

Dissertation

**Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie-  
Untersuchung ausgewählter  
Polyoxometallate (M = Mo, W)  
und  
Molekulardynamik-Simulationen  
dendrimer-eingekapselter Keggin-Ionen**

Ralf Brodbeck

13. November 2006

Fakultät für Chemie  
Universität Bielefeld



*Für meine Familie.*



# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe zahlreicher Personen nicht zustande gekommen, denen ich hiermit danken möchte:

- PD Dr. Dirk Andrae für die Überlassung des Themas, die gewährte Arbeitsfreiheit und die sehr gute Betreuung,
- Prof. Dr. Wolfgang Schoeller für den Hinweis auf den Pseudo-Jahn–Teller-Effekt, für viele anregende Diskussionen rund um die Chemie und die Übernahme des Zweitgutachtens,
- Dr. Thorsten Tönsing für dessen SIDAN-Programm, für seine Hilfe mit Programmen aller Art und die vielen Diskussionen über Molekulardynamik,
- Dipl. Chemiker Volker Koch, meinem Bürokollegen, für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die vielen Süßigkeiten,
- Prof. Dr. Dirk Volkmer für die Kooperation im Rahmen des DFG-Projekts und
- Dr. Paul Kögerle für die gewährte Rechenzeit am AMSLAB.

Nicht zuletzt sei allen anderen hier namentlich nicht erwähnten Mitgliedern der gesamten Arbeitsgruppe Theoretische Chemie der Fakultät für Chemie für die gute Zusammenarbeit und das sehr gute Arbeitsklima gedankt.

Dem Leibniz Computer Zentrum München (LRZ) und dem Rechenzentrum Garching (RZG) danke ich für die Nutzungsmöglichkeiten der Supercomputer.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der DFG (AN 335/2), Prof. Dr. Uwe Manthe und Prof. Dr. Wolfgang Schoeller.

Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für ihre Geduld und Unterstützung während meines Studiums.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>17</b>
<b>2. Quantenchemische Methoden</b>	<b>21</b>
2.1. Einführung . . . . .	21
2.2. Born–Oppenheimer-Näherung . . . . .	21
2.3. Untersuchung von Hyperflächen . . . . .	23
2.3.1. Generelles . . . . .	23
2.3.2. Strukturoptimierung . . . . .	24
2.3.3. Normalschwingungsanalyse . . . . .	26
2.4. Hartree–Fock-Theorie und Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie . . . . .	29
2.4.1. Einführung . . . . .	29
2.4.2. Die Hartree–Fock-Theorie . . . . .	30
2.4.3. Die zeitunabhängige Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie . . . . .	33
2.4.4. Verwendete Dichtefunktionale . . . . .	36
2.4.5. Die zeitabhängige Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie . . . . .	37
2.4.6. SCRF-Verfahren . . . . .	40
2.5. Basissätze und effektive Rumpfpotentiale . . . . .	40
2.5.1. Basissätze . . . . .	40
2.5.2. Effektive Rumpfpotentiale . . . . .	43
2.5.3. Verwendete Pseudopotentiale und Basissätze . . . . .	45
2.6. Populationsanalysen . . . . .	47
2.6.1. Generelles . . . . .	47
2.6.2. Mulliken-Populationsanalyse . . . . .	47
2.6.3. Natürliche Populationsanalyse . . . . .	48
<b>3. Molekulardynamik</b>	<b>51</b>
3.1. Molekulardynamik mit empirischen Kraftfeldern . . . . .	51
3.2. Particle-Mesh–Ewald-Verfahren . . . . .	56
3.3. RESP-Verfahren . . . . .	60
3.4. Paarverteilungsfunktionen . . . . .	62
3.5. Diffusionskoeffizienten . . . . .	64
3.6. Ortsfluktuationen . . . . .	65
<b>4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate</b>	<b>67</b>
4.1. Einführung . . . . .	67
4.2. Technische Details der Kohn–Sham-DFT-Rechnungen . . . . .	68
4.3. Lindqvist-Ionen . . . . .	69

4.3.1.	Generelles . . . . .	69
4.3.2.	Das Hexamolybdat-Ion . . . . .	70
4.3.3.	Das Hexawolframat-Ion . . . . .	80
4.4.	$\alpha$ -Keggin-Ionen . . . . .	84
4.4.1.	Generelles . . . . .	84
4.4.2.	Das $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat-Ion . . . . .	86
4.4.3.	Das $\alpha$ -Dodecawolframatophosphat-Ion . . . . .	95
4.4.4.	Das $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat-Ion . . . . .	101
4.5.	$\alpha$ -Wells–Dawson-Ionen . . . . .	105
4.5.1.	Das $\alpha$ -Octadecawolframatodiphosphat-Ion . . . . .	108
4.6.	Das Preyssler-Ion . . . . .	117
4.6.1.	Generelles . . . . .	117
4.6.2.	Das Triacontawolframatopentaphosphat-Ion . . . . .	119
4.7.	Symmetrierniedrigung der Polyoxomolybdate . . . . .	133
4.8.	UV/VIS-Spektren des Hexamolybdat- und Hexawolframat- . . . . .	135
4.9.	Zusammenfassung . . . . .	138
<b>5.</b>	<b>Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframat- . . . . .</b>	<b>141</b>
5.1.	Einführung . . . . .	141
5.2.	Parametrisierung und Kraftfeldparameter . . . . .	141
5.3.	Technische Details der Kraftfeld-Rechnungen . . . . .	142
5.4.	Validierung des Kraftfelds . . . . .	144
5.4.1.	Das Hexawolframat-Ion . . . . .	144
5.4.2.	Das $\alpha$ -Dodecawolframatophosphat-Ion . . . . .	147
5.4.3.	Das $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat-Ion . . . . .	149
5.4.4.	Das $\alpha$ -Octadecawolframatodiphosphat-Ion . . . . .	150
5.4.5.	Das Triacontawolframatopentaphosphat-Ion . . . . .	152
5.5.	Zusammenfassung . . . . .	153
<b>6.</b>	<b>KS-DFT-Untersuchung einiger Dendrimerkonformationen . . . . .</b>	<b>155</b>
6.1.	Einführung . . . . .	155
6.2.	Aspekte der Dendrimerchemie . . . . .	155
6.3.	Untersuchte Dendrimere . . . . .	157
6.4.	Technische Details der DFT- und Kraftfeldrechnungen . . . . .	157
6.4.1.	Technische Details der DFT-Rechnungen . . . . .	157
6.4.2.	Technische Details der Kraftfeld-Rechnungen . . . . .	160
6.5.	Molekülstrukturen . . . . .	160
6.5.1.	Dendrimere auf der Basis des Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyl- oxy]benzyl}-dimethylammonium-Ions . . . . .	160
6.5.2.	Dendrimere auf der Basis des <i>N</i> -Methyl-3,5-bis( <i>tert</i> -butyl)pyridini- um-Ions . . . . .	162
6.6.	Schwingungsanalysen . . . . .	163
<b>7.</b>	<b>Molekulardynamische Untersuchung des Amber-Chloroform-Kraftfelds . . . . .</b>	<b>167</b>
7.1.	Einführung . . . . .	167
7.2.	Technische Details der MD-Simulationen . . . . .	168
7.3.	Resultate und Diskussion . . . . .	168

7.3.1.	Dichte . . . . .	168
7.3.2.	Radiale Paarverteilungsfunktionen . . . . .	169
7.3.3.	Selbstdiffusionskoeffizient . . . . .	170
7.4.	Zusammenfassung . . . . .	172
<b>8.</b>	<b>MD-Simulationen von Dendrizen in Chloroform-Lösung</b>	<b>173</b>
8.1.	Einführung . . . . .	173
8.1.1.	Dendritischer Rezeptor . . . . .	173
8.1.2.	Tensidgekapselte Polyoxometallate . . . . .	173
8.1.3.	Dendrizyme . . . . .	174
8.2.	Untersuchungsziel und -methodik . . . . .	175
8.3.	Untersuchte Dendrizym-Modellsysteme . . . . .	177
8.4.	Auswertungsmethodik . . . . .	178
8.5.	Technische Details der Molekulardynamik-Simulationen . . . . .	178
8.5.1.	Generierung der Startstruktur . . . . .	178
8.5.2.	Simulationsmethodik . . . . .	179
8.5.3.	Verwendete Kraftfeldparameter und Partialladungen . . . . .	180
8.5.4.	Programm-Einstellungen . . . . .	180
8.6.	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	181
8.6.1.	Konformative Flexibilität der Dendrizymschale . . . . .	181
8.6.2.	Molekulare Deskriptoren der Substratdurchlässigkeit einer Dendri- zymschale . . . . .	197
8.6.3.	Diffusionskoeffizienten . . . . .	214
8.7.	Zusammenfassung . . . . .	215
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>219</b>
<b>10.</b>	<b>Summary</b>	<b>225</b>
<b>A.</b>	<b>Anhänge</b>	<b>231</b>
A.1.	Berechnung eines Torsionspotentials aus einer Torsionskraftkonstanten . . . . .	231
A.2.	Ortsfluktuationen ausgewählter Zentren der untersuchten Dendrizymmodelle	232
A.3.	Kartesische Koordinaten, Atomtypen und Partialladungen der Dendrimere . . . . .	233
A.3.1.	$C_{33}H_{48}N^+$ . . . . .	233
A.3.2.	$C_{74}H_{96}N^+$ . . . . .	235
A.3.3.	$C_{52}H_{60}NO_{12}^+$ . . . . .	239
A.3.4.	$C_{116}H_{124}NO_{28}^+$ . . . . .	241
A.4.	Amber-Chloroform-Kraftfeld . . . . .	247



# Abbildungsverzeichnis

4.1.	Gleichgewichtsstrukturen des Hexamolybats und -wolframats. . . . .	70
4.2.	MO-Schema besetzter Valenzorbitale des Hexamolybdat und -wolframats. . . . .	75
4.3.	Gleichgewichtsstrukturen der $\alpha$ -Dodecametallatophosphate des Molybdäns und Wolframs. . . . .	85
4.4.	MO-Schema besetzter Valenzorbitale der $\alpha$ -Dodecametallatophosphate des Molybdäns und Wolframs. . . . .	91
4.5.	MO-Schema besetzter Valenzorbitale des $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats. . . . .	104
4.6.	Gleichgewichtsstruktur des $\alpha$ -Octadecawolframato-diphosphats. . . . .	106
4.7.	MO-Schema besetzter Valenzorbitale des $\alpha$ -Octadecawolframato-diphosphats. . . . .	112
4.8.	Gleichgewichtsstruktur des Triacotawolframato-pentaphosphats. . . . .	120
5.1.	MEP des Hexawolframats aus DFT-, Mulliken-, NPA- und RESP-Ladungsverteilung. . . . .	146
5.1.	MEP des Hexawolframats aus DFT-, Mulliken-, NPA- und RESP-Ladungsverteilung. . . . .	147
5.2.	Harmonische Normalschwingungsfrequenzen des $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats aus DFT- und Kraftfeld-Normalschwingungsanalyse. . . . .	149
6.1.	Strukturformeln der Dendrimere nullter bis zweiter Generation auf der Basis des Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ions. . . . .	158
6.2.	Strukturformeln der Dendrimere nullter bis zweiter Generation auf der Basis des <i>N</i> -Methyl-3,5-bis( <i>tert</i> -butyl)pyridinium-Ions. . . . .	159
6.3.	DFT- und Kraftfeld-Normalschwingungsfrequenzen der $G_1$ -Dendrimere des Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ions und <i>N</i> -Methyl-3,5-bis( <i>tert</i> -butyl)pyridinium-Ions. . . . .	165
7.1.	Homonukleare radiale Paarverteilungsfunktionen von Chloroform. . . . .	169
7.2.	Heteronukleare radiale Paarverteilungsfunktionen von Chloroform. . . . .	170
7.3.	Mittlere Verschiebungsquadrate der Chloroform-Elemente. . . . .	171
8.1.	RDFF ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{34}H_{48}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ . . . . .	184
8.2.	RDFF ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{74}H_{96}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ . . . . .	185
8.3.	RDFF ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{52}H_{60}NO_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$ . . . . .	187
8.4.	RDFF ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{116}H_{124}NO_{28})_3[PW_{12}O_{40}]$ . . . . .	189

8.5.	RDFE ausgewählter Dendrzymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{34}H_{48}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	191
8.6.	RDFE ausgewählter Dendrzymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{74}H_{96}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	192
8.7.	RDFE ausgewählter Dendrzymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{52}H_{60}NO_{12})_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	194
8.8.	RDFE ausgewählter Dendrzymzentren und zeitlich gemittelte Struktur von $(C_{116}H_{124}NO_{28})_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	196
8.9.	RDFE der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von $(C_{34}H_{48}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ und $(C_{74}H_{96}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ .	198
8.10.	RDFE der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von $(C_{52}H_{60}NO_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$ und $(C_{116}H_{124}NO_{28})_3[PW_{12}O_{40}]$ .	199
8.11.	RDFE der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von $(C_{34}H_{48}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ und $(C_{74}H_{96}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	200
8.12.	RDFE der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von $(C_{52}H_{60}NO_{12})_6[ZnW_{12}O_{40}]$ und $(C_{116}H_{124}NO_{28})_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	201
8.13.	RDFE der Chloroform-Wasserstoffe aller in diese Arbeit untersuchten Dendrzymmodelle.	203
8.14.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{34}H_{48}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ .	205
8.15.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{74}H_{96}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ .	206
8.16.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{52}H_{60}NO_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$ .	207
8.17.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{116}H_{124}NO_{28})_3[PW_{12}O_{40}]$ .	208
8.18.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{34}H_{48}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	209
8.19.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{74}H_{96}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	210
8.20.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{52}H_{60}NO_{12})_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	211
8.21.	Räumliche Paarverteilungsfunktionen von $(C_{116}H_{124}NO_{28})_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .	212

# Tabellenverzeichnis

1.1. Präparativ wichtige, polyoxometallatkatalysierte Redoxreaktionen. . . . .	18
2.1. Polarisationsfunktions-Exponenten des LANL2DZ( $d, f$ )- und SDD( $d, f$ )-Basissatzes. . . . .	45
2.2. Exponenten der diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen des SBKJC+( $d, f$ ) Basissatzes. . . . .	46
4.1. Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines Lindqvist-Ions. . . . .	71
4.2. ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Abhängigkeit der Kernabstände und Normalschwingungsfrequenzen des Hexamolybdats. . . . .	72
4.3. Experimentelle und theoretische Strukturparameter des Hexamolybdats. . .	73
4.4. Mulliken- und NPA-Ladungen des Hexamolybdats und -wolframats. . . . .	76
4.5. Experimentelle und theoretische Schwingungsfrequenzen des Hexamolybdats.	78
4.6. Experimentelle und theoretische Strukturparameter des Hexawolframats. . .	80
4.7. Qualitative Beschreibung der Kohn–Sham-Valenzorbitale des Hexawolframats.	82
4.8. Experimentelle und theoretische Schwingungsfrequenzen des Hexawolframats.	83
4.9. Mögliche Konstitutionsisomere der Keggin-Struktur. . . . .	84
4.10. Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines $\alpha$ -Keggin-Ions. . . . .	86
4.11. ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Abhängigkeit der Kernabstände, Normalschwingungsfrequenzen und Sattelpunktordnung des $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats. . . . .	87
4.12. Experimentelle und theoretische Strukturparameter des $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats. . . . .	89
4.13. Mulliken- und NPA-Ladungen der $\alpha$ -Dodecametallatophosphate des Molybdäns und Wolframs. . . . .	92
4.14. Experimentelle und theoretische Schwingungsfrequenzen des $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats. . . . .	94
4.15. Experimentelle und theoretische Strukturparameter des $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats. . . . .	96
4.16. Qualitative Beschreibung der Kohn–Sham-Valenzorbitale des $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats. . . . .	98
4.17. Experimentelle und theoretische Schwingungsfrequenzen des $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats. . . . .	100
4.18. Gleichgewichtsstrukturparameter des $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats. . . . .	102
4.19. Mulliken- und NPA-Ladungen des $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats. . . . .	105
4.20. Mögliche Konstitutionsisomere der Wells–Dawson-Struktur. . . . .	107
4.21. Symmetrieeinzigartige Zentren eines $D_{3h}$ -symmetrischen Wells–Dawson-Ions.	107
4.22. Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines $\alpha$ -Wells–Dawson-Ions. . . .	109

4.23. Experimentelle und theoretische Strukturparameter des $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats. . . . .	110
4.24. Qualitative Beschreibung der Kohn–Sham-Valenzorbitale des $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats. . . . .	112
4.25. Mulliken- und NPA-Ladungen des $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats. . . . .	116
4.26. Symmetrieeinzigartige Zentren eines $D_{5h}$ -symmetrischen Preyssler-Ions. . . . .	117
4.27. Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines Preyssler-Ions. . . . .	118
4.28. Experimentelle und theoretische Strukturparameter des Triacontawolframatompentaphosphats. . . . .	121
4.29. Qualitative Beschreibung der Kohn–Sham-Valenzorbitale des Triacontawolframatompentaphosphats. . . . .	123
4.30. Mulliken- und NPA-Ladungen des Triacontawolframatompentaphosphats. . . . .	132
4.31. Pseudo-Jahn–Teller-Effekt relevante Singulett-Anregungsenergien und Normalschwingungen des Hexamolybdats und $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats. . . . .	134
4.32. Experimentelle und theoretische Singulett-Anregungsenergien des Hexamolybdats. . . . .	135
4.33. Experimentelle und theoretische Singulett-Anregungsenergien des Hexawolframats. . . . .	137
5.1. Lennard-Jones-Parameter des verwendeten Polyoxowolfram-Kraftfelds. . . . .	143
5.2. Parameter für bindende Wechselwirkungen des Polyoxowolfram-Kraftfelds . . . . .	144
5.3. Atomtypen und RESP-Ladungen des Hexawolframats. . . . .	145
5.4. Strukturparameter des Hexawolframats aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen. . . . .	145
5.5. Atomtypen und RESP-Ladungen des $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats. . . . .	148
5.6. Strukturparameter des $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen. . . . .	148
5.7. Atomtypen und RESP-Ladungen des $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats. . . . .	150
5.8. Strukturparameter des $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen. . . . .	150
5.9. Atomtypen und RESP-Ladungen des $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats. . . . .	151
5.10. Strukturparameter des $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen. . . . .	151
5.11. Atomtypen und RESP-Ladungen des Triacontawolframatompentaphosphats. . . . .	152
5.12. Strukturparameter des Triacontawolframatompentaphosphats aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchung. . . . .	153
6.1. Gleichgewichtsstrukturparameter der Dendrimere auf der Basis des Bis- $\{3,5$ -bis- $[3,5$ -(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ions. . . . .	161
6.2. DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturparameter des $G_1$ -Dendrimers des Bis- $\{3,5$ -bis- $[3,5$ -(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammoniums. . . . .	161
6.3. Gleichgewichtsstrukturparameter der Dendrimere auf der Basis des $N$ -Methyl- $3,5$ -bis( <i>tert</i> -butyl)pyridinium-Ions. . . . .	162
6.4. DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturparameter des $G_1$ -Dendrimers des $N$ -Methyl- $3,5$ -bis( <i>tert</i> -butyl)pyridiniums. . . . .	163
7.1. Berechnete Chloroform-Selbstdiffusionskoeffizienten. . . . .	172

8.1. Untersuchte Dendrizymlösungen, Anzahl an Chloroformmolekülen und Dendrizymkonzentrationen. . . . .	177
8.2. Systemparameter und Dichten der untersuchten Dendrizymlösungen. . . . .	177
8.3. Maximale radiale Ausdehnung der untersuchten Dendrizymmodelle. . . . .	182
8.4. Berechnete Selbstdiffusionskoeffizienten von Chloroform in Dendrizym-Lösungen. . . . .	214
A.1. Ortsfluktuationen der Zentren <i>N</i> -Methyl-3,5-bis( <i>tert</i> -butyl)pyridinium-basierter Dendrimere. . . . .	232
A.2. Ortsfluktuationen der Zentren Bis-{3,5-bis-[3,5-bis(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-basierter Dendrimere. . . . .	232
A.3. Parameter bindender Wechselwirkungen des AMBER-Chloroform-Kraftfelds. . . . .	247
A.4. Lennard-Jones-Parameter und RESP-Ladungen des AMBER-Chloroform-Kraftfelds. . . . .	247



# 1. Einführung

Ein bedeutender Teilbereich der Chemie ist die Entwicklung verbesserter Materialien, die schon Bekanntes ersetzen sollen. Welche Eigenschaften eines Materials verändert werden müssen, um eine Verbesserung zu erreichen, hängt hierbei natürlich vom Verwendungszweck ab. In der Entwicklung von besseren Katalysatoren sind Effektivität, Effizienz und Selektivität des Katalysators die wichtigsten Kriterien, gefolgt von ökonomischen und toxiologischen Faktoren [1–3]. Die Entwicklung oder Entdeckung neuer Substanzklassen, die ausgewählte chemische Reaktionen unter spezifischen chemischen und physikalischen Bedingungen katalysieren, ist deshalb von immenser Bedeutung. Während der letzten zwei Jahrzehnte hat die Verwendbarkeit von Polyoxometallaten als Katalysatoren durch ein besseres Verständnis dieser Verbindungsklasse stark zugenommen [4–6]. Tabelle 1.1 [7] gibt einen Überblick über polyoxometallatkatalysierte Redoxreaktionen.

Eine typische Verbesserung eines Katalysators ist die Steigerung seiner Substratselektivität. In vielen chemischen Reaktionen werden Produktgemische gebildet, also nicht nur ein oder mehrere gewünschte Hauptprodukte, sondern auch unerwünschte Nebenprodukte. Eine dann erforderliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches steigert den Verfahrensaufwand und damit auch die Verfahrenskosten. Wird jedoch ein anfallendes Reaktionsgemisch direkt als Edukt einer katalysierten Folgeumsetzung unterworfen, ist es nötig, daß der verwendete Katalysator von den Nebenprodukten nicht beeinträchtigt, d.h. weder deaktiviert oder gar zersetzt, noch in seiner Effektivität und Effizienz gemindert wird. Desweiteren darf der Katalysator keine Konkurrenzreaktion der Nebenprodukte katalysieren.

Ein sehr effizienter Weg zur Unterdrückung möglicher Konkurrenzreaktionen ist der Einsatz von chemo- und/oder gröÙenselektiven Katalysatoren, die nur Reaktionen mit bestimmten Substanzklassen und/oder mit Substraten bestimmten Moleküldurchmessers oder bestimmter Molekülform beschleunigen. Ein technisch wichtiges Beispiel für Katalysatoren, die nur Moleküle mit bestimmtem effektivem Durchmesser selektieren, sind Zeolithe auf Alumosilicat-Basis mit spezifischen Porendurchmesserverteilungen, welche im Reforming-Prozeß zur Erhöhung des Toluolanteils von Benzinfraktionen durch Methylierung von Benzol eingesetzt werden. Ein wichtiges Beispiel für chemo- und gröÙenselektive Katalysatoren in der belebten Natur sind Enzyme, die meistens nur eine ganz bestimmte Substanzklasse oder sogar nur eine einzelne Substanz als Substrat akzeptieren und dabei hoch effiziente Katalysatoren sind.

Dendrizyme sind Substanzen, in denen die katalytische Aktivität von Heteropolyoxometallaten in Redoxreaktionen mit dem substratspezifischen Adsorptionsverhalten von Dendrimeren kombiniert werden soll, um die katalytischen Eigenschaften von Enzymen nachzuzahlen [22].

In dieser Arbeit wurden Modellsysteme von Dendrizymen mit Methoden der theoretischen Chemie untersucht. Die Modellsysteme bestehen aus katalytisch inaktiven Polyoxowolframatophosphaten und Dendrimeren, welche sich in experimentellen Studien als substratselektiv erwiesen haben. Es wurden drei Ziele mit dieser Arbeit verfolgt:

Tabelle 1.1.: Präparativ wichtige, polyoxometallkatalysierte Redoxreaktionen, nach [7].

Katalysator	Substrat	Solvens (Phasen)	Oxidans	Produkt	Ref.
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3)_{10}[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{ZnW}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alken	Fluorbenzol (1)	$\text{N}_2\text{O}$	Epoxid	[8]
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3)_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$	Alken	$\text{H}_2\text{O}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid	[9]
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3)_{12}[\text{WZn}(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alken Alkenol Diol	$\text{H}_2\text{O}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid, Keton 1- $\omega$ -Keton	[10]
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3)_{11}[\text{WZnRu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alken	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1)	$\text{O}_2$	Epoxide	[11]
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3)_{10}[\text{WZn}(\text{Rh}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alken	$\text{H}_2\text{O}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid Allylalkohol, Allylketon	[12]
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17}))_{12}[\text{WZn}(\text{M}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ $\text{M} = \text{Mn, Ni, Cu, Co, Fe}$	Alken Alkan	$\text{H}_2\text{O}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid Allylketon	[13], [14]
$(\text{NCH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17}))_{12}[\text{WZn}(\text{M}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ $\text{M} = \text{Pd, Pt, Ru}$	Alken	$\text{H}_2\text{O}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)	$\text{H}_2\text{O}_2$ <i>t</i> -BuOOH	Epoxid	[15]
$(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_{16}[\text{Fe}_2(\text{Na}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{P}_2\text{W}_6\text{O}_{34})]$	Alken	$\text{CH}_3\text{CN}$ (1)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid Keton	[16]
$(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_{12}[(\text{NaOH})_2(\text{FeOH})_2\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$	Alken	$\text{CH}_3\text{CN}$ (1)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid	[17]
$(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_{10}[\text{Mn}_2(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alken	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2)	PhIO (fest)	Epoxid	[18]
$(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_{10}[\text{Co}_2(\text{Co}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alken	$\text{CH}_3\text{CN}$ (1)	<i>p</i> -Cyano- <i>N,N</i> - dimethyl- anilin- <i>N</i> -oxid	Epoxid, Allylalkohol, Allylketon	[19]
$[\text{M}_4\text{B}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (Kation in [20] nicht angegeben) $\text{M} = \text{Co, Fe}$	Alken	$\text{CH}_3\text{CN}$ (1)	$\text{H}_2\text{O}_2$	Epoxid Allylalkohol	[20]
$\text{Li}_{12}[\text{WZn}(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	Alkan Alken	$\text{H}_2\text{O}/t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (1)	$\text{O}_3$	Keton Epoxid	[21]

1. Kohn–Sham-DFT-Untersuchungen einiger Polyoxomolybdate und Polyoxowolframate zur Ermittlung von Gleichgewichtsstrukturen, Normalschwingungen und Elektronendichteverteilungen,
2. Parametrisierung und Validation eines Polyoxowolframat-Kraftfelds mit Hilfe der Referenzdaten aus den Kohn–Sham-DFT-Untersuchungen und
3. Durchführung und Interpretation von Molekulardynamik-Simulationen an Dendrizymmodellsystemen mit dem Polyoxowolframat-Kraftfeld.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

- Kapitel 2 und 3 beschreiben wesentliche Annahmen und Details der verwendeten theoretischen Methoden, wobei Kapitel 2 quantenchemische Verfahren und Kapitel 3 molekulardynamische Methoden beschreibt.
- Kapitel 4 beinhaltet Ergebnisse aus Kohn-Sham-DFT-Rechnungen an ausgewählten Polyoxomolybdaten und -wolframataten.
- Kapitel 5 beschreibt Parametrisierung und Validation eines Kraftfelds für die in Kapitel 3 vorgestellten Polyoxowolframate.
- Kapitel 6 stellt Kohn-Sham-DFT-Untersuchungen einiger Konformationen der in dieser Arbeit untersuchten Dendrimere vor.
- Kapitel 7 behandelt die Validation des AMBER-Chloroform-Kraftfelds, das hier in Molekulardynamik-Simulationen von Dendrizymen verwendet wurde.
- Kapitel 8 stellt die Ergebnisse von Molekulardynamik-Simulationen von chloroformischen Dendrizymlösungen vor.
- Kapitel 9 faßt alle Ergebnisse zusammen.
- In den Anhängen finden sich u.a. kartesischen Koordinaten, Atomtypen und RESP-Partiellladungen der in den Molekulardynamik-Simulationen verwendeten Dendrimere.

## *1. Einführung*

## 2. Quantenchemische Methoden

### 2.1. Einführung

Die moderne theoretische Chemie (Quantenchemie und Quantenstatistik) beschreibt die makroskopischen physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Systems als Erwartungswerte ihrer reduzierten Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung unter Verwendung des jeweils interessierenden Ensembles. Obwohl formal mithin die Gesamtheit aller Moleküle einer makroskopischen Probe zu beschreiben ist, ist die in der Molekülchemie gebräuchliche Vernachlässigung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen für die Beschreibung der elektronischen Struktur einer Substanz eine gute Näherung. Dies führt zu einer Faktorisierung der Ensemble-Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung auf die entsprechenden molekularen Dichtematrizen. Da man diese noch nicht routinemäßig für polyatomare Systeme mit mehr als 5 Atomen berechnen kann, greift man auf die Berechnung der mit diesen Dichtematrizen korrespondierenden Zustandsfunktion zurück, mit deren Kenntnis im Prinzip alle interessierenden Eigenschaften berechenbar sind. Alle in dieser Arbeit verwendeten Quantenchemie-Programme berechnen diese durch Lösung der zeitunabhängigen, nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung:

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

mit

- $\hat{T}_n$  als Operator der kinetischen Energie der Kerne,
- $\hat{T}_e$  als Operator der kinetischen Energie der Elektronen,
- $\hat{V}_{ne}$  als Operator der potentiellen Energie der Elektronen im elektrostatischen Feld der Kerne,
- $\hat{V}_{ee}$  als Operator der potentiellen Energie der Elektronen in ihrem eigenen elektrostatischen Feld,
- $\hat{V}_{nn}$  als Operator der potentiellen Energie der Kerne in ihrem eigenen elektrostatischem Feld,
- $|\Psi\rangle$  als molekulare Zustandsfunktion im Labor-Referenzsystem und
- $E$  der Energie des Moleküls.

