(T)-Rechnungen stimmt mit den thermodynamischen Daten der NMR-Messungen überein.
- Wechselwirkung mit dem NMR-Lösungsmittel können bei zu schwachen Halogenbrücken beobachtet werden und die erhaltenen Ergebnisse verfälschen. Die Wahl des richtigen Lösungsmittels ist hier entscheidend.
- Die sehr starke Halogenbrücke in Struktur **50** konnte mit allen Methoden nachgewiesen werden.
- Starke Interaktionen im Festkörper, wie beispielsweise in dem XB-Addukt **58**, liegen in Lösung bereits relativ schwach vor.
- Das XB-Addukt **52** konnte in ersten NMR-Experimenten ebenfalls nicht in Lösung nachgewiesen werden, obwohl der N–I-Abstand nur geringfügig länger ist als in dem Triethylamin-basierten XB-System **58**, welches von TAYLOR *et al.* noch beschrieben werden konnte.^[86]
- 2D-NOESY-Messungen zeigten Wechselwirkungen des Chinucidins (**53**) mit dem aromatischen System der getesteten Verbindungen auf. Dabei dominiert die Wechselwirkung der *ortho*- und *meta*-Protonen des Chinucidins (**53**) mit dem Aromaten, welche im Festkörper ebenfalls vorgefunden werden konnte.
- 1D-NOESY Messungen ermöglichen die Integration der NOE-Signale und Bestimmung von Relationen dieser zueinander. Die Untersuchungen zeigen, dass bei der Kombination von Chinucidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) neben der H \cdots π -Wechselwirkung (**M**) ebenfalls eine Stickstoff-basierte Interaktion vorliegt, was für eine Halogenbrücke in Lösung sprechen könnte.
- Die unterschiedlichen Einflüsse im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase müssen beachtet und hierdurch eventuell Abstriche beim Vergleich der einzelnen Daten gemacht werden. Ein Augenmerk muss dabei zusätzlich auf die verschiedenen Temperaturen gelegt werden.

4.7 Betrachtung von Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen (ELF) auf Grundlage einiger Festkörperstrukturen

Eine weitere theoretische Beschreibung der in dieser Arbeit erhaltenen Halogenbrücken-Systeme erfolgt über die Betrachtung sogenannter Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen (ELF) nach dem Algorithmus von BECKE und EDGEComb.^[133] Unter Hinzunahme dieser Methode können Informationen über lokalisierte Elektronenpaare erhalten werden. Dabei wird die experimentell bestimmte Elektronendichte in Raumbereiche (später als Basins bezeichnet) gegliedert, wobei diese Unterteilungen der Vorstellung eines (freien) Elektronenpaares entsprechen (s. Schema 2.1). Um die Größe eines solchen ELF-Basins zu beschreiben, wird formal die Wahrscheinlichkeit bestimmt, welche ein Elektron besitzt, um in einem definierten Raum auf ein weiteres Elektronpaar beziehungsweise ein Elektron mit gleichem Spin zu treffen. An dieser Stelle kommt das PAULI-Prinzip zum Tragen, welches aussagt, dass zwei Elektronen mit gleichem Spin sich nicht an einem Ort aufhalten können und es folglich zu einer Abstoßung kommt. Ist die Wahrscheinlichkeit einem anderen Elektron zu begegnen klein, so liegt das Elektronenpaar lokalisiert vor und die Werte für die Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen sind groß. Der ELF-Wert verhält sich also umgekehrt zu der beschriebenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es können zwei unterschiedliche Herangehensweisen bei der Betrachtung der ELF-Basins gewählt werden, wobei die Basins entweder auf Grundlage der klassischen Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen angeschaut oder sogenannte „*high electron localization functions*“ (HELFF) betrachtet werden können. Mit der zuletzt genannten Möglichkeit können aussagekräftigere Informationen über die chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindungen erhalten werden,^[134] weshalb diese innerhalb der Arbeit berücksichtigt wird. Zu beachten ist jedoch, dass durch die HELFF-Basins nur der lokalisierte Teil eines Elektronenpaares angegeben und der delokalisierte Part nicht weiter beachtet wird.^[135] Durch diese in vereinfachter Form beschriebene Herangehensweise können nun Aussagen bezüglich der Volumina (*high electron localization volume*, HELV) und Populationen (*high electron localization population*, HELP) der Basins getätigt und die erhaltenen Werte in Relation zueinander gesetzt werden. Die absoluten Werte werden dabei nicht mit literaturbekannten Untersuchungen verglichen, da diese Werte beispielsweise von der Rechenmethode und dem selbst gewählten Wert für die Isofläche abhängen und somit eine gewisse Form der Willkür aufweisen. Die Visualisierung der ELF-Werte kann entweder zweidimensional oder dreidimensional erfolgen. Innerhalb dieser Arbeit werden nur dreidimensionale ELF-Isoflächen gezeigt, da somit das komplette Basin veranschaulicht werden kann. Die Basins wurden dabei durch das Programm *multiwfn* berechnet. Hierfür wurden sogenannte *.wfn*-Files unter Verwendung des Funktionals PBE und dem Basissatz x2c-TZVPP mit *NoSpherA2* erstellt, wobei relativistische Effekte mit berücksichtigt wurden. Diese Dateien wurden anschließend eingelesen und

das höchst mögliche Niveau bei der Bestimmung der Basins in *multiwfn* ausgewählt. Insgesamt wurden sechs Festkörperstrukturen auf diese Weise analysiert, wobei aus jeder möglichen Kombination von sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Verbindungen zwei Beispiele herangeführt werden. Angelehnt an die Gliederung dieser Arbeit werden zunächst die ELF-Bilder der Verbindungen **50** und **51** bestehend aus Chinuclidin (**53**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) oder Iodbenzol (**54**) kurz beschrieben. Danach werden die ausschließlich sp^2 - oder sp^3 -hybridisierten XB-Systeme näher betrachtet. Abschließend werden noch einmal alle erhaltenen Werte in Tabelle 4.36 und die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst.

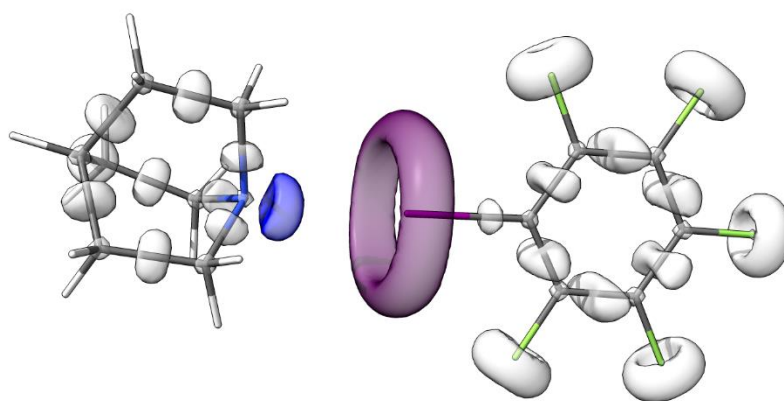


Abbildung 4.81: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **50**. In Blau das ELF-Basin des freien Elektronenpaares und in Violett das ELF-Basin des Iodatoms. Die Basins der Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersicht nicht gezeigt. (H = weiß, C = grau, N = blau, F = grün, I = violett).
Ausgewählte HELP-Werte [e]: C–I-Bindungsbasin = 1.04, Elektronenpaarbasin = 1.44. Ausgewählte HELV-Werte [Bohr³]: C–I-Bindungsbasin = 11.21, Elektronenpaarbasin = 10.02.

In Abbildung 4.81 sind die berechneten ELF-Basins der Festkörperstruktur **50** veranschaulicht. Es ist ersichtlich, dass das freie Elektronenpaar (blau) des Stickstoffatoms auf das Iodatom ausgerichtet ist. Bei der Betrachtung des Iodatoms fällt auf, dass entlang der C–I-Bindungsachse das Basin (violett) nicht geschlossen ist. Dies könnte die anisotrope Verteilung der Elektronendichte und damit das σ -Loch widerspiegeln. Die ELF-Basins der chemischen Bindungen im Chinuclidin (**53**) und dem perfluorierten Aromaten **35** liegen, wie erwartet, symmetrisch vor.

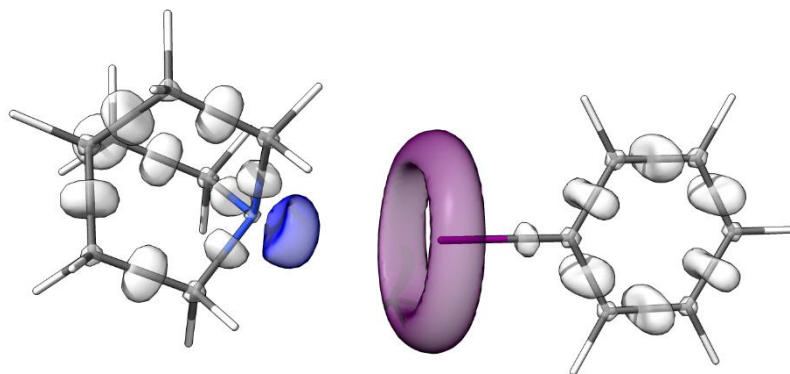


Abbildung 4.82: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **51**. In Blau das ELF-Basin des freien Elektronenpaares und in Violett das ELF-Basin des Iodatoms. Die Basins der Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersicht nicht gezeigt. (H = weiß, C = grau, N = blau, I = violett).
Ausgewählte HELP-Werte [e]: C–I-Bindungsbasin = 0.99, Elektronenpaarbasin = 1.51. Ausgewählte HELV-Werte [Bohr^3]: C–I-Bindungsbasin = 10.66, Elektronenpaarbasin = 11.48.

Die zweite untersuchte Festkörperstruktur **51** ähnelt von den visualisierten ELF-Basins stark den zuvor gezeigten Basins in Abbildung 4.81. Ein Vergleich der erhaltenen Werte zeigt, dass die Population (HELP) und folglich auch das Volumen (HELV) des freien Elektronenpaares in **51** größer ist als bei dem Halogenbrücken-Addukt **50** mit der stärkeren Wechselwirkung. Dem gegenüber steht eine erhöhte Elektronenanzahl in der Kohlenstoff-Iod-Bindung des XB-Systems **50**. Dies könnte zum einen darauf zurückzuführen sein, dass die elektronegativen Fluoratome das Iodatome deutlich stärker polarisieren und die Elektronendichte weiter in Richtung des Kohlenstoffatoms verschoben ist. Zum anderen könnte die verringerte Population des freien Elektronenpaares auf eine $n \rightarrow \sigma^*$ Charge-Transfer-Wechselwirkung in **51** hindeuten, bei der die Elektronen in das nicht bindende Orbital der C–I-Bindung doniert werden. Durch diese Wechselwirkung kann es sein, dass das Elektronenpaar weniger lokalisiert am Stickstoffatom vorliegt und der delokalisierte Part durch die angegebenen Basins nicht beschrieben wird. Entgegen den Erwartungen sehen die Basins der Iodatome bei beiden Festkörperstrukturen nahezu identisch aus. Dies könnte auf eine fehlerhafte Beschreibung des Iodatoms zurückzuführen sein, obwohl unter Verwendung der Methode bestehend aus PBE und x2c-TZVPP relativistische Effekte und Dispersion berücksichtigt wurden. In Zukunft sollten daher weitere Untersuchungen in diese Richtung unternommen und andere Methoden verwendet werden. Eine Population und ein Volumen des Basins am Iodatome ist nicht angegeben, da mit dem verwendeten Programm *multiwfn* diese Basins in viele kleine Abschnitte unterteilt wurden, die durch das Programm visuell nicht dargestellt werden konnten. Dadurch konnten für alle betrachteten Strukturen keine Werte für den HELV und HELP der jeweiligen Iod-Basins ermittelt werden. Nachfolgend werden nun die beiden sp^2 -hybridisierten Halogenbrücken-Addukte **52** und **81** veranschaulicht.

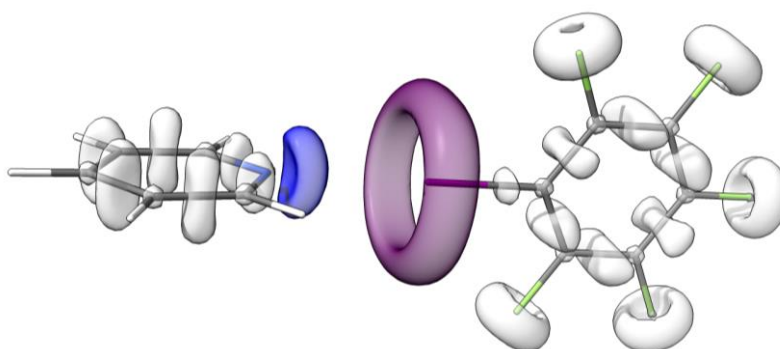


Abbildung 4.83: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **52**. In Blau das ELF-Basin des freien Elektronenpaares und in Violett das ELF-Basin des Iodatoms. Die Basins der Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersicht nicht gezeigt. (H = weiß, C = grau, N = blau, F = grün, I = violett). Ausgewählte HELP-Werte [e]: C–I-Bindungsbasin = 1.03, Elektronenpaarbasin = 1.86. Ausgewählte HELV-Werte [Bohr³]: C–I-Bindungsbasin = 10.98, Elektronenpaarbasin = 17.25.

Bei der Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **52** bestehend aus Pyridin (**55**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) wird ein nahezu identisches Bild – verglichen mit der Verbindung in Abbildung 4.81 – für die Halogenkomponente erhalten. Unterschiede zeigen sich jedoch bei der Form des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms. Dieses ist in Abbildung 4.83 deutlich verbreitert (HELV: 17.25 Bohr³ bei **52** zu 10.02 Bohr³ bei **50**), was auf die unterschiedliche Hybridisierung des Amins zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu dem sp³-hybridisierten Amin Chinuclidin (**53**) liegt Pyridin (**55**) sp²-hybridisiert vor, wodurch der kugelsymmetrische s-Charakter einen höheren Anteil einnimmt. Dies spiegelt sich in der Form des freien Elektronenpaares deutlich wider.

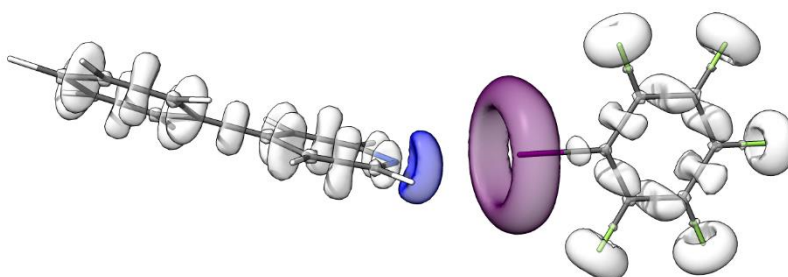


Abbildung 4.84: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **81**. In Blau das ELF-Basin des freien Elektronenpaares und in Violett das ELF-Basin des Iodatoms. Die Basins der Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersicht nicht gezeigt. (H = weiß, C = grau, N = blau, F = grün, I = violett). Ausgewählte HELP-Werte [e]: C–I-Bindungsbasin = 1.03, Elektronenpaarbasin = 1.93. Ausgewählte HELV-Werte [Bohr³]: C–I-Bindungsbasin = 10.95, Elektronenpaarbasin = 17.93.

Die ELF-Basins der zweiten Festkörperstruktur **81** wurden näher betrachtet, da bei dieser Struktur experimentell unerwartete Ergebnisse erhalten wurden. Wie bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben, knickt das verwendete 4-Phenylpyridin (**84**) bei der Ausbildung der Halogen-

brücke im Vergleich zu den anderen Festkörperstrukturen dieses Abschnittes ab. Dieses Abknicken wird auch durch die Visualisierung der ELF-Basins deutlich. Durch die sp^2 -Hybridisierung liegt das ELF-Basin des freien Elektronenpaares wieder vergrößert vor, wobei dieses Mal eine unsymmetrische Verteilung am Stickstoffatom zu erkennen ist. Die Form des ELF-Basins verdeutlicht, dass ein größerer Bereich als bei sp^3 -hybridisierten Aminen für eine Wechselwirkung zur Verfügung steht, wodurch die Interaktion nicht einen C–I–N-Winkel nahe 180° aufweisen muss. Die beiden sp^2 -hybridisierten Strukturen unterscheiden sich in ihren HELP- und HELV-Werten nur geringfügig. Anzumerken ist jedoch, dass bei dem stärker wechselwirkenden XB-Addukt **52** die Population des Elektronenpaarbasins des Stickstoffatoms abermals verringert vorliegt.

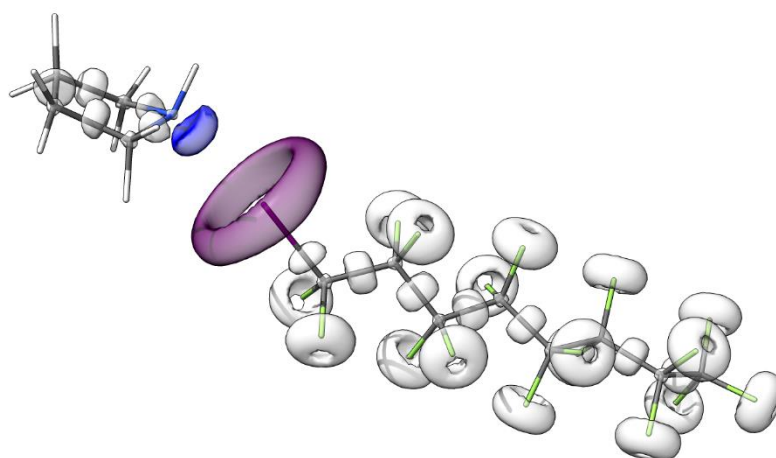


Abbildung 4.85: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **87**. In Blau das ELF-Basin des freien Elektronenpaares und in Violett das ELF-Basin des Iodatoms. Die Basins der Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersicht nicht gezeigt. (H = weiß, C = grau, N = blau, F = grün, I = violett). Ausgewählte HELP-Werte [e]: C–I-Bindungsbasin = 0.91, Elektronenpaarbasin = 1.46. Ausgewählte HELV-Werte [Bohr³]: C–I-Bindungsbasin = 8.37, Elektronenpaarbasin = 10.84.

Abschließend wurden noch die Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen von zwei ausschließlich sp^3 -hybridisierten Festkörperstrukturen **87** und **88** näher betrachtet. Bei der in Abbildung 4.85 dargestellten Kombination ist zu erkennen, dass das ELF-Basin des Iodatoms wieder eine sehr ähnliche Form zu den zuvor gezeigten Festkörperstrukturen aufweist. Dies unterstützt die These, dass die Beschreibung des Iodatoms nicht vollständig korrekt erfolgt ist. Da jedoch keine ELF-Werte erhalten werden konnten, ist die qualitative Auswertung der Basins nur als eine Tendenz anzusehen. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom besitzt ungefähr dieselbe Form und Größe, wie bei den bereits gezeigten Chinuclidin-basierten Festkörperstrukturen **50** und **51**. Durch die NH-Funktion ist das Elektronenpaar jedoch etwas abgeknickt, was mit den Erwartungen übereinstimmt.

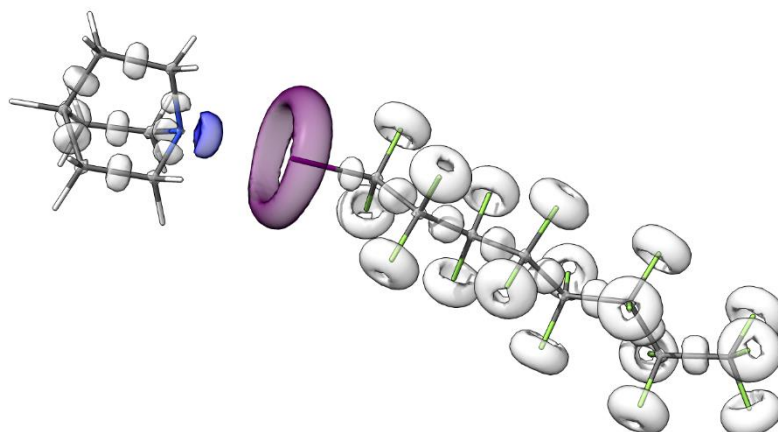


Abbildung 4.86: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **88**. In Blau das ELF-Basin des freien Elektronenpaares und in Violett das ELF-Basin des Iodatoms. Die Basins der Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersicht nicht gezeigt. (H = weiß, C = grau, N = blau, F = grün, I = violett). Ausgewählte HELP-Werte [e]: C–I-Bindungsbasin = 0.91, Elektronenpaarbasin = 1.43. Ausgewählte HELV-Werte [Bohr³]: C–I-Bindungsbasin = 8.77, Elektronenpaarbasin = 9.82.

Als letzte Festkörperstruktur wurde die Verbindung **88** auf ihre ELF-Basins und ELF-Werte hin untersucht. Die bereits zuvor getroffenen Aussagen stimmen in diesem Fall abermals überein, sodass es insgesamt (rein von den optischen Merkmalen) keine Abweichungen innerhalb der gewählten Beispiele gibt. Wird nun noch einmal genauer auf die erhaltenen ELF-Werte eingegangen, so ist ersichtlich, dass die Population und damit auch das Volumen der Kohlenstoff-Iod-Bindungsbasins bei den sp^3 -hybridisierten XB-Donoren verringert vorliegen. Dies ist ebenfalls auf die unterschiedliche Hybridisierung der eingesetzten Iodkomponenten zurückzuführen. Um einen besseren Überblick über die HELP- und HELV-Werte der Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen zu bekommen, sind die Daten zusammen mit den experimentell bestimmten Stickstoff-Iod-Abständen in Tabelle 4.36 angegeben. Durch die Hinzunahme der N–I-Bindungslängen kann ein Bezug der erhaltenen Ergebnisse zu den Wechselwirkungsstärke der Halogenbrücken-Systeme erfolgen.

Tabelle 4.36: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Analyse der ELF-Basins und die experimentell erhaltenen N–I-Abstände.

Struktur	N–I-Abstand [Å]	C–I-Bindungsbasin		Elektronenpaarbasin	
		HELP [e]	HELV [Bohr ³]	HELP [e]	HELV [Bohr ³]
50	2.6781(2)	1.04	11.21	1.44	10.02
51	2.9301(4)	0.99	10.66	1.51	11.48
52	2.7351(4)	1.03	10.98	1.86	17.25
81	2.7996(3)	1.03	10.95	1.93	17.93
87	2.6640(8)	0.91	8.73	1.46	10.84
88	2.6744(5)	0.91	8.77	1.43	9.82

Für die HELF-Analyse wird in vereinfachter Form angenommen, dass die Raumaufteilung von Elektronenpaaren hierdurch veranschaulicht wird. Dabei gilt, je höher die Population (Elektronenanzahl) in einem Basin ist, desto mehr Elektronen befinden sich in diesem Bereich und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit einem anderen Elektron mit gleichem Spin zu begegnen, ist sehr gering. Da das Volumen (HELV) – bei gleichbleibender Betrachtung der Atomsorten – mit der Anzahl der Elektronen korreliert, wird dieses mit abnehmender Elektronenanzahl kleiner. Festzuhalten ist nochmals, dass bei den HELF-Werten nur die lokalisierten Elektronen betrachtet und delokalisierte Elektronen nicht berücksichtigt werden. Ein Vergleich der HELF-Werte für die Kohlenstoff-Iod-Bindungsbasins zeigt, dass die erhaltenen Unterschiede größtenteils auf den verschiedenen Hybridisierungen beruhen. Jedoch ist für die Festkörperstruktur **51** ein deutlich verringerter Wert zu verzeichnen, der auf die schwache Wechselwirkung sowie die fehlenden elektronegativen Substituenten in Nachbarschaft zum Iodatom zurückgeführt werden kann. Werden die Elektronenpaarbasins der Chinuclidin-basierten Strukturen **50**, **51** und **88** in einen Bezug zueinander gesetzt, so ist ersichtlich, dass mit einem größeren Stickstoff-Iod-Abstand die Elektronenpopulation und das Volumen der Basins ansteigt. Es wird für die schwächste Wechselwirkung ein HELP-Wert von 1.51 e erhalten, wohingegen bei den anderen beiden XB-Addukten **88** und **50** nur 1.43 e beziehungsweise 1.44 e vorliegen. Die signifikante Abweichung von 0.07–0.08 e entspricht dabei dem Unterschied, den die Arbeitsgruppe um CHRISTE *et al.* zwischen Ammoniak und Stickstofftrifluorid bestimmt hat.^[136] Die große Differenz der N–I-Bindungslänge (2.67–2.93 Å) hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Population und das Volumen des freien Elektronenpaares.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Die berechneten Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen der dargestellten sechs Festkörperstrukturen konnten neben den zuvor beschriebenen quantenchemischen Berechnungen einen weiteren Einblick in die theoretische Beschreibung von Halogenbrücken-Systemen geben. Die wichtigsten Aussagen werden ebenfalls in diesem Abschnitt noch einmal in einer kurzen Zusammenfassung gebündelt.

- Die erhaltenen ELF-Werte und visualisierten Basins können nur für einen Vergleich zwischen den ausgewählten Beispielen verwendet werden. Die absoluten Zahlen besitzen weniger Aussagekraft.
- Der Einfluss der Hybridisierung auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms sowie die C–I-Bindungsbasins kann durch ELF gut veranschaulicht werden.
- Am sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom liegt ein vergrößertes Elektronenpaarbasin vor, welches für eine flexiblere Ausbildung der Halogenbrücke verantwortlich sein kann.
- Die abweichenden experimentellen Ergebnisse der Festkörperstruktur **81** werden durch ein deformiertes Basin am Stickstoffatom unterstützt.
- Die elektronegativen Substituenten am XB-Donor haben eine Auswirkung auf die Population der C–I-Bindungsbasins.
- Die Wechselwirkungsstärke besitzt einen Einfluss auf die Population und das Volumen des freien Elektronenpaares. Dies kann auf eine mögliche $n \rightarrow \sigma^*$ Charge-Transfer-Wechselwirkung hindeuten oder auf eine Delokalisierung des Elektronenpaares.

4.8 Spektroskopische Untersuchungen in Kooperation mit dem Arbeitskreis MERTEN von der Ruhr Universität Bochum (RUB)

Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen sollten weitere Experimente durchgeführt werden, um Aussagen über das Vorhandensein und die Stärke von Halogenbrücken in Lösung tätigen zu können. Dazu wurde mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. CHRISTIAN MERTEN und insbesondere mit Frau NORA KREIENBORG von der Ruhr Universität Bochum (RUB) zusammengearbeitet, welche sich intensiv mit einer speziellen Form der Tieftemperaturtechnik (Cryo-Technik) in Kombination mit IR-Spektroskopie und sogenannten „liquid rare gas“-Messungen (LRG, Untersuchungen in flüssigen Edelgasen) beschäftigen.^[137] Dabei stehen hier vor allem Thermodynamik-Messungen mittels temperaturabhängiger IR-Experimente im Vordergrund der Untersuchungen. Für die Probenvorbereitung spielt der Dampfdruck der zu untersuchenden Verbindungen eine wichtige Rolle, da zum einen die Proben verdampft

und anschließend in der Messzelle auskondensiert werden kann (indirekte Injektion). Zum anderen ist es bei Proben mit einem sehr niedrigen Dampfdruck möglich, diese in der Messzelle – zuvor gelöst in *n*-Pentan – vorzulegen und anschließend über die Verminderung des Drucks das Lösungsmittel zu entfernen, ohne dass die Probe verdampft wird (direkte Injektion). Anschließend werden die beiden Komponenten in flüssigem Xenon aufgenommen und eine spektroskopische Messung gestartet. Dabei ist hier der Vorteil gegenüber anderen Lösungsmitteln, dass keine Wechselwirkung zwischen der Probe und Xenon beobachtet werden kann, wie es bei den NMR-Untersuchungen in Abschnitt 4.6 der Fall war. Des Weiteren sind LRGs auch spektroskopisch transparent, wodurch eine Überlappung zwischen Lösungsmittel- und Probenbande im IR-Spektrum vermieden wird. Zudem ist eine Messung in einem Temperaturbereich von -100 °C bis -80 °C möglich, sodass eventuell auch schwächere Wechselwirkungen detektiert werden können. Ein schematischer Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 4.87 veranschaulicht.

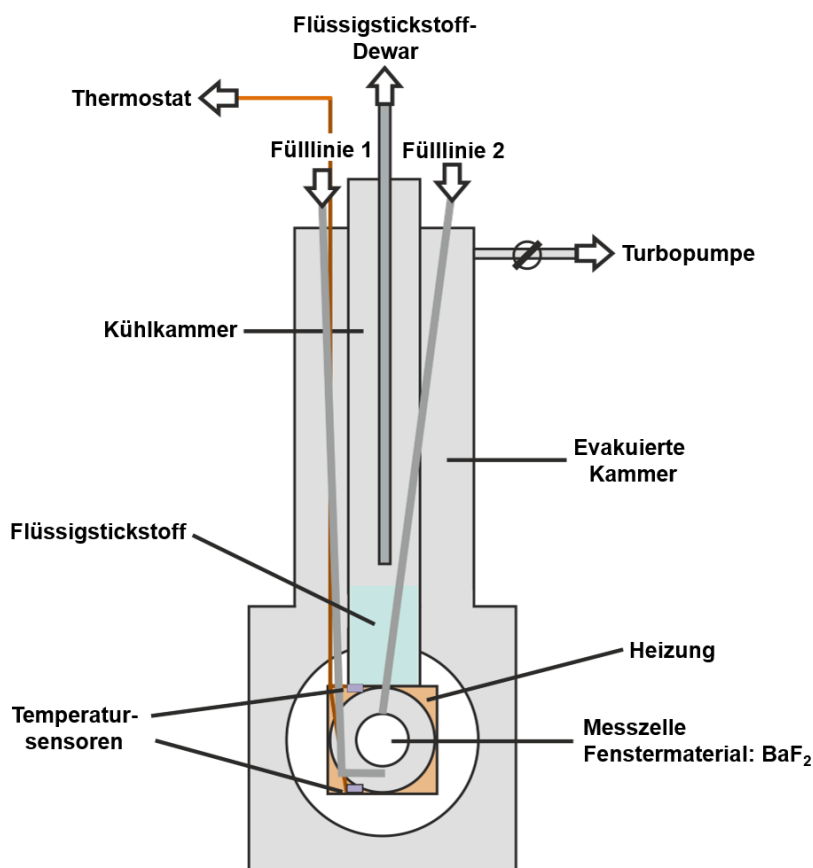


Abbildung 4.87: Aufbau der Messapparatur für Tieftemperaturmessungen.^[138]

Die beiden zu untersuchenden Substanzen werden über die beiden Fülllinien 1 (direkte Injektion) oder 2 (indirekte Injektion) in die Messzelle geleitet, wobei über die Fülllinie 2 ebenfalls das Edelgas Xenon hinzugegeben wird. Die zu betrachtenden Halogenbrücken-Systeme

müssen dabei einige Anforderungen für eine Messung erfüllen, welche im Nachfolgenden kurz aufgeführt werden. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen (Dampfdruck, Löslichkeit, usw.) müssen für eine Messung geeignet sein und zumindest eine der Verbindungen muss eine charakteristische „Marker-Bande“ aufweisen, die im IR-Spektrum verfolgt werden kann. Zudem sollten keine weiteren funktionellen Gruppen, die eine zusätzliche Wechselwirkung eingehen können, vorhanden sein, um selektiv die gewünschte Interaktion beschreiben zu können. Darüber hinaus ist eine gewisse Interaktionsstärke der beiden Verbindungen erforderlich, um eine Bandenverschiebungen eindeutig bestimmen zu können. Die Arbeitsgruppe MERTEN wählte für ihre Untersuchungen Iodtrifluorethen (**56**), da die C–C-Doppelbindung eine charakteristische Bande bei 1755 cm^{-1} aufweist und zudem durch die elektronegativen Fluoratome einen starken XB-Donor darstellt. Innerhalb dieser Arbeit war es möglich, dass bereits vorgestellte Halogenbrücken-Addukt **63** bestehend aus *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) und Iodtrifluorethen (**56**) im Festkörper zu charakterisieren. Aufbauend auf diesen Ergebnissen führte Frau NORA KREIENBORG Cryo-IR-Messungen in einem Bereich von 173 K bis 193 K mit Temperaturschritten von 1 K von diesem System **63** durch (Abbildung 4.88).

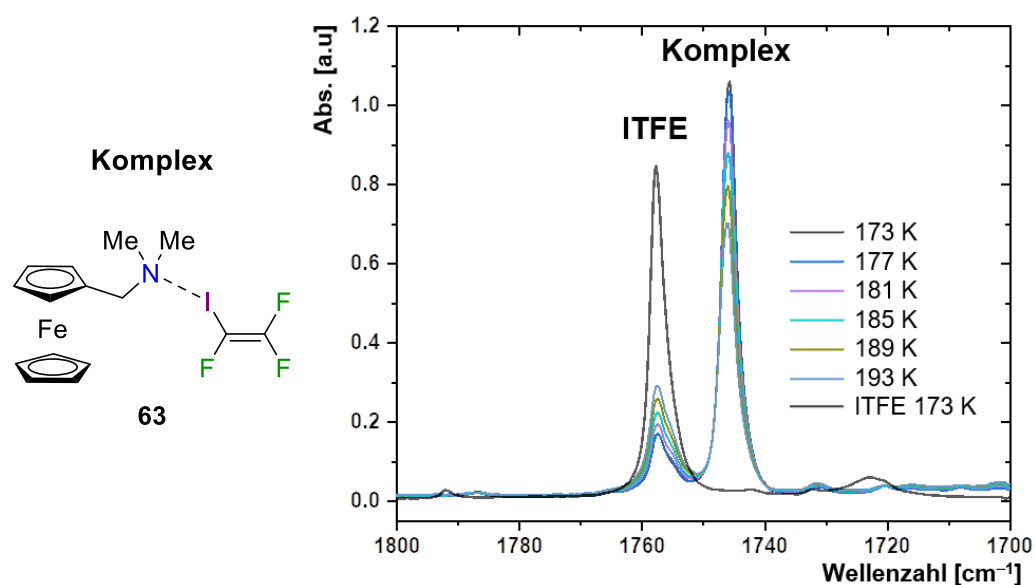


Abbildung 4.88: Die erhaltenen Ergebnisse der temperaturabhängigen Cryo-IR-Messungen von Frau NORA KREIENBORG für das Halogenbrücken-Addukt **63**. (Fenstermaterial: BaF_2 , 7 mm Schichtdicke, $m_{\text{Amin}} = 1.19\text{ mg}$, $n_{\text{Amin}} = 5.10\text{ }\mu\text{mol}$, $p_{\text{Xenon}} = 3.50\text{ bar}$, $p_{\text{ITFE}} = 0.55\text{ mbar}$, $n_{\text{ITFE}} = 1.70\text{ }\mu\text{mol}$).^[138]

Aus der Abbildung 4.88 ist zu erkennen, dass das reine Iodtrifluorethen (**56**) die angesprochene Marker-Bande bei 1755 cm^{-1} aufweist, diese durch die Zugabe des Ferrocen-Derivates **73** in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben (Rotverschiebung) und somit eine Wechselwirkung ausgebildet wird. Durch Variation der Temperatur ist eine Änderung in der Bandenintensität zu erkennen, welche für die Bestimmung einer Gleichgewichtskonstante K genutzt werden kann. Hierzu wird das Massenwirkungsgesetz verwendet (Gleichung 7).

$$K = \frac{[\text{Produkt}]}{[\text{Edukt 1}][\text{Edukt 2}]} \quad (7)$$

Durch die berechneten Gleichgewichtskonstanten K kann nun mittels Gleichung 8 ein sogenannter VAN'T-HOFF-Plot [$\ln(K)$ gegen T^{-1}] erstellt werden, aus dem die Steigung in der Enthalpie ΔH resultiert.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

Für die Ermittlung der thermodynamischen Größen wurde eine Doppelbestimmung der Messungen durchgeführt und zudem unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse untersucht. Die Auftragung der experimentellen Daten ist als VAN'T-HOFF-Plot in Abbildung 4.89 dargestellt.

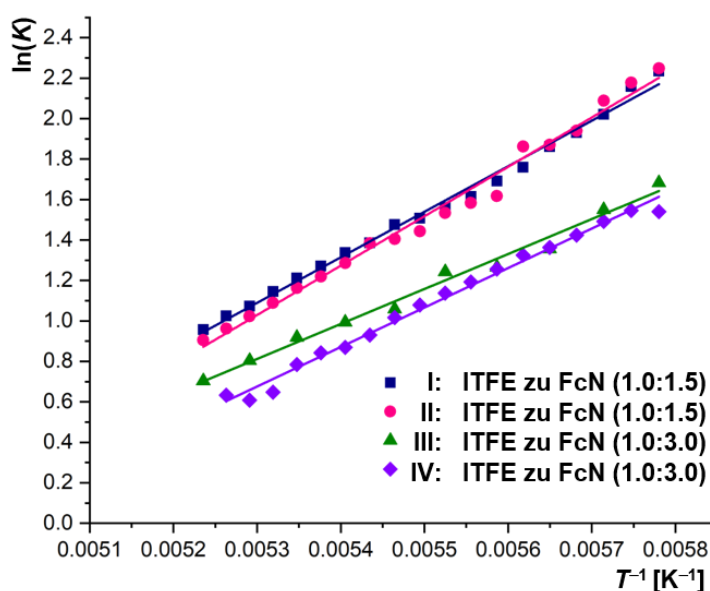


Abbildung 4.89: Auftragung der experimentellen Daten in einem VAN'T-HOFF-Plot für das Halogenbrücken-Addukt **63** für verschiedene stöchiometrische Zusammensetzungen der beiden Komponenten. Die Ergebnisse stammen von Frau NORA KREIENBORG.^[138]

Die Auftragung von $\ln(K)$ gegen die inverse Temperatur T zeigt für die jeweiligen Doppelbestimmungen ähnliche Ergebnisse. Jedoch werden qualitativ betrachtet unterschiedliche Werte für die verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen erhalten. Bevor eine nähere Erläuterung dieser Beobachtung erfolgt, werden zunächst die berechneten thermodynamischen Größen in Tabelle 4.37 angegeben.

Tabelle 4.37: Die berechneten Enthalpien ΔH aus der Auftragung des VAN'T-HOFF-Plots von Frau NORA KREIENBORG.^[138]

Messung	ΔH [kJ·mol ⁻¹]
I	-29.75
II	-31.59
III	-14.35
IV	-16.07

In Kombination mit den thermodynamischen Größen aus Tabelle 4.37 ist ein Zusammenhang zu den unterschiedlichen VAN'T-HOFF-Plots zu erkennen. Bei den ersten beiden Messungen (I und II) wurde ein Verhältnis von 1.0 zu 1.5 bezogen auf das Iodtrifluorethen (**56**) und das Amin **73** eingesetzt. Wird nur die eingesetzte Menge des *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) verdoppelt, so werden die Werte für ΔH halbiert. Um die vier Ergebnisse somit miteinander vergleichen zu können, muss eventuell ein Faktor oder Quotient von zwei auf die Messungen angewendet werden, um aussagekräftige Vergleiche ziehen zu können.

Neben der thermodynamischen Betrachtung von Halogenbrücken-Systemen in Lösung sollte zudem untersucht werden, ob durch die Ausbildung einer Halogenbrücke ein Chiralitätstransfer auf ein achirales Molekül erfolgen kann. Ein solcher Transfer konnte bereits für die analogen Wasserstoffbrücken beobachtet werden,^[139] weshalb Experimente mit Halogenbrückenbasierten Addukten ein interessantes Themengebiet darstellen. Für diese Untersuchungen sollten „*vibrational circular dichroism*“-Messungen (VCD-Messungen) durchgeführt werden, bei denen eine der beiden Komponenten eine chirale Information aufweist. Bei einer solchen Probe kann anschließend der Unterschied zwischen der Absorption von links und rechts zirkular polarisiertem Licht bestimmt und folglich ein VCD-Signal erhalten werden. Für diese Experimente wurde die gleiche Apparatur verwendet, wie sie in Abbildung 4.87 dargestellt ist, jedoch wurde zusätzlich zu dem IR-Spektrometer ein VCD-Spektrometer eingesetzt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, von einem achiralen Molekül, wie beispielsweise dem ITFE (**56**), eine Bande im VCD-Spektrum zu erhalten. Dies ist entweder durch einen induzierten Chiralitätstransfer möglich oder durch eine sehr starke Wechselwirkung, wodurch das Halogenbrücken-Addukt bei der VCD-Messung als ein Komplex und nicht als zwei verschiedene Moleküle detektiert wird. Angelehnt an das XB-Addukt **63** wurden Untersuchungen mit chiralen Ferrocen-Derivaten durchgeführt, wobei bislang aber noch keine positiven Ergebnisse erzielt

werden konnten. Trotzdem sollten weitere Untersuchungen mit Hilfe dieser Herangehensweise getätigt werden, da diese Experimente vielversprechende und neuartige Informationen über Halogenbrücken liefern können.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe MERTEN konnten zudem Raman-Messungen in Lösung durchgeführt werden, um eine mögliche Kohlenstoff-Iod-Bindungsverlängerung näher zu untersuchen. Diese Experimente wurden an literaturbekannte Studien angelehnt, in denen gezeigt werden konnte, dass die experimentell beobachtete C–I-Bindungsverlängerung mittels Raman-Spektroskopie detektiert werden kann.^[81] Für diese Untersuchungen wurden abermals die beiden XB-Addukte **50** und **51** verwendet.

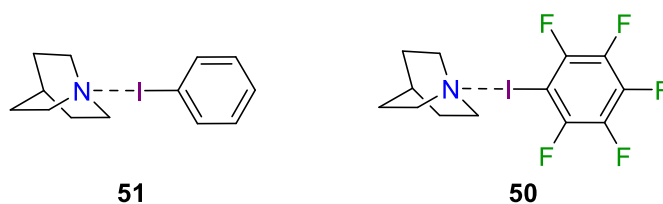


Abbildung 4.90: Ausgewählte Halogenbrücken-Systeme **50** und **51** für die Durchführung von Raman-Messungen durch die Arbeitsgruppe MERTEN.

Wie bereits in den NMR-Untersuchungen zu beobachten, ist die Halogenbrücke in **51** zu schwach, um die leichte Veränderung der Kohlenstoff-Iod-Bindung mittels Raman-Spektroskopie zu beschreiben. Hingegen konnte für die starke Interaktion des Chinuclidins (**53**) mit Pentafluoriodbenzol (**54**) sowohl im Experiment als auch in einem theoretisch berechneten Spektrum (Optimierung und Frequenzrechnung) eine Verschiebung der C–I-Streckschwingungsbande bei $\sim 190\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.91 dargestellt.

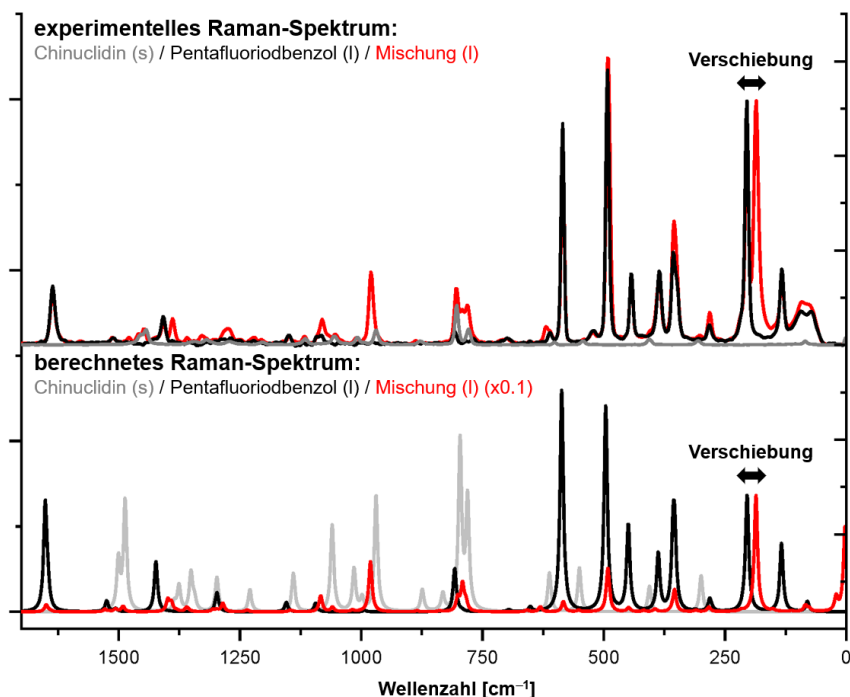


Abbildung 4.91: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) Raman-Spektrum von Chinuclidin (**53**), Pentafluoriodbenzol (**35**) und dem Halogenbrücken-Addukt **50**. (Theorie-Level: B3LYP/6-311++G(2d,p) für H,C,N,F und LanL2DZ für I).

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. CHRISTIAN MERTEN – insbesondere durch die Zusammenarbeit mit Frau NORA KREIENBORG – konnten tiefgehende Erkenntnisse bezüglich Halogenbrücken in Lösung erhalten werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Cryo-IR- sowie der Raman-Messungen sind nachstehend in Kürze zusammengefasst.

- Die Tieftemperatur-IR-Messungen wurden in flüssigem Xenon durchgeführt, wodurch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel ausgeschlossen werden konnten.
- Das Halogenbrücken-Addukt **63** konnte neben der Charakterisierung im Festkörper zusätzlich in Lösung nachgewiesen und die Enthalpie ΔH bestimmt werden ($-14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $-32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Mit Hilfe der VCD-Spektroskopie konnte bislang kein Chiralitätstransfer über eine Halogenbrücke nachgewiesen werden.
- Die im Festkörper beobachtete Interaktion zwischen Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) konnte nicht in einer Bandenverschiebung im Raman-Spektrum resultieren.
- Die Verwendung von Raman-spektroskopischen Untersuchungen bestätigte die experimentell beobachtete Kohlenstoff-Iod-Bindungsverlängerung für das XB-Addukt **50**.

Fazit zu den Untersuchungen der Iod-haltigen Festkörperstrukturen

In den Abschnitten 4.1 bis 4.8 wurde eine Vielzahl von Iod-haltigen Strukturen vorgestellt und unter Hinzunahme einer großen Auswahl von Methoden diskutiert. Dabei konnten neben sp^2 -hybridisierten XB-Donoren und XB-Akzeptoren ebenfalls sp^3 -hybridisierte Verbindungen erfolgreich untersucht werden. Aufgrund der hohen Datenqualität vieler Verbindungen konnten bereits drei Festkörperstrukturen einer vollständigen Elektronendichtebestimmung in Kooperation mit dem Arbeitskreis ENGLERT von der RWTH Aachen unterzogen werden.

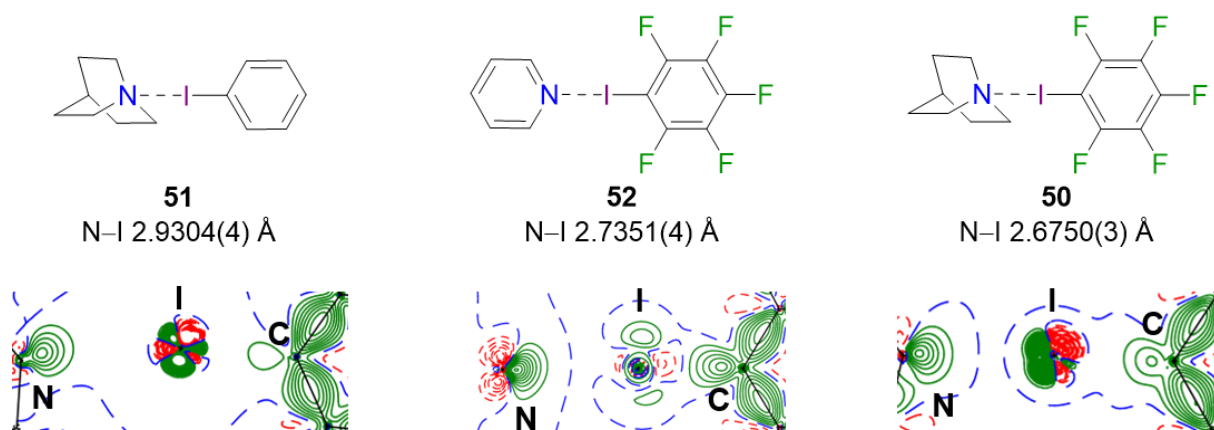


Abbildung 4.92: Die drei Halogenbrücken-Systeme **50**, **51** und **52**, welche vollständig durch eine Elektronendichtebestimmung analysiert wurden und ein Ausschnitt der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebenen (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen).

Dabei wurde festgestellt, dass die elektronische Grundlage der ausgebildeten Halogenbrücke je nach Wechselwirkungsstärke variiert. In dem XB-System **51** liegt die geringste Interaktion vor und es wird ein kleines σ -Loch erhalten, wohingegen für das XB-Addukt **50** mit dem kürzesten N-I-Kontakt eine Art Koordinationsbindung beobachtet wird. Für das Pyridin-basierte System **52** wird ein „klassisches“ σ -Loch erhalten, welches die anisotrope Ladungsdichteverteilung um das Iodatome veranschaulicht. Für alle drei Verbindungen konnten Bindungspfade und bindungskritische Punkte zwischen Stickstoff und Iod bestimmt werden. Die Elektronendichte in den BCPs reicht dabei von $0.186 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (schwächste Wechselwirkung, **51**) bis zu $0.270 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (stärkste Wechselwirkung, **50**), was gut mit den Erwartungen übereinstimmte. Neben den drei vorgestellten Verbindungen wurden 17 weitere Halogenbrücken-Systeme mit qualitativ hochwertigen Festkörperdaten erhalten, die ein breites Spektrum an Wechselwirkungsstärken und Strukturmotiven abdecken. Erste erfolgreiche Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* deuten darauf hin, dass diese Verbindungen ebenfalls das Potential für eine tieferegehende Elektronendichtestudie besitzen, sodass hierdurch viele neue Erkenntnisse über Halogenbrücken erhalten werden können. Grundlegende theoretische Untersuchungen

mit Standard DFT-Methoden konnten die experimentellen Molekülstrukturen der getesteten Verbindungen nicht akkurat wiedergeben. Weitere quantenchemische Berechnungen auf *Coupled-Cluster*-Niveau zeigten ebenfalls Abweichung von der experimentell erhaltenen Geometrie, sodass in diese Richtung weitere Studien angefertigt werden müssen. Diese Untersuchungen können auf den sehr guten experimentellen Strukturdaten basieren und die Verbindungen als Benchmark-Systeme verwendet werden. Neben Experimenten im Festkörper und in der Gasphase wurden zudem unterschiedliche NMR-Methoden eingesetzt, um eine Halogenbrücke in Lösung nachzuweisen. Dabei gelang es, dass stark wechselwirkende XB-Addukt **50** mit allen verwendeten Methoden (1D- sowie 2D-Experimente) erfolgreich zu charakterisieren und ebenfalls thermodynamische Einblicke mittels Bindungstitrationen zu gewinnen. Es konnte eine Gleichgewichtskonstante K von 20 M^{-1} und eine GIBBS-Energie von $-7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden. Für die Festkörperstruktur **51** bestehend aus Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) konnten mit den Standard-Experimenten zunächst keine Wechselwirkung in Lösung detektiert werden. Intensive 1D- und 2D-NOESY-Studien konnten jedoch NOEs zwischen den beiden Molekülen aufzeigen, was auf Wechselwirkungen in Lösung hindeutet. Primär konnte dabei eine Wechselwirkung der *ortho*- und *meta*-Protonen des Chinuclidins (**53**) mit dem π -System des Aromaten bestimmt werden. Diese Form der Wechselwirkung konnte ebenfalls in der Kristallpackung von **51** nachgewiesen werden. Die schwache Halogenbrücke in **51** ist dabei mit verantwortlich, dass diese Interaktion im Festkörper und in Lösung nachgewiesen werden können. Bei starken Wechselwirkungen sind diese so dominant, dass schwächere Kontakte oftmals nicht analysiert werden können. In Kooperation mit dem Arbeitskreis MERTEN von der Ruhr Universität Bochum konnten darüber hinaus Untersuchungen von Halogenbrücken in flüssigem Xenon

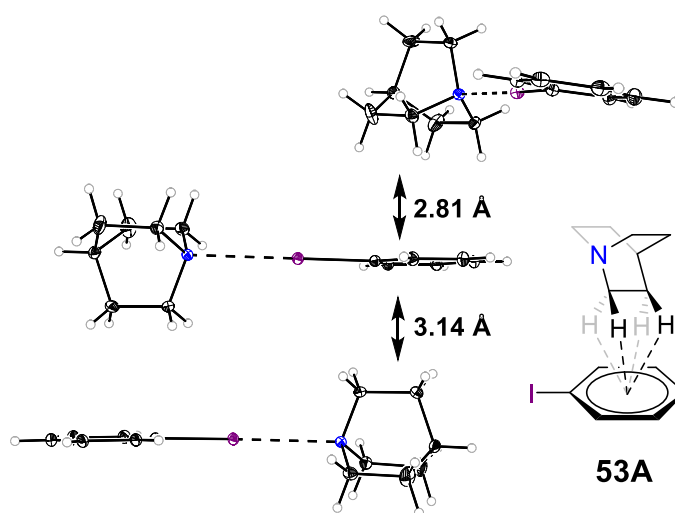


Abbildung 4.93: Ausschnitt der Kristallpackung von **50** sowie die primäre Wechselwirkung in Lösung, welche mittels NOESY-Experimente bestimmt wurde.

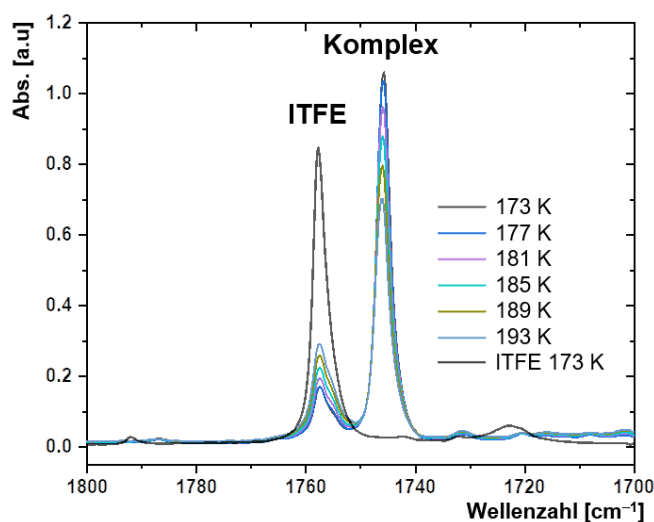


Abbildung 4.94: IR-Messungen von der Verbindung **63** in flüssigem Xenon durch die Arbeitsgruppe MERTEN.

durchgeführt werden, wobei durch den Einsatz von Edelgasen als Lösungsmittel konkurrierende Wechselwirkungen ausgeschlossen wurden. Es konnten erfolgreich erste Studien zu dem System aus Iodtrifluorethen (**56**) und *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) durchgeführt werden. Die ausgebildete Halogenbrücke im Festkörper konnte dabei im Rahmen dieser Arbeit zuvor bereits erhalten werden, sodass auch hier strukturelle und thermodynamische Ergebnisse vorliegen. Abschließend wurden unter Verwendung

des Programms *multiwfn* sogenannte ELF-Basins visualisiert, welche beispielsweise die Ausrichtung und Größe des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom verdeutlichen. Hierdurch konnte der Einfluss der Hybridisierung auf die ausgebildete Halogenbrücke beschrieben und die abgelenkte Wechselwirkung in dem XB-Addukt **81** bestehend aus 4-Phenylpyridin (**84**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) besser nachvollzogen werden.

Alles in allem konnten somit viele Halogenbrücken-Systemen durch unterschiedlichste Herangehensweisen beschrieben werden. Hervorzuheben ist noch einmal das XB-Addukt **51**, welches mit Iodbenzol (**54**) keinen klassischen, perfluorierten XB-Donor aufweist, sondern eine Komponente ohne elektronenziehende Gruppen besitzt. Hierdurch müssen diese Wechselwirkungen in vielen Synthesen beachtet und eventuelle Reaktionsmechanismen überdacht werden.

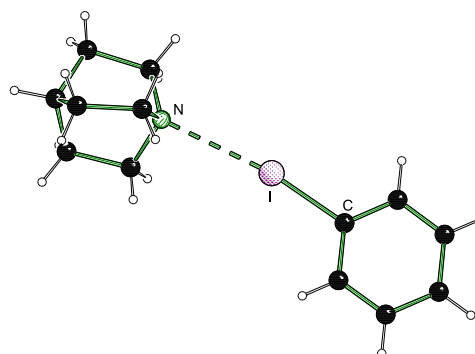


Abbildung 4.95: Molekülstruktur von [Chinuclidin-Iodbenzol] (**51**) im Kristall.

Die in dieser Arbeit ebenfalls untersuchten Brom-basierten XB-Systeme werden nun im Folgenden thematisiert. Der Fokus liegt bei diesen Festkörperstrukturen nicht auf einer hohen Datenqualität, sondern auf der Ausbildung der Struktur motive. Trotzdem konnten für eine Verbindung zwei hochwertige Strukturdatensätze erhalten werden, welche als erstes in Anlehnung an die Elektronendichtestudien der Iodstrukturen analysiert werden. Anschließend werden sowohl Festkörperstrukturen von den Edukten sowie der Halogenbrücken-Addukte vorgestellt und diese auf Grundlage der geometrischen Parameter diskutiert.

4.9 Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* einer Brom-basierten Festkörperstruktur

Bei den Iod-haltigen Festkörperstrukturen konnte eine Vielzahl von experimentellen Strukturdaten mit einer sehr hohen Datenqualität gesammelt werden, da die verwendete MoK α -Röntgenstrahlung mit diesen Verbindungen keine störenden Interaktionen aufweist. Für Bromverbindungen treten bei der Verwendung dieser Strahlungsquelle jedoch Probleme auf, die sich beispielsweise in der Behandlung der Absorption bei der Strukturverfeinerung der erhaltenen Festkörperdaten äußert. Innerhalb dieser Arbeit konnte jedoch das Halogenbrücken-Addukt **100** bestehend aus Pyrrolidin (**72**) und Bromtrichlormethan (**101**) eingehender untersucht werden. Das Ziel war es, einen Datensatz zu erhalten, der für eine potentielle Elektronendichtestudie geeignet ist. Deshalb wurde die Verbindung nicht nur mittels MoK α -Strahlung untersucht, sondern ebenfalls mit einer Silberstrahlungsquelle gemessen und folglich zwei Datensätze mit hoher Qualität aufgenommen. Die Messung mit der Silberquelle wurde dabei gemeinsam mit Herrn Dr. CHRISTOPHER GOLZ an der Georg-August-Universität Göttingen im Arbeitskreis von Herrn Prof. MANUEL ALCARAZO durchgeführt. Die Festkörperstruktur **100** wurde für diese Untersuchungen ausgewählt, da hier eine sehr starke, molekulare Wechselwirkung mit nur einem Bromatom vorliegt. Diese Verbindung konnte bereits in der eigenen Masterarbeit, jedoch mit einer geringeren Datenqualität, beschrieben werden.^[69] Nachstehend wird als erstes das XB-Addukt **100** noch einmal vorgestellt und anschließend beide erhaltenen Datensätze analysiert. Die Verbindung **100** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus je einem Molekül des Amins **72** und der Halogenverbindung **101** zusammen.

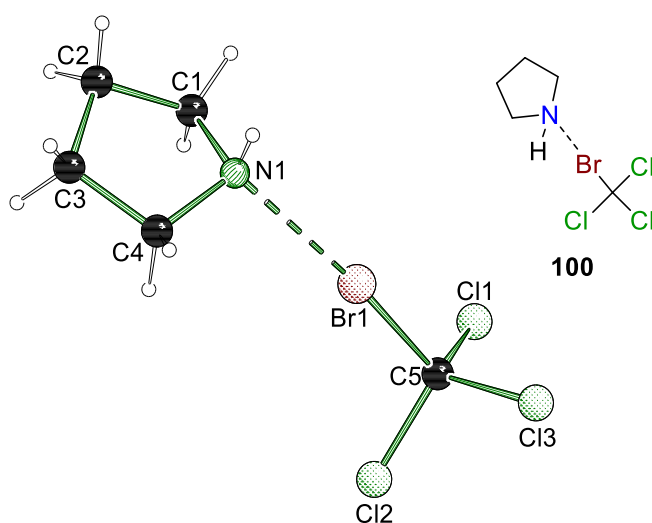


Abbildung 4.96: Molekülstruktur von [Pyrrolidin-Bromtrichlormethan] (**100**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.6253(5), C1–Br1 1.9627(6), C1–Br1–N1 174.38(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.30 auf Seite 356.

Die erhaltenen Daten sind für beide Röntgenstrukturanalysen in Tabelle 4.38 in gekürzter Form angegeben. Alle aufgezeigten Gütekriterien sprechen sowohl bei der MoK α - als auch bei der AgK α -Messung für eine sehr hohe Datenqualität.

Tabelle 4.38: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **100** unter Verwendung von MoK α - (links) und AgK α -Strahlung (rechts).

	100	100
empirische Formel	C ₅ H ₉ BrCl ₃ N	C ₅ H ₉ BrCl ₃ N
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	AgK α ($\lambda = 0.56086$)
maximale Auflösung [Å]	0.46	0.45
gemessene Reflexe	392717	416960
unabhängige Reflexe	10372	11000
R _{int}	0.0490	0.0446
Daten/Parameter	10372/128	11000/119
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0275, wR ₂ = 0.0563	R ₁ = 0.0268, wR ₂ = 0.0511

Eine erste Einschätzung der mit der Ag-Strahlungsquelle aufgenommenen Daten konnte bereits durch den Arbeitskreis ENGLERT erfolgen. Ein Blick auf die Daten zeigte, dass die Verwendung der AgK α -Strahlung ein potentielles Werkzeug zur Untersuchung von Brom-haltigen Verbindungen darstellen kann. Genauere Analysen oder erste Darstellungen, beispielsweise von der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$, konnten jedoch noch nicht erfolgen, da bislang kein stabiles Multipol-Modell erstellt werden konnte. Wie bei den zuvor vorgestellten, hochaufgelöst gemessenen Datensätzen der Iodverbindungen wurde auch für das XB-Addukt **100** eine erste automatische Verfeinerung mit dem Programmpakte *MoPro* durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind für beide Datensätze in Abbildung 4.97 und 4.98 veranschaulicht.

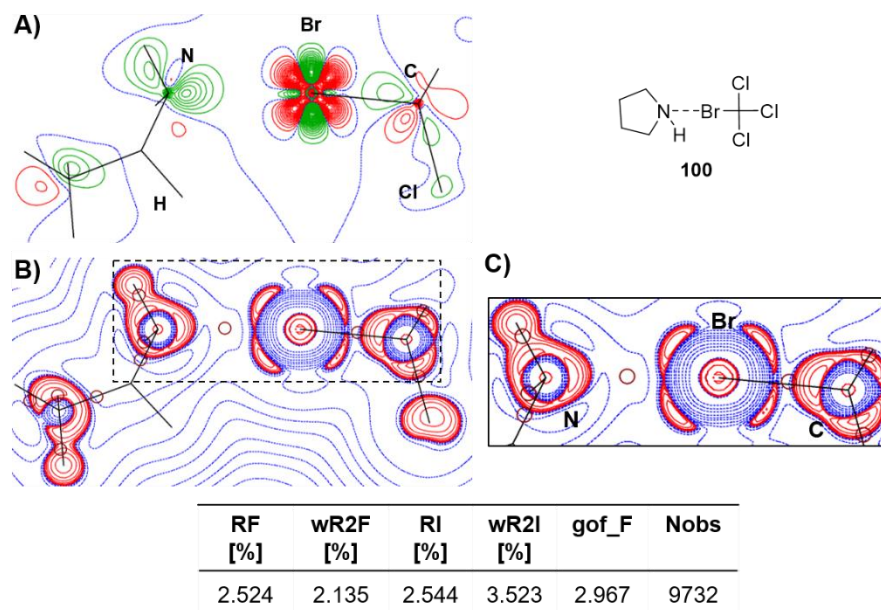


Abbildung 4.97: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **100** (MoK α -Daten). A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...Br-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Ein Vergleich der beiden ersten automatischen Auswertungen zeigt, dass die Gütekriterien für die Messung mit der Silberquelle (Abbildung 4.98) besser sind. Auch ein Blick auf die Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ zeigt deutlich, dass sich die beiden Messungen stark voneinander unterscheiden. Die verschiedenen Ausmaße der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ um das Bromatom herum könnten auf die zuvor angesprochenen Probleme bei der Verwendung von MoK α -Strahlung zurückzuführen sein.

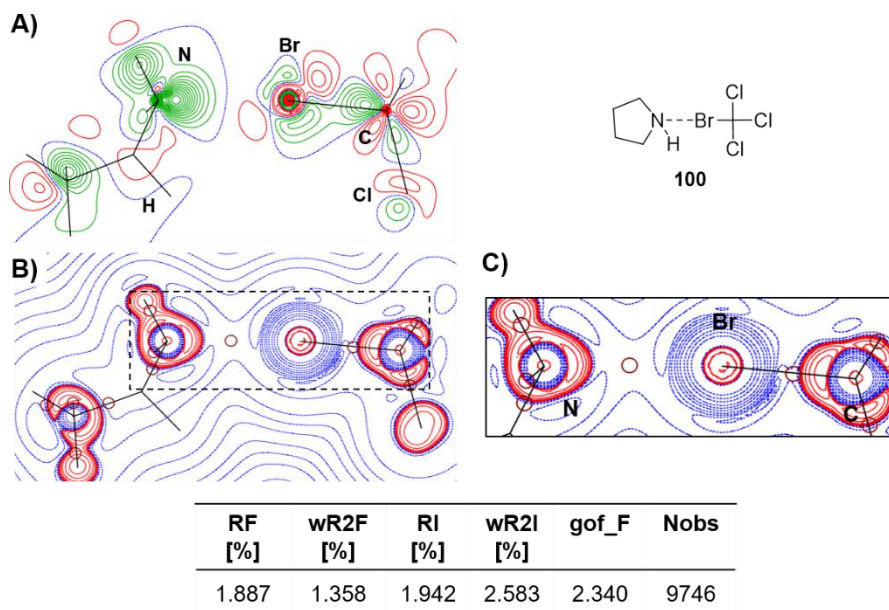


Abbildung 4.98: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **100** (AgK α -Daten). A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...Br-C-Ebene (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = BCP); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ und in der Tabelle eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Um auf der Basis dieser beiden Datensätze eine aussagekräftigere Bewertung vornehmen zu können, müssen die experimentellen Daten im Arbeitskreis ENGLERT vollständig ausgewertet werden. Trotzdem zeigen diese ersten Untersuchungen das Potential dieser Herangehensweise auf, weshalb in diese Richtungen weitere Bemühungen angestellt werden sollten. Dadurch können möglicherweise weitere Einblicke in die Grundlagen von Halogenbrücken erlangt werden, sodass ein großer Bereich von verschiedenen Wechselwirkungen abgedeckt wird.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Neben den Iod-basierten Halogenbrücken-Systemen konnte ebenfalls ein Halogenbrücken-Addukt auf der Basis eines Bromalkans näher untersucht werden. Die wichtigsten Aspekte dieser Untersuchung sind nachstehend noch einmal aufgegriffen.

- Von dem XB-Addukt **100** konnten zwei Röntgenstrukturanalysen auf hohem Niveau durchgeführt werden.
- Es wurde mit zwei unterschiedlichen Strahlungsquellen (MoK α und AgK α) jeweils ein Datensatz aufgenommen.

- Erste automatische Auswertungen mit dem Programmpaket *MoPro* zeigen unterschiedliche Ergebnisse in der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ und dem LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ , was auf mögliche Absorptionsprobleme bei der MoK α -Messung zurückgeführt werden kann.

4.10 Kristallographische Untersuchung der verwendeten Brom-haltigen Edukte

Wie zuvor bei den Iod-haltigen Halogenbrücken-Systemen durchgeführt, wurde ebenfalls ein Teil der in dieser Arbeit verwendeten Bromverbindungen nochmals genauer im Festkörper untersucht. Dabei sollte eine qualitativ hochwertigere Röntgenstrukturanalyse dazu dienen, den Einfluss der Halogenbrücke auf die Kohlenstoff-Brom-Bindung beurteilen zu können. Eine Auflistung der verwendeten XB-Donoren ist in Abbildung 4.99 zu finden.

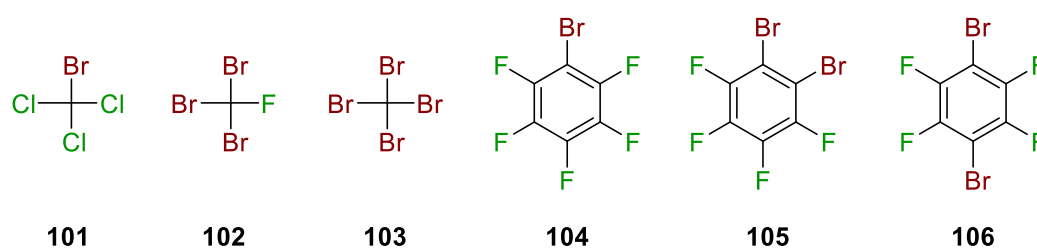


Abbildung 4.99: Verwendete Brom-haltige Edukte für die Untersuchung von Halogenbrücken-Addukten.

Die Hälfte der abgebildeten Bromverbindungen ist bereits literaturbekannt.^[140–142] Das Tribromfluormethan (**102**) wurde bereits bei 190 K im Festkörper untersucht, wobei ein R-Wert von 3.60% erhalten wurde. Für das Tetrabrommethan (**103**) werden Daten in der Literatur in einem sehr weiten Temperaturbereich erhalten, wobei die Messung bei 123 K einen R-Wert von 4.31% besitzt. Das 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) konnte bereits bei 100 K untersucht, jedoch nur eine Auflösung von 0.83 Å und ein R-Wert von 2.93% erhalten werden. Für diese beiden XB-Donoren **104** und **106** konnten neue und qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen und Verbindung **103** erneut charakterisiert werden. Für die zwei Halogenkomponenten **101** und **105** war hingegen keine röntgenkristallographische Untersuchung möglich. Die neu charakterisierten Verbindungen werden im Nachfolgenden kurz präsentiert, für alle drei Verbindungen der Kohlenstoff-Brom-Abstand angegeben, jedoch keine weiteren Diskussionen der erhaltenen Ergebnisse vorgenommen.

Das Tetrabrommethan (**103**) wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle Tetrabrommethan **103**. Für den Kohlenstoff-Brom-Abstand wird ein Bereich der erhaltenen Bindungslängen angegeben.

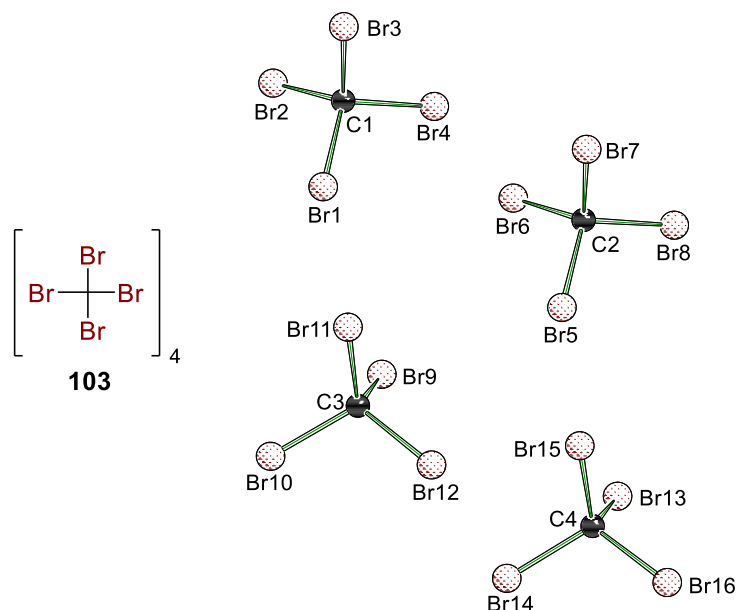


Abbildung 4.100: Molekülstruktur von [Tetrabrommethan]₄ (**103₄**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C–Br 1.925(2)–1.936(2). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.31 auf Seite 357. (*C2/c*, 0.60 Å, $R_1=0.0292$, $wR_2=0.0447$).

Neben dem sp^3 -hybridisierten Tetrabrommethan (**103**) konnten ebenfalls die beiden sp^2 -hybridisierten Verbindungen Brompentafluorbenzol (**104**) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) erfolgreich kristallisiert und charakterisiert werden. Die Verbindung **104** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Halogenkomponente **104**.

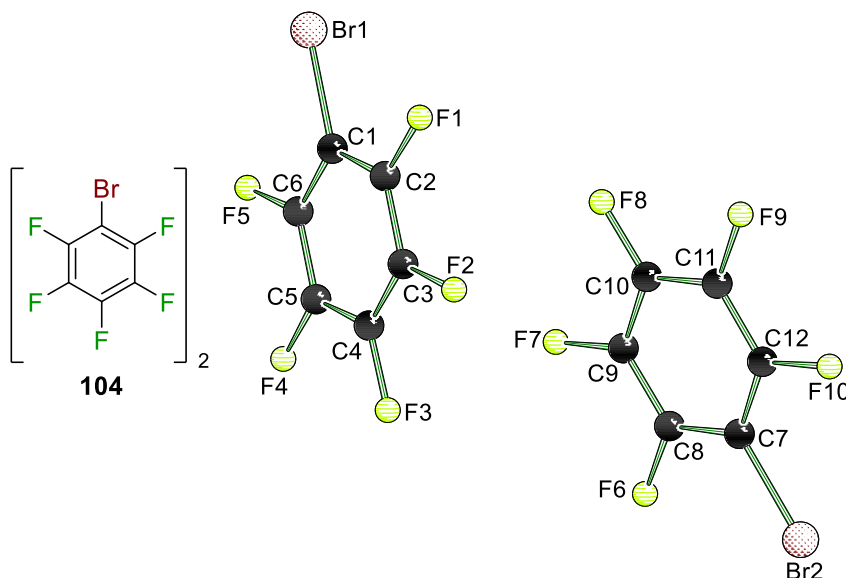


Abbildung 4.101: Molekülstruktur von [Bromopentafluorbenzol]₂ (**104₂**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–Br1 1.8654(11), C7–Br2 1.8656(11). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.31 auf Seite 357. (*P2₁/n*, 0.60 Å, $R_1=0.0331$, $wR_2=0.0756$).

Der letzte XB-Donor, **106**, wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül 1,4-Dibromtetrafluorbenzol **106**.

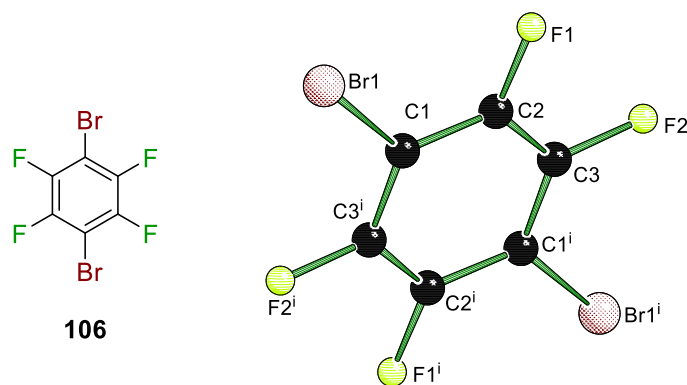


Abbildung 4.102: Molekülstruktur von [1,4-Dibromtetrafluorbenzol] (**106**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslänge [Å]: C1–Br1 1.8670(5). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.31 auf Seite 357. ($P2_1/c$, 0.43 Å, $R_1=0.0232$, $wR_2=0.0575$).

Tabelle 4.39: Übersicht der Kohlenstoff-Brom-Abstände einiger Edukte.