### 2.2. Born–Oppenheimer-Näherung

Die direkte Lösung von Gleichung (2.1) ohne weitere Vereinfachungen ist weder möglich noch sinnvoll. Durch Separation der Massenschwerpunktsbewegung wird zuerst vom Labor-

## 2. Quantenchemische Methoden

zum Massenschwerpunkts-Koordinatensystem (center of mass system, CMS) übergegangen [23]. Die resultierende molekulare Schrödinger-Gleichung in atomaren Einheiten ist gegeben durch:

$$\hat{H}^{mol}|\Psi^{mol}\rangle = E^{mol}|\Psi^{mol}\rangle \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^{mol} = & \underbrace{-\sum_{a=1}^A \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\frac{1}{2M_{tot}} \left( \sum_{a=1}^A \nabla_a \right)^2}_{\hat{H}_{mp}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} \\ & - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^A \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{V}_{ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{a=1}^A \sum_{b>a}^A \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}}_{\hat{V}_{nn}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit

- $E^{mol}$  als der molekularen Gesamtenergie (diese ist der Energieunterschied zwischen dem Molekülsystem und einem System aus  $N$  Elektronen und  $A$  Kernen, die paarweise unendlich weit voneinander und in Ruhe sind),
- $|\Psi^{mol}\rangle$  als der molekularen Zustandsfunktion,
- $\hat{T}_n$  als der kinetischen Energie der Kerne  $a = 1 \dots N$  (mit Massen  $M_a$ ) im CMS,
- $\hat{H}_{mp}$  als der Massenpolarisation ( $M_{tot}$  ist die Molekülmasse) und
- $\hat{H}^e \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$  als dem elektronischen Hamilton-Operator (die Summanden haben dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (2.1), beziehen sich aber nun auf das CMS).

Die Operatoren in  $\hat{H}^e$  hängen nur parametrisch von den Kernpositionen  $\mathbf{R}$  ab. Deshalb stellt die Lösungsmenge der elektronischen Schrödinger-Gleichung,

$$\hat{H}^e|\Psi_i^e\rangle = E_i^e|\Psi_i^e\rangle, \quad (2.4)$$

die elektronischen Zustandsfunktionen  $\{|\Psi_i^e\rangle\}$  der elektronischen Zustände  $i$  mit elektronischen Energien  $E_i^e$ , eine adäquate Basis einer Entwicklung der molekularen Zustandsfunktion  $|\Psi^{mol}\rangle$  dar:

$$|\Psi^{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\Psi_i^n(\mathbf{R})\rangle |\Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.5)$$

wobei die Entwicklungsfaktoren  $\{|\Psi_i^n(\mathbf{R})\rangle\}$  die von den Kernpositionen abhängigen Zustandsfunktionen des Kerngerüsts sind (die Summation wird zu einer Integration im kontinuierlichen Teil des elektronischen Spektrums). Wird diese Entwicklung in Gleichung (2.2) eingesetzt,  $\hat{T}_n$  bezüglich der Kernkoordinaten differenziert und die Orthonormalität der orthonormierten Basis  $\{|\Psi_i^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle\}$  nach Multiplikation mit  $\langle\Psi_j^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})|$  ausgenutzt, ergibt sich folgendes:

$$(\nabla_n^2 + E_j^e)|\Psi_j^n\rangle + \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ 2\langle\Psi_j^e|\nabla_n|\Psi_j^e\rangle\nabla_n + \langle\Psi_j^e|\nabla_n^2|\Psi_i^e\rangle + \langle\Psi_j^e|\hat{H}_{mp}|\Psi_j^e\rangle \right\} |\Psi_j^n\rangle = E^{mol}|\Psi_j^n\rangle. \quad (2.6)$$

In der adiabatischen Näherung wird angenommen, daß es keine Kopplung zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen gibt, es bleiben also nur Terme mit  $i = j$  über:

$$\{\nabla_n^2 + E_j^e \langle \Psi_j^e | \nabla_n^2 | \Psi_j^e \rangle + \langle \Psi_j^e | H_{mp} | \Psi_j^e \rangle\} |\Psi_j^n\rangle = E^{mol} |\Psi_j^n\rangle. \quad (2.7)$$

Zusätzlich wird in der Born–Oppenheimer-Näherung angenommen, daß die sogenannte diagonale Korrektur  $\langle \Psi_j^e | \nabla_n^2 | \Psi_j^e \rangle$  vernachlässigbar ist, weil dieser Term ungefähr um den Faktor des Quotienten aus Elektronen- und Kernmasse kleiner als  $E_j$  ist. Die resultierende Gleichung (2.8) sieht wie eine gewöhnliche Schrödinger-Gleichung aus, in der die elektronische Energie  $E_j^e(\mathbf{R})$  die Rolle der potentiellen Energie übernimmt:

$$\{\hat{T}_n + E_j^e(\mathbf{R})\} |\Psi_j^n(\mathbf{R})\rangle = E^{mol} |\Psi_j^n(\mathbf{R})\rangle. \quad (2.8)$$

In der Born–Oppenheimer-Näherung bewegen sich die Kerne auf einer Potentialhyperfläche, die eine Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für einen ausgesuchten elektronischen Zustand  $j$  darstellt.

Wenn der Energieunterschied zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen groß genug ist und jeweils nur ein elektronischer Zustand interessiert, ist die Born–Oppenheimer-Näherung gültig und sinnvoll. In dieser Arbeit wird die Gültigkeit der Born–Oppenheimer-Näherung angenommen, da alle hier untersuchten molekularen Systeme wohlseparierte elektronische Grundzustände haben.

Aus der Born–Oppenheimer-Näherung resultieren zwei Ziele der Quantenchemie:

1. Finde Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung für eine gewisse Menge an Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  und
2. Finde Lösungen der Schrödinger-Gleichung für die Kerne auf der unter 1. erstellten Potentialhyperfläche.

Wenn die Lösungen beider Gleichungen bekannt sind, können im Prinzip alle Eigenschaften eines molekularen Systems als Erwartungswerte dieser beiden Zustandsfunktionen berechnet werden. Leider können für Moleküle weder die elektronische Schrödinger-Gleichung noch die Schrödinger-Gleichung der Kerne exakt gelöst werden, da beide Gleichungen Operatoren enthalten, die vom Abstand zweier geladener Teilchen derselben Sorte (Elektronen oder Kerne) abhängen. Es kann bewiesen werden, daß es keine geschlossenen analytischen Lösungen für die auftretenden Differentialgleichungen gibt. Dies ist der Grund für die vielen approximativen Lösungstechniken der molekularen Schrödinger-Gleichung, deren Entwicklung die Quantenchemie zu einer eigenständigen Disziplin (der Chemie) gemacht hat.

## 2.3. Untersuchung von Hyperflächen

### 2.3.1. Generelles

Aufgrund der großen Anzahl an intramolekularen Freiheitsgraden ( $3A - 6$  für nichtlineare bzw.  $3A - 5$  für lineare Moleküle mit  $A$  Kernen) ist eine ausreichend genaue Kenntnis der Born–Oppenheimer-Fläche für die in Abschnitt 2.2 beschriebenen zwei Ziele der Quantenchemie heutzutage auf kleine Moleküle mit weniger als 10 Kernen limitiert. Stattdessen beschränkt man sich bei größeren molekularen Systemen auf die Lokalisierung von

## 2. Quantenchemische Methoden

stationären Punkten der Hyperfläche. Minima der Energiehyperfläche entsprechen hierbei Molekülkonformeren, während Sattelpunkte erster Ordnung Übergangszustände zwischen diesen Konformeren darstellen. Sattelpunkten höherer Ordnung wird keine physikalische Bedeutung zugesprochen.

Viele interessante, quantenmechanisch zugängliche Eigenschaften (wie Struktur, elektronische und magnetische Eigenschaften, Relaxationsvorgänge bei Wechselwirkung mit schwachen elektrischen, magnetischen oder elektromagnetischen Feldern) lassen sich in guter Näherung aus der Untersuchung des Systems nur an den Minima der Born–Oppenheimer-Fläche zu untersuchen [23, Kapitel 10] (trotz der Vernachlässigung der quantenmechanischen Mittelung über Rotations-Schwingungsfreiheitsgrade des Systems). Die Lokalisierung dieser Minima auf der Energiehyperfläche wird in der sogenannten Strukturoptimierung vorgenommen.

### 2.3.2. Strukturoptimierung

Da die Born–Oppenheimer-Fläche eines molekularen Systems im allgemeinen nicht analytisch bekannt ist, müssen stationäre Punkte in iterativen Verfahren aufgesucht werden. Hierzu können alle in der Optimierung von Funktionen mit mehreren unabhängigen Variablen bekannten Verfahren angewendet werden. Deshalb wird an dieser Stelle ausschließlich der im verwendeten GAUSSIAN03-Programm implementierte Algorithmus beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein modifiziertes Pseudo-Newton–Raphson-Verfahren nach Schlegel [24, 25].

Der Ausgangspunkt des Schlegel-Verfahrens (wie auch des verwandten Newton–Raphson-Verfahrens) ist eine nach dem quadratischen Glied abgebrochene Taylor-Reihenentwicklung der Änderung der elektronischen Energie  $E^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  bei Veränderung der aktuellen Kernkoordinaten

$$\mathbf{R} = (R_{1,x}, R_{1,y}, R_{1,z}, \dots, R_{A,z})^T \quad (2.9)$$

um den kleinen Verschiebungsvektor  $\mathbf{d}$

$$E^e(\mathbf{r}; \mathbf{R} + \mathbf{d}) \approx E^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \mathbf{g} \Big|_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{d}) + \frac{1}{2} (\mathbf{R} + \mathbf{d})^T \cdot \mathbf{H} \Big|_{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{d}), \quad (2.10)$$

mit

$$\mathbf{g} \Big|_{\mathbf{R}} = \frac{\partial E^e}{\partial \mathbf{R}} \Big|_{\mathbf{R}} \quad (2.11)$$

als Gradient der elektronischen Energie der Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  und

$$(\mathbf{H})_{ij} \Big|_{\mathbf{R}} = \frac{\partial^2 E^e}{\partial R_{a,i} \partial R_{a,j}} \Big|_{\mathbf{R}} \quad \forall a = 1, \dots, A \quad (2.12)$$

als Hesse-Matrix der Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$ . Der Gradient der elektronischen Energie weist in Richtung des größten Energiezuwachses, d.h. wenn der Verschiebungsvektor  $\mathbf{d}$  antiparallel zum Gradienten  $\mathbf{g}$  gewählt wird,  $\mathbf{d} = -\mathbf{g}$ , muß die elektronische Energie negativer werden. Ein solcher Suchschritt im Verlauf einer Strukturoptimierung zielt in Richtung eines Minimums. Am Minimum ist der Gradient  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ .

Zur Konvergenzbeschleunigung kommt nun die Hesse-Matrix ins Spiel. Wäre die Energiehyperfläche in der lokalen Umgebung einer Kernkonfiguration exakt durch ein  $3A$ -dimensionales Hyperparaboloid gegeben und wäre die exakte Hesse-Matrix für die aktuelle

Kernkonfiguration bekannt, könnte in einem einzigem Suchschritt das Minimum erreicht werden. Aber weit vom Minimum und auch in relativer Nähe zum Minimum sind Energiehyperflächen im allgemeinen nicht durch Hyperparaboloide approximierbar. Desweiteren ist die Berechnung der exakten Hesse-Matrix in jedem Schritt der Strukturoptimierung zu aufwendig.

Ein Ausweg hieraus ist eine iterative Vorgehensweise, bei der das Minimum in mehreren Schritten gefunden wird und die aus den vorhergehenden Suchschritten erhaltenen Informationen über Energien und Gradienten zur Berechnung einer approximativen Hesse-Matrix genutzt werden. Dies ist die Strategie des Schlegel-Algorithmus. Dieser besteht aus drei Teilschritten:

1. Korrekturen für die approximative Hesse-Matrix erstellen,
2. entlang der Geraden zwischen der jetzigen und der nächsten Kernkonfiguration ein Minimum der elektronischen Energie suchen und
3. Lage des stationären Punktes im gesamten  $3A$ -dimensionalen Raum mit Hilfe des Gradienten und der Hesse-Matrix abschätzen.

Am Optimierungsschritt  $p + 1$  sind die elektronischen Energien  $E^a$  und ihr Gradient  $\mathbf{g}^a$  an  $m + 1$  Punkten bekannt ( $0 \leq a \leq m \leq p$ ). Alle diese Größen sollen so geordnet sein, daß  $\mathbf{R}^0$  die aktuelle Kernkonfiguration,  $\mathbf{R}^1$  die davor und so weiter, sein soll, wobei  $\mathbf{R}^m$  die älteste Kernkonfiguration ist. Die Anzahl der verwendeten Energiewerte und Gradienten,  $m + 1$ , kann aus Gründen der linearen Abhängigkeit kleiner als die Anzahl der durchlaufenen Suchschritte,  $p$ , sein.

Teilschritt 1: Die Korrektur der Hesse-Matrix wird aus den  $p$  bisher durchlaufenen Kernkonfigurationen

$$\mathbf{R}^p, \dots, \mathbf{R}^m, \dots, \mathbf{R}^a, \dots, \mathbf{R}^0$$

erstellt. Zuerst wird in dem Raum, den die Differenzvektoren  $\mathbf{R}^a - \mathbf{R}^0$  aufspannen, durch Schmidt-Orthonormierung eine Basis  $\{|\mathbf{K}^a\rangle\}$  gewonnen:

$$|\mathbf{k}^a\rangle = |\mathbf{R}^a - \mathbf{R}^0\rangle - \sum_{b=1}^{a-1} |\mathbf{K}^b\rangle \langle \mathbf{K}^b | \mathbf{R}^a - \mathbf{R}^0 \rangle \quad , \quad |\mathbf{K}^a\rangle = \frac{|\mathbf{k}^a\rangle}{\langle \mathbf{k}^a | \mathbf{k}^a \rangle}. \quad (2.13)$$

Im von den Basisvektoren  $|\mathbf{K}^a\rangle$  aufgespannten Raum werden neue Abschätzungen für die alten und neuen zweiten Ableitungen,  $s_{\text{alt}}^{ab}$  und  $s_{\text{neu}}^{ab}$ , erhalten durch

$$s_{\text{neu}}^{ab} = \frac{\langle \mathbf{g}^a - \mathbf{g}^0 | \mathbf{K}^b \rangle - \sum_{c=1}^{a-1} s_{\text{neu}}^{cb} \langle \mathbf{R}^a - \mathbf{R}^0 | \mathbf{K}^c \rangle}{\langle \mathbf{R}^a - \mathbf{R}^0 | \mathbf{K}^a \rangle}, \quad (2.14)$$

$$s_{\text{alt}}^{ab} = s_{\text{alt}}^{ba} = \langle \mathbf{K}^a | \mathbf{H}^{\text{alt}} | \mathbf{K}^b \rangle, \quad (2.15)$$

wobei  $\mathbf{H}^{\text{alt}}$  die aus dem letzten Optimierungsschritt stammende Abschätzung der Hesse-Matrix ist. Die aktuelle Abschätzung der Hesse-Matrix,  $\mathbf{H}^{\text{neu}}$ , ergibt sich hiermit zu

$$(\mathbf{H})_{ij}^{\text{neu}} = (\mathbf{H})_{ij}^{\text{alt}} + \sum_{b \geq a}^m (s_{\text{neu}}^{ab} - s_{\text{alt}}^{ab}) (\mathbf{K}_i^a \mathbf{K}_j^b + (1 - \delta_{ab}) \mathbf{K}_j^a \mathbf{K}_i^b). \quad (2.16)$$

## 2. Quantenchemische Methoden

Teilschritt 2: Der zweite Teilschritt eines Optimierungsschrittes ist die Suche nach einem Minimum der elektronischen Energie  $E$  durch eine Extrapolation der Hyperfläche in Richtung  $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^0$ . Hierzu wird vom Schlegel-Algorithmus in der GAUSSIAN-Implementierung entweder eine lineare oder quadratische Suche durchgeführt.

Die lineare Suche besteht aus der Konstruktion eines kubischen (oder quartischen<sup>1</sup>) Polynoms, das in Richtung  $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^0$  weist und an  $E^0, \mathbf{g}^0, E^1, \mathbf{g}^1$  angepaßt wird, unter der Nebenbedingung, daß  $\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}^2} \geq 0$  nur an einem Punkt der Hyperfläche gelten kann. Ein quartischer Extrapolationsschritt wird als akzeptabel bewertet, wenn die letzte Struktur die bisher energetisch günstigste (im folgenden als beste Struktur bezeichnet) ist, oder, wenn die letzte Struktur nicht die bisher beste war, die neue Struktur zwischen der letzten und der bisher besten liegt. Sind diese Kriterien nicht erfüllt, wird ein kubischer Extrapolationsschritt ausgeführt, dessen Ergebnis dann akzeptiert wird, wenn die neue Struktur zwischen der letzten und der bisher besten liegt und der kubische Schritt nicht größer als der letzte Extrapolationsschritt war. Wenn auch die Akzeptanzkriterien des kubischen Schrittes un-erfüllt sind und die letzte Struktur nicht die bisher beste war, wird ein linearer Schritt zum Mittelpunkt der Verbindungslinie zwischen letzter und bisher bester Struktur gewählt. War die letzte auch die bisher beste Struktur, wird statt des linearen ein quadratischer Suchschritt vorgenommen. In dieser wird mit Hilfe des Gradienten und der Hesse-Matrix die Lage des Minimums im gesamten  $3A$ -dimensionalen Raum abgeschätzt. War der letzte Suchschritt linear, wird der quadratische Suchschritt von dem in der linearen Suche extrapolierten Struktur unternommen. Wenn ein quadratischer Suchschritt den Vertrauensradius der Extrapolation überschreitet, wird er auf diesen reskaliert.

Die Kräfte  $\mathbf{g}^{\text{neu}}$  auf die so extrapolierte Struktur  $\mathbf{R}^x$  werden durch Interpolation der Kräfte  $\mathbf{g}_0$  und  $\mathbf{g}_1$ , die in Teilschritt 2 verwendet wurden, abgeschätzt.

Teilschritt 3: Die aktuelle Abschätzung der Minimumsstruktur  $\mathbf{R}^{\text{neu}}$  ergibt sich als Lösung von Gleichung (2.10) unter der Berücksichtigung, daß am Minimum der Gradient Null ist, zu

$$\mathbf{R}^{\text{neu}} = \mathbf{R}^x - (\mathbf{H}^{\text{neu}})^{-1} \mathbf{g}^{\text{neu}}. \quad (2.17)$$

Die Strukturoptimierung wird dann beendet, wenn die betragsmäßig größte Komponente des Gradienten und des Verschiebungsvektors  $\mathbf{R}^0 - \mathbf{R}^a$  und das Betragsquadrat des Gradienten und Verschiebungsvektors kleiner als ein Toleranzwert sind.

### 2.3.3. Normalschwingungsanalyse

Im allgemeinen ist die Natur des in einer Strukturoptimierung gefundenen stationären Punktes unbekannt. Durch Bestimmung der Eigenwerte der Hesse-Matrix kann die Sattelpunktsordnung festgestellt werden, denn die Hesse-Matrix eines Sattelpunkts  $n$ -ter Ordnung hat  $n$  negative Eigenwerte. Ein Minimum ist ein Sattelpunkt nullter Ordnung, ein Übergangszustand ein Sattelpunkt erster Ordnung.

Ein anderer Verwendungszweck der Hesse-Matrix ist die Bestimmung harmonischer Normalschwingungen [23, 26] und der Nullpunktsschwingungsenergie im Rahmen der Born–Oppenheimer-Näherung. Voraussetzung hierfür ist ein Minimum auf der Energiehyperfläche und eine elektronisch stabile Zustandsfunktion, d.h. die Zustandsfunktion muß unabhängig von evtl. vorhandenen Zwängen zur Raum- und Spinsymmetrie ein echtes Minimum

---

<sup>1</sup>Die hierzu notwendige fünfte Bedingung ist, daß die zweite Ableitung des Polynoms am Minimum Null ist.

bezüglich aller Variationsparameter der elektronischen Zustandsfunktion sein. Bei einer SCF-Zustandsfunktion (aus einer HF- oder KS-DFT-Rechnung) bedeutet dies, daß die Zustandsfunktion ein Minimum bezüglich der Variation aller Orbitalkoeffizienten und der Spinnultiplizität ist.

Da in der Born–Oppenheimer-Näherung die elektronische Energie die Rolle eines Potentials für die Kernbewegung einnimmt, ist es zweckmäßig die Energieänderung bei kleiner Auslenkung der Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage als Taylor-Reihenentwicklung zweiter Ordnung um das interessierende Minimum  $\mathbf{R}_0$  zu betrachten:

$$E^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) \approx V(\mathbf{R}_0) + \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}} \right) \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^T \cdot \mathbf{H} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \quad (2.18)$$

mit  $\mathbf{H}$  als der in Gleichung (2.12) definierten Hesse-Matrix. Am Minimum ist der Gradient,  $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}}$ , Null. Desweiteren sind für die Bestimmung der Normalschwingungen nur Änderungen der potentiellen Energie bezüglich der elektronischen Energie des Minimums interessant.  $V(\mathbf{R}_0) = E^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$  kann somit Null gesetzt werden. Als nichtverschwindender Term der Taylor-Reihenentwicklung bleibt also nur der letzte Summand übrig.

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung Gleichung (2.8), deren Lösung die Schwingungszustandsfunktionen und korrespondierende Schwingungsenergien sind, werden zuerst massengewichtete Koordinaten

$$\mathbf{q} = (\sqrt{m_1} \Delta R_{1,x}, \sqrt{m_1} \Delta R_{1,y}, \sqrt{m_1} \Delta R_{1,z}, \dots, \sqrt{m_A} \Delta R_{A,z})^T \quad (2.19)$$

eingeführt, mit  $m_a$  als Masse des  $a$ -ten Atoms (nicht des  $a$ -ten Kerns, was exakt wäre) und  $\Delta \mathbf{R} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$ . Der Hamilton-Operator der Kernbewegung  $\hat{H}^n$  ist dann gegeben durch

$$\hat{H}^n = \hat{T}_n + \hat{V} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{q}, \quad (2.20)$$

mit der massengewichteten Hesse-Matrix  $\mathbf{K}$

$$(\mathbf{K})_{ij} = \frac{(\mathbf{H})_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}. \quad (2.21)$$

In kartesischen Koordinaten ergibt sich aufgrund von Kreuztermen der potentiellen Energie ein System von  $3A$  gekoppelten Differentialgleichungen. Dieses Differentialgleichungssystem kann durch eine unitäre Transformation mittels der aus den Eigenvektoren von  $\mathbf{K}$ , den sogenannten Normalkoordinaten  $\mathbf{Q}$ , aufgebauten Matrix  $\mathbf{U}$ , entkoppelt werden (Diagonalisierung von  $\mathbf{K}$ ):

$$\mathbf{U} \mathbf{K} \mathbf{U}^{-1} = \Lambda \quad (2.22)$$

$$\mathbf{U} \mathbf{q} = \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{Q}_1^T, \mathbf{Q}_2^T, \dots, \mathbf{Q}_A^T)^T = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3A})^T. \quad (2.23)$$

Die Diagonalelemente von  $\Lambda$  nennt man die effektiven Kraftkonstanten  $\kappa_a$ .

In der Basis der Normalkoordinaten lautet der Hamilton-Operator der Kernbewegung

$$\hat{H}^n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3A} \left( \frac{\partial^2}{\partial Q_a^2} - \kappa_a Q_a^2 \right) = \sum_{a=1}^{3A} \hat{H}_a^n, \quad (2.24)$$

## 2. Quantenchemische Methoden

mit

$$\hat{H}_a^n = -\frac{\partial^2}{\partial Q_a^2} + \kappa_a Q_a^2, \quad (2.25)$$

da der Operator der kinetischen Energie unter der unitären Transformation diagonal bleibt. Da jeder Summand von  $\hat{H}^n$  nur von einem Freiheitsgrad (einer Koordinate) abhängt, ist die Zustandsfunktion der Kernbewegung  $|\Psi^n\rangle$  das Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Operatoren  $\hat{H}^n$ :

$$|\Psi^n\rangle = \prod_{a=1}^{3A} |\psi_{v_a}(Q_a)\rangle, \quad (2.26)$$

$v_a$  ist die Schwingungsquantenzahl zur Normalschwingungsanalyse  $a$ .

Die  $3A$  linear unabhängigen Normalkoordinaten repräsentieren Translation, Rotation und  $3A - 6$  ( $3A - 5$  für lineare Moleküle) Normalschwingungen. Periodische Bewegungen, die Translation und Rotation des Massenschwerpunkts entsprechen, verändern nicht die potentielle Energie des Systems. Die effektiven Kraftkonstanten der entsprechenden Normalkoordinaten sind daher Null.

Die  $3A - 6$  bzw.  $3A - 5$  Normalschwingungen sind Lösungen einer zum harmonischen Oszillator analogen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^n |\psi_{v_a}(Q_a)\rangle = E_{v_a} |\psi_{v_a}(Q_a)\rangle. \quad (2.27)$$

Als Eigenwerte ergeben sich deshalb

$$E_{v_a} = \left(v_a + \frac{1}{2}\right) \omega_a \quad , \quad \omega_a = \sqrt{\kappa_a} \quad , \quad v_a = 0, 1, 2, \dots \quad (2.28)$$

Die Gesamtschwingungsenergie  $E_{vib}$  eines Moleküls ist gleich

$$E_{vib} = \sum_{a=1}^{3A-6 \text{ bzw. } 3A-5} \left(v_a + \frac{1}{2}\right) \omega_a. \quad (2.29)$$

Für die Nullpunktsschwingungsenergie ( $v_a = 0$ ) ergibt sich

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3A-6 \text{ bzw. } 3A-5} \omega_i. \quad (2.30)$$

Die Frequenz einer Normalschwingung berechnet sich aus

$$\nu_a = \frac{1}{2\pi} \omega_a. \quad (2.31)$$

Weil die Energiehyperfläche um ein Minimum durch ein Hyperparaboloid approximiert wird, spricht man auch von harmonischer Näherung bzw. von harmonischen Normalschwingungen. Aufgrund des Abbruchs der Taylor-Reihenentwicklung nach dem dritten Glied gibt es keine Kopplung zwischen verschiedenen Normalschwingungen. Harmonische Normalschwingungen sind eine brauchbare Basis zur Beschreibung von Molekülschwingungen, wenn nur kleine Auslenkungen aus den Gleichgewichtskernlagen betrachtet werden sollen und wenn Kopplungen zwischen verschiedenen Molekülschwingungen vernachlässigbar sind. Im Falle der käfigartigen Strukturen der hier untersuchten Polyoxometallate sind diese

Kopplungen jedoch nicht vernachlässigbar, wodurch die teilweise signifikanten Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Schwingungsfrequenzen erklärbar sind.

Die zur Berechnung der Normalschwingungen benötigte Hesse-Matrix  $\mathbf{H}$  wird als die zweite Ableitung der elektronischen Energie nach den Kernpositionen erhalten. Ein Teil der auftretenden Summanden dieser Ableitungen stellen die sogenannten coupled-perturbed SCF-Gleichungen (CPSCF) dar [23, 27, 28]. Wie der Name schon andeutet, wird störungstheoretisch die Änderung der SCF-Zustandsfunktion bei Veränderung der Kernpositionen betrachtet. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist, daß die an den Kernen zentrierten Basisfunktionen bei Kernausslenkung ebenfalls ihre räumliche Lage verändern. In den auftretenden Gleichungen taucht auch die zweite Ableitung der SCF-Energie nach den MO-Koeffizienten auf. Aufgrund der Annahme eines echten Minimums im Raum der Zustandsfunktionsparameter (im Falle einer SCF-Zustandsfunktion der Orbitalkoeffizienten) kann diese auf eine erste Ableitung der SCF-Energie nach den MO-Koeffizienten reduziert werden. Wenn also die verwendete SCF-Zustandsfunktion instabil ist, ist eine zentrale Annahme des verwendeten Formalismus nicht erfüllt und die Normalschwingungsanalyse physikalisch bedeutungslos.

Mit Hilfe der Normalkoordinaten können dann auch IR- und Raman-Intensitäten berechnet werden, als Ableitungen der Elemente des Dipolmomentvektors bzw. des Tensors der elektrischen Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten. Hierauf soll jedoch nicht weiter eingegangen werden, eine ausführliche Darstellung findet sich z.B. in [29].

## 2.4. Hartree–Fock-Theorie und Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie

### 2.4.1. Einführung

Zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.4) existieren eine Reihe von Verfahren, die entweder auf Bestimmung der Zustandsfunktion, der Elektronendichteverteilung oder der reduzierten Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung beruhen. In dieser Arbeit wurde das auf einer approximativen Zustandsfunktion basierende Hartree–Fock-Verfahren und die auf der Elektronendichteverteilung beruhende Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie verwendet. Trotz signifikanter theoretischer Unterschiede haben beide Methoden so viele Berührungspunkte, daß sich eine zusammenfassende Behandlung lohnt.

Da der nichtrelativistische Hamilton-Operator der elektronischen Energie,  $H^e$ , spinunabhängig ist, muß der Ansatz für die elektronische Zustandsfunktion,  $|\Psi_l^e\rangle$ , sowohl in der Hartree–Fock-Theorie als auch in der Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie Eigenfunktion der Spin-Operatoren  $S_z$  und  $S^2$  sein, deren Eigenwerte vorzugeben sind. Geht man hierbei von molekularen Einelektronenfunktionen, den Molekül-Spinorbitalen  $\{\psi_j\}$ , aus, ist der einfachste Weg hierzu eine Linearkombination verschiedener Slater-Determinanten  $\Theta_k$ ,

$$|\Psi_l^e\rangle = \sum_k \Theta_k A_{kl}. \quad (2.32)$$

Die Koeffizienten  $A_{kl}$  werden so bestimmt, daß eine Eigenfunktion von  $S^2$  resultiert, denn eine einzelne Slater-Determinante ist bereits eine Eigenfunktion von  $S_z$ . Eine Slater-Deter-

## 2. Quantenchemische Methoden

minante eines  $N$ -Elektronensystems ist ein total antisymmetrisches Produkt von  $N$  Molekül-Spinorbitalen  $\psi_j(\mathbf{i})$ :

$$\Theta_k = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{1}) & \psi_2(\mathbf{1}) & \cdots & \psi_N(\mathbf{1}) \\ \psi_1(\mathbf{2}) & \psi_2(\mathbf{2}) & \cdots & \psi_N(\mathbf{2}) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(\mathbf{N}) & \psi_2(\mathbf{N}) & \cdots & \psi_N(\mathbf{N}) \end{vmatrix}, \quad (2.33)$$

mit  $\mathbf{i}$  als zusammengesetzter Variable aus Ortskoordinate  $\mathbf{r}_i$  und Spinkoordinate  $\sigma_i(s) = \alpha(s) \vee \beta(s)$  des  $i$ -ten Elektrons. Die Subskripte sind Nummerierungen der Spinorbitale. Im Falle der hier interessierenden closed-shell Singulett-Zustände ist bereits eine einzelne Slater-Determinante Eigenfunktion von  $S_z$  und  $S^2$ .

Die Elemente einer Slater-Determinanten sind orthonormierte Spinorbitale  $\psi_j(\mathbf{i})$ , Produkte aus Spinfunktion  $\sigma_i(s)$  und Raumorbital  $\phi(\mathbf{r}_i)$ .

$$\psi_j(\mathbf{i}) = \phi_j(\mathbf{r}_i)\sigma_i(s) \quad , \quad \langle \psi_i(\mathbf{i}) | \psi_j(\mathbf{i}) \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.34)$$

Im hier ausschließlich verwendeten MO-LCAO-Ansatz (molecular orbitals as linear combination of atomic orbitals), ist das Raumorbital eines Molekülorbitals eine Linearkombination von Atomorbitalen  $\chi_t(\mathbf{r})$ :

$$\phi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_t \chi_t(\mathbf{r}_i) C_{tj}. \quad (2.35)$$

Statt Atomorbitalen werden aus rechentechnischen Gründen jedoch meist andere Basisfunktionen verwendet. Durch die Einführung dieser Basisfunktionen wird aus der partiellen Differentialgleichung (2.4) von  $3N$  unabhängigen Variablen ein  $M$ -dimensionales verallgemeinertes Eigenwertproblem, wobei  $M$  die Gesamtanzahl der Basisfunktionen ist.

### 2.4.2. Die Hartree–Fock-Theorie

Die variationelle Energieminimierung einer einzelnen Slater-Determinante im MO-LCAO-Ansatz durch Bestimmung optimaler Raumorbitale unter der Nebenbedingung der Orthogonalität der Raumorbitale führt im Falle eines geschlossenschaligen Singulett-Systems zur Basisdarstellung der closed-shell Hartree–Fock-Gleichungen, den Roothaan–Hall-Gleichungen [30]:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.36)$$

mit  $\mathbf{F}$  als Fock-Matrix (enthält die Darstellung des Fock-Operators mit den verwendeten Basisfunktionen),  $\mathbf{C}$  der Koeffizientenmatrix (gebildet aus den zu bestimmenden Linearkombinationskoeffizienten der Basisfunktionen),  $\mathbf{S}$  als Überlappmatrix (enthält Überlappintegrale der Basisfunktionen) und  $\epsilon$  als Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien. Die Matrixelemente lauten:

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s}^M P_{rs} (\langle pr | qs \rangle - \langle pr | sq \rangle) \quad (2.37)$$

mit  $h_{pq}$  als dem Matrixelement des Einteilchen-Operators:

$$h_{pq} = -\frac{1}{2} \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \nabla^2 \chi_q(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_{a=1}^A \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_1|} \chi_q(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.38)$$

mit  $P_{rs}$  als dem Matrixelement der reduzierten Dichtematrix erster Ordnung:

$$P_{pq} = \sum_{i=1}^N c_{pi} c_{qi}^* \quad (2.39)$$

wobei  $c_{pi}$  und  $c_{qi}^*$  die Linearkombinationskoeffizienten der Basisfunktionen im Molekülorbital  $i$  sind, mit  $\langle pr|qs \rangle$  als dem Coulomb-Integral:

$$\langle pr|qs \rangle = \int \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_r^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_q(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.40)$$

und mit  $\langle pr|sq \rangle$  als dem Austauschintegral:

$$\langle pr|sq \rangle = \int \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_r^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_s(\mathbf{r}_1) \chi_q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.41)$$

Die Matrix  $\mathbf{C}$  enthält als  $i$ -te Spalte die MO-Koeffizienten des  $i$ -ten kanonischen Hartree–Fock-Molekülorbitals. Die Überlappmatrix  $\mathbf{S}$  hat folgende Matrixelemente:

$$S_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r})^* \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.42)$$

Die Diagonalmatrix  $\epsilon$  enthält als Matrixelemente die kanonischen Hartree–Fock-Orbitalenergien  $\epsilon_p$ :

$$\epsilon_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq}. \quad (2.43)$$

Da der Fock-Operator von den zu bestimmenden Linearkombinationskoeffizienten abhängt, liegt ein verallgemeinertes Pseudo-Eigenwertproblem vor, das iterativ gelöst werden muß. Zur Lösung der Roothaan–Hall-Gleichungen wird eine möglichst gute Näherung für  $\mathbf{P}$  vorgegeben, mit der die Fock-Matrix  $\mathbf{F}$  gebildet wird. Diese wird diagonalisiert, wobei eine neue Koeffizientenmatrix und daraus eine neue  $\mathbf{P}$ -Matrix erhalten wird. Diese Prozedur wird iterativ fortgeführt, bis die Änderungen der elektronischen Energie und mittlere quadratische bzw. absolute maximale Änderungen der  $\mathbf{P}$ -Matrix kleiner als ein vorzugebender Schwellenwert sind. Als Ergebnis erhält man neben den kanonischen Orbitalenergien und den Linearkombinationskoeffizienten der Basisfunktionen die elektronische Energie des Systems. Weil auf diese Weise iterativ eine energetisch optimale Elektronendichteverteilung gefunden wird, wird diese Prozedur self-consistent-field-Verfahren (SCF-Verfahren) genannt. Zur Konvergenzbeschleunigung des SCF-Verfahrens existieren eine Reihe von Techniken wie Level-shifting<sup>2</sup> [31], Fermi-Broadening<sup>3</sup> [32], Dämpfung<sup>4</sup> [31] und Verwendung von Extrapolationsverfahren<sup>5</sup> wie (Pseudo-)Newton–Raphson-Methoden [33] oder dem DIIS-Verfahren (direct inversion in the iterative subspace) [34]. Aus Platzgründen wird auf diese Techniken nicht weiter eingegangen.

<sup>2</sup>Erhöhung der Energien virtueller Orbitale zur schnelleren Trennung von besetzten und virtuellen MOs.

<sup>3</sup>Partielle Besetzung virtueller Orbitale, führt zu einer schnelleren Besetzung energetisch günstigerer Orbitale.

<sup>4</sup>Durch Linearkombination vorhergehender  $\mathbf{P}$ -Matrizen und der aktuellen  $\mathbf{P}$ -Matrix wird die Möglichkeit von energetischen Oszillationen durch signifikante Veränderungen der Elektronendichteverteilung verkleinert.

<sup>5</sup>Mit Extrapolationsverfahren werden energetisch günstigere  $\mathbf{P}$ -Matrizen aus vorhergehenden durch Extrapolation abgeschätzt.

## 2. Quantenchemische Methoden

Die elektronische Energie  $E_{\text{SCF}}^e$  ist in der Hartree–Fock-Näherung gegeben durch

$$E_{\text{SCF}}^e = \sum_{p,q} P_{pq} h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} P_{pq} P_{rs} \langle pr | qs \rangle + E_{\text{XC}}^{\text{HF}} + V_{nn}, \quad (2.44)$$

mit der sogenannten Austauschenergie:

$$E_{\text{XC}}^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} P_{pq} P_{rs} \langle pr | sq \rangle \quad (2.45)$$

und der Kern–Kern-Abstoßungsenergie  $V_{nn}$ .

Aufgrund des Eindeterminantenansatzes für die elektronische Zustandsfunktion bzw. aufgrund der mathematischen Form des Fock-Operators ist das Hartree–Fock-Verfahren eine Mean-Field-Methode. Dies bedeutet, daß sich ein bestimmtes Elektron eines Mehrelektronensystems nicht im echten Potential aller anderen Elektronen bewegt, sondern in einem gemittelten, effektiven Potential einer mittleren Elektronendichteverteilung. Somit bewegen sich alle Elektronen unabhängig voneinander, also unkorreliert. Zur weiteren Diskussion werden im allgemeinen die Begriffe des Fermi- und Coulomb-Lochs eingeführt:

- Fermi-Loch: Um jedes Elektron ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für andere Elektronen desselben Spins als Folge des Pauli-Verbots verringert, als ob um das Elektron ein Ausschlußvolumen für Elektronen mit identischem Spin vorhanden wäre.
- Coulomb-Loch: Um jedes Elektron ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für andere Elektronen entgegengesetzten Spins als Folge der Coulomb-Abstoßung verringert, als ob um das Elektron ein Ausschlußvolumen für Elektronen mit entgegengesetzten Spin vorhanden wäre.

Eine Analyse der reduzierten Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung des HF-Verfahrens zeigt, daß die Elektronenabstoßung überschätzt wird [35]: Da den Fermi-Löchern ein zu großes und den Coulomb-Löchern ein zu kleines Gewicht beigemessen wird und die Überbetonung der Fermi-Löcher die Unterschätzung der Coulomb-Löcher überwiegt, resultiert gegenüber der Realität eine zu große Elektronenabstoßung. Die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenbewegung aufgrund von Elektronenspin und Coulomb-Abstoßung wird zusammenfassend Elektronenkorrelation genannt. Unter energetischem Aspekt wurde von Löwdin der Energieunterschied zwischen der exakten, nichtrelativistischen elektronischen Energie und der Hartree–Fock-Energie (bei gleicher Molekülstruktur und evtl. demselben Basissatz) als Korrelationsenergie definiert. Moderne Methoden der Elektronenstrukturrechnung dienen der Erfassung eines möglichst großen Anteils dieser Korrelationsenergie, die bei Verwendung einer Full-CI-Rechnung für Systeme mit wenig Elektronen und relativ kleinen Basissätzen exakt erhalten werden kann. Qualitativ wird die Korrelationsenergie häufig in Anteile zerlegt, z.B. statische und dynamische Korrelationsenergie, Rumpf- und Valenz-Korrelationsenergie, usw. Obwohl diese Aufteilung einer quantenmechanischen Basis entbehrt (wie übrigens auch die Definition der Korrelationsenergie), ist diese für die Einschätzung der Nützlichkeit einer quantenchemischen Methode und eines evtl. zu benutzenden Basissatzes nützlich. Denn für alle Moleküleigenschaften, die hauptsächlich von der Valenzelektronenverteilung betroffen sind, wie Molekülstruktur und Schwingungsspektren eines Großteils der chemischen Verbindungen, ist eine möglichst exakte Beschreibung der

Valenz-Korrelation nötig, während sich die Rumpf-Korrelation bezüglich dieser Eigenschaften meistens eher als additive Korrektur verhält. Die meisten quantenchemischen Methoden und Basissätze sind daher für die Beschreibung der Valenz-Korrelation entwickelt worden.

### 2.4.3. Die zeitunabhängige Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie

Die moderne zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt eine Reformulierung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung dar, bei der ein molekulares System nicht mehr durch die Angabe seiner elektronischen Zustandsfunktion charakterisiert wird, sondern durch Angabe seiner Elektronendichteverteilung [36–38]. Der Vorteil hiervon ist die enorme Reduktion an unabhängigen Variablen, denn während die Zustandsfunktion eines  $N$ -Elektronensystems von  $3N$  Ortskoordinaten (und  $N$  Spinkoordinaten) abhängt, ist die Elektronendichteverteilung als Skalarfeld nur von drei Koordinaten abhängig. Diese Vereinfachung wird allerdings durch das Auftreten eines sehr komplizierten Potentials erkauft. Die axiomatische Grundlage der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie bilden die beiden Hohenberg–Kohn-Theoreme [39], in denen gezeigt wurde, daß für den *elektronischen Grundzustand* ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Elektronendichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$ , dem externen Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  (dem Kern–Elektron-Potential  $V_{ne}$  und evtl. anderen statischen elektrischen und/oder magnetischen Feldern) und der elektronischen Zustandsfunktion  $|\Psi_0^e\rangle$  besteht:

$$\rho(\mathbf{r}) \Leftrightarrow v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Leftrightarrow |\Psi_0^e\rangle. \quad (2.46)$$

Hieraus folgt, daß bei Kenntnis der Elektronendichteverteilung alle anderen Grundzustandseigenschaften, wie z.B. die elektronische Energie  $E^e$ , aus der Elektronendichteverteilung berechnet werden können. Hierzu müssen allerdings für die entsprechenden Observablen von der Elektronendichteverteilung abhängige Funktionale bekannt sein. Hohenberg und Kohn konnten für das Funktional der elektronischen Energie  $E^e[\rho]$ ,

$$E^e[\rho] = T_e[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] \quad (2.47)$$

zeigen, daß dieses dem Variationsprinzip gehorcht. Unter der Nebenbedingung der Konstanz der Elektronenzahl  $N$

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.48)$$

muß das Energiefunktional Gleichung (2.47) bezüglich infinitesimaler Änderungen der *exakten* Elektronendichteverteilung stationär sein, d.h.

$$\delta E^e[\rho] - \lambda \delta \left[ \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] = 0. \quad (2.49)$$

Die Nebenbedingung Gleichung (2.48) wird durch den Lagrangeschen Multiplikator  $\lambda$  berücksichtigt wird. Für diesen ergibt sich

$$\lambda = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.50)$$

Bei Kenntnis der exakten Elektronendichteverteilung und der beiden Funktionale  $T[\rho]$  und  $V_{ee}[\rho]$  könnte somit die exakte elektronische Grundzustandsenergie aus (2.49) und (2.50)

## 2. Quantenchemische Methoden

direkt berechnet werden, oder wenn die beiden Funktionale bekannt wären, könnte man die exakte Elektronendichteverteilung dadurch bestimmen, daß Gleichung (2.49) zu erfüllen ist. Allerdings ist weder die exakte Elektronendichteverteilung eines molekularen Systems, noch sind für atomare oder molekulare Systeme die beiden Funktionale bekannt.

Zur Umgehung dieser beiden Schwierigkeiten haben Kohn und Sham [40] als Ausgangspunkt ein Referenzsystem gewählt, das aus nichtwechselwirkenden Elektronen besteht und dieselbe Elektronendichteverteilung wie das reale System hat. Für den Singulett-Zustand eines geschlossenschaligen Systems ist die Zustandsfunktion dieses Referenzsystems eine Slater-Determinante  $\Theta$  (Gleichung (2.33)), mit der die kinetische Energie und die Elektronendichteverteilung einfach zu berechnen sind:

$$T_{\Theta}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad , \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.51)$$

Hierdurch sind die Probleme der unbekanntenen Elektronendichteverteilung des realen Systems und des unbekanntenen Funktionals der kinetischen Energie umgegangen, jedoch wird nun zur Korrektur das sogenannte Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{\text{XC}}[\rho]$  benötigt. Denn der Unterschied zwischen der exakten elektronischen Energie und der elektronischen Energie des Referenzsystems ist gleich der Summe aus Austausch-Korrelations-Energie und der Differenz zwischen exakter kinetischer Energie und kinetischer Energie des Referenzsystems  $T_{\Theta}[\rho]$  (zusätzlich muß auch noch eine Korrektur der Selbstwechselwirkung berücksichtigt werden). Aus den Hohenberg–Kohn-Theoremen folgt, daß alle diese Korrekturen zum Referenzsystem Funktionale der Elektronendichteverteilung sind. Mithin gilt für  $E^e$ :

$$E^e[\rho] = T_{\Theta}[\rho] + \int \left( v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} v_C(\mathbf{r}) \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (2.52)$$

mit

$$\frac{1}{2} \int v_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.53)$$

als klassischer Coulomb-Energie zwischen zwei Elektronendichteverteilungen. Setzt man dies unter Berücksichtigung der Definition des Austausch-Korrelation-Potentials

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.54)$$

in Gleichung (2.50) ein, ergibt sich

$$\lambda = \frac{\delta T_{\Theta}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_C(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}). \quad (2.55)$$

Analog zur Herleitung der Hartree–Fock-Gleichungen ergibt die variationelle Energieminimierung durch Bestimmung optimaler Orbitale  $\{\psi_i\}$  unter der Nebenbedingung der Orthonormalität dieser Orbitale die Kohn–Sham-Gleichungen:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_C(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

Zur Unterscheidung von den Hartree–Fock-Orbitalen werden die resultierenden Orbitale Kohn–Sham-Orbitale (KS-MOs) und deren Eigenwerte,  $\epsilon_i$ , die Kohn–Sham-Orbitalenergien

genannt. Wäre das exakte Austausch-Korrelations-Funktional bekannt, wären die Kohn–Sham-Gleichungen exakt und die  $E^e$  wäre mit Gleichung (2.56) für jedes geschlossenschalige molekulare System im Singulett-Zustand exakt berechenbar.

Wie die HF-Theorie ist die Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie eine Einteilchentheorie, wäre also im Falle einer sehr guten Approximation für das Austausch-Korrelations-Potentials eine theoretische Untermauerung des dem Chemiker vertrauten Orbitalbilds, wie dies früher die Hartree–Fock-Theorie war. Eine weitere Verwandtschaft zwischen beiden Theorien besteht darin, daß auch das Kohn–Sham-Potential von den Kohn–Sham-Orbitalen abhängt und somit Gleichung (2.56) iterativ mittels des SCF-Verfahrens gelöst werden muß.

Werden die Kohn–Sham-Orbitale in einer Basis, Gleichung (2.35), entwickelt und wird für das externe Potential das Kern–Elektron-Potential eingesetzt, ergibt sich für die elektronische Energie Gleichung (2.44), wobei in  $E_{XC}$  der Wert der exakten oder approximativen Austausch-Korrelations-Energie in der jeweiligen Basis einzusetzen ist.

Ein Hauptziel der modernen Dichtefunktionaltheorie besteht in der Suche nach Approximationen des bisher unbekanntes Austausch-Korrelations-Funktional. Hierzu wird die Austausch-Korrelations-Energie in Austauschenergie  $E_X(\mathbf{r})$  und Korrelationsenergie  $E_C(\mathbf{r})$  zerlegt

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \rightarrow v_{XC}(\mathbf{r}) = v_X(\mathbf{r}) + v_C(\mathbf{r}), \quad (2.57)$$

so daß man unabhängig voneinander Approximationen für das Austausch- und Korrelationsfunktional suchen und verwenden kann. Die bisher vorgeschlagenen Austausch- und Korrelationsfunktionale lassen sich in sogenannte lokale und gradientenkorrigierte Funktionale einteilen. Während in den lokalen Dichtefunktionalen nur die Elektronendichteverteilung eines Raumpunkts eingeht, wird in den gradientenkorrigierten Funktionalen neben der lokalen Elektronendichteverteilung auch die örtliche Änderung der Elektronendichteverteilung in Form ihres Gradienten berücksichtigt. Hierdurch sollen Inhomogenitäten der Elektronendichteverteilung aufgrund der Anwesenheit der Atomkerne einbezogen werden. Das Hauptproblem (neben der Selbstwechselwirkung) dieser sogenannten reinen Dichtefunktionale stellt nach wie vor die Austauschenergie dar, da selbst gradientenkorrigierte Funktionale diese signifikant unterschätzen. Als Ausweg hieraus wurde von Becke [41] eine Linearkombination von Hartree–Fock-Austausch (im Sprachgebrauch der Dichtefunktionaltheorie: exakter Austausch) und gradientenkorrigierten Austauschfunktionale vorgeschlagen. Solche Mischungen werden Hybrid-Dichtefunktionale genannt. Da die Hartree–Fock-Austauschenergie Erwartungswert eines nichtlokalen Operators ist, ist somit auch das Kohn–Sham-Potential bei Verwendung von Hybrid-Dichtefunktionalen nicht mehr lokal, im Gegensatz zur Verwendung reiner Dichtefunktionale. Dies hat wichtige Auswirkungen auf das langreichweitige Verhalten der Elektronendichteverteilung. Das exakte Austausch-Korrelations-Potential hat folgendes langreichweitige Verhalten:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_{XC} = -\frac{1}{r} + \text{IE} + \epsilon_{max}, \quad (2.58)$$

mit IE als erster Ionisierungsenergie des Systems und  $\epsilon_{max}$  als Kohn–Sham-Orbitalenergie des höchsten besetzten Orbitals. Die meisten Funktionale zeigen jedoch ein anderes Verhalten, z.B. klingt das SVWN-Funktional asymptotisch mit  $-\frac{1}{r^2}$  ab. Methodische Weiterentwicklungen [42–44], die diesen Fehler beseitigen könnten, sind entweder nicht in Standardprogrammen implementiert oder können nicht mit effektiven Rumpfpotentialen oder

## 2. Quantenchemische Methoden

eingefrorenen Rumpfen zusammen verwendet werden. Hybrid-Dichtefunktionale, die einen Anteil  $a < 1$  an exaktem Austausch haben, klingen mit  $-\frac{a}{r}$  ab, sind also nur unvollständig bezüglich des langreichweitigen Verhaltens des Austausch-Korrelations-Potentials und der Elektronendichteverteilung korrigiert. Jedoch sind die Hybrid-Dichtefunktionale in allen Standardprogrammen enthalten und können mit effektiven Rumpfpotentialen zusammen verwendet werden.

Die in der Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie auftretenden Integrale sind im allgemeinen analytisch unlösbar, da in den meisten approximativen Austausch- und Korrelations-Funktionalen Potenzen von  $\rho(\mathbf{r})$  mit gebrochen-rationalem Exponenten auftauchen. Diese vereiteln bei der Volumenintegration die Separation der verschiedenen Raumrichtungen. Daher führt man entweder eine Hilfsbasis ein und stellt die Elektronendichteverteilung in dieser Basis dar („charge density fitting“ [45, 46]), wodurch analytisch lösbare Einzentrenintegrale auftreten, oder die entsprechenden Integrale werden mittels numerischer Quadratur bestimmt. Bei der Verwendung der charge-density-fitting-Approximation resultiert aus der endlichen Entwicklung ein Fehler (im Gegensatz bei Entwicklung mit einer unendlichen Basis). Diese Fehler sind bezüglich der Zentrenanzahl additiv, so daß bei der Bildung von Energiedifferenzen zwischen Systemen unterschiedlicher Zentrenanzahl nicht mit einer Fehlerkompensation zu rechnen ist, wie man dies sonst bei der Nutzung von Basissätzen feststellt. Desweiteren sind die Fehler in den elektronischen Energien bei Verwendung der charge-density-fitting-Näherung unsystematisch. Diese Nachteile werden jedoch durch die signifikante Verringerung des Rechenaufwandes gegenüber der numerischen Quadratur aufgewogen. Im allgemeinen wird das charge-density-fitting nur für das Korrelationsfunktional verwendet, da die Korrelationsenergie sehr viel kleiner als die Austauschenergie ist und sich somit die Verfahrensfehler nicht stark auswirken können. Trotzdem existieren auch für einige Hauptgruppenelemente Hilfsbasen, die das charge-density-fitting auch für Austauschfunktionale ermöglichen. Die numerische Quadratur hat als Vorteile einen systematischen Fehler, der durch Verfeinerung des Gitters immer verkleinert werden kann, und sie ist nicht auf die Existenz von Hilfsbasissätzen angewiesen. Allerdings ist die numerische Quadratur rechenintensiver und führt darüber hinaus aufgrund von anisotropen Gitterpunkteverteilungen zu nichtrotationsinvarianten Erwartungswerten. Dies bedeutet praktisch, daß z.B. in einer Normalschwingungsanalyse die Frequenzen entarteter Schwingungen verschieden sein können. Desweiteren bereitet die Abhängigkeit der Kohn–Sham-Orbitale von der Lage und Anzahl der Gitterpunkte Schwierigkeiten bei der Herleitung von Beziehungen zur Berechnung von molekularen Eigenschaften als Ableitungen der elektronischen Energie nach den jeweiligen Systemparametern (z.B. müssen bei der Herleitung der coupled-perturbed-Kohn–Sham-Gleichungen die Beiträge der Gitterpunkte zu den zweiten Ableitungen der elektronischen Energie berücksichtigt werden). Teilweise kann das Problem der Rotationsinvarianz durch eine hohe Gittergenauigkeit und Einführung einer Standardorientierung des Kerngerüsts kompensiert werden.

### 2.4.4. Verwendete Dichtefunktionale

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Resultate aus Kohn–Sham DFT-Rechnungen (Kapitel 4 und 6) wurden mit dem Programm GAUSSIAN03 [47] gewonnen. Es wurden drei verschiedene Mischungen von Austausch- und Korrelations-Funktionalen verwendet:

- das lokale SVWN-Funktional, eine 1:1 Mischung aus Slater-Austausch [48] und VWN-III-Korrelation [49] (nicht VWN-V wie in anderen Programmen); das SVWN-Funktional wird auch als „local density approximation“ (LDA) bezeichnet,
- das gradientenkorierte BP86-Funktional, eine 1:1:1:1-Mischung aus Slater-Austausch, Becke88-Austausch-Gradientenkorrektur [50], VWN-III-Korrelation und P86-Korrelation-Gradientenkorrektur [51] und
- das B3LYP-Hybrid-Dichtefunktional, eine gewichtete Mischung aus Dichtefunktionalen für Austauschenergie (Slater, Hartree–Fock und B88) und Korrelationsenergie (VWN-III und LYP [52]):

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_{\text{x}}^{\text{Slater}} + aE_{\text{x}}^{\text{HF}} + bE_{\text{x}}^{\text{B88}} + cE_{\text{c}}^{\text{VWN-III}} + (1 - c)E_{\text{c}}^{\text{LYP}},$$

mit den drei Parametern  $a = 0.2$ ,  $b = 0.72$  und  $c = 0.19$ .

Das SVWN- und BP86-Austausch-Korrelationsfunktional wurden (neben dem B3LYP-Dichtefunktional) ausschließlich in einer Vergleichsstudie mit verschiedenen Dichtefunktional-/ECP/Basissatz-Kombinationen am Hexamolybdat (in  $O_h$ -symmetrischer Konformation) und  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat (in  $T_d$ -symmetrischer Konformation) verwendet. Ansonsten wurde für Strukturoptimierungen, Berechnung von Anregungsenergien und für harmonische Normalschwingungsanalysen das B3LYP-Hybrid-Dichtefunktional verwendet. Die hauptsächliche Verwendung des B3LYP-Dichtefunktionalen liegt in dem gegenüber reinen Dichtefunktionalen besseren asymptotischen Verhalten der Elektronendichteverteilung und des Austausch-Korrelation-Potentials begründet. Dies ist besonders wichtig für die vorgenommene Kraftfeldparametrisierung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit Hilfe von Partiaalladungen, welche an das molekulare elektrostatische Potential angepaßt werden. Desweiteren resultieren bei Verwendung von Hybrid-Dichtefunktionalen in TDDFT-Rechnungen mit dem Experiment in besserer Übereinstimmung stehende Anregungsenergien als bei Verwendung von reinen Dichtefunktionalen [53].

### 2.4.5. Die zeitabhängige Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie

Mit der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie [54–56] können ausschließlich Grundzustandseigenschaften, wie z.B. die elektronische Grundzustandsenergie, berechnet werden. Treten im Hamilton-Operator eines Systems explizite Zeitabhängigkeiten auf, kann die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*engl.* time-dependent density functional theory, TDDFT) verwendet werden, um die Erwartungswerte des Systems zu bestimmen. Die zentrale Größe der TDDFT ist die zeitabhängige Elektronendichteverteilung  $\rho(\mathbf{r}, t)$ . Die axiomatische Grundlage der Verwendung der zeitabhängigen Elektronendichteverteilung anstelle einer zeitabhängigen elektronischen Zustandsfunktion (im Schrödinger-Bild) liefert das Runge–Gross-Theorem [57]. Dieses soll zeigen, daß zwei zeitabhängige externe Potentiale,  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  und  $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ , die sich um mehr als nur eine additive zeitabhängige Funktion  $c(t)$  unterscheiden<sup>6</sup>, nicht dieselbe Elektronendichteverteilung erzeugen können:

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \neq v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + c(t) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t). \quad (2.59)$$

<sup>6</sup>Wenn zwei externe Potentiale sich ausschließlich um eine zeitabhängige Funktion unterscheiden, werden sie zwei bis auf einen zeitabhängigen Phasenfaktor identische Zustandsfunktionen erzeugen. Die Erwartungswerte von Observablen dieser beiden Zustandsfunktionen sind jedoch identisch.