Edukte	C–Br-Bindungslänge [Å]
Tetrabrommethan (103)	1.925(2)*
	1.936(2)*
Brompentafluorbenzol (104)	1.8654(11)
	1.8656(11)
1,4-Dibromtetrafluorbenzol (106)	1.8670(5)

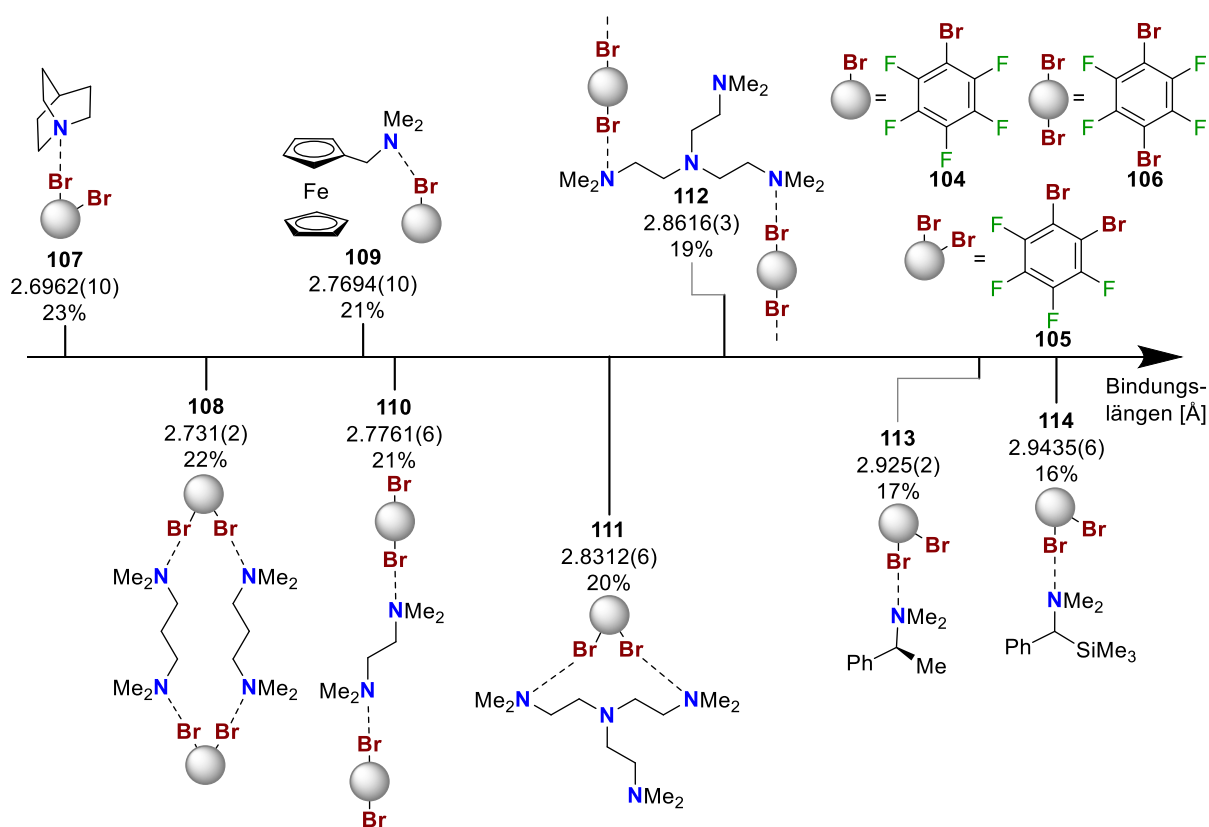
*nur die kürzeste und längste C–Br-Bindungslänge angegeben.

Im Folgenden wird auf die erhaltenen Wechselwirkungen zwischen den Brom-basierten XB-Donoren und verschiedenen XB-Akzeptoren eingegangen. Dabei wird der Aufbau dieses Themenblocks an die Gliederung der Iodstrukturen angelehnt. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei nicht nur auf der Stärke der Wechselwirkungen, sondern insbesondere auf den ausgebildeten Strukturmotiven. Die erhaltenen Festkörperstrukturen sollen das Potential von Brom-basierten Halogenbrücken-Systemen verdeutlichen und eine große Auswahl unterschiedlicher Kombinationen von Akzeptor- und Donor-Molekülen vorstellen.

4.11 Wechselwirkungen von sp^2 -hybridisierten Bromverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Aminen

Zunächst werden XB-Addukte basierend auf sp^2 -hybridisierten Bromverbindungen näher beschrieben. Dabei werden nur Wechselwirkungen zwischen Brom- und Stickstoffatomen berücksichtigt, wohingegen weitere Wechselwirkungspartner in den späteren Abschnitten 4.13

und 4.14 untersucht werden. Genau wie bei den Iodstrukturen sind mögliche Nebenreaktionen aufgrund des sp^2 -hybridisierten Charakters nicht zu beobachten, weshalb vor allem diese Bromverbindungen in der Literatur in einigen XB-Addukten zum Einsatz kommen.^[143,144] Zudem weisen die Moleküle eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu den perfluorierten Iodbenzolen **34** und **35** auf, welche als Grundbausteine im *Crystal Engineering* eingesetzt werden. Die erhaltenen Festkörperstrukturen werden zunächst aufgelistet und nach ihrer Stickstoff-Brom-Bindungslänge sortiert. Liegt mehr als eine N–Br-Interaktion innerhalb der Festkörperstruktur vor, so wird für die Sortierung lediglich die stärkere Wechselwirkung betrachtet. Anschließend erfolgt eine Gruppierung der vorliegenden Struktur motive sowie ein Bezug zu den bekannten Kohlenstoff-Brom-Abständen. Die Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($3.52^{[54]}$ Å für N–Br) wird für jede Festkörperstruktur in Prozent angegeben.



Schema 4.6: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus sp^2 -hybridisierten Bromverbindungen und sp^3 -hybridisierten Aminen.

Aus dem Schema 4.6 ist ersichtlich, dass eine Bandbreite von unterschiedlichen Struktur motiven durch die Variation der XB-Donoren und XB-Akzeptoren erhalten werden konnte. Neben monomeren sowie polymeren Strukturen konnten drei Halogenbrücken-Systeme erhalten werden, die von ihrer Zusammensetzung zunächst nicht den Erwartungen entsprechen. Um die vereinfacht dargestellten Verbindungen ausführlicher beschreiben und diskutieren zu können,

werden diese nachstehend mit ausgewählten geometrischen Parametern veranschaulicht. Dabei werden die Strukturen nicht – wie in Schema 4.6 angegeben – nach ihrer Wechselwirkungsstärke sortiert, sondern gleiche Struktur motive miteinander verglichen. Da die erhaltenen kristallographischen Daten nicht mit der Güte der Iodstrukturen vergleichbar sind und zudem an dieser Stelle keinen Mehrwert besitzen, werden diese gesammelt im Anhang aufgelistet und ein Verweis unter den jeweiligen Abbildungen angegeben. Am Ende dieses Abschnittes werden die wichtigsten geometrischen Daten tabellarisch zusammengefasst und in einem Zwischenfazit die erhaltenen Erkenntnisse präsentiert. Als erste Gruppe der Struktur motive werden die monomeren Verbindungen näher beschrieben.

Die Verbindung **107** weist die stärkste Wechselwirkung innerhalb dieses Abschnittes auf und entspricht nur teilweise einem klassischen, monomeren System. Die Struktur **107** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Chinuclidin (**53**) und zwei Moleküle 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**).

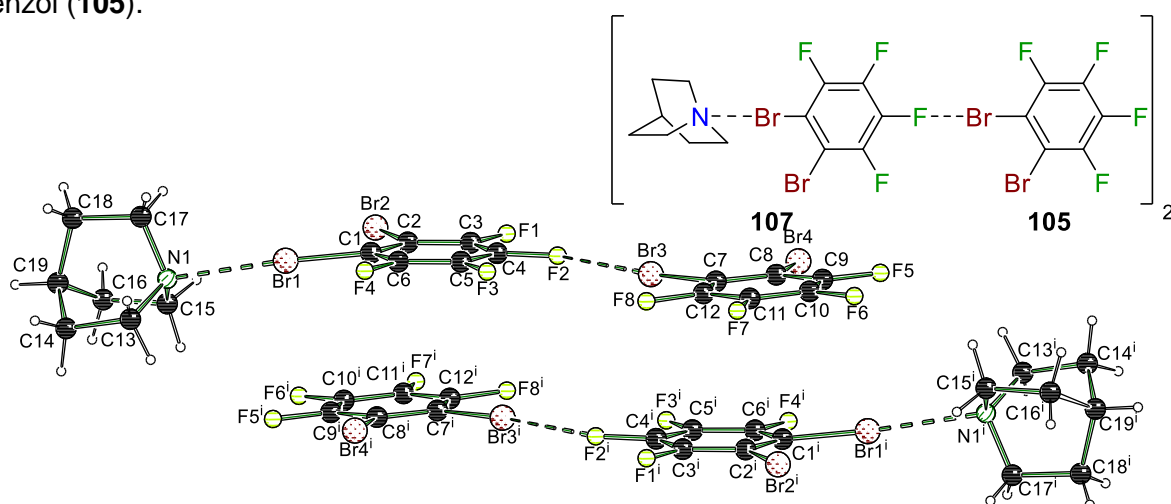


Abbildung 4.103: Molekülstruktur von [Chinuclidin-(1,2-Dibromtetrafluormethan)₂]₂ (**107·105**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, 1-y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Br1–N1 2.6962(10), C1–Br1 1.8920(11), C2–Br2 1.8732(11),

Br3–F2 3.0523(8), C1–Br1–N1 171.66(4), C7–Br3–F2 171.87(4). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23% (N–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.33 auf Seite 358. ($P\bar{1}$, 0.58 Å, $R_1=0.0316$, $wR_2=0.0642$).

Obwohl neben dem Stickstoff-Brom-Kontakt noch eine weitere Wechselwirkung vorliegt, wird diese Verbindung in die Gruppe der monomeren Festkörperstrukturen einsortiert. Der zweite Kontakt wird zwischen dem an der Halogenbrücke beteiligten 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) und einem weiteren, co-kristallisierten Benzolderivat **105** ausgebildet. Die Wechselwirkung zwischen dem Fluoratom, welches als XB-Akzeptor fungiert, und einem der Bromatome liegt mit einer Bindungslänge von 3.0523(8) Å bei einer Unterschreitung von 8% bezogen auf die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Diese Wechselwirkung ist deutlich schwächer als die

eigentliche N–Br-Halogenbrücke, welche eine Interaktionsstärke von 23% aufweist. Der Vergleich mit einem ähnlichen XB-System bestehend aus 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) und DABCO (**47**) zeigt, dass die in **107** vorliegende Wechselwirkung deutlich stärker ist. Der kürzeste Stickstoff-Brom-Abstand in **115** ist immer noch fast 20 pm länger als der oben angegebene Wert, was einer Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 18% entspricht.^[145] Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass ein polymeres System (Struktur **115**) mit einem monomeren Halogenbrücken-Addukt **107** verglichen wird.

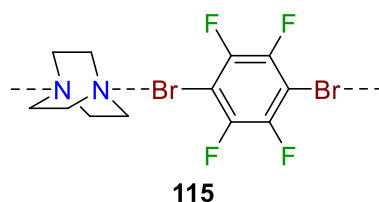


Abbildung 4.104: Literaturbekanntes Beispiel einer Halogenbrücke zwischen einem sp^3 -hybridisierten Amin **47** und einer sp^2 -hybridisierten Bromverbindung **106**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Br1–N1 2.894, Br2–N2 2.910.^[145]

Die gute Donoreigenschaft des Chinuclidins (**53**) zeigt sich dadurch, dass abermals eine der stärksten Wechselwirkungen mit diesem Amin **53** erhalten werden konnte. Wird vergleichsweise die Festkörperstruktur **109** hinzugezogen, so kann dieser Effekt noch einmal verdeutlicht werden. Die Verbindung **109** wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten, kristallisierte in Form von gelblichen Plättchen und die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül desamins **73** und der Halogenverbindung **104**.

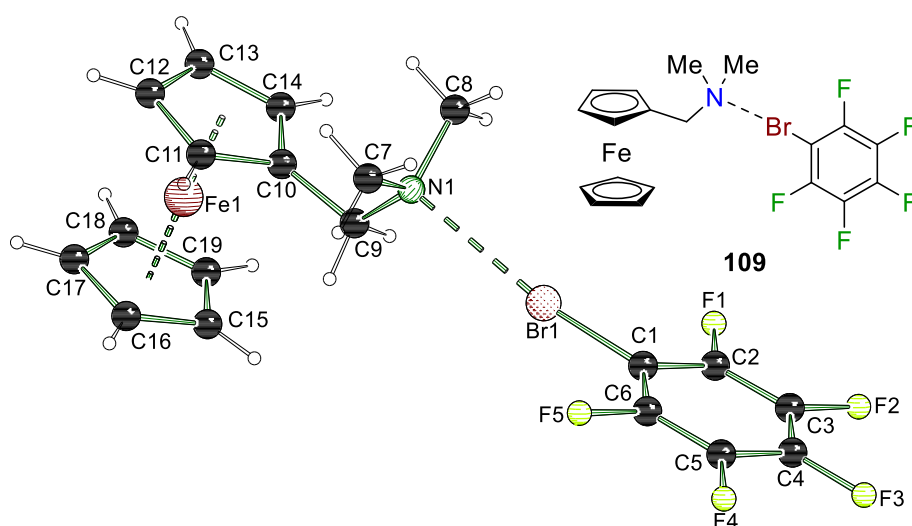


Abbildung 4.105: Molekülstruktur von [N,N-Dimethylaminomethylferrocenylbromopentafluorobenzol] (**109**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.7694(10), C1–Br1 1.8915(11), C1–Br1–N1 171.59(4). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 21%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.33 auf Seite 358. ($P\bar{1}$, 0.58 Å, $R_1=0.0431$, $wR_2=0.0685$).

In Struktur **109** liegt ebenfalls ein monomeres Motiv vor, wobei das Brompentafluorbenzol (**104**) im Vergleich mit dem 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) einen besseren XB-Donor darstellen sollte, da Fluor elektronegativer als Brom ist und somit die Substituenten stärker an der Elektronendichte des wechselwirkenden Bromatoms ziehen. Da jedoch der Stickstoff-Brom-Abstand für das XB-Addukt **107** fast 7 pm verkürzt vorliegt, muss die Donoreigenschaft des Chinucidins (**53**) deutlich stärker sein als die des Ferrocen-Derivates **73**. Werden für beide Strukturen die Kohlenstoff-Brom-Abstände mit den zuvor beschriebenen Bindungslängen der Edukte in einen Bezug gesetzt, so ist eine leichte Verlängerung der C–Br-Bindung zu erkennen. Eine Hinzunahme der beiden Festkörperstrukturen **113** und **114** ermöglicht einen abschließenden Vergleich der erhaltenen Monomere. Bei beiden Verbindungen wurde wieder das 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) als XB-Donor eingesetzt. Die beiden verwendeten Amine **76** und **116** sind strukturell sehr ähnlich zueinander und unterscheiden sich nur durch die Substitution einer Methyl- durch eine Trimethylsilylgruppe. Die Verbindung **113** kristallisierte in Form von gelblichen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**).

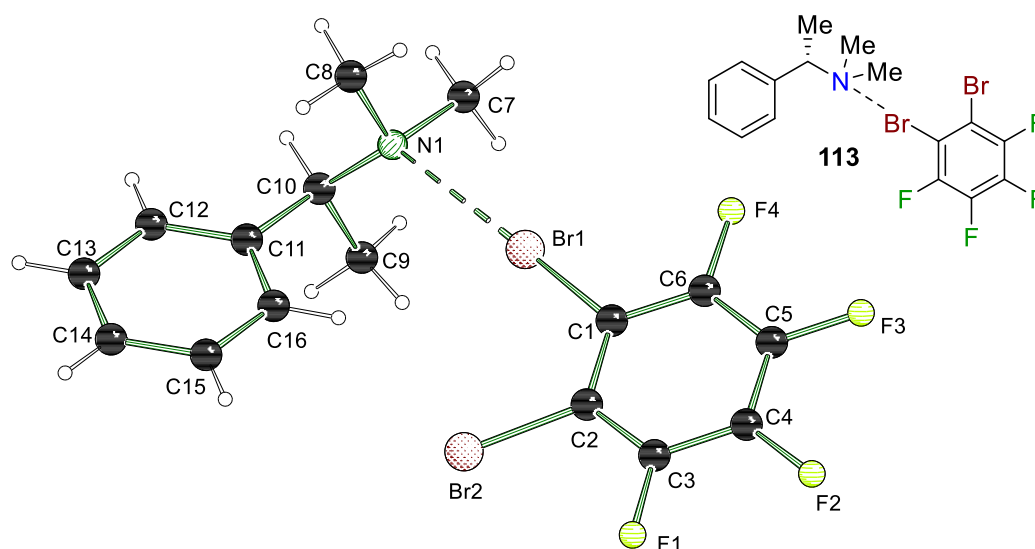


Abbildung 4.106: Molekülstruktur von [(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin-1,2-Dibromtetrafluorbenzol] (**113**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.925(2), C1–Br1 1.882(2), C2–Br2 1.872(2), C1–Br1–N1 177.11(9). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 17%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.33 auf Seite 359. ($P2_1$, 0.64 Å, $R_1=0.0241$, $wR_2=0.0549$).

Die silylierte Verbindung **114** wurde ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Amins **116** und der Halogenverbindung **105**.

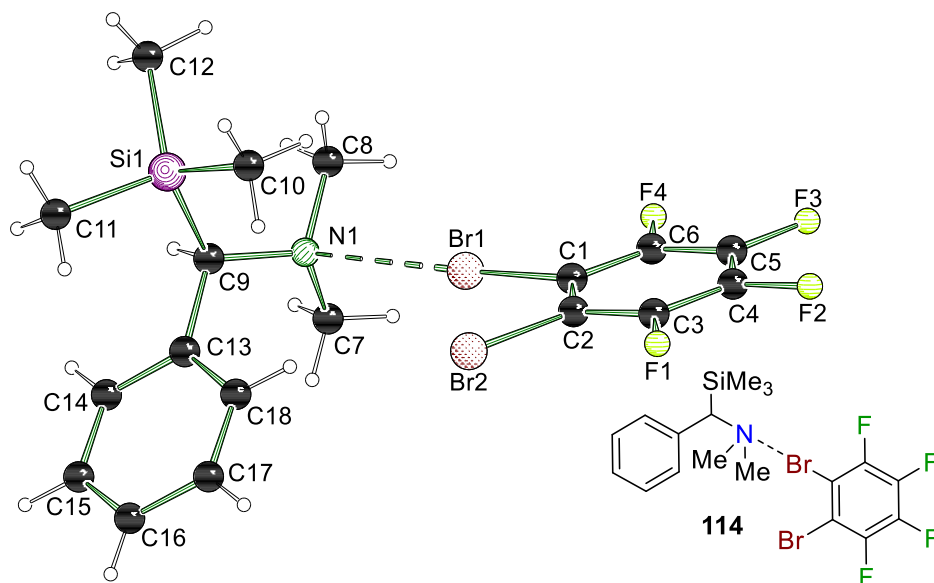


Abbildung 4.107: Molekülstruktur von [N,N-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin-1,2-Dibromtetrafluorbenzol] (**114**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.9435(6), C1–Br1 1.8830(7), C2–Br2 1.8830(7), C1–Br1–N1 176.33(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 16%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.33 auf Seite 359. ($P2_1/c$, 0.59 Å, $R_1=0.0199$, $wR_2=0.0499$).

Beide Festkörperstrukturen **113** und **114** weisen mit einer Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 17% beziehungsweise 16% eine signifikant längere und damit schwächere Wechselwirkung auf als die zuvor thematisierten Halogenbrücken-Systeme. Es konnte abermals kein Einfluss des elektropositiveren Siliciumatoms in Nachbarschaft zum Stickstoffatom vermerkt werden. Mögliche Ladungsstabilisierungen oder induktive Effekte durch das Siliciumatom sind somit nicht zu erkennen. Da beide Verbindungen einen ähnlich weiten Stickstoff-Brom-Abstand besitzen, müssen die Donoreigenschaften der XB-Akzeptoren verglichen mit anderen Aminen verringert sein. Diese Aussagen stimmen auch mit den bereits beschriebenen Ergebnissen aus Abschnitt 4.3 überein, wobei hier ähnliche Verbindungen eingesetzt und vergleichsweise schwache Wechselwirkungen erhalten wurden. Der Kohlenstoff-Brom-Abstand korreliert hier ebenfalls mit den angegebenen Interaktionsstärken.

Neben den monomeren Strukturmotiven konnte ebenfalls ein Koordinationspolymer erhalten werden. Die Verbindung **112** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Me₆TREN (**117**) und zwei halbe Moleküle 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**). Der Henkel des Me₆TREN-Moleküls, der nicht an einer Wechselwirkung beteiligt ist, weist eine Fehlordnung auf.

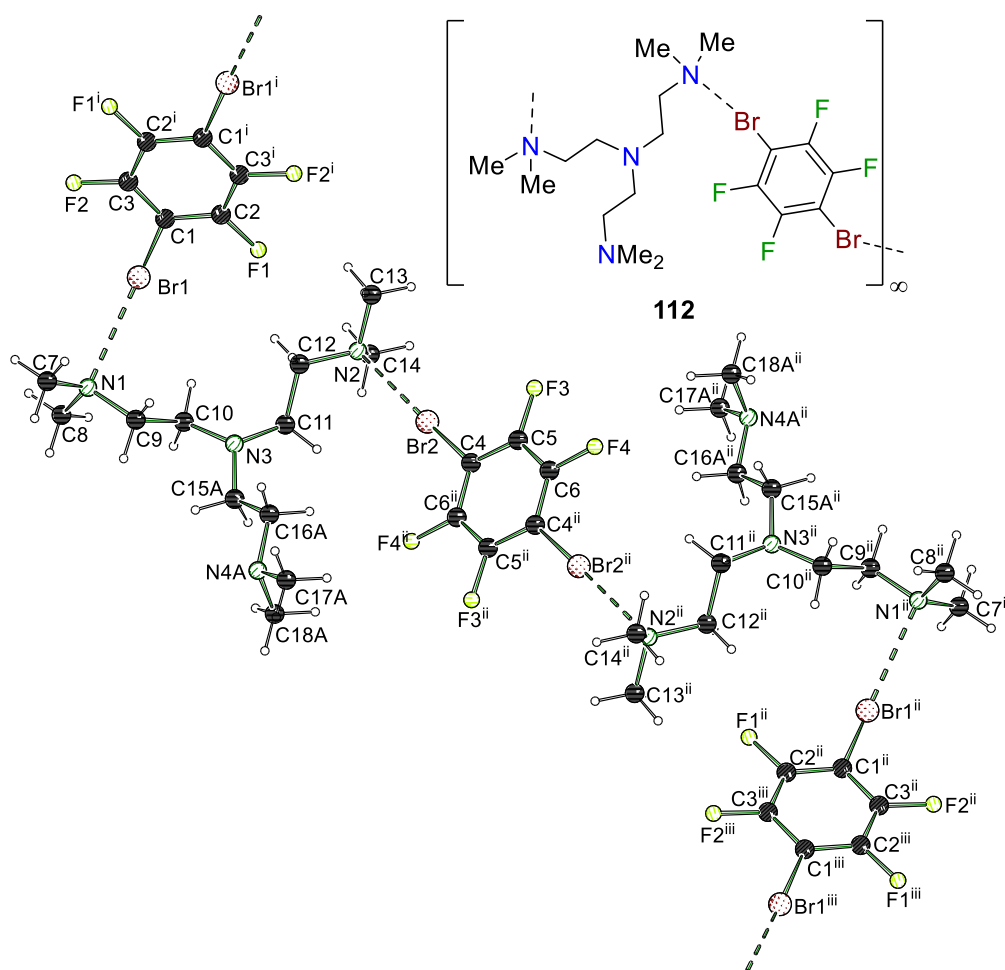


Abbildung 4.108: Molekülstruktur von $[\text{Me}_6\text{TREN}\cdot 1,4\text{-Dibromtetrafluorbenzol}]_\infty$ (**112** $_\infty$) im Kristall. Symmetrien: $i = 1-x, 1-y, 1-z$, $ii = -x, 1-y, 2-z$, $iii = -1+x, y, 1+z$. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.8961(14), C1–Br1 1.8818(14), Br2–N2 2.8616(15), C4–Br2 1.8845(15), C1–Br1–N1 173.72(5), C4–Br2–N2 173.56(5). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 19%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.34 auf Seite 360. ($P\bar{1}$, 0.66 Å, $R_1=0.0411$, $wR_2=0.0651$).

Die Kombination von 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) und Me_6TREN (**117**) resultiert in der Ausbildung eines Koordinationspolymers. Zwei der vier vorhandenen Stickstoffzentren sind an einer Wechselwirkung beteiligt. Das zentrale Stickstoffatom bildet dabei vermutlich keinen N–Br-Kontakt aus, da dies einen hohen sterischen Anspruch zur Folge hätte. Dies kann auch der Grund für den nicht an einer Wechselwirkung beteiligten Stickstoffhenkel sein. Auffällig ist, dass genau dieser Substituent eine Fehlordnung aufweist. Die gebildete Halogenbrücke hat folglich auch bei Brom-basierten XB-Systemen einen starken Einfluss auf die Rigidität des gesamten Systems. Aufgrund von fehlenden Vergleichsstrukturen und einer vorliegenden Verzwilligung des gemessenen Kristalls werden die erhaltenen experimentellen Daten nur kurz

mit den anderen Festkörperstrukturen in einen Zusammenhang gesetzt. Die erzielte Wechselwirkungsstärke ist vergleichsweise schwach und der Kohlenstoff-Brom-Abstand weist nur eine leichte Verlängerung (~ 2 pm) auf, wie es bei einem polymeren System erwartet wird.

Anhand der Anzahl von Donor- und Akzeptorzentren innerhalb der verwendeten Verbindungen kann oftmals eine Überlegung zu den ausgebildeten Strukturmotiven angestellt werden. Innerhalb dieses Kapitels wurden jedoch drei Festkörperstrukturen erhalten, die nicht den zuvor aufgestellten Erwartungen entsprechen. Diese werden nun näher betrachtet und ein möglicher Nutzen aus den erzielten strukturellen Motiven erläutert. Die erste Festkörperstruktur, **108**, wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelblichen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei Molekülen desamins **118** und drei Molekülen der Halogenverbindung **105** zusammen.

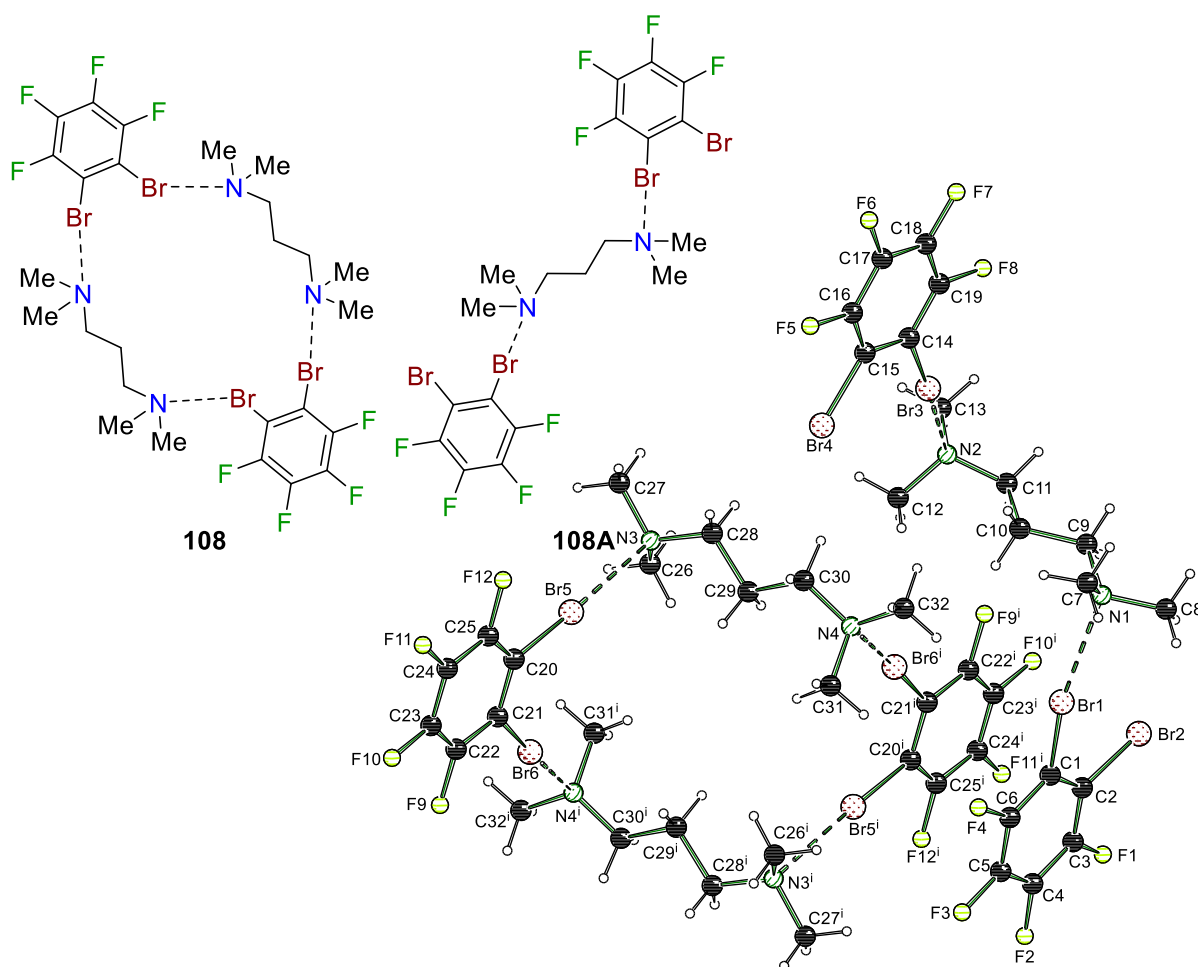


Abbildung 4.109: Molekülstruktur von $[(\text{TMPDA})_3 \cdot (1,2\text{-Dibromtetrafluorbenzol})_4]$ (**108-108A**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.761(2), C1–Br1 1.890(2), C2–Br2 1.875(2), Br3–N2 2.731(2), C14–Br3 1.896(2), Br5–N3 2.796(2), C20–Br5 1.892(2), Br6–N4ⁱ 2.889(2), C21–Br6 1.887(2), C1–Br1–N1 167.78(7), C14–Br3–N2 173.89(7), C20–Br5–N3 176.97(5), C21–Br6–N4ⁱ 172.45(6). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.35 auf Seite 361. ($P\bar{1}$, 0.73 Å, $R_1=0.0290$, $wR_2=0.0552$).

Bei der zweiten Festkörperstruktur, **110**, konnte ebenfalls ein ungewöhnliches Strukturmotiv erhalten werden. Diese Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Nadeln. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Amins **70** und der Halogenkomponente **106**.

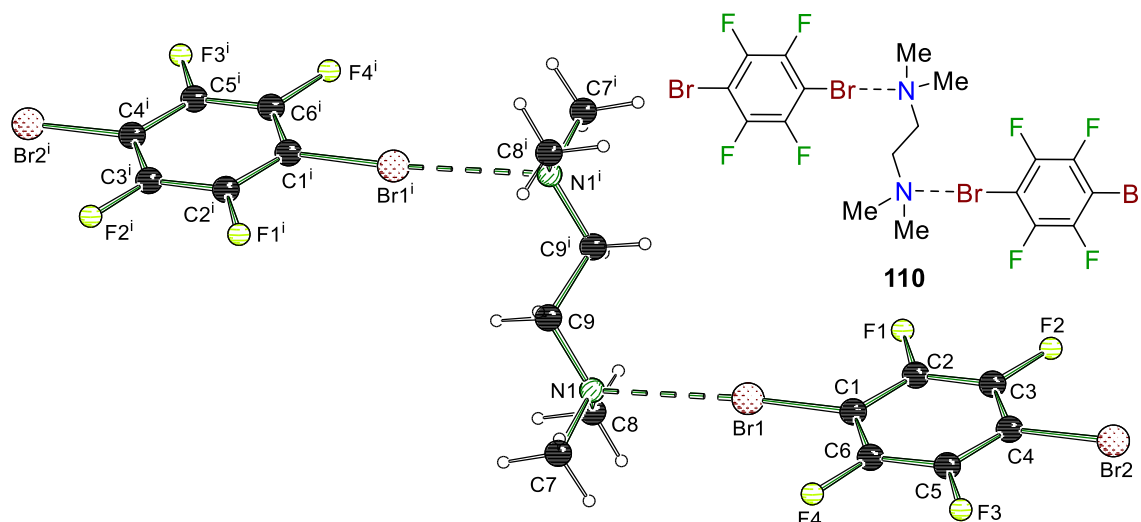


Abbildung 4.110: Molekülstruktur von [TMEDA-(1,4-Dibromtetrafluorbenzol)₂] (**110**) im Kristall. Symmetrie: $i = 2-x, -y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.7761(6), C1–Br1 1.8885(7), C2–Br2 1.8665(6), C1–Br1–N1 176.18(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 21%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.35 auf Seite 361. ($P2_1/n$, 0.53 Å, $R_1=0.0248$, $wR_2=0.0476$).

In Verbindung **108** liegt neben einem 2:1-Aggregat **108A** ebenfalls eine Ring-artige Struktur vor, in der beide Bromatome des 1,2-Dibromtetrafluorbenzols (**105**) eine Wechselwirkung mit den Stickstoffzentren eingehen. Aufgrund der zuvor beschriebenen Strukturen ist diese doppelte Interaktion des XB-Donors **105** nicht erwartet worden. Die Länge der Kohlenstoffkette des TMPDAs (**118**) und die daraus resultierende Anordnung der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom muss diese ungewöhnliche Struktur begünstigen. Da zudem ebenfalls das angesprochene 2:1-Aggregat **108A** in der asymmetrischen Einheit vorliegt, können strukturgebende Packungseffekte innerhalb dieser Festkörperstruktur **109** nicht ausgeschlossen werden, welche die Ausbildung beider Motive begünstigen. Bei beiden Strukturelementen liegt neben einer stärkeren auch eine deutlich schwächere Wechselwirkung vor (zwischen 18% und 22% Unterschreitung der Summe der VdW-Radien). In dem XB-System **110** wird ein 2:1-Aggregat ausgebildet, obwohl jeweils zwei Donor- und Akzeptorzentren in den interagierenden Molekülen vorliegen. Deswegen wurde eigentlich ein polymeres Motiv erwartet. Da beide Verbindungen in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurden, ist die Bildung des beobachteten Strukturmotivs nicht auf stöchiometrische Unterschiede zurückzuführen. Zudem weist das analoge Iod-haltige XB-Addukt **59** eine polymere Architektur auf, wodurch hier ebenfalls Packungseffekte oder ungünstige Kristallisationsbedingungen eine entscheidende Rolle für die

Ausbildung der Festkörperstruktur **110** spielen könnten. Als letztes ungewöhnliches Strukturmotiv wurde wieder eine Interaktion von beiden Bromatomen des 1,2-Dibromtetrafluorbenzols (**105**) beobachtet. Die Verbindung **111** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül Me_6TREN (**117**) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**).

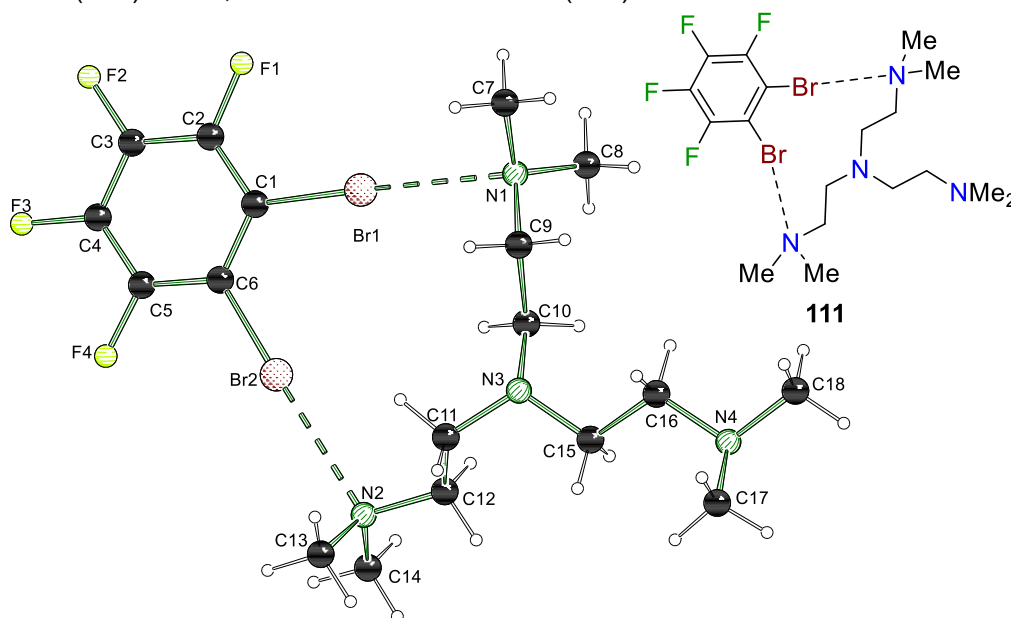
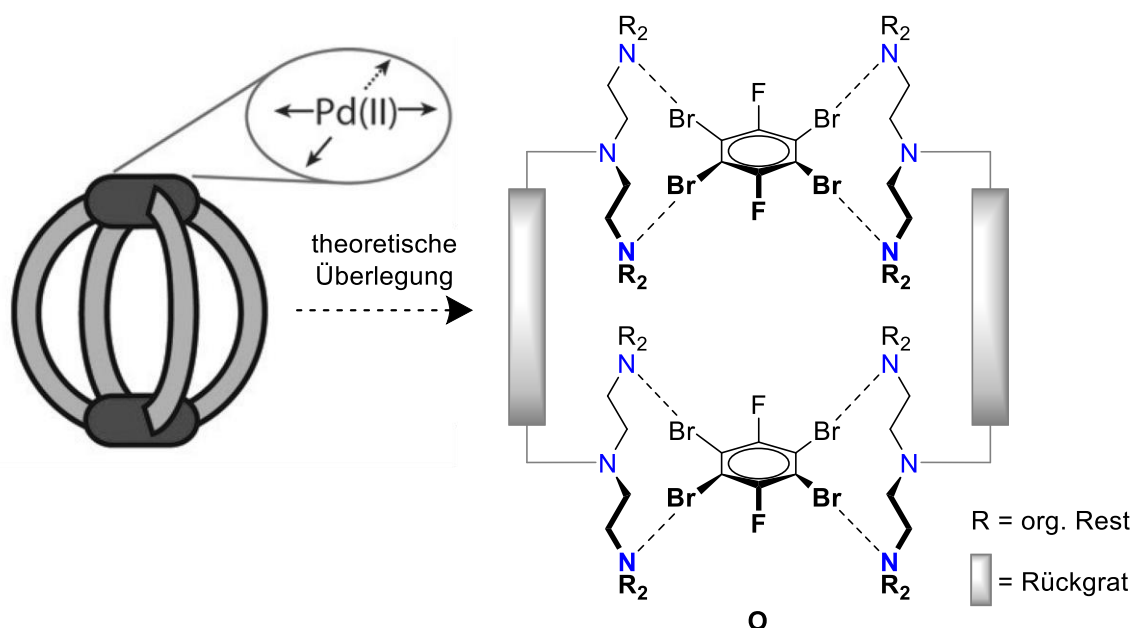


Abbildung 4.111: Molekülstruktur von $[\text{Me}_6\text{TREN}\cdot 1,2\text{-Dibromtetrafluorbenzol}]$ (**111**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.8312(6), C1–Br1 1.8881(6), Br2–N2 2.8449(6), C2–Br2 1.8904(6) C1–Br1–N1 175.21(2), C2–Br2–N2 178.11(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 20%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.35 auf Seite 361. ($C2/c$, 0.56 Å, $R_1=0.0218$, $wR_2=0.0513$).

Das in **111** erhaltene Strukturmotiv zeigt eine weitere Möglichkeit auf, wie beide XB-Donorzentren in direkter Nachbarschaft (*ortho*-Position zueinander) eine Wechselwirkung eingehen können. Die Kette – bestehend aus vier Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen – besitzt anscheinend die passende Länge, um beide Bromatome koordinieren zu können. Ausgehend von diesem strukturellen Aufbau können Überlegungen in Richtung von supramolekularen Käfigstrukturen getätigt werden. Der freie Stickstoffhenkel könnte durch ein beliebiges Rückgrat ersetzt werden, an dessen Ende ebenfalls eine definierte Kette aus $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ vorliegt. In einer theoretischen Überlegung könnte der XB-Donor **105** durch ein vierfach bromiertes Benzolderivat ersetzt und annähernd das Strukturmotiv eines quadratisch planaren Metalls erzielt werden.^[146]



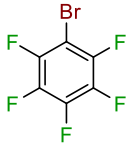
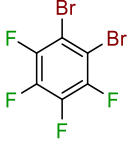
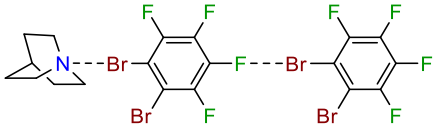
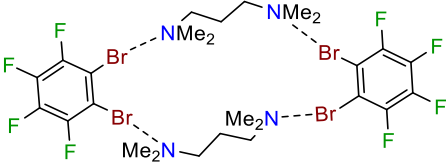
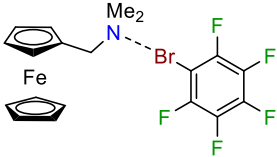
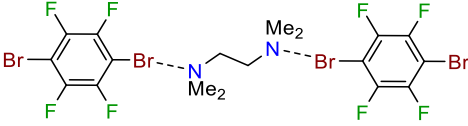
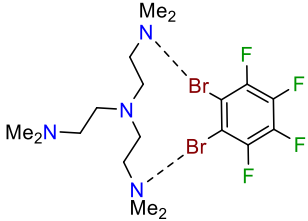
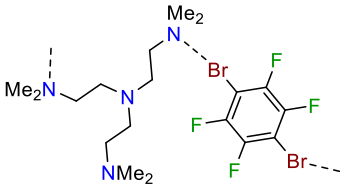
Schema 4.7: Möglicher Wissenstransfer von Metall-basierten supramolekularen Strukturen zu Halogenbrücken-basierten Architekturen. Allgemeiner Aufbau (links)^[146] und theoretische Überlegung (rechts).

Die erhaltenen Wechselwirkungsstärken sind mit einer Abweichung von 20% von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien in einem moderaten Bereich, sodass durch eine Summation mehrerer Wechselwirkungen (beispielsweise acht Interaktionen, wie in Schema 4.7 gezeigt) ein stabiles System aufgebaut werden könnte. Je nach Aufbau des Rückgrats könnten unterschiedlich große Kavitäten innerhalb des Käfigs erhalten werden. Zudem ermöglichen die beiden Benzolringe des XB-Donors π - π -Wechselwirkungen mit einem Gastmolekül.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Innerhalb dieses Kapitels wurden Halogenbrücken-Systeme mit sp^2 -basierten XB-Donoren vorgestellt und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Dabei konnten die Kohlenstoff-Brom-Abstände aus Kapitel 4.10 mit einbezogen werden. Damit ein besserer Überblick über die XB-Addukte und die geometrischen Daten erhalten wird, werden die wichtigsten Informationen tabellarisch zusammengefasst, wobei jeweils die stärkste und schwächste Halogenbrücke in einem Addukt angegeben werden.

Tabelle 4.40: Die wichtigsten C–Br- und N–Br-Abstände sowie die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen.

Nummer	Struktur	C–Br- Abstand [Å]	N–Br- Abstand [Å]	Abweichung [%]
104		1.8654(11) 1.8656(11)	–	–
105		1.8670(5)	–	–
107		1.8920(11)	2.6962(10)	23
108		1.896(2) 1.887(2)	2.731(2) 2.889(2)	22 18
109		1.8915(11)	2.7694(10)	21
110		1.8885(7)	2.7761(6)	21
111		1.8881(6) 1.8904(6)	2.8312(6) 2.8449(6)	20 19
112		1.8845(15) 1.8818(14)	2.8616(15) 2.8961(14)	19 18

Nummer	Struktur	C–Br- Abstand [Å]	N–Br- Abstand [Å]	Abweichung [%]
113		1.882(2)	2.825(2)	17
114		1.8830(7)	2.9435(6)	16

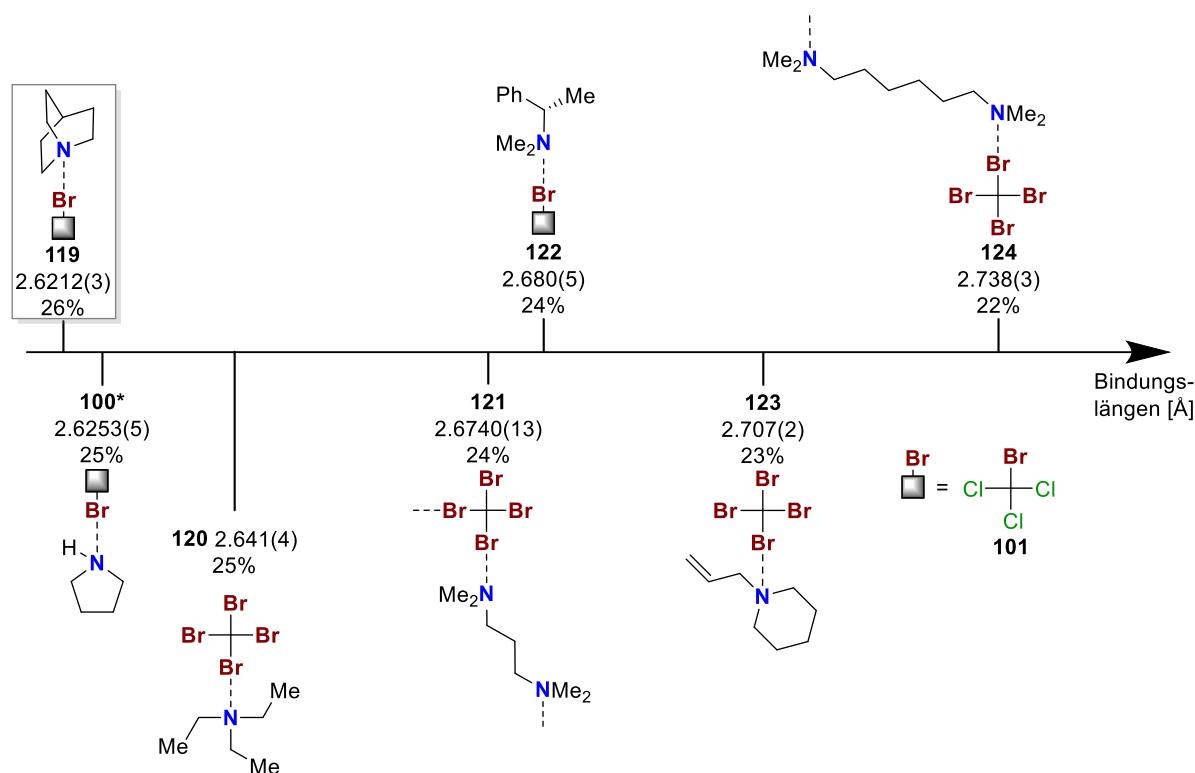
Die wichtigsten Aussagen und Erkenntnisse aus den erhaltenen Festkörperstrukturen werden nachstehend noch einmal kurz zusammengefasst. Dabei werden sowohl die geometrischen Parameter als auch die ausgebildeten Struktur motive berücksichtigt.

- Die Wechselwirkungsstärken sind verglichen mit den analogen Iod-haltigen XB-Addukten deutlich niedriger.
- Der Kohlenstoff-Brom-Abstand korreliert mit der Wechselwirkungsstärke, jedoch nicht so stark wie bei den Iod-basierten XB-Systemen.
- Halogenbrücken-Systeme mit Chinuclidin (**53**) resultieren in einem kurzen Stickstoff-Brom-Abstand aufgrund der guten Donoreigenschaften des Amins **53**.
- Die Grundstruktur des *N,N*-Dimethyl-1-phenylamins besitzt schlechtere Donoreigenschaften im Vergleich zu anderen Aminen.
- Durch Brom-basierte Halogenbrücken kann die Rigidität des XB-Addukts ebenfalls erhöht werden.
- Die Anordnung von drei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen in einer Kette ermöglicht eine Wechselwirkung mit beiden Bromatomen des 1,2-Dibromtetrafluorbenzols (**105**), was eventuell für supramolekulare Strukturen genutzt werden kann.
- Packungseffekte und Kristallisationsbedingungen haben einen entscheidenden Einfluss auf das Strukturmotiv. Das Strukturmotiv kann im Festkörper deswegen nur schwierig vorhergesagt werden.

4.12 Wechselwirkungen von sp^3 -hybridisierten Bromverbindungen mit sp^3 -hybridisierten Aminen

Neben sp^2 -hybridisierten Bromverbindungen wurden ebenfalls halogenierte Methanderivate für die Ausbildung von Halogenbrücken eingesetzt. Das Hauptziel lag hier auf der Synthese von unterschiedlichen XB-Addukten, ohne dass eine Substitution aufgrund des sp^3 -hybridisierten Charakters auftritt. Eine hohe Anzahl von Festkörperstrukturen konnte dabei schon in

eigenen, vorangegangenen Untersuchungen erhalten werden,^[69] sodass innerhalb dieser Arbeit weitere Kombinationen aus XB-Donor und XB-Akzeptor getestet werden sollten. Eine Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen ist in Schema 4.8 dargestellt. Die eingerahmte Verbindung konnte bereits während meiner Masterarbeit erhalten werden, wurde jedoch erneut mit einer höheren Datenqualität gemessen und dient in diesem Abschnitt als Referenzstruktur.^[69] Die Verbindung **100** ist mit einem * markierte, da sie bereits in Abschnitt 4.8 näher beschrieben wurde und in diesem Teil der Arbeit nur der Vollständigkeit halber in Schema 4.8 aufgeführt wird.



Schema 4.8: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus sp^3 -hybridisierten Bromverbindungen und sp^3 -hybridisierten Aminen.

Zunächst wird die stärkste Halogenbrücke mit einer Abweichung von 26% von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien beschrieben und anschließend ein Vergleich der monomeren Festkörperstrukturen angeführt, bevor auf die polymeren Architekturen eingegangen wird. Die Verbindung **119** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül Chinuclidin (**53**) und Bromtrichlormethan (**101**).

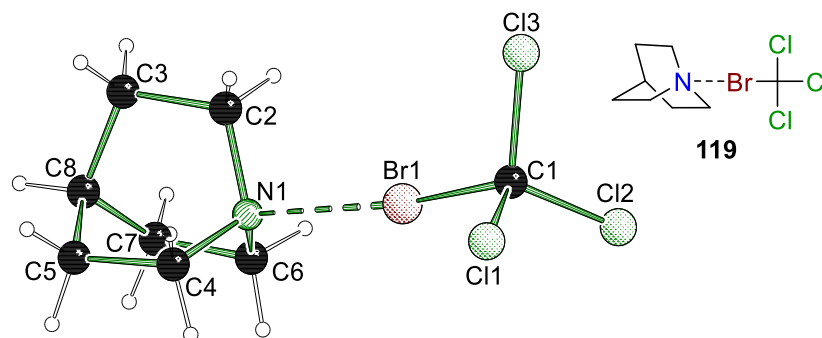


Abbildung 4.112: Molekülstruktur von [Chinuclidin-Bromtrichlormethan] (**119**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.6212(3), C1–Br1 1.9682(4), C1–Br1–N1 172.47(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.36 auf Seite 362. ($P\bar{1}$, 0.46 Å, $R_1=0.0213$, $wR_2=0.0409$).

Verbindung **119** konnte bereits in der eigenen Masterarbeit erfolgreich im Festkörper untersucht werden, jedoch war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, einen Datensatz mit besserer Datenqualität zu erzielen. Werden die beiden in diesem Abschnitt vorkommenden Methanderivate – Bromtrichlormethan (**101**) und Tetrabrommethan (**103**) – miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Chlorsubstituenten deutlich elektronegativer sind, als die Bromatome. Dadurch sollte **101** ein stärkerer Halogenbrücken-Donor sein als die vollständig bromierte Verbindung **103**. Die Substitution von Chlor durch Fluor sollte demnach ebenfalls eine verbesserte Eigenschaft nach sich ziehen, jedoch besitzen diese leicht flüchtigen Methanderivate einen sehr niedrigen Siedepunkt, sodass sich eine Verwendung als besonders anspruchsvoll darstellt. Damit ist das Bromtrichlormethan (**101**) in der Theorie der stärkste XB-Donor in diesem Abschnitt, weshalb für diese XB-Addukte starke Wechselwirkungen erwartet werden. Da mit Chinuclidin (**53**) in der Festkörperstruktur **119** ebenfalls ein sehr starker XB-Akzeptor eingesetzt wurde, ist der kurze Stickstoff-Brom-Abstand von 2.6212(3) Å – vor allem in Bezug auf die in Schema 4.6 veranschaulichten Strukturen – gut zu erklären. Ein Blick auf bereits veröffentlichte Verbindungen zeigt, dass weitere Strukturen von Tetrabrommethan (**103**) oder Bromtrichlormethan (**101**) mit bicyklischen Aminen bekannt sind. Dabei findet sich oft DABCO (**47**) als XB-Akzeptor in den Festkörperstrukturen wieder. Die Struktur **125** von KOCHI *et al.* weist dabei sogar einen kürzeren Stickstoff-Brom-Kontakt auf als das zuvor beschriebene Addukt **119**, obwohl Bromtrichlormethan (**101**) der vermeintlich stärkere XB-Donor sein sollte.^[147] Die stärkere Wechselwirkung von Chinuclidin (**53**) mit Tetrabrommethan (**103**) ist wahrscheinlich auf die hohe Symmetrie der Verbindung und die dadurch begünstigten Packungseffekte zurückzuführen und stellt somit eine Ausnahme und nicht den Regelfall dar. Bei der Kombination von DABCO (**47**) und Bromtrichlormethan (**101**) liegt eine Fehlordnung vor, weshalb die angegebenen Werte nur als eine Tendenz betrachtet werden dürfen und hierzu keine weitere Diskussion erfolgt.^[148]

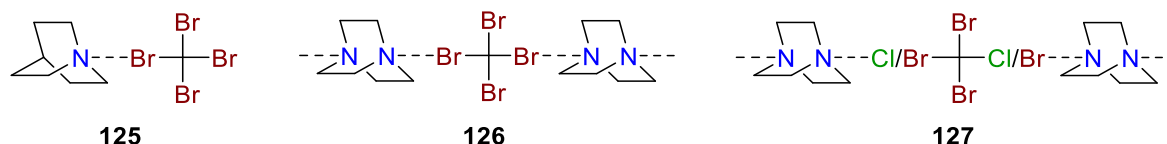


Abbildung 4.113: Literaturbekannte Halogenbrücken-Systeme bestehend aus sp^3 -hybridisierten XB-Donoren und XB-Akzeptoren. Wechselwirkung von Tetrabrommethan (**103**) mit Chinuclidin (**53**, links) und DABCO (**47**, Mitte)^[147] sowie Bromtrichlormethan (**101**) und DABCO (**47**, rechts).^[148] Stickstoff-Brom-Abstände: 2.53 Å (links), 2.73 Å und 2.74 Å (Mitte), 2.71 Å und 2.73 Å (rechts).

Im Folgenden werden nun drei weitere monomere Strukturmodelle vorgestellt, wobei das XB-Addukt **100** aus den zuvor genannten Gründen nicht erneut beschrieben wird. Die Festkörperstruktur **120** wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pmn2_1$ in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Amins **69** und des Halogenalkans **103**.

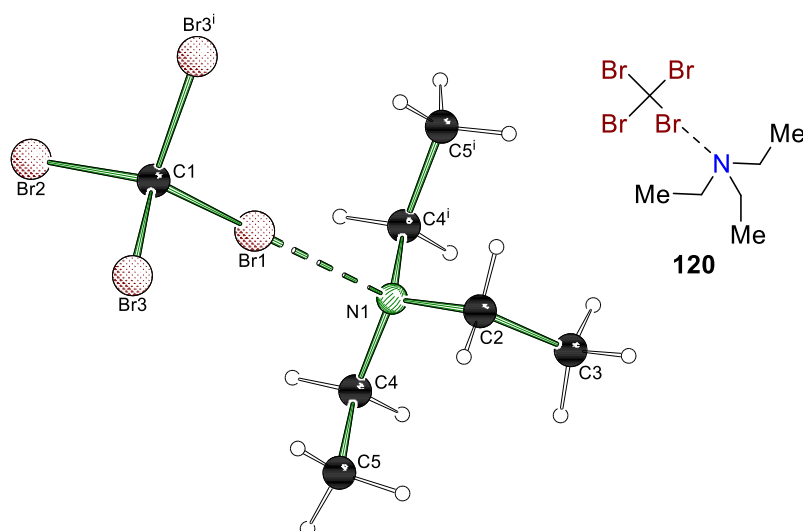


Abbildung 4.114: Molekülstruktur von [Triethylamin-Tetrabrommethan] (**120**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x,y,z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.641(4), C1–Br1 1.968(5), C1–Br2 1.935(5), C1–N1–N1 179.15(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.37 auf Seite 363. ($Pmn2_1$, 0.60 Å, $R_1=0.0277$, $wR_2=0.0740$).

Bei der Verbindung **120** konnte zwischen Triethylamin (**69**) und Tetrabrommethan (**103**) im Festkörper die Ausbildung einer Halogenbrücke nachgewiesen werden. Wie bereits in Abschnitt 4.3 gezeigt, können mit Triethylamin (**69**) als XB-Akzeptor starke Interaktionen erhalten werden. Zudem liegt ein symmetrisches XB-Addukt vor, was in einer günstigen Packung im Festkörper resultieren kann. Mit einer Unterschreitung von 25% von der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien ist diese Wechselwirkung mindestens um 2% stärker, als die zuvor vorgestellten Kombinationen aus sp^2 -hybridisierten Bromverbindungen und sp^3 -hybridisierten Ami-

nen. Bei **120** ist jedoch zu beachten, dass eine Verzwilligung des gemessenen Kristalls vorlag, sodass die geometrischen Parameter nur als Richtwerte angesehen werden dürfen. Die beiden letzten monomeren Strukturen werden nachstehend zunächst mit ihren wichtigsten Parametern vorgestellt und anschließend eine Diskussion und ein Bezug zu den anderen Festkörperstrukturen durchgeführt. Die Festkörperstruktur **122** wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$ erhalten. Die Verbindung wurden in Form von farblosen Blöcken kristallisiert und die asymmetrische Einheit enthält je zwei Moleküle des Amins **76** und des Halogenalkans **101**.

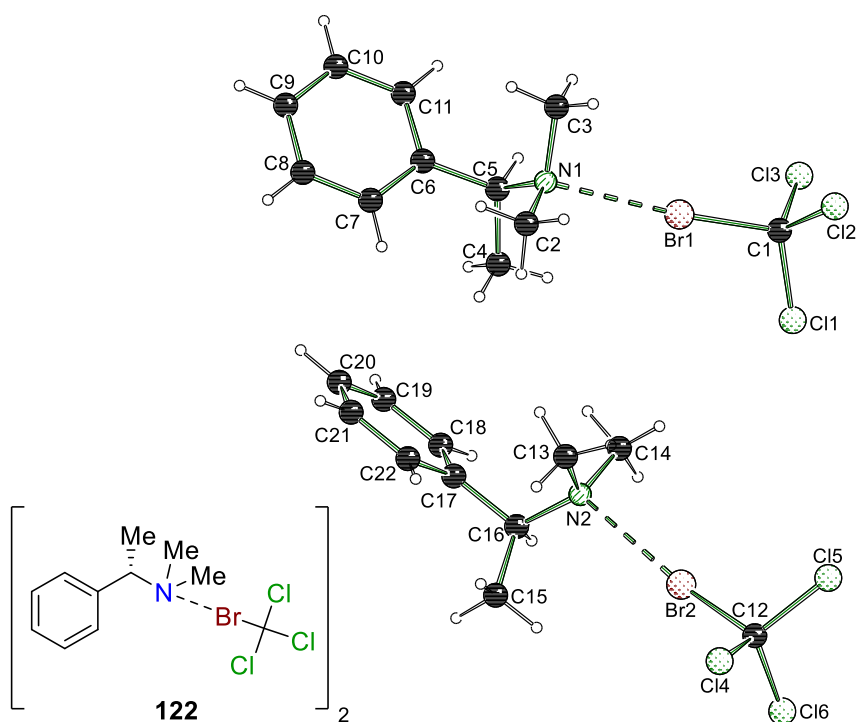


Abbildung 4.115: Molekülstruktur von [(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin-Bromtrichlormethan]₂ (**122**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.680(5), C1–Br1 1.965(6), Br2–N2 2.775(5), C12–Br2 1.955(6), C1–Br1–N1 175.16(2), C12–Br2–N2 170.55(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 24%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.37 auf Seite 363. ($P1$, 0.71 Å, $R_1=0.0518$, $wR_2=0.1198$).

Die zweite Festkörperstruktur **123** wurde ebenfalls im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Nadeln erhalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Molekül des Amins **128** und der Halogenkomponente **103**.

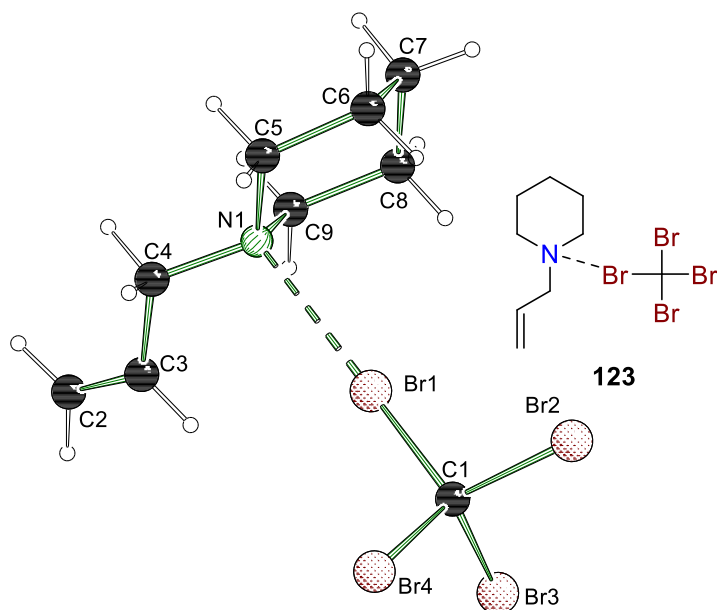


Abbildung 4.116: Molekülstruktur von [Allylpiperidin·Tetrabrommethan] (**123**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.701(2), C1–Br1 1.952(2), C1–Br2 1.940(2), C1–Br1–N1 179.44(6). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.37 auf Seite 363. ($P\bar{1}$, 0.64 Å, $R_1=0.0326$, $wR_2=0.0483$).

Bezogen auf die in Abschnitt 4.11 getätigte Aussage, dass das Grundgerüst bestehend aus *N,N*-Dimethyl-1-phenylamin schlechtere Donoreigenschaften im Vergleich zu anderen Aminen aufweist, konnte in **122** ein vergleichsweise kurzer N–Br-Kontakt erhalten werden. Mit Bezug auf das Allylpiperidin (**128**) in Struktur **123** konnte sogar eine stärkere Wechselwirkung erhalten werden, obwohl der vorliegende Sechsring des Piperidins eine gewisse Ringspannung besitzt und somit in einem stärker gerichteten freien Elektronenpaar resultieren sollte. Da in Verbindung **122** der stärkere XB-Donor Bromtrichlormethan (**101**) eingesetzt wurde, ist dieser Einfluss nicht zu vernachlässigen. Wird nun Verbindung **123** in einen Bezug mit der Festkörperstruktur **120** gesetzt, so lassen sich die unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken vermutlich zum einen auf die günstigen Packungseffekte in **120** und zum anderen auf einen eventuellen Einfluss der Allylgruppe zurückführen. Für alle vier Strukturen ist mit Blick auf den Kohlenstoff-Brom-Abstand kein klarer Trend zu erkennen, da bei den Verbindungen **120** und **122** sehr hohe Fehlergrenzen erhalten wurden. Diese resultieren in einem großen Bereich an Bindungslängen, wodurch die vergleichsweise kleinen Veränderungen in den kovalenten Bindungen nicht diskutiert werden können.

Abschließend konnten in diesem Kapitel noch zwei polymere Festkörperstrukturen erhalten werden, in denen jeweils Tetrabrommethan (**103**) als XB-Donor und Diamine mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten zwischen den Stickstoffzentren eingesetzt wurden. Die Festkörperstruktur **121** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten, die Verbindung in Form von farblosen Plättchen kristallisiert und die asymmetrische Einheit besteht aus je zwei Molekülen des Amins **118** und des Halogenalkans **103**.

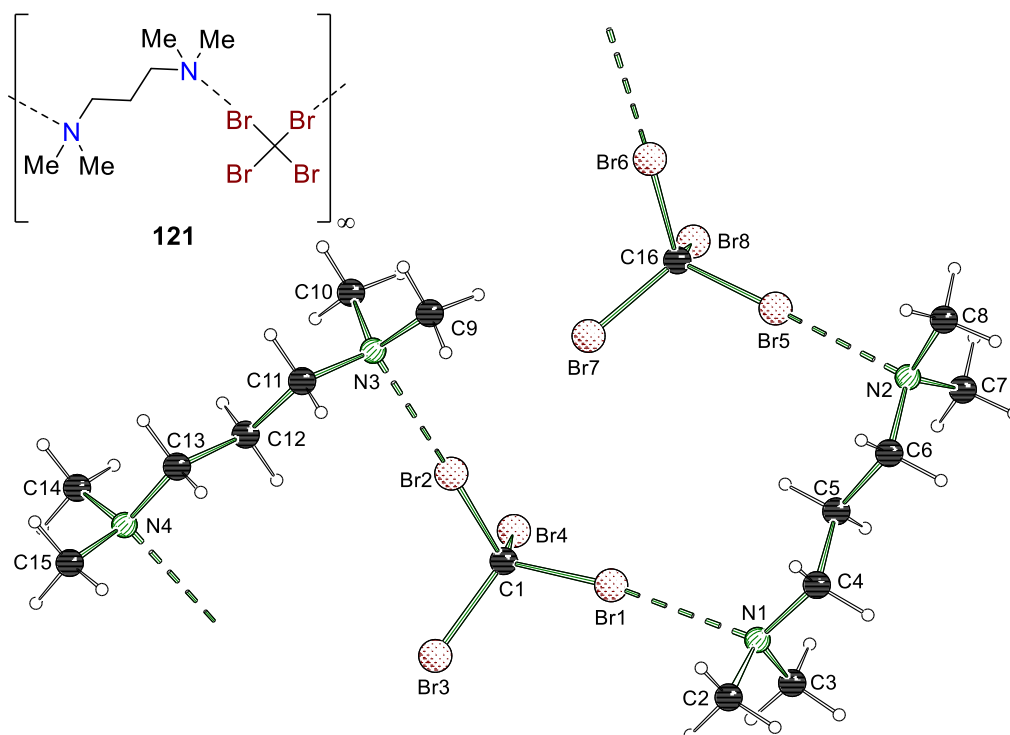


Abbildung 4.117: Molekülstruktur von [TMPDA-Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**121** $_{\infty}$) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.7458(13), C1–Br1 1.9505(14), C1–Br3 1.9392(13), Br2–N3 2.7340(13), C1–Br2 1.9537(14), Br5–N2 2.6740(13), C16–Br5 1.9563(14), Br6–N4ⁱ 2.7911(13), C16–Br6 1.9511(14), C1–Br1–N1 172.31(5), C1–Br2–N3 177.52(5), C16–Br5–N2 178.70(5), C16–Br6–N4ⁱ 170.39(5). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 24%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.38 auf Seite 364. ($P2_1/c$, 0.62 Å, $R_1=0.0352$, $wR_2=0.0467$).

Die zweite polymere Verbindung **124** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein halbes Molekül TMHDA (**129**) und Tetrabrommethan (**103**).

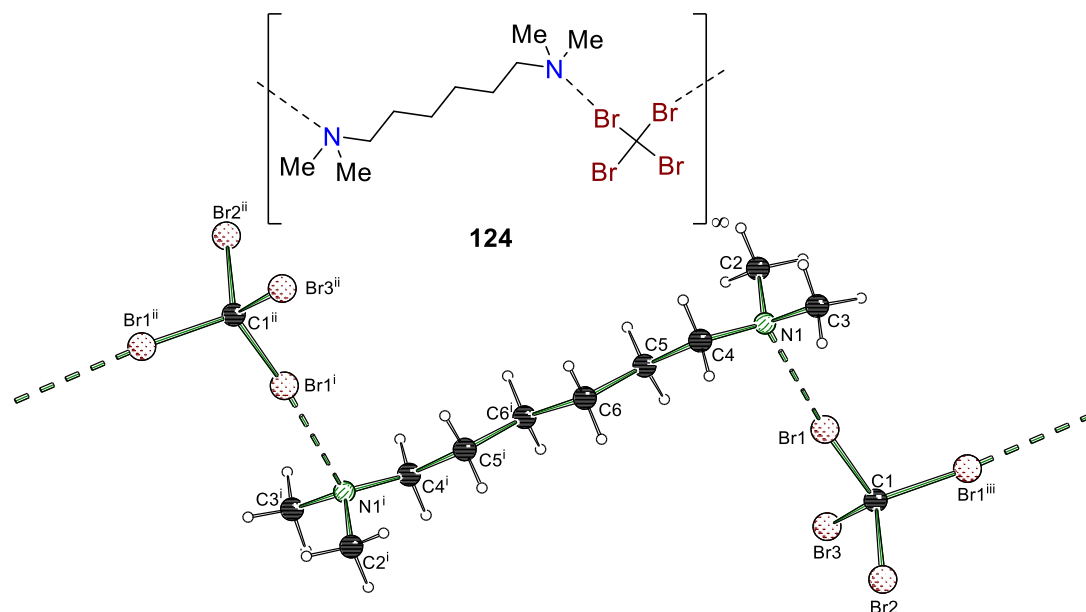


Abbildung 4.118: Molekülstruktur von [TMHDA·Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**124 $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, 1-y, 2-z$, $ii = 1-x, -0.5+y, 2-z$, $iii = x, 1.5-y, z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.738(3), C1–Br1 1.951(3), C1–Br2 1.948(5), C1–Br1–N1 174.75(14). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.38 auf Seite 364. ($P2_1/m$, 0.60 Å, $R_1=0.0706$, $wR_2=0.1520$).**

Die beiden polymeren Festkörperstrukturen **121** und **124** weisen ein ähnliches Strukturmotiv auf, wobei in **124** ein um 5 pm verkürzter Stickstoff-Brom-Abstand vorliegt. Dies kann eventuell auf der unterschiedlichen Ausrichtung der Stickstoffzentren beruhen, welche auf die gerade (Struktur **124**) beziehungsweise ungerade (Struktur **121**) Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kette zurückzuführen ist. Die verschiedenen Kettenlängen können wiederum zu anderen Packungseffekten oder auch Abstoßungen im Kristall führen. In der Festkörperstruktur **121** befindet sich das Bromalkan **103** zwischen den beiden Aminen, wohingegen in **124** alternierende Schichten vorliegen. Anzumerken ist zudem, dass im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Monomeren **120** und **123** das Tetrabrommethan (**103**) nun an zwei Wechselwirkungen gleichzeitig beteiligt ist und somit anstelle von 2:1-Aggregaten bevorzugt polymere Strukturen mit den verwendeten Diaminen **118** und **129** ausgebildet werden.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Erneut werden die erhaltenen experimentellen Ergebnisse für eine bessere Übersicht tabellarisch zusammengefasst, wobei wieder nur die schwächste und stärkste Stickstoff-Brom-Interaktion berücksichtigt werden.

Tabelle 4.41: Die wichtigsten C–Br- und N–Br-Abstände und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen.

Nummer	Struktur	C–Br- Abstand [Å]	N–Br- Abstand [Å]	Abweichung [%]
103		1.9254(17)	–	–
119		1.9682(4)	2.6212(3)	26
100		1.9627(6)	2.6253(5)	25
120		1.968(5)	2.641(4)	25
121		1.9563(14) 1.9511(14)	2.6740(13) 2.7911(13)	24 21
122		1.965(6) 1.955(6)	2.680(5) 2.775(5)	24 21
123		1.952(2)	2.707(2)	23
124		1.951(3)	2.738(3)	22

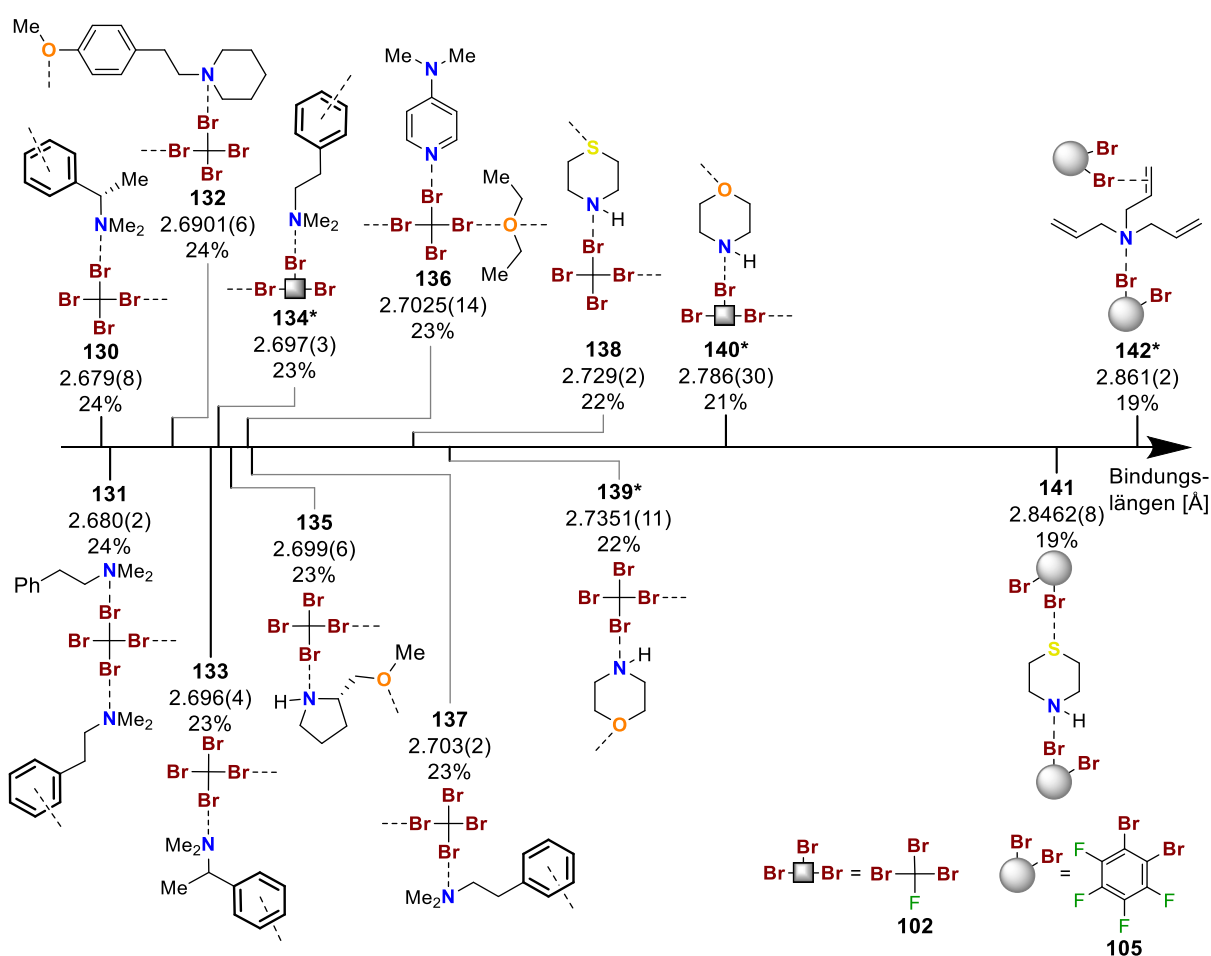
Neben der tabellarischen Veranschaulichung der geometrischen Parameter und Strukturformate erfolgt zudem eine Auflistung der wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels. Bereits getätigte Aussagen werden dabei nicht noch einmal berücksichtigt.