## 2. Quantenchemische Methoden

Somit soll auch für zeitabhängige Hamilton-Operatoren ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Elektronendichteverteilung, externem Potential und elektronischer Zustandsfunktion bestehen:

$$\rho(\mathbf{r}, t) \Leftrightarrow v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \Leftrightarrow |\Psi_i^e(t)\rangle, \quad (2.60)$$

wenn die Anfangsbedingungen jeweils identisch sind (die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist ein Anfangswertproblem, im Gegensatz zur zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung, die ein Randwertproblem darstellt). Aus denselben Gründen wie in der zeitunabhängigen DFT wird in der TDDFT das Kohn–Sham-Referenzsystem nichtwechselwirkender Elektronen eingeführt, das zu jedem Zeitpunkt dieselbe Elektronendichteverteilung wie das reale System haben soll:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2.61)$$

wobei die zeitabhängigen Kohn–Sham-Orbitale  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  die zeitabhängige Kohn–Sham-Gleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_C(\mathbf{r}, t) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (2.62)$$

erfüllen, mit  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  als dem externen Potential,  $v_C(\mathbf{r}, t)$  als dem klassischen Potential zwischen zwei Ladungsverteilungen (analog zu Gleichung 2.51) und  $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$  als dem generell zeitabhängigen Austausch-Korrelations-Potential. Wie im Falle der zeitunabhängigen Kohn–Sham-DFT enthält das unbekannte zeitabhängige Austausch-Korrelations-Potential alle notwendigen Korrekturen zum Referenzsystem. Anders als in der zeitunabhängigen Kohn–Sham-DFT läßt sich dieses Potential jedoch nicht als eine Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie definieren.<sup>7</sup>

Für die hier interessierende Untersuchung von elektronisch niedrig angeregten Zuständen, wie sie in optischen Anregungsspektren auftreten, hat sich die sogenannte adiabatische Approximation als brauchbare Näherung für  $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$  bewährt. Unter der Annahme, daß das sich zeitlich verändernde System in der Ortsdomäne nahe dem Gleichgewichtszustand verbleibt, kann die Zeitabhängigkeit von  $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$  vernachlässigt werden und es können die für den Grundzustand vorhandenen approximativen Austausch-Korrelations-Funktionale zu jedem Zeitpunkt als gute Näherung betrachtet werden:

$$v_{\text{XC}}^{\text{adiabatisch}}[\rho](\mathbf{r}, t) = v_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r}) \Big|_{\rho=\rho(t)} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \Big|_{\rho=\rho(t)}. \quad (2.63)$$

Wenn das externe Potential schwach ist, wie im Falle von optischen Anregungsspektren, kann auf die volle Lösung der zeitabhängigen Kohn–Sham-Gleichungen verzichtet werden. Stattdessen kann die zeitabhängige Störungstheorie verwendet werden, um Änderungen der Elektronendichteverteilung in erster Ordnung zu berechnen. Hierzu wird in diesem Fall die linear-response-Theorie verwendet, in der interessierende Größen als Pole der störungstheoretischen Energiekorrekturen berechnet werden. Die vertikalen Anregungsenergien  $\omega$  werden als die Pole der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit bestimmt. Hierzu sind die Eigenwerte des folgenden nicht-hermiteschen Eigenwertproblems zu bestimmen:

$$\mathbf{\Omega} \mathbf{Z} = \omega^2 \mathbf{Z}, \quad (2.64)$$

<sup>7</sup>Bezüglich der formal exakten Definition von  $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$  und der damit verbundenen Schwierigkeiten siehe [55] und darin zitierte Referenzen.

mit

$$\mathbf{\Omega} = (\mathbf{L} - \mathbf{M})^{\frac{1}{2}}(\mathbf{L} + \mathbf{M})(\mathbf{L} - \mathbf{M})^{\frac{1}{2}}, \quad (2.65)$$

und

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{L} - \mathbf{M})^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{X} - \mathbf{Y}). \quad (2.66)$$

Hierbei treten folgende Matrixelemente auf, wobei die Subskripte  $l$  für Löcher (unbesetzte KS-MOs) und  $p$  für Partikel (besetzte KS-MOs) stehen und die Doppelindizes (z.B.  $lp$ ) angeben, welches KS-MO gerade besetzt bzw. leer ist:

$$\mathbf{L}_{lp,l'p'} = \delta_{pp'}\delta_{ll'}(\epsilon_p - \epsilon_l) + \mathbf{K}_{lp,l'p'}, \quad (2.67)$$

mit den Elementen der Kopplungsmatrix  $\mathbf{K}$

$$\mathbf{K}_{lp,l'p'} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_l^*(\mathbf{r})\psi_p(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right) \psi_{l'}^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}), \quad (2.68)$$

$$\mathbf{M}_{lp,l'p'} = \mathbf{K}_{lp,p'l'}, \quad (2.69)$$

und den Vektorkomponenten

$$\mathbf{X}_{lp} = \mathbf{P}_{lp}(\omega) \quad (2.70)$$

und

$$\mathbf{Y}_{lp} = \mathbf{P}_{pl}(\omega). \quad (2.71)$$

Die unbestimmten Entwicklungskoeffizienten  $\mathbf{P}_{lp}(\omega)$  beschreiben die lineare Antwort der reduzierten Dichtematrix erster Ordnung auf die Störung durch die optische Anregung. Zur Lösung von Gleichung (2.64), also zur Bestimmung der vertikalen Anregungsenergien  $\omega$ , wird mit modifizierten Davidson-Algorithmen [58] eine vorzugebende Anzahl an Eigenwerten berechnet.

Ein wichtiger und kritischer Punkt im hier skizzierten Verfahren ist die Zuweisung der berechneten Anregungsenergien zu den sie in einem Orbitalbild begleitenden Besetzungsänderungen, also den auftretenden Anregungen [54]. Wenn die Grundzustandsfunktion eine einzelne Slater-Determinante ist und die lineare Unabhängigkeit der KS-MO-Produkte  $\psi_s(\mathbf{r})\psi_t(\mathbf{r})$  angenommen wird, kann man die zur vertikalen Anregungsenergie  $\omega_i$  korrespondierende Zustandsfunktion  $|\Psi_i^e\rangle$  *näherungsweise* schreiben als

$$|\Psi_i^e\rangle = \sum_{s,t}^{f_s - f_t > 0} \sqrt{\frac{\epsilon_s - \epsilon_t}{\omega_i}} \mathbf{Z}_{st} (a_s^+ a_t \Phi), \quad (2.72)$$

wobei  $f_s$  und  $f_t$  die Besetzungszahlen der Grundzustands-KS-MOs  $\psi_s(\mathbf{r})$  und  $\psi_t(\mathbf{r})$  mit den Orbitalenergien  $\epsilon_s$  bzw.  $\epsilon_t$  und  $a_s^+$  und  $a_t$  zu den KS-MOs korrespondierende Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind. Die Klammern umschließen mithin einzelne Determinanten, während der Vorfaktor die (energetische) Gewichtung dieser Determinanten darstellt. Die Unterschiede zwischen der Referenzdeterminante  $\Theta$  und  $|\Psi_i^e\rangle$  stellen die gesuchten Anregungen dar. Eine Folge dieses qualitativen Ansatzes zur Beschreibung von Anregungen ist, daß bei Systemen mit hoher Raumsymmetrie, wie den hier untersuchten Polyoxometallaten, Zustände mit unbestimmter Raumsymmetrie erhalten werden. (Die Spinsymmetrie ist durch die vorzugebende Multiplizität der gesuchten, angeregten Zustände bestimmt.)

### 2.4.6. SCRF-Verfahren

Es können erhebliche Unterschiede zwischen der Elektronendichteverteilung einer Substanz im Vakuum und in Lösung bestehen. Diese Unterschiede folgen aus nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösemittel, die in elektrostatische, attraktive van-der-Waals und repulsive Wechselwirkungen aufgrund der Pauli-Abstoßung bei Durchdringung von geschlossenschaligen Elektronendichteverteilungen zerlegbar sind (siehe auch Abschnitt 3.3 über die Zerlegung zwischenmolekularer Wechselwirkungen). In der Berücksichtigung von Lösemittelleffekten auf die Elektronendichteverteilung eines molekularen Systems werden jedoch in den sogenannten self-consistent-reaction-field-Methoden (SCRF-Methoden) ausschließlich elektrostatische Beiträge durch Korrekturterme zum elektronischen Hamilton-Operator  $\hat{H}^e$  berücksichtigt. Die Wirkung dieser Korrekturterme wird gleichzeitig mit der Lösung der SCF-Gleichungen selbstkonsistent iterativ bestimmt. Von den verschiedenen SCRF-Methoden haben sich vor allem die polarizable-continuum-model-Verfahren (PCM-Verfahren) etabliert, in denen die Solvensmoleküle durch ein polarisierbares Kontinuum der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  modelliert werden. In dieser Arbeit wurde das integral-equation-formalism-PCM (IEF-PCM) [59] verwendet.

Im PCM-Verfahren wird das solvatisierte Molekül in eine Lösemittelkavität eingebettet, deren Gestalt durch eine polyedrische Approximation der solvens-zugänglichen Oberfläche (*engl.*: solvent-accessible-surface, SAS) gegeben ist. Die Kavität hat dieselbe Symmetrie wie das eingebettete Molekül. Das Kavitätsvolumen und damit die elektronische Gesamtenergie hängt von den verwendeten van-der-Waals-Radien für die Konstruktion der Kavität ab. Bei der Einbettung des gelösten Stoffes in das Lösemittel wird dessen Struktur gestört, die Kavitätsoberfläche weist deshalb eine Polarisationsladung auf. Diese Polarisationsladung führt zu einer Veränderung der Elektronendichteverteilung des gelösten Stoffes, woran die Polarisationsladungsdichte der Kavitätsoberfläche angepaßt werden muß. Diese miteinander gekoppelten Relaxationsprozesse unterliegen dem Variationsprinzip und können im Sinne einer Energieminimierung bis zur Selbstkonsistenz in einer SCF-Rechnung gemeinsam beschrieben werden. Da die Elektronendichteverteilung auch außerhalb der Kavität nichtverschwindende Anteile aufweist, müssen diese bei der Berechnung der Polarisationsladungsdichte auf der Oberfläche der Lösemittelkavität implizit berücksichtigt werden. Weitere technische Details sind in [59] dargelegt.

In der Anwendung des IEF-PCM sind also nur zwei Kenngrößen von der Implementation unabhängig, diese sind die Dielektrizitätszahl des Lösemittels und die zur Konstruktion der Lösemittelkavität benutzten van-der-Waals-Radien.

Als Lösemittel wurde in dieser Arbeit Chloroform,  $\epsilon = 4.9$ , verwendet. Für die Konstruktion der Lösemittelkavität wurden die Lenard-Jones-Radien des UFF-Kraftfelds [60] benutzt.

## 2.5. Basissätze und effektive Rumpfpotentiale

### 2.5.1. Basissätze

#### Generelles

Statt Atomorbitalen werden in den verbreiteteren Quantenchemieprogrammen heutzutage als Basisfunktionen entweder Slater- oder Gauß-Funktionen im MO-LCAO-Ansatz verwen-

det [23]. Eine Basisfunktion vom Slater-Typ (STO, *engl.* Slater type orbital) ist folgendermaßen definiert:

$$\chi_{n,l,m}^{\text{STO}} = N^{\text{STO}} Y_{lm}(\Theta, \Phi) r^{n-1} \exp(-\zeta r). \quad (2.73)$$

Die Definition einer Basisfunktion vom Gauß-Typ (GTO, *engl.* Gaussian typ orbital) hängt davon ob, ob sphärische (sGTO) oder kartesische (cGTO) Gauß-Funktionen gemeint sind:

$$\chi_{\alpha_l,n,l,m}^{\text{sGTO}} = N^{\text{sGTO}} Y_{lm}(\Theta, \Phi) r^{2n-2-l} \exp(-\alpha_l r^2), \quad (2.74)$$

$$\chi_{\alpha_l,l_x,l_y,l_z}^{\text{cGTO}} = N^{\text{cGTO}} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\alpha_l r^2). \quad (2.75)$$

Hierbei sind  $N^{\text{STO}}$ ,  $N^{\text{sGTO}}$ ,  $N^{\text{cGTO}}$  Normierungskonstanten,  $Y_{lm}$  Kugelflächenfunktionen,  $n$  die Orbitalhauptquantenzahl,  $r$  und  $x, y, z$  radiale Abstände in Polar- bzw. kartesischen Koordinaten,  $\zeta$  und  $\alpha_l$  die Basisexponenten,  $l$  die Orbitalbahndrehimpulsquantenzahl und  $l_x, l_y, l_z$  Monompotenzen, deren Summe die  $l$ -Quantenzahl kartesischer GTOs ergibt. Der Unterschied zwischen cGTOs und sGTOs liegt in der Anzahl von Basisfunktionen, wenn  $l \geq 2$  wird. Während es 6 bzw. 10 cGTOs für  $d$ - bzw.  $f$ -Orbitale gibt, treten bei sGTOs nur die erlaubten 5 bzw. 7 Basisfunktionen auf. Die bei cGTOs für  $l \geq 2$  auftretenden linearen Abhängigkeiten innerhalb einer  $l$ -Schale führen zu einer  $s$ -Funktion für  $l = 2$ , drei  $p$ -Funktionen für  $l = 3$ , usw.<sup>8</sup>

Im Vergleich mit den STOs weisen (beide Arten von) GTOs zwei signifikante Unterschiede auf:

- Im Ursprung haben GTOs eine Steigung von Null, während bei STOs die Steigung unstetig ist (im Engl. „cusp“ genannt). Der „cusp“ ist eine Eigenschaft der exakten Zustandsfunktion für ein System aus punktförmig angenommenen Atomkernen, daher ist das Ursprungsverhalten von STOs vorteilhafter als das der GTOs. Dies ist wesentlich für die Genauigkeit, mit der eine Rumpfelektronendichteverteilung und ihre Reaktion auf Störungen, z.B. in einem Kernresonanzexperiment, beschrieben werden kann. Praktisch bedeutet dieser Unterschied, daß mehrere GTOs mit großem Exponenten superpositioniert werden müssen, um das richtige Ursprungsverhalten von  $s$ -Rumpforbitalen approximieren zu können.
- GTOs klingen radial quadratisch ab, im Gegensatz zu STOs, deren Abklingverhalten dem exponentiellen Abfall der echten Zustandsfunktion ähnelt (aber nicht damit identisch ist, da die Exponenten der langreichweitigen Entwicklung der echten Zustandsfunktion und evtl. verwendeter STOs generell unterschiedlich sein dürften). Praktisch bedeutet dies, daß für die Beschreibung einer Valenzelektronenverteilung mehrere GTOs mit kleinem Exponenten superpositioniert werden müssen.

Obwohl also GTOs signifikante Nachteile gegenüber STOs haben, haben GTOs eine sehr viel größere Popularität als Basisfunktionen erreicht. Ein Grund hierfür ist die Existenz effizienter Algorithmen zur Berechnung der enormen Menge der in SCF-Rechnungen auftretenden Vierzentrenintegrale. Deren Berechnung ist mit Gauß-Funktionen einfach, da analytische Lösungen verwendet werden können, während für Vierzentrenintegrale mit STOs bisher keine geschlossenen Lösungen gefunden wurden und numerische Integrationsverfahren verwendet werden müssen.<sup>9</sup>

<sup>8</sup>Die so erzeugten Basisfunktionen mit kleinerem  $l$ -Wert haben denselben Basisexponenten, sind im Falle von  $s$ - und  $p$ -Funktionen also relativ diffus.

<sup>9</sup>Wie z.B. im ADF-Programm.

## 2. Quantenchemische Methoden

Die für eine hinreichend genaue Beschreibung der Rumpf- und Valenzelektronendichte benötigte Superposition mehrerer GTOs kann entweder mit variablen oder konstanten Linearkombinationskoeffizienten erfolgen. Während bei variabler Linearkombination diese in den Elektronenstrukturrechnungen Variationsparameter darstellen, müssen konstante Linearkombinationskoeffizienten in der Basissatzoptimierung bestimmt werden. Werden mehrere einzelne („primitive“) GTOs mit konstanten Koeffizienten zu einem neuen GTO linear kombiniert, spricht man von Kontraktion. Hierdurch geht Flexibilität des Basissatzes verloren (variationelle Energien werden positiver), jedoch wird die Anzahl der variationellen zu bestimmenden Parameter (und damit der Rechenaufwand) signifikant verringert. Das verwendete Kontraktionsschema, also die Art wie primitive GTOs zu kontrahierten GTOs zusammengefaßt wurden, ist neben der Anzahl an verwendeten primitiven GTOs entscheidend für die Qualität eines Basissatzes. Empirisch hat sich herausgestellt, daß in Strukturoptimierungen Basissätze von mindestens double-zeta-Qualität verwendet werden müssen, d.h. daß für jedes im elektronischen Grundzustand besetzte Orbital der das Molekül konstituierenden Atome mindestens zwei kontrahierte oder primitive GTOs benötigt werden. In der Berechnung von Eigenschaften wie Vibrationsspektren oder Elektronenanregungsspektren wird eine Basis mit mindestens triple-zeta-Qualität benötigt.

STOs und GTOs ist gemeinsam, daß ihre Erstellung durch Exponentenvariation mit dem Ziel einer möglichst niedrigen elektronischen Energie mit möglichst wenigen Basisfunktionen in (meistens unkorrelierten) Atomrechnungen erfolgt. Eine solche Basis kann deshalb nicht alle Observablen gleich gut beschreiben, da die Rumpf- gegenüber der Valenzelektronendichteverteilung energetisch mehr Gewicht hat. Ein Ausweg hieraus bietet die Verwendung von Basissätzen die zur Reproduktion von bestimmten Eigenschaften optimiert wurden.

Eine weitere beiden Basisfunktionstypen gemeinsame Eigenschaft ist, daß in SCF-Rechnungen (HF- oder DFT-Rechnungen) optimierte Basissätze in Molekülrechnungen mit sogenannten Polarisationsfunktionen und evtl. zusätzlich mit diffusen Funktionen erweitert werden müssen. Denn für aussagefähige Molekülrechnungen muß die (Valenz)Elektronenkorrelation einbezogen werden. Hierzu sind diese Basissätze aber ungeeignet, da die notwendigen Basisfunktionen eine im Vergleich zum Valenzzustand höhere maximale  $l$ -Quantenzahl haben müssen als in der Basissatzoptimierung berücksichtigt wurde. Polarisationsfunktionen haben deshalb immer eine um mindestens eins höhere Valenzorbital-Bahndrehimpulsquantenzahl als die Ursprungsbasis. Durch Verwendung von Polarisationsfunktionen wird der Basissatz flexibler und bewirkt damit eine im Vergleich zur ursprünglichen Basis polarisiertere Elektronendichteverteilung. Desweiteren ähnelt die Elektronendichteverteilung um einen Atomkern innerhalb eines Moleküls z.T. eher angeregten Atomzuständen als dem meistens ausschließlich berücksichtigten Grundzustand des freien Atoms. Zur Beschreibung dieses Aspekts ist nicht nur eine winkelflexible Basis (mit Polarisationsfunktionen) wichtig, sondern es müssen auch Basisfunktionen vorhanden sein, die höhere als im Valenzzustand gebrauchte  $n$ -Quantenzahlen beschreiben können. Da in den im allgemeinen verwendeten kartesischen GTOs die Hauptquantenzahl nicht explizit eingeht, werden statt dessen sehr kleine Exponenten verwendet. Solche Basisfunktionen werden als diffuse Basisfunktionen bezeichnet.

## 2.5.2. Effektive Rumpfpotentiale

### Generelles

Die quantenchemische Beschreibung von Elementen, deren nichtrelativistische Behandlung zu intolerablen Fehlern führt, leidet bei der Verwendung von GTOs an dem weiter oben beschriebenen Cusp-Problem und dem großen numerische Aufwand „relativistischer“ Elektronenstrukturrechnungen. Dies macht eine approximative Behandlung der bedeutenderen relativistischen Energiebeiträge und eine approximative Beschreibung der Rumpfelektronendichtevertelung in Molekülrechnungen sinnvoll. Beide Approximationen können durch die Verwendung von atomaren effektiven Rumpfpotentialen realisiert werden [61]. Obwohl es keine quantenmechanische Grundlage zur Trennung von Valenz- und Rumpfelektronen eines Atoms oder Moleküls gibt, können in einem Orbitalbild jedoch Energie und/oder räumliche Form (Gestalt, radiale Maxima,  $\langle r^k \rangle$ -Erwartungswerte) von Orbitalen als Unterscheidungskriterium verwendet werden. Da aufgrund des großen Energieunterschieds die Wechselwirkung in einem Molekül zwischen Rumpforbitalen eines Zentrums mit den Valenzorbitalen eines anderen Zentrums sehr gering ist, ist die Vernachlässigung dieser Wechselwirkungsenergien im allgemeinen eine gute Näherung. Hieraus resultiert eine Quasitransferierbarkeit atomarer Rumpfelektronendichtevertelungen vom isolierten Atom in ein Molekül. Die in der deskriptiven Chemie verwendete Trennung in Rumpf- und Valenzbereich ist jedoch völlig unzulänglich, besonders im Falle von *d*- und *f*-Block-Elementen. Stattdessen werden in effektiven Rumpfpotentialen die bis zu einer maximalen Hauptquantenzahl geschlossenen Schalen als Rumpf definiert.

In der Theorie der effektiven Rumpfpotentiale wird zwischen Modell-<sup>10</sup> und Pseudopotentialen<sup>11</sup> unterschieden, wobei letztere gestalt-<sup>12</sup> oder energiekonsistent<sup>13</sup> sein können. Da in dieser Arbeit nur Pseudopotentiale verwendet wurden, wird hier ausschließlich deren Idee skizziert. Weitere Details der Pseudopotentialkonstruktion finden sich in den weiter unten angegebenen Originalarbeiten.

### Gestaltkonsistente Pseudopotentiale

Soll die für die Darstellung der Valenzorbitale benötigte Anzahl an Basisfunktionen verringert werden, müssen durch Beimischung von Rumpforbitalen die Radialknoten der Valenzorbitale beseitigt werden, und es muß die kernnahe Gestalt der resultierenden Pseudovalenzorbitale so glatt wie möglich werden [61]. Allerdings muß hierbei die räumliche Form des Valenzbereichs der Pseudoorbitale identisch zu der des ursprünglichen Valenzorbitals bleiben. Diese Transformation von kanonischen Atomorbitalen auf Pseudoorbitale heißt Pseudoorbital-Transformation.

Zur Generierung der Pseudoorbitale wird ein Radius  $r_c$  um den Atomkern festgelegt. Außerhalb von  $r_c$  werden die originalen Valenzorbitale unverändert gelassen, hingegen innerhalb von  $r_c$  wird deren Knotenstruktur verworfen und durch eine glatte, im Intervall  $[0, r_c]$  knotenfreie Polynomentwicklung beschrieben. Die Parameter der Polynomentwicklung sind durch Normierung und die Forderung nach Stetigkeit der Ableitungen am Radius

---

<sup>10</sup> *Engl.*: model potential

<sup>11</sup> *Engl.*: pseudopotential

<sup>12</sup> *Engl.*: shape consistent

<sup>13</sup> *Engl.*: energy consistent

## 2. Quantenchemische Methoden

$r_c$  festgelegt. Mit Kenntnis der knotenlosen Pseudovalenzorbitale  $\psi_{p,lj}$  und korrespondierender (unveränderter) Orbitalenergien  $\epsilon_{v,lj}$  können die radialen Fock-Gleichungen eines Atoms

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{lj}^{PP} + W_{p,lj}[\{\psi_{p,lj}\}] \right) \psi_{p,lj} = \epsilon_{v,lj} \psi_{p,lj} \quad (2.76)$$

zur Bestimmung des unbekanntes Pseudopotentials  $V_{lj}^{PP}$  punktweise gelöst werden.  $W_{p,lj}$  steht für ein effektives Coulomb- und Austauschpotential des Pseudoorbitals  $\psi_{p,lj}$ . Relativistische Effekte gehen hierbei implizit durch die Gestalt der Pseudoorbitale außerhalb des Radius  $r_c$  und der Orbitalenergien  $\epsilon_{v,lj}$  ein. Das auf einem Gitter vorliegende Pseudopotential  $V_{lj}^{PP}$  wird durch eine Linearkombination von Gauß-Funktionen

$$V_{lj}^{PP} = -\frac{Z}{r} + \sum_{lj} \left( \sum_k A_{lj,k} r^{n_{lj,k}-2} \exp(-\alpha_{lj,k} r^2) \right) |lj\rangle\langle lj|. \quad (2.77)$$

für Molekülrechnungen mit GTOs approximiert. Hierbei sind  $A_{lj,k}$  bzw.  $\alpha_{lj,k}$  die von den Drehimpulsquantenzahlen  $l$  und  $j$  abhängigen Linearkombinationskoeffizienten bzw. Basisexponenten und  $|lj\rangle\langle lj|$  Projektoren auf die entsprechenden Atomorbitale.

### Energiekonsistente Pseudopotentiale

In energiekonsistenten Pseudopotentialen [61] werden die Abweichungen der elektronischen Energie  $\Delta E$  einer Reihe von Zuständen  $i$  des neutralen Atoms und niedrig geladener Ionen des jeweiligen Elements bei Verwendung eines Hamilton-Operators mit und ohne Pseudopotential (der in Gleichung (2.77) angegebenen Form) minimiert, indem nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimale Pseudopotentialparameter  $A_{lj,k}$  und  $\alpha_{lj,k}$  bestimmt werden

$$\Delta E = \min_{A_{lj,k}, \alpha_{lj,k}} \sum_i w_i (E_i^{PP} - E_i^{AE})^2, \quad (2.78)$$

mit  $E_i^{PP}$  bzw.  $E_i^{AE}$  als elektronischer Energie des  $i$ -ten elektronischen Zustands aus einer Pseudopotential-Rechnung bzw. aus einer Allelektronen-Rechnung und  $w_i$  als Wichtungsfaktor. Dieses Vorgehen hat gegenüber den gestaltkonsistenten Pseudopotentialen mehrere Vorteile:

1. Es geht mit der elektronischen Energie eine Observable ein, während Orbitalenergien nur Modellgrößen sind.
2. Da das Orbitalbild verlassen wurde, können alle Elektronenstruktur-Methoden zur Bestimmung der elektronischen Energie, verwendet werden, auch Korrelationsmethoden, während man bei gestaltkonsistenten Pseudopotentialen auf SCF-Rechnungen angewiesen ist.
3. Auf die Einführung eines willkürlichen Radius zur Trennung von Valenz- und Rumpfbereich kann verzichtet werden.

Der verwendete Hamilton-Operator hängt hierbei natürlich von der verwendeten Elektronenstruktur-Methode ab. Im Gegensatz zu den gestaltkonsistenten Pseudopotentialen gehen relativistische Effekte in energiekonsistenten Pseudopotentialen durch die Observable „elektronische Gesamtenergie“ und nicht durch Modellgrößen wie Radialfunktionen oder Orbitalenergien in die Pseudopotential-Parameter ein.

### 2.5.3. Verwendete Pseudopotentiale und Basissätze

#### Verwendete Pseudopotentiale

Es wurden drei verschiedene Pseudopotentialtypen in dieser Arbeit verwendet:

- gestalkonsistente Pseudopotentiale nach Hay und Wadt [62] (LANL2DZ),
- gestalkonsistente Pseudopotentiale nach Stevens *et al.* [63, 64] (SBKJC) und
- energiekonsistente Pseudopotentiale nach Preuss *et al.* [65, 66] (SDD).

Während auch SBKJC- und SDD-Pseudopotentiale für Elemente der zweiten Periode existieren, ist dies bei den Hay–Wadt-Pseudopotentialen nicht der Fall. In allen drei Pseudopotentialen werden Molybdän und Wolfram als 14 Elektronensysteme behandelt. Dies entspricht beim Molybdän der Herausnahme des  $[\text{Ar}]3d^{10}$ -Rumpfsystems (28 Elektronen) und beim Wolfram der Herausnahme des  $[\text{Kr}]4f^{14}$ -Rumpfsystems (60 Elektronen). Die LANL2DZ- und SDD-Pseudopotentiale und korrespondierende Basissätze wurden nur in einer ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Vergleichsstudie am Hexamolybdat und  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat verwendet. In allen anderen Rechnungen (Kapitel 4 und 6) wurden SBKJC-Pseudopotentiale verwendet.

#### Verwendete Basissätze

Als Basissätze wurden die zum jeweiligen Pseudopotential korrespondierenden Basissätze (vom Gauss-Funktionstyp) verwendet:

- In den LANL2DZ-Rechnungen wurden alle Elektronen von Sauerstoff-Zentren berücksichtigt, indem ein Allelektronen-double-zeta-Basissatz von Dunning und Hay [67] für diese Zentren benutzt wurde. In den ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Vergleichen am Hexamolybdat und  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat wurde auch der Einfluß von Polarisationsfunktionen untersucht. Es wurden in diesem Fall für alle Zentren (O, P, Mo) Polarisationsfunktionen verwendet. Dieser Basissatz mit Polarisationsfunktionen wird im folgenden als LANL2DZ( $d, f$ ) bezeichnet. Tabelle 2.1 zeigt die Basisexponenten der Polarisationsfunktionen. Diese wurden für Sauerstoff aus der Basissatz-Datenbank von GAUSSIAN03 übernommen, für Phosphor durch Maximierung der atomaren MRMP2-Korrelationsenergie [68–70] der Dublett- und Quartett-Zustände und für Molybdän durch Maximierung der atomaren ROMP2-Korrelationsenergie des energetisch niedrigsten High-Spin-Zustandes der Konfiguration  $4d^55s^1$  gewonnen.

Tabelle 2.1.: Polarisationsfunktions-Exponenten des LANL2DZ( $d, f$ )- und SDD( $d, f$ )-Basissatzes.