- Die Wechselwirkungsstärke ist verglichen mit den sp^2 -hybridisierten Halogenbrücken-Systemen deutlich erhöht.
- Eine Korrelation des Kohlenstoff-Brom-Abstandes mit der Interaktionsstärke ist aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht erkennbar.

- Halogenbrücken-Systeme mit Bromtrichlormethan (**101**) resultieren in einem kurzen Stickstoff-Brom-Abstand aufgrund der guten XB-Donoreigenschaften.
- Tetrabrommethan (**103**) bildet bei zwei vorhandenen Donorzentren bevorzugt polymere Struktur motive anstelle von 2:1-Aggregaten aus.

4.13 Wechselwirkungen zwischen Bromverbindungen mit Stickstoffatomen sowie zusätzlichen Donorzentren

Wie in Abschnitt 4.11 bereits angesprochen, wurden neben Stickstoff-Brom-Wechselwirkungen auch weitere Interaktionen in die experimentellen Untersuchungen mit einbezogen. Dabei wurden Systeme untersucht, die entweder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom beinhalten oder ein aromatisches System aufweisen. Insgesamt konnten dreizehn Festkörperstrukturen beschrieben werden, bei denen mehr als eine Wechselwirkung ausgebildet wurde. Diese XB-Addukte sind vereinfacht in Schema 4.9 veranschaulicht und nach der Stärke der Stickstoff-Brom-Interaktion sortiert, wobei jeweils nur die stärkste Wechselwirkung berücksichtigt wurde. Die mit einem * markierten Verbindungen weisen eine Fehlordnung der Donormoleküle auf.



Schema 4.9: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus verschiedenen Bromverbindungen und Aminen, die ein zusätzliches Donorzentrum besitzen.

Da jedoch nicht der Stickstoff-Brom-Abstand im Vordergrund dieses Abschnittes steht, werden die Festkörperstrukturen nach den zweiten, etwas schwächeren Wechselwirkungen gegliedert. Zunächst werden die Interaktionen mit Sauerstoff-haltigen Verbindungen beschrieben und diskutiert, bevor die Interaktionen mit den Schwefelatomen und aromatischen Systemen näher betrachtet werden. Für alle Festkörperstrukturen ist sowohl die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (N–Br 3.52 Å, O–Br 3.36 Å, S–Br 3.75 Å, C–Br 3.63 Å)^[54] für die schwachen als auch die starken Wechselwirkungen unter den jeweiligen Abbildungen vermerkt. Am Ende des Kapitels werden abermals temperaturabhängige Messungen von zwei XB-Addukten vorgestellt, um den Einfluss der Temperatur auf beide Arten der Wechselwirkung beurteilen zu können. Die erste Verbindung, **132**, kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des XB-Akzeptors **143** und XB-Donors **103**.

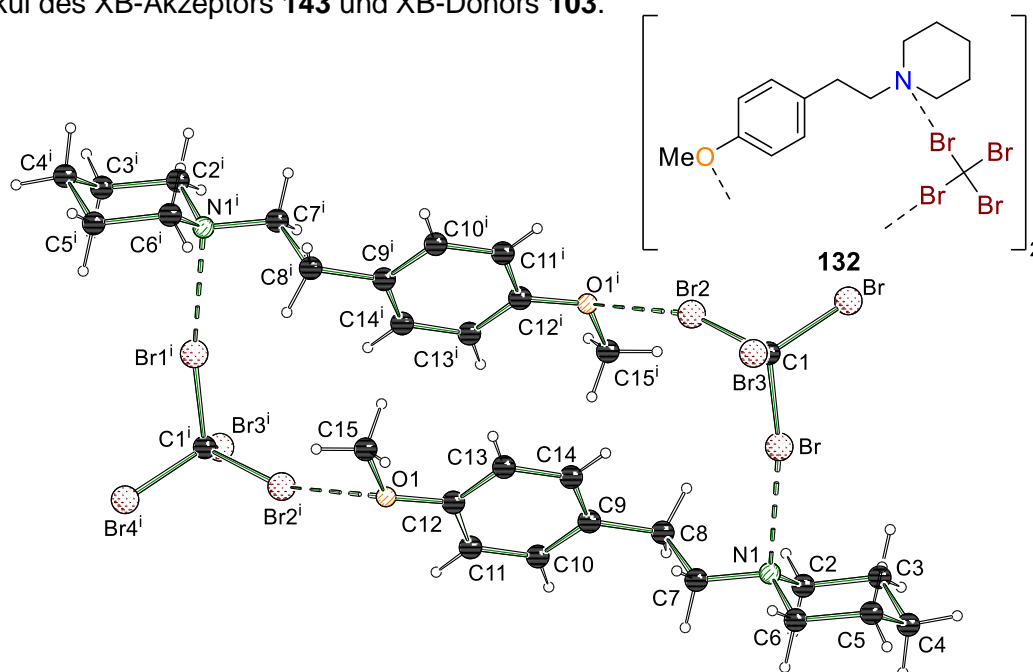


Abbildung 4.119: Molekülstruktur von [1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin-Tetrabrommethan]₂ (**132**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.6901(6), C1–Br1 1.9597(7), Br2–O1ⁱ 3.0454(7), C1–Br2 1.9402(7), C1–Br3 1.9353(7), C1–Br1–N1 169.61(3), C1–Br1–O1ⁱ 155.07(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 24% (N–Br), 9% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.39 auf Seite 365. ($P2_1/c$, 0.50 Å, $R_1=0.0237$, $wR_2=0.0471$).

Durch die Kombination von 1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin (**143**) und Tetrabrommethan (**103**) konnte sowohl eine Stickstoff-Brom- als auch eine Sauerstoff-Brom-Wechselwirkung erhalten werden. Die Festkörperstruktur **132** besteht aus insgesamt vier Molekülen, die in einem 22-gliedrigen Ringsystem angeordnet sind. Die Interaktion über das Stickstoffatom ist mit 24% Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien maßgeblich für die Struk-

turbildung verantwortlich, wohingegen die Sauerstoff-basierte Interaktion (9%) nur einen geringeren Anteil einnehmen dürfte. Dieses Phänomen konnte bereits in polymeren Architekturen beobachtet werden. Die stärkere Wechselwirkung liegt mit einem C1–Br1–N1-Bindungswinkel von 170° deutlich näher an den bevorzugten 180° als die O–Br-Interaktion (155°). Werden die Kohlenstoff-Brom-Abstände verglichen, so ist ein Unterschied von fast 2 pm zu erkennen, wobei die schwächere O–Br-Wechselwirkung in einem kürzeren Abstand resultiert. Als nächste Struktur konnte die Verbindung **135** in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ bestimmt werden. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**144**) und Tetrabrommethan (**103**).

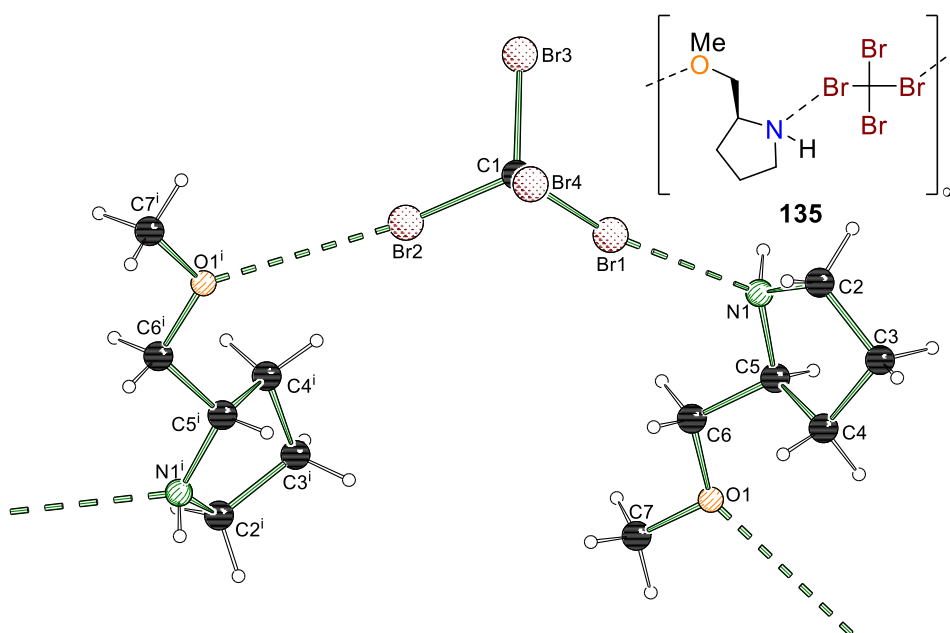


Abbildung 4.120: Molekülstruktur von [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin·Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**135** $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrie: $i = 2-x, -0.5+y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.699(6), C1–Br1 1.956(7), Br2–O1ⁱ 3.294(6), C1–Br2 1.944(7), C1–Br3 1.938(7), C1–Br1–N1 168.67(2), C1–Br1–O1ⁱ 159.0525(11). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23% (N–Br), 2% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.39 auf Seite 365. ($P2_1$, 0.70 Å, $R_1=0.0448$, $wR_2=0.1115$).

Die polymere Festkörperstruktur von **135** ist dahingehend interessant, da mit dem (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**144**) ein Derivat der Aminosäure *L*-Prolin eingesetzt wurde. Dieses XB-Addukt **135** zeigt somit deutlich, dass Halogenbrücken einen Einfluss auf biologische Systeme besitzen können, wie es bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurde. Innerhalb dieser Struktur **135** liegt ebenfalls eine stärkere N–Br-Wechselwirkung vor und das Sauerstoffatom orientiert sich nur schwach in Richtung eines Bromatoms. Die beiden angegebenen Kohlenstoff-Brom-Abstände korrelieren wieder mit den ausgebildeten Interaktionsstärken. Als nächstes wird auf die Festkörperstruktur **136** näher eingegangen. Diese konnte im monoklinen

Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Blöcken erhalten werden und die asymmetrische Einheit setzt sich aus je einem Molekül desamins **48**, des Halogenalkans **103** und des Lösungsmittels Diethylether (**145**) zusammen.

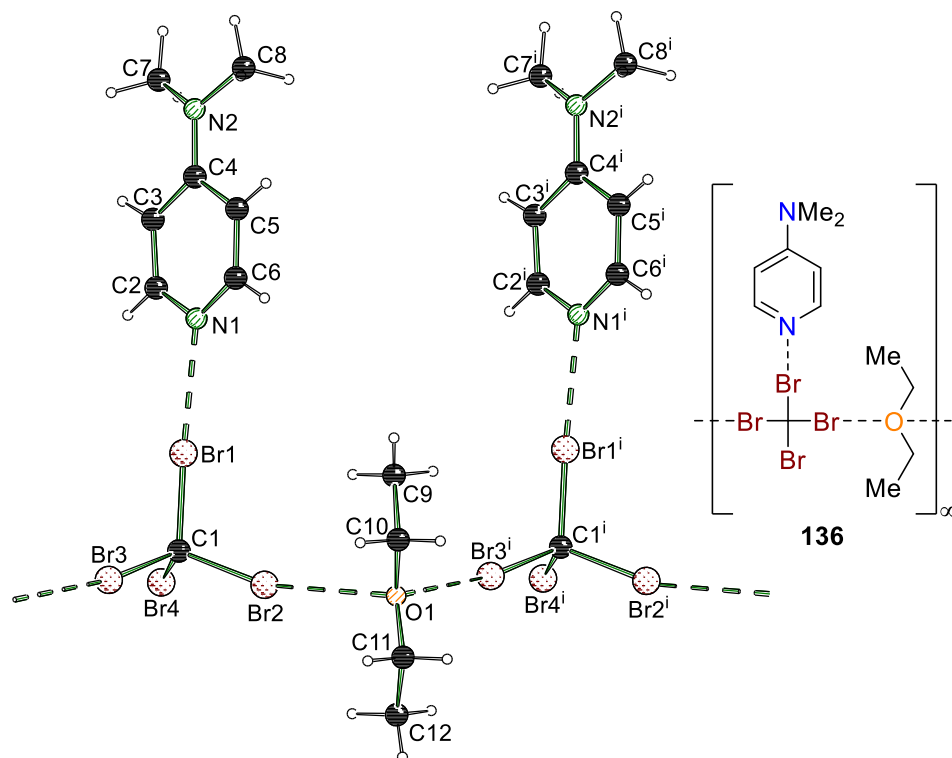


Abbildung 4.121: Molekülstruktur von $[\text{DMAP}\cdot\text{Tetrabrommethan}\cdot\text{Diethylether}]_\infty$ (**136**) im Kristall.

Symmetrie: $i = x, -1+y, z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.7025(14), C1–Br1 1.9512(14), Br2–O1 2.9643(11), C1–Br2 1.9358(13), Br3ⁱ–O1 2.9619(14), C1–Br3 1.9376(13), C1–Br4 1.9378(14), C1–Br1–N1 177.00(5), C1–Br2–O1 166.66(5), C1ⁱ–Br3ⁱ–O1 162.31(5).

Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23% (N–Br), 12% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.39 auf Seite 365. ($P2_1/c$, 0.61 Å, $R_1=0.0281$, $wR_2=0.0551$).

Dieses XB-Addukt **136** ist ebenfalls besonders, da neben dem eingesetzten Amin auch das verwendete Lösungsmittel mit auskristallisiert ist. Die Wechselwirkung des Tetrabrommethans (**103**) mit dem Sauerstoffatom des Diethylethers (**145**) bestätigt, dass auch ohne katalytische Aktivitäten eine Halogenbrücke Auswirkungen auf eine Reaktion nehmen kann. Wird eine Halogenkomponente beispielsweise in einem etherischen Lösungsmittel während einer Reaktion eingesetzt, so kann es zur Ausbildung einer Halogenbrücke kommen. Je nach Stärke dieser Interaktion in Lösung können dadurch Reaktivitäten verändert und die gesamte Reaktion beeinflusst werden. Mit einer Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 12% ist die Sauerstoff-Brom-Wechselwirkung mehr als halb so stark wie die Stickstoff-Brom-Interaktion, wodurch bereits Einflüsse auf das ausgebildete Strukturmotiv erwartet werden. In **136** dient das Sauerstoffatom mit seinen beiden freien Elektronenpaaren als verbrückendes Element zwischen den Tetrabrommethan·DMAP-Einheiten. Ein Vergleich mit der

zuvor beschriebenen Festkörperstruktur **135** zeigt, dass der Einfluss der O–Br-Wechselwirkung in **136** einen deutlich geringeren Effekt auf die C–Br-Bindung besitzt, obwohl die Interaktion stärker ist. Dies könnte damit zusammenhängen, dass in **136** insgesamt drei Wechselwirkungen durch das Halogenalkan **103** ausgebildet werden, wohingegen in **135** nur zwei Interaktionen vorliegen.

Unter Verwendung von Morpholin (**146**) war es möglich, zwei Festkörperstrukturen zu erhalten, die ein sehr ähnliches, polymeres Strukturmotiv aufweisen. Da bei beiden XB-Addukten **139** und **140** jedoch eine systematische Fehlordnung des Stickstoff- und Sauerstoffatoms vorliegt, kann weder eine Aussage über die N–Br- noch über die O–Br-Wechselwirkung getätigt werden. Die angegebenen Abweichungen von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien sind daher für beide Interaktionen gleich und nicht aussagekräftig. Der Vollständigkeit halber werden dennoch beide Halogenbrücken-Systeme nachstehend vorgestellt, jedoch wird nur eine kurze Diskussion im Anschluss vorgenommen. Die Festkörperstruktur **139** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ erhalten. Die Verbindung wurden in Form von farblosen Nadeln kristallisiert und die asymmetrische Einheit besteht aus je einem halben Molekül des Amins **146** und des Halogenalkans **103**.

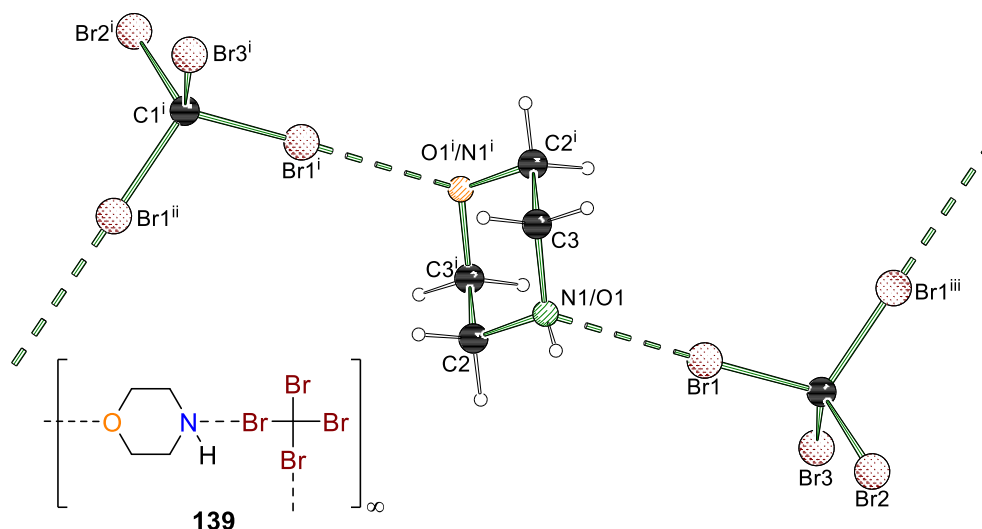


Abbildung 4.122: Molekülstruktur von [Morpholin-Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**139** $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrien: $i = -x, 1-y, -z$, $ii = -x, 0.5+y, -z$, $iii = x, 0.5-y, z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–O1/N1 2.7531(11), C1–Br1 1.9497(10), C1–Br2 1.9367(17), C1–Br1–O1/N1 175.11(6). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 22% (N–Br), 22% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.40 auf Seite 366. ($P2_1/m$, 0.58 Å, $R_1=0.0231$, $wR_2=0.0400$).

Das zweite XB-Addukt **140** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ in Form von farblosen Nadeln erhalten und die asymmetrische Einheit besteht ebenfalls aus je einem halben Molekül des Amins **146** und des Halogenalkans **102**.

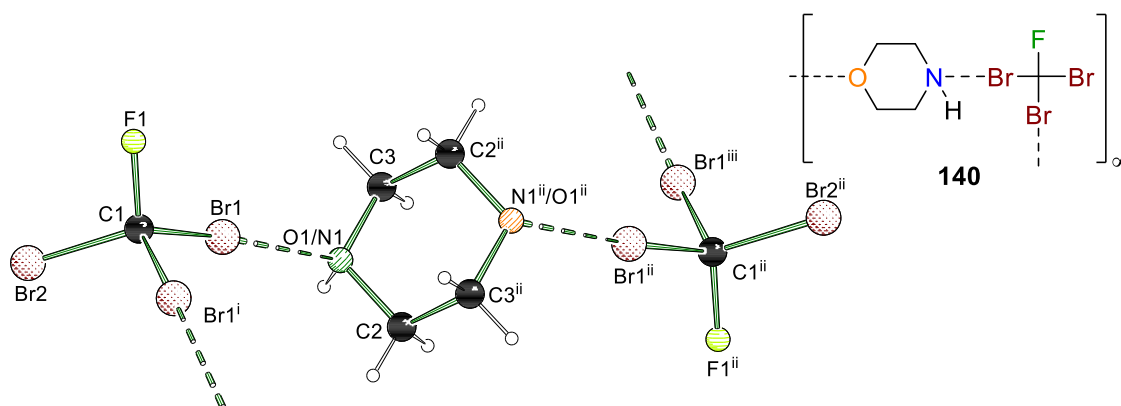


Abbildung 4.123: Molekülstruktur von [Morpholin-Tribromfluormethan] $_{\infty}$ (**140 $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrien: $i = x, 0.5 - y, z$, $ii = 1 - x, 1 - y, 2 - z$, $iii = 1 - x, 0.5 + y, 2 - z$. Ausgewählte Bindungslänge [Å] und -winkel [°]: Br1–O1/N1 2.786(3), C1–Br1 1.936(3), C1–Br2 1.926(4), C1–Br1–O1/N1 176.30(14). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 21% (N–Br), 21% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.40 auf Seite 366. ($P2_1/m$, 0.63 Å, $R_1=0.0477$, $wR_2=0.0952$).**

Anzumerken ist jedoch, dass die vorliegenden geometrischen Parameter den Anschein erwecken, dass Tetrabrommethan (**103**) eine stärkere Halogenbrücke ausbildet als Tribromfluormethan (**102**). Dies entspricht auf Grundlage der theoretischen Überlegungen nicht den Erwartungen, da Fluor deutlich elektronegativer als Brom ist und somit einen positiven Effekt auf das σ -Loch und folglich die Wechselwirkungsstärke besitzen sollte. Da jedoch ein gemittelter Abstand durch die Fehlordnung erhalten wird, können die erhaltenen Bindungslängen hierdurch eine falsche Aussage induzieren.

Als nächstes werden Halogenbrücken-Systeme betrachtet, die neben einer Stickstoff-Brom-Wechselwirkung zusätzlich eine Interaktion mit einem Schwefelatom eingehen. Dabei konnten in diesem Abschnitt zwei Festkörperstrukturen erhalten werden, die zunächst beide beschrieben und anschließend miteinander in einen Bezug gesetzt werden. Die Festkörperstruktur **138** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Plättchen erhalten und die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Molekül desamins **99** und des Halogenalkans **103**.

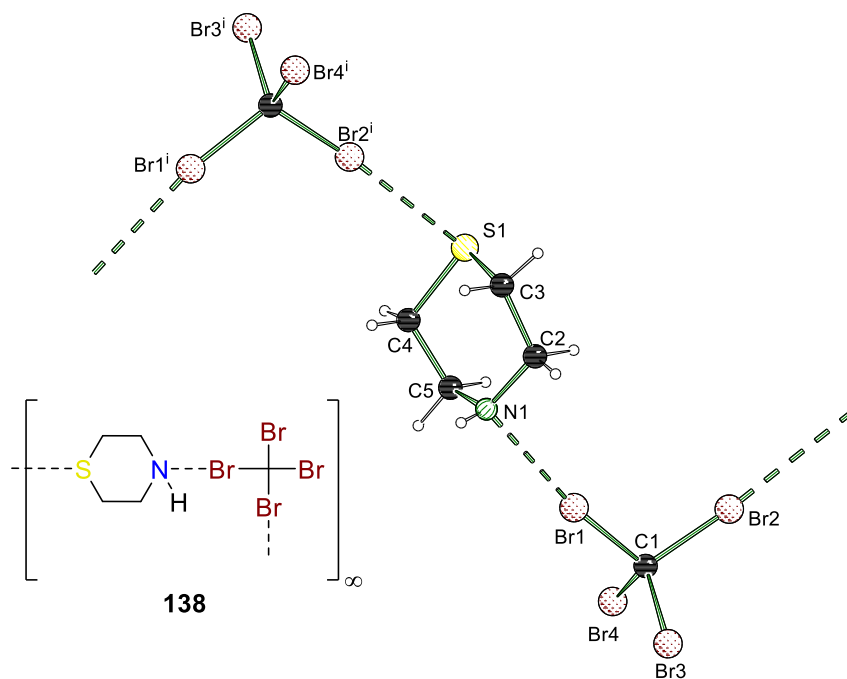


Abbildung 4.124: Molekülstruktur von [Thiomorpholin·Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**138** $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrie: $i = 2-x, -0.5+y, 1.5-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.7298(18), C1–Br1 1.953(2), Br2ⁱ–S1 3.055(7), C1–Br2 1.954(2), C1–Br3 1.942(2), C1–Br1–N1 171.21(7), C1ⁱ–Br2ⁱ–S1 175.22(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 22% (N–Br), 19% (S–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.41 auf Seite 367. ($P2_1/c$, 0.64 Å, $R_1=0.0358$, $wR_2=0.0589$).

Als zweites Schwefel-haltiges Halogenbrücken-Addukt konnte die Verbindung **141** in Form von gelblichen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert werden. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Thiomorpholin (**99**) und zwei Moleküle 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**).

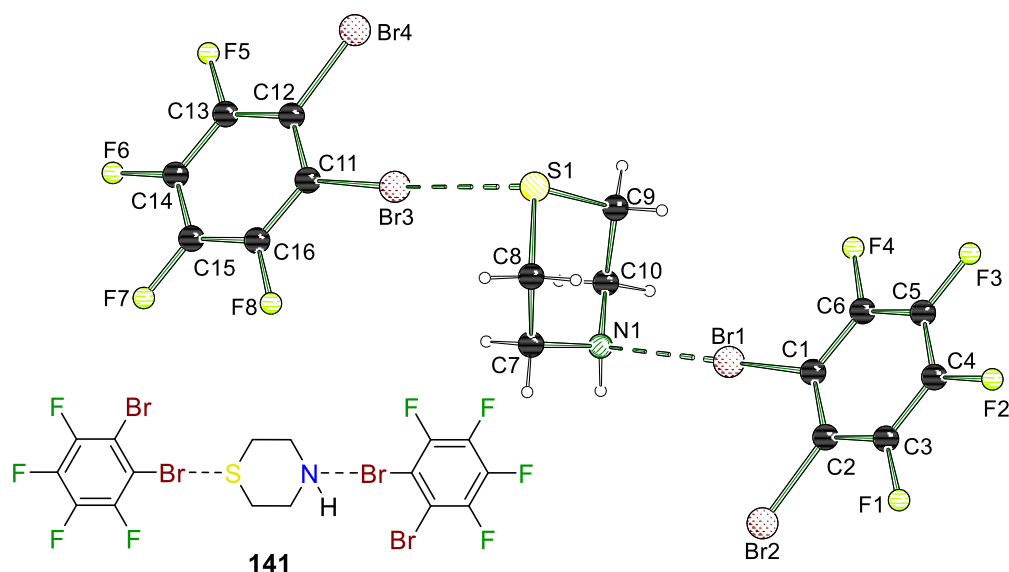


Abbildung 4.125: Molekülstruktur von [Thiomorpholin-(1,2-Dibromtetrafluorbenzol)₂] (**141**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.8462(8), C1–Br1 1.8864(9), C1–Br2 1.8763(10), Br3–S1 3.2152(3), C11–Br3 1.8814(9), C1–Br1–N1 179.0(3), C11–Br3–S1 173.93(3). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 19% (N–Br), 15% (S–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.41 auf Seite 367. (*P*2₁/*c*, 0.55 Å, *R*₁=0.0309, *wR*₂=0.0563).

In beiden vorgestellten Verbindungen wird Thiomorpholin (**99**) als XB-Akzeptor verwendet. Dabei liegt bei diesem Morpholin-Derivat **99** keine Fehlordnung der Donorzentren vor, da es kristallographisch möglich ist, dem Stickstoff- und Schwefelatom aufgrund der deutlich unterschiedlichen Elektronendichte eine feste Position zuzuordnen. Werden beide Festkörperstrukturen **138** und **141** miteinander verglichen, so ist ersichtlich, dass in dem 2:1-Aggregat sowohl eine schwächere N–Br- als auch S–Br-Wechselwirkung vorliegt. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da für polymere Struktur motive normalerweise schwächere Interaktionen erhalten werden. Wie in den Kapiteln zuvor bereits erwähnt, können Packungseffekte oder die unterschiedliche Hybridisierung der Halogenkomponente eine Rolle spielen. Letzteres stimmt mit den aufgestellten Aussagen dieser Arbeit überein, da bislang durch die Verwendung von sp³-hybridisierten XB-Donoren immer eine stärkere Wechselwirkung erhalten wurde, solange der gleiche XB-Akzeptor zum Einsatz gekommen ist. Anzumerken ist, dass die Interaktionsstärke der Schwefel-Brom-Bindung für beide Systeme mit 15% beziehungsweise 19% deutlich höher ist als bei den Sauerstoff-basierten Strukturen.

Im Nachfolgenden werden abschließend Wechselwirkungen zwischen Brom- und Stickstoffatomen sowie zusätzlich Interaktionen mit aromatischen π-Systemen eingehender untersucht. Die ersten beiden Verbindungen werden zusammen vorgestellt und anschließend die Ergebnisse diskutiert, da beide XB-Addukte aus den gleichen Molekülen bestehen. Die erste Fest-

körperstruktur **130** wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1 in Form von farblosen Plättchen erhalten und die asymmetrische Einheit setzt sich aus je zwei Molekülen des Amins **76** und des Halogenalkans **103** zusammen.

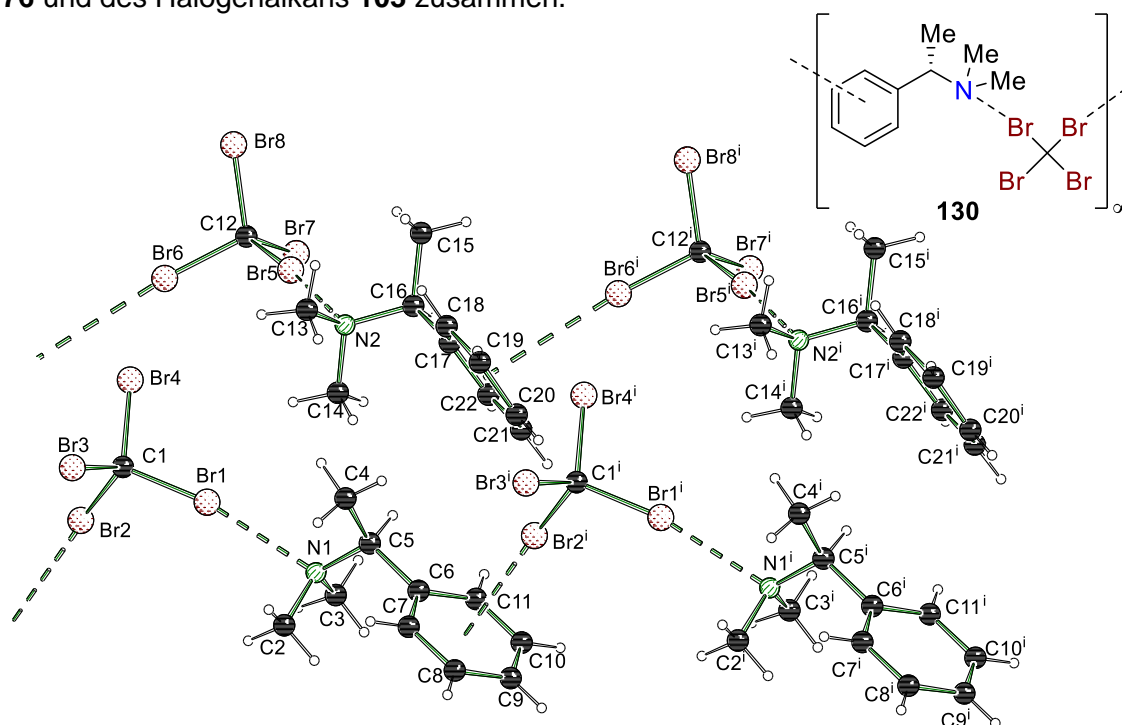


Abbildung 4.126: Molekülstruktur von [(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin-Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**130 $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrie: $i = x, y, 1+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:
 Br1–N1 2.766(2), C1–Br1 1.951(3), Br2–C8ⁱ 3.464(3), Br2–C9ⁱ 3.522(3), C1–Br2 1.932(3),
 C1–Br3 1.938(3), Br5–N2 2.679(8), C12–Br5 1.954(3), Br6–C19ⁱ 3.441(30), Br6–C20ⁱ 3.373(3),
 C12–Br6 1.930(3), C1–Br1–N1 169.64(10), C1–Br2–C8ⁱ 155.04(11), C1–Br2–C9ⁱ 154.28(10),
 C12–Br5–N2 174.07(10), C12–Br6–C19ⁱ 155.91(10), C12–Br6–C20ⁱ 151.60(11). Abweichung von der
 Summe der VdW-Radien: 24% (N–Br), 7% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in
 Tabelle 8.42 auf Seite 368. (*P*1, 0.61 Å, $R_1=0.0304$, $wR_2=0.0536$).**

Die zweite Verbindung **133** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*c. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül *N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**147**) und Tetrabrommethan (**103**).

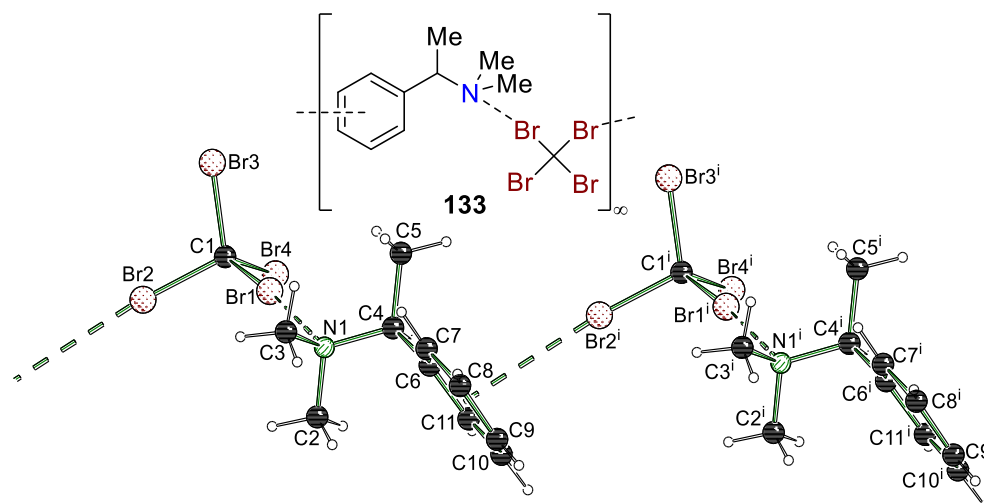


Abbildung 4.127: Molekülstruktur von $[N,N\text{-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin-Tetrabrommethan}]_{\infty}$ (**133 $_{\infty}$**) im Kristall. Symmetrie: $i = 1+x,y,z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.6962(36), C1–Br1 1.952(4), Br2–C9ⁱ 3.515(4), Br2–C10ⁱ 3.512(4), C1–Br2 1.931(4), C1–Br3 1.936(4), C1–Br1–N1 172.71(14), C1–Br2–C9ⁱ 145.40(2), C1–Br2–C10ⁱ 152.40(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23% (N–Br), 3% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.42 auf Seite 368. (Pc , 0.64 Å, $R_1=0.0350$, $wR_2=0.0753$).

In beiden Verbindungen **130** und **133** wurden der gleiche XB-Donor sowie XB-Akzeptor eingesetzt. Beide unterscheiden sich darin, dass in **130** das enantiomerenreine Amin **76** verwendet wurde. Das Strukturmotiv ist in beiden Verbindungen identisch, jedoch liegen in **130** insgesamt vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit vor. Aufgrund der hohen Fehlergrenzen kann jedoch keine Aussage über die Wechselwirkungsstärken getätigt werden. Der N–Br-Kontakt gibt abermals das Strukturmotiv vor und durch die schwachen π –Br-Interaktionen wird formal ein Koordinationspolymer erhalten. Ein Vergleich mit der Struktur **122** aus Abschnitt 4.12 zeigt, dass trotz des polymeren Charakters eine ähnliche Wechselwirkungsstärke in **130** erhalten wird. Diese Beobachtung ist etwas überraschend, da zum einen das vorliegende monomere Strukturmotiv und zum anderen das eingesetzte Bromtrichlormethan (**103**) in einer stärkeren Wechselwirkung resultieren sollten. Ein analoges Motiv konnte für die nächsten drei Festkörperstrukturen erhalten werden, in denen ein nahezu identisches Amin eingesetzt wurde. Die ersten beiden Festkörperstrukturen werden zusammen beschrieben, da beide XB-Addukte **131** und **137** aus einem Kristallisationsansatz erhalten wurden. Verbindung **131** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Nadeln erhalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen desamins **148** und einem Molekül der Halogenverbindung **103**.

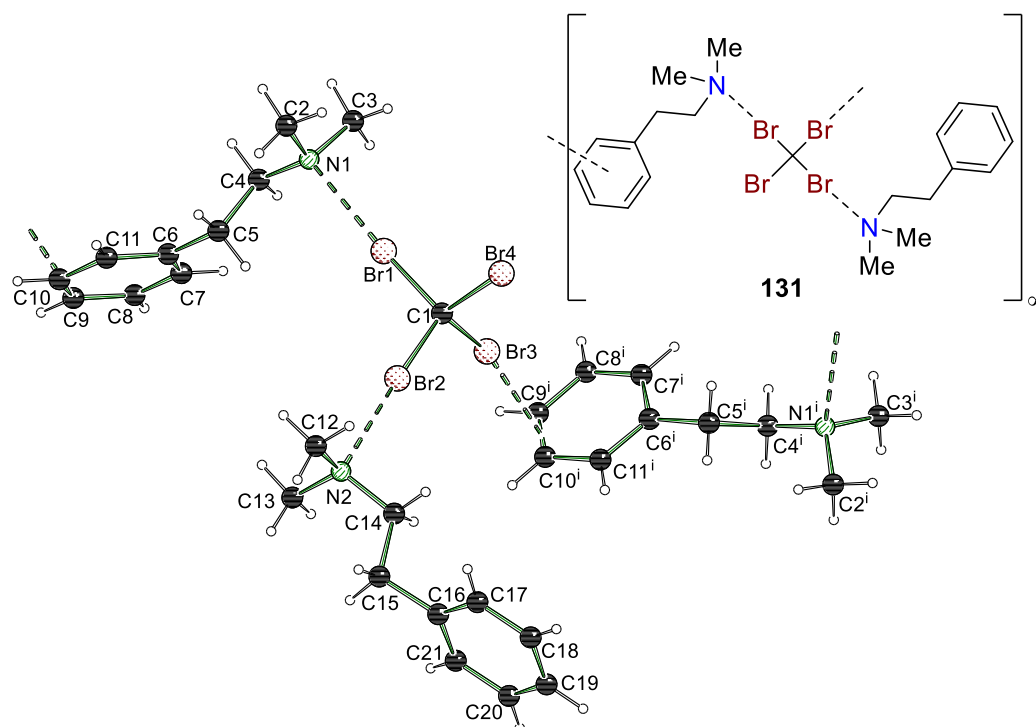


Abbildung 4.128: Molekülstruktur von $[(N,N\text{-Dimethyl-2-phenylethan-1-amin})_2\text{-Tetrabrommethan}]_\infty$ (**131** $_\infty$) im Kristall. Symmetrie: $i = -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:
 Br1–N1 2.6978(15), C1–Br1 1.950(2), Br2–N2 2.680(2), C1–Br2 1.956(2), Br3–C9ⁱ 3.552(2),
 Br3–C10ⁱ 3.336(2), C1–Br3 1.940(2), C1–Br4 1.942(2), C1–Br1–N1 176.31(6), C1–Br2–N2 177.11(6),
 C1–Br3–C9ⁱ 167.03(8), C1–Br3–C10ⁱ 162.00(8). Abweichung von der Summe der VdW-Radien:
 24% (N–Br), 8% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.42 auf Seite 368.
 ($P2_1/n$, 0.64 Å, $R_1=0.0448$, $wR_2=0.0760$).

Die zweite Festkörperstruktur **137** wurde ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ erhalten. Die Verbindung wurde in Form von farblosen Nadeln kristallisiert und die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Molekül des Amins **148** und des Halogenalkans **103**.

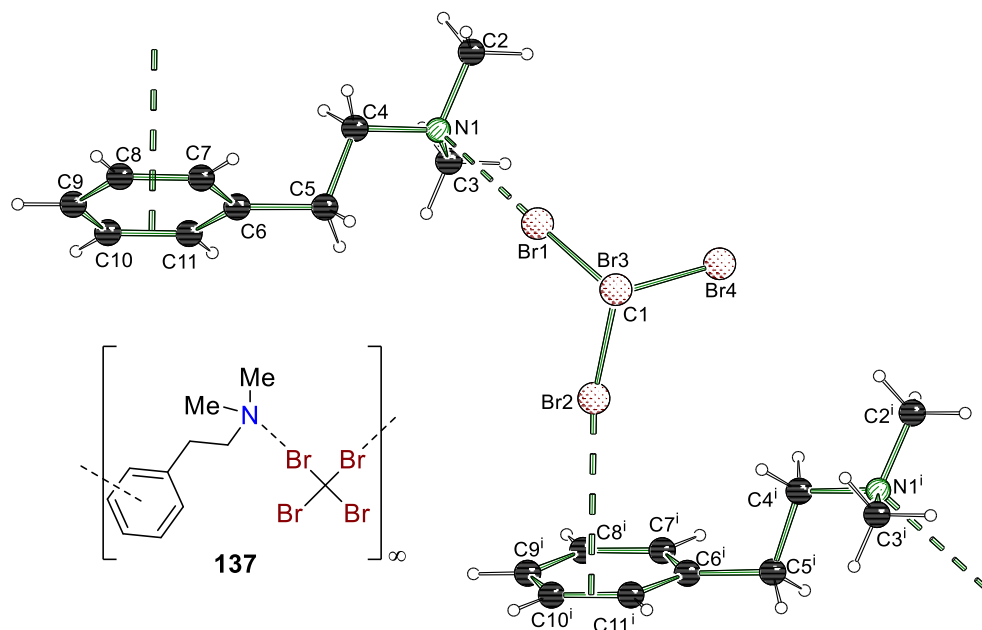


Abbildung 4.129: Molekülstruktur von $[N,N\text{-Dimethyl-2-phenylethan-1-amin-Tetrabrommethan}]_{\infty}$ (**137** $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrie: $i = -0.5+x, 1.5-y, -0.5+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.703(2), C1–Br1 1.949(2), Br2–C10ⁱ 3.5303(14), Br2–C11ⁱ 3.4669(14), C1–Br2 1.9330(10), C1–Br3 1.933(2), C1–Br1–N1 172.40(7), C1–Br2–C10ⁱ 173.24(1), C1–Br2–C11ⁱ 155.15(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23% (N–Br), 5% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.43 auf Seite 369. ($P2_1/n$, 0.71 Å, $R_1=0.0221$, $wR_2=0.0462$).

Beide Halogenbrücken-Systeme unterscheiden sich dahingehend, dass in **131** ein weiteres Amin **148** mit auskristallisiert ist und dieses eine zusätzliche Wechselwirkung zum Tetrabrommethan (**103**) ausbildet. Die Festkörperstruktur **131** ist auf dem Objektträger neu kristallisiert und weist eine Verzwilligung auf, wodurch keine genauere Diskussion durchgeführt werden kann. Zudem sind beide XB-Addukte **131** und **137** innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Anzumerken ist jedoch, dass Tetrabrommethan (**103**) in der Lage ist, mit mehr als zwei Donorzentren eine Wechselwirkung einzugehen. Das gleiche Amin **148** wurde nachfolgend ebenfalls mit Tribromfluormethan (**102**) umgesetzt. Die Verbindung **134** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ in Form von farblosen Plättchen erhalten. Die asymmetrische Einheit setzt sich erneut aus je einem Molekül desamins **148** und des Halogenalkan **102** zusammen. Das nicht an der Wechselwirkung beteiligte Bromatom weist eine Fehlordnung auf.

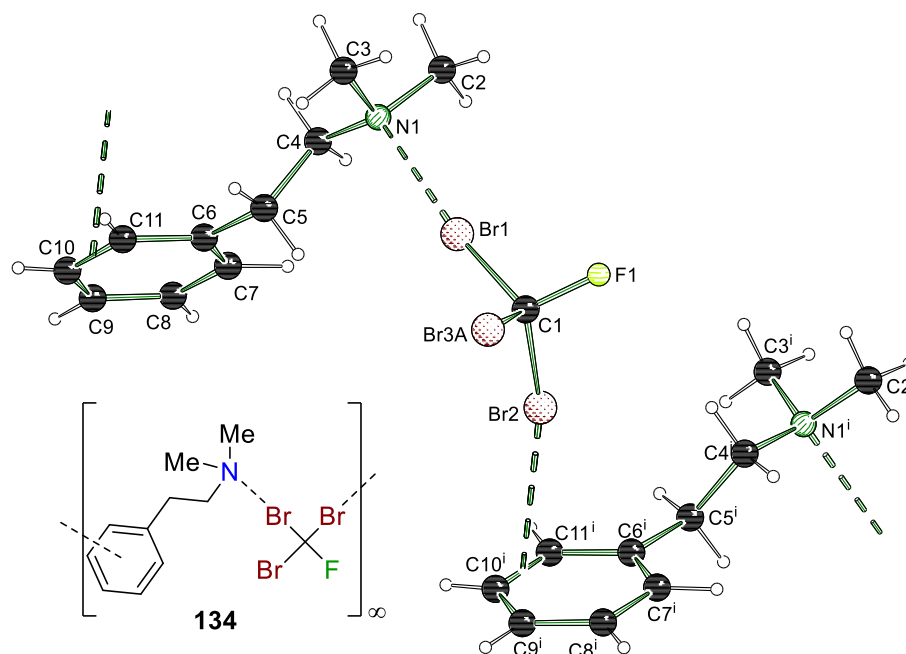
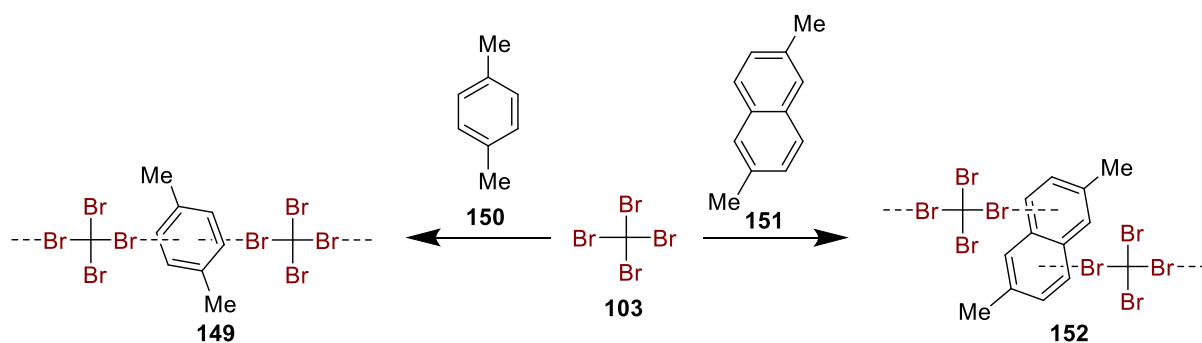


Abbildung 4.130: Molekülstruktur von $[N,N\text{-Dimethyl-2-phenylethan-1-amin-Tribromfluormethan}]_{\infty}$ (**134** $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrie: $i = x, 1-y, -0.5+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.697(3), C1–Br1 1.937(3), Br2–C10ⁱ 3.554(2), Br2–C11ⁱ 3.566(2), C1–Br2 1.919(3), C1–Br1–N1 172.97(11), C1–Br2–C10ⁱ 160.36(11), C1–Br2–C11ⁱ 163.14(11). Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 23% (N–Br), 2% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.43 auf Seite 369. ($C2/c$, 0.78 Å, $R_1=0.0357$, $wR_2=0.0822$).

Durch das vorliegende Strukturmotiv in **134** wird deutlich, dass die räumliche Packung in **131** vermutlich nur auf die Umstände der Kristallisation und die Verzwilligung zurückzuführen sind. Wird ein Blick auf die Kohlenstoff-Brom-Abstände in **134** geworfen, so fällt auf, dass mit einer Bindungslänge von 1.919(3) Å unter Berücksichtigung der Standardabweichung nahezu ein gleicher Abstand wie in dem Edukt Tetrabrommethan (**103**) erhalten wurde. Aufgrund der vorliegenden Fehlordnung eines der Bromatome sind die geometrischen Parameter daher mit einer gewissen Zurückhaltung zu beurteilen. Alle drei Strukturen **131**, **134** und **137** besitzen eine deutlich stärkere Stickstoff-Brom-Wechselwirkung und der polymere Charakter wird in allen XB-Addukten durch die schwachen Interaktionen mit dem Phenylring ausgebildet. Die Wechselwirkung von mehrfach bromierten Halogenverbindungen mit aromatischen Systemen ist bereits in der Literatur zu finden, wie beispielsweise die Arbeitsgruppen um TEMPLETON *et al.*^[149] oder KOCHI *et al.*^[150] zeigen konnten. Auch in diesen Verbindungen **149** und **152** liegt ein polymerer Charakter vor. Die erhaltenen π -Br-Wechselwirkungen liegen dabei in einem ähnlichen Bereich wie bei den in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen.



Schema 4.10: Wechselwirkungen von Tetrabrommethan (**103**) mit *p*-Xylol (**150**, links)^[149] und 2,6-Dimethylnaphthalin (**151**, rechts)^[150]. Kohlenstoff-Brom-Wechselwirkung: 3.55–3.66 Å (links) und 3.32 Å (rechts).

Als letztes Halogenbrücken-Addukt konnte die Festkörperstruktur **142** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in Form von farblosen Blöcken und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül desamins **153** und zwei Moleküle der Halogenverbindung **105**. Die Henkel des Allylamins **153** weisen eine starke Fehlordnung auf.

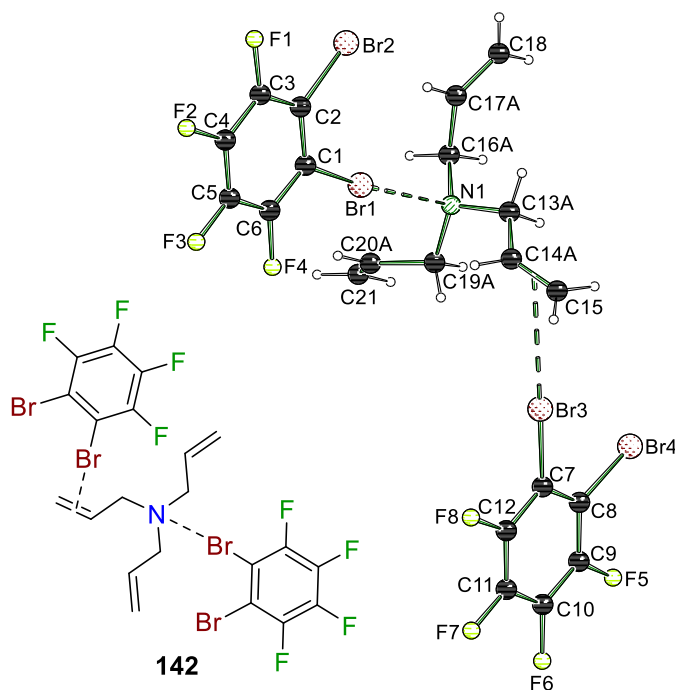


Abbildung 4.131: Molekülstruktur von [Triallylamin-1,2-Dibromtetrafluorbenzol] (**142**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–N1 2.861(2), C1–Br1 1.887(2), C1–Br2 1.874(2), Br3–C15 3.219(4), C7–Br3 1.873(2), C1–Br1–N1 174.33(7), C7–Br3–C15 165.09(2). Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 19% (N–Br), 11% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.43 auf Seite 369. ($P\bar{1}$, 0.65 Å, $R_1=0.0415$, $wR_2=0.0943$).

Die Festkörperstruktur **142** stellt eines der wenigen Beispiele dieses Abschnittes dar, in der kein Koordinationspolymer ausgebildet wurde, sondern stattdessen ein 2:1-Aggregat vorliegt. Bezogen auf die anderen XB-Addukte liegt in **142** die schwächste Halogenbrücke vor, was durch die Verwendung des sp^2 -hybridisierten XB-Donors **105** erklärt werden kann. Die Wechselwirkung mit der Doppelbindung des Allylhenkels ist mit einer Unterschreitung von 11% der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien vergleichsweise stark. Da jedoch auch in diesem XB-System **142** eine Fehlordnung vorliegt, können diese geometrischen Parameter nicht aussagekräftig diskutiert werden. Die Kohlenstoff-Brom-Bindungen deuten trotzdem darauf hin, dass abermals eine Relation der kovalenten Bindungslängen mit der Interaktionsstärke vorliegt.

Temperaturabhängige Messungen

Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben, sollen nicht nur die Auswirkungen der Halogenbrücke auf das XB-System untersucht, sondern auch der Einfluss der Temperatur während des Röntgenbeugungsexperimentes beschrieben werden. Es werden wieder zwei Beispiele betrachtet und die Ergebnisse der verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen. Anders als zuvor werden dieses Mal die Kohlenstoff-Brom-Bindungen nicht berücksichtigt, da diese abermals kaum eine Veränderung zeigten. Der Vergleich mit einer nicht an der Wechselwirkung beteiligten Bindung wird jedoch weiterhin angeführt. In Abbildung 4.132 sind die beiden ausgewählten Festkörperstrukturen vereinfacht dargestellt.

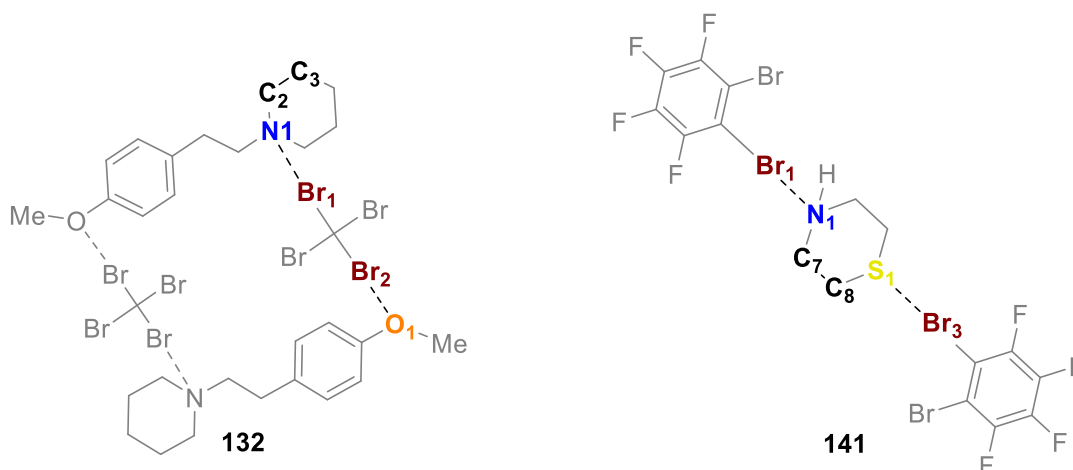


Abbildung 4.132: Die für die temperaturabhängigen Messungen ausgewählten Festkörperstrukturen **132** und **141**. Für eine bessere Übersicht erfolgt die Visualisierung in vereinfachter Form.

Die Kristalle beider Verbindungen weisen gegenüber einer Temperaturerhöhung eine gewisse Stabilität auf, wodurch drei beziehungsweise vier Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden konnten. Zudem liegt in beiden Strukturen **132** und **141** kein Koordinationspolymer vor, sodass die Ergebnisse mit den zuvor getätigten Untersuchungen besser

in einen Bezug gesetzt werden können. In Tabelle 4.42 sind die erhaltenen geometrischen Parameter sowie der R-Wert als Gütekriterium angegeben. Um eine Veränderung der ausgebildeten Halogenbrücken besser beurteilen zu können, ist die Abweichung des N–Br beziehungsweise des O–Br-Abstandes zur Messung bei 100 K in Pikometer angegeben.

Tabelle 4.42: Temperaturabhängige Messung der Festkörperstruktur **132**.

Temp. [K]	N1–Br1 [Å]	Abweichung* (N1–Br1) [pm]	O1 ⁱ –Br2 [Å]	Abweichung* (O1 ⁱ –Br2) [pm]	C2–C3 [Å]	R-Wert [%]
100	2.6907(6)	0	3.0454(7)	0	1.5230(11)	1.96
135	2.6972(10)	+0.65	3.0563(11)	+1.09	1.5192(19)	1.89
170	2.7240(34)	+3.33	3.0717(35)	+2.63	1.5091(71)	3.76

*N–Br- und O–Br-Abweichungen bezogen auf die 100 K-Struktur; Standardabweichungen vernachlässigt.

Aus den angegebenen Abständen in Tabelle 4.42 ist ersichtlich, dass beide Halogenbrücken bei erhöhten Temperaturen verlängert vorliegen. Die kovalente C–C-Bindung hingegen weist keine Bindungsveränderung auf. Angemerkt werden muss jedoch, dass bei 170 K der Kristall bereits leichte Zersetzungsanzeichen aufwies, sodass die erhaltenen Daten schlechter sind als bei den beiden vorherigen Messungen (100 K und 135 K). Ein Vergleich mit den in Kapitel 4.3 durchgeführten Untersuchungen zeigt, dass das Halogenbrücken-Addukt **132** nur bis zu einer Temperatur von 170 K stabil vorlag, wohingegen die anderen Verbindungen **61** und **62** weit über eine Temperatur von 200 K gemessen werden konnten. Dies könnte auf die sehr schwache Sauerstoff-Brom-Wechselwirkung zurückzuführen sein (Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 9%), welche anscheinend bei erhöhten Temperaturen noch schwächer oder gar nicht mehr vorliegt und somit das gebildete 2:2-Aggregat zerbricht und der Kristall schmilzt. Zudem könnten der sp³-hybridisierte Charakter der Halogenkomponente sowie die stärkere Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Brom-haltigen Verbindungen einen Einfluss auf die schnellere Zersetzung des Kristalls gehabt haben. Um diese Aussagen überprüfen zu können, wurde als zweites Beispiel Struktur **141** ausgewählt, da hier die beiden vorliegenden Wechselwirkungen eine nahezu identische Stärke aufweisen. Die erhaltenen Parameter für die Festkörperstruktur **141** sind in Tabelle 4.43 veranschaulicht.

Tabelle 4.43: Temperaturabhängige Messung der Festkörperstruktur **141**.

Temp. [K]	N1–Br1 [Å]	Abweichung* (N1–Br1) [pm]	S1–Br3 [Å]	Abweichung* (S1–Br3) [pm]	C7–C8 [Å]	R-Wert [%]
100	2.8462(8)	0	3.2152(3)	0	1.5185(14)	2.31
140	2.8630(12)	+1.68	3.2308(4)	+1.56	1.5193(20)	2.57
180	2.8781(16)	+3.19	3.2470(5)	+3.18	1.5145(26)	2.58
220	2.8990(22)	+5.28	3.2677(7)	+5.25	1.5099(37)	2.81

*N–Br- und S–Br-Abweichungen bezogen auf die 100 K-Struktur; Standardabweichungen vernachlässigt.


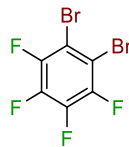
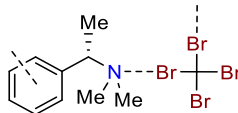
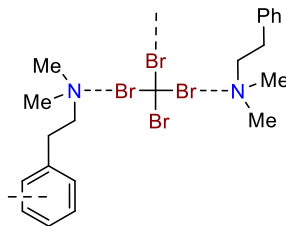
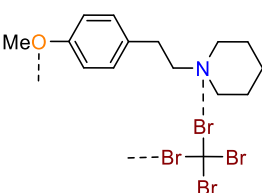
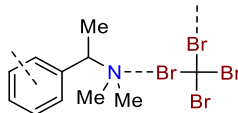
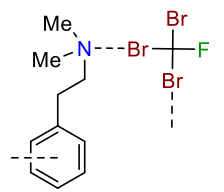
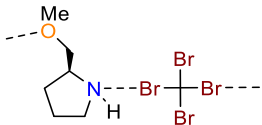
Wird zunächst auf die angegebenen R-Werte geschaut, so ist zu erkennen, dass alle vier Messungen eine ähnliche Datenqualität aufweisen. Weiterhin ist bei der Verlängerung der beiden Halogenbrücken wieder ein gleicher Trend zu erkennen und die kovalente C–C-Bindung zeigt keinen Hinweis auf einen möglichen Temperatureinfluss. Die Verbindung **141** konnte in einem Temperaturbereich von 100 K bis 220 K gemessen werden, was bereits für ein stabileres XB-System spricht. Die verstärkte Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Brom-haltigen Verbindungen ist daher nur als ein nebensächlicher Aspekt bei der Zersetzung des Halogenbrücken-Addukts **132** zu nennen. Da sowohl eine sp^2 -hybridisierte Halogenkomponente als auch zwei ähnlich starke Wechselwirkungen vorliegen, können die zuvor aufgestellten Erklärungshypothesen nicht eindeutig bekräftigt werden. Ein Vergleich mit den beiden XB-Systemen **61** und **62** aus Abschnitt 4.3 zeigt keine signifikanten Unterschiede für die Auswertung der temperaturabhängigen Messungen. Für beide Festkörperstrukturen **132** und **141** ist zudem noch anzumerken, dass bei erhöhten Temperaturen die Auslenkungsparameter der einzelnen Atome größer werden und somit Veränderungen in der Bindungssituation auftreten können. Dieser Aspekt muss bei jeglichen Überlegungen mitberücksichtigt werden, wobei die Änderungen der kovalenten Bindung nur geringfügig sind und somit zumindest die beschriebenen Tendenzen aussagekräftig bleiben.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Innerhalb dieses Kapitels wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Halogenbrücken-Systemen vorgestellt und die erhaltenen Strukturmodelle diskutiert. Um einen Überblick über die XB-Addukte, die geometrischen Daten und die bereits gewonnenen Erkenntnisse zu behalten, werden die wichtigsten Parameter noch einmal zusammengefasst. Die kristallographischen Ergebnisse sind in Tabelle 4.44 resümiert und jeweils nur die stärkste Halogenbrücke einer Wechselwirkungsart angegeben. Dabei werden die Donorzentren allgemein als D angegeben,

wie es bereits in Abbildung 2.3 am Anfang dieser Arbeit definiert wurde. Die oberste Zeile stellt stets den Stickstoff-Brom-Kontakt und die untere Zeile die Interaktion mit einem anderen Donorzentrum dar. Die prozentuale Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ist ebenfalls für beide Halogenbrücken angegeben.

Tabelle 4.44: Die wichtigsten C–Br-Abstände, D–Br-Wechselwirkungen und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen.

Nummer	Struktur	C–Br-Abstand	D–Br-Abstand	Abweichung
		[Å]	[Å]	[%]
103		1.925(2)	–	–
		1.936(2)	–	–
105		1.8670(5)	–	–
130		1.9511(27)	2.6796(80)	24
		1.9321(29)	3.3731(25)	7
131		1.9563(18)	2.6806(16)	24
		1.9406(17)	3.3368(2)	8
132		1.9597(7)	2.6901(6)	24
		1.9402(7)	3.0454(7)	9
133		1.9520(36)	2.6962(36)	23
		1.9313(37)	3.5124(36)	3
134		1.9379(31)	2.6970(25)	23
		1.9191(32)	3.5541(19)	2
135		1.9562(73)	2.6992(61)	23
		1.9441(69)	3.2941(60)	2

Nummer	Struktur	C–Br-Abstand [Å]	D–Br-Abstand [Å]	Abweichung [%]
136		1.9512(14)	2.7025(14)	23
		1.9376(13)	2.9619(14)	12
137		1.9496(20)	2.7032(18)	23
		1.9330(10)	3.4669(14)	10
138		1.9531(21)	2.7298(18)	22
		1.9545(21)	3.0558(6)	19
139		1.9497(10)	2.7351(11)	22
		1.9497(10)	2.7351(11)	22
140		1.9369(26)	2.7864(25)	21
		1.9369(26)	2.7864(25)	21
141		1.8864(9)	2.8462(8)	19
		1.8814(9)	3.2152(3)	15
142		1.8870(17)	2.8619(17)	19
		1.8735(19)	3.2195(4)	11

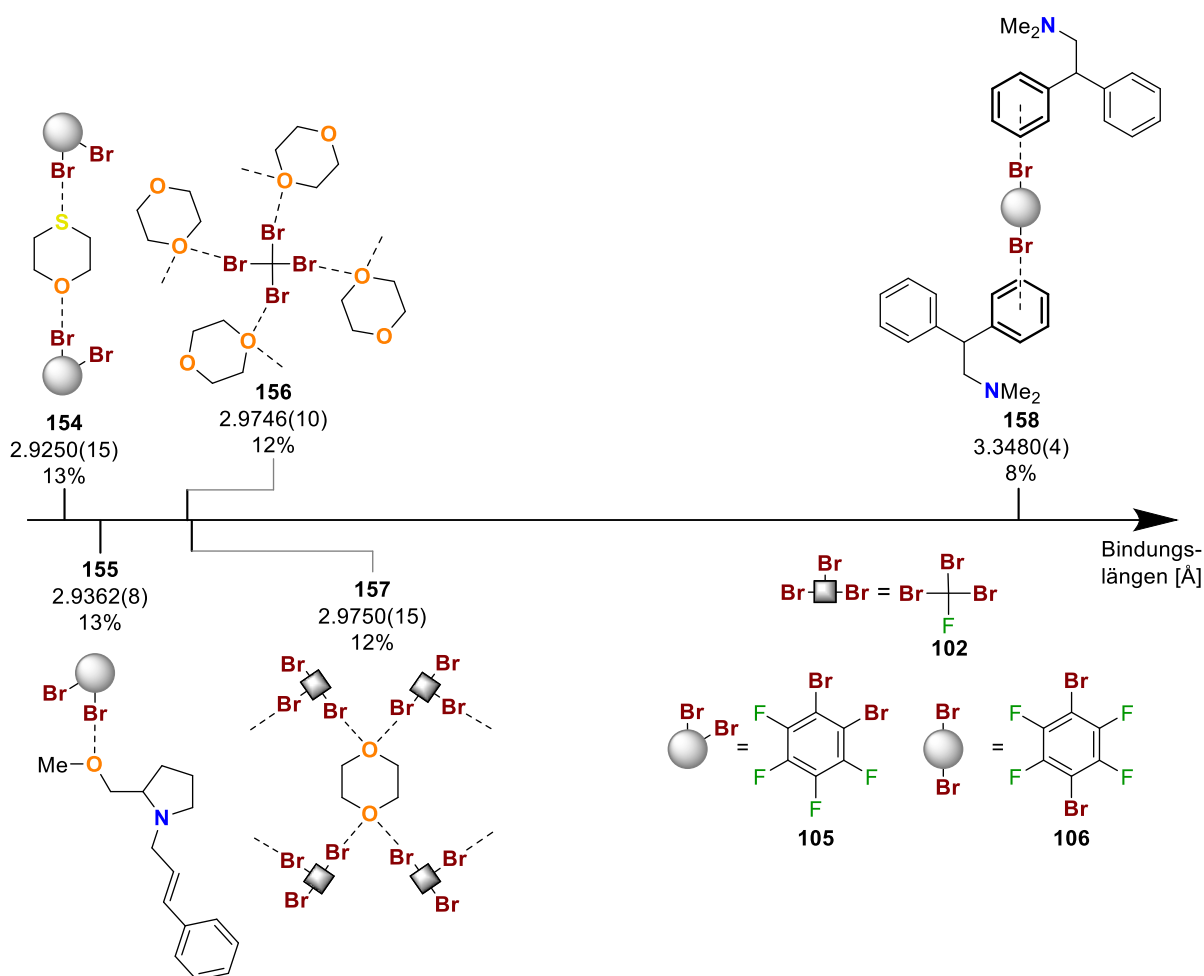
Neben den strukturellen Erkenntnissen konnten ebenfalls einige Aussagen und Informationen bezüglich der Halogenbrücken-Systeme getroffen werden. Diese werden in kurzen Stichpunkten nachstehend aufgelistet.

- Der Einsatz von Stickstoff-basierten Verbindungen mit einem weiteren Donor-haltigen Strukturelement führt meistens zu polymeren Architekturen mit einer starken (N–X) und einer schwachen (D–X) Wechselwirkung.
- Ein möglicher Einfluss von Halogenbrücken auf biologische Systeme konnte durch die Wechselwirkung mit dem Prolin-Derivat **144** gezeigt werden.

- Halogenverbindungen können mit Donor-haltige Lösungsmittel wechselwirken und beeinflusst werden, wie es in der Festkörperstruktur **136** gezeigt wurde.
- Es konnten sowohl mit Phenyl-Substituenten als auch mit einer Doppelbindung eine Halogenbrücken aufgebaut werden.
- Tetrabrommethan (**103**) kann drei Halogenbrücken gleichzeitig ausbilden.
- Die nicht Stickstoff-basierten Halogenbrücken ordnen sich bezüglich ihrer Wechselwirkungsstärke in dieser Arbeit wie folgt an: S > O > π -System.
- Die temperaturabhängigen Messungen zeigen einen gleichen Einfluss auf beide Wechselwirkungsarten.
- Der sp^3 -hybridisierte Charakter der Halogenkomponente oder eine zu schwache, nicht Stickstoff-basierte Wechselwirkung resultieren in einer geringeren Stabilität des Kristalls.

4.14 Wechselwirkungen zwischen Bromverbindungen mit Sauerstoff- oder Schwefelatomen sowie aromatischen Donorzentren

In Abschnitt 4.13 wurde viele Festkörperstrukturen durch eine starke Stickstoff-Brom-Wechselwirkung geprägt und zusätzliche eine schwächere Interaktion mit einem weiteren Donorzentrum aufgebaut. Angelehnt an diese Ergebnisse sollte anschließend versucht werden, Halogenbrücken-Systeme ohne die Beteiligung eines Stickstoffatoms an der Wechselwirkung im Festkörper zu charakterisieren. Dabei wurden sowohl sp^2 -hybridisierte als auch sp^3 -hybridisierte Bromverbindungen eingesetzt. Es gelang, insgesamt fünf Festkörperstrukturen zu untersuchen, in denen die Halogenbrücken nicht auf Stickstoff-basierten Interaktionen beruhten. Diese werden analog zu den vorherigen Kapiteln zunächst in vereinfachter Form in Schema 4.11 abgebildet. Für die Sortierung der Strukturen wurde der erhaltene D–Br-Abstand verwendet. Die Angabe in Prozent bezieht sich auf die Unterschreitung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien (O–Br 3.36 Å, S–Br 3.75 Å, C–Br 3.63 Å)^[54]. Anschließend erfolgt eine genauere Beschreibung der experimentellen Daten und eine Diskussion der Ergebnisse. Am Ende wird noch einmal eine temperaturabhängige Messung vorgestellt und abschließend die gewonnenen Erkenntnisse resümiert.



Schema 4.11: Übersicht der erhaltenen Festkörperstrukturen (vereinfacht dargestellt) aus verschiedenen Bromverbindungen und Verbindungen, die keine Wechselwirkung über ein Stickstoffatom ausbilden.

Es ist zu erkennen, dass vor allem Sauerstoff-basierte Halogenbrücken-Systeme erhalten werden konnten. Obwohl in zwei der fünf Verbindungen ein Stickstoffatom für eine Wechselwirkung zur Verfügung stehen würde, konnte keine Halogenbrücke hiermit nachgewiesen werden. Im Folgenden werden nun die Festkörperstrukturen nach der in Schema 4.11 aufgezeigten Reihenfolge von links nach rechts vorgestellt und die erhaltenen Interaktionen in einen Zusammenhang mit den vorherigen Ergebnissen gesetzt.

Die Verbindung **154** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle 1,4-Oxathian (**159**) und vier Moleküle 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**).

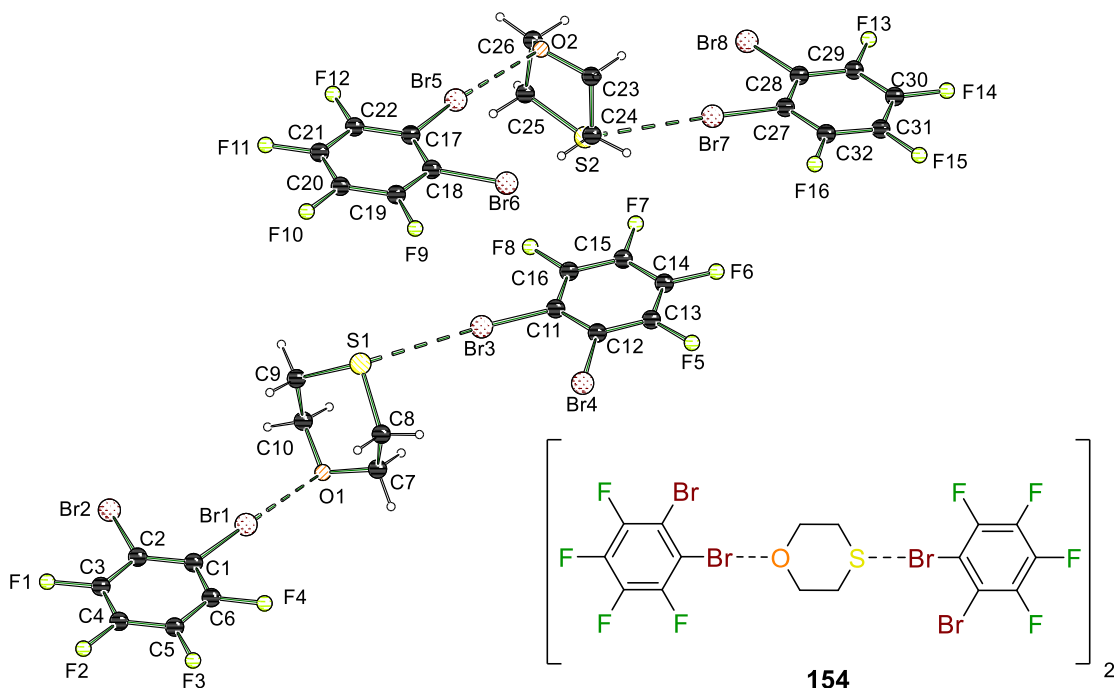


Abbildung 4.133: Molekülstruktur von [1,4-Oxathian-(1,2-Dibromtetrafluorbenzol)₂]₂ (**154**)₂ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–O1 2.9275(15), C1–Br1 1.878(2), C2–Br2 1.867(2), Br3–S1 3.2695(6), C11–Br3 1.881(2), Br5–O2 2.9250(15), C17–Br5 1.874(2), Br7–S2 3.3405(6), C27–Br7 1.879(2), C1–Br1–O1 173.00(6), C11–Br3–S1 168.92(5), C17–Br5–O5 170.25(6), C27–Br7–S2 177.29(5). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 13% (O–Br), 13% (S–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.44 auf Seite 370. ($P\bar{1}$, 0.62 Å, $R_1=0.0386$, $wR_2=0.0850$).

Die Festkörperstruktur **154** ist angelehnt an die zuvor beschriebene Struktur **141** aus Abschnitt 4.13. Das dort eingesetzte Thiomorpholin (**99**) wurde durch das 1,4-Oxathian (**159**) und damit das Stickstoff- gegen ein Sauerstoffatom substituiert. Das ausgebildete Strukturmotiv bleibt dabei gleich, außer dass sich die doppelte Anzahl von Molekülen in der asymmetrischen Einheit befindet. Beide vorliegenden Wechselwirkungen sind mit 13% Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien annähernd gleich stark, was verwunderlich ist, da im vorherigen Abschnitt die Schwefel-Brom-Interaktionen deutlich stärker vorlagen als die Sauerstoff-Brom-Wechselwirkungen. Der Vergleich mit dem XB-Addukt **141** zeigt zudem, dass die Interaktionsstärke zwischen dem Schwefel- und Bromatom um 2% verringert vorliegt. Dies kann auf die fehlende Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom oder mögliche Packungseffekte zurückzuführen sein. Ein Blick auf die Kohlenstoff-Brom-Abstände zeigt eine geringfügige Verlängerung im Vergleich zum reinen Edukt **159**, jedoch ist in diesen Veränderungen kein klarer Trend zu erkennen. Als weitere Festkörperstruktur konnte die Verbindung **155** in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$ kristallisiert werden. Die asymmetrische Einheit enthält je zwei Moleküle des Amins (**160**) und der Halogenkomponente (**105**).