Zentrum	LANL2DZ( $d, f$ )	SDD( $d, f$ )
O	0.800	1.308
P	0.392	0.388
Mo	0.960	0.589

## 2. Quantenchemische Methoden

- Die zu den SDD-Pseudopotentialen korrespondierenden Basissätze wurden in den ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Vergleichen ebenfalls an allen Zentren mit Polarisationsfunktionen erweitert. Dieser Basissatz wird im folgenden mit  $SDD(d, f)$  bezeichnet. Der Basisexponent der Polarisationsfunktion für Sauerstoff wurde durch Maximierung der atomaren MRMP2-Korrelationsenergie der energetisch niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände gewonnen, der für Phosphor durch Maximierung der atomaren MRMP2-Korrelationsenergie der energetisch niedrigsten Dublett- und Quartett-Zustände und derjenige für Molybdän durch Maximierung der atomaren MRMP2-Korrelationsenergie der energetisch niedrigsten High-Spin-Zustände der Konfigurationen  $4d^4 5s^2$ ,  $4d^5 5s^1$  und  $4d^6$ . (Die beim Hexamolybdat verwendete Polarisationsfunktion des SDD-Basissatzes für Mo mit  $\alpha_f = 0.99$  ist nur ein lokales Minimum bezüglich der Maximierung der MRMP2-Korrelationsenergie, wie erst später gefunden wurde.)
- Die zu den SBKJC-Pseudopotentialen korrespondierenden Basissätze wurden mit diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen erweitert. Tabelle 2.2 enthält die verwendeten Exponenten. Für die so erhaltene ECP/Basissatzkombination wird in dieser Arbeit die Bezeichnung  $SBKJC+(d, f)$  verwendet. Exponenten diffuser Funktionen wurden durch Anwendung eines Skalierungsfaktors von einem Drittel auf den kleinsten Exponenten der Originalbasissätze erhalten. Exponenten der Polarisationsfunktionen für Hauptgruppenelemente wurden der Basissatz-Datenbank von GAUSSIAN03 entnommen, diejenigen für Übergangsmetalle wurden als Mittelwert von Exponenten gebildet, die durch Maximierung der atomaren Korrelationsenergie in MRMP2-Rechnungen für die energetisch niedrigsten High-Spin-Zustände der Konfigurationen  $nd^5(n+1)s^1$ ,  $nd^4(n+1)s^2$  und  $nd^6$  ( $n = 4$  für Mo,  $n = 5$  für W) optimiert worden sind.

Tabelle 2.2.: Exponenten der diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen des  $SBKJC+(d, f)$ -Basissatzes. Diese wurden durch Exponentenskalierung (Methode a), aus der Basissatz-Datenbank (Methode b) oder durch Maximierung der Korrelationsenergie (Methode c) erhalten.

Zentrum	$l$	$\alpha_l$	Methode
O	$s, p$	0.0845	a
O	$d$	0.8	b
P	$s, p$	0.0348	a
P	$d$	0.55	b
Mo	$s, p$	0.01092	a
Mo	$d$	0.0303567	a
Mo	$f$	0.5747	c
W	$s, p$	0.0125	a
W	$d$	0.0175167	a
W	$f$	0.4456	c

Die Präferenz für die SBKJC-Pseudopotentiale und korrespondierende Basissätze liegt in der Gesamtanzahl an Basisfunktionen begründet. Diese ist bei Nutzung der LANL2DZ-

Basissätze am kleinsten und bei den SDD-Basissätzen am größten. Der SBKJC+( $d, f$ )-Basissatz stellt einen Kompromiß zwischen Flexibilität (Genauigkeit) und Größe des Basissatzes dar.

## 2.6. Populationsanalysen

### 2.6.1. Generelles

Bei der Interpretation der Bindungsverhältnisse in einem Molekül wird in der Chemie zwischen kovalenten und ionischen Bindungsbeiträgen unterschieden. Während erstere qualitativ durch Interpretation der Zusammensetzung kanonischer oder lokalisierter Molekülorbitale beschrieben werden können, ist die Interpretation der Beteiligung von ionischen Bindungsanteilen dadurch erschwert, daß die Zuordnung von Teilen der molekularen Elektronendichteverteilung zu einzelnen Zentren willkürlich ist. Aus diesem Grunde gibt es eine Reihe von Populationsanalysen, die u.a. die Elektronendichteverteilung in Form von fraktionellen, atomzentrierten „Monopolen“ zu beschreiben versuchen. In dieser Arbeit wurde die Mulliken-Populationsanalyse (weil deren Gebrauch in der Analyse der Elektronendichteverteilung von Polyoxometallaten verbreitet ist) und die in mehreren Belangen physikalisch plausiblere natürliche Populationsanalyse nach Weinhold *et al.* verwendet.

### 2.6.2. Mulliken-Populationsanalyse

Die Mulliken-Populationsanalyse [71] nutzt Produkte zwischen Matrixelementen der reduzierten Dichtematrix erster Ordnung  $\mathbf{P}$  und der Überlappmatrix  $\mathbf{S}$ , um die Elektronendichteverteilung auf einzelne Zentren aufzuteilen. Die Mulliken-Partialladung  $q_M^A$  eines Zentrums  $A$  (nach Mulliken „gross charge“ genannt) der Kernladungszahl  $Z_A$  ist in der Mulliken-Populationsanalyse definiert als

$$q_M^A = Z_A - \sum_{r \in A} \sum_s^{AO} P_{rs} S_{rs}, \quad (2.79)$$

hierbei umfaßt die äußere Summe alle an  $A$  zentrierten Basisfunktionen  $r$ , die innere Summe läuft über alle Basisfunktionen  $s$ . In dieser Definition ist implizit die symmetrische Aufteilung der Elektronen eines Molekülorbitals zwischen zwei verschiedenen Zentren enthalten. Aufgrund dieser symmetrischen Aufteilung der Elektronendichte zwischen zwei verschiedenen Zentren ergeben sich folgende Mängel der Mulliken-Partialladungen [23]:

- Diffuse Basisfunktionen eines Zentrums  $A$  beschreiben die Zustandsfunktion weit weg vom Zentrum  $A$ , trotzdem wird die zugehörige Elektronendichte dem Zentrum  $A$  zugeschlagen.
- Die symmetrische Aufteilung von Nichtdiagonalelementen der reduzierten Dichtematrix erster Ordnung ist willkürlich und unphysikalisch (bis auf homonukleare, diatomare Moleküle).
- Diagonalbeiträge der Summe in Gleichung (2.79) können größer als zwei sein, d.h. mehr als zwei Elektronen können ein Raumorbital besetzen, im Widerspruch zum Pauli-Prinzip.

## 2. Quantenchemische Methoden

- Nichtdiagonalbeiträge der Summe in Gleichung (2.79) können kleiner als null werden, also kann in der Mulliken-Populationsanalyse ein Elektronenmangel im Überlappungsbereich zweier Basisfunktionen auftreten, auch dieses Verhalten ist unphysikalisch.
- Das molekulare elektrostatische Potential (und damit alle nichtverschwindenden Multipolmomente höherer als nullter Ordnung) wird durch eine Punktladungsverteilung von Mulliken-Partialladungen nicht reproduziert.

Vom theoretischen Standpunkt aus sind die Vorteile der Mulliken-Populationsanalyse ihre Rotationsinvarianz und Unitarität. Ein praktischer Vorteil ist ihr geringer Rechenaufwand, wodurch sie für SCF-Rechnungen auch sehr großer Moleküle geeignet ist.

### 2.6.3. Natürliche Populationsanalyse

Im Gegensatz zur Mulliken-Populationsanalyse geht in der natürlichen Populationsanalyse nach Weinhold *et al.* [72, 73] nur die reduzierte Dichtematrix erster Ordnung  $\mathbf{P}$  ein. Diese wird durch eine rotationsinvariante, lineare, aber generell nichtunitäre Transformation auf Blockdiagonalgestalt gebracht (Unitarität liegt ausschließlich bezüglich der Gesamtelektronenzahl vor).

Damit diese Transformation rotationsinvariant wird, müssen die Dichtematrixbeiträge aller Zentren spin- und winkelgemittelt werden. Hierzu wird  $\mathbf{P}$  auf Blockgestalt gebracht, so daß Basisfunktionen eines Zentrums  $A$  aufsteigend nach  $l$  in einem Block zusammengefaßt sind. Dann wird über Spin (im Falle von Rechnungen des unrestricted-Typs) und bezüglich  $l$  und  $m_l$  gemittelt (Winkelmittlung). Die so entstandenen  $A^{lm}$ -Blöcke gehen in ein verallgemeinertes Eigenwertproblem ein. Die resultierenden Eigenwerte der  $A^{lm}$ -Blöcke sind die sogenannten „prä-natürlichen Atomorbitale“ (prä-NAOs), deren Eigenwerte die prä-NAO-Besetzungen. Die prä-NAOs  $\{\phi_A\}$  jedes Zentrums  $A$  werden in einen minimalen Anteil, die sogenannte natürliche Minimalbasis (NMB),  $\{\phi_{A,\text{NMB}}\}$ , und einen Rydberg-Anteil, die sogenannte Rydbergbasis,  $\{\phi_{A,\text{Ryd}}\}$ , zerlegt. Die natürlichen Minimalbasisfunktionen  $\phi_{A,\text{NMB}}$  haben Besetzungszahlen von nahezu 2, während die Besetzungszahlen der Rydberg-Basisfunktionen sich nur geringfügig von Null unterscheiden. Die prä-NAOs werden hierauf folgenden drei Orthonormierungen unterworfen:

1. Die natürliche Minimalbasis  $\{\phi_{A,\text{NMB}}\}$  wird einer besetzungsgewichteten symmetrischen Orthonormierung  $\hat{O}^W$  unterworfen

$$\hat{O}^W \{\phi_{A,\text{NMB}}\} = \{\phi_{A,\text{NMB}}^W\}. \quad (2.80)$$

2. Die Rydberg-Basis  $\{\phi_{A,\text{Ryd}}\}$  wird einer Schmidt-Orthonormierung  $\hat{O}^S$  bezüglich der Menge  $\{\phi_{A,\text{NMB}}^W\}$  unterzogen

$$\hat{O}^S \{\phi_{A,\text{Ryd}}\} = \{\phi_{A,\text{Ryd}}^S\}. \quad (2.81)$$

(Die Reihenfolge der Schritte 2 und 3 ist vertauschbar.)

3. Die besetzungsgewichtete symmetrische Orthonormierung wird auf den Rydberg-Satz  $\{\phi_{A,\text{Ryd}}^S\}$  angewendet

$$\hat{O}^W \{\phi_{A,\text{Ryd}}^S\} = \{\phi_{A,\text{Ryd}}^W\}. \quad (2.82)$$

Die Schritte 1–3 orthonormieren jeweils für sich und auch untereinander die natürlichen Minimalbasisfunktionen und die Rydberg-Basisfunktionen. Durch die besetzungsgewichtete symmetrische Orthonormierung bleibt hierbei die maximale Populierung der natürlichen Minimalbasisfunktionen gewahrt. In dieser besetzungsgewichteten symmetrischen Orthonormierung wird ein Satz von orthonormalen Orbitalen  $\{\phi_i^W\}$  gesucht, für den gilt:

$$\hat{O}^W = \min_{\phi_i} \sum_i w_i |\phi_i^W - \phi_i|^2, \quad (2.83)$$

wobei der Wichtungsfaktor  $w_i$  die Besetzung der nichtorthonormierten, winkelgemittelten Orbitale  $\phi_i$  darstellt. Die Matrixdarstellung von  $\hat{O}^W$  ist

$$\mathbf{O}^W = \mathbf{W} (\mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{W})^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.84)$$

mit  $\mathbf{S}$  als Überlappmatrix der Basisfunktionen und  $\mathbf{W}$  als diagonale Wichtungsmatrix mit den Besetzungszahlen der prä-NAOs als Diagonalelementen.

Die letztendlich gesuchten natürlichen Atomorbitale (NAOs),  $\{\phi_A^{\text{NAO}}\}$ , ergeben sich (analog zu den prä-NAOs) in einem verallgemeinerten Eigenwertproblem als Eigenfunktionen der den Schritten 1–3 unterworfenen Einzentrenblöcken  $A^{lm}$  der Dichtematrix, die NAO-Populationen  $b_{A,i}$  werden als deren Eigenwerte erhalten ( $i$  ist ein Zähler für die NAOs eines Zentrums).

Die NPA-Ladung eines Zentrums  $A$ ,  $q_{\text{NPA}}^A$ , ergibt sich als Differenz aus der Kernladungszahl  $Z_A$  und der Summe der NAO-Populationen aller NAOs des Zentrums

$$q_{\text{NPA}}^A = Z_A - \sum_{i=1}^{\text{NAOs an } A} b_{A,i}. \quad (2.85)$$

Die NPA-Ladungen sind so definiert, daß unphysikalische Besetzungszahlen von Molekülorbitalen größer als zwei oder kleiner als null unmöglich sind. Desweiteren ist die Basissatzabhängigkeit der NPA-Ladungen als Folge der drei Orthonormierungsschritte gering (bei systematischer Basissatzerweiterung kann man eine Konvergenz von NPA-Ladungen feststellen). Auch das molekulare elektrostatische Potential (zumindest der hier untersuchten Polyoxometallate) wird in sehr guter Näherung reproduziert. Der praktische Aufwand zur Berechnung der NPA-Ladungen ist nur unwesentlich größer als der einer Mulliken-Populationsanalyse.

## 2. Quantenchemische Methoden

# 3. Molekulardynamik

## 3.1. Molekulardynamik mit empirischen Kraftfeldern

Die dynamischen Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems können u.a. durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit bis zu 7000 Atomen ist dies selbst im Rahmen von Näherungsmethoden nicht mehr möglich und wahrscheinlich auch nicht sinnvoll. Denn für die Dynamik der Dendrizyme und deren Wechselwirkung mit dem Lösemittel Chloroform sind keine signifikanten quantenmechanischen Effekte wie Tunnelprozesse oder vibronische Kopplungen zu erwarten. Damit sollte sich die Dynamik im wesentlichen mittels klassischer Kräfte auf die Kerne beschreiben lassen.

Man nennt die Untersuchung der Dynamik eines molekularen Systems unter Verwendung der klassischen Mechanik Molekulardynamik [74–76], abgekürzt MD. Klassische Mechanik beschreibt die Translations-, Rotations- und Vibrationszustände eines quantenmechanischen Systems näherungsweise dann gut, wenn der energetische Abstand zwischen einzelnen Niveaus dieser Bewegungsformen im Vergleich zur Umgebungsenergie sehr klein ist, so daß die diskreten Eigenwertspektren durch ein Kontinuum approximiert werden können. Für die Translation gilt dies, wenn die thermische de-Broglie-Wellenlänge der Moleküle sehr viel kleiner als der mittlere Abstand zwischen den Molekülen ist, d.h. wenn gilt  $h/\sqrt{2\pi mkT} \ll (V/N)^{1/3}$ , wobei  $h$  die Plancksche Konstante,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die thermodynamische Temperatur des Systems,  $V$  dessen Volumen,  $N$  die Teilchenanzahl und  $m$  die Teilchenmasse sind. Bei der Rotationsbewegung muß der Abstand zwischen verschiedenen Rotationszuständen viel kleiner als  $kT$  und die Teilchen in ihrem Schwingungsgrundzustand sein. Das erste Kriterium dürfte für die Moleküle einer Dendryzm-Lösung zutreffen, aber es werden sicherlich nicht nur Vibrationsgrundzustände populiert, so daß hier mit den größten Fehlern in einer klassischen Beschreibung zu rechnen ist. Allerdings läßt sich dies durch eine entsprechende Parametrisierung der klassischen Energieausdrücke kompensieren. Je nach verwendetem Potential, mit dem die klassischen Kräfte berechnet werden, kann man u.a. zwischen Born–Oppenheimer-MD (BOMD; Potential aus ab-initio-Hyperflächen unter Verwendung der Born–Oppenheimer-Näherung), Car–Parinello-MD (CPMD; Potential aus DFT-Hyperflächen; weitere Näherung durch die Annahme, daß sich Kohn–Sham-Molekülorbitale ähnlich wie die klassischen Freiheitsgrade beschreiben lassen) und MD mit empirischen Kraftfeldern unterscheiden. Da wie gesagt die in dieser Arbeit untersuchten Systeme zu groß für eine Beschreibung mittels BOMD oder CPMD sind, muß das Potential (die Energiehyperfläche) mit einem empirischen Kraftfeld beschrieben werden.

### 3. Molekulardynamik

Der im verwendeten AMBER-Programm verwendete Energieausdruck lautet folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_{\text{Bindungen}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{Winkel}} K_\Phi (\Phi - \Phi_{eq})^2 + \sum_{\text{Torsionen}} \frac{V_n}{2} \{1 + \cos(n\Theta - \theta)\} \\
 & + \sum_{i < j} \frac{\epsilon_{ij}}{a} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}^{12}} - 2 \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{b r_{ij}}. \tag{3.1}
 \end{aligned}$$

Die ersten drei Terme stellen bindende Beiträge zur Gesamtenergie dar, während die letzten beiden nichtbindende Beiträge liefern. Der erste Term ist eine harmonische Näherung der Energieänderung, die eine Bindungslängenänderung einer Zweizentrenbindung mit der Kraftkonstanten  $K_r$  vom Gleichgewichtsabstand  $r_{eq}$  auf einen Abstand von  $r$  begleitet. Der zweite Term ist eine harmonische Approximation der Energieänderung, die eine Änderung eines Bindungswinkels vom Gleichgewichtswert  $\Phi_{eq}$  auf einen neuen Winkel  $\Phi$  begleitet. Der dritte Term ist eine abgebrochene Fourier-Reihenentwicklung der Energieänderung, die mit einer Torsion der Periodizität  $n$  vom Winkel  $\Theta$  bezüglich eines Dihedralwinkels  $\theta$ , bei dem das Torsionspotential seinen Maximalwert von  $V_n$  hat, verbunden ist. Out-of-plane-Schwingungen werden als uneigentliche Torsionen behandelt. Der vierte Term ist eine Näherung der attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen und der repulsiven Wechselwirkungen bei Durchdringung der Elektronendichteverteilungen geschlossenschaliger Moleküle durch ein 12-6-Lennard-Jones-Potential für Wechselwirkungen zwischen Atomen desselben Atomtyps. Für Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Atomtypen  $i$  und  $j$  werden die Lennard-Jones-Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  mit Hilfe der Lorentz-Berthelot-Regeln bestimmt:  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  und  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ . Der letzte Term in Gleichung (3.1) ist die Coulomb-Energie atomzentrierter Partialladungen für die elektrostatische Energie zwischen statischen Monopolen  $q_i$  und  $q_j$  im Abstand  $r_{ij}$ . Dieser Summand dient gleichzeitig der Näherung von höheren Multipolmomentbeiträgen (z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen). Nur Atome, die mindestens drei Bindungen voneinander entfernt sind, tragen zu den letzten beiden Summanden bei. Nichtbindende Wechselwirkungen zwischen zwei durch exakt drei Bindungen voneinander getrennten Atomen werden mit einem Faktor  $a = 2.0$  für das Lennard-Jones-Potential und mit einem Faktor  $b = 1.2$  für die Coulomb-Energie skaliert. Bei mehr als drei Bindungen gilt  $a = b = 1$ .

Molekulardynamik (MD) beschreibt die zeitliche Entwicklung eines molekularen Systems durch Generierung einer Trajektorie, die von dem System zeitlich nacheinander eingenommene Phasenraumpunkte darstellt. Eine Trajektorie wird mittels numerischer Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen erhalten:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial E_{pot}(\mathbf{r}_i(t))}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \quad \forall \quad i = 1, \dots, N, \tag{3.2}$$

mit  $\mathbf{r}_i(t)$  als Ortsvektor des  $i$ -ten Teilchens zur Zeit  $t$ ,  $\mathbf{F}_i(t)$  der Gesamtkraft auf das Teilchen mit der Masse  $m_i$  und  $E_{pot}$  als der potentiellen Energie des Gesamtsystems, die durch die Kraftfeldenergie (Gleichung 3.1) gegeben ist. Zur numerischen Integration wird im verwendeten Simulationsprogramm SANDER des AMBER-Programmpakets der sogenannte Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus verwendet:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{a}_i(t), \tag{3.3}$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t)) \quad \forall \quad i = 1, \dots, N, \quad (3.4)$$

mit  $\Delta t$  als der verwendeten Simulationsschrittweite (dem Zeitraum, in dem sich die Teilchen geradlinig-gleichförmig mit konstanter Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_i$  im Ortsraum bewegen dürfen) und  $\mathbf{a}_i$  der auf das Teilchen  $i$  wirkenden Beschleunigung. Da im Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus die Beschleunigungen zu den Zeitpunkten  $t$  und  $t + \Delta t$  benötigt werden, verläuft der Algorithmus dreistufig. Im ersten Schritt werden die Ortsvektoren zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  nach Gleichung (3.3) aus den Geschwindigkeiten und Beschleunigungen zur Zeit  $t$  berechnet. Die Geschwindigkeiten zur Zeit  $t + \frac{1}{2}\Delta t$  werden dann nach

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \quad (3.5)$$

bestimmt. Neue Kräfte werden dann unter Verwendung von  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  berechnet, die dann die Beschleunigung zum Zeitpunkt  $\mathbf{a}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m}$  liefern. Im letzten Schritt werden die Geschwindigkeiten zur Zeit  $t + \Delta t$  mit Hilfe von

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \quad (3.6)$$

bestimmt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  können für die Geschwindigkeiten Werte aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung verwendet werden, während die Beschleunigungen aus den Kräften, die in der Startkonfiguration auf die Teilchen wirken, berechnet werden können. Der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus hat gegenüber anderen Integrationsverfahren (z.B. dem einfachen Verlet-Algorithmus oder dem Leap-Frog-Algorithmus) den Vorteil, daß er Orte und Geschwindigkeiten zum selben Zeitpunkt  $t$  liefert, zeitreversibel und von der Fehlerordnung  $O((\Delta t)^4)$  ist.

Im Fall von Gleichgewichtssimulationen und ausreichend langen Trajektorien wird die Gültigkeit der Ergodenhypothese postuliert, die besagt, daß Ensemblemittelwerte gleich zeitlichen Mittelwerten eines repräsentativen, aber kleineren Systems, z.B. des Simulationssystems, sind. Ein Problem in MD-Simulationen sind die Randgebiete des Simulationsvolumens, da bei der Ergodenhypothese implizit angenommen wird, daß der repräsentative Systemausschnitt auch in den Randgebieten repräsentativ für das reale System ist. Dies ist durch die Verwendung periodischer Randbedingungen in Simulationen einfach zu erreichen. Alle Teilchen werden in eine meist quaderförmige (orthorhombische) Einheitszelle gebracht (diese wird oft auch Simulationsbox genannt). Wenn ein Teilchen während einer Simulation die Einheitszelle durch eine Fläche verläßt, tritt es durch die gegenüberliegende Fläche wieder in die Einheitszelle ein. Bei der Berechnung der Kräfte auf ein Teilchen werden auch die Kräfte durch sich nicht mehr in der Einheitszelle befindliche Teilchen durch die periodischen Randbedingungen berücksichtigt. Hierdurch gleicht auch in den Randgebieten des Simulationsvolumens die effektive Kraft auf ein Teilchen derjenigen im Zelleninneren.

Die Kräfteberechnung für ein bestimmtes Teilchen wird wesentlich vereinfacht durch die Approximation, das nicht alle anderen Teilchen im Simulationssystem hierfür berücksichtigt werden müssen, sondern nur diejenigen, die sich innerhalb einer Kugel mit dem sogenannten Cut-Off-Radius  $r_c$  um das entsprechende Teilchen befinden. Hierbei ist zu beachten, daß die Cut-Off-Kugel noch in die Simulationszelle paßt, da sonst durch die periodischen Randbedingungen dasselbe Teilchen mehrfach in die Kräfteberechnung einbezogen wird.

### 3. Molekulardynamik

Bei orthorhombischen Zellen ist dies einfach dadurch zu verhindern, daß der Cut-Off-Radius kleiner als die kleinste Kantenlänge gewählt wird.

Wenn man an Gleichgewichtseigenschaften eines Systems interessiert ist, müssen einige extensive oder intensive Zustandsgrößen des Systems fixiert werden. Je nach den verwendeten Zustandsgrößen resultieren hieraus die verschiedenen Ensembles der statistischen Thermodynamik. Im mikrokanonischen oder  $NVE$ -Ensemble ist die Teilchenzahl  $N$ , das Volumen  $V$  und die Gesamtenergie  $E$  konstant. Im kanonischen oder  $NVT$ -Ensemble ist die Teilchenzahl, das Volumen und die Temperatur konstant, die Gesamtenergie hingegen darf sich verändern. Dieses Ensemble eignet sich in MD-Simulationen zur Thermalisierung eines Systems, d.h. das Simulationssystem tauscht solange Energie mit einem Thermostaten aus, bis eine gewünschte Temperatur erreicht ist. In einem isotherm-isobaren oder  $NPT$ -Ensemble, werden neben der Teilchenzahl auch Temperatur und Druck gleichzeitig konstant gehalten, die hierzu kanonisch konjugierten Zustandsgrößen Energie und Volumen hingegen dürfen sich verändern. In diesem Ensemble kann man Druck und Temperatur in einer MD-Simulation gleichzeitig auf vorgegebene Zielwerte relaxieren lassen, wobei die Temperatur durch einen Thermostaten und der Druck durch einen Barostaten konstant gehalten werden.<sup>1</sup>

Soll eine MD-Simulation im kanonischen Ensemble bei konstanter Temperatur durchgeführt werden, müssen die Geschwindigkeiten der Systemteilchen und damit deren mittlere kinetische Energie skaliert werden, denn in einem kanonischen Ensemble hängen die mittlere kinetische Energie und die Temperatur folgendermaßen miteinander zusammen:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} f k T, \quad (3.7)$$

mit  $m_i$  Masse des  $i$ -ten Teilchens,  $\langle v_i^2 \rangle$  der mittleren quadratischen Geschwindigkeit des  $i$ -ten Teilchens,  $T$  der thermodynamischen Temperatur des Systems,  $k$  der Boltzmann-Konstanten und  $f$  der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems, die gleich

$$f = 3N - N_c - 3 \quad (3.8)$$

ist, wobei  $N$  die Teilchenanzahl und  $N_c$  die Anzahl der Zwangsbedingungen („constraints“) sind (die 3 steht für die drei Freiheitsgrade des Massenschwerpunktes, dessen Lage bei Verwendung periodischer Randbedingungen irrelevant und damit kein thermodynamischer Freiheitsgrad ist). Multiplikation der Geschwindigkeiten aller Teilchen mit dem Skalierungsfaktor  $\lambda$ ,

$$v_i \rightarrow \lambda v_i \quad \forall \quad i \in 1, \dots, N, \quad (3.9)$$

führt zu einer neuen Temperatur  $T_n$ :

$$T_n = \lambda^2 T = \frac{1}{fk} \sum_{i=1}^N m_i \langle \lambda^2 v_i^2 \rangle. \quad (3.10)$$

---

<sup>1</sup>In realen MD-Simulationen sind die konstant zu haltenden Zustandsgrößen nicht wirklich konstant, sondern schwanken um einen Mittelwert. Diese sogenannten Fluktuationen, also die Varianz dieser Größen, kann neben den eigentlichen Zustandsgrößen auch einer statistisch-thermodynamischen Analyse unterzogen werden.

Das in dieser Arbeit benutzte Simulationsprogramm SANDER des AMBER-Programmpaketes verwendet den Berendsen-Thermostaten [77], dessen Skalierungsfaktor folgendermaßen definiert ist:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}, \quad (3.11)$$

wobei  $\tau_T$  die Kopplungskonstante des Thermostaten,  $\Delta t$  der verwendete Simulationszeitschritt,  $T_0$  die Thermostatterperatur und  $T$  die aktuelle unskalierte Systemtemperatur sind. Die Kopplungskonstante des Thermostaten ermöglicht eine kontinuierliche Skalierung, die von der Reskalierung der Geschwindigkeit zu jedem Zeitschritt ( $\tau_T = \Delta t$ ) bis hin zu keiner Skalierung ( $\tau_T > \text{Gesamtsimulationszeit}$ ) reicht. Über Vorgabe der zu erreichenden Referenztemperatur  $T_0$  und der Thermostat-Kopplungskonstanten  $\tau_T$  läßt sich somit die Geschwindigkeit, mit der das System die Thermostatterperatur erreicht und die gewünschte Temperatur selbst einstellen. Da in dieser Arbeit die MD-Simulationen im kanonischen Ensemble nur zur Equilibrierung des Simulationssystems durchgeführt wurden, wird hier nicht weiter auf Einflüsse der Thermostatisierung auf die Zustandsgrößen eingegangen.

Sollen Simulationen im isotherm-isobaren Ensemble ( $NPT$ -Ensemble) zur Equilibrierung (wie in dieser Arbeit) oder als Ausgangspunkt zur Bestimmung von Zustandsgrößen durchgeführt werden, so muß der Druck im Simulationssystem konstant gehalten werden können. Der hierzu notwendige Algorithmus heißt Barostat. Dem verwendeten SANDER-Programm dient hierzu der Berendsen-Barostat [77]. Im Gegensatz zur Theorie der realen Gase wird in MD-Simulationen bei der Berechnung des Drucks in einem System das Teilchen-Eigenvolumen nicht explizit, sondern implizit durch die Parameter des van-der-Waals-Potentials berücksichtigt. Hierdurch läßt sich der Druck einfach als der Druck eines idealen Gases (mit den aktuellen Systemparametern) plus einem Korrekturterm, der die Kräfte zwischen den Teilchen berücksichtigt, ausdrücken. Allgemein gilt bei der Annahme von paarweise additiven Potentialen zwischen den Systemteilchen (wie dies für den verwendeten Energieausdruck des SANDER-Programms der Fall ist):

$$P = \frac{2}{3V}(E_{kin} - \Theta), \quad (3.12)$$

hierbei ist  $\Theta$  das (sogenannte) Virial:

$$\Theta = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j) \right\rangle, \quad (3.13)$$

mit  $\mathbf{F}_j$  der Kraft auf das Teilchen  $j$  mit dem Ortsvektor  $\mathbf{r}_j$ . Das Virial ist der oben beschriebene Korrekturterm der zwischenmolekularen Kräfte, die im Modell eines idealen Gases vernachlässigt werden. Hieraus folgt, daß eine Druckänderung durch Veränderung des Virials beschrieben werden kann. Da intramolekulare Beiträge zum Druck verschwinden, kann die Summation im Virial über Koordinaten und Geschwindigkeiten der Molekülschwerpunkte beschränkt werden. Die Veränderung des Virials zur Manipulation des Drucks erfolgt deshalb durch eine Koordinaten- und Volumenskalierung mit den richtungsabhängigen Skalierungsfaktoren  $\mu_s$  für Orte  $\mathbf{r}$  und Kantenlängen  $l_s$  der (orthorhombischen) Einheitszelle:

$$\mu_s = 1 - \frac{\beta \Delta t}{3\tau_P}(P_{0,s} - P_s), \quad s = x, y, z, \quad (3.14)$$

### 3. Molekulardynamik

hierbei ist  $\beta$  die isotherme Kompressibilität des Systems,  $\Delta t$  der verwendete Simulationszeitschritt,  $\tau_P$  die Kopplungskonstante des Barostaten,  $P_{0,s}$  der gewünschte Druck und  $P_s$  der aktuelle Druck in Raumrichtung  $s$ . Wenn die isotherme Kompressibilität  $\beta$  nicht bekannt ist, kann auch ein grober Schätzwert verwendet werden. Eine Ungenauigkeit in  $\beta$  führt nur zu einem anderen Wert von  $\tau_P$  und hat keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Dynamik. Bezüglich des Einflusses der Kopplungskonstanten  $\tau_P$  gilt das im Zusammenhang mit Gleichung (3.9) für  $\tau_T$  Gesagte.