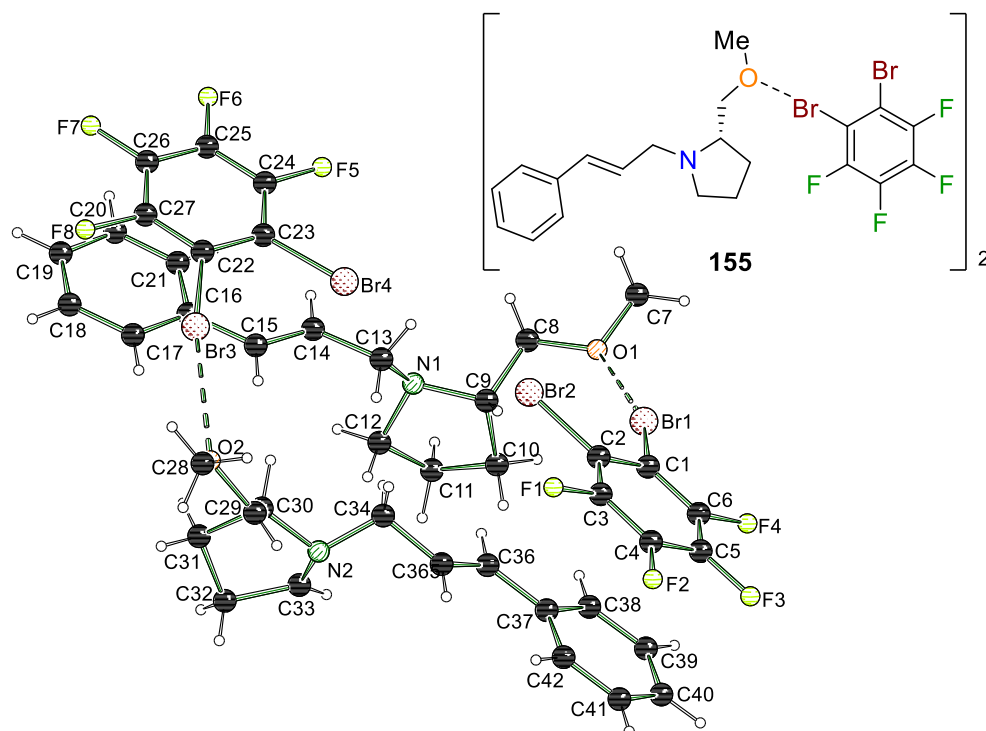


Abbildung 4.134: Molekülstruktur von [(*S*)-3-Phenyl-(*E*)-allyl-2-methoxypyrrolidin-1,2-Dibromtetrafluorbenzol]₂ (**155**₂) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–O1 2.9362(8), C1–Br1 1.872(5), C2–Br2 1.878(5), Br3–O2 2.939(4), C22–Br3 1.881(5), C1–Br1–O1 164.06(2), C22–Br3–O2 164.12(2). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 13% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.44 auf Seite 370. (*P*1, 0.78 Å, *R*₁=0.0361, *wR*₂=0.0899).

Abermals konnte das 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) erfolgreich zur Kristallisation einer Halogenbrücke eingesetzt werden. Obwohl in **155** ein Stickstoffatom für eine Wechselwirkung zur Verfügung steht, wurde lediglich eine Interaktion mit der Methoxy-Funktion erhalten. Dies könnte an den sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoffatom liegen, die eine N–Br-Halogenbrücke möglicherweise verhindern. Neben der Halogenbrücke ist ebenfalls eine π – π -Wechselwirkung zwischen dem Aromaten der Halogenverbindung und einer Phenyl-Gruppe des benachbarten Amins **160** zu erkennen. Mit einer Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 13% liegt mit Blick auf die anderen Sauerstoff-haltigen Strukturen eine vergleichsweise starke Wechselwirkung vor. Anzumerken ist, dass der ausgebildete C–Br–O-Bindungswinkel mit circa 165° deutlich weniger gerichtet ist, als die zuvor beschriebenen N–X-Wechselwirkungen. Dies wird auf die Orientierung der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms zurückzuführen sein. Die beiden nachfolgenden Festkörperstrukturen **156** und **157** werden zusammen vorgestellt und diskutiert, da bei beiden Verbindungen das 1,4-Dioxan (**161**) als XB-Akzeptor eingesetzt wurde und somit ein guter Vergleich der bei-

den Strukturen erfolgen kann. Die erste Verbindung **156** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül 1,4-Dioxan (**161**) und ein halbes Molekül Tetrabrommethan (**103**).

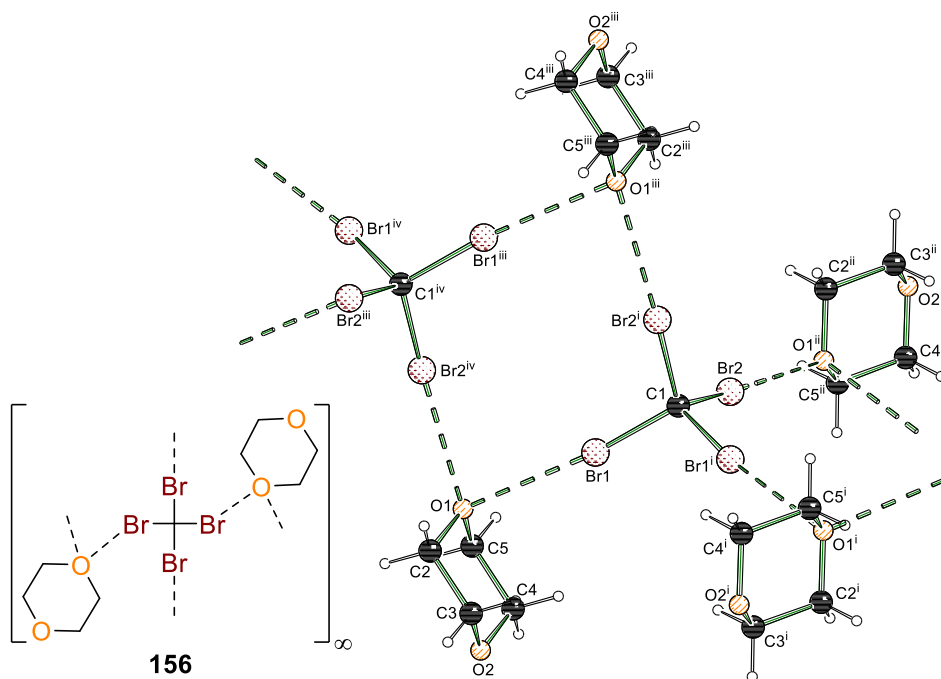


Abbildung 4.135: Molekülstruktur von $[1,4\text{-Dioxan}\cdot(\text{Tetrabrommethan})_{0.5}]_{\infty}$ (**156** $_{\infty}$) im Kristall.

Symmetrien: $i = 1-x, y, 1.5-z$, $ii = x, 2-y, 0.5+z$, $iii = 1-x, 2-y, 1-z$, $iv = x, 2-y, -0.5+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–O1 2.9746(10), C1–Br1 1.9399(9), Br2–O2ⁱⁱ 3.0254(10), C1–Br2 1.9367(9), C1–Br1–O1 173.27(4), C1–Br2–O2ⁱⁱ 172.69(4). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 12% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.45 auf Seite 371. ($C2/c$, 0.56 Å, $R_1=0.0289$, $wR_2=0.0548$).

Die zweite Festkörperstruktur **157** wurde ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül 1,4-Dioxan (**161**) und einem Molekül Tribromfluormethan (**102**).

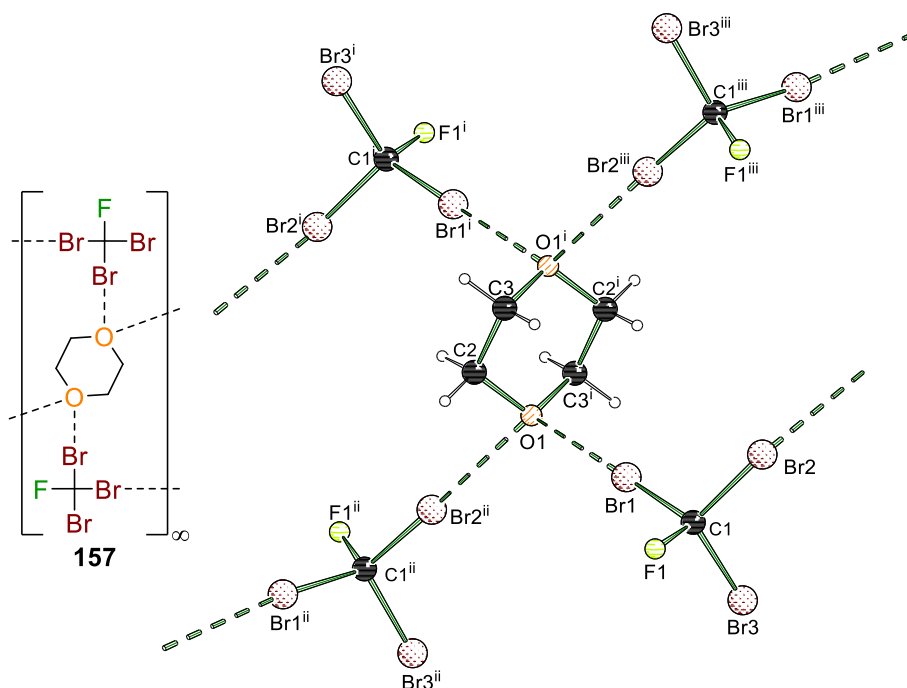


Abbildung 4.136: Molekülstruktur von $[\text{Dioxan} \cdot (\text{Tribromfluormethan})_2]_\infty$ (**157** $_\infty$) im Kristall. Symmetrien: $i = -x, 2-y, 1-z$, $ii = x, 1.5-y, -0.5+z$, $iii = -x, 0.5+y, 1.5-z$. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br–O1 2.9750(15), C1–Br1 1.930(2), Br2ⁱⁱ–O1 2.9988(14), C1–Br2 1.934(2), C1–Br3 1.932(2), C1–Br1–O1 174.06(6), C1ⁱⁱ–Br2ⁱⁱ–O1 177.83(5). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 12% (O–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.45 auf Seite 371. ($P2_1/c$, 0.62 Å, $R_1=0.0364$, $wR_2=0.087$).

In beiden Festkörperstrukturen **156** und **157** werden nahezu die gleichen Moleküle eingesetzt, jedoch werden vollkommen unterschiedliche Struktur motive erhalten. Das Tetrabrommethan (**103**) bildet in **156** mit allen vier Bromatomen eine Halogenbrücke aus. Jeweils zwei 1,4-Dioxan-Moleküle verbrücken zu den benachbarten Halogenkomponenten **103**, wobei eines der Sauerstoffatome keine Wechselwirkungen eingeht. In dem XB-Addukt **157** hingegen wechselwirken beide Sauerstoffatome mit je zwei Bromatomen, dafür bildet das Tribromfluormethan (**102**) jedoch nur über zwei der drei Bromatome eine Halogenbrücke aus. Da die Wechselwirkungsstärken sich kaum unterscheiden, kann der Einfluss des Fluoratoms in diesem Fall nicht diskutiert werden. Da aber in Struktur **156** mehrere Wechselwirkungen durch den XB-Donor **103** ausgebildet werden, würden schwächere Wechselwirkungen den Erwartungen entsprechen. Aufgrund der hohen Fehlergrenzen sind allerdings keine Aussagen in diese Richtung zu treffen. Als letztes Halogenbrücken-Addukt konnte eine Struktur erhalten werden, in der die Interaktion der Halogenkomponente mit zwei Phenyl-Gruppen des Amins **162** und nicht dem Stickstoffatom erfolgt. Die Verbindung **158** wurde in Form von farblosen Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Molekül *N,N*-Dimethyldiphenylethanamin (**162**) und einem halben Molekül 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) zusammen.

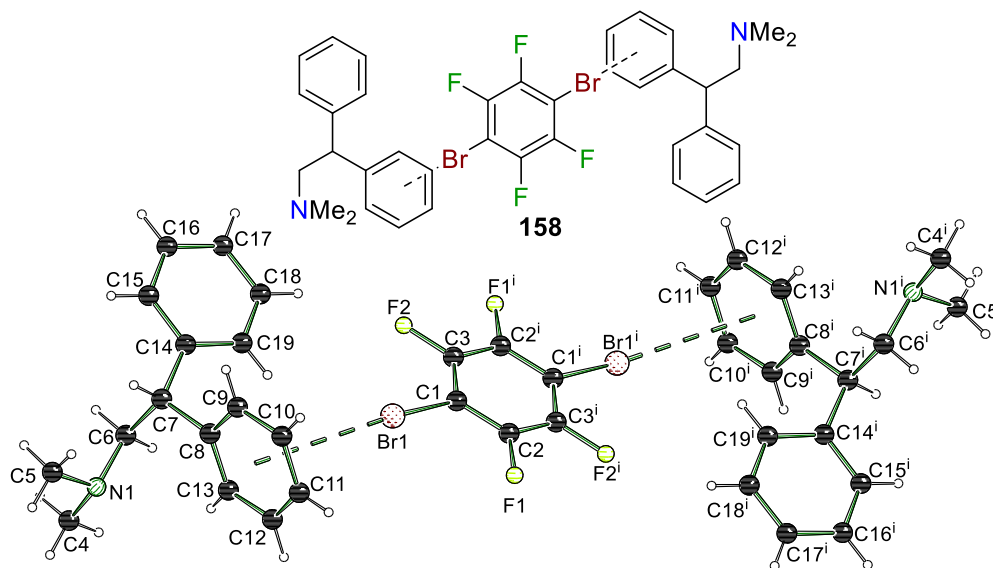


Abbildung 4.137: Molekülstruktur von [(*N,N*-Dimethyldiphenylethanamin)₂-Dibromtetrafluorbenzol] (**158**) im Kristall. Symmetrie: $i = 3-x, 1-y, 2-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–C10 3.3480(4), Br1–C11 3.4301(4), C1–Br1 1.8691(12), C1–Br1–C10 158.87(1), C1–Br1–C11 174.65(1). Abweichung von der Summe der VdW-Radien: 8% (C–Br). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.45 auf Seite 371. ($P\bar{1}$, 0.63 Å, $R_1=0.0366$, $wR_2=0.0683$).

Entgegen den Erwartungen konnte mit dem eingesetzten Amin **162** keine Stickstoff-Brom-Wechselwirkung beobachtet werden. Es konnte zwar ein 2:1-Aggregat erhalten werden, welches jedoch durch zwei π -Br-Interaktionen aufgebaut wurde. Die beiden Wechselwirkungen liegen mit einer Unterschreitung von 8% bezogen auf die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien in einem vergleichsweise starken Bereich, sofern nur die aromatischen Wechselwirkungen der XB-Addukte aus Abschnitt 4.13 berücksichtigt werden. Trotzdem ist diese Festkörperstruktur dahingehend besonders, da die Stickstoff-Brom-Bindung energetisch aufgrund ihrer vermutlich deutlich stärkeren Wechselwirkung begünstigt sein sollte. Die Ausbildung von schwächeren Interaktionen wird meistens durch eine Summation von mehreren Kontakten kompensiert, wie es bei den in Schema 4.10 gezeigten literaturbekannten Strukturen **149** und **152** ebenfalls der Fall ist. Doch in **158** sind lediglich zwei Wechselwirkungen für den Aufbau der Festkörperstruktur verantwortlich.

Temperaturabhängige Messungen

Um eine der in Abschnitt 4.13 aufgestellten Hypothesen, dass entweder eine zu schwache Wechselwirkung oder der sp^3 -hybridisierte Charakter der Halogenkomponente zu einer schnelleren Zersetzung des Kristalls führen, bestätigen zu können, wurde Verbindung **156** bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Aus bereits genannten Gründen wird der Kohlenstoff-Brom-Abstand nicht mitberücksichtigt, jedoch wird eine kovalente Bindung für die Beur-

teilung der Wechselwirkungsabstände mit aufgeführt. Die Festkörperstruktur **156** ist in Abbildung 4.138 vereinfacht angegeben und die wichtigsten Bindungen und Wechselwirkungen hervorgehoben.

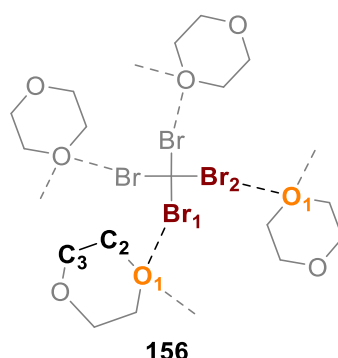


Abbildung 4.138: Die für die temperaturabhängigen Messungen ausgewählte Festkörperstruktur **156**. Für eine bessere Übersicht erfolgt die Visualisierung in vereinfachter Form.

Die Kristalle weisen bis zu einer Temperatur von 190 K eine Stabilität auf, was bereits auf ein stabileres System – verglichen mit dem XB-Addukt **132** – schließen lässt. Zu berücksichtigen ist, dass dieses Mal ein Koordinationspolymer bei der temperaturabhängigen Untersuchung verwendet wurde. Dies kann gegebenenfalls einen Einfluss auf die Stabilität besitzen, da viele schwache Wechselwirkungen aufsummiert werden. Die erhaltenen geometrischen Parameter sowie der R-Wert als Gütekriterium sind in Tabelle 4.45 angegeben. Damit die Veränderungen der Sauerstoff-Brom-Wechselwirkungen bezogen auf die Messung bei 100 K auf einen Blick beurteilt werden können, ist die Abweichung in Pikometer angegeben. Für die durchgeführten Messungen ist zu beachten, dass die Auslenkungsparameter der einzelnen Atome wieder bei höheren Temperaturen zunehmen und somit eine Auswirkung auf die Atomabstände nehmen.

Tabelle 4.45: Temperaturabhängige Messung der Festkörperstruktur **156**.

Temp. [K]	O1–Br1 [Å]	Abweichung* (O1–Br1) [pm]	O1–Br2 [Å]	Abweichung* (O1–Br2) [pm]	C2–C3 [Å]	R-Wert [%]
100	2.9746 (10)	0	3.0254 (9)	0	1.5082 (21)	2.25
130	2.9935 (16)	+1.89	3.0298 (14)	+0.44	1.5141 (32)	3.70
160	3.0117 (22)	+3.71	3.0294 (19)	+0.40	1.5091 (44)	4.23
190	3.0286 (26)	+5.40	3.0245 (22)	–0.09	1.4863 (52)	4.63


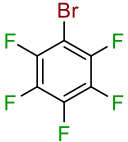
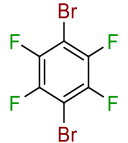
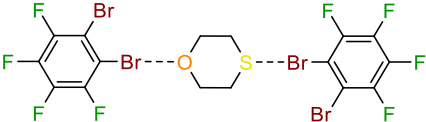
*O–Br-Abweichungen bezogen auf die 100 K-Struktur; Standardabweichungen vernachlässigt.

Anhand der angegebenen R-Werte ist zu erkennen, dass die Messungen mit steigender Temperatur an Datenqualität verlieren. Dies spiegelt sich ebenfalls in den hohen Fehlergrenzen wider. Trotzdem ist auffällig, dass entgegen den Erwartungen nur die stärkere Wechselwirkung auf die Temperaturerhöhung reagiert. In den bisherigen Untersuchungen konnte für die schwächere Interaktion entweder ein größerer oder zumindest gleich starker Einfluss beobachtet werden. Im Vergleich mit der Festkörperstruktur **132**, wo die schwächste Interaktion eine Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 9% aufwies, liegen in **156** zwei Wechselwirkungen mit 12% Abweichung vor. Da der Kristall von **156** erst bei einer um 20 K höheren Temperatur geschmolzen ist, ist dies ein Indiz dafür, dass die schwächste Wechselwirkung ausschlaggebend für die Stabilität der Kristalle ist. Eine gewisse Auswirkung der Hybridisierung und die erhöhte Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Brom-haltigen Verbindungen sind jedoch weiterhin zu berücksichtigen.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Damit die experimentellen Ergebnisse auf einen Blick betrachtet und Vergleiche besser durchgeführt werden können, sind die wichtigsten Parameter und Aussagen in Tabelle 4.46 zusammengefasst. Bei der tabellarischen Aufführung der geometrischen Daten werden nur die stärksten Wechselwirkungen berücksichtigt. Da unterschiedliche XB-Akzeptoren eingesetzt wurden, werden die Donorzentren allgemein als D angegeben.

Tabelle 4.46: Die wichtigsten C–Br-Abstände, D–Br-Wechselwirkungen und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen.

Nummer	Struktur	C–Br- Abstand [Å]	D–Br- Abstand [Å]	Abweichung [%]
103		1.925(2) 1.936(2)	–	–
104		1.8654(11) 1.8656(11)	–	–
106		1.8670(5)	–	–
154		1.874(2) 1.881(2)	2.9250(15) 3.2695(6)	13 13

Nummer	Struktur	C–Br- Abstand [Å]	D–Br- Abstand [Å]	Abweichung [%]
155		1.872(5)	2.936(8)	13
156		1.9399(9)	2.9746(10)	12
157		1.930(2)	2.9750(15)	12
158		1.8691(12)	3.3480(4)	8

Die neugewonnenen Erkenntnisse werden in kurzer Form noch einmal resümiert. Dabei werden Prinzipien, die den zuvor bereits aufgestellten Aussagen entsprechen, nicht noch einmal angegeben.

- Der Aufbau von Halogenbrücken-Systemen ist auch ohne die Verwendung von Stickstoffatomen möglich.
- Die zuvor als schwach bezeichneten Wechselwirkung bilden nun kürzere Kontakte zu den Bromatomen auf und resultieren somit in stabilen Festkörperstrukturen.
- Stickstoff-haltige Systeme müssen keinen N–X-Kontakt ausbilden, solange andere Donorzentren für eine Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Stickstoffzentren räumlich weniger zugänglich sind.
- Tetrabrommethan (**103**) kann gleichzeitig mit allen vier Bromatomen eine Halogenbrücke ausbilden.
- Der Einfluss der Temperatur kann sich bei mehreren Wechselwirkungen auch nur auf die stärkste Halogenbrücke auswirken.
- Vermutlich resultiert eine zu schwache Wechselwirkung in einer geringeren Stabilität des Kristalls und einem schnelleren Zerfall bei erhöhten Temperaturen.

4.15 Quantenchemische Berechnungen und Visualisierung von Hirshfeld-Oberflächen zu ausgewählten XB-Systemen

Wie zuvor bei den Iod-haltigen Halogenbrücken-Systemen (Abschnitt 4.6) beschrieben, wurden aufbauend auf den experimentellen Daten aus dem Festkörper quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls verschiedene Kombinationen aus Funktional (B3LYP, M062X) und Basissatz (POPLE-Basen^[151], korrelationskonsistente Basen^[122], Karlsruhe^[123]-Basissätze^[124]) sowie die störungstheoretische Methode MP2^[125] verwendet. Erste Untersuchungen zur theoretischen Betrachtung von sp^3 -hybridisierten Stickstoff-Brom-Wechselwirkungen konnten bereits in der eigenen Masterarbeit erfolgen.^[69] Dabei konnte festgestellt werden, dass die Beschreibung von Halogenbrücken durch theoretische Methoden eine Herausforderung darstellt und hohe Basisfunktionen bei den POPLE-Basissätzen erforderlich sind. Um diese Aussagen nochmals zu überprüfen, wurden die vier folgenden XB-Systeme mit verschiedenen Methoden untersucht.

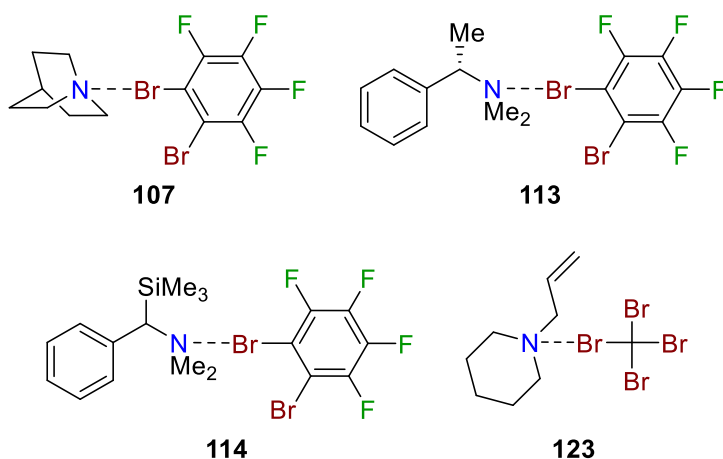


Abbildung 4.139: Ausgewählte Halogenbrücken-Systeme für die Durchführung von quantenchemischen Berechnungen.

Dabei werden im Folgenden die erhaltenen geometrischen Parameter in einen Bezug zu den experimentellen Werten gesetzt. Die Abweichung von dem experimentellen Stickstoff-Brom-Abstand ist für eine bessere Übersicht zusätzlich in Pikometer aufgeführt. Zudem ist eine durchschnittliche Abweichung angegeben, um die Methode mit dem kleinsten Fehler für alle vier XB-Strukturen **107**, **113**, **114** und **123** zu evaluieren. Wie bei den Iod-haltigen Strukturen angesprochen, müssen bei den quantenchemischen Rechnungen wieder die unterschiedlichen Einflüsse im Festkörper und in der Gasphase sowie die verschiedenen Temperaturen berücksichtigt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.47 aufgeführt.

Tabelle 4.47: Berechnete N–I-Bindungslängen sowie die durchschnittliche Abweichung der XB-Addukte **107**, **113**, **114** und **123** von den experimentellen Daten. Die Berechnungen (293.15 K, 1 bar) wurden mit *Gaussian16* durchgeführt.

exp. Daten [Å]	2.6962		2.7071		2.9256		2.9435		
Methode	107 N...Br [Å]	Abwei- chung [pm]	123 N...Br [Å]	Abwei- chung [pm]	113 N...Br [Å]	Abwei- chung [pm]	114 N...Br [Å]	Abwei- chung [pm]	Ø-Abwei- chung [pm]
B3LYP/ 6-31+G(d)gd3	2.6431	-5.31	2.5787	-12.84	2.7329	-19.27	2.7517	-19.18	14.15
B3LYP/ 6-311+G(d)gd3	2.7227	2.65	2.7018	-0.53	2.8415	-8.41	2.8833	-6.02	4.40
B3LYP/ 6-311+G(df)gd3	2.7482	5.20	2.7314	+2.43	2.8750	-5.06	2.9199	-2.36	3.76
B3LYP/ 6-311+G(2df)gd3	2.7599	6.37	2.7412	+3.41	2.8840	-4.16	2.9332	-1.03	3.74
B3LYP/ 6-311+G(3d2f)gd3	2.7619	6.57	2.7437	+3.66	2.8919	-3.37	2.9402	-0.33	3.48
B3LYP/ cc-pVDZgd3	2.7608	6.46	2.7215	+1.44	2.8587	-6.69	2.9054	-3.81	4.60
B3LYP/ cc-pVTZgd3	2.7787	8.25	2.7545	+4.74	2.9026	-2.30	2.9556	+1.21	4.13
B3LYP/ aug-cc-pVDZgd3	2.7345	3.83	2.7181	+1.10	2.8593	-6.63	2.9063	-3.72	3.82
B3LYP/ aug-cc-pVTZgd3	2.7670	7.08	2.7515	+4.44	2.8964	-2.92	2.9474	+0.39	3.71
B3LYP/ def2-TZVPgd3	2.7768	8.06	2.7544	+4.73	2.9058	-1.98	2.9569	+1.34	4.03
B3LYP/ def2-QZVPgd3	2.7709	7.47	2.7545	+4.74	2.9005	-2.51	2.9518	+0.83	3.89
M062X/ 6-31+G(d)	2.7153	1.91	2.6362	-7.09	2.8217	-10.39	2.8373	-10.62	7.50
M062X/ 6-311+G(d)	2.7874	9.12	2.7742*	+6.71	2.8910	-3.46	2.9178	-2.57	5.47
M062X/ 6-311+G(df)	2.8166	12.04	2.8079*	+10.08	2.9131	-1.25	2.9399	-0.36	5.93
M062X/ 6-311+G(2df)	2.8392	14.3	2.8267*	+11.96	2.9288	+0.32	2.9532	+0.97	6.89
M062X/ 6-311+G(3d2f)	2.8450	14.88	2.8365*	+12.94	2.9337	+0.81	2.9606	+1.71	7.59
MP2/ 6-31+G(d)	2.6153	-8.09	2.6660	-4.11	2.7335	-19.21	2.7429	-20.06	12.87
MP2/ 6-311+G(d)	2.7355	3.93	2.5093	-19.78	–	–	2.8770	-6.65	10.12

*Imaginäre Frequenz vorhanden, welche durch Erhöhung des Grids kleiner geworden ist.

Im Gegensatz zu den Iod-basierten Strukturen wurden in diesem Abschnitt die Berechnungen mit dem Funktional B3LYP ausschließlich mit der Dispersionskorrektur von GRIMME (Kennzeichnung durch die Abkürzung gd3) durchgeführt, da diese einen entscheidenden Einfluss auf die theoretischen Ergebnisse liefern. Aus den durchgeführten Berechnungen ist zu erkennen, dass starke Wechselwirkungen (**107** und **123**) unterschätzt werden, das heißt, dass ein zu großer Atomabstand erhalten wird. Für die beiden schwächeren Wechselwirkungen (**113** und **114**) hingegen werden fast ausschließlich zu kurze Stickstoff-Brom-Kontakte erhalten. Auffällig ist zudem, dass bei der Kombination aus B3LYP und den POPLE-Basissätzen mit steigender Komplexität der Basissätze die berechneten Strukturen genauer zu den experimentellen Daten passen. Die niedrigen Basissätze [6-31+G(d) und 6-311+G(d)] weisen noch eine sehr große Varianz im Vergleich zu den weiteren Basissätzen auf. Sobald jedoch f-Funktionen bei der Berechnung berücksichtigt werden, ist der Unterschied zwischen 6-311+G(df) und 6-311+G(3d2f) nur noch geringfügig. Dies stimmt mit der Aussage der eigenen Masterarbeit überein, wobei hier ebenfalls ein starker Einfluss der f-Funktionen beschrieben wurde.^[69] Durch die Verwendung von höheren Basisfunktionen besitzt das gesamte System mehr Flexibilität, sodass Polarisierungen von Bindungen oder Atomen besser berücksichtigt werden können. Aufgrund der beiden Erklärungsansätze von Halogenbrücken ist die Notwendigkeit von hohen Basisfunktionen somit eindeutig aufgezeigt. Auffällig ist, dass das Funktional M062X mit steigender Komplexität der Basissätze für die beiden starken Wechselwirkungen in **107** und **123** eine immer höhere Abweichung aufzeigt. Da im Festkörper meistens weitere, schwächere Interaktionen vorliegen, können diese für die fehlerhafte Beschreibung der Halogenbrücken-Addukte in der Gasphase verantwortlich sein. Diese Interaktionen werden normalerweise nicht berücksichtigt, sodass andere Methoden gefunden werden müssen, um die experimentellen Daten anderweitig zu beschreiben. Insgesamt konnte somit keine Methode evaluiert werden, welche die untersuchten Halogenbrücken-Systeme mit einer hohen Genauigkeit bezogen auf die experimentellen Parameter beschreibt. Da folglich die Geometrie nicht richtig beschrieben wurde und zudem keine weiteren thermodynamischen Ergebnisse aus anderen Untersuchungen vorliegen, werden die erhaltenen energetischen Werte nicht aufgeführt. Stattdessen wird in diesem Abschnitt eine weitere Betrachtungsmöglichkeit von Halogenbrücken-Systemen aufgezeigt, welche in der Lage ist, die zuvor beschriebenen, zusätzlichen Kontakte im Festkörper zu identifizieren.

Dabei werden sogenannte Hirshfeld-Oberflächen verwendet, um unter anderem die räumliche Nähe zweier Atome, welche unterhalb oder nahe an der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen, zu verdeutlichen.^[152] Diese Anwendung bietet sich für gut charakterisierte Festkörperstrukturen an, wie sie zum Großteil hier in dieser Arbeit zu finden sind, um Kontakte zwischen

den einzelnen Bausteinen der Festkörperstruktur zu veranschaulichen. Dabei wird bei der Erstellung der Oberfläche für die Atome nicht nur der Wert der jeweiligen VAN-DER-WAALS-Radien verwendet, sondern für jedes einzelne Atom im Molekül eine gewichtete Funktion $w_a(r)$ bestimmt, bei der die gemittelte Elektronendichte ρ_{Atom} in Bezug zur Gesamtelektronendichte im Molekül $\rho_{\text{Molekül}}$ berücksichtigt wird (Gleichung 9). Die Werte für die Elektronendichte ρ werden mit Hilfe des Programms *CrystalExplorer* aus den experimentellen Datensätzen entnommen und für jede Struktur automatisch eine eigene Berechnung im Hintergrund der Software mit dem Programmpaket *Tonto* durchgeführt.

$$w_a(r) = \frac{\rho_{\text{Atom}}(r)}{\rho_{\text{Molekül}}(r)} \quad (9)$$

Die Gesamtelektronendichte im Molekül $\rho_{\text{Molekül}}$ ist dabei als Summe der gemittelten Elektronendichten ρ_{Atom} aller im Molekül befindlichen Atome definiert. Um den Einfluss der benachbarten Einheiten im Kristall zu berücksichtigen, wird anschließend eine neue Gewichtungsfunktion $w_a'(r)$ ermittelt. Dazu wird die Summe der Elektronendichten der einzelnen Atome in einem Molekül $\rho_{\text{Molekül}}$ in Relation zu der Summe der Elektronendichte benachbarter Moleküle im Kristall ρ_{Kristall} gesetzt. Dies ist in Gleichung 10 veranschaulicht.

$$w_a'(r) = \frac{\rho_{\text{Molekül}}(r)}{\rho_{\text{Kristall}}(r)} \quad (10)$$

Dabei liegt $w_a'(r)$ immer zwischen Null und Eins, wobei Eins eine Elektronendichte beschreibt, die nah am Kern eines Atoms ist und hier ein Maximum besitzt. Bei einem Wert von Null ist die Distanz zu weit vom Kern entfernt. Zwischen diesen beiden Punkten verläuft die Elektronendichte exponentiell. Für die Veranschaulichung von Hirshfeld-Oberflächen wird ein Wert von $w_a'(r) = 0.5$ verwendet. Dieser Fall ist besonders, da bis zu diesem Punkt (>0.5) die Elektronendichte von $\rho_{\text{Molekül}}$ im Vergleich mit den benachbarten Einheiten am größten ist. Nach diesem Punkt (<0.5) ist die Elektronendichte der benachbarten Moleküle größer und somit $\rho_{\text{Molekül}}$ im Vergleich kleiner. Dadurch wird eine maximale Nähe der betrachteten Volumina garantiert und aufgrund der Definition der Gewichtungsfunktion $w_a'(r)$ keine Überschneidung der Volumina erhalten.^[153] Für ein besseres Verständnis ist das zuvor beschriebene Verhalten in Abbildung 4.140 einmal beispielhaft für Benzol im Festkörper aufgezeigt. Die Konturlinien werden dabei aus den Berechnungen mit Gleichung 10 erhalten.

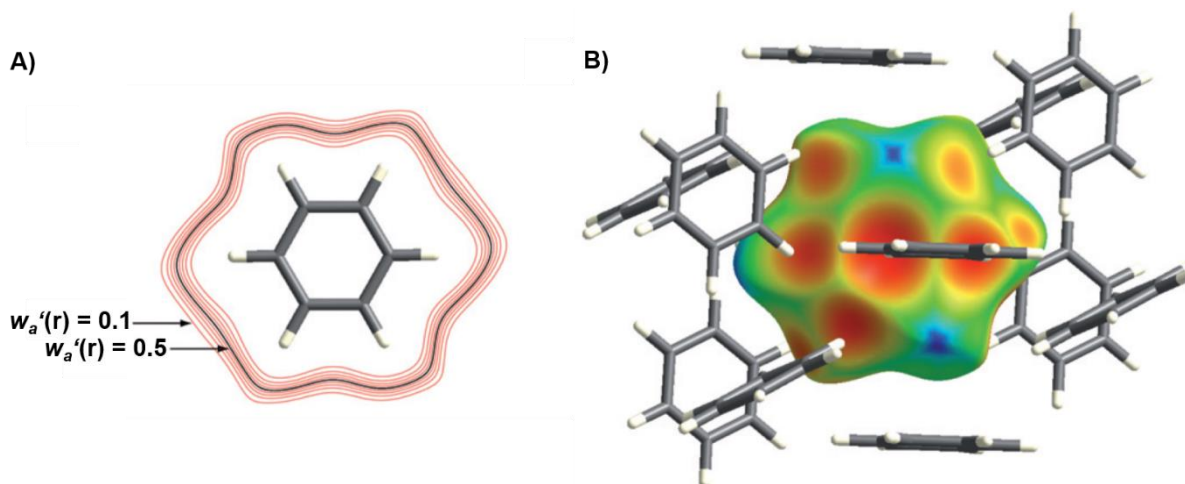


Abbildung 4.140: Die Konturlinien von $w_a'(r)$ für ein Benzol-Molekül im Festkörper **[A]** und die Hirshfeld-Oberfläche (d_e) für ein Benzol-Molekül sowie die benachbarte Einheiten **[B]**. Die Hirshfeld-Oberfläche besitzt die gleiche Größe und Orientierung wie die schwarze Konturlinie $w_a'(r) = 0.5$ in **A**.^[153]

Bei der Hirshfeld-Oberfläche in Abbildung 4.140 wurde von der Oberfläche zum nächsten Kern außerhalb der Oberfläche geschaut, wobei eine anschließende rote Färbung für eine kurze Distanz steht und dieser Abstand über Grün zu Blau immer weiter abnimmt (Abkürzung d_e). Eine entgegengesetzte Betrachtung – also von der Oberfläche zum nächsten Kern nach Innen – wird als d_i bezeichnet. Bei den nachfolgenden Halogenbrücken-Systemen, welche mittels einer Hirshfeld-Oberfläche noch einmal näher betrachtet werden, wird eine Kombination dieser beiden Oberflächen vorgenommen, welche durch die Gleichung 11 beschrieben wird. Hierbei handelt es sich um den normalisierten Abstand (d_{norm}) zwischen zwei Atomen von benachbarten Molekülen, wobei die VAN-DER-WAALS-Radien r_i^{vdW} der Atome mitberücksichtigt werden.

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} \quad (11)$$

Hierdurch lassen sich sehr gut Wechselwirkungen und kurze Kontakte zwischen zwei benachbarten Molekülen veranschaulichen, die unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen. Dies soll für das nachstehend veranschaulichte Halogenbrücken-Addukt **130** beispielhaft gezeigt werden, indem die Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) bestimmt wurde.

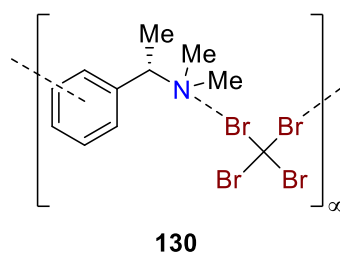


Abbildung 4.141: Ausgewähltes Halogenbrücken-System **130** für die Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}).

Für die Festkörperstruktur **130** konnte neben einer stärkeren Stickstoff-Brom-Wechselwirkung (Überschreitung der Summe der vdW-Radien von 24%) eine Interaktion mit dem aromatischen π -System beobachtet werden.

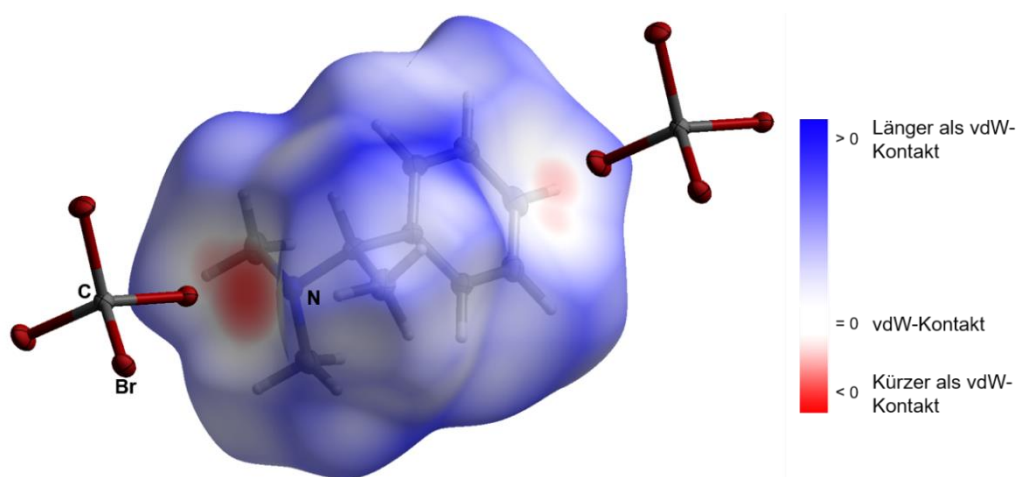


Abbildung 4.142: Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) für das Halogenbrücken-Addukt **130**. Symmetrie: $i = x, y, 1+z$. Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet.

Die in Rot eingefärbten Oberflächen weisen auf eine Unterschreitung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien hin. Wird zunächst der N–Br-Kontakt näher betrachtet, so weist dieser einen großen roten Bereich auf. Dies spricht für eine starke Wechselwirkung, welche maßgeblich die Struktur beeinflusst. Darüber hinaus sind ebenfalls zwei weitere, deutlich weniger intensive Wechselwirkung anhand der Hirshfeld-Oberfläche zu erkennen. Diese verdeutlichen noch einmal die schwache Interaktion des benachbarten Tetrabrommethans (**103**) mit dem Phenyl-Substituenten des Amins **76**. Die weißen und blauen Bereiche der Oberfläche zeigen weitere angrenzende Einheiten, die jedoch keinen Einfluss auf das Strukturmotiv besitzen. Somit kann die Visualisierung von Hirshfeld-Oberflächen gut dafür verwendet werden, kurze Kontakte im Festkörper zu verdeutlichen. Nachstehend sind andere Strukturbeispiele dieser Arbeit aufgezeigt, in denen neben den bereits diskutierten Wechselwirkungen zusätzliche Kontakte durch die Erstellung der jeweiligen Oberflächen bestimmt werden konnten.

Wasserstoff-Sauerstoff-Kontakt

Bei der polymeren Festkörperstruktur **135** (s. Abbildung 4.120) wurde mit dem (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**144**) ein Derivat der Aminosäure *L*-Prolin eingesetzt. Innerhalb dieser Verbindung **135** konnte eine strukturgebende Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom und dem Tetrabrommethan (**103**) ausgemacht werden. Zusätzlich liegt ein sehr langer O–Br-Kontakt (Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 2%) vor, welcher vermeintlich für das polymere Strukturmotiv verantwortlich ist. Durch die Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche konnte eine weitere, stärkere Interaktion beobachtet werden.

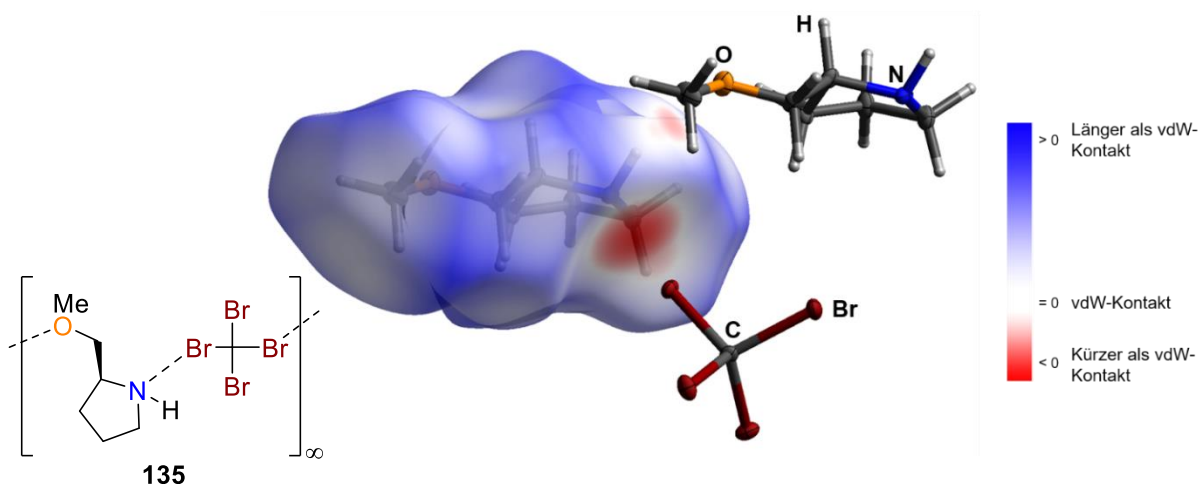


Abbildung 4.143: Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) für das Halogenbrücken-Addukt **135**. Symmetrie: $i = 1+x,y,z$. Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet.

Das Sauerstoffatom eines benachbarten XB-Akzeptors befindet sich dabei in Nachbarschaft zu dem NH-Proton des Pyrrolidins (**72**). Diese „Wasserstoffbrücke“ ist mit 9% Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien um das Vierfache stärker als der zuvor erwähnte Sauerstoff-Brom-Kontakt. Damit sollte diese Interaktion einen wesentlichen Anteil an dem ausgebildeten Strukturmotiv besitzen.

Wasserstoff-Fluor-Kontakt

Die Beschreibung der Hirshfeld-Oberfläche des Halogenbrücken-Addukts **158** (s. Abbildung 4.137) ermöglicht ähnliche Aussagen, wie bei den beiden Festkörperstrukturen **130** und **135** zuvor. Verbindung **158** weist keine Stickstoff-Brom-Wechselwirkung auf, jedoch ist die Interaktion mit dem aromatischen π -System intensiver zu erkennen als bei der Struktur **130**. Die Oberfläche über dem Stickstoffatom ist blau gefärbt, sodass eine Wechselwirkung über dieses Donorzentrum ausgeschlossen werden kann. Neben der ausgebildeten Halogenbrücke ist zudem ein Wasserstoff-Fluor-Kontakt in **158** zu erkennen, welcher mit einer Bindungslänge

von 2.5023(9) Å eine Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 6% bedeutet. Diese Unterschreitung ist vergleichbar mit der strukturgebenden π -Br-Interaktion (8%) und kann somit einen Einfluss auf das vorliegende Strukturmotiv besitzen, welcher zuvor nicht beachtet wurde.

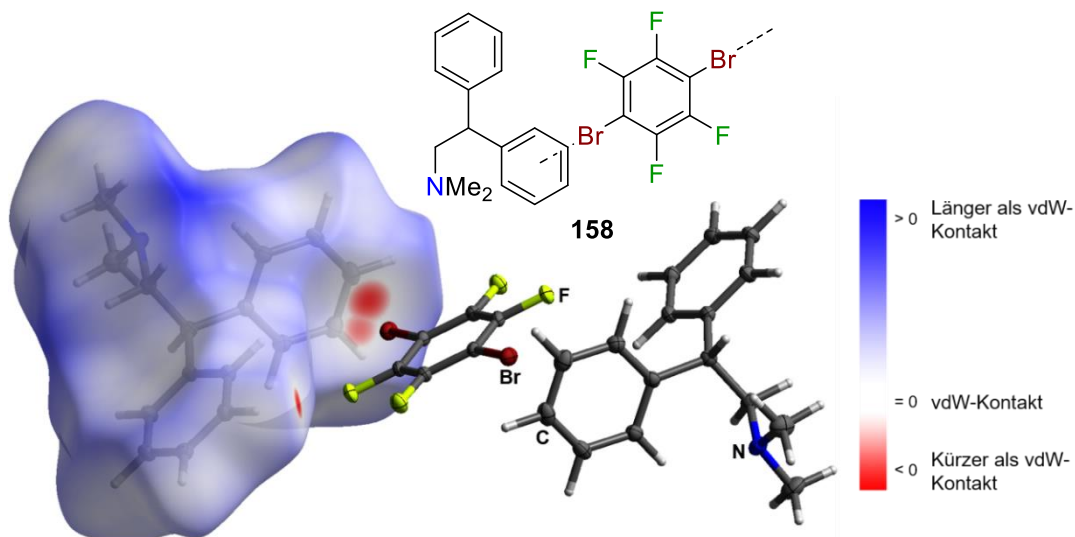


Abbildung 4.144: Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) für das Halogenbrücken-Addukt **158**. Symmetrie: $i = 3-x, 1-y, 2-z$. Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet.

Brom-Brom-Kontakt

Bei der Lösungsmittel-verbrückten Festkörperstruktur **136** (s. Abbildung 4.121) ist neben den Sauerstoff-Brom-Kontakten und der Stickstoff-Brom-Interaktion ebenfalls eine weitere Wechselwirkung zu erkennen. Das vermeintlich nicht interagierende Bromatom ist dabei nahezu senkrecht auf das Bromatom ausgerichtet, welches an der Wechselwirkung mit dem DMAP (**48**) beteiligt ist.

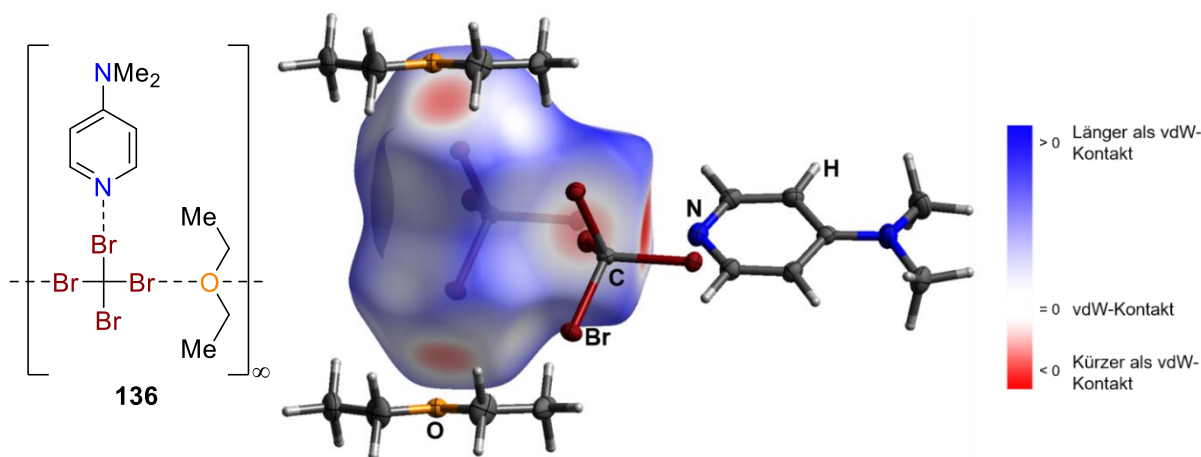


Abbildung 4.145: Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) für das Halogenbrücken-Addukt **136**. Symmetrien: $i = 1+x, y, z$, $ii = x, 1+y, z$. Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet.

Diese Form der Wechselwirkung deutet ebenfalls auf eine Halogenbrücke hin, bei der die Bromatome einmal als XB-Donor und XB-Akzeptor fungieren. Dabei wechselwirkt das σ -Loch des einen Bromatoms (zuvor als unbeteiligt beschrieben) mit der ebenfalls anisotrop verteilten Elektronenhülle des zweiten Bromatoms [Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom des DMAPs (**48**)], wie es in Abbildung 4.146 in vereinfachter Form dargestellt ist.

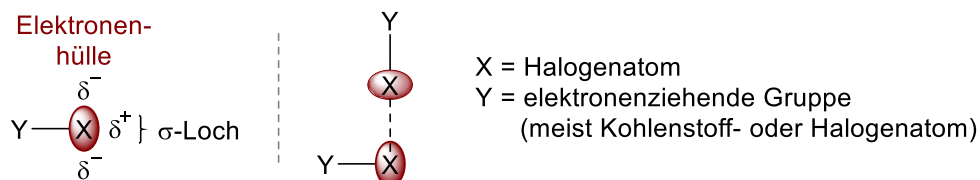


Abbildung 4.146: Vereinfachte Darstellung der Halogenbrücke zwischen zwei Halogenatomen.

Eine qualitative Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche deutet daraufhin, dass die Sauerstoff-Brom-Interaktion ähnlich stark ist wie die zuvor beschriebene Halogen-Halogen-Wechselwirkung. Der Abstand der beiden Bromatome beträgt 3.3614(5) Å und liegt damit 10% unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, wohingegen der N–O-Kontakt eine Unterschreitung von 12% aufweist. Somit kann auch diese Wechselwirkung einen ausschlaggebenden Beitrag zum vorliegenden Strukturmotiv liefern.

Wasserstoff- π -Kontakt

Als letztes Strukturbeispiel wurde das XB-Addukt **123** (s. Abbildung 4.116) ausgewählt, da hier zuvor nur ein Stickstoff-Brom-Kontakt diskutiert wurde. Ein Blick auf die Hirshfeld-Oberfläche zeigt jedoch, dass zudem zwei weitere Kontakte vorliegen. Dabei ordnet sich die Allylgruppe des Amins **128** im Festkörper leicht versetzt zu einer benachbarten Allyl-Seitenkette an. Dabei wird ein Atomabstand von 2.739(2) Å erhalten, der um 10% von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien abweicht und so ebenfalls einen Einfluss auf die Packung im Festkörper besitzen kann.

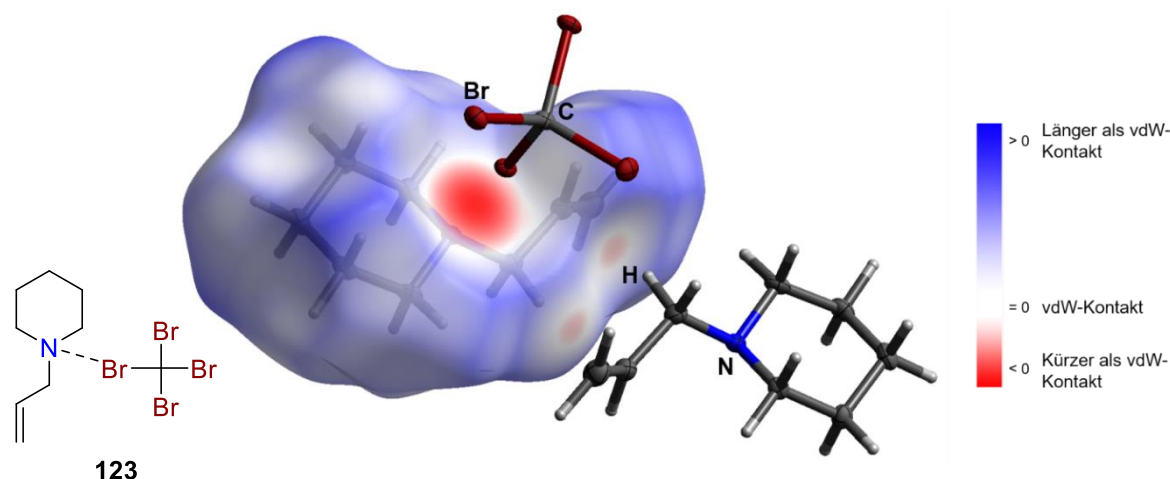


Abbildung 4.147: Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) für das Halogenbrücken-Addukt **123**. Symmetrien: $i = 1-x, 1-y, 1-z$, $ii = x, 1+y, z$. Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet.

Folglich können auf Basis guter experimenteller Strukturdaten neue Betrachtungswinkel für Interaktionen im Festkörper gewonnen werden. Dabei ist das Erstellen der Hirshfeld-Oberflächen ein einfaches Werkzeug, um tiefere Einblicke in Festkörperstrukturen zu erlangen. Hierbei können neben den dargestellten Oberflächen ebenfalls weitere Aspekte, wie beispielsweise elektrostatische Potentiale oder Deformationsdichten, berücksichtigt werden, die innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht angesprochen werden.

Zwischenresümee der erhaltenen Ergebnisse

Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen ebenfalls die wichtigsten Erkenntnisse der quantenchemischen Berechnungen und der Hirshfeld-Analysen in Kurzform zusammengefasst werden.

- Identisch zu den Iod-haltigen Strukturen konnten die experimentell bestimmten geometrischen Parameter durch die verwendeten Methoden nur bedingt wiedergegeben werden, weshalb keine thermodynamischen Betrachtungen erfolgten.
- Hohe Basisfunktionen (f-Funktionen) sind bei der Verwendung von Pople-Basisätzen wichtig.
- Hirshfeld-Oberflächen stellen ein potentes Werkzeug zur Visualisierung von nahen Kontakten im Festkörper dar. Die ausgebildeten Halogenbrücken lassen sich dabei gut veranschaulichen.
- Es konnten mehrere Festkörperstrukturen gefunden werden, bei denen durch eine Hirshfeld-Oberfläche zuvor nicht beschriebene Wechselwirkungen festgestellt wurden.
- Eine hohe Bandbreite von intermolekularen Wechselwirkungen konnte durch die Hirshfeld-Oberfläche erfolgreich visualisiert werden.

Fazit zu den Untersuchungen der Brom-haltigen Festkörperstrukturen

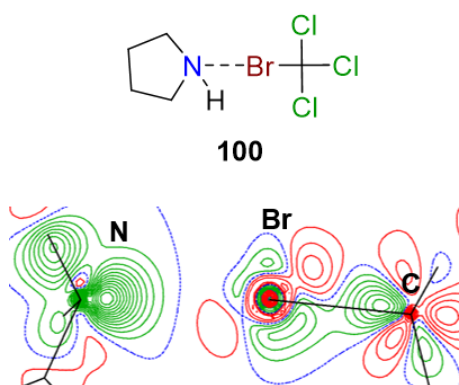


Abbildung 4.148: Automatische Verfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* von **100** und ein Ausschnitt der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...Br-C-Ebenen (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen).

Identisch zu den Iod-basierten Halogenbrücken-Systemen konnten in den Abschnitten 4.9 bis 4.15 zahlreiche Untersuchungen zu Brom-haltigen Festkörperstrukturen angestellt werden. Das Hauptaugenmerk bei diesen XB-Addukten lag dabei auf den ausgebildeten Wechselwirkungsarten und Strukturmotiven. Trotzdem wurden für das Halogenbrücken-System **100** aus Pyrrolidin (**72**) und Bromtrichlormethan (**101**) zwei Datensätze mit unterschiedlicher Strahlungsquelle aufgenommen, die von den Gütekriterien des IAM-Modells beide für eine nachfolgende Elektronendichtebestimmung geeignet sind. Die Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung einer Silberquelle wurde dabei gemeinsam mit

Herrn Dr. CHRISTOPHER GOLZ an der Georg-August-Universität Göttingen im Arbeitskreis ALCARAZO durchgeführt. Nach ersten automatischen Verfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* konnte für diesen Datensatz erstmal ein σ -Loch beschrieben werden, welches nun durch nähere Untersuchungen des Arbeitskreises ENGLERT bestätigt werden muss. Neben dieser elektronischen Betrachtung der Halogenbrücke konnten im Folgenden viele unterschiedliche Struktur motive erhalten werden. Dabei wurden zunächst Wechselwirkungen zwischen sp^2 -hybridisierten Brombenzolen und sp^3 -hybridisierten Aminen im Festkörper beschrieben, wobei bereits unerwartete Architekturen aufgetreten sind. Die Verbindungen wurden dabei in einem Bereich von 16% bis 23% bezogen auf die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien erhalten. Anschließend wurden ebenfalls Bromalkane zur Ausbildung von Halogenbrücken eingesetzt, wobei eine Handhabung der Proben unter Schutzgasatmosphäre und bei tiefen Temperaturen mögliche Substitutionsreaktionen unterbunden hat. Der Vorteil dieser Verbindungen besteht darin, dass drei elektronenziehende Substituenten (Fluor, Chlor oder Brom) direkt an dem Kohlenstoffatom vorhanden sind, welches das an der Interaktion beteiligte Halogenatom trägt. Dadurch sollte in der Theorie die Größe des σ -Lochs beeinflusst werden. Die Wechselwirkungsstärken der beschriebenen sp^3 -hybridisierten Halogenbrücken-Addukte ist dabei verglichen mit den sp^2 -hybridisierten Verbindungen höher (22% bis 26%), was das Potential dieser Molekülklasse verdeutlicht und auf ein vergrößertes σ -Loch schließen lässt.

Nachdem einige Systeme auf Basis von Stickstoff-Brom-Kontakten beschrieben wurden, sollten zusätzlich weitere Donorzentren auf Seiten der XB-Akzeptoren eingesetzt werden, um diese Wechselwirkungen ebenfalls charakterisieren zu können. Dabei konnten Interaktionen mit Sauerstoff- und Schwefelatomen sowie der Elektronenwolke von aromatischen Systemen nachgewiesen werden. Ein Highlight dieser Strukturen stellte das XB-Addukt **135** dar, welches mit dem eingesetzten Amin **144** ein Derivat der Aminosäure *L*-Prolin aufweist und somit für biologische Betrachtungen von besonderem Interesse ist. Abschließend waren Halogenbrücken-Addukte ohne Stickstoffbasierte Wechselwirkung das Ziel der Untersuchungen. Hier konnten erfolgreich fünf Festkörperstrukturen charakterisiert werden, wobei das XB-System **158** eine Besonderheit darstellt, da hier zwar ein Stickstoffatom in der Struktur enthalten ist, jedoch das 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) zwischen zwei Phenylsubstituenten eine Wechselwirkung ausbildet. Neben der Vielzahl an experimentellen Strukturen wurden zudem theoretische Betrachtungen durchgeführt. Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen konnten die experimentellen Geometrien nicht korrekt wiedergeben, weshalb hierauf basierende thermodynamische Werte nicht diskutiert wurden. Da zusätzliche Wechselwirkungen bei Gasphasen-Rechnungen normalerweise nicht berücksichtigt werden, können hier Fehler in den Ergebnissen auftreten. Deswegen wurden zusätzlich kurze Kontakte im Festkörper mit Hilfe von Hirshfeld-Oberflächen beschrieben. Dabei konnten neben den vorgestellten Halogenbrücken weitere Wechselwirkungsformen – beispielsweise eine Wasserstoffbrücke oder ein Halogen-Wasserstoffkontakt – in einigen Strukturen vorgefunden werden, die bis dahin nicht wahrgenommen wurden, jedoch einen entscheidenden Einfluss auf das Strukturmotiv besitzen.

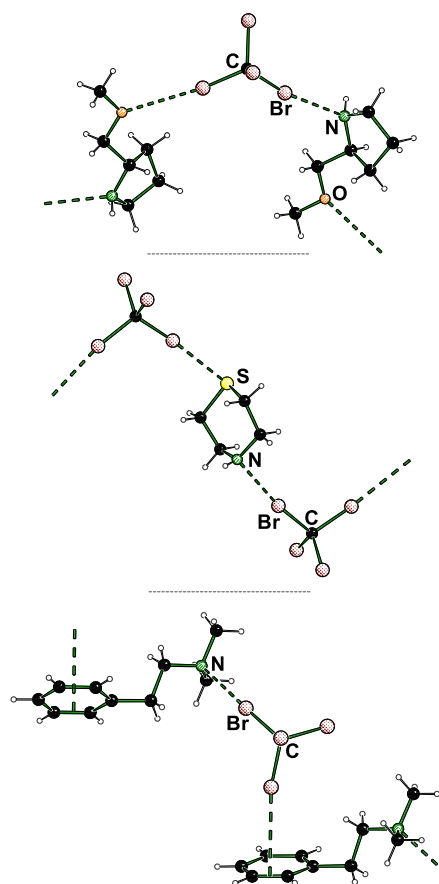


Abbildung 4.149: Verschiedene Wechselwirkungen der Festkörperstrukturen **130**, **135** und **138** im Kristall.

Alles in allem konnten viele unterschiedliche Struktur-
motive durch eine geeignete Wahl der XB-Donoren
und XB-Akzeptoren erhalten werden. Dabei stellen
Verbindungen mit sp^3 -hybridisierten Charakter auf-
grund ihrer Wechselwirkungsstärke oder XB-Addukte
ohne eine Stickstoff-basierte Wechselwirkung The-
mengebiete dar, die für zukünftige Arbeiten eine Rolle
spielen können. Zum Schluss ist die Festkörper-
struktur **136** hervorzuheben, welche ebenfalls den
Einfluss von Halogenbrücken auf mögliche chemi-
sche Reaktion verdeutlicht. Diethylether wird oft als
Lösungsmittel eingesetzt, kann jedoch mit einer Halo-
genkomponente eine Interaktion eingehen, wodurch
eventuell Reaktivitäten und allgemein Reaktionen be-
einflusst werden können.

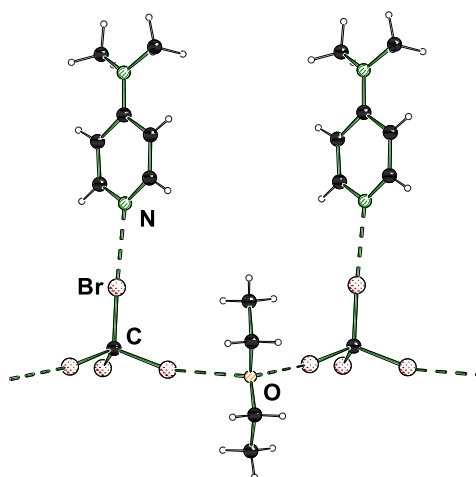


Abbildung 4.150: Wechselwirkung von Diethylether in der Festkörperstruktur **136** im Kristall.

5 Zusammenfassung

Halogenbrücken (XB) fanden bereits vor über 50 Jahren erstmals in der Literatur Erwähnung und besitzen mittlerweile ein hohes Maß an Reife im Bereich des *Crystal Engineering*, obwohl die Erkenntnisse über die elektronische Situation dieser Wechselwirkung bis heute nicht eindeutig beschrieben worden sind. Es herrschen immer noch Diskussionen darüber, ob die Wechselwirkung rein auf Elektrostatik beruht oder ob andere Prinzipien, wie Orbital-Wechselwirkungen, für diese stark gerichtete Interaktion verantwortlich sind. Zudem werden in der Literatur größtenteils sp^2 -hybridisierte, perfluorierte Halogenverbindungen eingesetzt und damit ein großer Pool an potentiellen Wechselwirkungspartnern kaum berücksichtigt. Daher sollten innerhalb der vorliegenden Arbeit gewinnbringende Informationen zu diesen beiden Thematiken erhalten werden. Die Herangehensweise gliederte sich dabei in zwei Teilbereiche: Zum einen sollte die **elektronische Natur der Halogenbrücken** unter Verwendung von Iodhaltigen XB-Donoren untersucht werden. Zum anderen sollten vor allem mit **sp^3 -hybridisierten Bromalkanen und verschiedenen Donorzentren** eine Vielzahl von Wechselwirkungen aufgebaut werden, wobei der Fokus auf den ausgebildeten **Strukturmotiven** liegen sollte.

Für die Iod-haltigen Halogenbrücken-Systeme wurden innerhalb dieser Arbeit insgesamt 25 röntgenkristallographische Untersuchungen im Festkörper durchgeführt, wobei **für 20 Verbindungen extrem hochwertige Datensätze** aufgenommen werden konnten. Vergleichbare Strukturdaten sind mit Blick auf bereits veröffentlichte XB-Systeme in der Literatur kaum zu finden, weshalb die Qualität und vor allem die Fülle der charakterisierten Strukturen eine Besonderheit darstellt. Basierend auf diesen guten experimentellen Datensätzen konnten in **Kooperation mit dem Arbeitskreis ENGLERT** von der RWTH Aachen bereits **drei dieser Halogenbrücken-Addukte mittels einer Elektronendichtestudie (ED-Studie) ausgewertet** werden, wodurch Aussagen über die elektronische Situation der Halogenbrücken ermöglicht wurden (Abbildung 5.1). Auch zu diesen Betrachtungen gibt es nahezu keine vergleichbaren Ergebnisse in der Literatur, weshalb die Auswertungen noch einmal gesondert hervorgehoben werden. Das molekulare XB-Addukt **51** aus Chinuclidin (**53**) und Iodbenzol (**54**) besitzt den längsten Stickstoff-Iod-Abstand und weist eine schwache, etwas

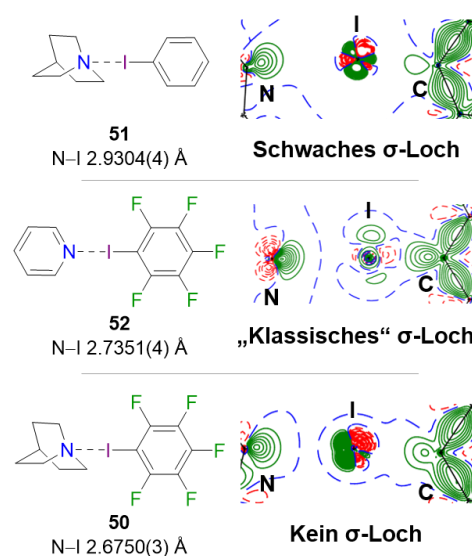


Abbildung 5.1: Die drei Halogenbrücken-Systeme **50**, **51** und **52**, die vollständig durch eine Elektronendichtestudie analysiert wurden und ein Ausschnitt der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...I-C-Ebenen (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen).

ungewöhnliche σ -Loch-Wechselwirkung auf, in welcher das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zu einem kleinen positiv polarisierten Bereich am Iodatome ausgerichtet ist. Durch die ED-Studie der Verbindung **52** konnte hingegen ein „klassisches“ σ -Loch bestimmt werden, bei dem senkrecht zur Kohlenstoff-Iod-Bindung zwei negative und auf der Verbindungsachse zwei positive Bereiche vorgefunden wurden. Durch diese beiden Analysen war es möglich, die erhaltenen experimentellen Stickstoff-Iod-Abstände in einen Bezug zu den jeweiligen elektronischen Situationen zu setzen. Daraus folgte, je schwächer eine Halogenbrücke im Festkörper vorliegt, desto kleiner ist das ausgebildete σ -Loch. Unter Hinzunahme der Auswertungen für das stärkste, molekulare Halogenbrücken-Addukt **50** konnte diese These noch weiter ergänzt werden. Entgegen der Erwartungen wurde kein σ -Loch, sondern eine „**Koordinationsbindung**“ beobachtet. Somit wird die elektronische Situation der Halogenbrücken maßgeblich von der Wechselwirkungsstärke beeinflusst und ein Auftreten von verschiedenen Formen der Interaktion beobachtet. Für alle drei Verbindungen konnten mit Hilfe von BADER's „*Quantum Theory of Atoms in Molecules*“ (QTAIM) **Bindungspfade und bindungskritische Punkte zwischen Stickstoff und Iod** bestimmt werden (Abbildung 5.2). Die **Elektronendichte ρ** in den BCPs reichte dabei von **0.186 e \cdot Å $^{-3}$** (schwächste Wechselwirkung, **51**) bis zu **0.270 e \cdot Å $^{-3}$** (stärkste Wechselwirkung, **50**). Um für die anderen Iod-haltigen Festkörperstrukturen eine erste Beurteilung der Datenqualität vornehmen zu können, wurden – angelehnt an die durchgeführten ED-Bestimmungen – mit dem

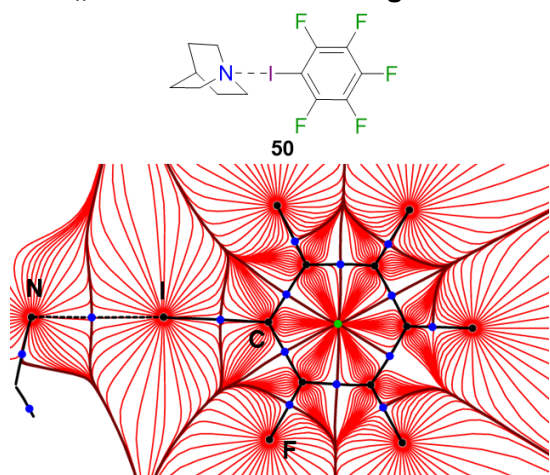


Abbildung 5.2: Ausschnitt des Gradientenvektorfeldes der Elektronendichte ρ des XB-Addukts **50**. Die Bindungspfade sind als schwarze Linien, die BCPs als dunkelblaue Punkte und die RCPs als grüne Punkte dargestellt.

Programmpaket **MoPro automatische Multipolverfeinerungen** durchgeführt und anschließend die erhaltenen Ergebnisse nach verschiedenen Kriterien begutachtet. Nahezu alle Auswertungen zeigten dabei sehr gute Ergebnisse und es waren teilweise erste Einblicke in die elektronische Grundlage der vorliegenden Halogenbrücke möglich. Somit wurde erfolgreich gezeigt, dass diese **Herangehensweise für experimentell hochwertige Datensätze** verwendet werden kann, um erste Gütekriterien und Aussagen abzuleiten.

Grundlegende theoretische Untersuchungen mit **Standard-DFT-Methoden** konnten die experimentellen Parameter der Iod-basierten Molekülstrukturen nicht akkurat wiedergeben. Weitere quantenchemische Berechnungen auf **Coupled-Cluster-Niveau** wiesen ebenfalls Abwei-

Grundlegende theoretische Untersuchungen mit **Standard-DFT-Methoden** konnten die experimentellen Parameter der Iod-basierten Molekülstrukturen nicht akkurat wiedergeben. Weitere quantenchemische Berechnungen auf **Coupled-Cluster-Niveau** wiesen ebenfalls Abwei-

chungen von der experimentell erhaltenen Geometrie auf, sodass in diese Richtung zusätzliche Studien angefertigt werden müssen. Die hohe Qualität der erhaltenen Strukturdaten ermöglicht dabei, dass diese als Ausgangspunkt für theoretisch arbeitende Gruppen verwendet werden können, um **Benchmarks** auf Grundlage der experimentellen Daten durchzuführen. Neben Experimenten im Festkörper und in der Gasphase wurden zudem unterschiedliche NMR-Methoden eingesetzt, um die vorgestellten Halogenbrücken in Lösung nachzu-

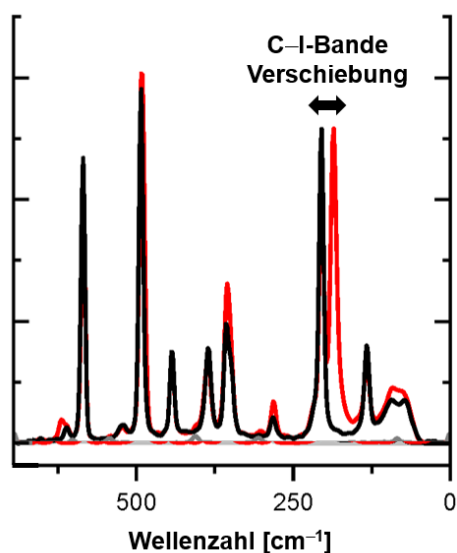


Abbildung 5.3: Ausschnitt des Raman-Spektrums des XB-Addukts **50** (grau = Chinuclidin (**53**), schwarz = Pentafluoriodbenzol (**35**) und rot = Mischung).

weisen. Dabei gelang es, dass stark wechselwirkende XB-Addukt **50** aus Chinuclidin (**53**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) mit **klassischen 1D- und weiterführenden 2D-Experimenten** erfolgreich zu charakterisieren. Durch **Bindungstitrationen** konnten **thermodynamische Einblicke** erlangt sowie eine Gleichgewichtskonstante K von 20 M^{-1} und eine GIBBS-Energie von $-7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden. Darüber hinaus wurden mittels **Raman-Spektroskopie** die Auswirkung der Halogenbrücke auf die Bindungssituation innerhalb des Pentafluoriodbenzols (**35**) beschrieben (Abbildung 5.3). Durch die Wechselwirkung erfolgte eine Bindungsverlängerung der Kohlenstoff-Iod-Bindung um 6 pm , welche zu einer Verschiebung der C–I-Streckschwingungsbande bei $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$ führt.

Die Untersuchungen für das deutlich schwächer gebundene XB-Addukt **51** mit Iodbenzol (**54**) als Halogenkomponente zeigten hingegen sowohl für die klassischen 1D-NMR-Experimente als auch für die Raman-Messungen keine Verschiebung der Signale und Banden. Intensive **1D- und 2D-NOESY-Studien** zeigten jedoch NOEs zwischen dem **Chinuclidin (53) und Iodbenzol (54)** auf, sodass Wechselwirkungen in Lösung detektiert werden konnten (Abbildung 5.4). Dabei bestand die Möglichkeit, dass entweder eine der beiden im Festkörper gefundenen Interaktionen – die Halogenbrücke oder mehrere $\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen – in Lösung vorliegen oder das Stickstoffatom des Chinuclidins (**53**) auf das π -System des Aromaten ausgerichtet ist.