Von einer Simulation wird eine Zeitreihe von Koordinaten und Geschwindigkeiten (Trajektorienpunkte im Phasenraum), kinetischer und potentieller Energie aufgenommen, die man für entsprechende Zeitmittelungen verwenden kann. Diese zeitlichen Mittelwerte ersetzen die Ensemblemittelwerte, die man für die Berechnung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften eines Ensembles braucht. Deshalb sollte die Simulationszeit lang genug sein, so daß das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird und genug Daten für statistische Mittelungen vorhanden sind. Die mikroskopischen detaillierten (statischen) Strukturinformationen werden durch normierte Paar-Verteilungsfunktionen beschrieben.

## 3.2. Particle-Mesh-Ewald-Verfahren

In MD-Simulationen von molekularen Systemen, deren Teilchen nichtverschwindende Multipolmomente aufweisen, sind die Beiträge der Multipol-Multipol-Wechselwirkungen zur Kraftfeldenergie betragsmäßig sehr viel größer als die der bindenden Wechselwirkungen (bei monoatomaren Simulationssystemen sind naturgemäß nur die nichtbindenden Beiträge von Null verschieden). Obwohl in MD-Simulationen nur Energiedifferenzen entscheidend sind, weil die Systemdynamik nur durch Kräfte auf die Teilchen bestimmt wird, ist die genaue Berechnung der Multipol-Multipol-Wechselwirkungsenergie Grundlage für genaue nichtbindende Kräfte. Problematisch ist hierbei, daß die genaue Berechnung der nichtbindenden Energien und Kräfte nur langsam konvergiert oder gar nur bedingt konvergent ist: Wechselwirkungsenergien, die mit der Distanz  $r$  zwischen zwei Teilchen langsamer als  $1/r^3$  abfallen, können nicht durch beschränkte Partialsummation innerhalb einer Kugel mit dem Cut-Off-Radius erhalten werden, da die vernachlässigten Terme (Beiträge außerhalb der Kugel) einen divergierenden Rest bilden. Dies ist der Fall für Monopol-Monopol-Wechselwirkungsenergien und für Monopol-Dipol-Wechselwirkungsenergien, die (asymptotisch) proportional mit  $1/r$  bzw.  $1/r^2$  abklingen. Da in den meisten Kraftfeld-Programmen für die Multipolwechselwirkungen nur eine Monopolwechselwirkung zwischen atomzentrierten Partialladungen verwendet wird und der Rest der nichtbindenden Wechselwirkungen in den Potentialen für die van-der-Waals-Wechselwirkung absorbiert wird, beschränkt sich das Problem auf eine effiziente Resummation der Coulomb-Energie bzw. der Coulomb-Kräfte. Verwendet werden hierzu die Ewald-Summation, die Particle-Mesh-Ewald-Summation (PME), das Partikel-Partikel-Partikel-Verfahren (PPPM) und das Fast-Multipole-Verfahren (FMM). Da im benutzten Simulationsprogramm SANDER das Particle-Mesh-Ewald-Verfahren [78] verwendet wurde, wird nur dieses hier skizziert. Für eine Berechnung der Coulomb-Kräfte wird auf die Originalliteratur [78] verwiesen.

In der Einheitszelle  $U$  mit den Basisvektoren  $\mathbf{a}_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ , befinden sich an den Orten  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  Punktladungen  $q_1, \dots, q_N$ , wobei  $\sum_i q_i = 0$  gelten muß, da sonst unter den verwendeten periodischen Randbedingungen die Systemenergie divergiert. Zu den Basis-

vektoren  $\mathbf{a}_\alpha$  gibt es sogenannte konjugierte reziproke Vektoren  $\mathbf{a}_\alpha^*$ , die definiert sind durch:

$$\mathbf{a}_\alpha^* \cdot \mathbf{a}_\beta = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3. \quad (3.15)$$

Die Punktladungen sollen unter periodischen Randbedingungen nach dem Coulomb-Gesetz miteinander wechselwirken, d.h. eine Punktladung  $q_i$  an  $\mathbf{r}_i$  wechselwirkt mit

- allen anderen Ladungen  $q_j$  ( $j \neq i$ ) an  $\mathbf{r}_j$ ,
- allen periodischen Bildern von  $q_j$  an  $\mathbf{r}_j + \mathbf{n}$ ,

$$\mathbf{n} = \sum_{\alpha=1}^3 n_\alpha \mathbf{a}_\alpha, \quad n_\alpha \in \mathbb{Z}, \quad (3.16)$$

- allen periodischen Bildern seiner selbst an  $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}$ , wobei nicht alle  $n_\alpha$  gleich Null sein dürfen.

Die elektrostatische Energie  $E_{Coulomb}$  der Zelle  $U$  ist dann (in dem im folgenden verwendeten CGS-System):

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum'_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}, \quad (3.17)$$

wobei die äußere, bedingt konvergente Reihe über  $\mathbf{n} = \sum_{\alpha=1}^3 \mathbf{a}_\alpha n_\alpha$  verläuft und das Hochkomma den Ausschluß von Termen mit  $i = j$  und  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  symbolisiert. Die meisten empirischen Kraftfelder berücksichtigen für die Coulomb- und die van-der-Waals-Energie nur Zentrenpaare, die durch mindestens drei Bindungen getrennt sind. Diejenigen Atompaa-re ( $i, j$ ), für welche in der Ursprungszelle  $U$  keine nichtbindenden Wechselwirkungen berechnet werden, bilden die maskierte Paarliste  $M$ , auch Ausschlußliste genannt. Da in Gleichung (3.17) diese Paare auch berücksichtigt werden, muß die Summe  $\sum_{(i,j) \in M} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  anschließend wieder abgezogen werden.

Wie oben schon erwähnt, ist die elektrostatische Energie eine bedingt konvergente Reihe, d.h. der Wert der Summe hängt von der Summationsreihenfolge ab. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit kann man die physikalischen Punktladungen mathematisch durch Superposition von Ladungsverteilungen darstellen, deren Coulomb-Energie nicht mehr eine bedingt konvergente, sondern eine absolut konvergente Reihe bildet. Dieses Verfahren ist zuerst von Ewald durchgeführt worden, der für die Ladungsverteilungen Gauß-Funktionen verwendet hat. Eine genaue Herleitung findet sich z.B. in [78]. Hier soll nur das Resultat angegeben werden:<sup>2</sup>

$$E_{Coulomb} = E_{direkt} + E_{reziprok} + E_{korrektur}, \quad (3.18)$$

mit  $E_{direkt}$  als der Coulomb-Energie der Ladungsverteilung im Ortsraum (direkte Coulomb-Energie):

$$E_{direkt} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum'_{i,j=1}^N q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\beta |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \quad (3.19)$$

<sup>2</sup>Neben der hier verwendeten Definition der drei Summanden der Ewald-Summation existiert eine äquivalente Definition, in der sich  $E_{direkt}$  auf die Ursprungszelle beschränkt, während  $E_{korrektur}$  auch symmetrieäquivalente Zentren anderer Zellen berücksichtigt.

### 3. Molekulardynamik

(das Hochkomma bedeutet den Ausschluß von Termen mit  $i = j$  und  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  oder  $(i, j) \in M$ ),  $E_{\text{reziprok}}$  als Coulomb-Energie der Ladungsverteilung im reziproken Raum (reziproke Coulomb-Energie):

$$E_{\text{reziprok}} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}) \quad (3.20)$$

( $V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$  ist das Volumen von  $U$  und  $S$  ist der sogenannte elektrostatische Strukturfaktor) und  $E_{\text{korrektur}}$  als der Korrektur zur Coulomb-Energie, bestehend aus zwei Termen, wobei der erste alle Terme mit den Elementen der Ausschußliste enthält und der zweite die sogenannte Selbstenergie ist:

$$E_{\text{korrektur}} = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j) \in M} q_i q_j \frac{\text{erf}(\beta |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (3.21)$$

Der elektrostatische Strukturfaktor  $S$  (nicht zu verwechseln mit dem Strukturfaktor der Streutheorie) ist folgendermaßen definiert:

$$S(\mathbf{m}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (3.22)$$

Hierbei ist  $\mathbf{m}$  ein Gitterpunkt im sogenannten reziproken Raum, der von den oben erwähnten reziproken Vektoren  $\mathbf{a}_\alpha^*$  aufgespannt wird:

$$\mathbf{m} = \sum_{\alpha=1}^3 m_\alpha \mathbf{a}_\alpha^*, \quad m_\alpha \in \mathbb{Z}. \quad (3.23)$$

$E_{\text{direkt}}$  und  $E_{\text{korrektur}}$  können nach Einführung eines Cut-Off-Radius mit vernachlässigbarem Fehler direkt berechnet werden. Eine direkte Summation der formal unendlichen Summe in  $E_{\text{reziprok}}$  ist nach Einführung eines Schwellenwerts auch möglich und wird in der normalen Ewald-Summation durchgeführt, ist aber numerisch sehr aufwendig.

Die eigentliche Neuerung des PME-Verfahrens liegt gerade in der numerisch effizienten Approximation der reziproken Coulomb-Energie, indem die im elektrostatischen Strukturfaktor  $S$  auftretenden komplexen Exponentialfaktoren unter Verwendung von kardinalen  $B$ -Splines interpoliert werden. Hierzu wird ein Hilfsgitter mit  $K_\alpha$  Gitterpunkten in  $\alpha$ -Richtung im Ortsraum eingeführt. Ein beliebiger Punkt  $\mathbf{r}$  im Ortsraum kann durch Angabe seiner fraktionellen Koordinaten  $u_\alpha$  bezüglich des Hilfsgitters spezifiziert werden durch

$$u_\alpha = K_\alpha \mathbf{a}_\alpha^* \cdot \mathbf{r}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (3.24)$$

Hieraus folgt

$$\exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}) = \prod_{\alpha=1}^3 \exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha u_\alpha}{K_\alpha}\right) \quad (3.25)$$

Nun werden die kardinalen  $B$ -Splines,  $M_n$ , eingeführt, die folgendermaßen definiert sind:

$$M_2(u) = \begin{cases} 1 - |u - 1| & \{u \in \mathbb{R} | 0 \leq u \leq 2\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.26)$$

und für  $n > 2$

$$M_n(u) = \begin{cases} \frac{u}{n-1}M_{n-1}(u) + \frac{n-u}{n-1}M_{n-1}(u-1) & \{u \in \mathbb{R} | 0 \leq u \leq n\} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.27)$$

Mit den kardinalen  $B$ -Splines kann man die komplexen Exponentialfaktoren in  $\alpha$ -Richtung folgendermaßen auf dem Hilfsgitter approximieren

$$\exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha u_\alpha}{K_\alpha}\right) \approx b_\alpha(m_\alpha) \sum_{k=-\infty}^{\infty} M_n(u_\alpha - k) \exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha k}{K_\alpha}\right), \quad (3.28)$$

wobei

$$b_\alpha(m_\alpha) = \exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha(n-1)}{K_\alpha}\right) \left[ \sum_{k=0}^{n-2} M_n(k+1) \exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha k}{K_\alpha}\right) \right]^{-1}. \quad (3.29)$$

Hiermit wird der elektrostatische Strukturfaktor zu

$$S(\mathbf{m}) \approx F(Q)(m_1, m_2, m_3) \prod_{\alpha=1}^3 b_\alpha(m_\alpha), \quad (3.30)$$

mit  $F(Q)(m_1, m_2, m_3)$  als der diskreten Fouriertransformierten des Feldes  $Q$ , wobei die Punkte der Fouriertransformation durch  $m_1, m_2, m_3$  gegeben sind. Das die Ladungen  $q_i$  enthaltende Feld  $Q$  ist definiert als

$$Q(k_1, k_2, k_3) = \sum_{i=1}^N \sum_{n_1, n_2, n_3=1}^{\infty} q_i \prod_{\alpha=1}^3 M_n(u_{\alpha i} - k_\alpha - n_\alpha K_\alpha). \quad (3.31)$$

$E_{\text{reziprok}}$  ergibt sich nach einigen weiteren Umformungen zu

$$E_{\text{reziprok}} \approx \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot (F(B \cdot C) \star Q)(m_1, m_2, m_3), \quad (3.32)$$

mit

$$B(m_1, m_2, m_3) = \prod_{\alpha=1}^3 |b_\alpha(m_\alpha)|^2 \quad (3.33)$$

und

$$C(m_1, m_2, m_3) = \begin{cases} \frac{1}{\pi V} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} & \mathbf{m} \neq \mathbf{0}, \\ 0 & \mathbf{m} = \mathbf{0}. \end{cases} \quad (3.34)$$

Hierbei bedeutet  $(F(B \cdot C) \star Q)(m_1, m_2, m_3)$  das Faltungsprodukt auf den Gitterpunkten  $m_1, m_2, m_3$  aus  $Q$  und der diskreten Fouriertransformierten des Produkts  $B \cdot C$  (Konvolution auf dem diskretisierten reziproken Gitter).

### 3.3. RESP-Verfahren

Als nichtbindende Wechselwirkungen werden in der Molekülmechanik alle intermolekularen Wechselwirkungen und alle intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Atomen, die durch mehr als drei Bindungen voneinander getrennt sind, verstanden. Physikalisch können nichtbindende Wechselwirkungen in attraktive und repulsive Beiträge zerlegt werden. Attraktive nichtbindende Wechselwirkungen sind die van-der-Waals-Kräfte, d.h. alle Kräfte zwischen permanenten und induzierten Multipolen höherer als nullter Ordnung, und die Coulomb-Kräfte zwischen Monopolen nullter Ordnung (den gewöhnlichen ganzen Ladungen) unterschiedlichen Vorzeichens. Repulsive Wechselwirkungen treten durch Coulomb-Kräfte zwischen Monopolen gleichen Vorzeichens und durch das Pauli-Prinzip, z.B. bei der räumlichen Durchdringung der Elektronendichteverteilungen zweier geschlossenschaliger Moleküle, auf. In vielen Kraftfeld-Programmen, so auch den Programmen des AMBER-Pakets, werden die Beiträge der nichtbindenden Wechselwirkungen zur Kraftfeld-Energie jedoch nicht auf diese Weise zerlegt, sondern in Coulomb-Energie und Lennard-Jones-Potential aufgeteilt. Bei der Coulomb-Energie handelt es sich jedoch nicht um die elektrostatische Energie zwischen echten Ladungen, also Monopolen, sondern um die Coulomb-Energie von physikalisch nicht existenten, atomzentrierten Partiaalladungen. Dies bietet rechen-technische Vorteile und erlaubt eine gute bis sehr gute Beschreibung des elektrostatischen Potentials isolierter Moleküle, jedoch nur eine eher mäßig zu nennende Beschreibung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkung, da Ladungsumverteilungen und Induktion von Multipolmomenten (Polarisation) nicht zu simulieren sind. Die gute bis sehr gute Beschreibung des elektrostatischen Potentials isolierter Moleküle erreicht man durch eine statistische Anpassung der atomzentrierten Partiaalladungen an ein im allgemeinen aus ab-initio-Rechnungen stammendes elektrostatisches Potential. Bevor hierauf eingegangen wird, soll nicht unerwähnt bleiben, daß das Lennard-Jones-Potential mit seinem attraktiven  $1/r^6$ -Term elektrostatische Wechselwirkungen zwischen induzierten Multipolen abschätzen soll, während der repulsiven  $1/r^{12}$ -Term die Durchdringung von Elektronendichteverteilungen geschlossenschaliger Moleküle widerspiegeln soll.

Wie gesagt, werden in der Berechnung der elektrostatischen Anteile der Kraftfeld-Energie atomzentrierte Partiaalladungen  $q_i$  verwendet, die durch eine statistische Anpassung an das molekulare elektrostatische Potential (MEP), bestimmt werden. Das molekulare elektrostatische Potential  $U_{QM}(\mathbf{r})$  ist im Rahmen der üblichen Näherungen (klassisch beschreibbare elektrostatische Wechselwirkung zwischen punktförmigen Atomkernen, Born–Oppenheimer-Näherung) gegeben durch

$$U_{QM}(\mathbf{r}) = U_{nuc}(\mathbf{r}) + U_{elec}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{|\Psi_{elec}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.35)$$

$U_{nuc}(\mathbf{r})$  ist das elektrostatische Potential der Atomkerne,  $U_{elec}(\mathbf{r})$  ist das elektrostatische Potential der Elektronendichteverteilung,  $Z_A$  ist die Kernladungszahl des sich am Ort  $\mathbf{R}_A$  befindlichen Kernes  $A$  und  $\Psi_{elec}$  die elektronische Zustandsfunktion des Moleküls.

Im Prinzip könnte das elektrostatische Potential einer ab-initio-Rechnung durch eine Multipol-Entwicklung repräsentiert werden, wobei zwischen zentraler, verteilter und atomzentrierter-verteilter Multipol-Entwicklung unterschieden werden kann. Neben physikalischen Nachteilen, wie dem Auftreten von gerichteten Kräften und damit verbundenen Drehimpulsen und dem Zusammenbruch der zentralen Multipol-Entwicklungen bei Durchdringung

der Konvergenzradien mehrerer Moleküle, ergeben sich numerische Probleme aufgrund der langsamen Konvergenz des Coulomb-Potentials (siehe auch Abschnitt 3.2) und der Verwendung von Multipolen an Orten, die keinen Atomen entsprechen. Deshalb werden in der Molekülmechanik und Moleküldynamik häufig atomzentrierte Partialladungen verwendet. Je nach verwendeter Methode können neben dem ersten nichtverschwindenden Multipolmoment auch höhere Multipolmomente reproduziert werden. In dieser Arbeit wurde das von Kollman *et al.* [79, 80] entwickelte „restrained electrostatic potential“ (RESP)-Verfahren benutzt, da das verwendete GAFF-Kraftfeld im Zusammenspiel mit RESP-Ladungen angepaßt wurde. Das RESP-Verfahren verläuft zweistufig: Im ersten Schritt erfolgt eine statistische Anpassung des von den atomzentrierten Partialladungen erzeugten MEPs an das auf einem Gitter vorliegende quantenmechanische MEP durch Variation der Partialladungen unter der Nebenbedingung des Erhalts der Gesamtladung und dem Zwang (*engl.* „restraint“) einer möglichst geringen Abweichung der Partialladungen von Null. Im zweiten Schritt werden die so erhaltenen Partialladungen unter der Nebenbedingung des Erhalts der Gesamtladung und dem Zwang zur Identität der Partialladungen chemisch äquivalenter Zentren unter Einfrierung der Partialladung von Zentren, die nur zu sich selbst chemisch äquivalent sind, erneut angepaßt.

Dies soll etwas näher erläutert werden. Für das RESP-Verfahren muß  $U_{\text{QM}}(\mathbf{r})$  auf einem Gitter vorliegen. Hierzu werden vier van-der-Waals-Flächen um das Molekül gelegt, d.h. um das 1.4-, 1.6-, 1.8- und 2.0-fache der van-der-Waals-Radien jedes Atoms eines Moleküls werden Punkte auf Kugelschalen verteilt, zu dicht benachbarte und im Inneren anderer Kugelschalen liegende Punkte werden verworfen. Durch diese Wahl der Punkte  $\mathbf{r}_j$  soll sichergestellt werden, daß durch RESP-Ladungen nur für intra- und intermolekulare nichtbindende Wechselwirkungen zur Verfügung stehende Anteile von  $U_{\text{QM}}(\mathbf{r})$  reproduziert werden. Die für chemische Bindungen verantwortlichen Anteile der Elektronendichteverteilung sollen nicht beschrieben werden, da diese Bindungskräfte durch bindende Beiträge in der Kraftfeld-Energie bereits berücksichtigt sind. Eine Verteilung von (Partial)Ladungen  $q_i$  an den Orten  $\mathbf{r}_i$  erzeugt das elektrostatische Potential

$$U_{\text{RESP}}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}. \quad (3.36)$$

Ziel des RESP-Verfahrens ist die Abweichung zwischen  $U_{\text{QM}}$  und  $U_{\text{RESP}}$  zu minimieren. Hierzu wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Die benötigte Regressionsfunktion  $\chi_{\text{RESP}}^2$  ist im RESP-Verfahren definiert als

$$\begin{aligned} \chi_{\text{RESP}}^2 &= \chi_{\text{MEP}}^2 + \chi_{\text{Zwang}}^2 \\ &= \sum_j^{\text{Gitterpunkte}} (U_{\text{RESP}}(\mathbf{r}_j) - U_{\text{QM}}(\mathbf{r}_j))^2 + a \sum_i^{\text{Ladungen}} \left( \sqrt{q_i^2 + b^2} - b \right), \end{aligned} \quad (3.37)$$

$\chi_{\text{Zwang}}^2$  ist eine hyperbolische Regressionsfunktion, die die Zwangskräfte zur möglichst geringen Abweichung der RESP-Ladungen von Null (Schritt 1) bzw. die die Zwangskräfte bei der Symmetrisierung der RESP-Ladungen chemisch äquivalenter Atome (Schritt 2) darstellt. Die beiden Parameter  $a$  und  $b$  der hyperbolischen Regressionsfunktion haben in Schritt 1 und Schritt 2 unterschiedliche Werte, die von Kollmann *et al.* optimiert worden sind. Weitere technische Details finden sich in [80].

Gegenüber anderen Partialladungsmodellen besitzen RESP-Ladungen den Vorteil, daß sie weitestgehend konformationsunabhängig, aber trotzdem mit der Symmetrie des Moleküls und damit des elektrostatischen Potentials verträglich sind. Ein entscheidender Nachteil ist die Nichttransferierbarkeit der RESP-Ladungen chemisch ähnlicher Zentren zwischen homologen Verbindungen.

## 3.4. Paarverteilungsfunktionen

Im hier verwendeten *NVE*-Ensemble sind alle Phasenraumpunkte einer Trajektorie statistisch gleichwertig, deswegen ist eine strukturelle Analyse des Simulationssystems anhand ausgesuchter Phasenraumpunkte einer Trajektorie nicht aussagekräftig. Eine strukturelle Analyse der sich während einer MD-Simulation ständig verändernden internen Koordinaten (Bindungslängen, Bindungswinkel, etc.) liefert deshalb im allgemeinen wenig brauchbare Informationen. Stattdessen muß eine statistische Analyse der Atomkoordinaten vorgenommen werden. Für Fluide haben sich hierzu normierte Paarverteilungsfunktionen als adäquat erwiesen, weil z.B. für fluide Reinstoffe alle thermodynamischen Größen aus radialen Paarverteilungsfunktionen (siehe unten) berechnet werden können [81].

Mathematisch stellen Paarverteilungsfunktionen normierte, zeitlich gemittelte Häufigkeitsverteilungen dar. Für jeden Phasenraumpunkt einer Trajektorie wird die absolute Häufigkeit einer Teilchensorte *A* (im allgemeinen ein bestimmter Atomtyp) in einem Volumenelement (dessen Gestalt vom Typ der Paarverteilungsfunktion abhängt) als Funktion der relativen Lage zu einer Referenzteilchensorte *B* bestimmt und durch die absoluten Häufigkeiten der Teilchensorten *A* und *B* im Gesamtvolumen dividiert. Das arithmetische Mittel über die Trajektorie dieser relativen Häufigkeiten ist das Zeitmittel der Paarverteilungsfunktion. Je nach Paarverteilungsfunktionstyp können Abstände und/oder Winkel zwischen Teilchen als Maß der relativen Lage beider Teilchensorten verwendet werden. Desweiteren ist die Zerlegung des Gesamtvolumens in gleichgroße Parallelepipede möglich. Die Klassierung der Häufigkeitsverteilung geschieht parametrisch durch die Ausdehnung des Volumenelements. Physikalisch stellen Paarverteilungsfunktionen Abweichungen der lokalen von der globalen Dichte der Teilchensorte *B* als Funktion der relativen Position bezüglich einer Referenzteilchensorte *A* dar.

In dieser Arbeit wurde die radiale Paarverteilungsfunktionen und die von Tönsing und Oldiges [82] eingeführte räumliche Paarverteilungsfunktion angewendet.

Radiale Paarverteilungsfunktionen  $g_{AB}(r; \Delta r)$  (später als RDF<sup>3</sup> bzw. RDFF abgekürzt) verwenden als Maß der relativen Teilchenpositionen den Abstand

$$r_{Aa;Bb}(t) = |\mathbf{r}_{Aa;Bb}(t)| = |\mathbf{r}_{Bb}(t) - \mathbf{r}_{Aa}(t)| \quad (3.38)$$

zwischen dem *b*-ten Teilchen der Sorte *B* zum *a*-ten Teilchen der Referenzsorte *A*. Das Volumenelement sind Kugelschalen, deren Dicke  $\Delta r = r_2 - r_1$  den Klassierungsparameter darstellt, mit dem Volumen

$$V_S(r_1, r_2) = \frac{4\pi}{3}(r_2^3 - r_1^3), \quad r_2 > r_1. \quad (3.39)$$

---

<sup>3</sup>Engl.: radial distribution function

Für numerische Zwecke ist folgende Definition von  $g_{AB}(r; \Delta r)$  geeignet:

$$g_{AB}(r; \Delta r) = \frac{V}{N_A N_B} \frac{\sum_{t=t_0}^{t_1} \sum_{a=1}^{N_A} \sum_{b=1}^{N_B} \delta(r_{Aa;Bb}(t)) \delta(r_{Aa;Bb}(t) - r, \Delta r)}{(t_1 - t_0 + 1) V_S(r, r + \Delta r)}, \quad (3.40)$$

hierbei sind  $N_A$  und  $N_B$  die im Gesamtvolumen  $V$  befindlichen Teilchen der Sorte  $A$  und  $B$ ,

$$\delta(a, b) = H(a) - H(a - b) = \begin{cases} 1 & 0 \leq a < b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.41)$$

ist eine durch Überlagerung zweier Heaviside-Stufenfunktionen  $H$  entstehende Rechteckimpulsfunktion, mit der absolute Häufigkeiten von Teilchen bestimmt werden können und

$$\delta(a) = \begin{cases} 0 & a = 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.42)$$

ist eine Funktion, die Beiträge von Teilchen  $i$  mit sich selbst ausschließt, da bei einem Abstand von null ihr Funktionswert null ist.

Aufgrund der (impliziten) angularen Mittelung können für asphärische Strukturen (z.B. Oblaten) falsche mittlere Abstände erhalten werden. Die angularer Mittelung macht jedoch die Interpretation von  $g_{AB}$  sehr einfach und überwiegt diesen Nachteil. Mittlere Teilchenabstände können aus radialen Paarverteilungsfunktionen mit der Schalendicke  $\Delta r$  lediglich bis auf eine Genauigkeit von  $2\Delta r$  bestimmt werden. Der Funktionswert von  $g_{AB}$  gibt die Abweichung der lokalen, winkelmittelten Teilchendichte bezüglich der mittleren Teilchendichte von  $A$  an. Hieraus lassen sich Informationen über Ausmaß und Dicke von Schalen der Teilchensorte  $A$  um Teilchensorte  $B$  ableiten.

Die räumliche Paarverteilungsfunktion  $g_{BAC-D}(\mathbf{r})$  ist ein Skalarfeld. Sie ordnet jedem Volumenelement  $\Delta \mathbf{r}$ , einem Kubus der Kantenlänge  $\Delta r$ , die relative Häufigkeit von Teilchen der Sorte  $D$  in Abhängigkeit vom Abstand  $\Delta r$  bezüglich Teilchen einer Referenzsorte  $A$  zu. Hierzu werden zwei weitere Hilfszentren  $b$  (Teilchensorte  $B$ ) und  $c$  (Teilchensorte  $C$ ) benötigt, mit denen ein an Atom  $a$  (Teilchensorte  $A$ ) zentriertes, lokales Koordinatensystem in folgender Weise aufgespannt wird:

- Der Ursprung des lokalen Koordinatensystems ist  $\mathbf{r}_{Aa}(t)$ .
- Die Bindung zwischen  $a$  und  $b$  bestimmt die Richtung des ersten Basisvektors  $\mathbf{b}_1(t)$ :

$$\mathbf{b}_1(t) = \mathbf{e}_{Aa;Bb}(t) = \frac{\mathbf{r}_{Aa;Bb}(t)}{|\mathbf{r}_{Aa;Bb}(t)|}. \quad (3.43)$$

- Der Normalenvektor der von  $\mathbf{b}_1(t)$  und  $\mathbf{r}_{Aa;Cc}(t)$  aufgespannten Ebene legt den zweiten Basisvektor  $\mathbf{b}_2(t)$  fest:

$$\mathbf{b}_2(t) = \mathbf{b}_1(t) \times \mathbf{e}_{Aa;Cc}(t). \quad (3.44)$$

- Der dritte Basisvektor  $\mathbf{b}_3(t)$  steht senkrecht auf den beiden anderen Basisvektoren:

$$\mathbf{b}_3(t) = \mathbf{b}_1(t) \times \mathbf{b}_2(t). \quad (3.45)$$

### 3. Molekulardynamik

Mittels der Transformationsmatrix  $M_{abc}(t)$

$$\mathbf{M}_{abc}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_1^T(t) \\ \mathbf{b}_2^T(t) \\ \mathbf{b}_3^T(t) \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

wird jeder Ortsvektor in das an  $a$  zentrierte, lokale Koordinatensystem transformiert. Die räumliche Paarverteilungsfunktion ist folgendermaßen definiert:

$$g_{BAC-D}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N_A N_{BA} N_{CA} N_D (t_1 - t_0 + 1) (\Delta r)^3} \sum_{t=t_0}^{t_1} \sum_{a=1}^{N_A} \sum_{b=1}^{N_{BA}} \delta(r_{Aa;B,A(a,b)}(t)) \sum_{c=1}^{N_{CA}} \delta(r_{Aa;C,A(a,c)}(t)) \delta(r_{B,A(a,b);C,A(a,c)}(t)) \sum_{d=1}^{N_D} \delta(r_{Aa;Dd}(t)) \delta(r_{B,A(a,b);Dd}(t)) \delta(r_{C,A(a,c);Dd}(t)) \delta(\mathbf{M}_{abc}(t) \mathbf{r}_{Aa;Dd}(t) - \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}), \quad (3.47)$$

mit

$$N_{BA} = N_B / N_A \quad , \quad N_{CA} = N_C / N_A \quad (3.48)$$

und

$$\delta(\mathbf{a}, \Delta \mathbf{r}) = \delta(a_x, \Delta r_x) \delta(a_y, \Delta r_y) \delta(a_z, \Delta r_z) \quad (3.49)$$

als räumlicher Rechteck-Impulsfunktion über das Raumelement  $\Delta \mathbf{r}$ . Ein Subscript wie z.B.  $Aa; B, A(a, b)$  bedeutet, daß der Abstand zwischen dem  $a$ -ten Atom der Sorte  $A$  und einem Atom  $b$  der Sorte  $B$ , das laut Konnektivitätsliste<sup>4</sup> mit  $a$  verknüpft ist, bestimmt wird. Als obere Summationsgrenzen in Gleichung (3.47) werden  $N_{BA}$  bzw.  $N_{CA}$  und nicht wie zu vermuten  $N_B$  bzw.  $N_C$  verwendet, weil nur die direkt mit einem Atom des Referenzatomtyps  $A$  verknüpften Atome gezählt werden sollen. Bei Verwendung von  $N_B$  bzw.  $N_C$  würden alle Atome des Typs  $B$  bzw.  $C$  einbezogen und nicht nur die direkt gebundenen.