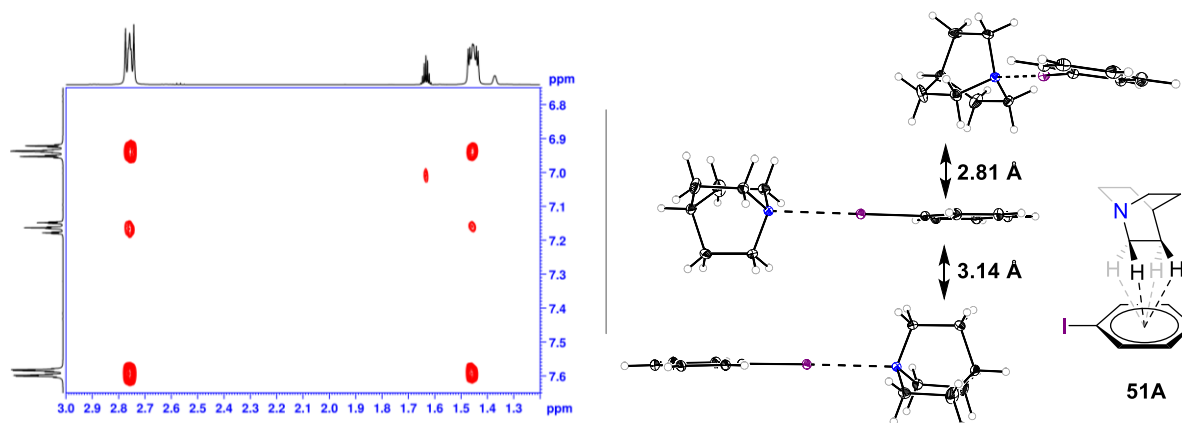


Abbildung 5.4: Ausschnitt des aufgenommenen 2D-NOESY-Spektrums (links) und die Kristallpackung von **51** mit der primären Wechselwirkung in Lösung (rechts).

Durch eine **Integration der Signale** aus den aufgenommenen **1D-NOESY-Spektren** war es möglich, die vorliegenden **NOEs in Relation** zueinander zu setzen und die Interaktion der *ortho*- und *meta*-Protonen des Chinuclidins (**53**) mit dem π -System des Iodbenzols (**54**) als primäre Wechselwirkungsform in Lösung zu bestimmen. Da bei erhöhter Konzentration des Iodbenzols (**54**) ein höherer NOE für die *ortho*-Protonen des Chinuclidins (**53**) erhalten wurde, muss zudem noch eine Stickstoff-basierte Interaktion, wie beispielsweise die Halogenbrücke, in Lösung vorliegen. Hervorzuheben ist, dass ein Nachweis der beschriebenen **schwachen Interaktionen im Festkörper und in Lösung erfolgreich war**. Somit können für starke Halogenbrücken-Systeme eine hohe Anzahl von unterschiedlichen NMR-Experimente erfolgreich durchgeführt und thermodynamische Einblicke durch Bindungstitrationen erhalten werden. Für schwache Wechselwirkungen hingegen können NOESY-Messungen eine geeignete Wahl darstellen, um die räumliche Nähe der beiden Komponenten in Lösung aufzuzeigen.

In **Kooperation mit dem Arbeitskreis MERTEN** von der Ruhr Universität Bochum konnten darüber hinaus Untersuchungen von Halogenbrücken in **flüssigem Xenon** durchgeführt werden (Abbildung 5.5). Dabei ermöglicht der Einsatz von Edelgasen als Lösungsmittel konkurrierende Wechselwirkungen auszuschließen und nur die zu untersuchende Interaktion zu beobachten.

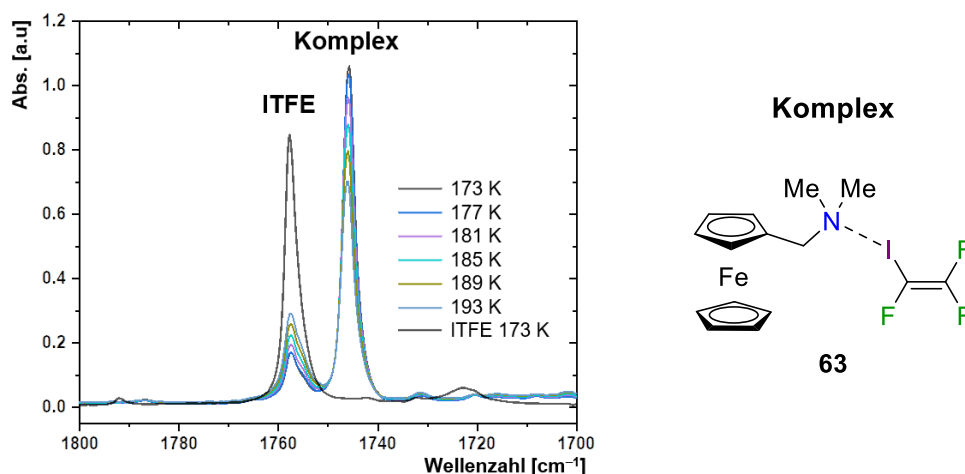


Abbildung 5.5: Temperaturabhängige Cryo-IR-Messungen in flüssigem Xenon für das Halogenbrücken-Addukt **63**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Halogenbrücken-Addukt **63** im Festkörper beschrieben, sodass bereits erste strukturelle Einblicke vorlagen. Anschließend konnten erfolgreich Studien zu diesem System aus Iodtrifluorethen (**56**) und *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) in flüssigem Xenon durchgeführt werden, sodass hier abermals nicht nur strukturelle, sondern auch **thermodynamische Ergebnisse** erzielt werden konnten. Aufgrund der besonderen Versuchsdurchführung sind keine vergleichbaren Ergebnisse in veröffentlichten Arbeiten zu finden. Dadurch besitzt diese Methode ein **großes Potential**, um neuartige Informationen über Halogenbrücken in Lösung zu erhalten und somit zum besseren Verständnis dieser Wechselwirkung beizutragen.

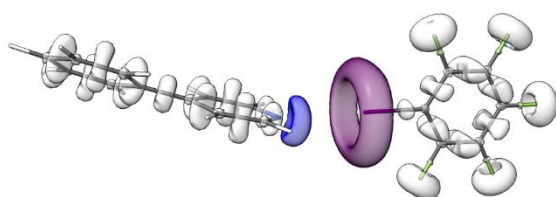


Abbildung 5.6: Visualisierung der ELF-Basins der Festkörperstruktur **81**.

Abschließend wurden unter Verwendung des Programms *multiwfn* sogenannte ELF-Basins auf Grundlage der Festkörperstrukturen visualisiert, welche zum Beispiel die Ausrichtung und Größe eines freien Elektronenpaares verdeutlichen können. Durch diese Betrachtungsweise

war eine Beschreibung des **Einflusses der Hybridisierung auf die ausgebildete Halogenbrücke** erfolgreich. Zudem gelang es, die abgelenkte Wechselwirkung in dem XB-Addukt **81** bestehend aus 4-Phenylpyridin (**84**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) aufgrund der Ausrichtung und Form der Basins besser nachzuvollziehen, sodass diese Methode sehr gut in unterstützender Funktion zu den anderen Methoden eingesetzt werden kann.

Alles in allem konnte somit eine Fülle von Iod-haltigen Halogenbrücken-Systemen erfolgreich im Festkörper und in Lösung beschrieben werden. Die noch **ausstehenden Elektronendichtebestimmungen** können neben den bereits durchgeführten Analysen noch einen weiteren entscheidenden **Beitrag zum Verständnis von Halogenbrücken** liefern. Durch die hohe Anzahl an Festkörperstrukturen und dem breiten Bereich an Wechselwirkungsstärken besteht eventuell die Möglichkeit, **allgemein gültige Prinzipien** aus diesen Studien zu formulieren. Zum Abschluss ist noch einmal das XB-Addukt **50** hervorzuheben, welches mit **Iodbenzol (54)** keinen klassischen, perfluorierten XB-Donor aufweist, sondern eine Komponente **ohne elektronenziehende Gruppen** besitzt. Diese Struktur eröffnet somit ein neues Feld von **potentiellen Halogenbrücken-Systemen** und zeigt zudem, dass Wechselwirkungen dieser Art **in vielen chemischen Reaktionen eine Rolle spielen** können.

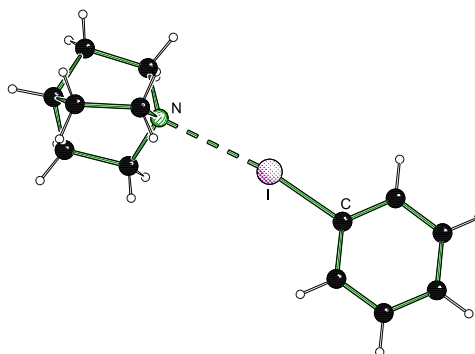


Abbildung 5.7: Molekülstruktur von [Chinuclidin-Iodbenzol] (**50**) im Kristall.

Analog zu den Iod-basierten Halogenbrücken-Systemen wurden **zahlreiche Untersuchungen zu Brom-haltigen Festkörperstrukturen** erfolgreich durchgeführt, wobei das Hauptaugenmerk hierbei auf den ausgebildeten Wechselwirkungsarten und Strukturmotiven lag. Eine

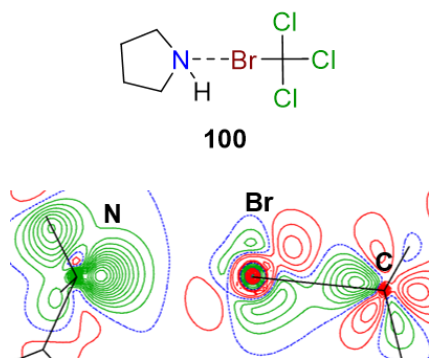


Abbildung 5.8: Automatische Verfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* von **100** und ein Ausschnitt der Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N...Br-C-Ebenen (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen).

mögliche Elektronendichtebestimmung der Festkörperdaten ist für Brom-basierte Systeme erschwert, da normalerweise MoK α -Strahlung für die Messung der experimentellen Daten verwendet wird und diese mit den Brom-haltigen Kristallen wechselwirkt. Trotzdem konnte für das Halogenbrücken-System **100** aus Pyrrolidin (**72**) und Bromtrichlormethan (**101**) ein vielversprechender **Datensatz mit einer Silberstrahlungsquelle** aufgenommen werden. Die Röntgenstrukturanalyse wurde gemeinsam mit Herrn Dr. CHRISTOPHER GOLZ an der Georg-August-Universität Göttingen in der **Arbeitsgruppe ALCARAZO** durchgeführt. Nach ersten automatischen Multipolverfeinerungen mit dem Programmpaket *MoPro* wurde für diesen Datensatz

erstmal ein σ -Loch beschrieben, welches nun durch nähere Untersuchungen des Arbeitskreises ENGLERT bestätigt werden muss. Damit erfolgte in dieser Arbeit erstmals eine aussagekräftige Analyse zu einer **Wechselwirkung von sp^3 -hybridisierten, Brom-haltigen Halogenbrücken-Systemen**, welche bislang noch nicht in Veröffentlichungen zu finden ist. Neben

dieser ersten elektronischen Betrachtung der Brom-basierten Halogenbrücke konnten viele unterschiedliche Struktur motive im Festkörper erhalten werden.

Zuerst wurden Wechselwirkungen zwischen **sp²-hybridisierten Brombenzolen** und **sp³-hybridisierten Aminen** beschrieben, wobei bereits unerwartete Architekturen erhalten wurden (Abbildung 5.9). Die jeweiligen Stickstoff-Brom-Abstände der erfolgreich charakterisierten Verbindungen waren in einem Bereich von 16% bis 23% bezogen auf die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zu finden. Anschließend wurden ebenfalls **sp³-hybridisierte XB-**

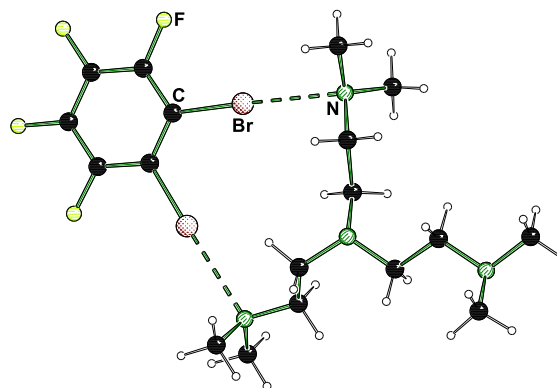


Abbildung 5.9: Molekülstruktur von [Me₆TREN-1,2-Dibromtetrafluorbenzol] (111) im Kristall.

Donoren zur Ausbildung von Halogenbrücken eingesetzt. Eine Handhabung unter Schutzgasatmosphäre und bei tiefen Temperaturen ermöglichte es, unerwünschte Substitutionsreaktionen zu unterbinden. Der Vorteil der verwendeten Brom-

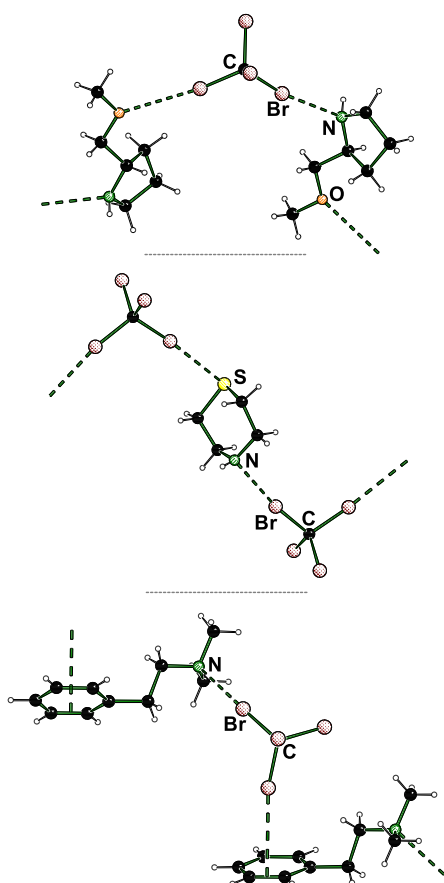


Abbildung 5.10: Verschiedene Wechselwirkungen der Festkörperstrukturen 130, 135 und 138 im Kristall.

alkane besteht darin, dass drei elektronenziehende Substituenten (Fluor, Chlor oder Brom) in direkter Nachbarschaft zum wechselwirkenden Halogenatom vorliegen, wodurch in der Theorie die Größe des σ -Lochs beeinflusst werden sollte. Die erhaltenen Wechselwirkungsstärken der sp³-hybridisierten Halogenbrücken-Addukte sind dabei im Vergleich mit den sp²-hybridisierten Verbindungen höher (22% bis 26%), was das Potential dieser Molekülklasse verdeutlicht und auf ein vergrößertes σ -Loch schließen lässt. Hervorzuheben ist zudem, dass **Kombinationen von sp³-hybridisierten, Brom-haltigen Verbindungen bislang wenig erforscht** und somit auch hier neue Einblicke in das Themengebiet der Halogenbrücken gewonnen wurden. Nach der Beschreibung einiger Systeme auf der Basis von Stickstoff-Brom-Kontakten, konnten zusätzlich **weitere Donorzentren** etabliert werden. Dabei wurden Interaktionen mit **Sauerstoff- und Schwefelatom**en sowie **der Elektronenwolke von aromatischen Systemen** nachgewiesen (Abbildung 5.10). Ein Highlight dieser Strukturen stellte das XB-

Addukt **135** dar, in welchem das Amin **144** ein **Derivat der Aminosäure L-Prolin** ist. Diese Festkörperstruktur **135** weist somit interessante Erkenntnisse für biologische Systeme auf. Zum Abschluss der Untersuchungen bezüglich der Brom-basierten Halogenbrücken-Addukten erfolgte die Charakterisierung von Festkörperstrukturen **ohne die Beteiligung von Stickstoff** als Donorzentrum. Hier wurden fünf XB-Addukte beschrieben, wobei die Verbindung **158** eine Besonderheit darstellt, da hier zwar ein Stickstoffatom in der Struktur enthalten ist, jedoch das 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**34**) zwischen zwei Phenylsubstituenten eine Wechselwirkung ausbildet.

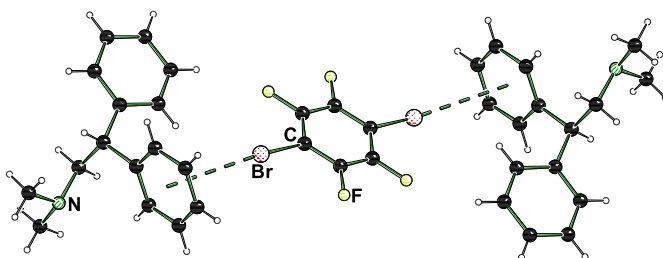


Abbildung 5.11: Molekülstruktur von [(N,N-Dimethyldiphenylethanamin)₂-Dibromtetrafluorbenzol] (**158**) im Kristall.

Neben der Fülle an experimentellen Festkörperstrukturen wurden zudem theoretische Untersuchungen durchgeführt. Trotz einer Großzahl von verwendeten Methoden konnten die quantenchemischen Berechnungen die experimentellen Molekülstrukturen nicht korrekt wiedergeben, weshalb keine Aussagen bezüglich thermodynamischer Aspekte getroffen worden

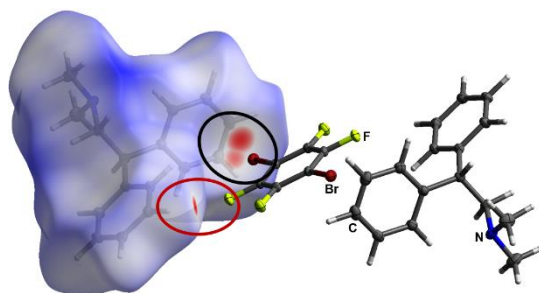


Abbildung 5.12: Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche (d_{norm}) für **158**. In Schwarz markiert die Br- π - und in Rot die H-F-Interaktion.

sind. Da zusätzliche Wechselwirkungen bei Gasphasen-Rechnungen normalerweise nicht berücksichtigt werden, stellt dies eine mögliche Fehlerquelle dar. Deswegen wurden unter Verwendung von sogenannten **Hirshfeld-Oberflächen** zusätzliche Kontakte unterhalb der Summe der VAN-DEER-Waals-Radien im Festkörper beschrieben. Dabei konnten **neben den thematisierten Halogenbrücken erfolgreich weitere Interaktionsformen** in einigen Strukturen vorgefunden werden, wie beispielsweise ein Halogen-Halogen- oder ein Halogen-Wasserstoff-Kontakt. Diese wurden bis dahin nicht in die Strukturdiskussion mit einbezogen, obwohl die Interaktionen **entscheidende Einflüsse auf das Strukturmotiv** besitzen. Somit wurde das Potential der Hirshfeld-Oberflächen erfolgreich beschrieben.

Alles in allem gelang es, eine hohe Anzahl unterschiedlicher Struktur motive durch eine geeignete Wahl der XB-Donoren und XB-Akzeptoren zu erhalten. Verbindungen mit **sp³-hybridisiertem Charakter** stellen aufgrund ihrer Wechselwirkungsstärke interessante Untersuchungen dar, wobei durch eine richtige Handhabung der Verbindungen unerwünschte Nebenreaktionen vermieden wurden.

XB-Addukte ohne eine Stickstoff-basierte Wechselwirkung eröffnen ebenfalls ein attraktives Themengebiet, welches in zukünftige Studien weiter untersucht werden sollte. Abschließend ist ebenfalls die Festkörperstruktur **136** hervorzuheben, da hierdurch der **Einfluss von Halogenbrücken auf mögliche chemische Reaktion** eindrucksvoll herausgearbeitet werden konnte. **Diethylether** findet häufig Einsatz als Lösungsmittel, kann jedoch basierend auf der Struktur **136** in Anwesenheit einer Halogenkomponente eine Halogenbrücke ausbilden. Dies führt dazu, dass **Reaktivitäten von C–X-Bindungen in polaren Lösungsmitteln beeinflusst** und auf Grundlage dieser **Bindungsaktivierungen** andere Ergebnisse erhalten werden können.

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten vielfältige Ansätze beschrieben und anschließend erfolgreich charakterisiert werden, durch welche eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung geschwächt und damit aktiviert werden kann. Der Einsatz von **gebräuchlichen Aminen** und teilweise auch Halogenkomponenten ist dabei noch einmal hervorzuheben. Die Untersuchungen zeigten, dass nicht nur tertiäre Stickstoffliganden diese **Bindungsaktivierung** begünstigen, sondern ebenfalls **NH-Verbindungen, π -Systeme oder polare Lösungsmittel** einen entscheidenden Einfluss besitzen. Der Einsatz von im Laboralltag **gängigen Chemikalien**, wie beispielsweise Diethylether oder Iodbenzol, ermöglichte dabei eine **neue Sichtweise auf einfache chemische Reaktionen**, in denen zuvor die Ausbildung einer Halogenbrücke nicht berücksichtigt wurden. Eine mögliche Aktivierung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch verschiedenste XB-Akzeptoren kann dafür genutzt werden, um eventuell **reaktionsträge Verbindungen**, wie das am Anfang dieser Arbeit thematisierte Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW) „Halon 1211“ (**25**, CBrClF_2), für Reaktionen **zugänglicher** zu machen. Zudem kann das neu gewonnene Wissen auf **weitere Themengebiete** angewendet werden, wie zum Beispiel dem synthetisch wertvollen **Halogen-Lithium-Austausch**, bei dem isoelektronische Systeme in den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen zu finden sind. Die angestoßenen Erkenntnisse bereichern somit **Fragestellungen** von neuartigen **Organohalogen-basierten Katalysatoren** bis hin zu Wechselwirkungen von modernen **Halogen-haltigen Arzneimitteln** mit biologischen Systemen.

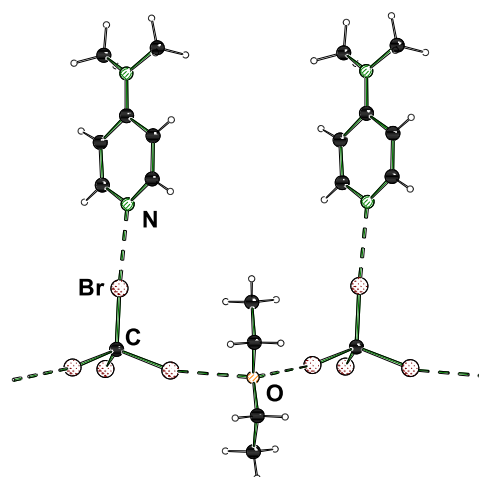


Abbildung 5.13: Wechselwirkung von Diethylether in der Festkörperstruktur **136**.

6 Experimentaltteil

6.1 Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der Firma Messer Griesheim GmbH) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand (10^{-2} bar) ausgeheizt. Die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte ebenfalls unter Argonatmosphäre.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktion verwendeten Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Heptan, Diethylether, Tetrahydrofuran, Methanol und Acetonitril wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel waren Produkte der Firmen *Deutero* und *Eurisotop*. Die verwendeten Amine und Halogenverbindungen waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR*, *Acros Organics* und *Alfa Aesar*.

6.1.1.4 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.040–0.075 nm) der Firma *Merck* verwendet. Es wurden technische Lösungsmittel eingesetzt, welche vor Gebrauch abrotiert wurden. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

6.1.1.5 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm).

6.1.1.6 Kugelrohrdestillation

Es wurde mit einer *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* gearbeitet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind im Einzelnen angegeben.

6.1.2 Allgemeine Messtechniken und analytische Methoden

6.1.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz) und Bruker Avance NEO (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (CHCl₃, $\delta = 7.27$ ppm), Benzol-*d*₆ (C₆D₅H, $\delta = 7.16$ ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ (C₆D₁₁H, $\delta = 1.38$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

{¹H}¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (CDCl₃, $\delta = 7.27$ ppm), Benzol-*d*₆ (C₆D₆, $\delta = 7.16$ ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ (C₆D₁₂, $\delta = 1.38$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt (¹H) aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

¹⁹F-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz) und Bruker Avance NEO (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (Hexafluorbenzol, C₆F₆, $\delta = -161.64$ ppm), Benzol-*d*₆ (Hexafluorbenzol, C₆F₆, $\delta = -163.16$ ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ (Hexafluorbenzol, C₆F₆, $\delta = -163.16$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Anzahl der Fluoratome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

¹H-¹⁵N -HMBC-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (500 MHz). Locksubstanzen: Chloroform-*d*₁, Benzol-*d*₆, Cyclohexan-*d*₁₂; Externer Standard: Nitromethan (CH₃NO₂, δ = 0.0 ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹⁵N-NMR-Spektren wurden mittels der HMBC-Methode durch Anregung der Wasserstoffatome aufgenommen und erscheinen somit in Form von Singulettsignalen in der internen Projektion der F1-Achse.

{¹H}²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ [Tetramethylsilan, Si(CH₃)₄, δ = 0.0 ppm], Benzol-*d*₆ [Tetramethylsilan, Si(CH₃)₄, δ = 0.0 ppm], Cyclohexan-*d*₁₂ [Tetramethylsilan, Si(CH₃)₄, δ = 0.0 ppm]; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettsignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung ({¹H}).

(1D-)NOESY

Spektrometer Bruker Avance III HD (500 MHz, 600 MHz, 700 MHz), Bruker Avance NEO (500 MHz) und *Agilent Technologies DD2* (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (CHCl₃, δ = 7.27 ppm), Benzol-*d*₆ (C₆D₅H, δ = 7.16 ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ (C₆D₁₁H, δ = 1.38 ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle NOESY-Spektren wurden als homonukleare ¹H-¹H-Experimente aufgenommen. Für die Ermittlung der Delay- und Mischzeit wurde die longitudinale Relaxationszeit T₁ des am langsamsten relaxierenden Signals bestimmt.

¹H-DOSY-Messungen

Spektrometer Bruker Avance NEO (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*₁ (CHCl₃, δ = 7.27 ppm), Benzol-*d*₆ (C₆D₅H, δ = 7.16 ppm), Cyclohexan-*d*₁₂ (C₆D₁₁H, δ = 1.38 ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Für die Gradienten wurde eine lineare Verteilung der relativen Gradientenstärke von 3% bis 98% in 32 Schritten gewählt. Die maximale Stärke des Gradienten wurde zuvor mittels 1D-DOSY-Experimenten bestimmt.

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben [ⁿ*J*(X,Y): Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y]. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Die Kohlenstoff- sowie Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{arom} = aromatische Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten, H_{arom} = aromatische Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten.

6.1.2.2 Massenspektrometrie (GC/EI-MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*, HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Die Temperaturprogramme sind im Einzelnen angegeben; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S , ^{56}Fe).

6.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon100* von *Bruker AXS GmbH* und verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ und Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ 3.0 Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite* (v2018.7-2 und v2019.1-0) und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*, die Strukturverfeinerung mit *SHELXS*. Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX²* und *OLEX²-1.3-alpha*. Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang zu finden: U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des SHELXL-Programms verwendet mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_2 und CH und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$.

Für die Selektion luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle wurde das *X-TEMP 2 System* in Kombination mit einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH* verwendet. Für die Montage wurden *MicroGrippers*, *MicroMounts* und *MicroLoops* der Firma *MiTeGen* eingesetzt.^[93,154–156]

Die Behandlung der NH- oder OH-Wasserstoffatome der meisten XB-Akzeptoren erfolgte nicht nach der Standardprozedur (Verwendung von HFIX-Codes), sondern die Protonen werden aus der Differenzfouriersynthese (Elektronendichtekarte) bestimmt und frei verfeinert.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Quantenchemischen Rechnungen

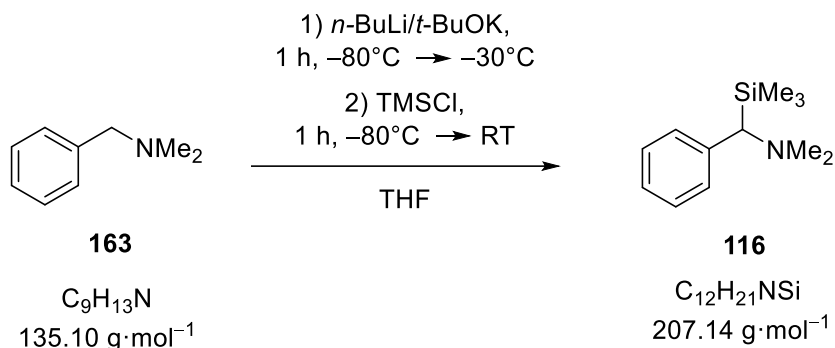
Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit den Programmen *Gaussian 09* Revision E^[157] und *Gaussian 16* Revision B01.^[158] Die *Gaussian Job Files* (gjf, Eingabedateien) wurden mit dem Interface *GaussView* (Firma Semichem, Inc., 2009) erstellt. Zudem wurde für zusätzliche Berechnungen das Programm *Orca 4.2.0-shared* verwendet.^[159,160] Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzoptimierung lieferte – bis auf wenige Ausnahmen – keine imaginären Frequenzen. Die quantenchemischen Rechnungen wurden unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-311+G(df), 6-311+G(2df) und 6-311+G(3d2f), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pwCVQZ-PP, cc-pVDZ, cc-pVTZ, def2-SVP, def2-SVPD, def2-TZVP, def2-TZVPD, def2-TZVPP, def2-QZVP, def2-QZVPD, def2-QZVPP, lanl2dz und lanl2dzdp angefertigt. Nicht implementierte Basissätze wurden aus der *Basis Set Exchange Database* entnommen.^[161] Als Methoden wurden das DFT-Funktional *BP86*, die Hybrid-DFT-Funktionale *PBE0*, *B3LYP* und *M062X* und zusätzlich die *ab-initio*-Methode (*RI*-)MP2 verwendet. Falls eine Dispersionskorrektur nicht in dem Funktional/der Methode inbegriffen gewesen ist, wurden zusätzlich die Dispersionskorrekturen *D3* oder *D3BJ* nach GRIMME verwendet.^[162] Für die Berechnung von Iod-haltigen Verbindungen wurde entsprechend der verwendeten Basissätze das jeweilige Pseudopotential verwendet und für die aug-Basissätze das Potential SK-MCDHF-RSC eingesetzt.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) und Standard-GIBBS-Energien (ΔG) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Dabei wurde als Bedingungen für die Temperatur 298.15 K (Raumtemperatur) und für den Druck 1 bar (Normaldruck) gewählt.

Für die Visualisierung und Bestimmung der ELF-Basins wurden zunächst ausgehend von experimentellen Daten unter Verwendung von *NoSpherA2* sogenannte *wave functions files* (.wfn Files) erstellt. Infolgedessen wurden die vorhandenen Wasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Strukturen mit der Methode PBE und dem Basissatz x2c-TZVPP berechnet. Die nun generierten .wfn-Files wurden mittels *multiwfn* eingelesen und die gewünschten Basins auf dem höchst möglichen Theorieniveau berechnet. Für die anschließende Visualisierung der ELF-Basins wurde das Programm *ChimeraX 1.0* verwendet. Für alle erstellten Isoflächen wurde ein Wert von 0.83 gewählt.

6.2 Synthese der XB-Akzeptoren

6.2.1 Synthese von *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (**116**)



Das *N,N*-Dimethylbenzylamin (**163**) (6.76 g, 50.00 mmol, 1.00 eq.) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (11.30 g, 100 mmol, 2.01 eq.) in THF vorgelegt, gelöst und auf -80°C abgekühlt. Es wurden 37 mL der 2.5 M *n*-BuLi/Hexan-Lösung (92.50 mmol, 1.77 eq.) zugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von dunkelrot bis rot beobachtet. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei -30°C gerührt, wonach die Lösung gelblich wurde. Nachdem sie erneut auf -80°C gekühlt wurde, wurde das Chlortrimethylsilan (10.90 g, 100 mmol, 2.01 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten bei dieser Temperatur und danach für 1 h bei RT gerührt. Zum Quenchen wurden 50 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde von der organischen Phase getrennt, mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Durch Kugelrohrdestillation unter Vakuum (Ofentemperatur: $75\text{--}78^{\circ}\text{C}$, 0.7 mbar) wurde das reine Produkt **116** in Form einer gelben Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 34% (3.54 g, 17.00 mmol) erhalten.

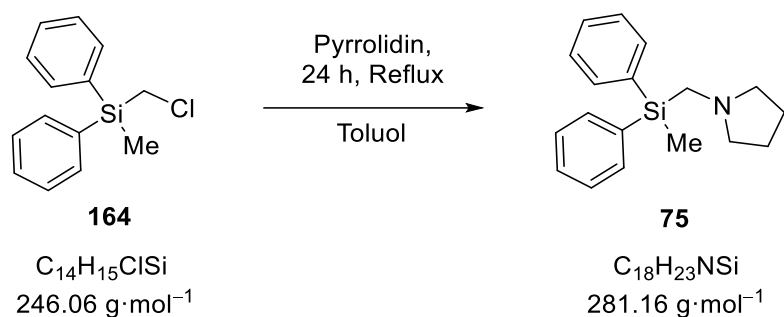
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.01$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.28 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.65 [s, 1H; NMe_2CH], 7.11–7.26 [m, 5H; H_{arom}].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.2$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 47.0 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 68.0 [1C; NMe_2CH], 125.9–128.1 [6C; C_{arom}].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 3.9$ min; m/z (%): 207 (2) [M^+], 192 (23) [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$], 134 (100) [$(\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$], 91 (9) [C_7H_7], 73 (5) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

6.2.2 Synthese von 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (**75**)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden Methyl(chlormethyl)diphenylsilan (**164**) (10.00 g, 40.60 mmol, 1.00 eq.) und Pyrrolidin (11.60 g, 163 mmol, 4.00 eq.) in ein mit 50 mL trockenem Et₂O gefüllten Schlenkkolben vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Zur orange gefärbten Reaktionslösung wurden weitere 2.88 g Pyrrolidin (40.60 mmol, 1.00 eq.) zugegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Durch Filtrieren wurde die Lösung von den Salzen abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Durch Kugelrohrdestillation unter Vakuum (Ofentemperatur: 155 °C, 0.7 mbar) wurde das reine Produkt **75** als gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 61% (6.92 g, 24.60 mmol) erhalten.

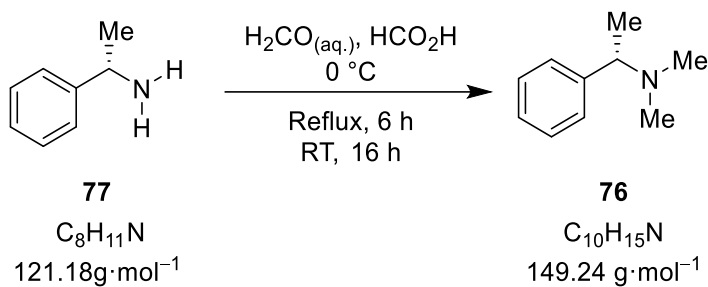
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.59 [s, 3H; SiCH₃], 2.31 [s, 4H; CH₃(CH₂)₂CH₃], 2.48 [s, 6H; N(CH₂)₃], 7.22-7.56 [m, 10H; H_{arom}].

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = -3.92 [1C; SiCH₃], 24.3 [2C; CH₃(CH₂)₂CH₃], 45.7 [1C; SiCH₂], 58.6 [2C; N(CH₂)₂], 128-134.9 [12C; C_{arom}].

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = -12.0 [SiC₄].

GC/EI-MS: t_R = 6.2 min; m/z (%): 280 (35) [M⁺], 197 (21) [(M-C₅H₁₀N)⁺], 182 (3) [(C₁₂H₁₀Si)⁺], 84 (100) [(C₅H₁₀N)⁺].

6.2.3 Synthese von (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**)

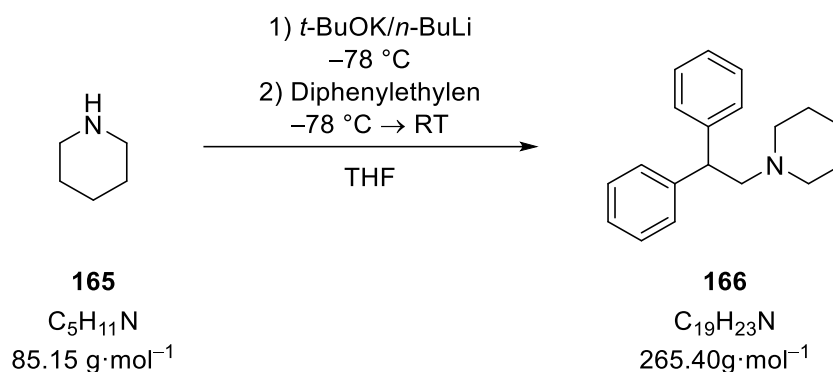


Zu (S)-1-Phenylethan-1-amin (**77**) (5.00 g, 41.26 mmol, 1.00 eq) wurde bei 0 °C Ameisensäure (95%, 15 mL, 41.26 mmol, 1.00 eq.) tropfenweise hinzugegeben. Dann wurde eine Formaldehyd-Lösung (37% in Wasser, 10 mL, 123.21 mmol, 3.00 eq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei 130 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt und erneut für 3.5 h auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde zu Beginn eine KOH-Lösung und später KOH-Palletts zugegeben, um einen pH-Wert von 13 einzustellen. Danach wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zuletzt wurde das Produkt mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt (Ofentemperatur: 42 °C, 0.7 mbar). Das Produkt **76** wurde mit einer Ausbeute von 61% als farbloses Öl erhalten (3.73 g, 24.96 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (d, ³J(H,H) = 6.85 Hz, 3H; CHCH₃N), 2.21 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.25 (q, ³J(H,H) = 6.52 Hz, ³J(H,H) = 6.85 Hz, 1H; CHCH₃N), 7.28 (m, 5H; H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 20.2 (1C; CHCH₃N), 43.3 (2C; N(CH₃)₂), 66.0 (1C; CHCH₃N), 126.9–144.1 (6C; C_{arom}) ppm.

GC-EI/MS: t_R = 6.0 min; m/z (%) = 149 (8) [M⁺], 134 (100) [M-CH₃⁺], 105 (15) [C₈H₉⁺], 77 (12) [C₆H₅⁺], 72 (27) [C₄H₁₀N⁺].

6.2.4 Synthese von Diphenylethylpiperidin (**166**)

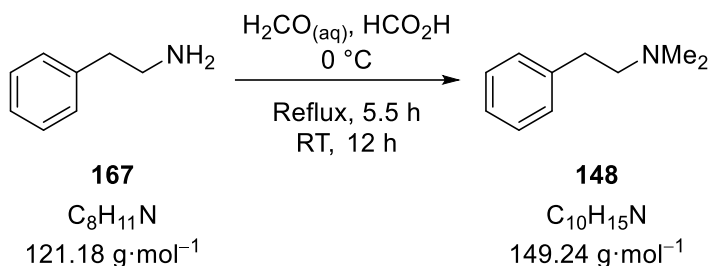
Es wurden Kalium-*tert*-butanolat (896 mg, 8.00 mmol, 1.00 eq.) und Piperidin (**165**) (688 mg, 8.00 mmol, 1.00 eq.) in 60 mL THF vorgelegt. Nach Kühlen auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 3.2 mL, 8.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde dann bei RT für eine Stunde gerührt. Erneutes Abkühlen auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und Zugabe von Diphenylethylen (1440 mg, 8.00 mmol, 1.00 eq.) färbte die Lösung rot. Das Gemisch wurde eine Stunde bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine weitere halbe Stunde bei RT gerührt und anschließend gequenchet. Das Gemisch wurde mit Diethylether (3 x 60 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mittels MgSO_4 getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und eine anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 mbar) lieferte das Produkt Diphenylethylpiperidin (**166**) (0.65 g, 2.45 mmol) als trübe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 30%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76\text{--}0.79$ [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.13-1.25 [m, 8H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.93-1.99 [m, 2H; NCH_2CH], 3.81 [m, 1H; NCH_2CH], 7.06-7.21 [m, 10H; H_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.5$ [1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 27.7 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 31.8 [1C; NCH_2CH], 35.7 [1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 51.4 [1C; NCH_2CH], 126.0-145.4 [12C; C_{arom}] ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 10.7$ min; m/z (%): 265 (1) [M^+], 181 (1) [($\text{M}-\text{NC}_5\text{H}_{10}$) $^+$], 167 (100) [($\text{M}-\text{NC}_6\text{H}_{12}$) $^+$], 98 (1) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$] 77 (7) [C_6H_5^+].

6.2.5 Synthese von *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**148**)

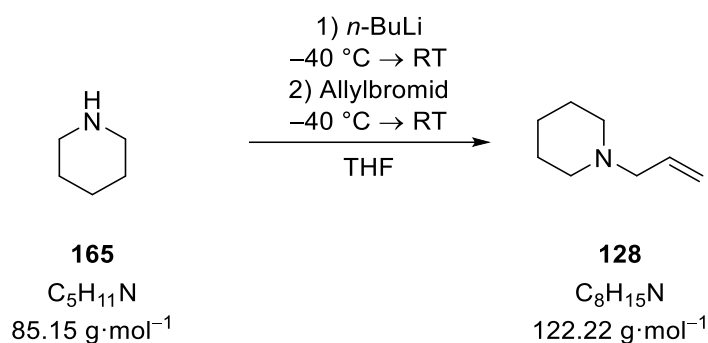


Zu Phenylethylamin (**167**) (4.00 g, 33.00 mmol, 1.00 eq) wurde bei 0 °C Ameisensäure (95%, 14 mL, 33.00 mmol, 1.00 eq.) tropfenweise hinzugegeben. Dann wurde eine Formaldehyd-Lösung (37% in Wasser, 14 mL, 153.21 mmol, 4.00 eq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 5.5 h bei 130 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde zu Beginn eine KOH-Lösung und später KOH-Pallets zugegeben, um einen pH-Wert von 13 einzustellen. Danach wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zuletzt wurde das Produkt mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt (Ofentemperatur: 65 °C, 0.7 mbar). Das Produkt **148** wurde mit einer Ausbeute von 70% als farbloses Öl erhalten (3.44 g, 23.05 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 [s, 6H; NCH₃], 2.49-2.53 [m, 2H; NCH₂CH₂], 2.76–2.80 [m, 2H; NCH₂CH₂], 7.17–7.29 [m, 5H; *H*_{arom}] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 34.4 [1C; NCH₂CH₂], 45.1 [2C; NCH₃], 61.5 [1C; NCH₂CH₂], 125.8–140.8 [6C; *C*_{arom}] ppm.

GC/EI-MS: t_R = 6.5 min; *m/z* (%): 149 (6) [M⁺], 134 (4) [(M-Me)⁺], 105 (14) [(M-NC₂H₆)⁺], 91 (16) [C₇H₇⁺], 58 (100) [NC₃H₈⁺].

6.2.6 Synthese von Allylpiperidin (**128**)

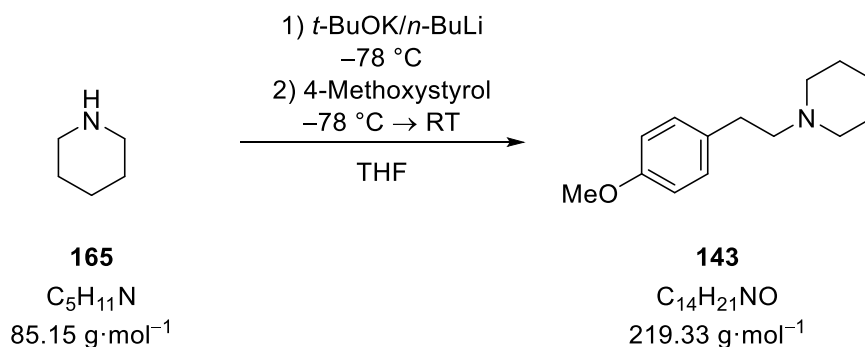
Es wurde Piperidin (**165**) (4.25 g, 50.00 mmol, 1.00 eq.) in 60 mL THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 20 mL, 50.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin langsam auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Allylbromid (4.32 mL, 50.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Nach anschließendem Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur wurde dieses über Nacht für 19 h gerührt. Die Phasen wurden durch Zugabe von 2 N Salzsäure getrennt und durch gesättigte KOH-Lösung ein pH-Wert von 13 eingestellt. Es wurde mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Feindestillation mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $40\text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 mbar) lieferten das Produkt **128** als farblose Flüssigkeit (0.86 g, 7.00 mmol) mit einer Ausbeute von 14%.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43\text{--}1.60$ [m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], $2.37\text{--}2.51$ [m, 4H; NCH_2CH_2], 2.95 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 2H; NCH_2CH], $5.10\text{--}5.17$ [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$], $5.85\text{--}5.91$ [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.5$ [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.1 [NCH_2CH_2], 54.6 [NCH_2CH_2], 62.8 [NCH_2CH], 117.6 [$\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$], 135.8 [NCH_2CH] ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 4.5\text{ min}$; m/z (%): 124 (100) [M^+], 98 (100) [$(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3)^+$], 84 (21) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$].

6.2.7 Synthese von 1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin (**143**)



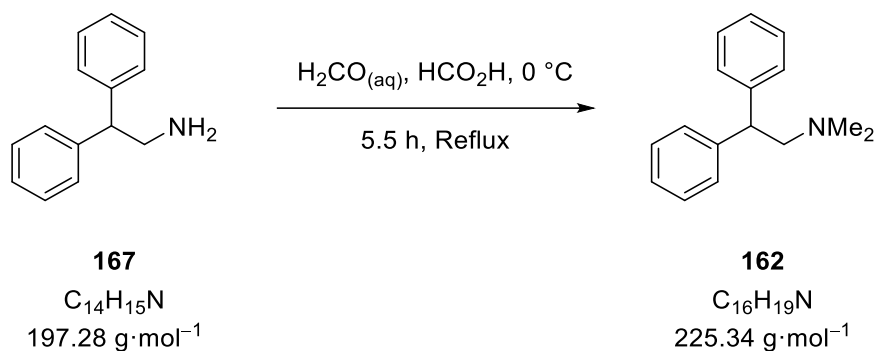
Es wurden Kalium-*tert*-butanolat (896 mg, 8.00 mmol, 1.00 eq.) und Piperidin (**165**) (688 mg, 8.00 mmol, 1.00 eq.) in 60 mL THF vorgelegt. Nach Kühlen des Reaktionsgemisches auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 3.2 mL, 8.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und für eine Stunde gerührt. Danach wurde 4-Methoxystyrol (1080 mg, 8.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde gequenchet, die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 60 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Feindestillation mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $115\text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 mbar) lieferte das Produkt **143** (220 mg, 1.00 mmol) als hellgelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 13%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.46\text{--}1.48$ [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], $1.60\text{--}1.66$ [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], $2.47\text{--}2.50$ [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], $2.52\text{--}2.55$ [t, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2H; NCH_2CH_2], $2.74\text{--}2.78$ [t, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2H; NCH_2CH_2], 3.79 [s, 3H; OCH_3], $6.82\text{--}7.14$ [m, 4H; H_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.7$ [1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.3 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 33.0 [1C; NCH_2CH_2], 54.8 [1C; OCH_3], 55.5 [2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 62.0 [1C; NCH_2CH_2], $114.0\text{--}158.2$ [6C; C_{arom}] ppm.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 10.48$ min; m/z (%): 219 (1) [M^+], 135 (6) [$\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$], 121 (12) [$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$], 107 (1) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$], 98 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$].

6.2.8 Synthese von *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (**162**)



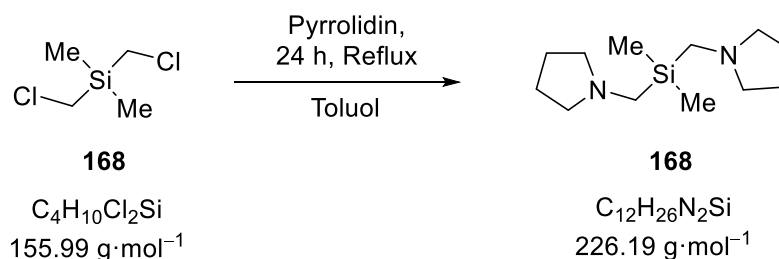
Diphenylethylamin (**167**) (2.84 g, 14.39 mmol, 1.00 eq.) wurde unter Eiskühlung in Ameisensäure (95%, 6.0 mL, 14.39 mmol, 1.00 eq.) vorgelegt und anschließend Formaldehyd (37% in Wasser, 6.0 mL, 42,93 mmol, 3.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 5.5 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Unter Verwendung von Kaliumhydroxid-Pallets wurde ein pH-Wert von 13 eingestellt und anschließend mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Danach wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Entfernen der flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck und Feindestillation mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $145\text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 mbar) lieferten das Produkt **162** (2.37 g, 10.5 mmol) als klare Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 73%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.05 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, 2H; NCH_2CH], 3.90 [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1H; NCH_2CH], 7.16–7.30 [m, 10H; H_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.5$ [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 22.5 [1C; NCH_2CH], 25.3 [1C; NCH_2CH], 125.9–145.3 [12C; C_{arom}] ppm.

GC/EI-MS: m/z (%) = 10.1 min; m/z (%): 224 (1) [M^+], 208 (1) [M-Me^+], 178 (3) [M-NMe_2^+], 165 (18) [$\text{C}_{13}\text{H}_{11}^+$], 90 (2) [C_7H_7^+], 77 (4) [C_6H_5^+], 58 (100) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$].

6.2.9 Synthese von Dimethylbis(pyrrolidin-1-methyl)silan (**169**)

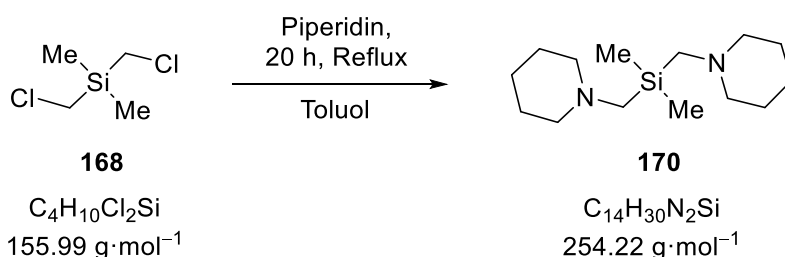


Unter Schutzgasatmosphäre wurden Bis(chlormethyl)dimethylsilan (**168**) (10.00 g, 64.00 mmol, 1.00 eq.) und Pyrrolidin (31.90 g, 449 mmol, 7.00 eq.) in ein mit 50 mL trockenem Et_2O gefüllten Schlenk Kolben vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 20 h unter Rückfluss

erhitzt. Zur rötlich gefärbten Reaktionslösung wurden weitere 9.10 g Pyrrolidin (128 mmol, 2.00 eq.) zugegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Durch Filtrieren wurde die Lösung von den Salzen abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Durch die Kugelrohrdestillation unter Vakuum konnte kein reines Produkt **169** erhalten werden.

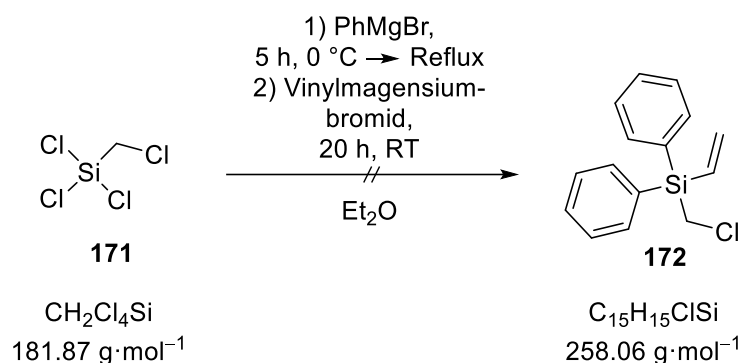
GC/EI-MS: $t_R = 4.5$ min; m/z (%): 226 (7) [M^+], 211 (1) [($M-CH_3$) $^+$], 142 (100) [($M-C_5H_{10}N$) $^+$], 126 (13) [($M-C_6H_{16}NSi$) $^+$], 84 (73) [($M-C_7H_{16}NSi$) $^+$].

6.2.10 Synthese von Dimethylbis(piperidin-1-methyl)silan (**170**)



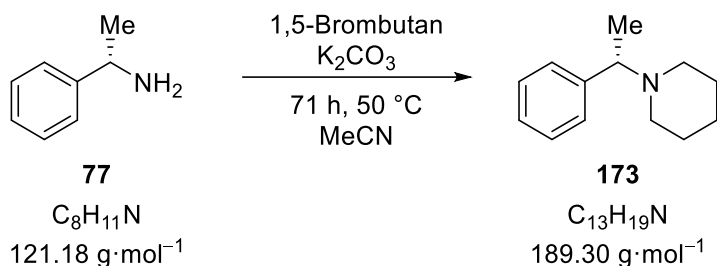
Unter Schutzgasatmosphäre wurden Bis(chlormethyl)dimethylsilan (**168**) (10.00 g, 64.00 mmol, 1.00 eq.) und Piperidin (38.20 g, 449 mmol, 7.00 eq.) in ein mit 50 mL trockenem Et_2O gefüllten Schlenkcolben vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Durch Filtrieren wurde die Lösung von den Salzen abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Durch die Kugelrohrdestillation unter Vakuum konnte kein reines Produkt **170** erhalten werden.

GC/EI-MS: $t_R = 5.0$ min; m/z (%): 254 (3) [M^+], 156 (100) [($M-C_6H_{12}N$) $^+$], 140 (2) [($M-C_7H_{15}N$) $^+$], 98 (30) [($C_6H_{12}N$) $^+$].

6.2.11 Synthese von (Chlormethyl)diphenyl(vinyl)silan (**172**)

Unter Argongegenstrom wurden Magnesiumspäne (8.02 g, 0.33 mol, 2.20 eq.) in ein mit 30 mL trockenem Et_2O gefüllten Dreihals-Kolben vorgelegt. In ein Tropftrichter mit Druckausgleich wurden 31.6 mL Phenylmagnesiumbromid (0.30 mol, 2.00 eq.) und 150 mL Et_2O zugegeben. Diese Lösung wurde in den Kolben mit Magnesiumspänen zugetropft. Das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt, 15 Minuten refluxiert und nach Abkühlung weitere 5 Minuten gerührt. Unter Eiskühlung wurde das Reaktionsgemisch zu einer Lösung aus Trichlor(chlormethyl)silan (**171**) (27.00 g, 0.15 mol, 1.00 eq.) und 150 mL Et_2O langsam zugegeben, wobei ein weißer Feststoff entstanden ist. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 10 Minuten bei 0°C gerührt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend inert filtriert. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lösung in ein mit 50 mL trockenem Et_2O gefüllten Kolben vorgelegt. Diese Lösung wurde unter Eiskühlung langsam der 1 M Vinylmagnesiumbromid/THF-Lösung (83.0 mL, 83.00 mol, 0.70 eq.) zugetropft. Es entstand ein zwei Phasen Gemisch. Die obere Phase war dunkelgrün und die untere gelblich. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung weitere 10 Minuten unter Eiskühlung und dann 20 h bei RT gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausgefallen ist. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Die gelbe organische Phase wurde filtriert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das dunkelgrüne Rohprodukt wurde destilliert, jedoch konnte das gewünschte Produkt **172** nicht erhalten werden.

6.2.12 Synthese von (S)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (173)



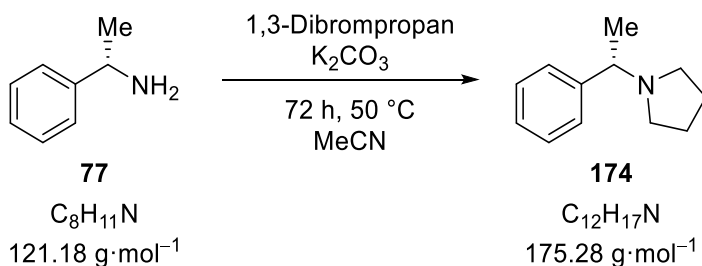
Es wurden 1,5-Dibrompentan (15.00 g, 65.23 mmol, 1.20 eq.) und Kaliumcarbonat (30.64 g, 221.76 mmol, 4.00 eq.) in MeCN (300 mL) vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**77**) (6.73 g, 55.44 mmol, 1.00 eq.) zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 71 h auf 50°C erhitzt. Dann wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zuerst säulenchromatographisch (PE:TEA = 100:1) und anschließend mittels einer Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Das Produkt **173** wurde mit einer Ausbeute von 21% als gelbes Öl erhalten (2.20 g, 11.63 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (m, 5H; NCHCH_3 und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.47 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.27 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.31 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.77 \text{ Hz}$, 1H; NCHCH_3), 7.19 (m, 5H; H_{arom}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.4$ (1C; NCHCH_3), 24.6 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.3 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 51.5 (2C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 65.2 (1C; NCHCH_3), 126.6–143.9 (6C; C_{arom}) ppm.

GC-EI/MS: $t_{\text{R}} = 8.4 \text{ min}$; m/z (%) = 189 (7) [M^+], 174 (100) [$\text{M}-\text{CH}_3^+$], 112 (27) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+$], 91 (15) [$\text{C}_7\text{H}_6^{2+}$], 77 (15) [C_6H_5^+].

6.2.13 Synthese von (S)-1-(1-Phenylethyl)pyrrolidine (174)



Es wurden 1,4-Dibrombutan (15.00 g, 69.47 mmol, 1.20 eq.) und Kaliumcarbonat (31.84 g, 230.39 mmol, 4.00 eq.) in MeCN (350 mL) vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**77**) (6.98 g, 57.66 mmol, 1.00 eq.) zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 72 h auf 50°C erhitzt. Dann wurde der Feststoff

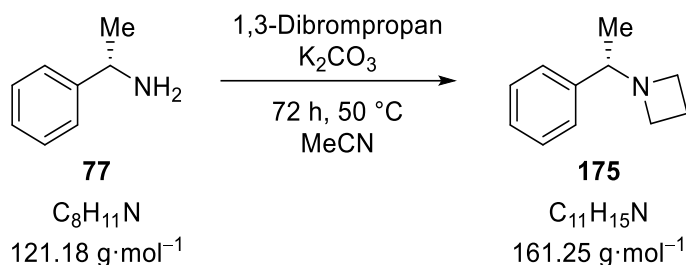
abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zuerst säulenchromatographisch (PE:TEA = 1:0 → 10:1) aufgereinigt und dann mithilfe von 2 N Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und mit Et₂O (3 x 70 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 300 mL) extrahiert und die vereinten wässrigen Phasen mithilfe einer KOH-Lösung auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Dann wurden diese mit Et₂O extrahiert (3 x 300 mL) und die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **174** mit einer Ausbeute von 54% als rotbraunes Öl erhalten (5.46 g, 31.15 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (s, 3H; NCHCH₃), 1.77 (m, 4H; NCH₂CH₂), 2.39 (m, 1H; NCH₂CH₂), 2.58 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.20 (q, ³J(H,H) = 6.60 Hz, 1H; NCHCH₃), 7.30 (m, 5H; H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 23.2 (1C; NCHCH₃), 23.4 (2C; NCH₂CH₂), 53.0 (2C; NCH₂CH₂), 66.0 (1C; NCHCH₃), 126.8–145.7 (6C; C_{arom}) ppm.

GC-EI/MS: t_R = 7.7 min; m/z (%) = 176 (6) [M⁺], 160 (100) [M-CH₃⁺], 98.0 (33) [C₆H₁₂N⁺], 77.0 (13) [C₆H₅⁺].

6.2.14 Synthese von (S)-1-(1-Phenylethyl)azetidine (175)



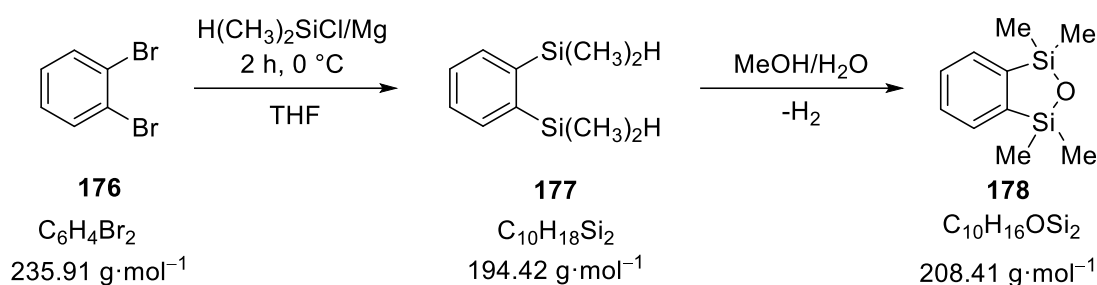
Es wurden 1,3-Dibromopropan (15.00 g, 74.29 mmol, 1.20 eq.) und Kaliumcarbonat (34.09 g, 246.66 mmol, 4.00 eq.) in MeCN (350 mL) vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**77**) (7.37 g, 61.66 mmol, 1.00 eq.) hinzugegotropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 72 h auf 50 °C erhitzt. Dann wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zuerst säulenchromatographisch (PE:TEA = 1:0 → 10:1) aufgereinigt und dann mithilfe von 2 N Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und mit Et₂O (3 x 70 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 300 mL) extrahiert und die vereinten wässrigen Phasen mithilfe einer KOH-Lösung auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Dann wurden diese mit Et₂O extrahiert (3 x 300 mL) und die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **175** mit einer Ausbeute von 50% als gelbliches Öl erhalten (5.01 g, 31.07 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 3H; NCHCH_3), 1.97 (m, 2H; NCH_2CH_2), 3.03 (m, 2H; NCH_2CH_2), 3.14 (m, 2H; NCH_2CH_2), 3.21 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.48$ Hz, 1H; NCHCH_3), 7.22 (m, 5H; H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.6$ (1C; NCH_2CH_2), 20.9 (1C; NCHCH_3), 54.4 (2C; NCH_2CH_2), 68.8 (1C; NCHCH_3), 126.9–143.5 (6C; C_{arom}) ppm.

GC-EI/MS: $t_{\text{R}} = 6.9$ min; m/z (%) = 161 (12) [M^+], 146 (100) [M-CH_3^+], 105 (62) [C_8H_9^+], 91 (62) [$\text{C}_7\text{H}_6^{2-}$], 77 (12) [C_6H_5^+], 56 (12) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$].

6.2.15 Synthese von 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2,1,3-benzoxadisilole (**178**)



In einem Dreihalskolben (500 mL) ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde eine Mischung aus Magnesium (5.20 g, 210.00 mmol, 2.10 eq.) und Dimethylchlorsilan (20.00 g, 210.00 mmol, 2.10 eq.) in THF (15 mL) hergestellt. Daraufhin wurde eine Lösung aus 1,2-Dibrombenzol (**176**) (23.50 g, 100.00 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wurde die Lösung 2 h bei 0 °C und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit dem Silan bei niedrigem Druck entfernt. Der trockene Rückstand wurde in Hexan aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde erneut entfernt und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen destilliert (Sdp.: 130 °C, 13.3 mbar). Durch die Destillation wurde das Produkt **177** (10.52 g, 50.40 mmol) mit einer Ausbeute von 55% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.36$ [s, 12H; $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$], 4.44–4.48 [m, 2H; $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$], 7.36–7.56 [m, 4H; H_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.7$ [4C; $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$], 128.4–144.3 [6C; C_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = -19,86$ [2Si; $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.0$ min; m/z (%): 194 (25) [M^+], 177 (93) [(M-CH_3) $^+$], 135 (100) [($\text{M-SiH}(\text{CH}_3)_2$) $^+$].

Anschließend wurde das Zwischenprodukt **177** (5.21 g, 25.00 mmol, 1.00 eq.) zu einer Lösung aus in Methanol (3 mL/mmol) gelöstem Natrium (4.60 g, 0.20 mmol, 0.10 eq) hinzugegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei RT gerührt. Daraufhin wurde die Lösung gequench und über Nacht gerührt. Anschließend wurde

das Produkt **178** mit Wasser ausgefällt, abgetrennt und in Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen (3 x 100 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **178** (4.63 g, 22.20 mmol) konnte mit einer Ausbeute von 88% erhalten werden.

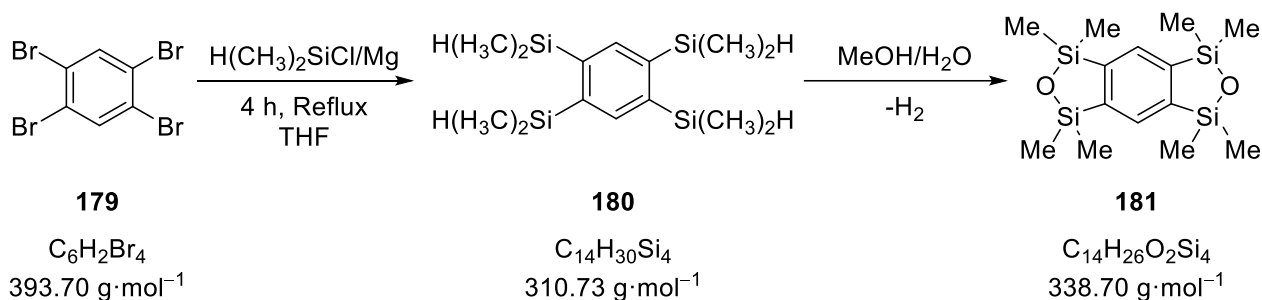
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.37 [s, 12H; Si(CH₃)₂], 7.35–7.59 [m, 4H; H_{arom}] ppm.

{¹H}¹³C-NMR: (101 MHz, CDCl₃) δ = 1.0 [4C; Si(CH₃)₂], 128.9–148.1 [6C; C_{arom}] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR: (101 MHz, CDCl₃) δ = 15.2 [Si(CH₃)₂] ppm.

GC/EI-MS: t_R = 6.4 Min; m/z (%): 208 (23) [M⁺], 193 (100) [M-CH₃⁺], 163 (23) [M-(CH₃)₃⁺], 105 (17) [(C₆H₄Si)⁺].

6.2.16 Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7,-Octamethyl-5,7-dihydro-1H-3H-benzol[1,2-c:4,5-c']-bis[(1,2,5)oxodisilol] (**181**)



In einem Dreihalskolben (500 mL) ausgestattet mit Rückflusskühler wurde eine Mischung aus Magnesium (8.70 g, 360 mmol, 8.00 eq.) und Chlordimethylsilan (34 g, 360 mmol, 8.00 eq.) in THF (50 mL) hergestellt. Dieser Mischung wurde eine Lösung aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**179**) (17.70 g, 45.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wurde die Lösung 4 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit dem Silan bei vermindertem Druck entfernt. Daraufhin wurde eine flüssig-fest Extraktion in Hexan durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde erneut entfernt und der Rückstand abdekanntiert. Durch Abtrennen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde das Produkt **180** (27.89 g, 89.70 mmol) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 50% erhalten.

¹H-NMR: (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.32 [s, 24H; SiH(CH₃)₂], 4.67 [m, 4H; SiH(CH₃)₂], 7.35 [s, 1H; H_{arom}], 7.49 [s, 1H; H_{arom}] ppm.

{¹H}¹³C-NMR: (151 MHz, CDCl₃) δ = -2.5 [8C; Si(CH₃)₂], 139.7–144.2 [6C; C_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 19.4$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.6$ Min; m/z (%): 310 (10) [M^+], 295 (38) [$\text{M}-\text{CH}_3^+$], 251 (1) [$\text{M}-\text{SiH}(\text{CH}_3)^+$], 235 (14) [$\text{M}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2^+$], 177 (8) [$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Si}_2^+$].

Anschließend wurde das Zwischenprodukt **180** (13.95 g, 82.30 mmol, 1.00 eq.) zu einer Lösung aus in Methanol (3 mL/mmol) gelöstem Natrium, (7.60 g, 658.80 mmol, 8.00 eq) hinzugegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei RT gerührt. Daraufhin wurde das System gequenchet und für 4 h gerührt. Anschließend wurde das Produkt **181** mit Wasser ausgefällt, abgetrennt und in Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und mit Hilfe der Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130 °C, 13.3 mbar) aufgereinigt. Das Produkt **181** konnte als gelber Feststoff (4.17 g, 12.37 mmol) mit einer Ausbeute von 15% erhalten werden.

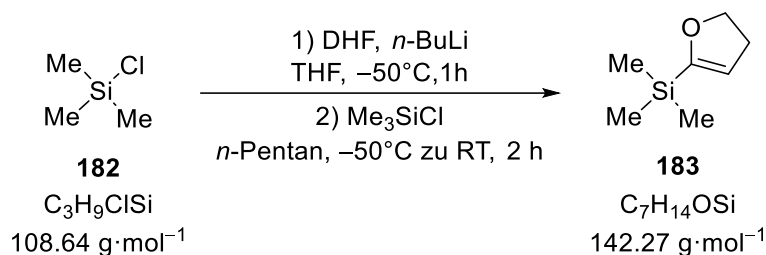
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.29$ [s, 24H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 7.98 [s, 2H; *arom.* H)] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$: (151 MHz, CDCl_3) $\delta = -50.1$ [8C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 98.0–103.2 [6C; C_{arom}] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 14.5$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 8.8$ Min; m/z (%): 338 (10) [M^+], 323 (100) [$\text{M}-\text{CH}_3^+$], 308 (1) [$\text{M}-(\text{CH}_3)_2^+$], 293 (100) [$\text{M}-(\text{CH}_3)_3^+$].

6.2.17 Synthese von 2,3-Dihydro-5-(trimethylsilyl)furan (**183**)



2,3-Dihydrofuran (2.18 mL, 28.78 mmol, 1.10 eq.) wurde in THF (30 mL) vorgelegt und auf -50°C gekühlt. Die Lösung wurde mit *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 11.5 mL, 28.78 mmol, 1.10 eq.) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C erwärmt, für 1 h gerührt und in eine Lösung aus Chlortrimethylsilan (**182**) (2.84 g, 26.16 mmol, 1.00 eq.) in *n*-Pentan (50 mL) über eine Transferkanüle zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 15 Minuten bei -50°C , 30 Minuten bei 0°C und 15 Minuten bei RT gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde Ammoniumchlorid zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über

Na₂SO₄ getrocknet. Das Extrakt wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach der Kugelrohrdestillation wurde das Produkt **183** als klares Öl (2.14 g, 14.97 mmol) mit einer Ausbeute von 57% erhalten.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.15 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.59 [m, 2H; SiCOCH₂CH₂CH], 4.28 [t, ³J(H,H) = 9.60 Hz, 2H; SiCOCH₂CH₂CH], 5.20 [t, ³J(H,H) = 2.51 Hz, 1H; SiCOCH₂CH₂CH] ppm.

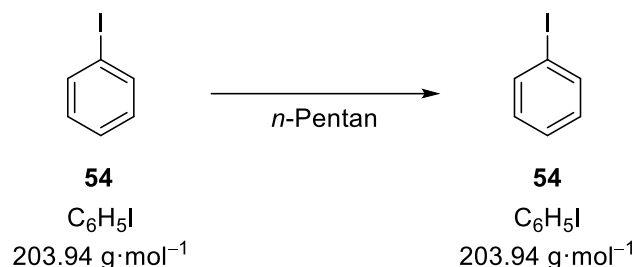
{¹H}¹³C-NMR: (101 MHz, CDCl₃) δ = -2.2 [3C; Si(CH₃)₃], 30.6 [1C; SiCOCH₂CH₂CH], 70.4 [1C; SiCOCH₂CH₂CH], 111.1 [1C; Si(COCH₂CH₂CH)], 162.4 [1C; SiCOCH₂CH₂CH] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR: (101 MHz, CDCl₃) δ = -10.9 [Si(CH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS: t_R = 4.3 Min; m/z (%): 142 (31) [M⁺], 127 (11) [M-CH₃⁺], 97 (93) [M-(CH₃)₃⁺], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺].

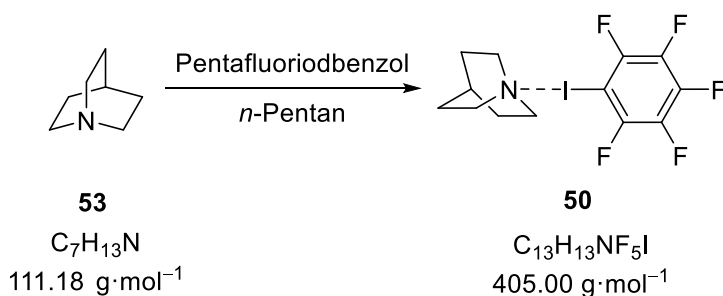
6.3 Synthese der Halogenbrücken-Addukte und Kristallisation der XB-Donoren

6.3.1 Synthese von Iodbenzol (**54**)



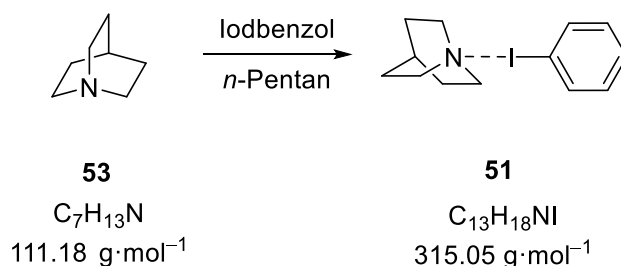
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde Iodbenzol (**54**) (0.5 mL, 4.50 mmol) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die –30 °C Truhe und dann in die –80 °C Truhe gestellt. Das Produkt **54** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.2 Synthese von Chinuclidin (**53**) mit Pentafluoriodbenzol (**35**)



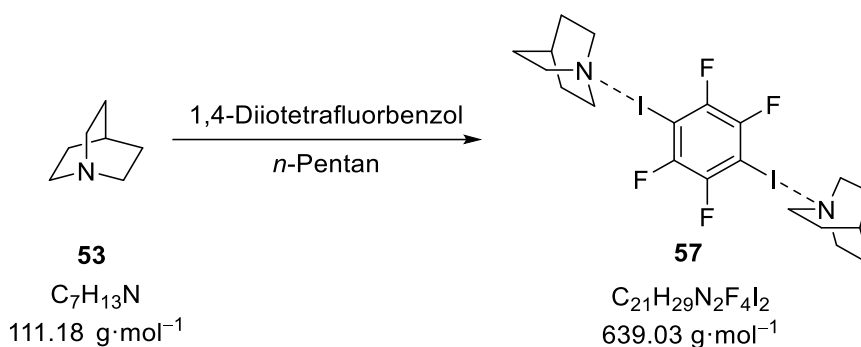
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**35**) (0.13 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die –30 °C Truhe gestellt. Das Produkt **50** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.3 Synthese von Chinuclidin (**53**) mit Iodbenzol (**54**)



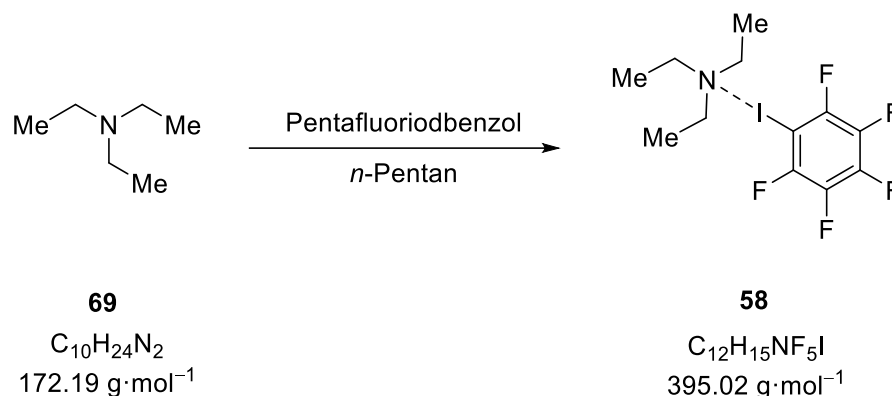
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Iodbenzol (**54**) (0.11 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **51** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.4 Synthese von Chinuclidin (**53**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**)



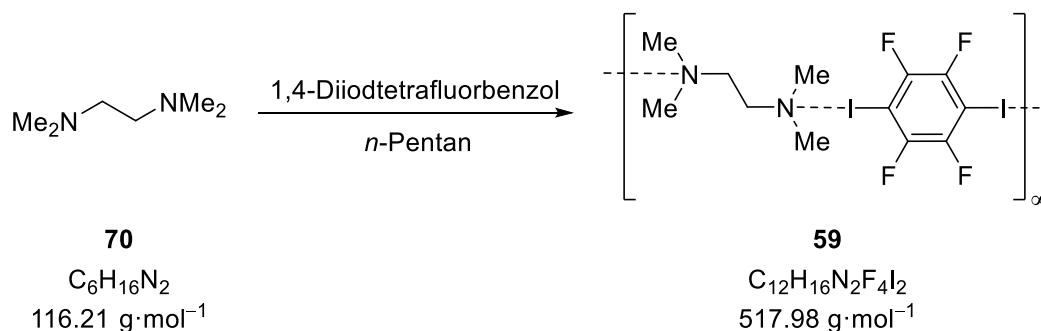
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **57** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.5 Synthese von Triethylamin (69) mit Pentafluoriodbenzol (35)

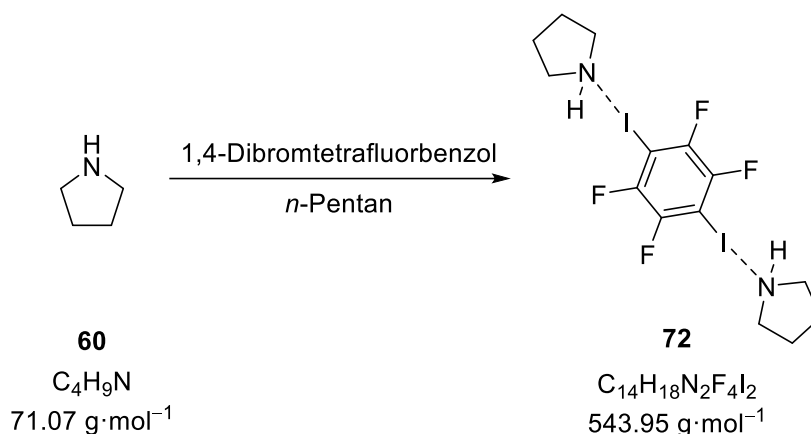


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Triethylamin (**69**) (0.14 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**35**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **58** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

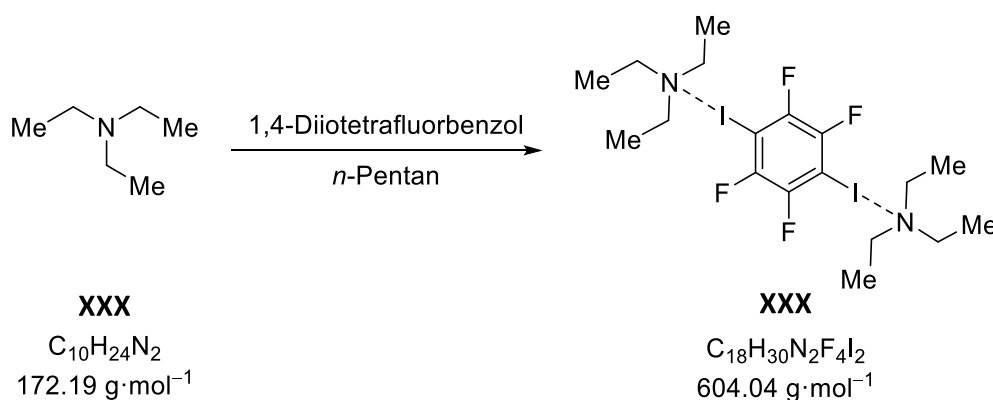
6.3.6 Synthese von TMEDA (70) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMEDA (**70**) (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **59** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

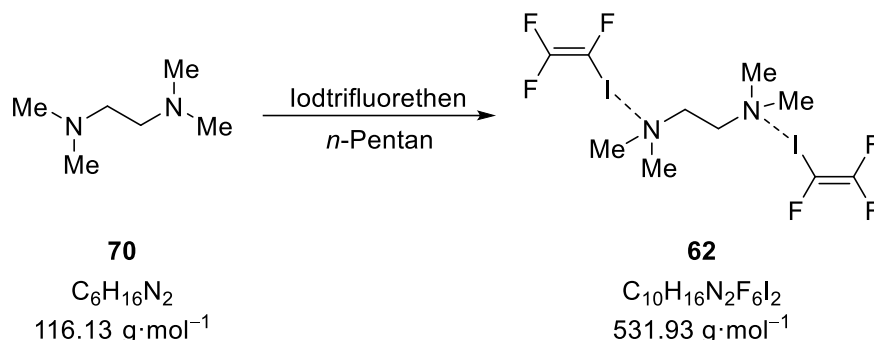
6.3.7 Synthese von Pyrrolidin (**72**) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**34**)

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Pyrrolidin (**72**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **60** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.8 Synthese von Triethylamin (**69**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**)

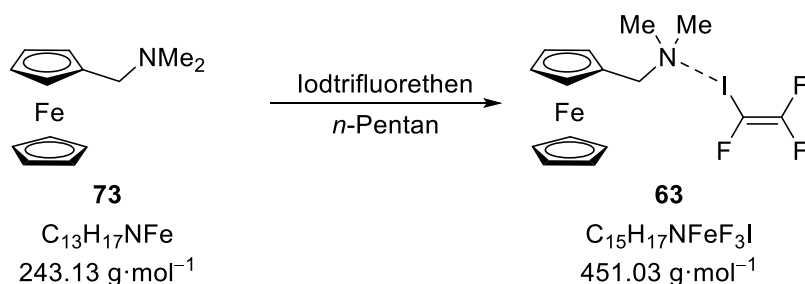
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Triethylamin (**69**) (0.14 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **61** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.9 Synthese von TMEDA (70) mit Iodtrifluorethen (56)



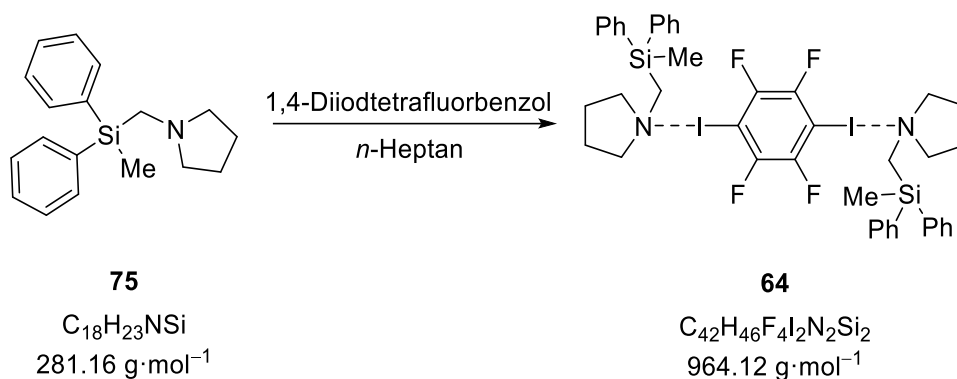
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4.0 mL trockenes *n*-Pentan auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde TMEDA (**70**) (0.15 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gestellt. Das Produkt **62** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.10 Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (73) mit Iodtrifluorethen (56)



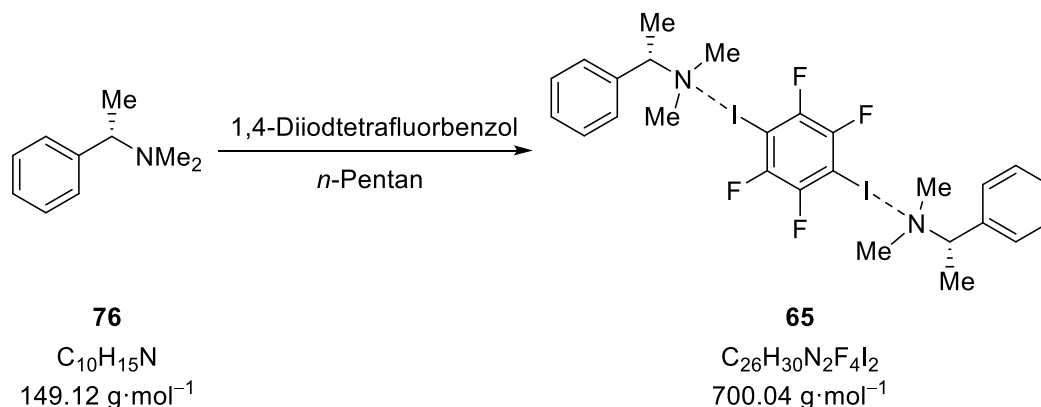
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4.0 mL trockenes *n*-Pentan auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) (0.2 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gestellt. Das Produkt **63** konnte in Form von gelblichen Plättchen erhalten werden.

6.3.11 Synthese von 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (75) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)



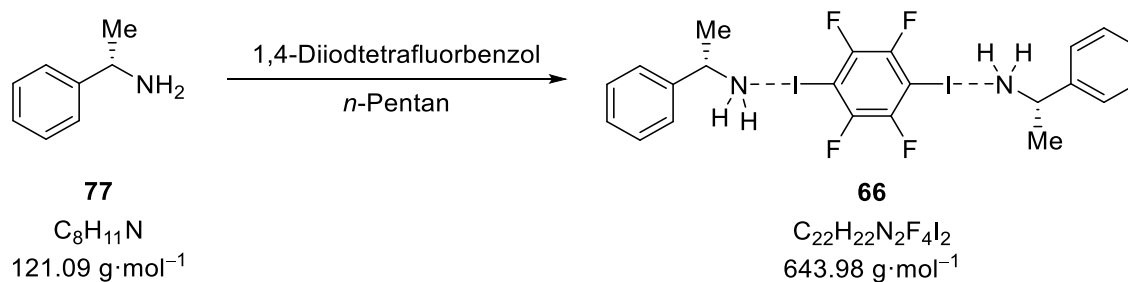
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (**75**) (101 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) (201 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Heptan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die -30 °C Truhe gestellt. Das Produkt **64** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.12 Synthese von (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (34)



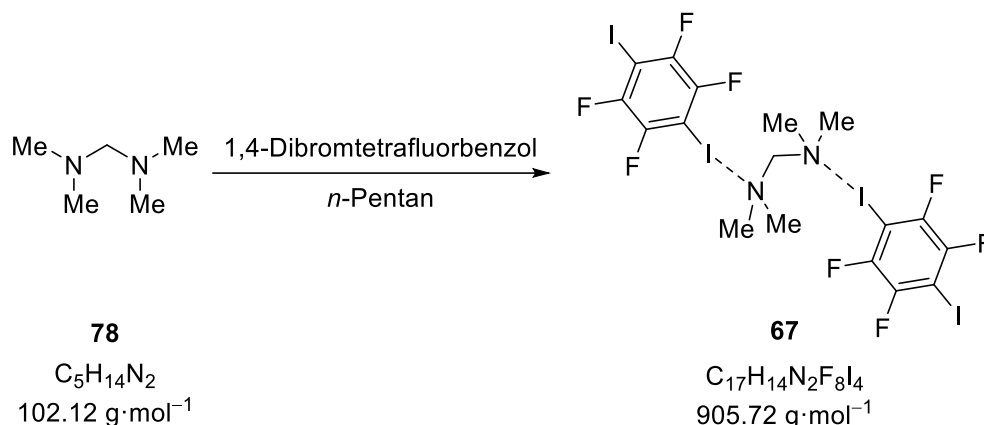
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die -30 °C Truhe gestellt. Das Produkt **65** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.13 Synthese von (S)-1-Phenylethan-1-amin (**77**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**)

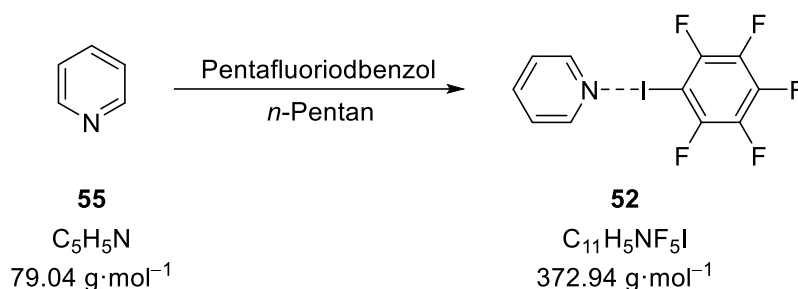


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (S)-1-Phenylethan-1-amin (**77**) (150 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **66** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden

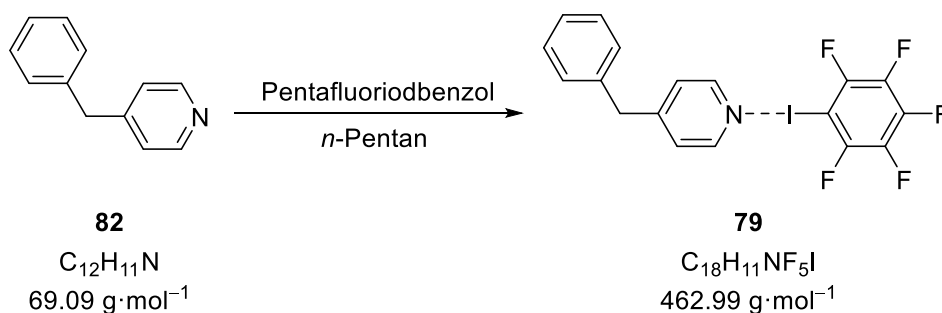
6.3.14 Synthese von TMMDA (**78**) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**34**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMMDA (**78**) (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**34**) (200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **67** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

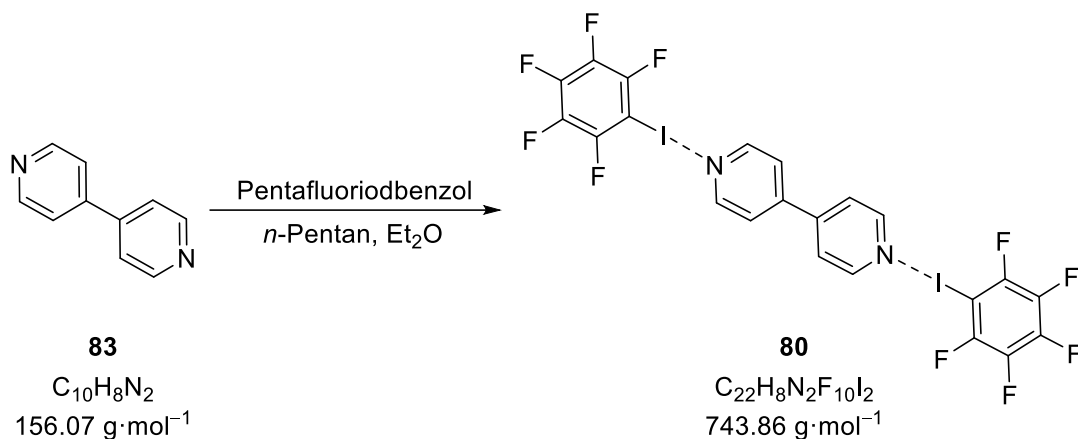
6.3.15 Synthese von Pyridin (**55**) mit Pentafluoriodbenzol (**35**)

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Pyridin (**55**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**35**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **52** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.16 Synthese von 4-Benzylpyridin (**82**) mit Pentafluoriodbenzol (**79**)

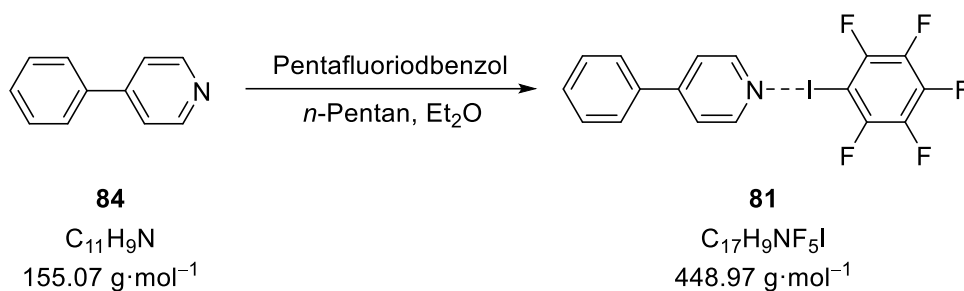
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4-Benzylpyridin (**82**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**35**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **79** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.17 Synthese von 4,4'-Bipyridin (**83**) mit Pentafluoriodbenzol (**35**)



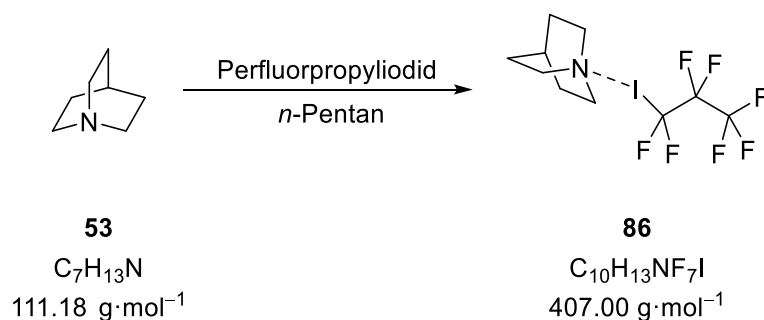
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4,4'-Bipyridin (**83**) (156 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**35**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.5 mL trockenem *n*-Pentan und 1.5 mL trockenem Diethylether hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **80** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.18 Synthese von 4-Phenylpyridin (**84**) mit Pentafluoriodbenzol (**35**)



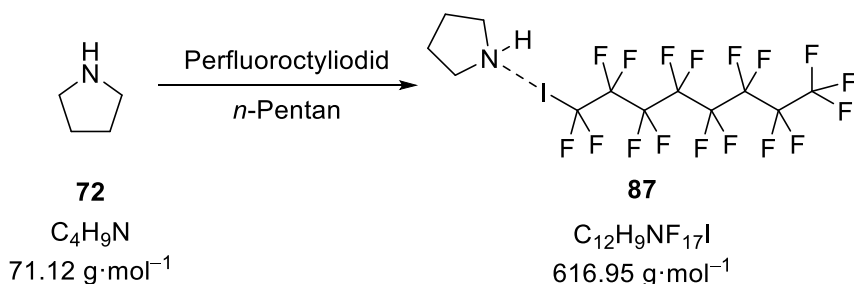
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4-Phenylpyridin (**84**) (155 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**35**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.5 mL trockenem *n*-Pentan und 0.5 mL trockenem Diethylether hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **81** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.19 Synthese von Chinuclidin (53) mit Perfluorpropyliodid (91)



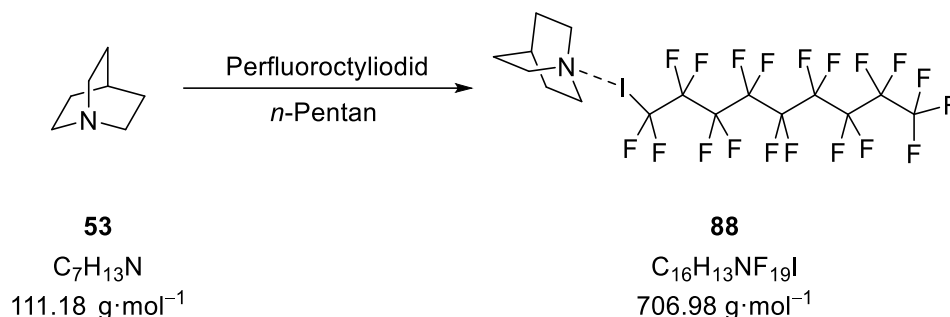
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Perfluorpropyliodid (**91**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **86** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.20 Synthese von Pyrrolidin (72) mit Perfluorooctyliodid (92)



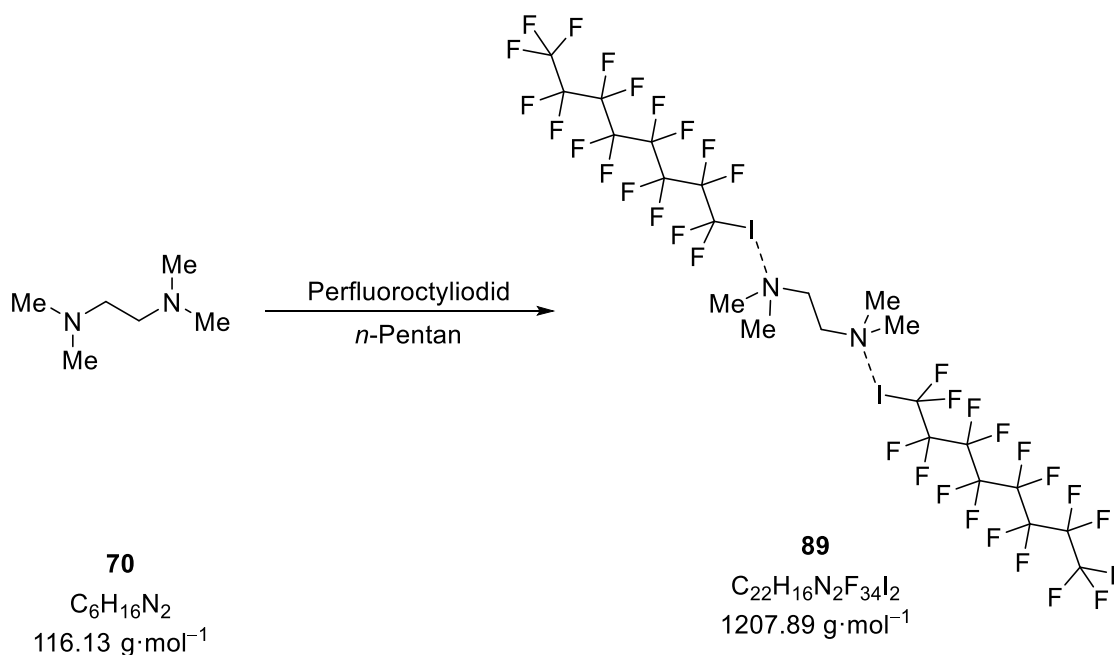
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Pyrrolidin (**72**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Perfluorooctyliodid (**92**) (0.53 mL, 2.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **87** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.21 Synthese von Chinuclidin (**53**) mit Perfluorooctyliodid (**92**)

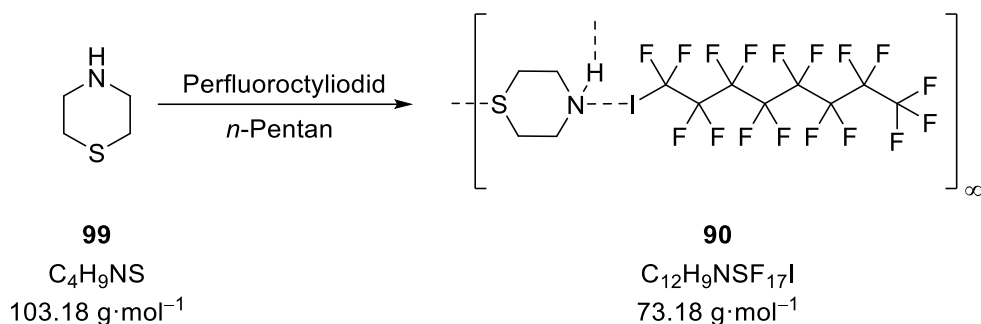


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Perfluorooctyliodid (**92**) (0.26 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die –30 °C Truhe gestellt. Das Produkt **88** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

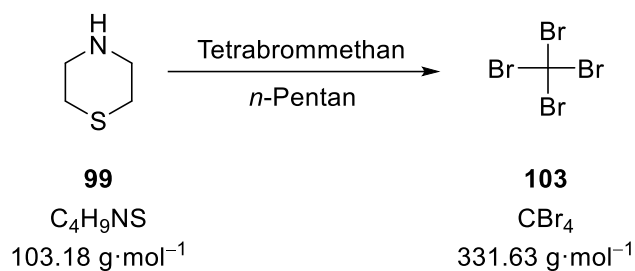
6.3.22 Synthese von TMEDA (**70**) mit Perfluorooctyliodid (**92**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMEDA (**70**) (0.05 mL, 0.30 mmol, 1.00 eq.) und Perfluorooctyliodid (**92**) (0.40 mL, 1.50 mmol, 5.00 eq.) zu 0.5 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die –30 °C Truhe und dann in die –80 °C gestellt. Das Produkt **89** konnte in Form von gelblichen Plättchen erhalten werden.

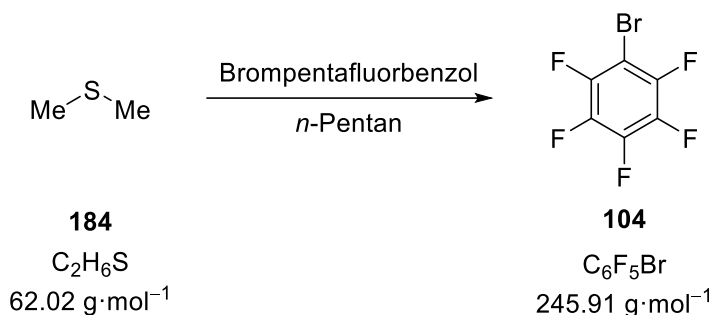
6.3.23 Synthese von Thiomorpholin (99) mit Perfluorocetylodid (92)


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Perfluorocetylodid (**92**) (0.26 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **90** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.24 Synthese von Thiomorpholin (99) mit Tetrabrommethan (103)


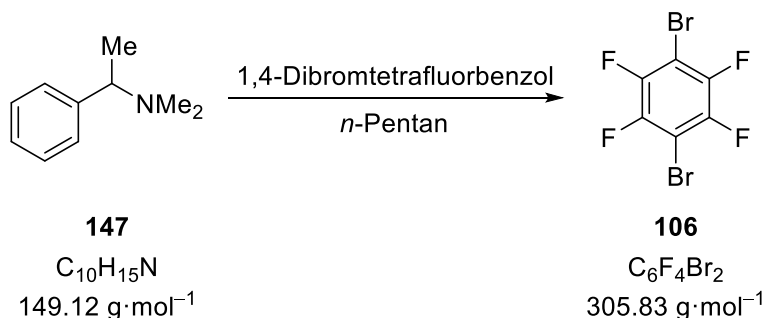
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.01 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (331 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **103** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.25 Synthese von Dimethylsulfid (**184**) mit Brompentafluorbenzol (**104**)

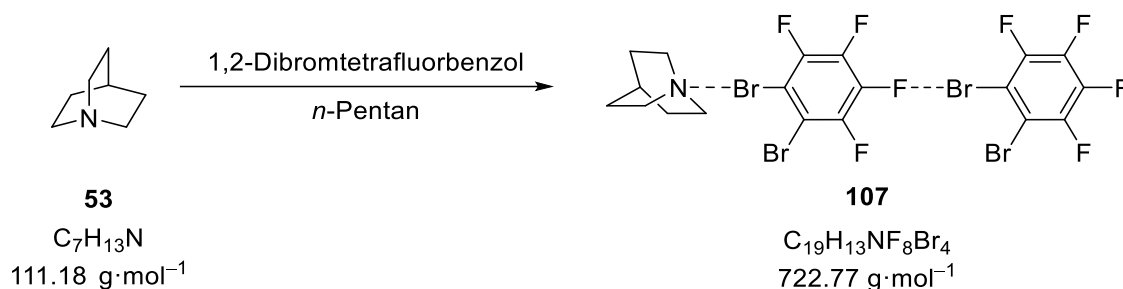


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Dimethylsulfid (**184**) (0.04 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Brompentafluorbenzol (**104**) (1.24 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **104** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

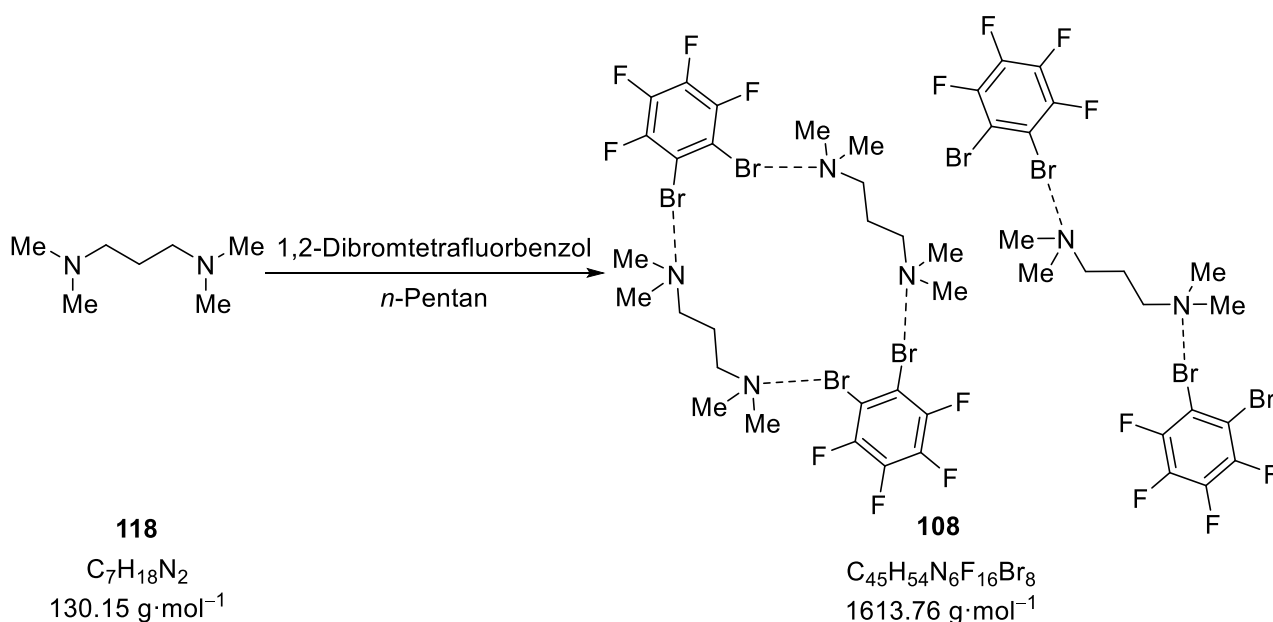
6.3.26 Synthese von *N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**147**) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**147**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) (307 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **106** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

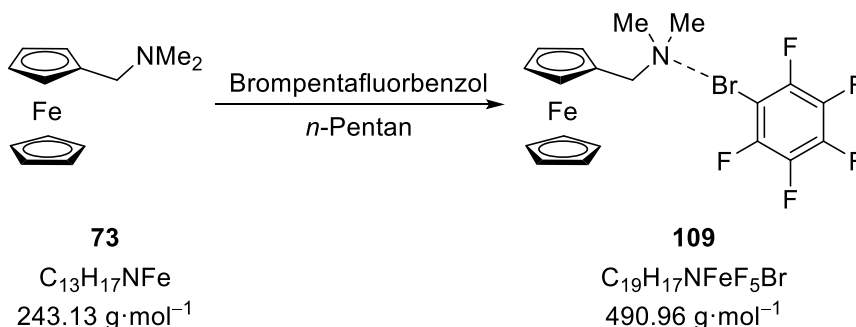
6.3.27 Synthese von Chinuclidin (**53**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **107** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.28 Synthese von TMPDA (**118**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)

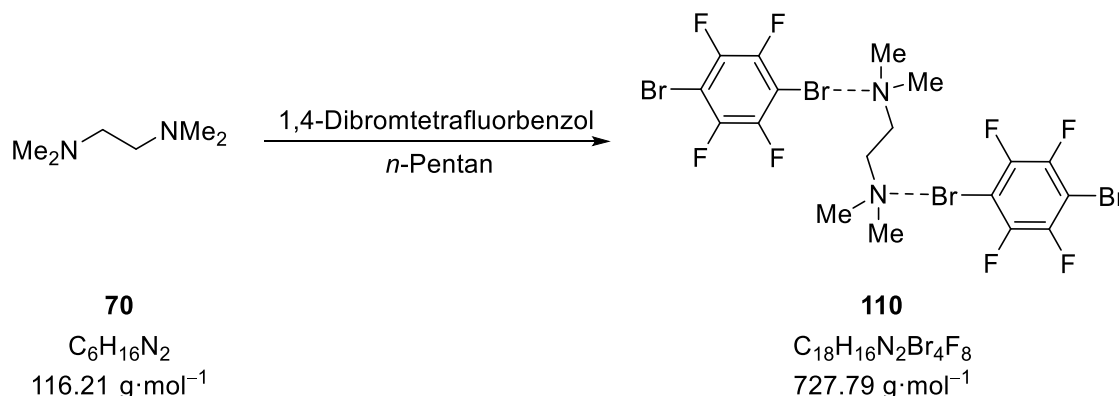
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMPDA (**118**) (0.17 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **108** konnte in Form von gelblichen Blöcken erhalten werden.

6.3.29 Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) mit Brompentafluorbenzol (**104**)



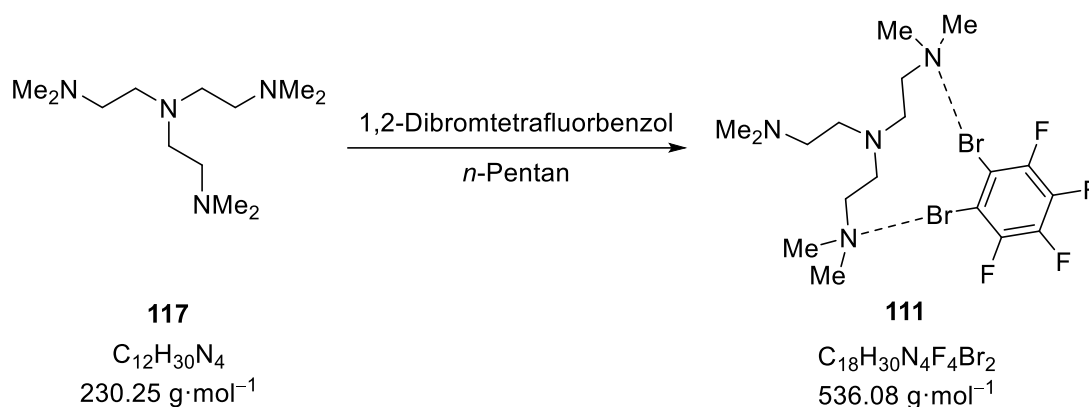
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) (0.2 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Brompentafluorbenzol (**104**) (0.27 mL, 2.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **109** konnte in Form von gelblichen Plättchen erhalten werden.

6.3.30 Synthese von TMEDA (**70**) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**)



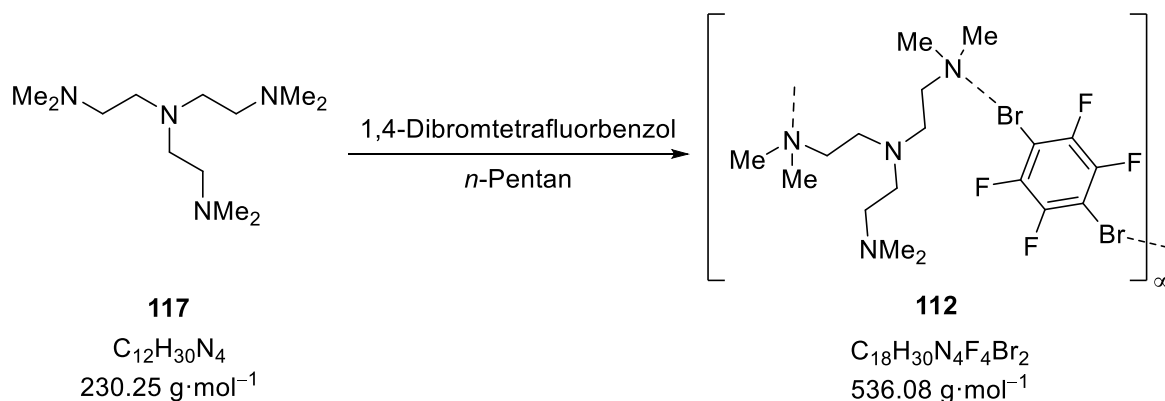
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMEDA (**70**) (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) (154 , 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **110** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.31 Synthese von Me₆TREN (117) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)



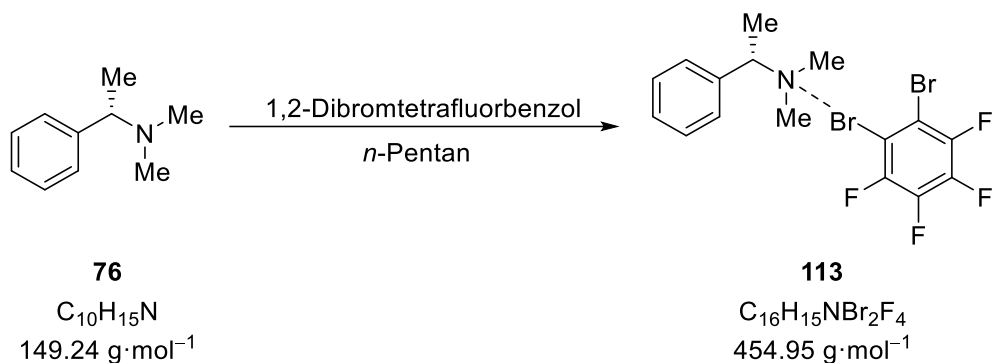
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Me₆TREN (**117**) (0.27 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die -30 °C Truhe gestellt. Das Produkt **111** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.32 Synthese von Me₆TREN (117) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (106)



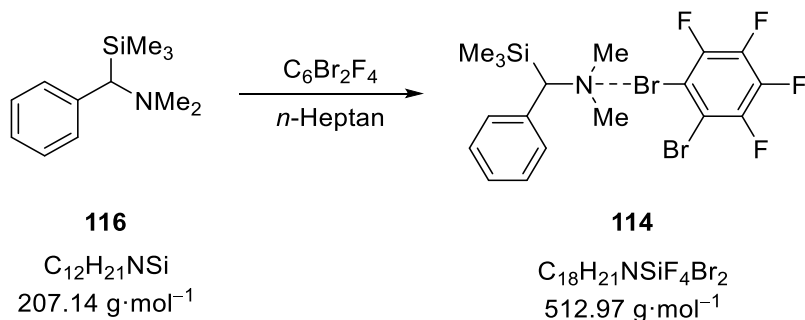
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Me₆TREN (**117**) (0.27 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) (150 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die -30 °C Truhe gestellt. Das Produkt **112** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.33 Synthese von (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)

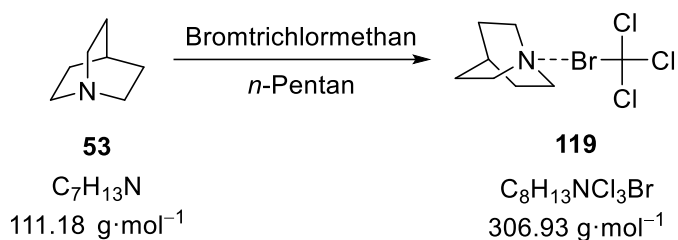


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und anschließend in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **113** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

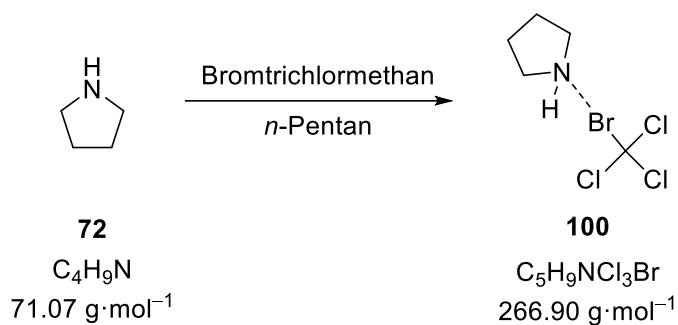
6.3.34 Synthese von *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (**116**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (**116**) (104 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Heptan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **114** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

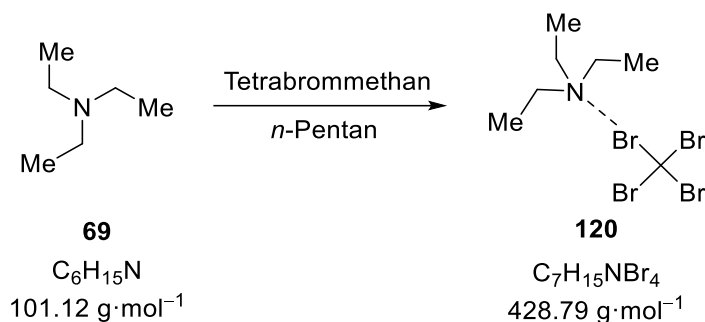
6.3.35 Synthese von Chinuclidin (**53**) mit Bromtrichlormethan (**101**)

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Bromtrichlormethan (**101**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **119** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.36 Synthese von Pyrrolidin (**72**) mit Bromtrichlormethan (**101**)

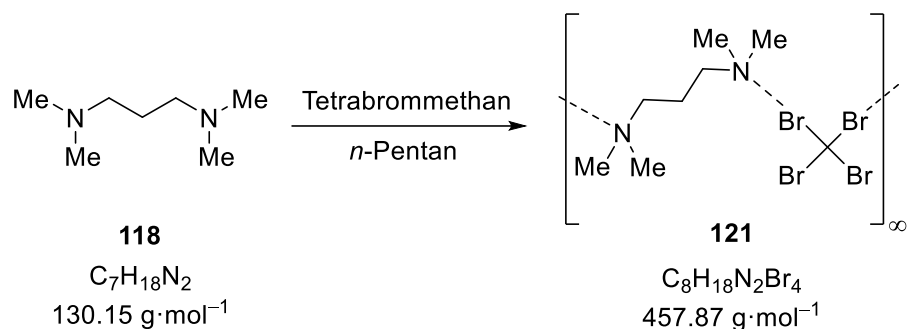
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Pyrrolidin (**72**) (0.16 mL, 2.00 mmol, 2.00 eq.) und Bromtrichlormethan (**101**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **100** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.37 Synthese von Triethylamin (**69**) mit Tetrabrommethan (**103**)



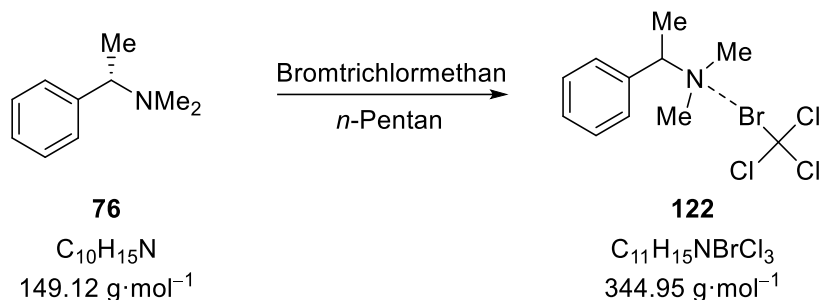
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Triethylamin (**69**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **120** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.38 Synthese von TMPDA (**118**) mit Tetrabrommethan (**103**)



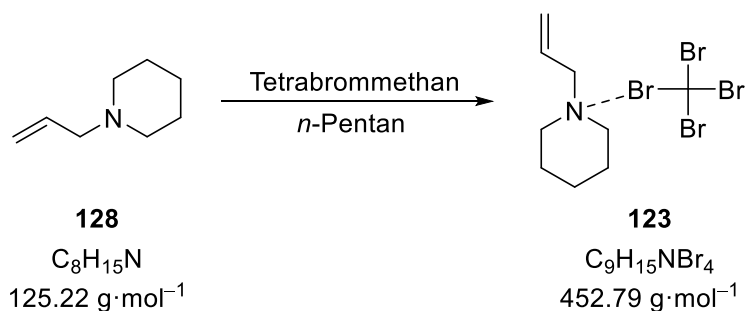
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMPDA (**118**) (0.17 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **121** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.39 Synthese von (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (76) mit Bromtrichlormethan (101)



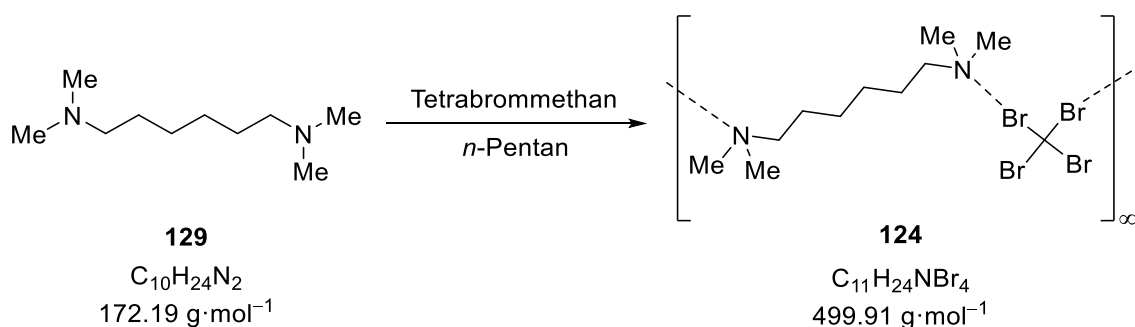
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) (0.16 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Bromtrichlormethan (**101**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **122** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.40 Synthese von Allylpiperidin (128) mit Tetrabrommethan (103)



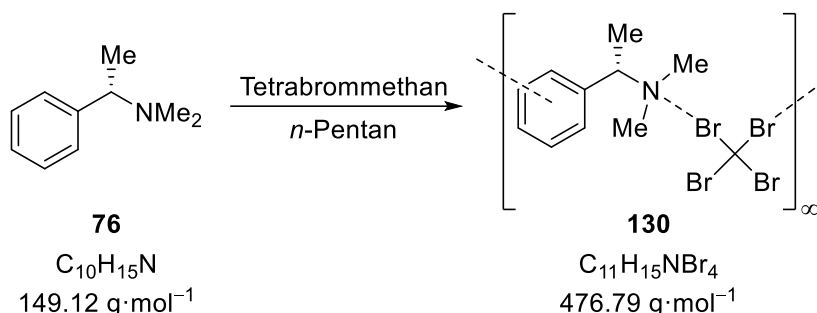
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Allylpiperidin (**128**) (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (331 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und anschließend in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **123** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.41 Synthese von TMHDA (129) mit Tetrabrommethan (103)



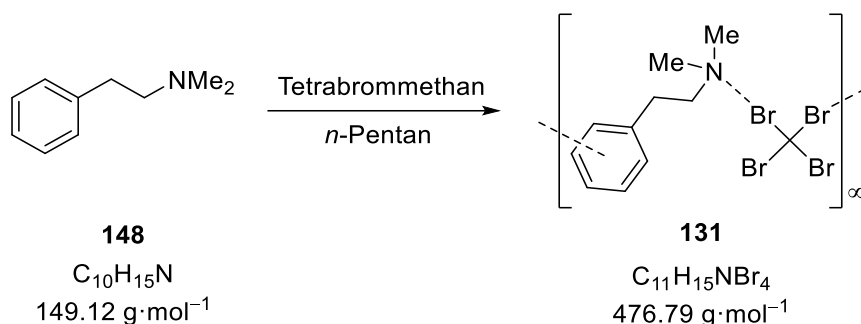
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden TMHDA (**129**) (0.21 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **124** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.42 Synthese von (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) mit Tetrabrommethan (**103**)



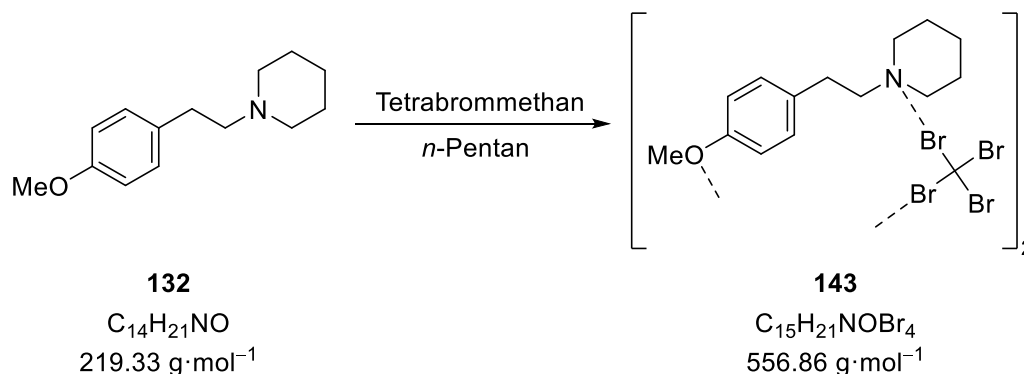
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) (0.16 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und anschließend in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **130** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.43 Synthese von *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**148**) mit Tetrabrommethan (**103**)



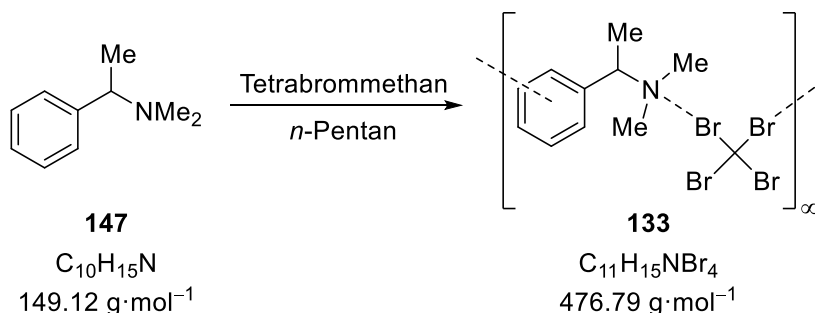
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**148**) (149 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **131** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.44 Synthese von 1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin (**143**) mit Tetrabrommethan (**103**)



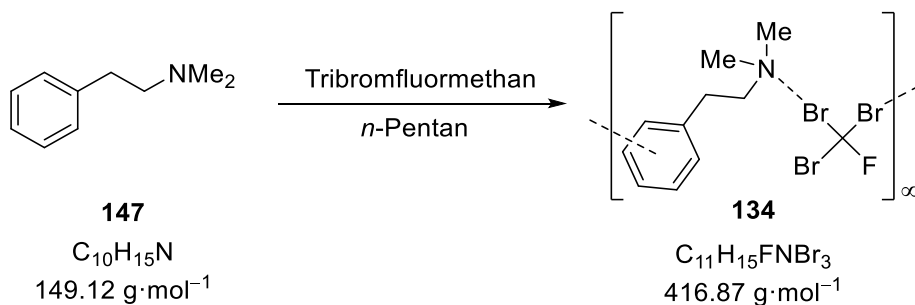
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 1-(4-Methoxyphenethyl)piperidin (**143**) (50.00 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (82.00 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **132** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.45 Synthese von *N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**147**) mit Tetrabrommethan (**103**)

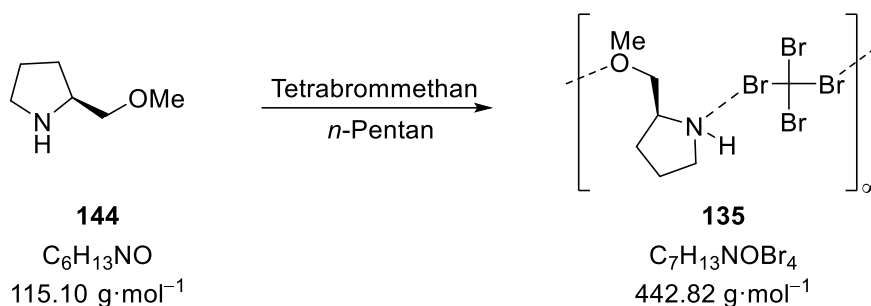


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**147**) (0.16 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und anschließend in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **133** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

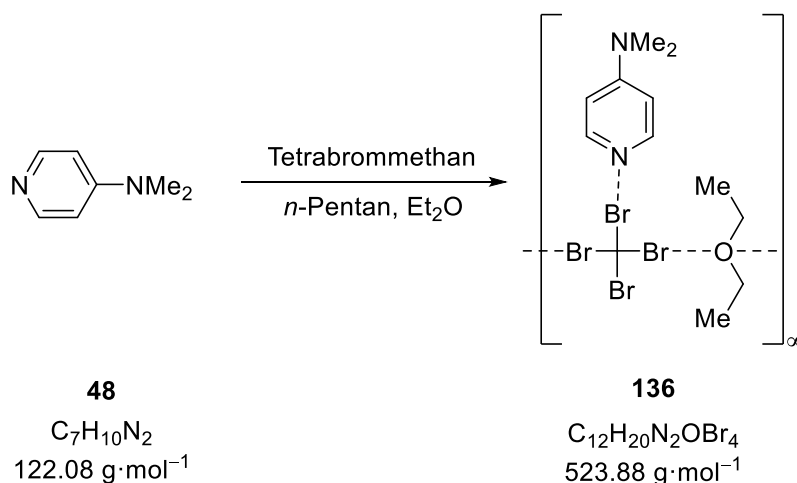
6.3.46 Synthese von *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**147**) mit Tribromfluormethan (**102**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethylphenylethylamin (**147**) (70.00 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Tribromfluormethan (**102**) (0.14 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **134** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

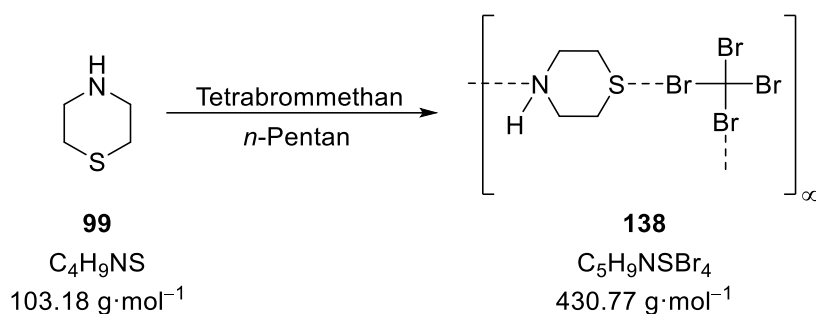
6.3.47 Synthese von 2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (144) mit Tetrabrommethan (103)


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend 2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**144**) (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und nach einigen Tagen in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **135** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.48 Synthese von 4-(Dimethylamino)pyridin (48) mit Tetrabrommethan (103)


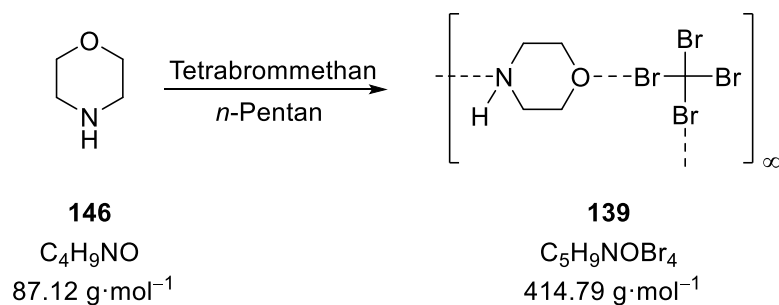
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**) (61.00 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan und 1.0 mL trockenem Diethylether (**145**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **136** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.49 Synthese von Thiomorpholin (99) mit Tetrabrommethan (103)



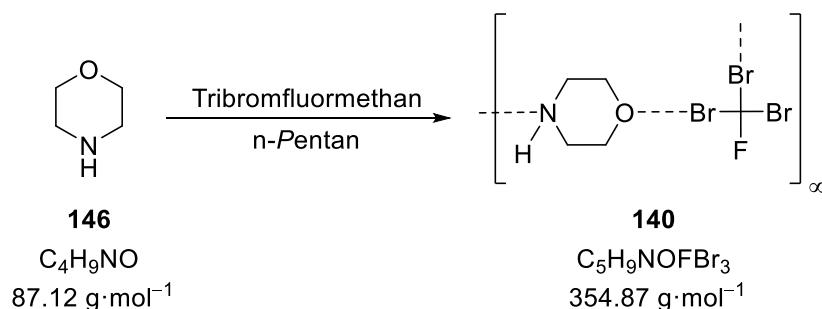
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.01 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (331 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **138** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.50 Synthese von Morpholin (146) mit Tetrabrommethan (103)



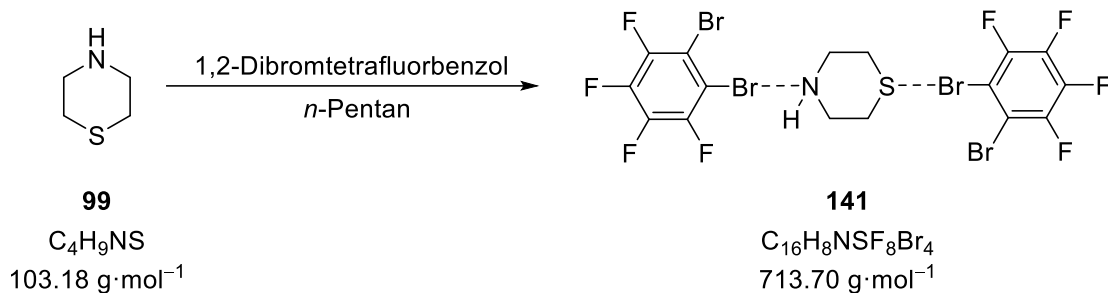
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Morpholin (**146**) (0.04 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (331 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **139** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.51 Synthese von Morpholin (146) mit Tribromfluormethan (102)



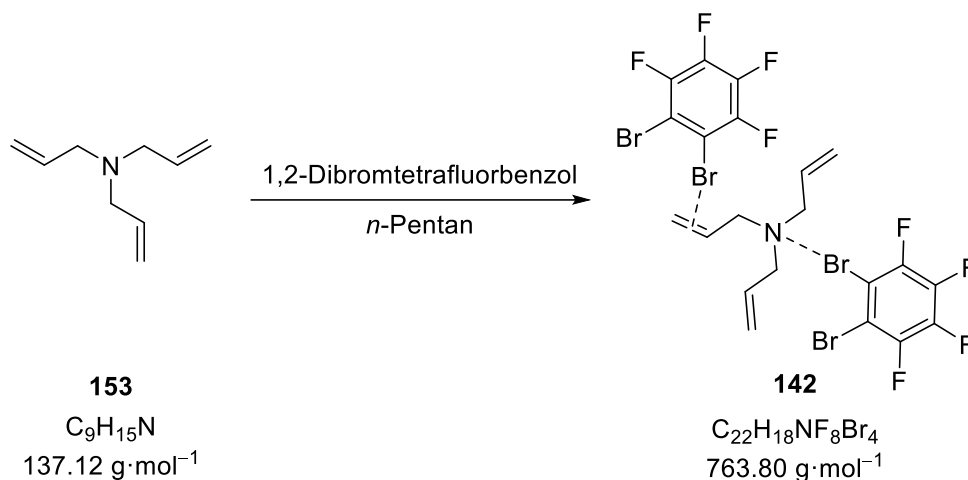
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Morpholin (**146**) (0.04 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Tribromfluormethan (**102**) (0.14 mL, 0.50 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **140** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.3.52 Synthese von Thiomorpholin (99) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)



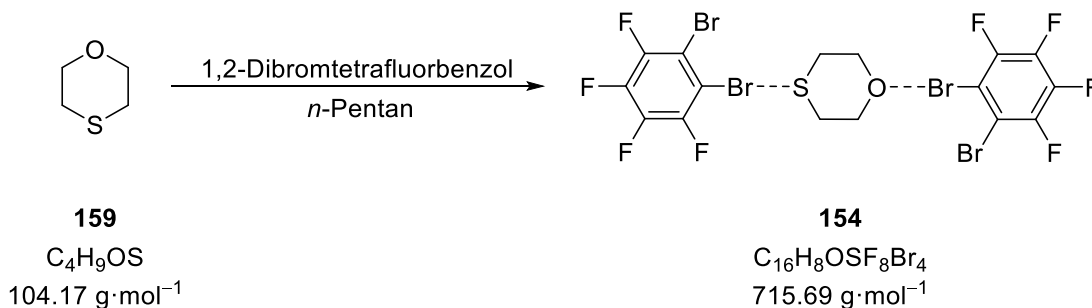
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **141** konnte in Form von gelblichen Blöcken erhalten werden.

6.3.53 Synthese von Triallylamin (**153**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)



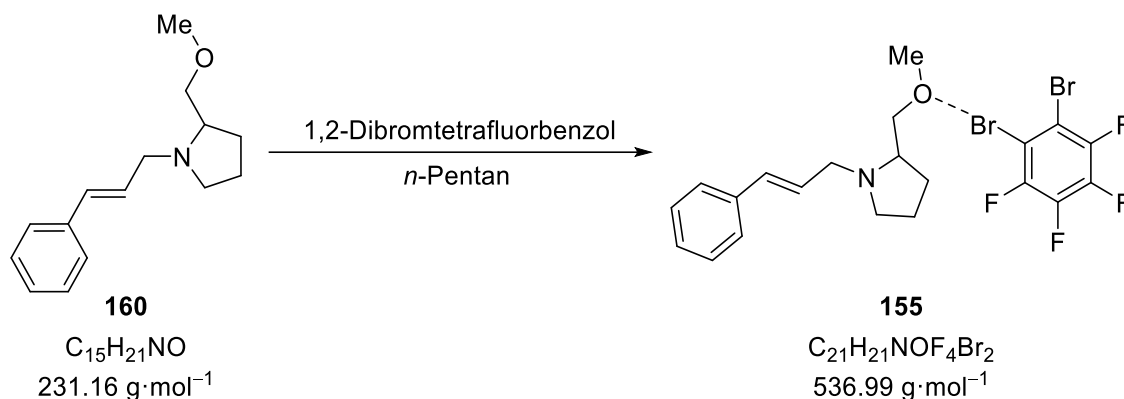
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Triallylamin (**153**) (0.17 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **142** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.54 Synthese von 1,4-Oxathian (**159**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)



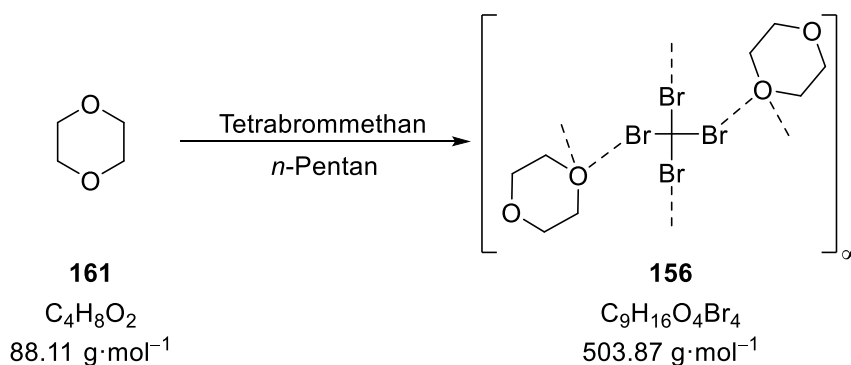
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 1,4-Oxathian (**159**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **154** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.55 Synthese von (*E*)-3-Phenylallyl-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (160**) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**)**



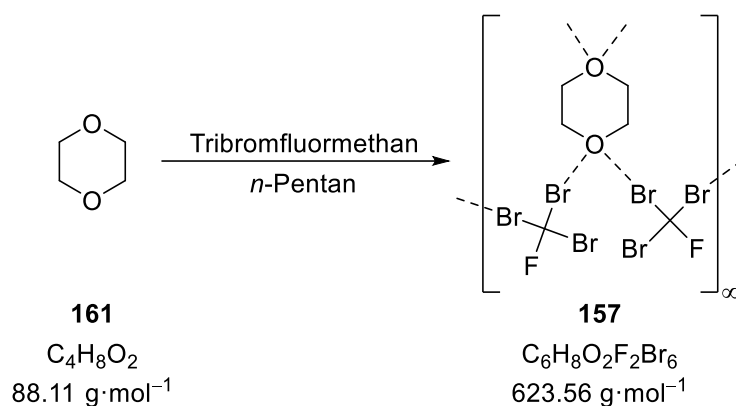
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (*E*)-3-Phenylallyl-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**160**) (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (307 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **155** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.3.56 Synthese von 1,4-Dioxan (161**) mit Tetrabrommethan (**103**)**



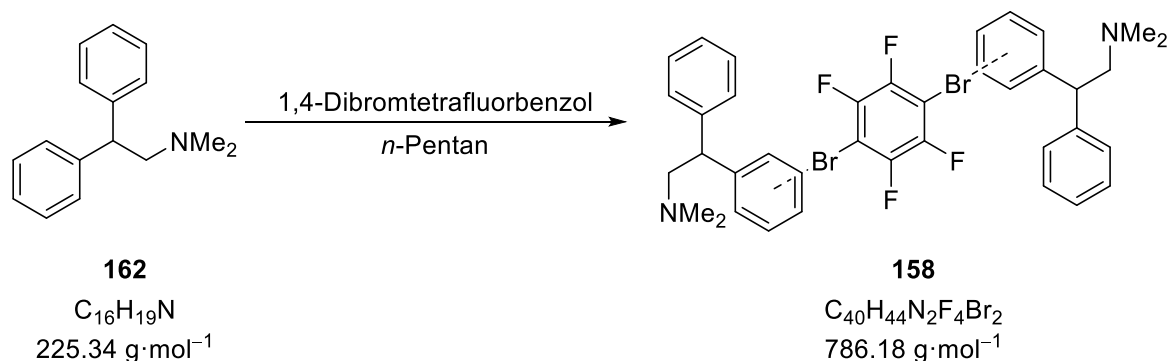
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 1,4-Dioxan (**161**) (0.86 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **156** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.3.57 Synthese von 1,4-Dioxan (**161**) mit Tribromfluormethan (**102**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 1,4-Dioxan (**161**) (0.04 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Tribromfluormethan (**102**) (0.14 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **157** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

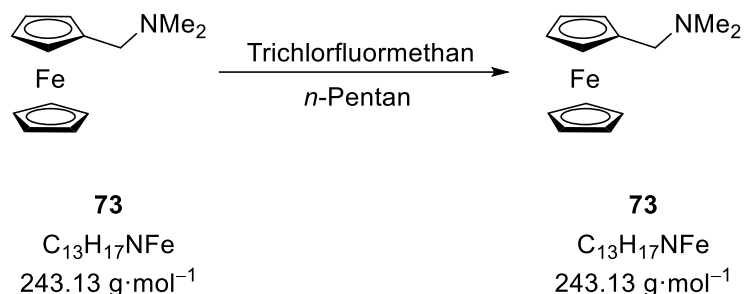
6.3.58 Synthese von *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (**162**) mit 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-ethyl-1-amin (**162**) (110 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und 1,4-Dibromtetrafluorbenzol (**106**) (0.15 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **158** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

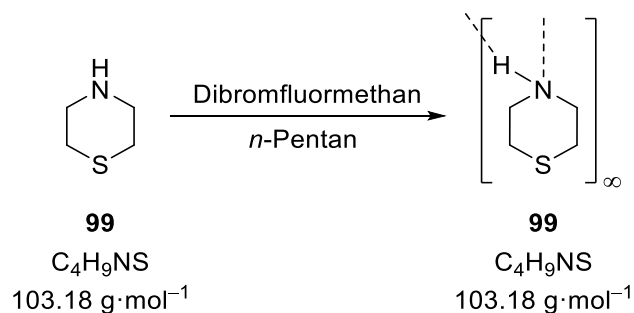
6.4 Synthese von weiteren Festkörperstrukturen

6.4.1 Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) mit Trichlorfluormethan (**185**)



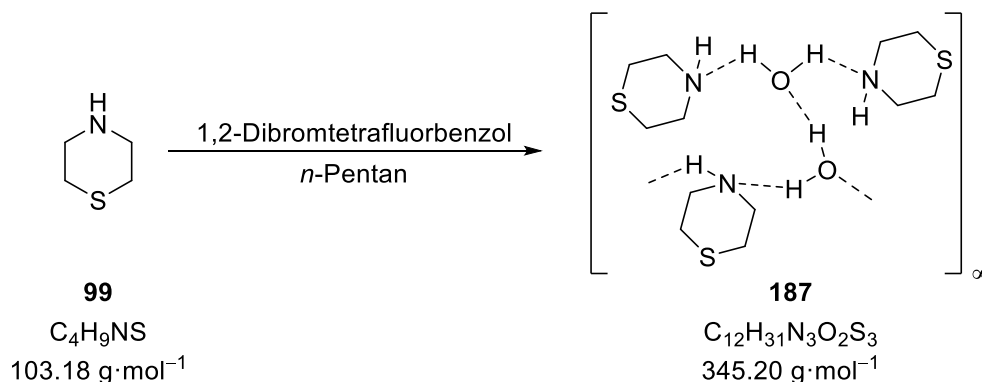
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**73**) (0.2 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Trichlorfluormethan (**185**) (0.19 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **73** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.4.2 Synthese von Thiomorpholin (**99**) mit Dibromfluormethan (**186**)



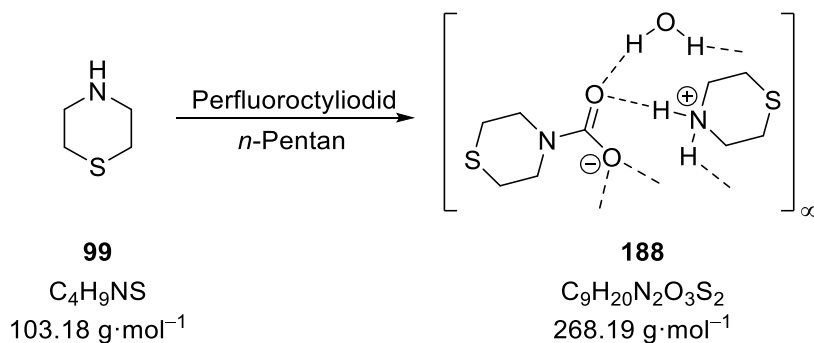
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Dibromfluormethan (**186**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **99** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.4.3 Synthese von Thiomorpholin (99) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (105)

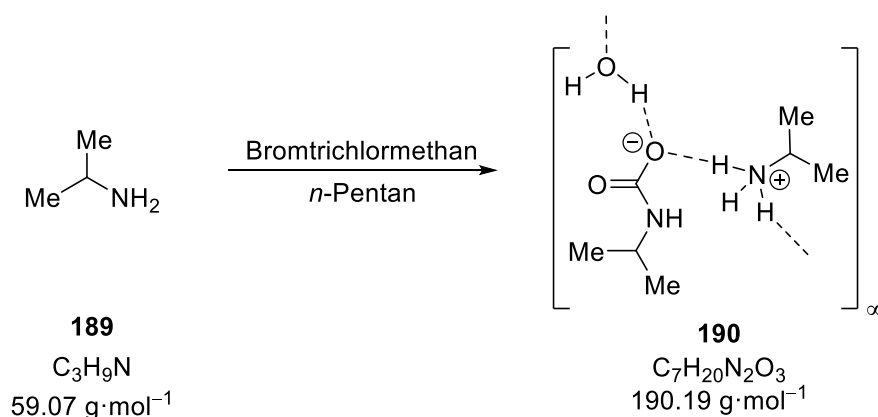


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**105**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **187** in Form von gelblichen Nadeln erhalten werden.

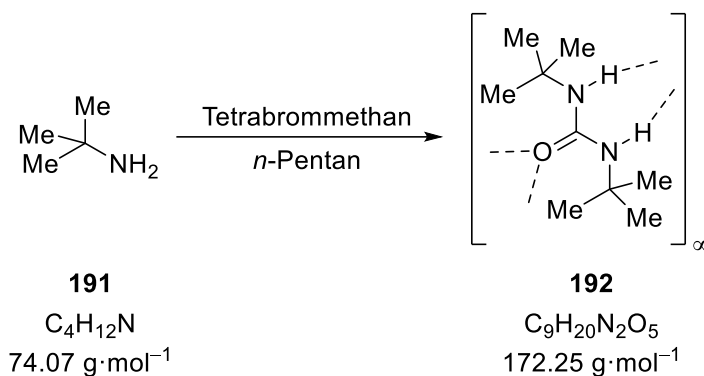
6.4.4 Synthese von Thiomorpholin (99) mit Perfluorooctyliodid (92)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Thiomorpholin (**99**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Perfluorooctyliodid (**92**) (0.26 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **188** in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

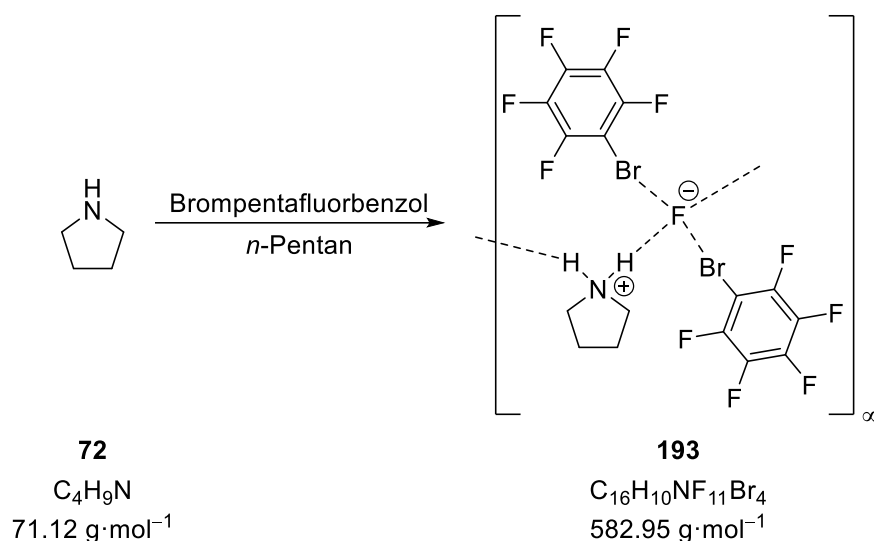
6.4.5 Synthese von *iso*-Propylamin (**189**) mit Bromtrichlormethan (**101**)

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde Bromtrichlormethan (**101**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend *iso*-Propylamin (**189**) (0.09 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe und nach einigen Tagen in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **190** in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.4.6 Synthese von *tert*-Butylamin (**191**) mit Tetrabrommethan (**103**)

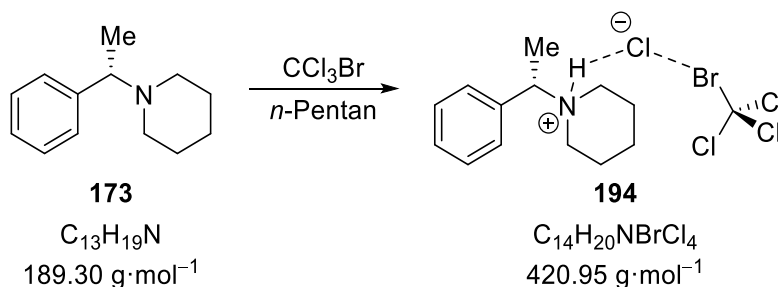
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *tert*-Butylamin (**191**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **192** in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.4.7 Synthese von Pyrrolidin (**72**) mit Brompentafluorbenzol (**104**)



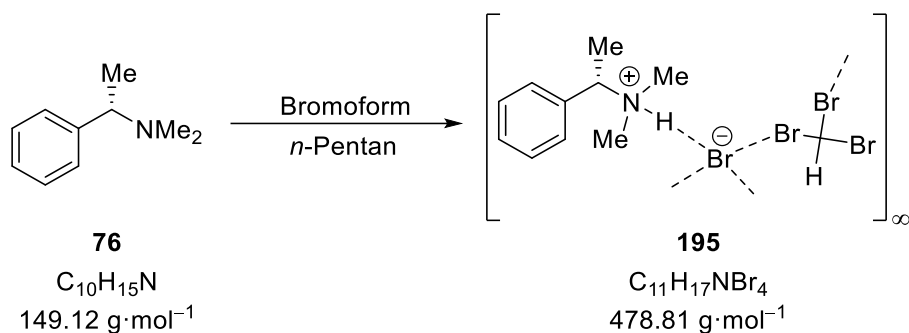
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Pyrrolidin (**72**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Brompentafluorbenzol (**104**) (0.27 mL, 2.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **193** konnte in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.4.8 Synthese von (*S*)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (**173**) mit Bromtrichlormethan (**101**)



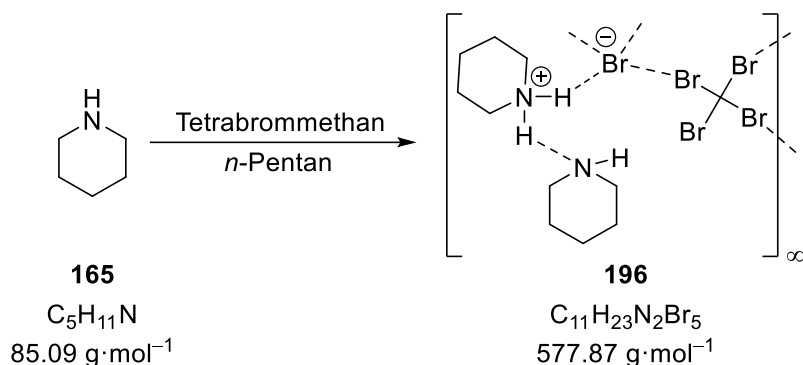
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (*S*)-1-(1-phenylethyl)piperidin (**173**) (100 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq.) und Bromtrichlormethan (**101**) (100 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq.) zu 1 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, nach einigen Tagen in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe. Es konnte das Hydrochlorid-Produkt **194** in Form von gelblichen Nadeln erhalten werden.