Zur graphischen Darstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen wird in dieser Arbeit die Isoflächen-Darstellung verwendet.

## 3.5. Diffusionskoeffizienten

In einer MD-Simulation ist der Translations-Diffusionskoeffizient (im Folgenden nur noch Diffusionskoeffizient genannt)  $D$  einer Teilchensorte einfach zu berechnen, denn dieser hängt über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung [83] direkt mit dem mittleren Verschiebungsquadrat  $\langle r^2 \rangle$  der interessierenden Teilchensorte zusammen:

$$D = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z) = \frac{\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle}{6t} = \frac{\langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle}{6t} = \frac{\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle}{6t} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6t}. \quad (3.50)$$

Aus der Geradensteigung einer Auftragung von  $\langle r^2 \rangle$  gegen die Zeit  $t$  kann somit der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

<sup>4</sup>Zur Berechnung der Kraftfeld-Energie muß die topologische Information, welches Zentrum wie mit welchen anderen Zentren verknüpft ist, angegeben werden. Hierzu dient die sogenannte Konnektivitätsliste.

### 3.6. Ortsfluktuationen

Als Maß der Fluktuation eines Teilchens  $i$  um seine Gleichgewichtsposition, der sogenannten Ortsfluktuation, wird in dieser Arbeit die Standardabweichung  $\sigma_i(r)$  seines Ortsvektors  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)^T$  verwendet:

$$\sigma_i(r) = \sqrt{\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2 + \langle y_i^2 \rangle - \langle y_i \rangle^2 + \langle z_i^2 \rangle - \langle z_i \rangle^2}, \quad (3.51)$$

wobei die Mittelung über alle Phasenraumpunkte erfolgt. Die Ortsfluktuation ist als ein Abstand eine skalare Größe und gibt die Standardabweichung einer isotropen Abweichung von der Gleichgewichtsposition (einem Vektor) eines Teilchens an. Sie kann somit als Maß für die Beweglichkeit eines Zentrums verwendet werden: Je höher die Ortsfluktuation, desto stärker konnte das Teilchen um seine thermodynamische Gleichgewichtsposition fluktuieren.

### 3. Molekulardynamik

# 4. Kohn–Sham-DFT-Untersuchung einiger Polyoxomolybdate und Polyoxowolframate

## 4.1. Einführung

Der redoxaktive Kern eines Dendrizyms ist ein Polyoxometallat. Polyoxometallate sind Salze von polynuklearen, metallhaltigen Säuren [84–89]. Diese umfangreiche Verbindungsklasse wird in Isopoly- und Heteropolysäuren unterteilt. Eine Verbindung, die nur Sauerstoff, Wasserstoff und eine formal positiv geladene Metallart enthält, ist eine Isopolysäure. Wenn zusätzlich ein anderes, formal positiv geladenes Element enthalten ist, ist die Verbindung eine Heteropolysäure.

Bei der Benennung eines Polyoxometallatstrukturtyps wird üblicherweise der (die) Name(n) desjenigen (derjenigen) Wissenschaftler(in) verwendet, der (die) diesen Strukturtyp aufgeklärt (nicht eine Verbindung mit diesem Strukturtyp zum ersten Mal entdeckt) haben. Hingegen wird für eine konkrete Realisierung des Strukturtyps der jeweilige systematische Namen verwendet.

Typischerweise überwiegt in Heteropolyoxometallaten ein bestimmtes Metall. Die Atome dieses Metalls werden Addendumatome genannt, während die Atome des anderen formal positiv geladenen Elements Heteroatome genannt werden. In Polyoxometallaten sind aus folgenden Gründen hauptsächlich Vanadium, Molybdän und Wolfram als Addendumatome zu finden:

- Vanadium, Molybdän und Wolfram können ihre Koordinationszahl mit Sauerstoff von vier auf sechs erhöhen, wenn sie in angesäuerter Lösung kondensieren.
- Die Ionenradien von Vanadium, Molybdän und Wolfram in ihren höchsten Oxidationszuständen fallen in den Bereich oktaedrischer Koordination in kubisch dichtesten Kugelpackungen formaler Oxidionen, deshalb werden  $\text{MO}_6$ -Oktaeder ausgebildet.
- Vanadium, Molybdän und Wolfram können mit einfach koordinierten Sauerstoffatomen Doppelbindungen ausbilden.
- Die  $\text{MO}_6$ -Oktaeder können durch Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfungen zu größeren Agglomeraten kondensieren.
- Die gebildeten Hetero- oder Isopolyoxometallate sind in ihrem Bildungsmilieu unlöslich und fallen aus, dies verschiebt das chemische Gleichgewicht zwischen Monometallat und Polyoxometallat auf die Seite des Polyoxometallats.

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Aufgrund ihrer elektronischen Struktur vermögen die meisten Polyoxometallate unter minimalen strukturellen Veränderungen reversibel Elektronen aufzunehmen und wieder abzugeben. Dieses Redoxverhalten macht die Polyoxometallate zu interessanten Kandidaten für die homogene und heterogene Katalyse, denn durch Variation des Addendum- oder Heteroelements, des Konstitutionsisomeren und der Oxidationszustände der Addendum- oder Heteroatome läßt sich das Redoxpotential eines Polyoxometallats mehr oder minder gezielt beeinflussen. Dies ist neben relativ einfacher Synthese und ausreichender thermodynamischer und kinetischer Stabilität ein Hauptgrund ihrer breiten Anwendung in Pharmakologie, Biochemie und der Katalyse. Ein Hauptnachteil der Polyoxometallate als Katalysator ist allerdings ihre geringe Substratspezifität, die sich durch das Fehlen sterisch anspruchsvoller Strukturelemente (wie bei den elementorganischen Katalysatoren oder den Enzymen), einer relativ einheitlich polarisierten Oberfläche (nur hydrophobe Bereiche, siehe oben) und einer relativ schwer polarisierbaren Elektronendichteverteilung erklären läßt. Zur Umgehung dieses Nachteils bietet es sich an, die Polyoxometallate mit einer sterisch anspruchsvollen Hülle aus organischen Kationen zu umgeben. Diesen Ansatz verfolgt die Entwicklung von Dendrizymen, wie ausführlich im Kapitel 8.1 beschrieben wird.

Wie im Kapitel 1 schon angedeutet, bestand ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung eines Polyoxowolframat-Kraftfeldes für die MD-Simulation von Dendrizymen. Obwohl es für die hier untersuchten Polyoxometallate eine Reihe von publizierten Daten gibt (siehe Literaturhinweise bei den einzelnen Verbindungen), sind die für die Entwicklung eines Kraftfeldes erforderlichen Informationen über Struktur, Schwingungsspektren und Elektronendichteverteilung nur unvollständig zugänglich. Desweiteren unterscheiden sich die verwendeten Basissätze und Methoden der einzelnen Publikationen signifikant voneinander. Eine für die Parametrisierung ausreichende Datengrundlage war also nicht vorhanden. Deshalb wurden in dieser Arbeit einige typische Polyoxomolybdate und Polyoxowolframate untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt auf den Polyoxowolframaten, da für die Verbindungsklasse der Polyoxowolframatopolyphosphate ein Kraftfeld generiert werden sollte. Aufgrund einer deutlichen, in der übrigen Literatur bisher unbeachteten Diskrepanz zwischen kristallographischen und theoretischen Gleichgewichtsstrukturen des Hexamolybdats und des  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats wurden diese beiden Verbindungen ebenfalls untersucht. Im Folgenden werden die erhaltenen Resultate nach einer Besprechung technischer Details der durchgeführten Rechnungen vorgestellt.

## 4.2. Technische Details der Kohn–Sham-DFT-Rechnungen

Alle im Kapitel 4 vorgestellten Resultate wurden mittels Kohn–Sham-DFT-Rechnungen unter Verwendung des Programms GAUSSIAN03 [47] gewonnen. Bezüglich der verwendeten Dichtefunktionale siehe Abschnitt 2.4.4, bezüglich verwendeter Basissätze und Pseudopotentiale siehe Abschnitt 2.5.3.

In den ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Vergleichsstudien am Hexamolybdato (Abschnitt 4.3.2) und am  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphat (Abschnitt 4.4.2) und den zeitabhängigen DFT-Rechnungen (TDDFT, siehe Abschnitt 4.7 und 4.8) wurden unter Zuhilfenahme der „charge density fitting“-Näherung für die Coulomb-Integrale mit automatisch generierten Hilfsbasissätzen durchgeführt. In den Strukturoptimierungen lag der Schwellenwert maxi-

maler Kräfte bei  $4.5 \cdot 10^{-4}$  au, derjenige maximaler Kernausslenkungen in internen Koordinaten bei  $1.8 \cdot 10^{-3}$  au. Der Schwellenwert für eine lineare Abhängigkeit von Basisfunktionen lag meistens bei  $10^{-6}$ , teilweise auch bei  $10^{-5}$ . Ein inkrementeller Fockmatrix-Aufbau führte bei Verwendung diffuser Basisfunktionen zu Konvergenzproblemen und wurde deshalb ausgeschaltet. Für die Strukturoptimierungen wurde ein Integrationsgitter von 99 radialen Schalen mit 590 Winkelpunkten pro Schale für alle Zentren verwendet („pruned“ für Nichtmetalle, „unpruned“ für Metalle). Dies führt zu Gleichgewichtsstrukturen deren Energie bis auf  $10^{-7}$  au konvergiert sind, derselben Genauigkeit der elektronischen Gesamtenergie.

In den harmonischen Normalschwingungsanalysen wurde die Genauigkeit der Integrationsgitter auf 75 radiale Schalen mit 302 Winkelpunkten pro Schale („pruned“ für Nichtmetalle, „unpruned“ für Metalle) verringert. Der Grenzwert bei der Lösung der CPKS-Gleichungen (in der AO-Basis) lag bei  $10^{-9}$  au. Die absolute Genauigkeit der berechneten Normalschwingungsfrequenzen ist unbekannt, aber Frequenzen entarteter Moden stimmen bis auf  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  überein.

Harmonische Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten wurden mittels analytischer zweiter Ableitungen der Energie bestimmt. Raman-Intensitäten wurden durch numerische Ableitung der molekularen Polarisierbarkeit nach der elektrischen Feldstärke bestimmt. Die elektrische Feldstärke betrug hierbei jeweils 0.001890 au für jede Raumrichtung.

Die TDDFT-Rechnungen zur Bestimmung der Anregungsenergien der niedrigsten Singulett-Zustände und von UV/VIS-Spektren wurden ebenfalls mit dem B3LYP-Hybridrichtefunktional und den in der Strukturoptimierung verwendeten Basissätzen, ECPs und Integrationsgittern durchgeführt.

Natural-population-analysis-Ladungen,  $q_{\text{NPA}}$ , wurden mit der in GAUSSIAN03 implementierten Version des NBO-Programms [90] bestimmt.

Bilder von Molekülstrukturen wurden mit dem Programm MOLDEN [91] erstellt.

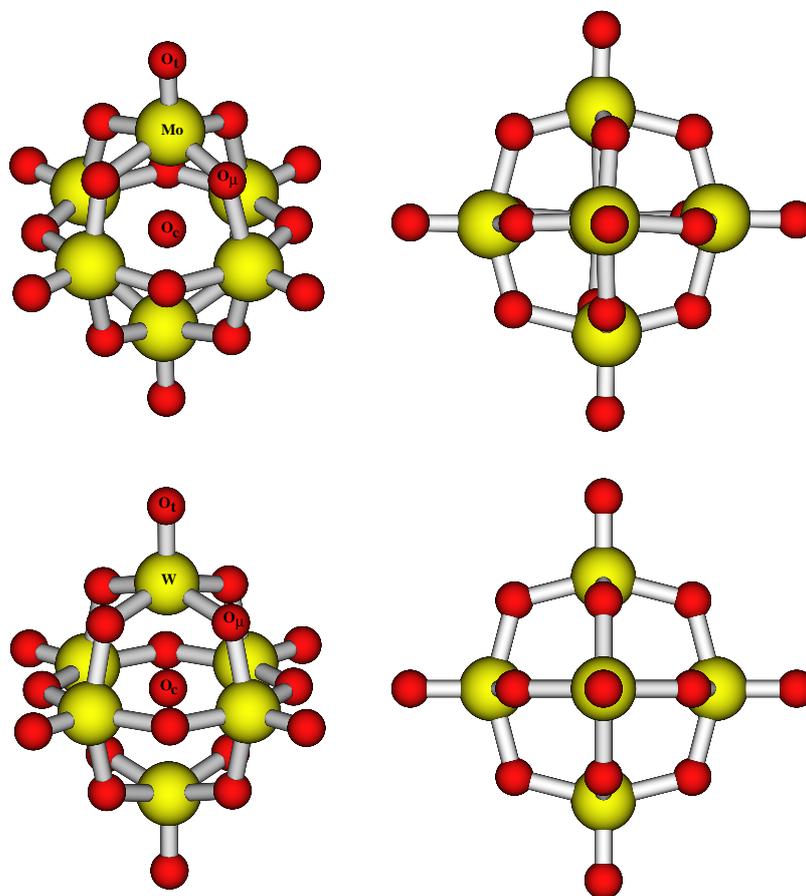
## 4.3. Lindqvist-Ionen

### 4.3.1. Generelles

Die Lindqvist-Struktur der Hexametalate  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$  mit  $n = 8$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  mit  $n = 2$ ; s. Abbildung 4.1), besteht aus einer oktaedrischen Anordnung von sechs Metallatomen um ein zentrales Sauerstoffatom  $\text{O}_c$ , wobei sich über jeder Ecke des Oktaeders ein verbrückendes Sauerstoffatom  $\text{O}_\mu$  befindet. Desweiteren befindet sich an jedem Metallatom ein terminales Sauerstoffatom  $\text{O}_t$ . Die idealisierte Struktur hat  $O_h$ -Symmetrie, aber es sind aus kristallographischen Untersuchungen nur leicht verzerrte Festkörperstrukturen bekannt. Die Sauerstoffatome bilden eine nahezu kubisch dichteste Kugelpackung. Die sechs verzerrten  $\text{MO}_6$ -Oktaeder in einer Lindqvist-Struktur sind eckenverknüpft.

In einer  $O_h$ -symmetrischen Hexametalatstruktur transformieren sich die irreduziblen Darstellungen der Atomorbitale wie in Tabelle 4.1 angegeben. Bereits aus dieser Tabelle folgt, daß in diesen Ionen kein Teil der elektronischen Struktur energetisch oder räumlich von anderen Teilen deutlich getrennt ist, da praktisch alle Zentrentypen zu allen irreduziblen Darstellungen beitragen.

Abbildung 4.1.: Obere Hälfte: Optimierte Struktur des Hexamolybdats,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  **1a** (Punktgruppe  $C_i$ ). Untere Hälfte: Optimierte Struktur des Hexawolframs,  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  **2** (Punktgruppe  $O_h$ ).



### 4.3.2. Das Hexamolybdat-Ion

#### Molekülstruktur

Die in dieser Arbeit gefundene Gleichgewichtsstruktur des Hexamolybdats  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  besitzt  $C_i$ -Symmetrie (diese Konformation wird **1a** genannt), wohingegen die  $O_h$ -symmetrische Konformation **1b** einen Sattelpunkt dritter Ordnung darstellt. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden Bridgemans [92, 93], der für alle Lindqvist-Ionen  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$   $O_h$ -symmetrische Minima gefunden hat.

In [92] wurden Strukturoptimierungen in Allelektronen-KS-DFT-Rechnungen mit dem SVWN-Funktional unter Verwendung einer triple-zeta-STO-Basis und eingefrorener, relativistisch durch den ZORA-Ansatz korrigierter Rumpfe durchgeführt. Die andere Arbeit [93] ist eine Vergleichsstudie über effektive Rumpfpotentiale, korrespondierende Basisätze und verschiedene Dichtefunktionale. Die ECPs und korrespondierenden GTOs waren das Stuttgart–Dresden-ECP (SDD) und das Hay–Wadt-ECP (LANL2DZ). Bei den Dichtefunktionalen handelte es sich um die Funktionale SVWN-, BP86- und B3LYP. Alle diese Rechnungen ergaben die  $O_h$ -symmetrische Struktur als Minimum.

Tabelle 4.1.: Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines Lindqvist-Ions (Punktgruppe  $O_h$ ).

Zentrum	AOs	$\Gamma(\text{AO})$ in $O_h$									
		$a_{1g}$	$a_{2g}$	$e_g$	$t_{1g}$	$t_{2g}$	$a_{1u}$	$a_{2u}$	$e_u$	$t_{1u}$	$t_{2u}$
$O_c$	$s$	1									
$O_c$	$p$									1	
$O_\mu$	$s$	1		1		1				1	1
$O_\mu$	$p$	1	1	2	2	2		1	1	3	2
$O_t$	$s$	1		1						1	
$O_t$	$p$	1		1	1	1				2	1
M	$s$	1		1						1	
M	$p$	1		1	1	1				2	1
M	$d$	1	1	2	1	2		1	1	2	2

Vor der Besprechung der in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen werden die Resultate einer von uns durchgeführten Basissatz/ECP/Funktional-Studie vorgestellt, welche die Unterschiede zwischen Bridgemans und unseren Ergebnissen relativiert.

Es wurden die Gleichgewichtsstrukturen der  $O_h$ -symmetrischen Konformation **1b** mit verschiedenen Methoden bestimmt und die Art des stationären Punktes durch eine Normalschwingungsanalyse überprüft. Die Resultate sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Bereits auf dem HF/SBKJC Niveau ergibt die Normalschwingungsanalyse eine dreifach entartete  $F_{1g}$ -Mode mit einer imaginären Frequenz von  $i130 \text{ cm}^{-1}$ . Auf dem B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau wurde die imaginäre Frequenz nach  $i118 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Eine Symmetrierniedrigung von  $O_h$  nach  $C_i$ , die einer Gerüstdeformation entlang den  $F_{1g}$ -Normalkoordinaten entspricht, führt zu einem Minimum.

Um die Unterschiede zwischen Bridgemans und unseren Ergebnissen zu klären, wurde der Einfluß von Polarisationsfunktionen auf Gleichgewichtsstrukturen und Normalschwingungsfrequenzen für die von Bridgeman benutzten ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Kombinationen untersucht. Polarisationsfunktionen für Molybdän, die zusammen mit dem SDD- und LANL2DZ-Basissatz verwendet wurden, sind durch Maximierung der Korrelationsenergie von atomaren High-Spin-Zuständen in der Konfiguration  $4d^5 5s^1$  auf dem ROMP2 Niveau gewonnen worden. Dieses Vorgehen ergibt für LANL2DZ  $\alpha_f = 0.96$  und für SDD  $\alpha_f = 0.99$ . Am Sauerstoff wurde eine Polarisationsfunktion mit  $\alpha_d = 0.8$  benutzt.

Tabelle 4.2 zeigt, daß für alle verwendeten Dichtefunktionale die Verwendung von Polarisationsfunktionen 3–4 pm kürzere Kernabstände verursacht. Die Übereinstimmung zwischen den SVWN-Daten und experimentellen Daten (siehe Tabelle 4.3) ist sehr gut, wohingegen die BP86- und B3LYP-Daten eindeutig zu lange theoretische Kernabstände aufzeigen.

Vielleicht etwas interessanter ist der Einfluß der Polarisationsfunktionen auf die Sattelpunktordnung in der Punktgruppe  $O_h$ . In allen hier untersuchten Fällen ist die Normalschwingung mit der niedrigsten reellen oder imaginären Frequenz  $F_{1g}$ -symmetrisch und diejenige mit der höchsten Frequenz  $A_{1g}$ -symmetrisch. Durch die Verwendung der Polarisationsfunktionen steigt die Frequenz der  $A_{1g}$ -symmetrischen Schwingung um circa 30–40  $\text{cm}^{-1}$ , wohingegen die Frequenz der  $F_{1g}$ -symmetrischen Schwingung erniedrigt oder gar zu imaginären Werten verschoben wird. Auf dem SVWN-Niveau ist der  $O_h$ -symmetrische stationäre Punkt ein echtes Minimum. Auf dem BP86-Niveau ist ein echtes Minimum nur

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Tabelle 4.2.: ECP/Basissatz/Dichtefunktional-Abhängigkeit der Kernabstände (in pm) und Sattelpunktsordnung des Hexamolybdats **1b** (Punktgruppe  $O_h$ ).  $\nu_{\min}$  und  $\nu_{\max}$  sind die niedrigste reelle (oder imaginäre) und höchste harmonische Normalschwingungsfrequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Methode	Mo–O <sub>c</sub>	Mo–O <sub>t</sub>	Mo–O <sub>μ</sub>	$\nu_{\min}$ ( $F_{1g}$ )	$\nu_{\max}$ ( $A_{1g}$ )
SVWN/LANL2DZ	235.4	173.1	193.0	122	991
SVWN/LANL2DZ( <i>d, f</i> )	231.0	169.5	190.7	97	1020
SVWN/SDD	235.8	173.5	193.4	126	974
SVWN/SDD( <i>d, f</i> )	231.7	169.6	191.1	86	1008
BP86/LANL2DZ	238.6	174.8	196.0	56	952
BP86/LANL2DZ( <i>d, f</i> )	234.3	171.2	193.7	i67	981
BP86/SDD	238.8	174.7	195.9	90	944
BP86/SDD( <i>d, f</i> )	234.8	170.8	193.7	i57	978
B3LYP/LANL2DZ	238.2	173.0	194.8	i109	1000
B3LYP/LANL2DZ( <i>d, f</i> )	233.8	169.3	192.6	i150	1031
B3LYP/SDD	238.8	173.2	195.4	i55	986
B3LYP/SDD( <i>d, f</i> )	234.5	169.2	192.8	i136	1024
B3LYP/SBKJC+( <i>d, f</i> )	234.8	170.1	193.3	i118	1028
HF/SBKJC	237.3	167.9	192.5	i130	1144

ohne Polarisationsfunktionen zu erhalten, während mit Polarisationsfunktionen ein Sattelpunkt dritter Ordnung erhalten wird. Das B3LYP-Niveau erzeugt mit allen eingesetzten ECP/Basissatz-Kombinationen Sattelpunkte dritter Ordnung.

Die höchste experimentell bestimmte Schwingungsfrequenz liegt im Bereich von 980–987  $\text{cm}^{-1}$ , siehe Tabelle 4.5. Die Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Schwingungsfrequenzen für die  $O_h$ -symmetrische Konformation **1b** auf dem SVWN-Niveau und für die  $C_i$ -symmetrische Konformation **1a** auf dem B3LYP-Niveau sind von gleicher Größenordnung. Eine Entscheidung für eine der beiden Konformationen, die nur auf den berechneten Normalschwingungsfrequenzen beruht, ist deshalb unmöglich. Dieser Vergleich zeigt, daß die heutzutage möglichen Kohn–Sham-DFT-Rechnungen für Übergangsmetallverbindungen immer noch Vorsicht gebieten und generell nicht zweifelsfreie Ergebnisse liefern. Für diese Widersprüchlichkeiten sind Mängel der Basissätze und/oder Dichtefunktionale verantwortlich.

Im Fall des Phosphor- $\alpha$ -Keggin-Ions sowie des Phosphor- $\alpha$ -Wells–Dawson-Ions (siehe Abschnitt 4.4 und 4.5) ist bekannt [94, 95], daß die Molybdän-Verbindungen niedrigere Symmetrie als die analogen Wolfram-Verbindungen haben. Dies konnte in dieser Arbeit reproduziert werden. Dies und gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Gleichgewichtsstrukturparametern und Schwingungsfrequenzen führt zu der Ansicht, daß die erhaltenen Ergebnisse für das Hexamolybdat **1** brauchbar sind und **1** wirklich eine  $C_i$ -symmetrische Gleichgewichtsstruktur hat. Nachfolgend werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse diskutiert, wobei mit der Molekülstruktur von  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  begonnen wird.

Eine Auswahl von Strukturparametern aus experimentellen Untersuchungen (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, XRD<sup>1</sup>, [96–98]) und theoretischen Arbeiten ([92] und diese Arbeit) ist in Tabelle 4.3 gegeben, zusammen mit der verwendeten Punktgruppe und der elektronischen Gesamtenergie (wenn zugänglich).

Tabelle 4.3.: Experimentelle (XRD; Punktgruppe  $C_1$ ) und theoretische (KS-DFT;  $C_i$ -symmetrische Konformation **1a** und  $O_h$ -symmetrische Konformation, **1b**) Strukturparameter des Hexamolybdates **1**.

	Experiment (XRD) [96–98]	Theorie (KS-DFT)		
		Konformation <b>1b</b> [92]	diese Arbeit	Konformation <b>1a</b> diese Arbeit
Punktgruppe	$C_1$	$O_h$	$O_h$	$C_i$
$E / \text{au}$	–	k.A.	-712.851123	-712.852463
Sattelpunktordnung	0	0	3	0
Kernabstände / pm				
Mo–O <sub>t</sub>	167.2 – 172.1	171	170.1	170.2
Mo–O <sub>μ</sub>	187.6 – 196.5	193	193.3	186.7, 186.9, 201.2, 201.5
Mo–O <sub>c</sub>	230.2 – 232.9	232	234.8	235.2, 235.3
O <sub>μ</sub> –O <sub>c</sub>	261.4 – 265.6	k.A.	265.1	265.8, 265.9, 266.0
O <sub>μ</sub> –O <sub>μ</sub>	261.5 – 267.8	k.A.	265.1	262.1, 265.7, 266.0, 269.7
Winkel / °				
Mo–O <sub>c</sub> –Mo	89.0 – 90.3	90.0	90.0	89.8, 90.2
Mo–O <sub>μ</sub> –Mo	115.9 – 118.1	k.A.	118.3	117.7, 118.2
O <sub>μ</sub> –Mo–O <sub>μ</sub>	151.7 – 154.2	k.A.	151.7	151.2, 151.3
O <sub>μ</sub> –Mo–O <sub>t</sub>	100.9 – 105.4	k.A.	104.2	102.6, 102.8, 105.3, 105.4
O <sub>μ</sub> –Mo–O <sub>c</sub>	76.0 – 77.7	k.A.	75.8	74.5, 74.6, 77.1
Mo–O <sub>μ</sub> –Mo–O <sub>t</sub>	176.9 – 180.0	180.0	180.0	177.1
Mo–O <sub>μ</sub> –Mo–O <sub>μ</sub>	0.0 – 11.6	0.0	0.0	10.4

k.A. = keine Angabe

Zuerst folgt ein Vergleich der Strukturparameter der  $C_i$ -symmetrischen Konformation **1a** mit den experimentellen XRD-Daten. Hierzu erscheint eine Trennung in bindende und nichtbindende Abstände sinnvoll. Ein Chemiker wird in einer Lindqvist-Struktur die M–O<sub>t</sub> und M–O<sub>μ</sub> Abstände eine Bindung nennen, alle anderen Distanzen hingegen nicht, da diese bedeutend länger als mittlere Bindungsabstände sind.

Der Mo–O<sub>t</sub>-Abstand von 170.2 pm stimmt gut mit dem experimentellen Intervall von 167–172 pm überein. Die berechneten Mo–O<sub>μ</sub>-Abstände, die im Bereich von 186.7 bis 201.5 pm liegen, scheinen maximal 4 pm zu lang zu sein, verglichen mit den experimentellen Werten von 187–197 pm. Der weite Bereich der experimentellen Kernabstände beweist die Empfindlichkeit dieser Bindungen gegenüber Kristallpackungseffekten. In **1a** hat jedes Molybdänatom zwei kurze und zwei lange Mo–O<sub>μ</sub>-Bindungen, wobei kurze und lange Mo–O<sub>μ</sub>-Bindungen *trans* zueinander stehen.