6.4.9 Synthese von (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) mit Bromoform

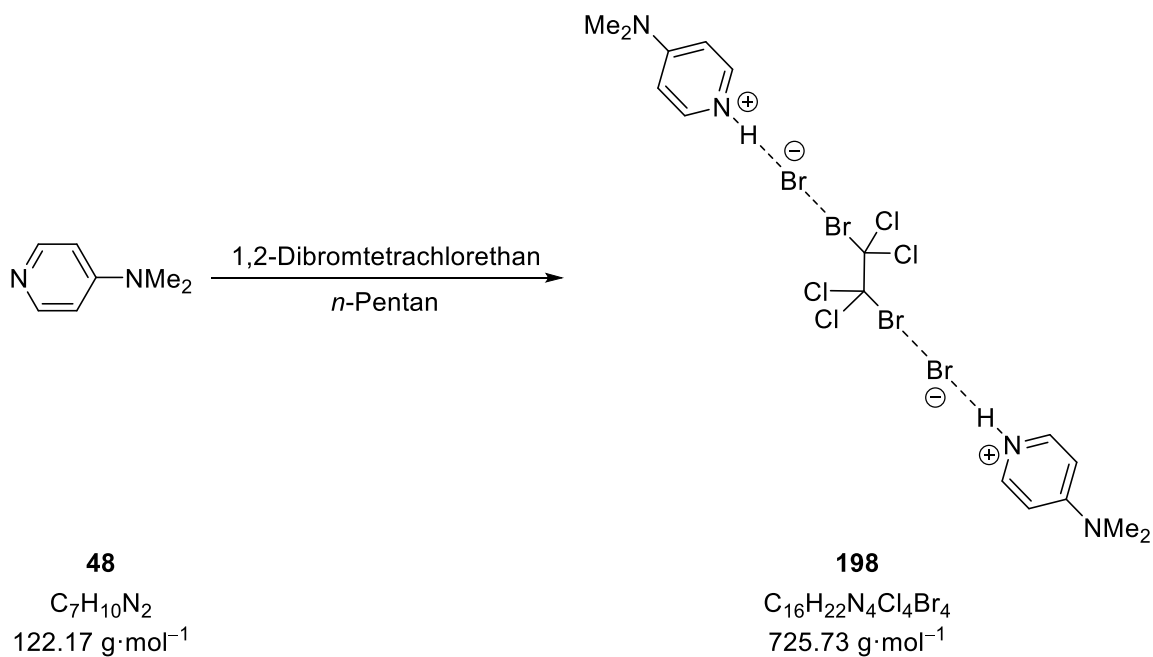


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden (S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) (0.08 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) und Bromoform (0.09 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 2 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die -30 °C Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **195** in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.4.10 Synthese von Piperidin (**165**) mit Tetrabrommethan (**103**)

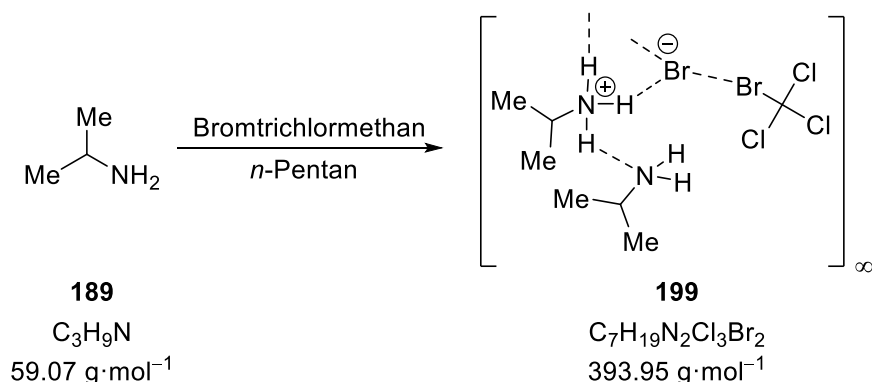


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Piperidin (**165**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die -30 °C Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **196** in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.4.11 Synthese von 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**) mit 1,2-Dibromtetrachlorethan (**197**)

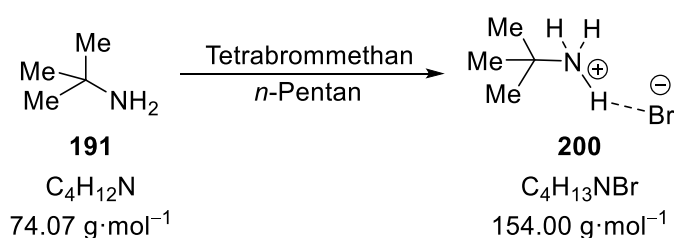
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4-(Dimethylamino)pyridin (**48**) (122 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und 1,2-Dibromtetrachlorethan (**197**) (163 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) zu 2.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, dann in die $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und anschließend in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **198** in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.4.12 Synthese von *iso*-Propylamin (**189**) mit Bromtrichlormethan (**101**)



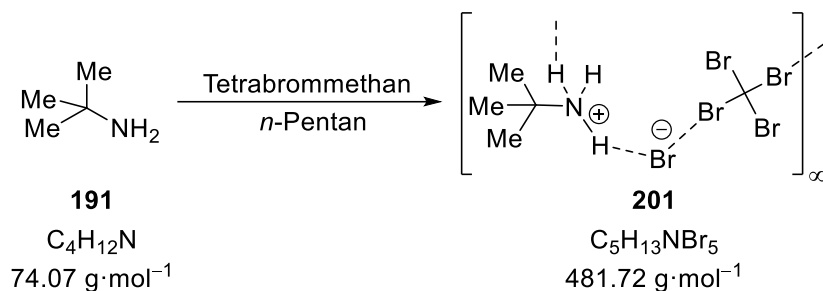
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *iso*-Propylamin (**189**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Bromtrichlormethan (**101**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die -30 °C Truhe und dann in die -80 °C Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **199** in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.4.13 Synthese von *tert*-Butylamin (**191**) mit Tetrabrommethan (**103**)



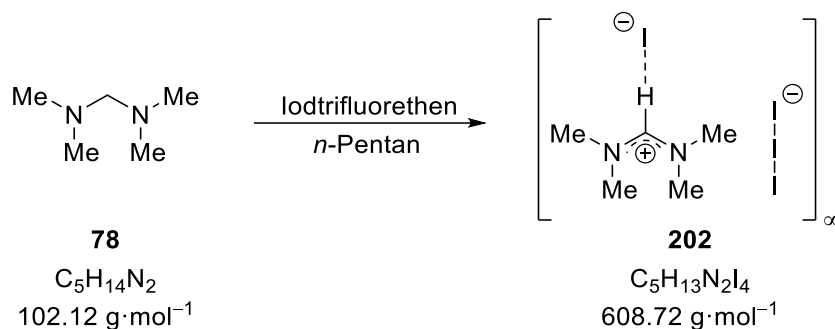
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *tert*-Butylamin (**191**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die -30 °C Truhe und dann in die -80 °C Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **200** in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.4.14 Synthese von *tert*-Butylamin (**191**) mit Tetrabrommethan (**103**)



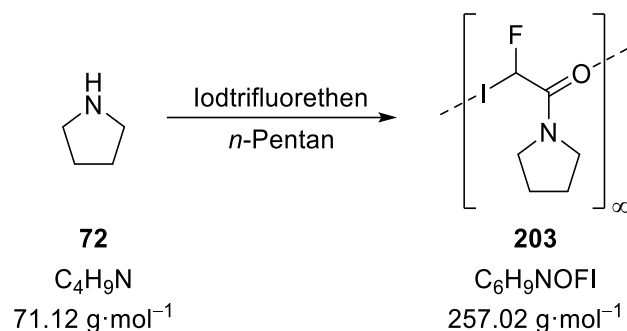
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden *tert*-Butylamin (**191**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) und Tetrabrommethan (**103**) (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 4.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen, in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **201** in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

6.4.15 Synthese von TMMDA (**78**) mit Iodtrifluorethen (**56**)



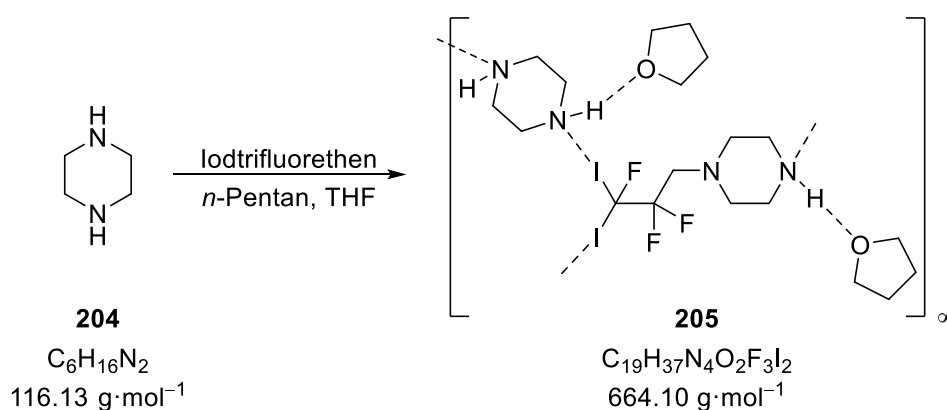
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 0.5 mL trockenes *n*-Pentan auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde TMMDA (**78**) (0.14 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe und dann in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **202** in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.4.16 Synthese von Pyrrolidin (72) mit Iodtrifluorethen (56)



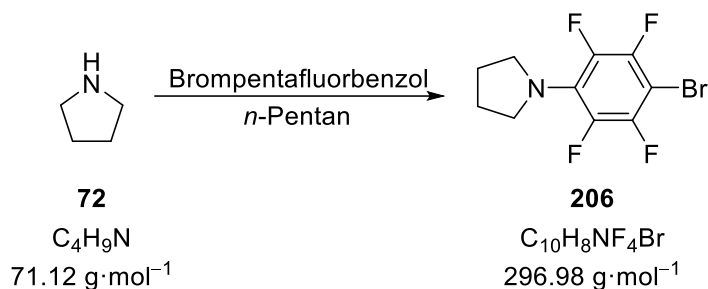
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4.0 mL trockenes *n*-Pentan auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde Pyrrolidin (**72**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gestellt. Das Produkt **203** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.4.17 Synthese von Piperazin (204) mit Iodtrifluorethen (56)



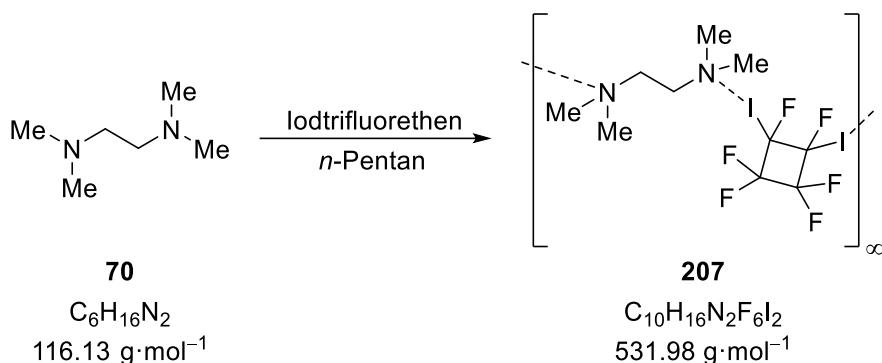
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 3.0 mL trockenes *n*-Pentan und 2.0 mL trockenes THF auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde Piperazin (**204**) (86.00 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **205** konnte in Form von gelblichen Blöcken erhalten werden.

6.4.18 Synthese von Pyrrolidin (72) mit Brompentafluorbenzol (104)

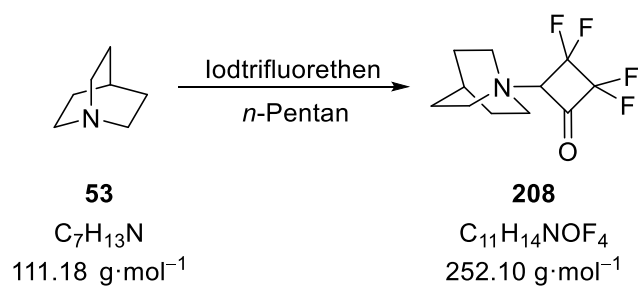


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden Pyrrolidin (**72**) (0.08 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) und Brompentafluorbenzol (**104**) (0.27 mL, 2.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT stehen gelassen und dann in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe gestellt. Das Produkt **206** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

6.4.19 Synthese von TMEDA (70) mit Iodtrifluorethen (56)



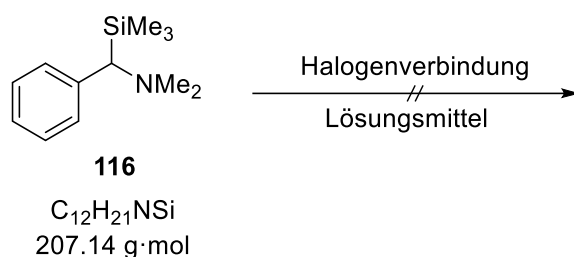
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 4.0 mL trockenes *n*-Pentan auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde TMEDA (**70**) (0.15 mL, 1.00 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gestellt. Das Produkt **207** konnte in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.4.20 Synthese von Chinuclidin (53) mit Iodtrifluorethen (56)

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurden 1.0 mL trockenes *n*-Pentan und 2 Tropfen trockener Diethylether auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Ebenfalls auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Iodtrifluorethen (**56**) (0.10 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.) wurde dem Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde Chinuclidin (**53**) (111 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde in die $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Truhe und dann in die $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gestellt. Nach Kontakt mit Wasser/Kohlenstoffdioxid aus der Luft konnte das Produkt **208** in Form von farblosen Plättchen erhalten werden.

6.5 Allgemeine Synthesevorschriften

6.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift von *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (**116**) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen



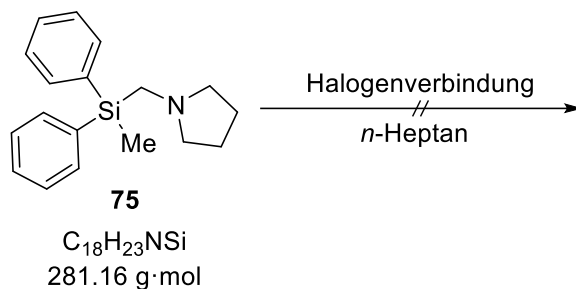
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (**116**) (207 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.1) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.1) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.1: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe	Lösungsmittel
1	Bromtrichlormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
2	Tetrabrommethan	166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
3	1,4-Dibromtetrafluorbenzol	154 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
4	Perfluoroctyliodid	0.13 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
5	Tribromfluormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
6	Tetrabrommethan	166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Heptan
7	Bromtrichlormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Heptan
8	Tribromfluormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Heptan
9*	Perfluoroctyliodid	0.13 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Heptan
10*	Perfluorpropyliodid	0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Heptan
11*	1,4-Diiodtetrafluorbenzol	201 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Heptan

N,N*-Dimethyl-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)methanamin (116**) (104 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.).

6.5.2 Allgemeine Synthesevorschrift von 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (**75**) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen



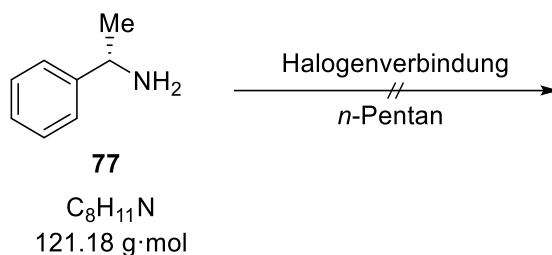
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das 1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (**75**) (281 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Heptan hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.2) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.2: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe
1	Tetrabrommethan	166 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.
2	Bromtrichlormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
3	Tribromfluormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
4*	Perfluoroctyliodid	0.13 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
5*	Perfluorpropyliodid	0.07 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
6*	1,2-Dibromtetrafluorbenzol	154 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.

*1-((Methyldiphenylsilyl)methyl)pyrrolidin (**75**) (101 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.).

6.5.3 Allgemeine Synthesevorschrift von (S)-1-Phenylethan-1-amin (**77**) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen



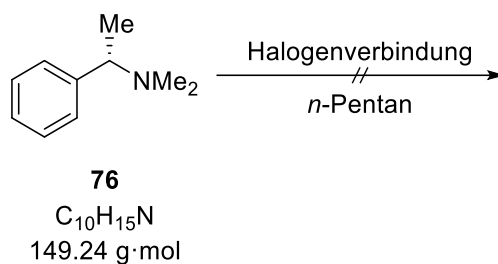
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das (S)-1-Phenylethan-1-amin (**77**) (120 mg, 1.00 mmol, 2.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben und die Lösung auf –30 °C gekühlt. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.3) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die –30 °C und anschließend in die –80 °C Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.3: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe
1	Bromtrichlormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
2	Tetrabrommethan	160 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.
3*	Bromoform	250 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.
4*	1,2-Dibrom-4-fluorbenzol	250 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.
5*	Perfluorpropyliodid	0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.

*(S)-1-Phenylethan-1-amin (**77**) (120 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.).

6.5.4 Allgemeine Synthesevorschrift von (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen

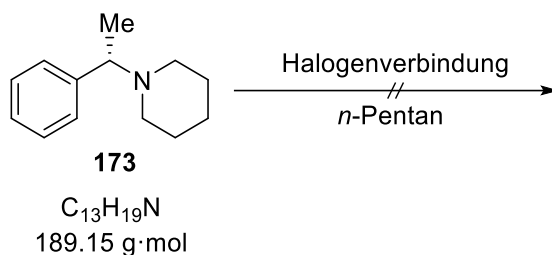


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) (150 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.4) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.4: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe
1	Bromtrichlormethan	0.05 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
2	Perfluorooctylidid	0.13 mL, 0.50 mmol, 1.00 eq.
3	1,4-Diiodtetrafluorbenzol	200 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq.

6.5.5 Allgemeine Synthesevorschrift von (S)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (**173**) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen



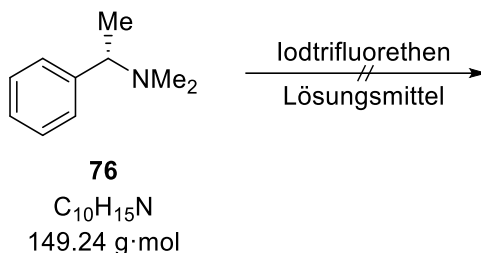
Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das (S)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (**173**) (100 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq.) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.5) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.5: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe
1	Tetrabrommethan	180 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq.
2	Brompentafluorbenzol	130 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq.
3	Perfluoroctyliodid	0.14 mL, 0.53 mmol, 1.00 eq.
4	1,4-Diiodtetrafluorbenzol	210 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq.
5*	Bromoform	250 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.
6*	1,2-Dibrom-4-fluorbenzol	250 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.
7*	Perfluorpropyliodid	0.17 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.

* (S)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (**173**) (190 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.).

6.5.6 Allgemeine Synthesevorschrift von (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**76**) mit Iodtrifluorethen (**56**)

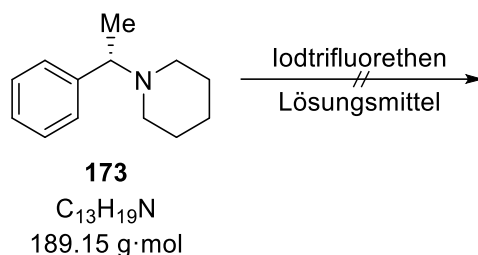


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das Amin **76** (Angaben s. Tabelle 6.6) zu trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.6) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Iodverbindung **56** (Angaben s. Tabelle 6.6) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.6: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Amin	Iodverbindung	Lösungsmittel
1	290 mg, 2.00 mmol, 1 eq.	415 mg, 2.00 mmol, 1 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
2	290 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
3	290 mg, 2.00 mmol, 1 eq.	830 mg, 4.00 mmol, 2 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
4	600 mg, 4.00 mmol, 4 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Pentan
5	150 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
6	280 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
7	150 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	410 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
8	150 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, Toluol
9	300 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, Toluol
10	150 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	410 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	0.5 mL, Toluol
11	600 mg, 4.00 mmol, 4 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, Toluol

6.5.7 Allgemeine Synthesevorschrift von (S)-1-(1-Phenylethyl)piperidin (**173**) mit Iodtrifluorethen (**56**)

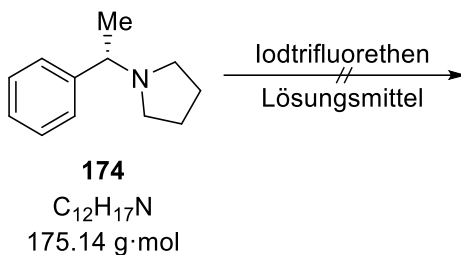


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das Amin **173** (Angaben s. Tabelle 6.7) zu trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.7) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Iodverbindung **56** (Angaben s. Tabelle 6.7) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.7: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Amin	Iodverbindung	Lösungsmittel
1	190 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
2	190 mg, 1.00 mmol, 2 eq.	100 mg, 0.50 mmol, 1 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
3	190 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	410 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
4	190 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
5	380 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan

6.5.8 Allgemeine Synthesevorschrift von (S)-1-(1-Phenylethyl)pyrrolidin (**174**) mit Iodtrifluorethen (**56**)

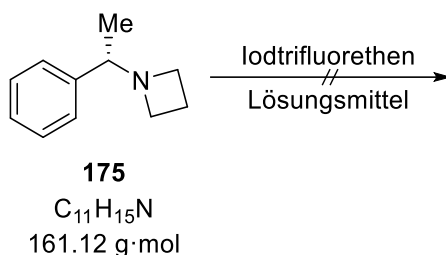


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das Amin **174** (Angaben s. Tabelle 6.8) zu trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.8) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Iodverbindung **56** (Angaben s. Tabelle 6.8) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.8: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Amin	Iodverbindung	Lösungsmittel
1	260 mg, 1.50 mmol, 1 eq.	310 mg, 1.50 mmol, 1 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
2	350 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
3	260 mg, 1.50 mmol, 1 eq.	620 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
4	700 mg, 4.00 mmol, 4 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Pentan
5	350 mg, 2.00 mmol, 1 eq.	410 mg, 2.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
6	350 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
7	180 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	410 mg, 2.00 mmol, 2 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Heptan
8	700 mg, 4.00 mmol, 4 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1 eq.	0.5 mL, Toluol

6.5.9 Allgemeine Synthesevorschrift von (S)-1-(1-Phenylethyl)azetidin (**175**) mit Iodtrifluorethen (**56**)



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das Amin **175** (Angaben s. Tabelle 6.9) zu trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.9) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Iodverbindung **56** (Angaben s. Tabelle 6.9) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.9: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Amin	Iodverbindung	Lösungsmittel
1	240 mg, 1.50 mmol, 1.00 eq.	310 mg, 1.50 mmol, 1.00 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
2	240 mg, 1.50 mmol, 2.00 eq.	160 mg, 0.75 mmol, 1.00 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
3	240 mg, 1.50 mmol, 1.00 eq.	620 mg, 2.00 mmol, 2.00 eq.	1 mL, <i>n</i> -Pentan
4	640 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Pentan
5	160 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	410 mg, 2.00 mmol, 2.00 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Pentan
6	320 mg, 2.00 mmol, 2.00 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	0.5 mL, <i>n</i> -Pentan
7	640 mg, 4.00 mmol, 1.00 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	0.5 mL, Toluol
8	160 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	210 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	0.5 mL, Toluol

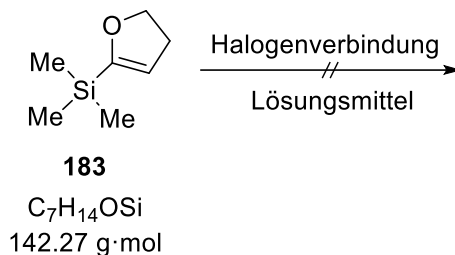
6.5.10 Allgemeine Synthesevorschrift von Sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln mit Bromalkylen

Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde das Sauerstoff-haltige Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.10) zu 1.0 mL trockenem *n*-Pentan hinzugegeben. Anschließend wurde das Bromalkyl (Angaben s. Tabelle 6.10) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.10: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Sauerstoff-haltiges Lösungsmittel	Bromalkyl
1	THF 144 mg, 1.00 mmol, 2.50 eq.	Bromoform 101 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq.
2	THF 144 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	Tetrabrommethan 1327 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.
3	THF 144 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	Bromtrichlormethan 793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.
4	Et ₂ O 148 mg, 1.00 mmol, 2.50 eq.	Bromoform 101 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq.
5	Et ₂ O 148 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	Tetrabrommethan 1327 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.
6	Et ₂ O 148 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	Bromtrichlormethan 793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.
7	DHF 140 mg, 1.00 mmol, 2.50 eq.	Bromoform 101 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq.
8	DHF 140 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	Tetrabrommethan 1327 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.
9	DHF 140 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.	Bromtrichlormethan 793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.

6.5.11 Allgemeine Synthesevorschrift von 2,3-Dihydro-5-(trimethylsilyl)furan (183) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen

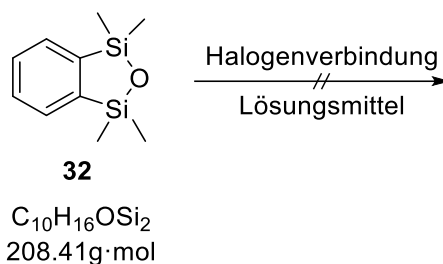


Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde 2,3-Dihydro-5-(trimethylsilyl)furan (142 mg, 1.00 mmol, 2.50 eq.) zu 1.0 mL trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.11) hinzugegeben. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.11) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.11: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe	Lösungsmittel
1	Bromoform	101 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
2	Tetrabrommethan	1327 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
3	Bromtrichlormethan	793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
4	Brompentafluorbenzol	987 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
5	Perfluorpropyliodid	592 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
6	Perfluoroctyliodid	1092 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
7	Bromtrichlormethan	793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Hexan
8	Brompentafluorbenzol	987 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Hexan
9	Perfluorpropyliodid	592 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Hexan

6.5.12 Allgemeine Synthesevorschrift von 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2,1,3-benzoxadisilole (**178**) mit unterschiedlichen Halogenverbindungen



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2,1,3-benzoxadisilole (**178**) (208 mg, 1.00 mmol, 2.50 eq.) zu 1.0 mL trockenem Lösungsmittel (Angaben s. Tabelle 6.12) hinzugegeben. Anschließend wurde die Halogenverbindung (Angaben s. Tabelle 6.12) hinzugegeben und die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst in die $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend in die $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Truhe gestellt. Es konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden.

Tabelle 6.12: Stoffmengenangaben der eingesetzten XB-Donoren und die verwendeten Lösungsmittel.

Nr.	Halogenverbindung	Mengenangabe	Lösungsmittel
1	Bromoform	101 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
2	Tetrabrommethan	1327 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
3	Bromtrichlormethan	793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
4	Brompentafluorbenzol	987 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
5	Perfluorpropyliodid	592 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
6	Perfluoroctyliodid	1092 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Pentan
7	Bromtrichlormethan	793 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Hexan
8	Brompentafluorbenzol	987 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Hexan
9	Perfluorpropyliodid	592 mg, 4.00 mmol, 4.00 eq.	<i>n</i> -Hexan

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Allgemeine Und Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2010**.
- [2] K. O. Henseling, *Chlorchemie – Struktur Und Historische Entwicklung*, Schriftenreihe des IÖW 42/90, Berlin, **1990**.
- [3] C. C. Gillispie, *Isis* **1957**, *48*, 152–170.
- [4] H. Pütter, "Faszination Chemie - Chlor, ein 'janusköpfiges' Element," wird gefunden unter <https://faszinationchemie.de/wissen-und-fakten/news/chlor-ein-januskoepfiges-element/>, **2019**.
- [5] A. Bayer, V. Drewsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 2856–2864.
- [6] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in Die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [7] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [8] R. Bruckner, *Organikum*, Springer, Berlin, **2010**.
- [9] E. Cossement, G. Bodson, J. Gobert, *Enantiomers of 1-[(4-Chlorophenyl)phenylmethyl]-4-[(4-Methylphenyl) Sulfonyl]Piperazine*, **1995**, US5478941.
- [10] "Citerizin-Ratiopharm", wird gefunden unter "https://www.ratiopharm.de/assets/processed_/0/d/csm_Cetirizin_rtp_bei_Allergien_OP7_3D_Web_quer_links_full_0215_8136_c7b99b7dfb.png," **2020**.
- [11] T. W. Bentley, R. O. Jones, D. H. Kang, S. Koo, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 799–806.
- [12] S. Yamabe, G. Zeng, W. Guan, S. Sakaki, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1140–1148.
- [13] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [14] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [15] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.
- [16] E. D. Hughes, *Trans. Faraday Soc.* **1941**, *37*, 603–631.
- [17] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273–412.
- [18] A. Casitas, in *C-H and C-X Bond Functionalization: Transition Metal Mediation*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2013**.
- [19] M. Crespo, M. Martínez, S. M. Nabavizadeh, M. Rashidi, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *279*, 115–140.
- [20] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenber, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.

- [21] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619–1636.
- [22] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Science, Cambridge, **1997**.
- [23] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [24] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [25] P. A. Kollman, L. C. Allen, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 283–303.
- [26] X. Zhao, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5773–5777.
- [27] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52–60.
- [28] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52–59.
- [29] P. A. Wood, F. H. Allen, E. Pidcock, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1563–1571.
- [30] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [31] Y. Liu, C. Hu, A. Comotti, M. D. Ward, *Science* **2011**, *333*, 436–440.
- [32] M. D. Jacobs, P. R. Caron, B. J. Hare, *Proteins* **2008**, *70*, 1451–1460.
- [33] A. Wittkopp, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 407–414.
- [34] R. R. Sinden, *DNA Structure and Function*, Academic Press Limited, London, **1994**.
- [35] M. Colin, *Ann. Chim.* **1814**, *91*, 252–272.
- [36] O. Hassel, K. O. Stromme, *Nature* **1958**, *182*, 1155–1156.
- [37] O. Hassel, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 821–827.
- [38] O. Hassel, *Science* **1970**, *170*, 497–502.
- [39] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [40] L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7118–7195.
- [41] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220.
- [42] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- [43] F. F. Awwadi, R. D. Willett, K. A. Peterson, B. Twamley, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8952–8960.

- [44] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3108–3116.
- [45] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [46] G. Valerio, G. Raos, S. V. Meille, P. Metrangolo, G. Resnati, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1617–1620.
- [47] O. Dumele, D. Wu, N. Trapp, N. Goroff, F. Diederich, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4722–4725.
- [48] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493–4503.
- [49] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1918–1931.
- [50] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748–7757.
- [51] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4308–4314.
- [52] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1997**, 3605–3613.
- [53] L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 96–105.
- [54] S. Alvarez, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [55] O. Dumele, N. Trapp, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12516–12521.
- [56] O. Dumele, N. Trapp, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12339–12344.
- [57] E. Parisini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2267–2278.
- [58] D. Bulfield, S. M. Huber, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14434–14450.
- [59] C. Janiak, E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [60] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1852–1856.
- [61] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1782–1786.
- [62] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [63] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696–4698.
- [64] A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połoński, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 203–206.
- [65] A. Forni, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 291–295.
- [66] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, D. M. Proserpio, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5765–5772.

- [67] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Commun.* **2008**, 1635–1637.
- [68] C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, J. Desper, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4145–4150.
- [69] F. Otte, *Masterarbeit*, TU Dortmund, **2017**.
- [70] S. E. Reisman, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7198–7199.
- [71] F. Kniep, S. H. Jungbauer, Q. Zhang, S. M. Walter, S. Schindler, I. Schnapperelle, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7166–7170.
- [72] F. Kniep, S. H. Jungbauer, Q. Zhang, S. M. Walter, S. Schindler, I. Schnapperelle, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7028–7032.
- [73] P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ* **2014**, *1*, 5–7.
- [74] D. Manna, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4269–4279.
- [75] Z. Xu, Z. Yang, Y. Liu, Y. Lu, K. Chen, W. Zhu, *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, *54*, 69–78.
- [76] R. Boese, A. Daniel Boese, D. Bläser, M. Y. Antipin, A. Ellern, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1489–1492.
- [77] T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3896–3899.
- [78] T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838–3841.
- [79] P. Coppens, *Isr. J. Chem.* **1977**, *16*, 144–148.
- [80] A. Forni, D. Franchini, F. Dapiaggi, S. Pieraccini, M. Sironi, P. Scilabra, T. Pilati, K. I. Petko, G. Resnati, Y. L. Yagupolkii, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1621–1631.
- [81] R. Wang, J. George, S. K. Potts, M. Kremer, R. Dronskowski, U. Englert, *Acta Cryst.* **2019**, *C75*, 1190–1201.
- [82] J. F. Bertran, M. Rodriguez, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 92–94.
- [83] J. A. Webb, J. E. Klijn, P. A. Hill, J. L. Bennett, N. S. Goroff, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 660–664.
- [84] S. B. Hakkert, J. Gräfenstein, M. Erdelyi, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 333–346.
- [85] M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, E. Ragg, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9069–9072.
- [86] M. G. Sarwar, B. Dragisic, L. J. Salsberg, C. Gouliaras, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1646–1653.
- [87] C. D. Tatko, M. L. Waters, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3969–3972.
- [88] G. Ciancaleoni, R. Bertani, L. Rocchigiani, P. Sgarbossa, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 440–447.

- [89] A.-C. C. Carlsson, J. Gräfenstein, A. Budnjo, J. L. Laurila, J. Bergquist, A. Karim, R. Kleinmaier, U. Brath, M. Erdélyi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5706–5715.
- [90] G. Ciancaleoni, *Magnetochemistry* **2017**, *3*, 1–20.
- [91] S. M. Walter, F. Kniep, L. Rout, F. P. Schmidtchen, E. Herdtweck, S. M. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8507–8512.
- [92] M. Amati, F. Lelj, R. Liantonio, P. Metrangolo, S. Luzzati, T. Pilati, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 629–640.
- [93] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [94] R. Wang, D. Hartnick, U. Englert, *Z. Kristallogr.* **2018**, *233*, 733–744.
- [95] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [96] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 909–921.
- [97] P. Coppens, T. N. G. Row, *Ann. NY. Acad. Sci.* **1978**, *313*, 244–255.
- [98] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [99] R. Wang, I. Kalf, U. Englert, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 34287–34290.
- [100] A. Forni, D. Franchini, F. Dapiaggi, S. Pieraccini, M. Sironi, P. Scilabra, T. Pilati, K. I. Petko, G. Resnati, Y. L. Yagupolkii, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1621–1631.
- [101] P. Brüesch, *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 861–865.
- [102] K. Merz, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1615–1619.
- [103] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 214–223.
- [104] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 38–54.
- [105] H. J. Frohn, S. Görg, G. Henkel, M. Läge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1251–1256.
- [106] S. Y. Oh, C. W. Nickels, F. Garcia, W. Jones, T. Friščić, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6110–6114.
- [107] L. Catalano, S. Pérez-Estrada, G. Terraneo, T. Pilati, G. Resnati, P. Metrangolo, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15386–15389.
- [108] L. Knauer, *Dissertation*, TU Dortmund, **2019**.
- [109] A. Münch, L. Knauer, H. Ott, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, C. Strohmann, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15897–15906.
- [110] S. Chitsaz, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 245–248.
- [111] R. Boese, D. Bläser, M. Y. Antipin, V. Chaplinski, A. De Meijere, *Chem. Commun.* **1998**, 781–782.

- [112] V. Vasylyeva, L. Catalano, C. Nervi, R. Gobetto, P. Metrangolo, G. Resnati, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 2247–2250.
- [113] D. D. Burton, F. Fontana, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 645–648.
- [114] M. Bujak, H. G. Stammler, S. Blomeyer, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 175–178.
- [115] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393.
- [116] F. Sladojevich, E. McNeill, J. Börgel, S.-L. Zheng, T. Ritter, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3783–3787.
- [117] F. Sladojevich, E. McNeill, J. Börgel, S. L. Zheng, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3712–3716.
- [118] A. Dey, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, I. Wlassics, *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130*, 816–823.
- [119] H. Neukirch, E. Guido, R. Liantonio, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Chem. Commun.* **2005**, 1534–1536.
- [120] F. Fontana, A. Forni, P. Metrangolo, W. Panzeri, G. Resnati, T. Pilati, *Supramol. Chem.* **2002**, *14*, 47–55.
- [121] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Cryst.* **1997**, *B53*, 696–701.
- [122] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113–11123.
- [123] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [124] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [125] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [126] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119.
- [127] A. Bauzá, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3137–3144.
- [128] J. Thirman, E. Engelage, S. M. Huber, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 905–915.
- [129] J. Řezáč, A. de la Lande, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 791–803.
- [130] B. Burgenmeister, K. Sonnenberg, S. Riedel, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11312–11322.
- [131] P. Metrangolo, W. Panzeri, F. Recupero, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **2002**, *114*, 27–33.
- [132] R. S. Macomber, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 375–378.
- [133] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.

- [134] M. Rahm, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3617–3628.
- [135] T. F. Fässler, A. Savin, *Chemie in Unserer Zeit*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [136] M. Rahm, K. O. Christe, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3714–3725.
- [137] N. M. Kreienborg, J. Bloino, T. Osowski, C. H. Pollok, C. Merten, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6582–6587.
- [138] N. M. Kreienborg, *unveröffentlichte Dissertation*, Ruhr Universität Bochum, **2021**.
- [139] C. H. Pollok, Q. Zhang, K. Tiefenbacher, C. Merten, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1987–1991.
- [140] M. More, F. Baert, J. Lefebvre, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3681–3684.
- [141] A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Z. Kristallogr.* **1992**, *202*, 243–250.
- [142] G. S. Pawley, G. A. Mackenzie, O. W. Dietrich, *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 142–145.
- [143] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1776–1781.
- [144] P. Ravat, S. SeethaLekshmi, S. N. Biswas, P. Nandy, S. Varughese, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2389–2401.
- [145] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753.
- [146] S. Saha, I. Regeni, G. H. Clever, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 1–14.
- [147] S. C. Blackstock, J. P. Lorand, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1451–1460.
- [148] C. Weinberger, R. Hines, M. Zeller, S. V. Rosokha, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8060–8063.
- [149] F. J. Strieter, D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 161–164.
- [150] S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hecht, J. K. Kochi, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 449–459.
- [151] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.
- [152] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [153] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
- [154] D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [155] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [156] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.

- [157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [158] Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [159] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [160] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 4–9.
- [161] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820.
- [162] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119.
- [163] A. Krupp, J. Wegge, F. Otte, J. Kleinheider, H. Wall, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, *E76*, 1437–1441.

8 Anhang

Nachfolgend sind weitere Festkörperstrukturen aufgelistet, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten werden konnten. Dabei werden zunächst die Strukturen und anschließend die kristallographischen Daten vorgestellt.

Die Festkörperstruktur **73** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Nadeln synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül desamins **73**. Diese Verbindung wurde bereits veröffentlicht.^[163]

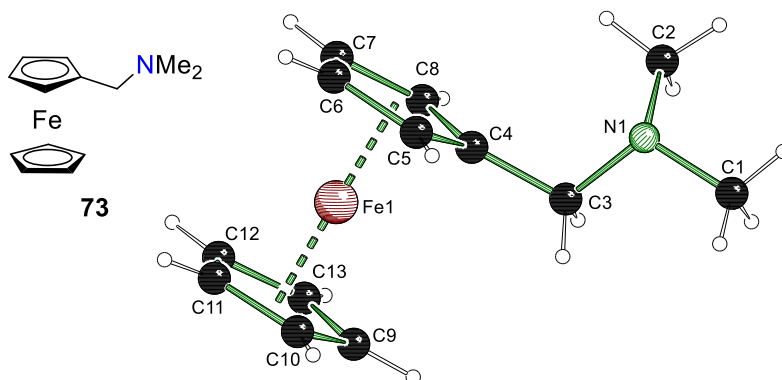


Abbildung 8.1: Molekülstruktur von $[N,N\text{-Dimethylaminomethylferrocen}]$ (**73**) im Kristall.

Die Verbindung **187** kristallisierte in Form von gelblichen Nadeln im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P3_1$. Die asymmetrische Einheit enthält drei Moleküle Thiomorpholin (**99**) und zwei Moleküle Wasser.

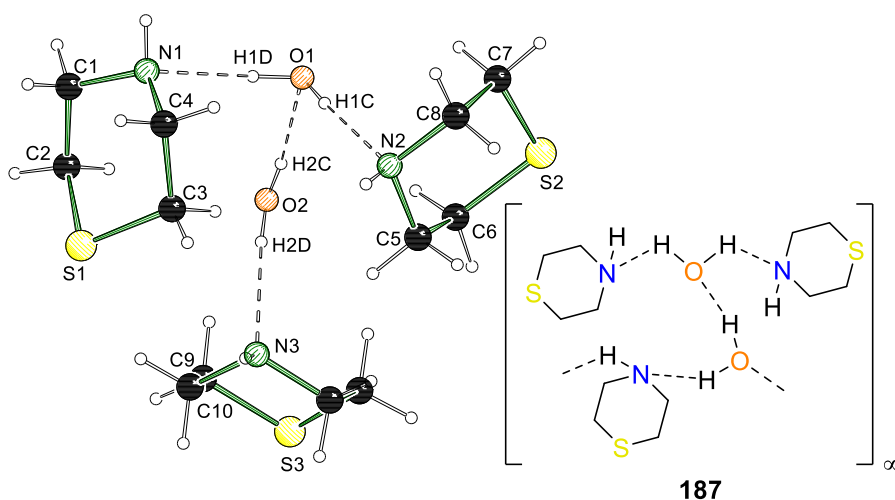


Abbildung 8.2: Molekülstruktur von $[(\text{Thiomorpholin})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ (**187** $_\infty$) im Kristall.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **73**, **99** und **187**.

	99*	73	187
Summenformel	C ₄ H ₉ NS	C ₁₃ H ₁₇ FeN	C ₁₂ H ₃₁ N ₃ O ₂ S ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	103.18	243.12	345.58
Temperatur [K]	100.01	100.22	100.00
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Trigonal
Raumgruppe	<i>Pna</i> ₂₁	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P3</i> ₁
Zelldimension [Å]	a = 8.8111(10) b = 11.7938(17) c = 5.2069(6)	a = 5.6777(3) b = 23.0873(15) c = 8.7206(6)	a = 17.0287(3) b = 17.0287(3) c = 5.2675(1)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90.590(2)	90
γ [°]	90	90	120
Zellvolumen [Å ³]	541.08(12)	1143.06(12)	1322.81(5)
Z	4	4	3
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	1.267	1.413	1.301
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.446	1.284	0.426
F(000)	224.0	512.0	564.0
Kristallgröße [mm ³]	1.383 × 0.220 × 0.150	0.546 × 0.222 × 0.191	0.890 × 0.270 × 0.231
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.772 bis 104.466	4.994 bis 66.272	5.524 bis 109.97
Indexbereiche	-19 ≤ h ≤ 19, -26 ≤ k ≤ 26, -11 ≤ l ≤ 11	-8 ≤ h ≤ 8, -35 ≤ k ≤ 34, -13 ≤ l ≤ 13	-39 ≤ h ≤ 39, -39 ≤ k ≤ 39, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	109266	20826	354361
Anzahl unabhängiger Reflexe	6240 [R _{int} = 0.0317, R _{sigma} = 0.0126]	4338 [R _{int} = 0.0408, R _{sigma} = 0.0349]	22600 [R _{int} = 0.0303, R _{sigma} = 0.0119]
Daten / Restraints / Parameter	6240/1/59	4338/0/138	22600/1/209
Goodness-of-fit von F ²	1.065	1.179	1.040
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0177, wR ₂ = 0.0506	R ₁ = 0.0486, wR ₂ = 0.1241	R ₁ = 0.0182, wR ₂ = 0.0499
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0192, wR ₂ = 0.0514	R ₁ = 0.0566, wR ₂ = 0.1274	R ₁ = 0.0201, wR ₂ = 0.0508
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.30/-0.38	1.42/-1.51	0.38/-0.44
Flack-Parameter	-	-	-0.008(4)

*wurde in Abschnitt 4.5 bereits beschrieben.

Die Festkörperstruktur **188** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Ammoniumsalzes **188** und von Wasser.

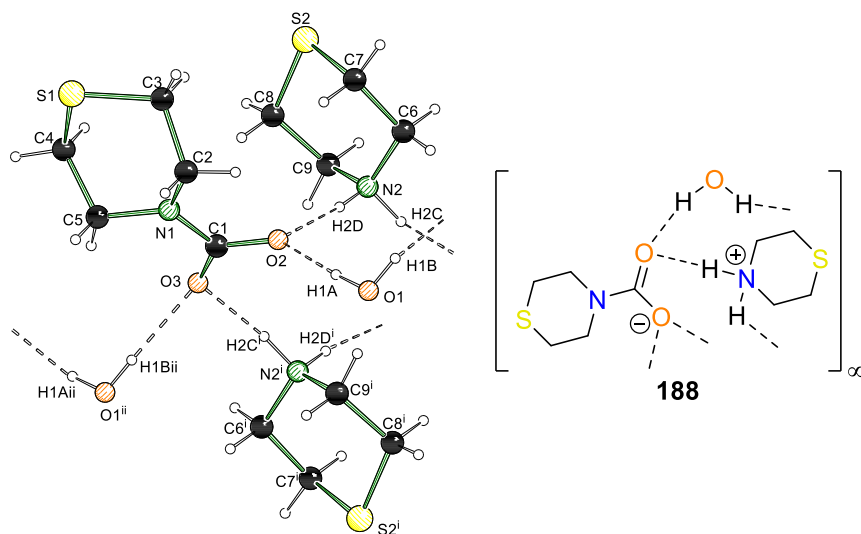


Abbildung 8.3: Molekülstruktur von $[\text{Thiomorpholinium}\cdot\text{Thiomorpholincarbat}\cdot\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**188** $_\infty$) im Kristall. Symmetrien: $i = 1-x, 1-y, 1-z$, $ii = x, -1+y, z$.

Die Festkörperstruktur **190** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält je zwei Moleküle des protonierten Amins **189**, des Carbamats und Wassers.

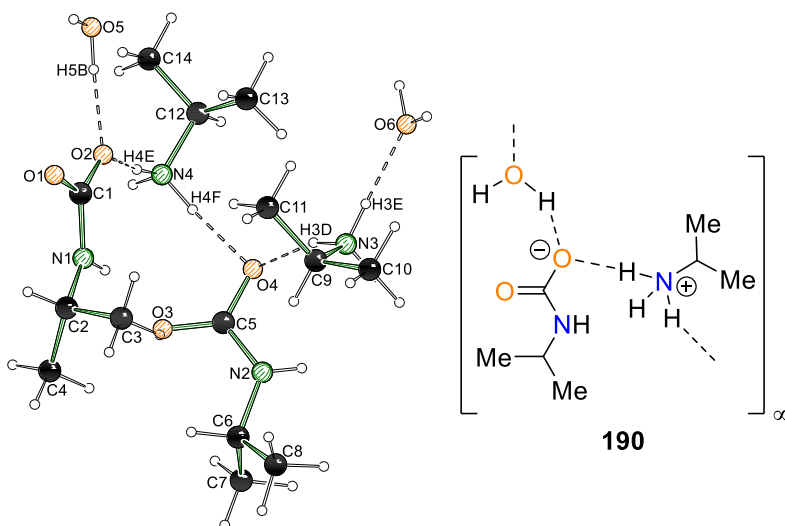


Abbildung 8.4: Molekülstruktur von $[\text{iso-Propylammonium}\cdot\text{iso-Propylcarbat}\cdot\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**190** $_\infty$) im Kristall.

abelle 8.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **188** und **190**.

	188	190
Summenformel	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S ₂	C ₁₄ H ₄₀ N ₄ O ₆
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	268.39	360.50
Temperatur [K]	100.00	100.0
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Zelldimension [Å]	a = 25.691(2) b = 6.5699(6) c = 19.598(2)	a = 29.08(3) b = 8.867(7) c = 16.604(12)
α [°]	90	90
β [°]	129.161(3)	97.63(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2564.9(4)	4244(6)
Z	8	8
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	1.390	1.128
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.411	0.087
F(000)	1152.0	1600.0
Kristallgröße [mm ³]	0.159 × 0.137 × 0.050	0.905 × 0.403 × 0.066
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.090 bis 66.549	4.95 bis 51.998
Indexbereiche	-39 ≤ h ≤ 30, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 30	-35 ≤ h ≤ 35, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	4900	26468
Anzahl unabhängiger Reflexe	4900 [R _{int} = 0.0614, R _{sigma} = 0.0308]	4162 [R _{int} = 0.0990, R _{sigma} = 0.0657]
Daten / Restraints / Parameter	4900/3/159	4162/6/374
Goodness-of-fit von F ²	1.239	1.037
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0625, wR ₂ = 0.1655	R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.0868
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0707, wR ₂ = 0.1680	R ₁ = 0.0878, wR ₂ = 0.0988
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.88/-0.47	0.22/-0.18

Die Festkörperstruktur **192** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Nadeln synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des Amins **191**. Die Verbindung ist bereits literaturbekannt, jedoch über einen anderen Syntheseweg.

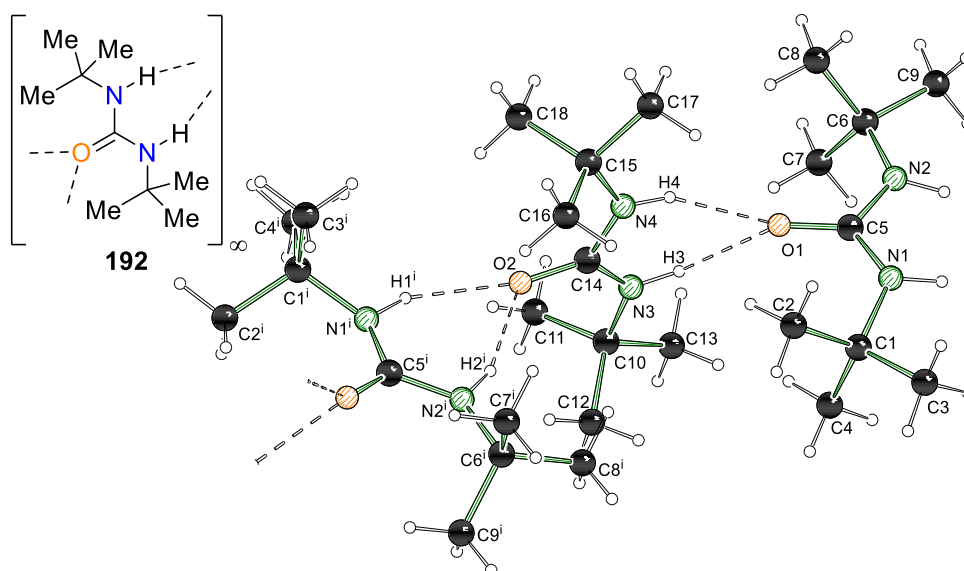


Abbildung 8.5: Molekülstruktur von $[N,N\text{-Di-}tert\text{-Butylurea}]_\infty$ (**192** $_\infty$) im Kristall. Symmetrie:
 $i = 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$.

Die Verbindung **193** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pba2$. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle des Ammoniumsalzes und acht Moleküle Brompentafluorbenzol (**104**).

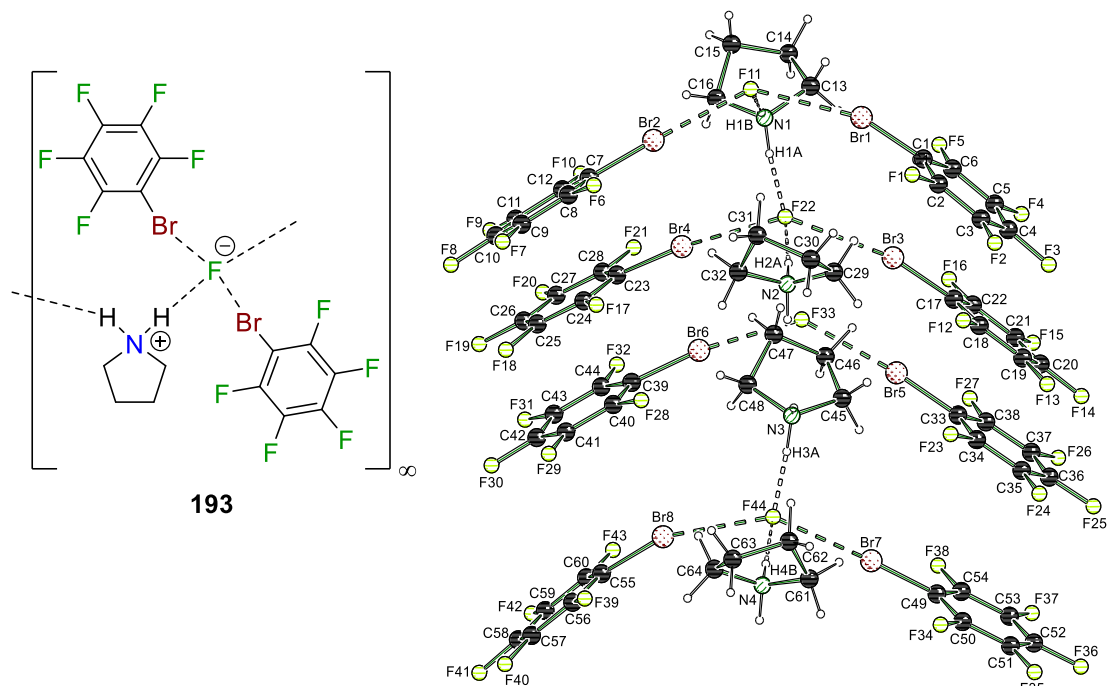


Abbildung 8.6: Molekülstruktur von [Pyrrolidiniumfluorid·(Brompentafluorbenzol)₂]_∞ (**193_∞**) im Kristall.

Die Verbindung **194** kristallisierte in Form von gelblichen Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Ammoniumsalzes und des Bromtrichlormethans (**101**). Das Gegenion weist eine systematische Fehlordnung (50:50) für das Chlor- bzw. Bromatom auf.

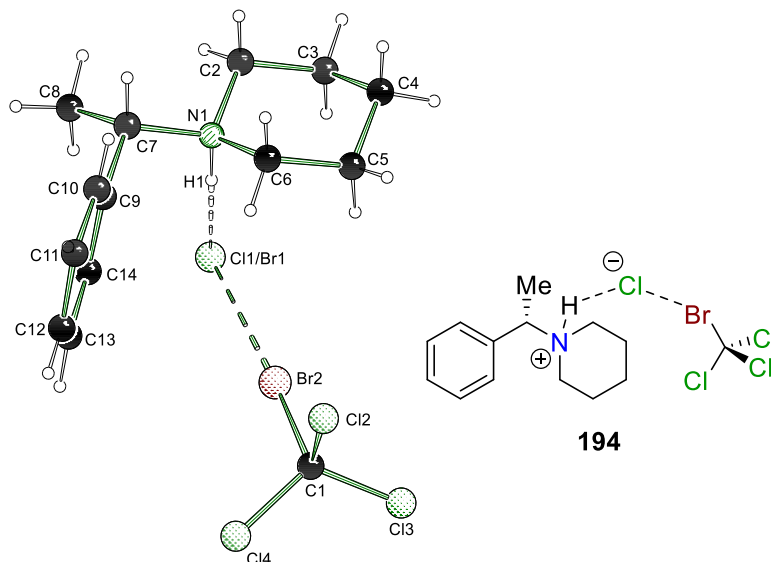


Abbildung 8.7: Molekülstruktur von [(S)-1-(1-Phenylethyl)piperidiniumchlorid·Bromtrichlormethan] (**194**) im Kristall.

Tabelle 8.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **192**, **193** und **194**.

	192	193	194
Summenformel	C ₉ H ₂₀ N ₂ O	C ₆₄ H ₄₀ Br ₈ F ₄₄ N ₄	C ₁₄ H ₂₀ Br _{1.2} Cl _{3.8} N
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	172.27	2340.28	432.91
Temperatur [K]	100.00	100.0	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pba2</i>	<i>P2₁</i>
Zelldimension [Å]	a = 9.4305(17) b = 17.334(3) c = 13.8381(16)	a = 30.1020(15) b = 32.1884(19) c = 7.7014(4)	a = 8.6902(19) b = 7.0426(15) c = 15.516(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.229(6)	90	90.687(8)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2260.3(6)	7462.2(7)	949.5(4)
Z	8	4	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.012	2.083	1.514
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.066	4.455	3.111
F(000)	768.0	4512.0	435.0
Kristallgröße [mm ³]	2.313 × 0.355 × 0.141	1.482 × 0.184 × 0.176	0.225 × 0.081 × 0.035
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.700 bis 55.988	4.252 bis 56.454	4.688 bis 49.998
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 18	-40 ≤ h ≤ 40, -42 ≤ k ≤ 42, -10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 10, -8 ≤ k ≤ 8, -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl gemessener Reflexe	28300	229663	13207
Anzahl unabhängiger Reflexe	5433 [R _{int} = 0.0382, R _{sigma} = 0.0300]	18416 [R _{int} = 0.0615, R _{sigma} = 0.0264]	3349 [R _{int} = 0.0716, R _{sigma} = 0.0713]
Daten / Restraints / Parameter	5433/0/245	18416/1/1082	3349/1/179
Goodness-of-fit von F ²	1.039	1.150	1.074
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0481, wR ₂ = 0.1246	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0593	R ₁ = 0.0746, wR ₂ = 0.1704
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0620, wR ₂ = 0.1352	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0604	R ₁ = 0.0952, wR ₂ = 0.1836
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.25/-0.22	0.90/-0.69	1.27/-1.78
Flack-Parameter	–	-0.0001(17)	0.033(13)

Die Festkörperstruktur **195** wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Ammoniumsalzes und des Halogenalkans.

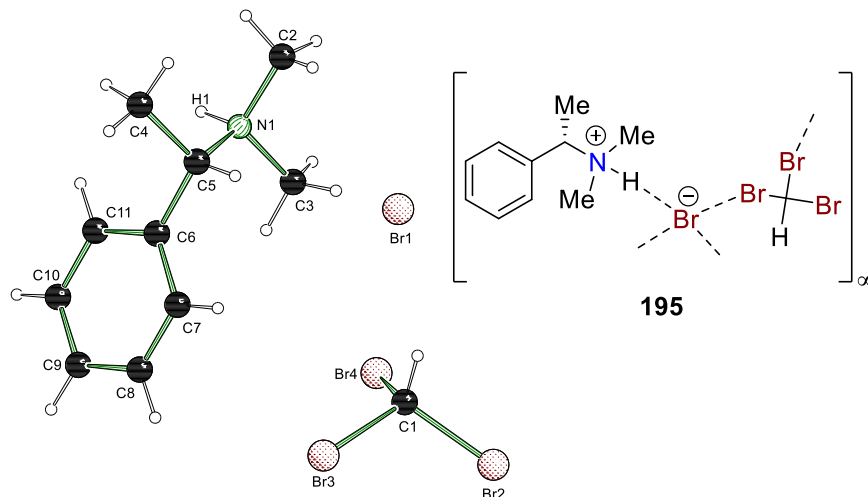


Abbildung 8.8: Molekülstruktur von [*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-ammoniumbromid-Bromoform] (**195_∞**) im Kristall.

Die Festkörperstruktur **196** wurde im trigonale Kristallsystem in der Raumgruppe $R3c$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Nadeln synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Ammoniumsalzes, des Amins (**165**) und des Halogenalkans **103**.

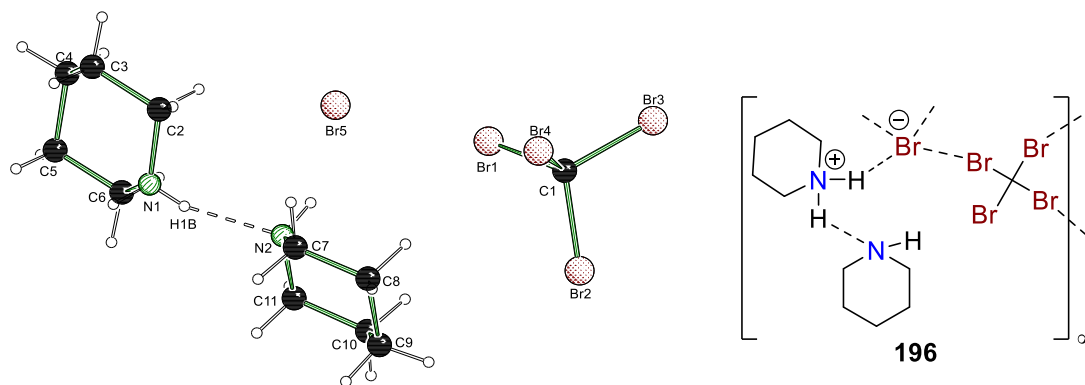


Abbildung 8.9: Molekülstruktur von [Piperidiniumbromid-Piperidin-Tetrabrommethan]_∞ (**196_∞**) im Kristall.

Tabelle 8.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **195** und **196**.

	195	196
Summenformel	C ₁₁ H ₁₇ Br ₄ N	C ₁₁ H ₂₃ Br ₅ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	482.90	582.86
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Orthorhombisch	Trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>R</i> 3c
Zelldimension [Å]	a = 8.8950(4) b = 12.4883(6) c = 13.8938(7)	a = 23.2222(13) b = 23.2222(13) c = 17.9252(12)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	120
Zellvolumen [Å ³]	1543.37(13)	8371.5(11)
Z	4	18
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.078	2.081
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.408	10.790
F(000)	920.0	5004.0
Kristallgröße [mm ³]	1.517 × 0.71 × 0.190	0.428 × 0.196 × 0.178
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.386 bis 59.978	7.018 bis 71.998
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	-380 ≤ h ≤ 38, -38 ≤ k ≤ 38, -28 ≤ l ≤ 29
Anzahl gemessener Reflexe	18961	368115
Anzahl unabhängiger Reflexe	4502 [R _{int} = 0.0523, R _{sigma} = 0.0495]	8823 [R _{int} = 0.0624, R _{sigma} = 0.0164]
Daten / Restraints / Parameter	4502/0/149	8823/1/176
Goodness-of-fit von F ²	1.052	1.061
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0708, wR ₂ = 0.2127	R ₁ = 0.0193, wR ₂ = 0.0480
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0763, wR ₂ = 0.2214	R ₁ = 0.0200, wR ₂ = 0.0483
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	3.08/-4.07	1.24/-0.65
Flack Parameter	0.00(2)	0.005(4)

Die Festkörperstruktur **198** wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Ammoniumsalzes und ein halbes Molekül des Halogenalkans **197**.

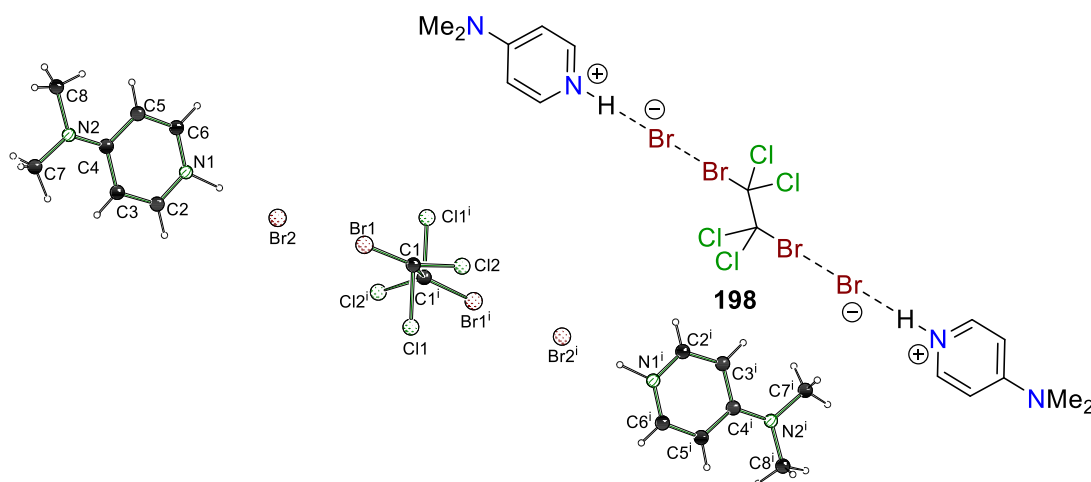


Abbildung 8.10: Molekülstruktur von $[(4\text{-}(\text{Dimethylamino})\text{pyridiniumbromid})_2 \cdot 1,2\text{-Dibromtetrachlor-ethan}]_\infty$ (**198**) im Kristall. Symmetrie: $i = 3-x, 2-y, 2-z$.

Die Verbindung **199** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Ammoniumsalzes, des Amins (**189**) und des Halogenalkans (**101**). Das Gegenion weist eine systematische Fehlordnung (50:50) des Brom- bzw. Chloratoms auf.

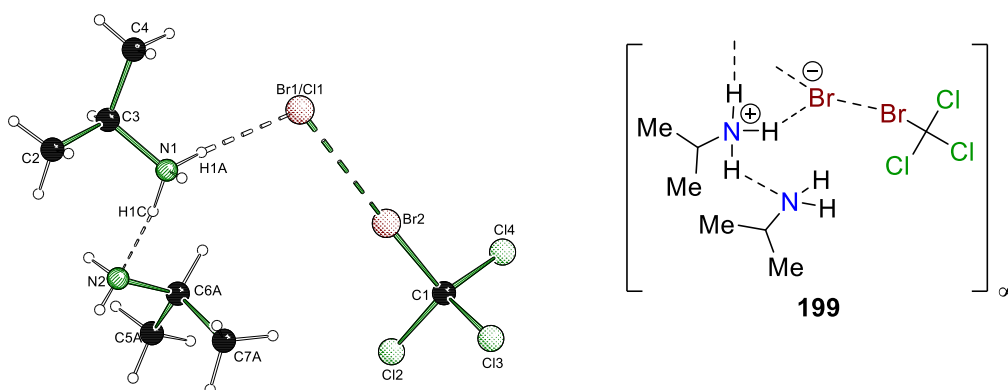


Abbildung 8.11: Molekülstruktur von $[\text{iso-Propylammoniumbromid/chlorid} \cdot \text{iso-Propylamin} \cdot \text{Brom-trichlormethan}]_\infty$ (**199**) im Kristall.

Tabelle 8.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **198** und **199**.

	198	199
Summenformel	C ₁₆ H ₂₂ Br ₄ Cl ₄ N ₄	C ₇ H ₁₉ Br _{1.5} Cl _{3.5} N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	612.75	375.18
Temperatur [K]	100.0	100.00
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension [Å]	a = 7.4529(15) b = 7.871(3) c = 11.738(2)	a = 12.9371(10) b = 11.5938(8) c = 10.4579(7)
α [°]	99.595(9)	90
β [°]	95.499(6)	93.105(3)
γ [°]	114.129(8)	90
Zellvolumen [Å ³]	609.2(3)	1566.28(19)
Z	1	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.670	1.591
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.610	4.470
F(000)	302.0	748.0
Kristallgröße [mm ³]	0.697 × 0.511 × 0.058	1.355 × 0.750 × 0.244
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.824 bis 75.992	4.720 bis 63.998
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	-19 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 17, -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	23638	73416
Anzahl unabhängiger Reflexe	6611 [R _{int} = 0.0482, R _{sigma} = 0.0479]	5445 [R _{int} = 0.0568, R _{sigma} = 0.0255]
Daten / Restraints / Parameter	6611/1/135	5445/0/203
Goodness-of-fit von F ²	1.058	1.066
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0505, wR ₂ = 0.1426	R ₁ = 0.0418, wR ₂ = 0.0945
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0630, wR ₂ = 0.1516	R ₁ = 0.0477, wR ₂ = 0.0999
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.11/-1.17	1.47/-2.48

Die Festkörperstruktur **200** wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Ammoniumsalzes.

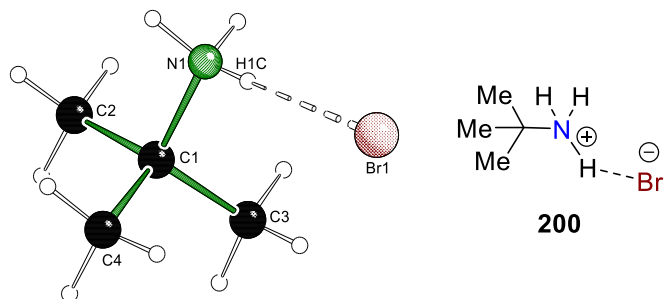


Abbildung 8.12: Molekülstruktur von [*tert*-Butylammoniumbromid] (**200**) im Kristall.

Die Verbindung **201** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe *P4₂/ncm*. Die asymmetrische Einheit enthält je ein halbes Molekül des Ammoniumsalzes und des Halogenalkans (**103**).

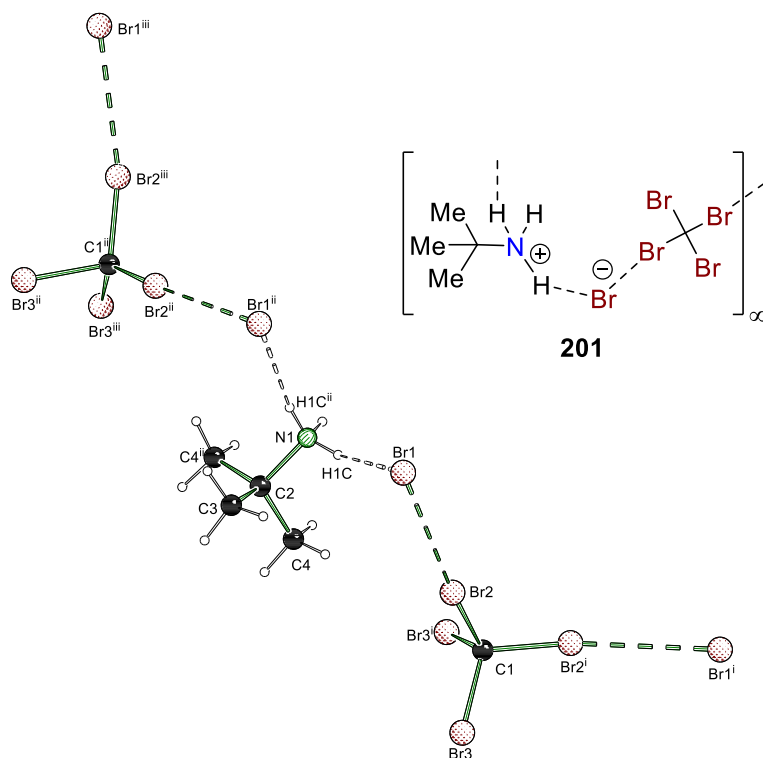


Abbildung 8.13: Molekülstruktur von [*tert*-Butylammoniumbromid:Tetrabrommethan] $_{\infty}$ (**201 $_{\infty}$**) im Kristall. Symmetrien: i = 2-y,2-x,1-z, ii = 1.5-y,1.5-x,z, iii = -1.5+x,-1.5+y,1-z.

Tabelle 8.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **200** und **201**.

	200	201
Summenformel	C ₄ H ₁₂ BrN	C ₅ H ₁₂ Br ₅ N
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	154.06	485.71
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Orthorhombisch	Tetragonal
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P4₂/ncm</i>
Zelldimension [Å]	a = 9.0912(17) b = 8.9590(15) c = 18.206(4)	a = 16.771(3) b = 16.771(3) c = 9.3970(17)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1482.9(5)	2643.0(10)
Z	8	8
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.380	2.441
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.434	15.160
F(000)	624.0	1792.0
Kristallgröße [mm ³]	1.187 × 0.947 × 0.124	0.593 × 0.056 × 0.035
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.474 bis 58.990	4.858 bis 53.976
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 24	-21 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 20, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	14111	24977
Anzahl unabhängiger Reflexe	14111 [R _{int} = 0.0555, R _{sigma} = 0.0394]	1514 [R _{int} = 0.0593, R _{sigma} = 0.0215]
Daten / Restraints / Parameter	2065/0/71	1514/0/61
Goodness-of-fit von F ²	1.130	1.076
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0342, wR ₂ = 0.0894	R ₁ = 0.0211, wR ₂ = 0.0360
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0420, wR ₂ = 0.0969	R ₁ = 0.0303, wR ₂ = 0.0378
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.90/-0.85	0.15/-0.40

Die Verbindung **202** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Molekül des Iminiumsalses und des Triiodids.

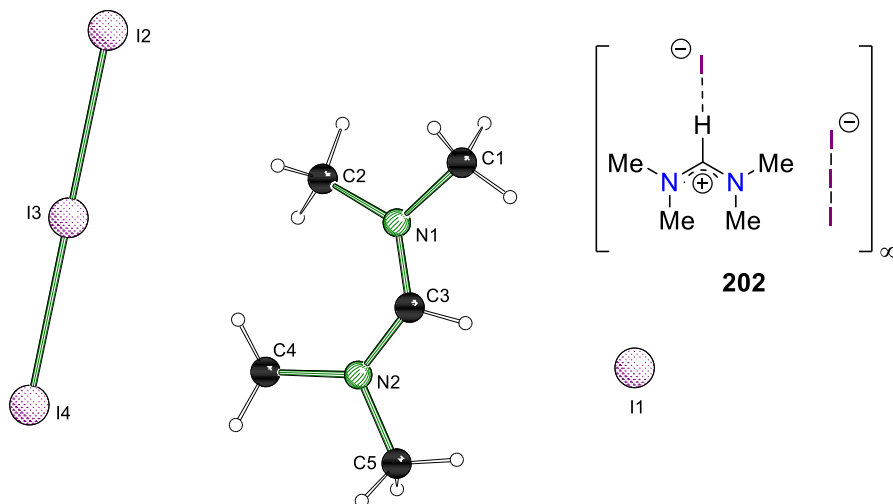


Abbildung 8.14: Molekülstruktur von $[N,N,N',N'$ -Tetramethylmethylendiiminiumiodid-Triiodid] (**202**) im Kristall.

Die Verbindung **203** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des Koppelproduktes.

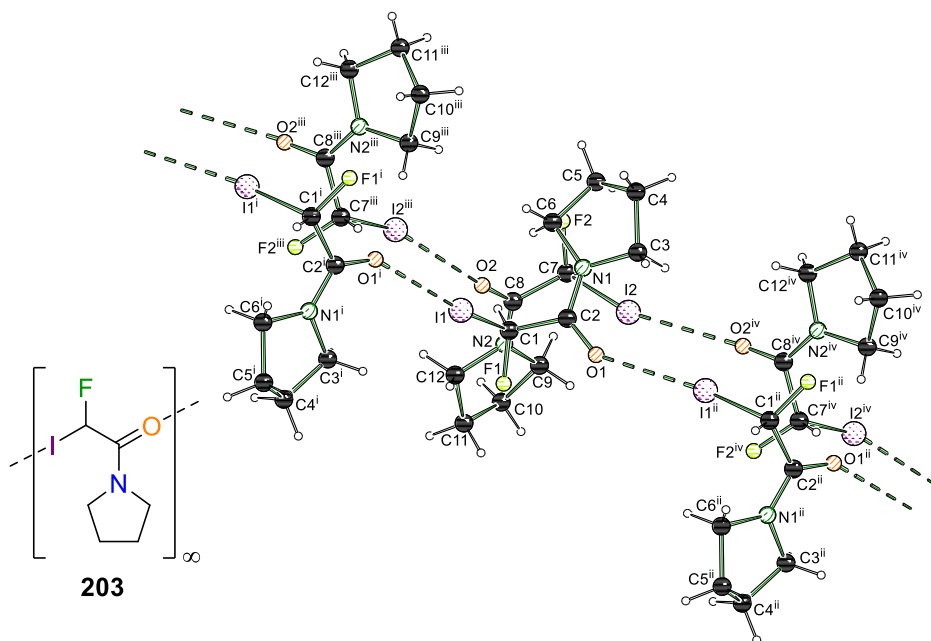


Abbildung 8.15: Molekülstruktur von $[2$ -Fluoro-2-iodo-1-(pyrrolidin-1-yl)ethan-1-on] $_{\infty}$ (**203** $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrien: i = $-x, 0.5+y, 1.5-z$, ii = $-x, -0.5+y, 1.5-z$, iii = $1-x, 0.5+y, 1.5-z$, iv = $1-x, -0.5+y, 1.5-z$.

Tabelle 8.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **202** und **203**.

	202	203*
Summenformel	C ₅ H ₁₃ I ₂ N ₂	C ₆ H ₉ FINO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	354.97	257.04
Temperatur [K]	100.00	100.0
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
Zelldimension [Å]	a = 11.7757(5) b = 11.5452(4) c = 15.5202(5)	a = 8.5609(9) b = 12.6618(12) c = 15.0418(15)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2110.01(13)	1630.5(3)
Z	8	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.235	2.094
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.901	3.880
F(000)	1304.0	976.0
Kristallgröße [mm ³]	0.200 × 0.100 × 0.100	0.533 × 0.419 × 0.076
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.342 bis 65.994	5.476 bis 67.996
Indexbereiche	-18 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	66705	53163
Anzahl unabhängiger Reflexe	4142 [R _{int} = 0.0355, R _{sigma} = 0.0141]	6645 [R _{int} = 0.0514, R _{sigma} = 0.0311]
Daten / Restraints / Parameter	4142/0/93	6645/0/182
Goodness-of-fit von F ²	1.080	1.051
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0163, wR ₂ = 0.0330	R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0496
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0225, wR ₂ = 0.0355	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0508
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.84/-0.60	0.90/-0.87

*Inversionszwilling [-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1; BASF 0.49(3)].

Die Verbindung **205** kristallisierte in Form von gelblichen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Iodverbindung und THF, sowie zwei halbe Moleküle Piperazin (**204**). Sowohl die Halogenkomponente als auch das mit auskristallisierte THF sind fehlgeordnet.

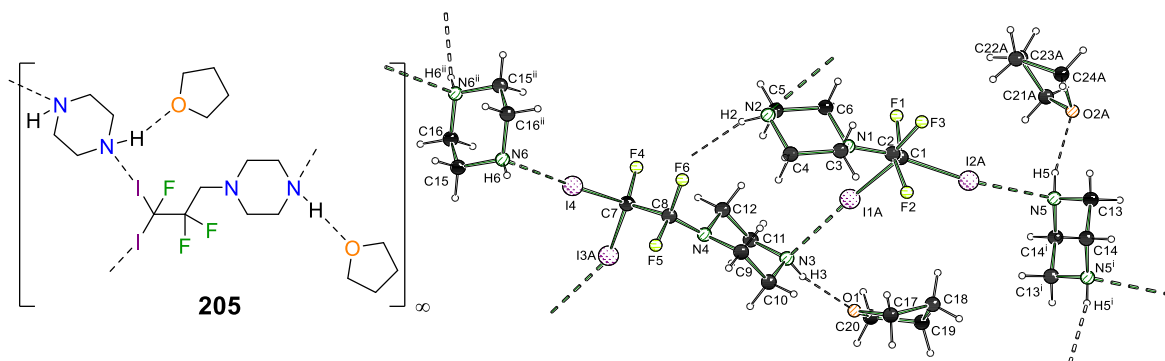


Abbildung 8.16: Molekülstruktur von [Piperazin-1-(2,2,3-Trifluoro-3,3-diiodopropyl)piperazin·THF] $_{\infty}$ (**205 $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrien: $i = 2-x, -y, 1-z$, $ii = 1-x, 2-y, -z$. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt.**

Die Festkörperstruktur **206** wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Blöcken synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül 1-(4-Bromo-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)pyrrolidin.

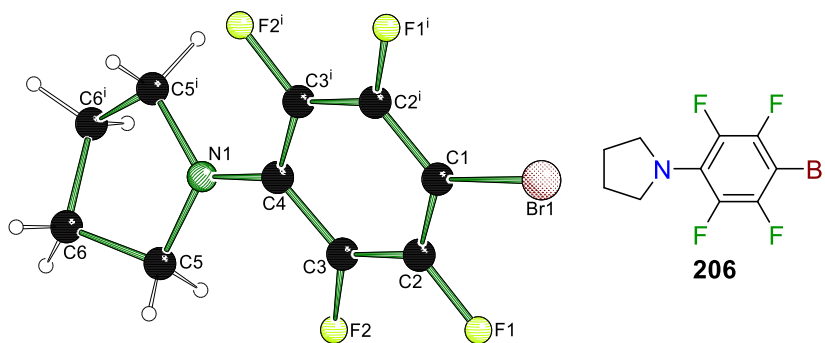


Abbildung 8.17: Molekülstruktur von [1-(4-Bromo-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)pyrrolidin] (**206**) im Kristall. Symmetrien: $i = 1-x, y, 0.5-z$.

Tabelle 8.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **205** und **206**.

	205	206
Summenformel	C ₂₄ H ₄₄ F ₆ I ₄ N ₆ O ₂	C ₁₀ H ₈ BrF ₄ N
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1070.25	298.08
Temperatur [K]	99.99	100.0
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimension [Å]	a = 10.8977(8) b = 13.7656(10) c = 13.8368(10)	a = 10.5314(11) b = 11.7865(13) c = 8.1504(9)
α [°]	111.952(2)	90
β [°]	107.180(2)	97.774(4)
γ [°]	96.692(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	1778.0(2)	1002.40(19)
Z	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.999	1.975
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.568	4.128
F(000)	1024.0	584.0
Kristallgröße [mm ³]	0.385 × 0.219 × 0.148	0.480 × 0.270 × 0.242
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.090 bis 75.998	5.214 bis 72.000
Indexbereiche	-19 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 24	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	19193	8336
Anzahl unabhängiger Reflexe	19193 [R _{int} = 0.0512, R _{sigma} = 0.0351]	2364 [R _{int} = 0.0442, R _{sigma} = 0.0425]
Daten / Restraints / Parameter	19193/0/467	2364/0/75
Goodness-of-fit von F ²	1.034	1.129
endgültige R-Werte [≥2σ (I)]	R ₁ = 0.0375, wR ₂ = 0.0939	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0779
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0493, wR ₂ = 0.0985	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0806
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.58/-1.43	0.94/-0.77

Die Festkörperstruktur **207** wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten. Die Kristalle wurden in Form von farblosen Plättchen synthetisiert und die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Moleküle des Amins **70** und ein Molekül der Halogenverbindung. Ein TMEDA (**70**) weist eine Fehlordnung auf.

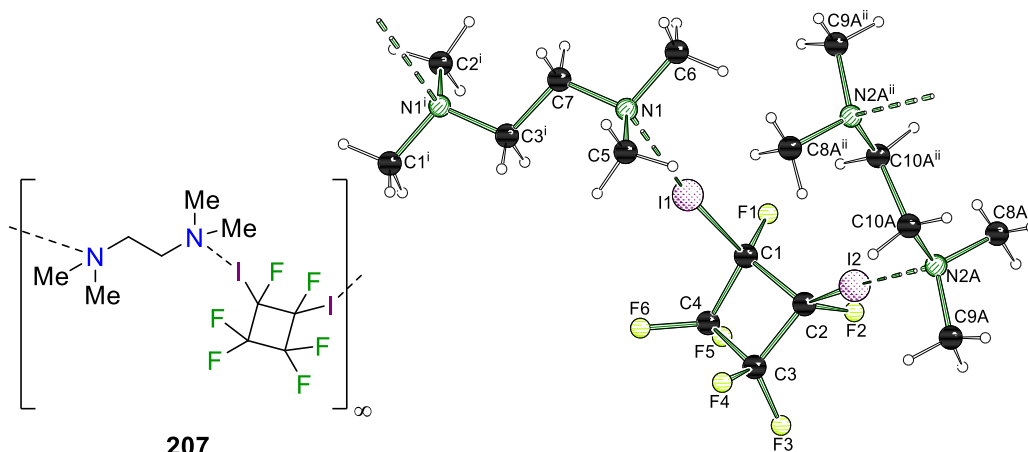


Abbildung 8.18: Molekülstruktur von [TMEDA·Perfluorocyclobutyl-1,2-diiodid] $_{\infty}$ (**207 $_{\infty}$) im Kristall. Symmetrien: i = 1-x,2-y,-z, ii = 2-x,2-y,1-z. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt.**

Die Verbindung **208** kristallisierte in Form von farblosen Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des Amins.

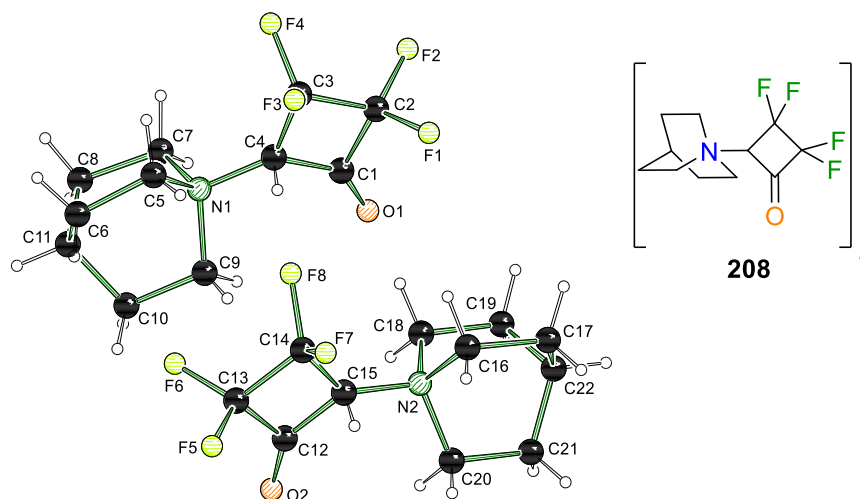


Abbildung 8.19: Molekülstruktur von [4-(Azabicyclo[2.2.2]octan-1-yl)-2,2,3,3-tetrafluorocyclobutan-1-on] $_2$ (**208**) im Kristall.

Tabelle 8.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **207** und **208**.

	207	208
Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ F ₆ I ₂ N ₂	C ₁₁ H ₁₄ F ₄ NO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	532.05	252.23
Temperatur [K]	100.0	100.00
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å]	a = 6.2370(5) b = 9.1369(8) c = 15.2388(13)	a = 9.574(5) b = 9.786(3) c = 12.205(4)
α [°]	105.748(3)	79.798(10)
β [°]	98.785(3)	69.113(16)
γ [°]	93.871(3)	89.980(16)
Zellvolumen [Å ³]	820.57(12)	1049.0(7)
Z	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.153	1.597
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.883	0.150
F(000)	500.0	524.0
Kristallgröße [mm ³]	0.309 × 0.179 × 0.107	0.104 × 0.081 × 0.036
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	6.212 bis 85.742	4.238 bis 54.522
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -29 ≤ l ≤ 28	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	77750	12960
Anzahl unabhängiger Reflexe	11612 [R _{int} = 0.0543, R _{sigma} = 0.0345]	4558 [R _{int} = 0.0684, R _{sigma} = 0.0797]
Daten / Restraints / Parameter	11612/0/224	4558/0/307
Goodness-of-fit von F ²	1.075	1.055
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.1135	R ₁ = 0.0758, wR ₂ = 0.2114
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0462, wR ₂ = 0.1170	R ₁ = 0.1251, wR ₂ = 0.2400
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	5.17/-1.77	0.43/-0.79

Nachfolgend sind die vollständigen Daten der Iod-basierten Strukturen aufgelistet.

Tabelle 8.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **54**.

	54*	54
Summenformel	C ₆ H ₅ I	C ₆ H ₅ I
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	204.00	204.00
Temperatur [K]	100.00	127.00
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁2₁2</i>	<i>Pbcn</i>
Zelldimension [Å]	a = 15.2033(17) b = 7.6157(8) c = 10.8343(11)	a = 15.1668(10) b = 10.9405(7) c = 7.6199(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1254.4(2)	1264.39(13)
Z	8	8
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.160	2.143
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.976	4.937
F(000)	752.0	752.0
Kristallgröße [mm ³]	0.526 × 0.310 × 0.094	0.526 × 0.310 × 0.094
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.616 bis 69.996	5.372 bis 61.100
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 24, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl gemessener Reflexe	110001	55675
Anzahl unabhängiger Reflexe	5537 [R _{int} = 0.0512, R _{sigma} = 0.0167]	1936 [R _{int} = 0.0378, R _{sigma} = 0.0097]
Daten / Restraints / Parameter	5537/0/128	1936/0/64
Goodness-of-fit von F ²	1.064	1.328
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0219, wR ₂ = 0.0487	R ₁ = 0.0449, wR ₂ = 0.0890
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0500	R ₁ = 0.0458, wR ₂ = 0.0893
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.03/-0.67	1.24/-1.55

*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingsmatrix (-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1).

Tabelle 8.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **34** und **35**.

	35	34
Summenformel	C ₆ F ₅ I	C ₆ F ₄ I ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	293.96	401.86
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Zelldimension [Å]	a = 15.5225(6) b = 10.6972(4) c = 8.8288(3)	a = 6.1863(3) b = 11.5693(6) c = 5.7194(3)
α [°]	90	90
β [°]	94.7790(10)	94.071(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1460.90(9)	408.31(4)
Z	8	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.673	3.269
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.412	7.707
F(000)	1072.0	356.0
Kristallgröße [mm ³]	0.214 × 0.199 × 0.163	0.109 × 0.073 × 0.052
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.630 bis 108.042	6.602 bis 125.870
Indexbereiche	-35 ≤ h ≤ 35, -24 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 28, -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	835564	256429
Anzahl unabhängiger Reflexe	18031 [R _{int} = 0.0318, R _{sigma} = 0.0056]	6734 [R _{int} = 0.0323, R _{sigma} = 0.0060]
Daten / Restraints / Parameter	18031/0/217	6743/0/55
Goodness-of-fit von F ²	1.134	1.125
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0180, wR ₂ = 0.0468	R ₁ = 0.0141, wR ₂ = 0.0331
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0209, wR ₂ = 0.0478	R ₁ = 0.0165, wR ₂ = 0.0339
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.23/-1.02	1.53/-1.08

Tabelle 8.12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **50**, **51** und **57**.

	50	51	57
Summenformel	C ₁₃ H ₁₃ F ₅ IN	C ₁₃ H ₁₈ IN	C ₂₀ H ₂₆ F ₄ I ₂ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	405.14	315.18	624.23
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å]	a = 6.3267(5) b = 10.1401(9) c = 11.7175(10)	a = 6.2330(3) b = 11.3289(6) c = 18.2422(10)	a = 6.2088(4) b = 9.7255(7) c = 18.1940(16)
α [°]	75.292(3)	90	82.183(3)
β [°]	87.248(3)	90.1999(11)	89.300(3)
γ [°]	71.818(3)	90	79.614(4)
Zellvolumen [Å ³]	690.38(10)	1288.13(12)	1070.49(14)
Z	2	4	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	1.949	1.625	1.937
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.365	2.456	2.980
F(000)	392.0	624.0	604.0
Kristallgröße [mm ³]	0.237 × 0.171 × 0.099	0.567 × 0.371 × 0.221	0.177 × 0.158 × 0.047
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.368 bis 148.824	4.234 bis 126.036	4.298 bis 98.418
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -27 ≤ k ≤ 27, -31 ≤ l ≤ 31	-14 ≤ h ≤ 15, -27 ≤ k ≤ 28, -45 ≤ l ≤ 45	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -38 ≤ l ≤ 38
Anzahl gemessener Reflexe	677540	958122	656656
Anzahl unabhängiger Reflexe	28623 [R _{int} = 0.0352, R _{sigma} = 0.0078]	21199 [R _{int} = 0.0468, R _{sigma} = 0.0079]	21687 [R _{int} = 0.0357, R _{sigma} = 0.0094]
Daten / Restraints / Parameter	28623/0/181	21199/0/137	21687/0/253
Goodness-of-fit von F ²	1.085	1.167	1.087
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0139, wR ₂ = 0.0350	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0452	R ₁ = 0.0160, wR ₂ = 0.0371
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0160, wR ₂ = 0.0358	R ₁ = 0.0226, wR ₂ = 0.0463	R ₁ = 0.0199, wR ₂ = 0.0388
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.82/-1.12	0.94/-1.25	1.01/-1.15

Tabelle 8.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **58**, **59** und **60**.

	58	59	60
Summenformel	C ₁₂ H ₁₅ F ₅ IN	C ₁₂ H ₁₆ F ₄ I ₂ N ₂	C ₁₄ H ₁₈ F ₄ I ₂ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	395.15	518.07	544.10
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
Zelldimension [Å]	a = 10.8340(3) b = 17.4932(5) c = 7.5600(2)	a = 6.0350(2) b = 13.8279(4) c = 9.8986(2)	a = 5.1994(2) b = 9.3181(4) c = 9.9613(4)
α [°]	90	90	66.474(2)
β [°]	92.3220(10)	102.9260(10)	74.883(2)
γ [°]	90	90	84.375(2)
Zellvolumen [Å ³]	1431.60(7)	805.12(4)	427.17(3)
Z	4	2	1
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.833	2.137	2.115
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.278	3.938	3.717
F(000)	768.0	488.0	258.0
Kristallgröße [mm ³]	0.347 × 0.290 × 0.248	0.224 × 0.204 × 0.128	0.400 × 0.242 × 0.165
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.424 bis 125.798	5.148 bis 139.036	4.598 bis 111.522
Indexbereiche	-27 ≤ h ≤ 27, -43 ≤ k ≤ 43, -18 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15, -36 ≤ k ≤ 36, -26 ≤ l ≤ 25	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	960552	544674	249795
Anzahl unabhängiger Reflexe	23553 [R _{int} = 0.0346, R _{sigma} = 0.0066]	15422 [R _{int} = 0.0325, R _{sigma} = 0.0062]	11220 [R _{int} = 0.0333, R _{sigma} = 0.0093]
Daten / Restraints / Parameter	23553/0/175	15422/0/94	11220/0/104
Goodness-of-fit von F ²	1.157	1.119	1.104
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0165, wR ₂ = 0.0419	R ₁ = 0.0128, wR ₂ = 0.0306	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0437
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0194, wR ₂ = 0.0429	R ₁ = 0.0144, wR ₂ = 0.0311	R ₁ = 0.0214, wR ₂ = 0.0447
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.01/-0.98	1.32/-1.40	2.05/-2.01

Tabelle 8.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **61**, **62** und **63**.

	61	62	63
Summenformel	C ₁₈ H ₃₀ F ₄ I ₂ N ₂	C ₁₀ H ₁₆ F ₆ I ₂ N ₂	C ₂₈ H ₃₄ F ₃ Fe ₂ IN ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	604.24	532.05	694.17
Temperatur [K]	100.00	100.00	99.99
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 10.5993(6) b = 10.8663(6) c = 11.6676(6)	a = 9.5090(4) b = 5.7338(3) c = 15.2946(7)	a = 5.7666(6) b = 11.1526(14) c = 42.905(5)
α [°]	91.290(2)	90	90
β [°]	116.945(2)	93.677(2)	90
γ [°]	102.990(2)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1155.25(11)	832.19(7)	2759.3(6)
Z	2	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	1.737	2.123	1.671
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.758	3.829	2.210
F(000)	588.0	500.0	1392.0
Kristallgröße [mm ³]	0.578 × 0.359 × 0.248	1.096 × 0.173 × 0.140	0.306 × 0.236 × 0.172
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.358 bis 104.632	4.908 bis 112.210	5.27 bis 59.216
Indexbereiche	-23 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25	-22 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 13, -34 ≤ l ≤ 35	-7 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 15, -59 ≤ l ≤ 59
Anzahl gemessener Reflexe	1009857	503487	52296
Anzahl unabhängiger Reflexe	26595 [R _{int} = 0.0339, R _{sigma} = 0.0069]	11092 [R _{int} = 0.0351, R _{sigma} = 0.0072]	7631 [R _{int} = 0.0578, R _{sigma} = 0.0358]
Daten / Restraints / Parameter	26595/0/241	11092/0/93	7631/0/329
Goodness-of-fit von F ²	1.167	1.192	1.099
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0176, wR ₂ = 0.0440	R ₁ = 0.0174, wR ₂ = 0.0415	R ₁ = 0.0340, wR ₂ = 0.0662
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0198, wR ₂ = 0.0449	R ₁ = 0.0204, wR ₂ = 0.0425	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0677
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.46/-0.96	1.28/-1.29	2.12/-0.76
Flack-Parameter	–	–	-0.009(8)

Tabelle 8.15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **64**, **65** und **66**.

	64	65	66
Summenformel	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ IN ₃ Si	C ₂₆ H ₃₀ F ₄ I ₂ N ₂	C ₂₂ H ₂₂ F ₄ I ₂ N ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	482.39	700.32	644.21
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 9.2370(3) b = 20.0466(6) c = 11.7117(4)	a = 7.0558(3) b = 18.2893(7) c = 11.0388(4)	a = 7.9332(9) b = 5.9369(7) c = 24.320(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	110.1260(10)	104.6230(10)	97.153(2)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2036.24(11)	1378.37(9)	1136.5(2)
Z	4	2	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.574	1.687	1.882
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.654	2.325	2.811
F(000)	964.0	684.0	620.0
Kristallgröße [mm ³]	0.361 × 0.102 × 0.082	0.541 × 0.373 × 0.194	0.630 × 0.214 × 0.184
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.880 bis 71.998	4.416 bis 139.042	5.064 bis 125.672
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -33 ≤ k ≤ 33, -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 16, -47 ≤ k ≤ 48, -29 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -60 ≤ l ≤ 60
Anzahl gemessener Reflexe	115074	1446439	1019296
Anzahl unabhängiger Reflexe	9608 [R _{int} = 0.0360, R _{sigma} = 0.0182]	51868 [R _{int} = 0.0359, R _{sigma} = 0.0076]	36944 [R _{int} = 0.0339, R _{sigma} = 0.0093]
Daten / Restraints / Parameter	9608/0/236	51868/1/314	36944/1/273
Goodness-of-fit von F ²	1.069	1.061	1.112
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0210, wR ₂ = 0.0450	R ₁ = 0.0148, wR ₂ = 0.0360	R ₁ = 0.0145, wR ₂ = 0.0343
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0480	R ₁ = 0.0165, wR ₂ = 0.0366	R ₁ = 0.0155, wR ₂ = 0.0350
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.63/-0.49	1.25/-0.71	1.17/-1.70
Flack-Parameter	–	-0.0061(13)	0.0164(17)

Tabelle 8.16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **67**.

67	
Summenformel	C ₁₇ H ₁₄ F ₈ I ₄ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	905.90
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimension [Å]	a = 33.4338(19) b = 5.9091(3) c = 11.8848(7)
α [°]	90
β [°]	92.732(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2345.3(2)
Z	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	2.566
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.385
F(000)	1656.0
Kristallgröße [mm ³]	0.295 × 0.228 × 0.204
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.878 bis 101.248
Indexbereiche	-69 ≤ h ≤ 72, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl gemessener Reflexe	345820
Anzahl unabhängiger Reflexe	12589 [R _{int} = 0.0406, R _{sigma} = 0.0107]
Daten / Restraints / Parameter	12589/0/144
Goodness-of-fit von F ²	1.211
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0170, wR ₂ = 0.0375
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0188, wR ₂ = 0.0381
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.87/-1.10

Tabelle 8.17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **52** und **79**.

	52	79
Summenformel	C ₁₁ H ₅ F ₅ IN	C ₁₈ H ₁₁ F ₅ IN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	373.06	463.18
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>
Zelldimension [Å]	a = 7.4720(3) b = 12.0367(5) c = 13.2618(5)	a = 9.9373(4) b = 15.2737(7) c = 22.1590(11)
α [°]	90	90
β [°]	105.2670(10)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1150.65(10)	3363.3(3)
Z	4	8
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	2.153	1.829
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.829	1.955
F(000)	704.0	1792.0
Kristallgröße [mm ³]	0.289 × 0.190 × 0.105	0.216 × 0.085 × 0.076
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.646 bis 115.854	5.224 bis 101.186
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -28 ≤ k ≤ 28, -31 ≤ l ≤ 30	-21 ≤ h ≤ 21, -33 ≤ k ≤ 33, -48 ≤ l ≤ 48
Anzahl gemessener Reflexe	571729	864676
Anzahl unabhängiger Reflexe	16324 [R _{int} = 0.0359, R _{sigma} = 0.0074]	18106 [R _{int} = 0.0422, R _{sigma} = 0.0078]
Daten / Restraints / Parameter	16324/0/164	18106/0/226
Goodness-of-fit von F ²	1.131	1.222
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0134, wR ₂ = 0.0367	R ₁ = 0.0269, wR ₂ = 0.0637
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0153, wR ₂ = 0.0375	R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0654
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.76/-0.67	1.02/-1.42

Tabelle 8.18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **80** und **81**.

	80	81
Summenformel	C ₂₂ H ₈ F ₁₀ I ₂ N ₂	C ₁₇ H ₉ F ₅ IN
Formelmass [g·mol ⁻¹]	744.10	449.15
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimension [Å]	a = 10.0876(16) b = 7.3505(13) c = 14.8044(18)	a = 8.9968(4) b = 7.8353(3) c = 21.9154(8)
α [°]	90	90
β [°]	93.591(5)	92.7170(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1095.6(3)	1543.14(11)
Z	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.256	1.933
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.971	2.128
F(000)	700.0	864.0
Kristallgröße [mm ³]	0.159 × 0.121 × 0.070	0.388 × 0.233 × 0.178
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.514 bis 101.628	4.818 bis 131.714
Indexbereiche	-22 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 16, -30 ≤ l ≤ 32	-23 ≤ h ≤ 23, -20 ≤ k ≤ 20, -53 ≤ l ≤ 56
Anzahl gemessener Reflexe	477652	1220936
Anzahl unabhängiger Reflexe	11852 [R _{int} = 0.0329, R _{sigma} = 0.0069]	27321 [R _{int} = 0.0326, R _{sigma} = 0.0055]
Daten / Restraints / Parameter	11862/0/163	27321/0/217
Goodness-of-fit von F ²	1.137	1.059
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0171, wR ₂ = 0.0468	R ₁ = 0.0147, wR ₂ = 0.0424
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0200, wR ₂ = 0.0481	R ₁ = 0.0190, wR ₂ = 0.0445
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.19/-0.99	0.73/-1.40

Tabelle 8.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **86**, **87** und **88**.

	86	87	88
Summenformel	C ₁₀ H ₁₃ F ₇ IN	C ₁₂ H ₉ F ₁₇ IN	C ₁₅ H ₁₃ F ₁₇ IN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	407.11	617.10	657.16
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.0
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Zelldimension [Å]	a = 9.479(3) b = 9.214(2) c = 16.214(5)	a = 17.5773(5) b = 8.7388(3) c = 12.4794(4)	a = 6.3811(2) b = 31.0944(9) c = 10.7275(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.669(8)	100.2640(10)	100.2860(10)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1386.8(7)	1886.22(10)	2094.30(12)
Z	4	4	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.950	2.173	2.084
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.375	1.860	1.682
F(000)	784.0	1176.0	1264.0
Kristallgröße [mm ³]	0.176 × 0.117 × 0.111	0.272 × 0.252 × 0.122	1.228 × 0.240 × 0.208
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.388 bis 53.980	4.710 bis 104.884	4.664 bis 104.52
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 20	-39 ≤ h ≤ 39, -19 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 27	-14 ≤ h ≤ 11, -69 ≤ k ≤ 69, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	25178	587963	903423
Anzahl unabhängiger Reflexe	3024 [R _{int} = 0.0579, R _{sigma} = 0.0308]	21789 [R _{int} = 0.0439, R _{sigma} = 0.0145]	24089 [R _{int} = 0.0387, R _{sigma} = 0.0092]
Daten / Restraints / Parameter	3024/0/172	21789/0/284	24089/0/307
Goodness-of-fit von F ²	1.054	1.022	1.056
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0295, wR ₂ = 0.0553	R ₁ = 0.0251, wR ₂ = 0.0647	R ₁ = 0.0210, wR ₂ = 0.0508
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.0603	R ₁ = 0.0377, wR ₂ = 0.0695	R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0534
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.04/-0.75	1.84/-1.32	1.14/-0.69

Tabelle 8.20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **89**, **90** und **91**.

	89	90	91
Summenformel	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ IN	C ₁₂ H ₉ F ₁₇ INS	C ₄ H ₉ NS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	604.08	649.16	103.18
Temperatur [K]	100.01	100.00	100.01
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>
Zelldimension [Å]	a = 6.1855(3) b = 9.4866(6) c = 31.0163(17)	a = 5.0151(5) b = 24.197(2) c = 16.0643(15)	a = 8.8111(10) b = 11.7938(17) c = 5.2069(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.526(2)	92.467(2)	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1819.94(18)	1947.6(3)	541.08(12)
Z	4	4	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	2.205	2.214	1.267
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.925	1.910	0.446
F(000)	1148.0	1240.0	224.0
Kristallgröße [mm ³]	0.543 × 0.431 × 0.092	0.642 × 0.469 × 0.304	1.383 × 0.220 × 0.150
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.490 bis 76.000	4.216 bis 104.412	5.772 bis 104.466
Indexbereiche	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -53 ≤ l ≤ 53	-11 ≤ h ≤ 11, -49 ≤ k ≤ 53, -35 ≤ l ≤ 35	-19 ≤ h ≤ 19, -26 ≤ k ≤ 26, -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl gemessener Reflexe	128875	909891	109266
Anzahl unabhängiger Reflexe	9910 [R _{int} = 0.0402, R _{sigma} = 0.0171]	22372 [R _{int} = 0.0328, R _{sigma} = 0.0071]	6240 [R _{int} = 0.0317, R _{sigma} = 0.0126]
Daten / Restraints / Parameter	9910/0/274	22372/0/294	6240/1/59
Goodness-of-fit von F ²	1.077	1.151	1.065
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0357, wR ₂ = 0.0966	R ₁ = 0.0206, wR ₂ = 0.0532	R ₁ = 0.0177, wR ₂ = 0.0506
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.0992	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0541	R ₁ = 0.0192, wR ₂ = 0.0514
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	3.81/-1.66	1.99/-1.34	0.30/-0.38

Nachfolgend sind die Daten der quantenchemischen Berechnungen der drei Edukte Chinuclidin (**53**), Iodbenzol (**54**) und Pentafluoriodbenzol (**35**) aufgelistet. Zudem sind die Energien in Hartree für die beiden XB-Systeme **50** und **51** angegeben.

Tabelle 8.21: Berechnete SCF, ZPE und GIBBS-Energie ΔG für Chinuclidin (**53**). Die Berechnungen wurden mit *Gaussian16* durchgeführt.

Methode	Basissatz	SCF [hartree]	ZPE [hartree]	ΔG [hartree]
B3LYP gd3	def2-QZVP	-329.47205265	-329.27751400	-329.30829200
B3LYP gd3	def2-QZVPD	-329.47217989	-329.27764400	-329.30842000
B3LYP gd3	def2-QZVPP	-329.47205265	-329.27751400	-329.30829200
B3LYP gd3	def2-SVP	-329.09019147	-328.89551800	-328.92593400
B3LYP gd3	def2-SVPD	-329.11224893	-328.91788200	-328.94927700
B3LYP gd3	def2-TZVP	-329.44648648	-329.25177900	-329.28256400
B3LYP gd3	def2-TZVPD	-329.44769585	-329.25306400	-329.28385400
B3LYP gd3	def2-TZVPP	-329.45143491	-329.25672200	-329.28747800
B3LYP gd3	LanL2DZ	-329.26863658	-329.07263400	-329.10344300
B3LYP gd3	LanL2DZDP	-329.37283474	-329.17855000	-329.20958200
B3LYP	def2-QZVP	-329.45448972	-329.26018000	-329.29081700
B3LYP	def2-QZVPD	-329.45461776	-329.26031100	-329.29094600
B3LYP	def2-QZVPP	-329.45448972	-329.26018000	-329.29081700
B3LYP	def2-SVP	-329.07265104	-328.87825000	-328.90861900
B3LYP	def2-SVPD	-329.09469514	-328.90055000	-328.93142400
B3LYP	def2-TZVP	-329.42893196	-329.23446600	-329.26509200
B3LYP	def2-TZVPD	-329.43013705	-329.23574200	-329.26636300
B3LYP	def2-TZVPP	-329.43388133	-329.23942100	-329.27005400
B3LYP	LanL2DZ	-329.25104666	-329.05528300	-329.08597000
B3LYP	LanL2DZDP	-329.35527136	-329.16120800	-329.19197100
M062X	def2-QZVP	-329.30703197	-329.11056500	-329.14107600
M062X	def2-QZVPD	-329.30716691	-329.11071800	-329.14123700
M062X	def2-QZVPP	-329.30702874	-329.11056400	-329.14106600
M062X	def2-SVP	-328.90820851	-328.71210900	-328.74309800
M062X	def2-SVPD	-328.92865146	-328.73250800	-328.76298000
M062X	def2-TZVP	-329.27448792	-329.07789600	-329.10842000
M062X	def2-TZVPD	-329.27564796	-329.07916500	-329.10970900
M062X	def2-TZVPP	-329.27962434	-329.08299800	-329.11350600

Tabelle 8.22: Berechnete Bindungslängen und die SCF, ZPE und GIBBS-Energie ΔG für Iodbenzol (**54**). Die Berechnungen wurden mit *Gaussian16* durchgeführt.

Method	Basissatz	SCF [hartree]	ZPE [hartree]	ΔG [hartree]	C...I [Å]
B3LYP gd3	def2-QZVP	-529.55937107	-529.46939000	-529.50111000	2.1144
B3LYP gd3	def2-QZVPD	-529.55948458	-529.46947300	-529.50119200	2.1144
B3LYP gd3	def2-QZVPP	-529.55937107	-529.46939000	-529.50111000	2.1144
B3LYP gd3	def2-SVP	-529.27975549	-529.18966100	-529.22139300	2.1311
B3LYP gd3	def2-SVPD	-529.29175228	-529.20153000	-529.23322800	2.1316
B3LYP gd3	def2-TZVP	-529.54211286	-529.45226900	-529.48399700	2.1169
B3LYP gd3	def2-TZVPD	-529.54294863	-529.45295000	-529.48467300	2.1168
B3LYP gd3	def2-TZVPP	-529.54433943	-529.45430200	-529.48602400	2.1169
B3LYP gd3	LanL2DZ	-242.99726162	-242.90652900	-242.93828200	2.1492
B3LYP gd3	LanL2DZDP	-243.06323645	-242.97368600	-243.00544800	2.1125
B3LYP	def2-QZVP	-529.55142282	-529.46148100	-529.49320700	2.1126
B3LYP	def2-QZVPD	-529.55153627	-529.46156400	-529.49328900	2.1126
B3LYP	def2-QZVPP	-529.55142282	-529.46148100	-529.49320700	2.1126
B3LYP	def2-SVP	-529.27176360	-529.18169800	-529.21343700	2.1297
B3LYP	def2-SVPD	-529.28376177	-529.19357100	-529.22527600	2.1299
B3LYP	def2-TZVP	-529.53416083	-529.44435500	-529.47609000	2.1152
B3LYP	def2-TZVPD	-529.53499642	-529.44503600	-529.47676600	2.1151
B3LYP	def2-TZVPP	-529.53638738	-529.44638900	-529.47811700	2.1152
B3LYP	LanL2DZ	-242.98922535	-242.89851800	-242.93027700	2.1474
B3LYP	LanL2DZDP	-243.05524743	-242.96572700	-242.99749600	2.1108
M062X	def2-QZVP	-529.27821189	-529.18734000	-529.21900000	2.0902
M062X	def2-QZVPD	-529.27831989	-529.18742900	-529.21908900	2.0902
M062X	def2-QZVPP	-529.27821189	-529.18734000	-529.21900000	2.0902
M062X	def2-SVP	-528.99304017	-528.90207300	-528.93374800	2.1055
M062X	def2-SVPD	-529.00224633	-528.91148200	-528.94314300	2.1058
M062X	def2-TZVP	-529.25688417	-529.16609000	-529.19775400	2.0923
M062X	def2-TZVPD	-529.25753902	-529.16673500	-529.19840500	2.0923
M062X	def2-TZVPP	-529.25891821	-529.16800200	-529.19966200	2.0922

Tabelle 8.23: Berechnete Bindungslängen und die SCF, ZPE und Gibbs-Energie ΔG für Pentafluoriodbenzol (35). Die Berechnungen wurden mit *Gaussian16* durchgeführt.

Method	Basissatz	SCF [hartree]	ZPE [hartree]	ΔG [hartree]	C...I [Å]
B3LYP gd3	def2-QZVP	-1,025.95260298	-1,025.90337100	-1,025.94108700	2.0896
B3LYP gd3	def2-QZVPD	-1,025.95314440	-1,025.90391300	-1,025.94162900	2.0897
B3LYP gd3	def2-QZVPP	-1,025.95260298	-1,025.90337100	-1,025.94108700	2.0896
B3LYP gd3	def2-SVP	-1,025.03734198	-1,024.98798900	-1,025.02582200	2.1057
B3LYP gd3	def2-SVPD	-1,025.09184931	-1,025.04220000	-1,025.07989300	2.1071
B3LYP gd3	def2-TZVP	-1,025.91136880	-1,025.86216100	-1,025.89989600	2.0918
B3LYP gd3	def2-TZVPD	-1,025.91563391	-1,025.86635600	-1,025.90407500	2.0918
B3LYP gd3	def2-TZVPP	-1,025.91136880	-1,025.86216100	-1,025.89989600	2.0918
B3LYP gd3	LanL2DZ	-739.16590638	-739.11754300	-739.15548300	2.1071
B3LYP gd3	LanL2DZDP	-739.35397848	-739.30483900	-739.34264500	2.0879
B3LYP	def2-QZVP	-1,025.94248829	-1,025.89321700	-1,025.93094200	2.0871
B3LYP	def2-QZVPD	-1,025.94302955	-1,025.89375900	-1,025.93148300	2.0872
B3LYP	def2-QZVPP	-1,025.94248829	-1,025.89321700	-1,025.93094200	2.0871
B3LYP	def2-SVP	-1,025.02715809	-1,024.97776800	-1,025.01561100	2.1032
B3LYP	def2-SVPD	-1,025.08165776	-1,025.03196900	-1,025.06967300	2.1046
B3LYP	def2-TZVP	-1,025.90124666	-1,025.85200000	-1,025.88974400	2.0893
B3LYP	def2-TZVPD	-1,025.90551105	-1,025.85619400	-1,025.89392100	2.0893
B3LYP	def2-TZVPP	-1,025.90124666	-1,025.85200000	-1,025.88974400	2.0893
B3LYP	LanL2DZ	-739.15557409	-739.10716200	-739.14511000	2.1046
B3LYP	LanL2DZDP	-739.34377852	-739.29459800	-739.33241400	2.0855
M062X	def2-QZVP	-1,025.53665773	-1,025.48597500	-1,025.52353200	2.0666
M062X	def2-QZVPD	-1,025.53717721	-1,025.48649300	-1,025.52404800	2.0666
M062X	def2-QZVPP	-1,025.53665773	-1,025.48597500	-1,025.52353200	2.0666
M062X	def2-SVP	-1,024.61397324	-1,024.56327000	-1,024.60094700	2.0813
M062X	def2-SVPD	-1,024.66305101	-1,024.61211100	-1,024.64971800	2.0819
M062X	def2-TZVP	-1,025.48475651	-1,025.43411300	-1,025.47170000	2.0681
M062X	def2-TZVPD	-1,025.48847070	-1,025.43778800	-1,025.47536700	2.0682
M062X	def2-TZVPP	-1,025.48475651	-1,025.43411300	-1,025.47170000	2.0681

Tabelle 8.24: Berechnete SCF, ZPE und GIBBS-Energie ΔG für das XB-Addukt **51**. Die Berechnungen wurden mit *Gaussian16* durchgeführt.

Method	Basissatz	SCF [hartree]	ZPE [hartree]	ΔG [hartree]
B3LYP gd3	def2-QZVP	-859.04199052	-858.75658900	-858.80499900
B3LYP gd3	def2-QZVPD	-859.04219589	-858.75675600	-858.80511700
B3LYP gd3	def2-QZVPP	-859.04199052	-858.75658900	-858.80499900
B3LYP gd3	def2-SVP	-858.38410054	-858.09831600	-858.14576100
B3LYP gd3	def2-SVPD	-858.41671154	-858.13108800	-858.17962700
B3LYP gd3	def2-TZVP	-858.99941797	-858.71400400	-858.76266200
B3LYP gd3	def2-TZVPD	-859.00118142	-858.71566000	-858.76448700
B3LYP gd3	def2-TZVPP	-859.00657748	-858.72094900	-858.76949400
B3LYP gd3	LanL2DZ	-572.27804176	-571.99038200	-572.03859100
B3LYP gd3	LanL2DZDP	-572.44759113	-572.16273800	-572.21125800
B3LYP	def2-QZVP	-859.01020175	-858.72521700	-858.77406600
B3LYP	def2-QZVPD	-859.01040717	-858.72538600	-858.77418700
B3LYP	def2-QZVPP	-859.01020175	-858.72521700	-858.77406600
B3LYP	def2-SVP	-858.35211582	-858.06672500	-858.11457500
B3LYP	def2-SVPD	-858.38464933	-858.09939200	-858.14795600
B3LYP	def2-TZVP	-858.96768431	-858.68268000	-858.73171100
B3LYP	def2-TZVPD	-858.96942884	-858.68432300	-858.73357300
B3LYP	def2-TZVPP	-858.97484208	-858.68962800	-858.73867000
B3LYP	LanL2DZ	-572.24613334	-571.95887600	-572.00748100
B3LYP	LanL2DZDP	-572.41578928	-572.13134500	-572.18076400
M062X	def2-QZVP	-858.59404751	-858.30599200	-858.35393600
M062X	def2-QZVPD	-858.59426216	-858.30609600	-858.35442300
M062X	def2-QZVPP	-858.59404751	-858.30599200	-858.35393600
M062X	def2-SVP	-857.91344494	-857.62548600	-857.67285900
M062X	def2-SVPD	-857.94203192	-857.65431800	-857.70132300
M062X	def2-TZVP	-858.54052133	-858.25244600	-858.30142100
M062X	def2-TZVPD	-858.54208484	-858.25406800	-858.30232800
M062X	def2-TZVPP	-858.54762468	-858.25938700	-858.30978400

Tabelle 8.25: Berechnete SCF, ZPE und GIBBS-Energie ΔG für das XB-Addukt **50**. Die Berechnungen wurden mit *Gaussian16* durchgeführt.

Methode	Basissatz	SCF [hartree]	ZPE [hartree]	ΔG [hartree]
B3LYP gd3	def2-QZVP	-1,355.44207017	-1,355.19701900	-1,355.24890300
B3LYP gd3	def2-QZVPD	-1,355.44272010	-1,355.19767200	-1,355.24954500
B3LYP gd3	def2-QZVPP	-1,355.44207017	-1,355.19701900	-1,355.24890300
B3LYP gd3	def2-SVP	-1,354.14837966	-1,353.90302700	-1,353.95457200
B3LYP gd3	def2-SVPD	-1,354.22454531	-1,353.97922100	-1,354.03189000
B3LYP gd3	def2-TZVP	-1,355.37540755	-1,355.13023500	-1,355.18220300
B3LYP gd3	def2-TZVPD	-1,355.38069662	-1,355.13553300	-1,355.18745400
B3LYP gd3	def2-TZVPP	-1,355.38033656	-1,355.13514700	-1,355.18706000
B3LYP gd3	LanL2DZ	-1,068.45896665	-1,068.21313200	-1,068.26482200
B3LYP gd3	LanL2DZDP	-1,068.74590734	-1,068.50109700	-1,068.55327800
B3LYP	def2-QZVP	-1,355.40721057	-1,355.16248800	-1,355.21446800
B3LYP	def2-QZVPD	-1,355.40785764	-1,355.16313800	-1,355.21511300
B3LYP	def2-QZVPP	-1,355.40721057	-1,355.16248800	-1,355.21446800
B3LYP	def2-SVP	-1,354.11344749	-1,353.86843100	-1,353.92020700
B3LYP	def2-SVPD	-1,354.18946503	-1,353.94443800	-1,353.99647100
B3LYP	def2-TZVP	-1,355.34059310	-1,355.09574500	-1,355.14780800
B3LYP	def2-TZVPD	-1,355.34585758	-1,355.10101900	-1,355.15303400
B3LYP	def2-TZVPP	-1,355.34551827	-1,355.10065600	-1,355.15269600
B3LYP	LanL2DZ	-1,068.42363346	-1,068.17811800	-1,068.22985800
B3LYP	LanL2DZDP	-1,068.71100172	-1,068.46651700	-1,068.51870100
M062X	def2-QZVP	-1,354.85853639	-1,354.61035800	-1,354.66215400
M062X	def2-QZVPD	-1,354.85918126	-1,354.61100600	-1,354.66278300
M062X	def2-QZVPP	-1,354.85853639	-1,354.61035800	-1,354.66215400
M062X	def2-SVP	-1,353.54062870	-1,353.29274900	-1,353.34487400
M062X	def2-SVPD	-1,353.60956005	-1,353.36143500	-1,353.41303400
M062X	def2-TZVP	-1,354.77439976	-1,354.52614900	-1,354.57820100
M062X	def2-TZVPD	-1,354.77909291	-1,354.53090600	-1,354.58297100
M062X	def2-TZVPP	-1,354.77943291	-1,354.53115200	-1,354.58323000

Tabelle 8.26: Berechnete elektronische Energie für Iodbenzol (**54**), Chinuclidin (**53**) und das XB-Addukt **51**. Die Berechnungen wurden mit *Orca* durchgeführt.

Methode	Basissatz	<i>E</i> [hartree]		
		Iodbenzol	Chinuclidin	XB-Addukt
BP86	def2-TZVPP	-529.5788121	-329.4246509	-859.0091061
B3LYP D3-BJ	def2-TZVPP	-529.3159333	-329.2432751	-858.5710018
PBE0	def2-TZVPP	-529.1693518	-329.0357725	-858.2117052
RI-MP2	def2-TZVPP	-528.3015663	-328.5971214	-856.9116698
SP-RI-MP2	aug-cc-pVQZ*	-528.3516700	-328.7232117	-857.0860874
SP-CCSD(T)	def2-TZVPP	-526.6669143	-328.7095979	-855.3892110
Approx. CCSD(T)	aug-cc-pVQZ*	-526.7170181	-328.8356883	-855.5636286

*aug-cc-pwCVQZ-PP wurde für das Iodatome gewählt.

Tabelle 8.27: Berechnete interne Energie *U* und Entropy *S* für Iodbenzol (**54**), Chinuclidin (**53**) und das XB-Addukt **51**. Die Berechnungen wurden mit *Orca* durchgeführt.

	Methode	Basissatz	<i>U</i> [hartree]	<i>TS</i> [hartree]
Iodbenzol	BP86	def2-TZVPP	-529.4853635	0.03881582
Chinuclidin	BP86	def2-TZVPP	-329.2291343	0.03817370
XB-Addukt	BP86	def2-TZVPP	-858.7169075	0.05913647

Tabelle 8.28: Berechnete elektronische Energie für Pentafluoriodbenzol (**35**), Chinuclidin (**53**) und das XB-Addukt **50**. Die Berechnungen wurden mit *Orca* durchgeführt.

Methode	Basissatz	<i>E</i> [hartree]		
		Pentafluoriodbenzol	Chinuclidin	XB-Addukt
BP86	def2-TZVPP	-1025.968147	-329.4246509	-1355.405258
B3LYP D3-BJ	def2-TZVPP	-1025.528326	-329.2432751	-1354.790376
PBE0	def2-TZVPP	-1025.093141	-329.0357725	-1354.14147
RI-MP2	def2-TZVPP	-1023.928213	-328.5971214	-1352.544739
SP-RI-MP2	aug-cc-pVQZ*	-1022.448462	-328.7232117	-1351.176457
SP-CCSD(T)	def2-TZVPP	-1023.995796	-328.7095979	-1352.736151
Approx. CCSD(T)	aug-cc-pVQZ*	-1022.516045	-328.8356883	-1351.367869

*aug-cc-pwCVQZ-PP wurde für das Iodatome gewählt.

Tabelle 8.29: Berechnete interne Energie U und Entropy S für Pentafluoriodbenzol (**35**), Chinuclidin (**53**) und das XB-Addukt **50**. Die Berechnungen wurden mit *Orca* durchgeführt.

	Methode	Basissatz	U [hartree]	TS [hartree]
Pentafluoriodbenzol	BP86	def2-TZVPP	-1025.909964	0.04924518
Chinuclidin	BP86	def2-TZVPP	-329.2291343	0.03817370
XB-Addukt	BP86	def2-TZVPP	-1355.148055	0.06847437

Nachstehend sind die kristallographischen Daten der Brom-basierten Struktur **100** aufgelistet.

Tabelle 8.30: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **100** unter Verwendung von MoK α - (links) und AgK α -Strahlung (rechts).

	100	100
empirische Formel	C ₅ H ₉ BrCl ₃ N	C ₅ H ₉ BrCl ₃ N
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	269.39	269.39
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension [Å]	a = 5.8641(2)	a = 5.8636(10)
	b = 14.1087(5)	b = 14.103(2)
	c = 11.6042(4)	c = 11.5995(14)
α [°]	90	90
β [°]	91.865(2)	91.810(5)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	959.56(6)	958.7(3)
Z	4	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.865	1.866
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.051	2.682
F(000)	528.0	528.0
Kristallgröße [mm ³]	0.759 × 0.319 × 0.210	0.582 × 0.447 × 0.423
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	AgK α (λ = 0.56086)
Messbereich 2 θ [°]	4.546 bis 101.460	5.336 bis 77.292
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -30 ≤ k ≤ 30, -25 ≤ l ≤ 25	-13 ≤ h ≤ 13, -31 ≤ k ≤ 31, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl gemessener Reflexe	392717	416960
Anzahl unabhängiger Reflexe	10372 [R _{int} = 0.0490, R _{sigma} = 0.0125]	11000 [R _{int} = 0.0446, R _{sigma} = 0.0106]
Daten / Restraints / Parameter	10372/0/128	11000/0/119
Goodness-of-fit von F ²	1.082	1.054
endgültige R-Werte [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0223, wR ₂ = 0.0546	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0481
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0275, wR ₂ = 0.0563	R ₁ = 0.0268, wR ₂ = 0.0511
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.85/-1.31	0.98/-0.40

Nachfolgend sind die kristallographischen Daten der Brom-basierten Strukturen aufgelistet.

Tabelle 8.31: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **103**, **104** und **106**.

	103	104	106
empirische Formel	CBr ₄	BrC ₆ F ₅	Br ₂ C ₆ F ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	331.65	246.97	307.88
Temperatur [K]	100.00	99.99	99.99
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
Zelldimension [Å]	a = 21.0332(4) b = 11.8393(3) c = 20.6272(5)	a = 13.7858(7) b = 5.7987(2) c = 17.9622(6)	a = 6.0546(3) b = 11.3651(5) c = 5.3519(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	111.4800(10)	108.302(2)	93.434(2)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4779.79(19)	1363.26(10)	367.61(3)
Z	32	8	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	3.687	2.407	2.781
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	26.787	6.060	11.031
F(000)	4672.0	928.0	284.0
Kristallgröße [mm ³]	0.223 × 0.139 × 0.046	1.089 × 0.375 × 0.256	0.406 × 0.394 × 0.078
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.162 bis 72.000	4.478 bis 72.760	6.742 bis 109.988
Indexbereiche	-34 ≤ h ≤ 34, -19 ≤ k ≤ 19, -34 ≤ l ≤ 34	-22 ≤ h ≤ 23, -9 ≤ k ≤ 9, -29 ≤ l ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -12 ≤ l ≤ 11
Anzahl gemessener Reflexe	149999	123498	139317
Anzahl unabhängiger Reflexe	11324 [R _{int} = 0.0482, R _{sigma} = 0.0245]	6600 [R _{int} = 0.0418, R _{sigma} = 0.0210]	4698 [R _{int} = 0.0510, R _{sigma} = 0.0180]
Daten / Restraints / Parameter	11324/0/182	6600/0/218	4698/0/56
Goodness-of-fit von F ²	1.064	1.046	1.083
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0219, wR ₂ = 0.0426	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0728	R ₁ = 0.0209, wR ₂ = 0.0567
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0292, wR ₂ = 0.0447	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0756	R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0575
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.37/-0.86	1.17/-0.85	0.73/-1.35

Tabelle 8.32: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **107** und **109**.

	107	109
empirische Formel	C ₁₉ H ₁₃ Br ₄ F ₈ N	C ₁₉ H ₁₇ BrF ₅ FeN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	726.94	490.10
Temperatur [K]	100.00	100.0
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å]	a = 9.2312(5) b = 10.0619(4) c = 12.9089(6)	a = 7.6177(5) b = 9.5496(6) c = 13.5129(8)
α [°]	67.618(2)	72.296(3)
β [°]	79.677(2)	86.719(3)
γ [°]	87.786(2)	79.875(3)
Zellvolumen [Å ³]	1090.17(9)	921.86(10)
Z	2	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.215	1.766
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.459	3.037
F(000)	692.0	488.0
Kristallgröße [mm ³]	0.707 × 0.468 × 0.306	0.167 × 0.155 × 0.106
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.380 bis 75.998	4.540 bis 74.994
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	120941	28916
Anzahl unabhängiger Reflexe	11874 [R _{int} = 0.0555, R _{sigma} = 0.0270]	9659 [R _{int} = 0.0259, R _{sigma} = 0.0316]
Daten / Restraints / Parameter	11874/0/290	9659/0/247
Goodness-of-fit von F ²	1.067	1.037
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0264, wR ₂ = 0.0624	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0634
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0642	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.0685
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.18/-1.18	0.56/-0.70

Tabelle 8.33: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **113** und **114**.

	113	114
empirische Formel	C ₁₆ H ₁₅ Br ₂ F ₄ N	C ₁₈ H ₂₁ Br ₂ F ₄ NSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	457.11	515.27
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension [Å]	a = 9.7099(19) b = 7.0307(9) c = 12.770(2)	a = 11.2170(4) b = 24.7146(8) c = 7.4521(3)
α [°]	90	90
β [°]	102.866(9)	90.465(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	849.9(2)	2065.83(13)
Z	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.786	1.657
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.805	4.019
F(000)	448.0	1024.0
Kristallgröße [mm ³]	0.269 × 0.269 × 0.122	0.541 × 0.415 × 0.212
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.958 bis 67.996	5.710 bis 73.996
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ h ≤ 18, -41 ≤ k ≤ 41, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	84297	823162
Anzahl unabhängiger Reflexe	6904 [R _{int} = 0.0306, R _{sigma} = 0.0139]	10505 [R _{int} = 0.0369, R _{sigma} = 0.0067]
Daten / Restraints / Parameter	6904/1/211	10505/0/241
Goodness-of-fit von F ²	1.052	1.076
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0219, wR ₂ = 0.0541	R ₁ = 0.0179, wR ₂ = 0.0485
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0241, wR ₂ = 0.0549	R ₁ = 0.0199, wR ₂ = 0.0499
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.44/-0.46	0.71/-0.41
Flack Parameter	0.000(6)	–

Tabelle 8.34: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **112**.

112*	
empirische Formel	C ₁₈ H ₃₀ Br ₂ F ₄ N ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	538.28
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å]	a = 5.791314 b = 9.357(3) c = 21.830(6)
α [°]	79.743(8)
β [°]	89.003(7)
γ [°]	79.022(7)
Zellvolumen [Å ³]	1142.5(5)
Z	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.565
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.590
F(000)	544.0
Kristallgröße [mm ³]	0.135 × 0.118 × 0.085
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	5.192 bis 65.618
Indexbereiche	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 33
Anzahl gemessener Reflexe	8415
Anzahl unabhängiger Reflexe	8415 [R _{int} = 0.0476, R _{sigma} = 0.0259]
Daten / Restraints / Parameter	8416/0/307
Goodness-of-fit von F ²	1.085
endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0286, wR ₂ = 0.0621
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0411, wR ₂ = 0.0651
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.48/-0.60

*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingsmatrix (1,0,0;-0.2,0.9,0.1;0.2,0.8,1).

Tabelle 8.35: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **108**, **110** und **112**.

	108	110	112
empirische Formel	C ₃₂ H ₃₆ Br ₆ F ₁₂ N ₄	C ₉ H ₈ Br ₂ F ₄ N	C ₁₈ H ₃₀ Br ₂ F ₄ N ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1184.11	365.98	538.28
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimension [Å]	a = 10.400(2) b = 11.807(2) c = 17.846(4)	a = 5.6564(2) b = 11.5649(3) c = 17.7637(5)	a = 19.1688(7) b = 8.6173(3) c = 28.1586(12)
α [°]	80.762(7)	90	90
β [°]	75.863(7)	96.4620(10)	94.948(2)
γ [°]	78.242(6)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2066.2(7)	1154.64(6)	4634.0(3)
Z	2	4	8
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.903	2.105	1.543
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.913	7.044	3.541
F(000)	1148.0	700.0	2176.0
Kristallgröße [mm ³]	0.272 × 0.192 × 0.156	1.981 × 0.154 × 0.098	0.778 × 0.358 × 0.194
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	5.166 bis 57.996	4.210 bis 84.308	5.808 bis 78.998
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -33 ≤ l ≤ 33	-34 ≤ h ≤ 34, -15 ≤ k ≤ 15, -50 ≤ l ≤ 50
Anzahl gemessener Reflexe	209442	65537	675632
Anzahl unabhängiger Reflexe	10971 [R _{int} = 0.0460, R _{sigma} = 0.0165]	8144 [R _{int} = 0.0357, R _{sigma} = 0.0230]	13928 [R _{int} = 0.0419, R _{sigma} = 0.0092]
Daten / Restraints / Parameter	10971/0/495	8144/0/148	13928/0/260
Goodness-of-fit von F ²	1.101	1.052	1.146
endgültige R-Werte [$\geq 2\sigma$ (I)]	R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0532	R ₁ = 0.0191, wR ₂ = 0.0462	R ₁ = 0.0193, wR ₂ = 0.0498
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0290, wR ₂ = 0.0552	R ₁ = 0.0248, wR ₂ = 0.0476	R ₁ = 0.0218, wR ₂ = 0.0513
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.60/-0.51	0.66/-0.56	0.60/-0.91

Tabelle 8.36: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **119**.

119	
empirische Formel	C ₈ H ₁₃ BrCl ₃ N
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	309.45
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å]	a = 6.2715(2) b = 9.5422(3) c = 10.2672(4)
α [°]	100.1570(10)
β [°]	103.641(2)
γ [°]	91.5960(10)
Zellvolumen [Å ³]	586.19(4)
Z	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.753
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.147
F(000)	308.0
Kristallgröße [mm ³]	0.422 × 0.203 × 0.160
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.420 bis 99.998
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	198289
Anzahl unabhängiger Reflexe	12287 [R _{int} = 0.0291, R _{sigma} = 0.0125]
Daten / Restraints / Parameter	12287/0/119
Goodness-of-fit von F ²	1.030
endgültige R-Werte [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0169, wR ₂ = 0.0397
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0213, wR ₂ = 0.0409
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.53/-0.59

Tabelle 8.37: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **120**, **122** und **123**.

	120*	122	123
empirische Formel	C ₇ H ₁₅ Br ₄ N	C ₁₁ H ₁₅ BrCl ₃ N	C ₉ H ₁₅ Br ₄ N
Formelmass [g·mol ⁻¹]	432.84	347.50	456.86
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>P</i> 1	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å]	a = 10.2563(5) b = 10.1552(5) c = 6.2129(4)	a = 5.954(3) b = 10.886(5) c = 11.104(5)	a = 6.0263(9) b = 9.310(2) c = 12.462(3)
α [°]	90	95.987(19)	84.497(8)
β [°]	90	93.311(17)	86.863(7)
γ [°]	90	91.100(18)	79.032(8)
Zellvolumen [Å ³]	647.10(6)	714.4(5)	682.8(2)
Z	2	2	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	2.221	1.615	2.222
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	12.397	3.413	11.756
F(000)	408.0	348.0	432.0
Kristallgröße [mm ³]	0.546 × 0.520 × 0.419	0.298 × 0.205 × 0.170	0.325 × 0.150 × 0.100
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.646 bis 72.990	4.988 bis 59.998	5.778 bis 67.998
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 10	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	118940	38174	50068
Anzahl unabhängiger Reflexe	3310 [R _{int} = 0.0595, R _{sigma} = 0.0149]	8325 [R _{int} = 0.0595, R _{sigma} = 0.0511]	5577 [R _{int} = 0.0418, R _{sigma} = 0.0250]
Daten / Restraints / Parameter	3310/1/74	8325/3/295	5577/0/127
Goodness-of-fit von F ²	1.115	1.107	1.024
endgültige R-Werte [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0272, wR ₂ = 0.0737	R ₁ = 0.0451, wR ₂ = 0.1168	R ₁ = 0.0225, wR ₂ = 0.0456
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0740	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.1198	R ₁ = 0.0326, wR ₂ = 0.0483
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.03/-0.58	0.90/-1.35	1.18/-0.60
Flack-Parameter	–	0.007(6)	–

*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingsmatrix (-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1).

Tabelle 8.38: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **121** und **124**.

	121	124*
empirische Formel	C ₁₆ H ₃₆ Br ₈ N ₄	C ₁₁ H ₂₄ Br ₄ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	923.77	503.96
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zelldimension [Å]	a = 11.2555(3)	a = 5.8695(4)
	b = 16.5508(4)	b = 27.4600(19)
	c = 16.2609(4)	c = 6.0281(4)
α [°]	90	90
β [°]	98.3410(10)	111.230(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2997.16(13)	905.65(11)
Z	4	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.047	1.848
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.715	8.873
F(000)	1760.0	488.0
Kristallgröße [mm ³]	0.136 × 0.099 × 0.035	0.818 × 0.247 × 0.128
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2Θ [°]	4.408 bis 69.998	5.934 bis 72.898
Indexbereiche	-18 ≤ h ≤ 18, -25 ≤ k ≤ 26, -26 ≤ l ≤ 26	-9 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 45, 0 ≤ l ≤ 10
Anzahl gemessener Reflexe	133532	4472
Anzahl unabhängiger Reflexe	13181 [R _{int} = 0.0470, R _{sigma} = 0.0234]	4472 [R _{int} = 0.0782, R _{sigma} = 0.0366]
Daten / Restraints / Parameter	13181/0/262	4472/0/85
Goodness-of-fit von F ²	1.045	1.093
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0211, wR ₂ = 0.0429	R ₁ = 0.0535, wR ₂ = 0.1438
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0467	R ₁ = 0.0706, wR ₂ = 0.1520
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.89/-0.57	1.64/-2.23

*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingsmatrix (0,0,-1;0,-1,0;-1,0,0).

Tabelle 8.39: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **132**, **135** und **136**.

	132	135	136
empirische Formel	C ₁₅ H ₂₁ Br ₄ NO	C ₇ H ₁₃ Br ₄ NO	C ₁₂ H ₂₀ Br ₄ N ₂ O
Formelmass [g·mol ⁻¹]	550.97	446.82	527.94
Temperatur [K]	99.94	100.01	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
Zelldimension [Å]	a = 6.0360(2) b = 18.7800(6) c = 16.6504(6)	a = 6.0853(3) b = 17.1065(9) c = 6.2557(3)	a = 6.0432(2) b = 7.7594(2) c = 38.5948(11)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.0918(13)	102.508(2)	90.8540(10)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1872.98(11)	635.75(6)	1809.57(9)
Z	4	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.954	2.334	1.938
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8.593	12.628	8.891
F(000)	1064.0	420.0	1016.0
Kristallgröße [mm ³]	0.364 × 0.251 × 0.190	0.953 × 0.593 × 0.588	0.322 × 0.318 × 0.218
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.930 bis 89.994	4.762 bis 61.092	4.222 bis 70.988
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -37 ≤ k ≤ 37, -33 ≤ l ≤ 33	-8 ≤ h ≤ 8, -24 ≤ k ≤ 24, -8 ≤ l ≤ 8	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -63 ≤ l ≤ 63
Anzahl gemessener Reflexe	302384	18194	146364
Anzahl unabhängiger Reflexe	15416 [R _{int} = 0.0427, R _{sigma} = 0.0160]	3849 [R _{int} = 0.0523, R _{sigma} = 0.0429]	8254 [R _{int} = 0.0522, R _{sigma} = 0.0242]
Daten / Restraints / Parameter	15416/0/192	3849/1/124	8254/0/177
Goodness-of-fit von F ²	1.154	1.105	1.172
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0461	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.1095	R ₁ = 0.0227, wR ₂ = 0.0532
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0237, wR ₂ = 0.0471	R ₁ = 0.0448, wR ₂ = 0.1115	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0551
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.81/-0.53	0.84/-0.94	0.63/-0.65
Flack-Parameter	–	0.01(3)	–

Tabelle 8.40: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **139** und **140**.

	139	140
empirische Formel	C ₅ H ₉ Br ₄ NO	C ₅ H ₉ Br ₃ FNO
Formelmass [g·mol ⁻¹]	418.77	357.86
Temperatur [K]	99.99	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zelldimension [Å]	a = 5.8846(6) b = 15.4710(17) c = 5.9705(7)	a = 5.7221(10) b = 15.811(2) c = 5.8333(7)
α [°]	90	90
β [°]	97.774(4)	97.108(7)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	538.56(10)	523.68(13)
Z	2	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	2.582	2.269
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	14.897	11.521
F(000)	388.0	336.0
Kristallgröße [mm ³]	0.500 × 0.080 × 0.063	1.099 × 0.182 × 0.172
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	6.888 bis 74.986	7.040 bis 68.986
Indexbereiche	-10 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 26, -10 ≤ l ≤ 10	-9 ≤ h ≤ 9, -25 ≤ k ≤ 25, -9 ≤ l ≤ 9
Anzahl gemessener Reflexe	31510	26427
Anzahl unabhängiger Reflexe	2914 [R _{int} = 0.0366, R _{sigma} = 0.0170]	2270 [R _{int} = 0.0671, R _{sigma} = 0.0366]
Daten / Restraints / Parameter	2914/0/50	2270/0/54
Goodness-of-fit von F ²	1.040	1.190
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0180, wR ₂ = 0.0386	R ₁ = 0.0411, wR ₂ = 0.0909
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0400	R ₁ = 0.0477, wR ₂ = 0.0952
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.93/-0.93	2.26/-1.35

Tabelle 8.41: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **138** und **141**.

	138	141
empirische Formel	C ₅ H ₉ Br ₄ NS	C ₁₆ H ₉ Br ₄ F ₈ NS
Formelmass [g·mol ⁻¹]	434.83	718.94
Temperatur [K]	100.01	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Zelldimension [Å]	a = 6.2047(4) b = 15.0268(9) c = 12.1827(7)	a = 16.2429(6) b = 8.5437(3) c = 14.7044(5)
α [°]	90	90
β [°]	99.058(3)	93.6940(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1121.71(12)	2036.36(12)
Z	4	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.575	2.345
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	14.483	8.084
F(000)	808.0	1360.0
Kristallgröße [mm ³]	0.214 × 0.145 × 0.041	0.548 × 0.232 × 0.136
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.338 bis 67.996	5.518 bis 80.546
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -23 ≤ k ≤ 23, -19 ≤ l ≤ 19	-25 ≤ h ≤ 29, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl gemessener Reflexe	24533	88011
Anzahl unabhängiger Reflexe	4565 [R _{int} = 0.0494, R _{sigma} = 0.0373]	12774 [R _{int} = 0.0385, R _{sigma} = 0.0292]
Daten / Restraints / Parameter	4565/0/104	12774/0/276
Goodness-of-fit von F ²	1.016	1.030
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0252, wR ₂ = 0.0553	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0541
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0358, wR ₂ = 0.0589	R ₁ = 0.0309, wR ₂ = 0.0563
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.80/-0.61	0.98/-0.64

Tabelle 8.42: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **130**, **131** und **133**.

	130	133	131*
empirische Formel	C ₂₂ H ₃₀ Br ₈ N ₂	C ₁₁ H ₁₅ Br ₄ N	C ₂₁ H ₃₀ Br ₄ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	4800.88	480.88	630.11
Temperatur [K]	100.00	100.0	100.00
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P1</i>	<i>Pc</i>	<i>P2₁/n</i>
Zelldimension [Å]	a = 6.0145(5) b = 11.1496(10) c = 11.3869(10)	a = 11.1011(9) b = 5.9685(5) c = 11.4778(8)	a = 5.8740(6) b = 24.0424(18) c = 17.3003(13)
α [°]	95.383(4)	90	90
β [°]	91.622(3)	95.358(3)	98.739(4)
γ [°]	93.549(4)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	758.32(11)	757.16(10)	2414.9(4)
Z	2	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ³]	2.106	2.109	1.733
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.591	10.607	6.675
F(000)	456.0	456.0	1240.0
Kristallgröße [mm ³]	0.367 × 0.309 × 0.084	0.577 × 0.407 × 0.240	0.884 × 0.259 × 0.156
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.890 bis 70.996	6.826 bis 67.682	5.056 bis 67.630
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 17	-9 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 37, 0 ≤ l ≤ 27
Anzahl gemessener Reflexe	40264	25497	9605
Anzahl unabhängiger Reflexe	13791 [R _{int} = 0.0458, R _{sigma} = 0.0505]	6055 [R _{int} = 0.0531, R _{sigma} = 0.0480]	9605 [R _{int} = 0.0540, R _{sigma} = 0.0411]
Daten / Restraints / Parameter	13791/3/296	6055/2/149	9605/0/248
Goodness-of-fit von F ²	0.953	1.075	1.079
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0246, wR ₂ = 0.0516	R ₁ = 0.0306, wR ₂ = 0.0738	R ₁ = 0.0298, wR ₂ = 0.0725
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0536	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0753	R ₁ = 0.0448, wR ₂ = 0.0760
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.62/-0.59	1.22/-0.74	0.77/-1.18
Flack Parameter	0.030(6)	-0.070(11)	-

*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingsmatrix (-1,0,0;0,1,0;1,0,0).

Tabelle 8.43: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **134**, **137** und **142**.

	137	134	142
empirische Formel	C ₁₁ H ₁₅ Br ₄ N	C ₁₁ H ₁₅ Br ₃ FN	C ₂₁ H ₁₅ Br ₄ F ₈ N
Formelmass [g·mol ⁻¹]	480.88	419.97	752.98
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
Zelldimension [Å]	a = 14.6298(6) b = 5.9450(2) c = 18.6085(8)	a = 29.501(2) b = 6.0715(4) c = 17.6048(11)	a = 9.4615(14) b = 12.1354(18) c = 12.2047(18)
α [°]	90	90	64.445(4)
β [°]	108.416(2)	109.820(3)	80.639(4)
γ [°]	90	90	78.917(4)
Zellvolumen [Å ³]	1535.57(11)	2966.5(3)	1235.6(3)
Z	4	8	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.080	1.881	2.024
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.460	8.146	6.585
F(000)	912.0	1616.0	720.0
Kristallgröße [mm ³]	0.438 × 0.113 × 0.085	0.712 × 0.423 × 0.178	0.458 × 0.438 × 0.390
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.614 bis 59.998	4.798 bis 53.992	5.320 bis 65.998
Indexbereiche	-20 ≤ h ≤ 20, -8 ≤ k ≤ 8, -26 ≤ l ≤ 26	-37 ≤ h ≤ 37, -7 ≤ k ≤ 7, -22 ≤ l ≤ 22	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl gemessener Reflexe	139551	34364	38546
Anzahl unabhängiger Reflexe	4479 [R _{int} = 0.0494, R _{sigma} = 0.0165]	3243 [R _{int} = 0.0614, R _{sigma} = 0.0542]	9316 [R _{int} = 0.0574, R _{sigma} = 0.0561]
Daten / Restraints / Parameter	4479/0/147	3243/0/163	9316/0/363
Goodness-of-fit von F ²	1.130	1.040	1.050
endgültige R-Werte [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0452	R ₁ = 0.0319, wR ₂ = 0.0798	R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0905
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0221, wR ₂ = 0.0462	R ₁ = 0.0357, wR ₂ = 0.0822	R ₁ = 0.0415, wR ₂ = 0.0943
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.80/-0.44	1.06/-0.93	1.29/-1.25

Tabelle 8.44: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **154** und **155**.

	154	155
empirische Formel	C ₁₆ H ₈ Br ₄ F ₈ OS	C ₂₁ H ₂₀ Br ₂ F ₄ NO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	719.92	538.20
Temperatur [K]	99.99	100.03
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1
Zelldimension [Å]	a = 12.4922(9) b = 12.9665(10) c = 13.4466(10)	a = 6.873(2) b = 12.072(4) c = 13.174(4)
α [°]	99.229(3)	87.015(8)
β [°]	104.612(3)	75.735(9)
γ [°]	92.298(3)	84.359(11)
Zellvolumen [Å ³]	2072.9(3)	1053.8(6)
Z	4	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.307	1.696
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.943	3.893
F(000)	1360.0	534.0
Kristallgröße [mm ³]	0.676 × 0.487 × 0.482	0.238 × 0.161 × 0.082
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.452 bis 70.000	4.590 bis 54.000
Indexbereiche	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	129869	102457
Anzahl unabhängiger Reflexe	18251 [R _{int} = 0.0578, R _{sigma} = 0.0394]	9169 [R _{int} = 0.0517, R _{sigma} = 0.0242]
Daten / Restraints / Parameter	18251/0/542	9169/3/525
Goodness-of-fit von F ²	1.069	1.055
endgültige R-Werte [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0338, wR ₂ = 0.0830	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0882
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0386, wR ₂ = 0.0850	R ₁ = 0.0361, wR ₂ = 0.0899
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.71/-1.40	1.61/-0.40
Flack-Parameter	–	0.002(3)

Tabelle 8.45: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **156**, **157** und **158**.

	156	157	158
empirische Formel	C ₉ H ₁₆ Br ₄ O ₄	C ₆ H ₈ Br ₆ F ₂ O ₂	C ₁₉ H ₁₉ BrF ₂ N
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	507.86	629.58	379.26
Temperatur [K]	100.0	100.01	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
Zelldimension [Å]	a = 17.9759(14) b = 7.0695(5) c = 12.0350(8)	a = 6.0990(3) b = 8.3707(4) c = 14.9766(7)	a = 6.0973(7) b = 9.0824(16) c = 15.636(3)
α [°]	90	90	83.717(5)
β [°]	99.373(3)	94.491(3)	79.909(5)
γ [°]	90	90	89.283(4)
Zellvolumen [Å ³]	1509.00(19)	762.25(6)	847.4(2)
Z	4	2	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.235	2.743	1.486
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10.668	15.806	2.444
F(000)	968.0	576.0	386.0
Kristallgröße [mm ³]	0.421 × 0.301 × 0.050	0.914 × 0.422 × 0.192	0.361 × 0.127 × 0.074
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	6.204 bis 77.998	5.456 bis 69.998	5.324 bis 68.750
Indexbereiche	-31 ≤ h ≤ 31, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 24
Anzahl gemessener Reflexe	24531	21860	15194
Anzahl unabhängiger Reflexe	4387 [R _{int} = 0.0437, R _{sigma} = 0.0351]	3345 [R _{int} = 0.0561, R _{sigma} = 0.0406]	7042 [R _{int} = 0.0187, R _{sigma} = 0.0308]
Daten / Restraints / Parameter	4387/0/79	3345/0/74	7042/0/210
Goodness-of-fit von F ²	1.031	1.067	1.028
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0225, wR ₂ = 0.0523	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0823	R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0657
endgültige R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0548	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0837	R ₁ = 0.0366, wR ₂ = 0.0683
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.93/-0.81	1.53/-1.19	0.67/-0.33

Die beigefügte CD enthält sämtliche Daten zu den quantenchemischen Berechnungen, zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie zu den NMR-Spektren.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Otte, Felix
Name, Vorname
(Surname, first name)

160528
Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Dortmund, 27.10.2020
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Molekulare Halogenbrücken-Systeme: Von starken zu schwachen Wechselwirkungen mit gebräuchlichen Amininen

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Dortmund, 27.10.2020
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)