Bei den nichtbindenden Abständen sind die berechneten Mo–O<sub>c</sub>-Abstände von 235.2 und 235.3 pm rund 3 pm länger als im experimentellen Intervall von 230–233 pm. Die

<sup>1</sup>Engl.: X-ray diffraction

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

berechneten  $O_\mu$ - $O_c$ -Abstände von 265.8–266.0 pm stimmen gut mit dem experimentellen Intervall von 261–266 pm überein. Interessanterweise unterscheiden sich die berechneten  $O_\mu$ - $O_\mu$ -Abstände, die zwischen 262.1 pm und 269.7 pm liegen, jedoch maximal um ungefähr 3 pm von den experimentellen Werten.

Alle Winkel in der Gleichgewichtsstruktur von **1a** stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die  $O_\mu$ -Mo- $O_t$ -Winkel in **1a** sind erwartungsgemäß etwas kleiner als die O-Mo-O-Tetraederwinkel im  $MoO_4^{2-}$ -Ion. Die berechneten Diederwinkel Mo- $O_\mu$ -Mo- $O_\mu$  von  $10.4^\circ$  liegen im experimentell bestimmten Bereich von  $0.0$ – $11.6^\circ$ .

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Verzerrung von  $O_h$  nach  $C_i$  etwas überschätzt wird, weil zu lange Mo- $O_c$ -Abstände erhalten werden und die Alternanz der Mo- $O_\mu$ -Abstände überbetont wird. Dies ist höchstwahrscheinlich keine Folge von Basissatz- oder ECP-Mängeln. Vielmehr dürfte die generell mangelhafte Beschreibung nichtbindender Wechselwirkungen durch die verfügbaren Dichtefunktionale die Unterschätzung der Mo- $O_c$ -Wechselwirkung verursachen. Es ist zu erwarten, daß eine genauere Beschreibung mit einem verbesserten Dichtefunktional den Mo- $O_c$ -Abstand signifikant verkürzen würde. Unter der Einschränkung der  $C_i$ -Symmetrie und nahezu konstanten Bindungswinkeln (wie in der Symmetrierniedrigung von  $O_h$  nach  $C_i$  zu beobachteten) führt eine Verlängerung des Mo- $O_c$ -Abstandes zu den beobachteten Mängeln der berechneten Kernabstände. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten für die Strukturwinkel kann die Gleichgewichtsstruktur von **1a** gegenüber der experimentellen Struktur als winkeltreu aufgeweitet aufgefaßt werden.

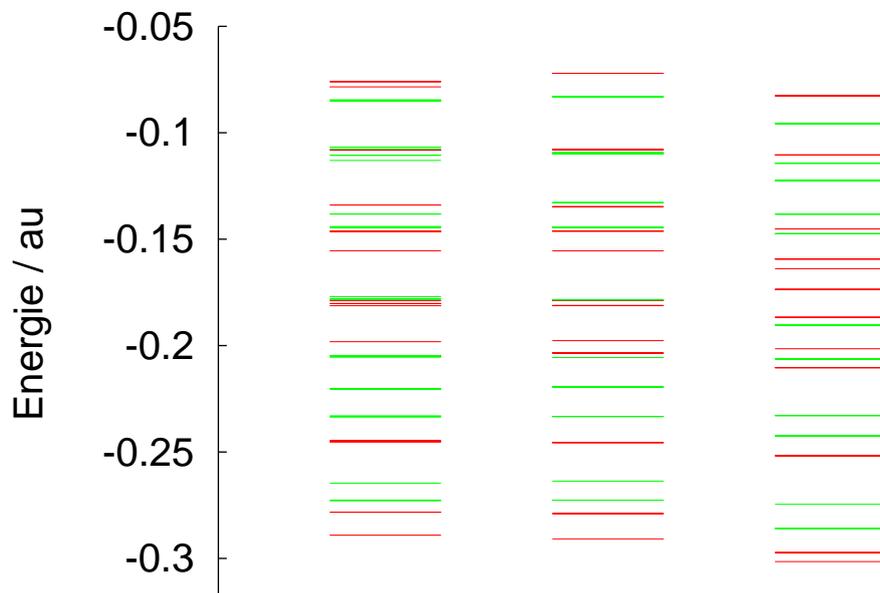
Auch ein Vergleich zwischen der  $O_h$ -symmetrischen Konformation **1b** und der  $C_i$ -symmetrischen Konformation **1a** ist interessant. Der Mo- $O_c$ -Abstand von 234.8 pm ist in **1b** nur 0.5 pm kürzer als der in **1a**. Die Mo- $O_t$ -Distanz ist in beiden Konformationen nahezu dieselbe. Die längeren Mo- $O_\mu$ -Abstände in **1a** sind ungefähr 8 pm länger, die kürzeren etwa 6.5 pm kürzer als die Mo- $O_\mu$ -Abstände in **1b**. Die nichtbindenden  $O_\mu$ - $O_c$ -Distanzen in **1a** sind ungefähr 1 pm länger als in **1b**. Die  $O_\mu$ - $O_\mu$ -Abstände in **1a** unterscheiden sich rund 3 bis 5 pm von denen in **1b**. Die Winkeländerungen betragen maximal  $1.3^\circ$  und sind damit vernachlässigbar gering. Die Veränderung des Mo- $O_\mu$ -Mo- $O_\mu$ -Diederwinkels von  $0.0^\circ$  auf  $10.4^\circ$  ist natürlich eine Notwendigkeit aufgrund der Symmetriereduktion von  $O_h$  auf  $C_i$ .

#### Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von **1a** ( $C_i$ ) ist:  $1a_g^2 1a_u^2 2a_u^2 3a_u^2 2a_g^2 3a_g^2 4a_g^2 4a_u^2 5a_u^2 6a_u^2 5a_g^2 6a_g^2 7a_g^2 8a_g^2 9a_g^2 7a_u^2 8a_u^2 9a_u^2 10a_u^2 11a_u^2 12a_u^2 10a_g^2 11a_g^2 12a_g^2 13a_g^2 14a_g^2 15a_g^2 13a_u^2 14a_u^2 15a_u^2 16a_g^2 16a_u^2 17a_u^2 18a_u^2 17a_g^2 18a_g^2 19a_u^2 20a_u^2 21a_u^2 19a_g^2 20a_g^2 21a_g^2 22a_g^2 - 23a_g^2 24a_g^2 25a_g^2 22a_u^2 23a_u^2 24a_u^2 25a_u^2 26a_g^2 27a_g^2 28a_g^2 26a_u^2 27a_u^2 28a_u^2 29a_u^2 30a_u^2 31a_u^2 32a_u^2 33a_u^2 29a_g^2 30a_g^2 31a_g^2 34a_u^2 32a_g^2 33a_g^2 34a_g^2 35a_g^2 36a_g^2 37a_g^2 35a_u^2 36a_u^2 37a_u^2 38a_u^2 39a_u^2 40a_u^2 41a_u^2 38a_g^2 39a_g^2 40a_g^2 41a_g^2 42a_u^2 42a_g^2 43a_g^2 43a_u^2 44a_u^2 45a_u^2 44a_g^2 45a_g^2 46a_u^2 46a_g^2 47a_u^2 48a_u^2 49a_u^2 50a_u^2 51a_u^2 47a_g^2 48a_g^2 49a_g^2 52a_u^0 53a_u^0 X  $^1A_g$ . Die letzten beiden Orbitale sind das LUMO und das LUMO+1.$

Ein MO-Schema besetzter Valenzorbitale der Lindqvist-Ionen **1a** ( $C_i$ ), **1b** ( $O_h$ ) und **2** ( $O_h$ , siehe Abschnitt 4.3.3) ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Es werden nur die Kohn-Sham-Orbitale der  $C_i$ -symmetrischen Konformation **1a** des Hexamolybdates besprochen, weil in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf den Grundzustands-Eigenschaften der untersuchten Verbindungen liegt. Die Kohn-Sham-Orbitalenergien von **1b** sind nur deshalb in Abbildung 4.2 aufgenommen worden, um zu zeigen, daß diese sich im Verlauf der Verzerrung von  $O_h$  nach  $C_i$  kaum verändern.

Abbildung 4.2.: MO-Schema besetzter Valenzorbitale der Lindqvist-Ionen **1a** ( $C_i$ , links), **1b** ( $O_h$ , Mitte) und **2** ( $O_h$ , rechts). Rote (grüne) Linien stehen für Niveaus gerader (ungerader) Parität.



Die MOs  $1a_g - 22a_g$  von **1a** stellen outer-core-Orbitale dar, SALCs<sup>2</sup> aus hauptsächlich  $2s$ -AOs des Sauerstoffs und  $4s$ - und  $4p$ -AOs des Molybdäns. Ihre Orbitalenergien  $\epsilon$  reichen von  $-2.452$  bis  $-0.697$  au. Dieser MO-Satz ist in drei energetische Teile aufgespalten:  $1a_g - 3a_g$  ( $-2.452 \leq \epsilon \leq -2.451$  au),  $4a_g - 12a_g$  ( $-1.466 \leq \epsilon \leq -1.446$  au) und  $13a_g - 22a_g$  ( $-0.768 \leq \epsilon \leq -0.697$  au). Diese 43 MOs sind um circa 0.41 au von den 67 Valenz-MOs  $23a_g - 49a_g$  getrennt. Diese stellen SALCs aus hauptsächlich  $2p$ -AOs des Sauerstoffs und  $4d$ - and  $5s$ -AOs des Molybdäns dar. Ihre Energien reichen von  $-0.289$  au bis zu  $-0.076$  au. Der Valenzteil des MO-Schemas zeigt keine signifikanten größeren Energielücken. Der HOMO-LUMO-Abstand ist 0.162 au. Die AO-Zusammensetzung der Valenz-MOs von **1a** wird nicht weiter im Detail diskutiert, da sich diese von derjenigen des Hexawolframats **2** nur geringfügig unterscheidet. Eine aufgrund der höheren Symmetrie des Hexawolframats leichtere Beschreibung der MOs findet sich im Abschnitt 4.3.3.

### Partialladungen

Tabelle 4.4 zeigt die Mulliken- und NPA-Ladungen für **1a** und **1b**. Molybdän hat eine deutlich niedrigere Elektronegativität als Sauerstoff, deswegen sind negative Partialladungen für Molybdän-Zentren und positive für Sauerstoff-Zentren unsinnig. Hieraus mag man schließen, daß die NPA-Ladungen sinnvoller als die Mulliken-Ladungen sind. Diese Sichtweise wird durch die Einbeziehung des Hexawolframats **2** in die Diskussion unterstützt. Die NPA-Ladungen werden durch den Ersatz von Molybdän durch Wolfram nur geringfügig

<sup>2</sup>Symmetrieadaptierte Linearkombinationen (*engl.*: symmetry adapted linear combinations).

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

verändert (im Gegensatz zu den Mulliken-Ladungen). Die Unterschiede in der molekularen und elektronischen Struktur zwischen **1** und **2** sind geringfügig, so das ähnliche outer-core- und Valenz-Ladungsdichteverteilungen zu erwarten sind. Die Mulliken-Ladungen passen nicht in dieses Bild, die NPA-Ladungen hingegen schon. Deswegen sind erstere nicht vertrauenswürdig und können auch für keine weitere Analyse verwendet werden.

Tabelle 4.4.: Mulliken-Ladungen,  $q_M$ , und NPA-Ladungen,  $q_{\text{NPA}}$  (in atomaren Einheiten), der Lindqvist-Ionen **1a** ( $C_i$ ), **1b** ( $O_h$ ) und **2** ( $O_h$ ).

	<b>1a</b> , M = Mo		<b>1b</b> , M = Mo		<b>2</b> , M = W	
Zentrum	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$
M	-0.883	1.920	-0.923	1.922	0.540	2.062
$O_c$	0.746	-1.228	0.946	-1.227	-0.568	-1.208
$O_\mu$	0.047	-0.750	0.047	-0.753	-0.019	-0.792
$O_t$	0.323	-0.549	0.337	-0.545	-0.741	-0.610

Die Hexametallate des Molybdäns und Wolframs werden manchmal als ein neutraler  $M_6O_{18}$ -Käfig mit zentralem Oxid-Ion  $O^{2-}$  enthält, angesehen. Die NPA-Ladungen vermitteln ein anderes Bild, denn aus diesen ergibt sich ein Ladungstransfer von  $0.8 e$  des Zentralsauerstoffs in den Metall-Sauerstoff-Käfig. Zusätzliche qualitative Argumente, die stützen sind:

- die Instabilität des isolierten Oxid-Anions,  $O^{2-}$ , bezüglich Elektronenabgabe,
- die benötigte stabilisierende Umgebung polarisiert notwendigerweise das (hypothetische) Oxid-Ion und wird dadurch selbst polarisiert, vielleicht in einem Maße, das man Bindungsbildung nennen könnte,
- die Symmetriereduktion von  $K_h$  (isoliertes Oxid-Ion) nach  $O_h$  (idealisierte Struktur des Lindqvist-Ions) erlaubt,  $p$ -AOs des zentralen Sauerstoffs mit SALCs des  $M_6O_{18}$ -Käfigs zu kombinieren. Man kann unter diesen leicht Kombinationen finden, die das Bild einer Donor-Akzeptor-Bindung stützen: im Bild lokalisierter Orbitale wechselwirken gefüllte  $p$ -AOs des zentralen  $O_c$  mit leeren  $\sigma^*(M-O_t)$ - und  $\pi^*(M-O_t)$ -Käfig-Orbitalen.

Alle diese Argumente und die NPA-Ladungen, zeigen deutlich den rein formalen Charakter des einfachen Bildes, in dem das Lindqvist-Ion ein neutraler  $M_6O_{18}$ -Käfig mit einem zentralen Oxid-Ion ist. Diese Sichtweise stimmt mit der von Bridgeman [92] und Tytko [99] überein und stützt deren weitere Schlußfolgerungen.

#### Symmetrierniedrigung der Molekülstruktur

Der mit der Symmetrierniedrigung von  $O_h$  nach  $C_i$  des Molybdän-Linqvist-Ions **1** verbundene Energiegewinn von  $0.8 \text{ kcal/mol}$  kann bis zu diesem Punkt folgendermaßen verstanden werden: Da die Ladungsdichteverteilung und die Partialladungen sich während dieses Prozesses nicht signifikant verändern, kann kein elektrostatischer Grund die Ursache der Symmetriereduktion sein. Also bleiben nur strukturelle Gründe über. Die Verkürzung einer

Hälfte der Mo–O<sub>μ</sub>-Abstände überkompensiert energetisch die Verlängerung der anderen Hälfte.

Obwohl die elektronischen Gesamtenergien der beiden Konformationen **1a** und **1b** dicht beieinanderliegen, ist der Energieunterschied von 0.8 kcal/mol im Rahmen der Rechengenauigkeit signifikant zu nennen und stellt somit keine Artefakt der Gittergenauigkeit oder anderer numerischer Einflüsse dar. Andererseits muß auch zugegeben werden, daß der Einbezug von Umgebungseffekten im Kristallgitter oder in Lösungen diesen Unterschied bedeutungslos machen kann. Trotzdem ist der Energieunterschied beider Konformationsisomere von Bedeutung für das Phänomen, daß die Kristallstrukturen der Molybdän-Lindqvist-Ionen im Rahmen der Standardabweichungen deutlich verzerrter vorliegen als die analogen Wolfram-Lindqvist-Ionen. Obwohl also der Energieunterschied für die chemische Reaktivität höchstwahrscheinlich irrelevant ist, ist er für das Verständnis der Festkörperchemie von Polyoxomolybdaten wichtig.

### Normalschwingungen

Neben der Symmetrie der Molekülstruktur des Hexamolybdats ist auch die Zuweisung der Schwingungsfrequenzen des Hexamolybdats experimentell unsicher. Experimentelle IR- und Raman-Spektren wurden den Arbeiten [100–102] entnommen. In allen diesen Arbeiten wurde das sehr schwach polarisierende Tetra-*n*-butylammonium-Ion (TBA) als Gegenion verwendet. Unglücklicherweise haben die TBA–Hexamolybdat-Kristalle nur eine sehr niedrige Raumgruppensymmetrie, so daß alle Polyoxometallat-Kerne nur allgemeine Lagen in der Einheitszelle einnehmen. Es ist also nur möglich, Pseudosymmetrie für das Polyoxometallat festzustellen, die in diesen Kristallstrukturen  $C_1$  ist. Trotzdem wurde in den experimentellen Normalschwingungsanalysen die Punktgruppe  $O_h$  für **1** verwendet. Dann transformieren sich die die 69 Schwingungen der Lindqvist-Hexametallate nach folgenden irreduzible Darstellungen:

$$\Gamma_{vib} = 3A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 4E_g \oplus 3F_{1g} \oplus 4F_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_u \oplus 7F_{1u} \oplus 4F_{2u},$$

wobei die  $A_{1g}$ -,  $E_g$ - und  $F_{2g}$ -Schwingungen (57 Schwingungen) Raman-aktiv und die zwölf  $F_{1u}$ -Schwingungen IR-aktiv sind. In der Punktgruppe  $C_i$  transformieren diese Normalschwingungen nach folgenden irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma_{vib} = 33A_g \oplus 36A_u,$$

wobei  $A_g$ -Moden Raman-aktiv und  $A_u$ -Moden IR-aktiv sind.

Tabelle 4.5 zeigt experimentelle Schwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{exp}}$  (Intensitätsinformationen in Klammern), berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{theo}}$ , korrespondierende Kraftkonstanten  $f$  und Intensitäten  $I$ .

Die käfigartige Lindqvist-Struktur führt dazu, daß nahezu alle Normalschwingungen des Hexametallats stark delokalisiert sind, so daß eine anschauliche Beschreibung mit Gruppenbewegungs-Symbolen sinnlos ist. Um wenigstens eine ungefähre Beschreibung der Normalschwingungen von **1a** zu geben, werden die wichtigsten Komponenten in der letzten Spalte von Tabelle 4.5 aufgeführt.

Aufgrund der Quasientartung vieler berechneter Normalschwingungen ist zu erwarten, daß im experimentellen Spektrum viel weniger Schwingungen sichtbar sind als theoretisch möglich und daß die quasientarteten Moden miteinander koppeln. Für die niederfrequenten

Tabelle 4.5.: Experimentelle Schwingungsfrequenzen von **1** und berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen der  $G_2$ -symmetrischen Konformation **1a** des Hexamolybdats.

Mode	Symmetrie- rasse	$\nu_{\text{exp}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{theor}}$ $\text{cm}^{-1}$	$f$	$I_{\text{Raman}}$	$I_{\text{IR}}$	Näherungsweise Beschreibung
		[102]	[100]	$\text{mdyn}/\text{\AA}$	$\text{\AA}^3/\text{u}$	$\text{km}/\text{mol}$	
1	$A_g$	987 (p)	980 (vs, p)	11,555	244,3 (p)	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
2	$A_g$	954	951 (m)	10,535	125,3	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
3	$A_g$	810	809 (w)	10,533	125,4	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
4	$A_g$			6,744	7,1	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
5	$A_g$			6,742	7,1	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
6	$A_g$			4,984	4,0	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
7	$A_g$	597 (p)	580 (w, vb, p)	3,405	32,9 (p)	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
8	$A_g$			3,884	3,884	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
9	$A_g$			3,881	9,7	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
10	$A_g$			2,989	4,7	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
11	$A_g$			2,989	4,7	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
12	$A_g$			2,128	5,6 (p)	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
13	$A_g$			1,986	4,9 (p)	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
14	$A_g$	440		1,908	0,3	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
15	$A_g$			1,908	0,3	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
16	$A_g$			1,784	0,5	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
17	$A_g$			1,782	0,5	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
18	$A_g$	329		1,544	7,1 (p)	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
19	$A_g$			2,306	34,1 (p)	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
20	$A_g$	286 (p)	278 (s, p)	0,592	0,2 (p)	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
21	$A_g$			0,605	0,2	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
22	$A_g$			0,601	0,2	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
23	$A_g$			0,803	0,1	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
24	$A_g$			0,805	0,1	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
25	$A_g$			0,693	0,7 (p)	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
26	$A_g$	207	197 (vs)	0,461	11,6	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
27	$A_g$			0,461	11,6	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
28	$A_g$	200	163 (w, b)	0,502	10,4 (p)	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
29	$A_g$	166		0,651	7,0	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
30	$A_g$			0,651	7,0	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
31	$A_g$			0,303	7,5 (p)	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
32	$A_g$			0,063	0,4	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
33	$A_g$			0,082	0,4	0,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
34	$A_u$		957 (vs)	10,570	0,0	66,4	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c)$
35	$A_u$			10,569	0,0	663,8	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c)$
36	$A_u$			10,568	0,0	663,2	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c)$
37	$A_u$		798 (vs)	6,929	0,0	911,1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c)$
38	$A_u$			6,857	0,0	858,1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu)$
39	$A_u$			6,856	0,0	858,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu)$
40	$A_u$		602 (m,b)	4,100	0,0	100,1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
41	$A_u$			3,809	0,0	64,3	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
42	$A_u$			3,807	0,0	64,3	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
43	$A_u$			3,156	0,0	27,1	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
44	$A_u$			3,154	0,0	26,8	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
45	$A_u$			2,804	0,0	41,1	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
46	$A_u$			2,634	0,0	4,9	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
47	$A_u$			2,138	0,0	8,2	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
48	$A_u$		438 (m,b)	2,441	0,0	127,7	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
49	$A_u$			2,438	0,0	127,6	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
50	$A_u$			1,831	0,0	69,3	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
51	$A_u$			1,827	0,0	68,9	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
52	$A_u$		356 (m)	1,728	0,0	104,4	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
53	$A_u$			1,283	0,0	2,2	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
54	$A_u$			1,281	0,0	2,0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
55	$A_u$			1,280	0,0	4,6	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
56	$A_u$			0,763	0,0	0,1	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
57	$A_u$			0,762	0,0	0,1	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
58	$A_u$			0,558	0,0	5,7	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
59	$A_u$			0,558	0,0	5,6	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
60	$A_u$			0,471	0,0	8,4	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
61	$A_u$		220 (w)	0,600	0,0	1,9	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
62	$A_u$			0,469	0,0	1,5	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
63	$A_u$			0,469	0,0	1,5	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
64	$A_u$		192 (sh)	0,555	0,0	3,1	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
65	$A_u$			0,555	0,0	3,1	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
66	$A_u$			0,500	0,0	0,4	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
67	$A_u$			0,484	0,0	0,0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
68	$A_u$			0,440	0,0	0,1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
69	$A_u$			0,439	0,0	0,1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$

IR-aktiven Normalschwingungen werden sehr niedrige Intensitäten berechnet. Deshalb ist es zu erwarten, daß das experimentelle Spektrum einige wenige, schlecht aufgelöste Absorptionsbanden aufweist. Dies ist in der Tat der Fall: Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* [101] konnten nur sieben Raman-aktive und sechs IR-aktive Banden beobachten. Selbst für ein hypothetisches  $O_h$ -symmetrisches Hexamolybdat wären dies zu wenige Banden. Trotzdem kann auch eine Normalschwingungsanalyse einer  $O_h$ -symmetrischen Konformation gut mit den experimentellen Spektren in Einklang gebracht werden [92].

Ein Vergleich theoretischer und experimenteller Schwingungsfrequenzen von **1a** ist schwierig und bis zu einem gewissen Grad auch willkürlich. Das Hauptproblem ist die Quasientartung vieler Moden. Für Mode  $\nu_1$  kann die experimentelle Frequenz aufgrund des Polarisationsgrades eindeutig zugeordnet werden. Die experimentelle Frequenz von 951–958  $\text{cm}^{-1}$  kann nicht eindeutig den Moden  $\nu_2$  oder  $\nu_3$  zugewiesen werden, da nicht nur die Frequenzen sondern auch die Intensitäten quasientartet sind. Dasselbe gilt für die experimentellen Frequenzen von 809–817  $\text{cm}^{-1}$ , da die in Frage kommenden Moden  $\nu_4$  und  $\nu_5$  ebenfalls quasientartet sind. Mode  $\nu_7$  kann aufgrund des Polarisationsgrades eindeutig zugeordnet werden. Die breite experimentelle Linienform dieser Bande mag durch eine Kopplung mit den Moden  $\nu_8$  und  $\nu_9$  herrühren, die ebenfalls eine deutliche Raman-Aktivität aufweisen. Für die experimentelle Frequenz von 440  $\text{cm}^{-1}$  ergeben sich Zuordnungsprobleme dadurch, daß die Moden  $\nu_{14} - \nu_{17}$  bezüglich der Frequenz sehr nahe liegen, aber deren Absorptionsintensität sehr gering ist. Hingegen sind die Moden  $\nu_{12}$  und  $\nu_{13}$  deutlich Raman-aktiv, aber die Frequenzen liegen weiter weg. Allerdings ergibt sich bei einer Zuweisung zu diesen Moden keine ungewöhnliche hohe Abweichung zwischen Experiment und Theorie. Mithin wurde die entsprechende experimentelle Frequenz Mode  $\nu_{13}$  zugewiesen. Mode  $\nu_{19}$  kann eindeutig zugewiesen werden. Bei den Moden  $\nu_{26} - \nu_{28}$  kann man von Kopplung dieser Moden ausgehen, denn erstens findet sich im Experiment eine sehr starke Absorptionsbande, die durch die Summation der Intensitäten der drei quasientarteten Banden zu erwarten wäre, und zweitens ist eine der drei dicht benachbarten theoretischen Absorptionsbanden etwas schwächer aber polarisiert. Die Tatsache, daß man diese Polarisation trotz der hohen relativen Intensität nicht messen konnte, spricht stark für eine Depolarisation durch Mischung mit nichtpolarisierten Absorptionsbanden. Die Zuweisung der experimentellen Frequenzen von 207  $\text{cm}^{-1}$  und 200  $\text{cm}^{-1}$  zu dieser Gruppe darf daher als sicher bezeichnet werden. Dasselbe gilt für die Gruppe der Moden  $\nu_{29} - \nu_{31}$  und die experimentellen Frequenzen im Bereich von 163–166  $\text{cm}^{-1}$  und bei 125  $\text{cm}^{-1}$ , wobei hier wahrscheinlich durch Kopplung zwei relativ weit auseinander liegende Banden werden. Alle anderen Raman-aktiven Schwingungen wurden höchstwahrscheinlich deshalb experimentell nicht beobachtet, weil sie eine sehr geringe Intensität haben.

Kommen wir nun zu den IR-aktiven Moden. Die Moden  $\nu_{34}$  und  $\nu_{37}$  können sicher zugewiesen werden. Mode  $\nu_{40}$  wurde auf Basis der berechneten Intensität zugewiesen, die doppelt so groß wie die der benachbarten Moden  $\nu_{41}$  und  $\nu_{42}$  ist. Die breite experimentelle Bande könnte aus der Kopplung zwischen den Moden  $\nu_{40}$  bis  $\nu_{42}$  resultieren. Die Zuweisung der Moden  $\nu_{48}$  und  $\nu_{52}$  basiert auf den berechneten Intensitäten, aber höchstwahrscheinlich sind die Moden  $\nu_{48}$  bis  $\nu_{52}$  aufgrund vergleichbarer Intensität, naheliegenden Frequenzen und ähnlicher Zusammensetzung der Normalschwingungen gekoppelt. Diese Kopplung mag zu der bei 432 – 438  $\text{cm}^{-1}$  breiten Bande und der scharfen Linie bei 352 – 356  $\text{cm}^{-1}$  führen. Die Moden  $\nu_{60}$  und  $\nu_{62}$  wurden ebenfalls anhand der berechneten Intensitäten zugewiesen, aber die Moden  $\nu_{58}$  bis  $\nu_{66}$  sind sich in ihren (niedrigen) Intensitäten und Frequenzen relativ

ähnlich; auch ist ihre Zusammensetzung vergleichbar, obwohl dies in der approximativen Beschreibung in Tabelle 4.5 nicht zu erkennen ist.

### 4.3.3. Das Hexawolframat-Ion

#### Molekülstruktur

Experimentelle (XRD [103–105]) und theoretische ([92] und diese Arbeit) Strukturparameter des Hexawolframats,  $W_6O_{19}^{2-}$  **2**, sind zusammen mit Punktgruppe und elektronischer Gesamtenergie in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6.: Experimentelle (XRD; Punktgruppe  $C_1$ ) und theoretische (KS-DFT; Punktgruppe  $O_h$ ) Strukturparameter des Hexawolframats **2**.

	Experiment (XRD)	Theorie (KS-DFT)	
	[103–105]	[92]	diese Arbeit
Punktgruppe	$C_1$	$O_h$	$O_h$
$E$ / au	–	k.A.	-711.891053
Sattelpunktordnung	0	0	0
Kernabstände / pm			
W– $O_t$	167.2 – 171.8	173	171.8
W– $O_\mu$	189.2 – 195.4	194	193.5
W– $O_c$	228.0 – 236.3	234	235.3
$O_\mu$ – $O_c$	263.5 – 267.5	k.A.	265.2
$O_\mu$ – $O_\mu$	263.1 – 268.5	k.A.	265.2
Winkel / °			
W– $O_c$ –W	86.1 – 91.3	k.A.	90.0
W– $O_\mu$ –W	115.4 – 118.3	k.A.	118.6
$O_\mu$ –W– $O_\mu$	151.6 – 153.9	k.A.	151.4
$O_\mu$ –W– $O_t$	101.8 – 105.1	k.A.	104.3
$O_\mu$ –W– $O_c$	75.8 – 77.9	k.A.	75.7
W– $O_\mu$ –W– $O_t$	177.2 – 179.5	180.0	180.0
W– $O_\mu$ –W– $O_\mu$	0.6 – 5.9	0.0	0.0

k.A. = keine Angabe

Im Gegensatz zum Hexamolybdat ist die Hexawolframat-Gleichgewichtsstruktur  $O_h$ -symmetrisch. Diese Konformation ist ein echtes Minimum, wie durch die Frequenzanalyse bestätigt wurde.

Der Vergleich zwischen experimentellen und den in dieser Arbeit erhaltenen Strukturparametern ergibt eine gute Übereinstimmung. Alle bindenden und nichtbindenden Abstände, auch der W– $O_c$ -Abstand, liegen in den jeweiligen experimentellen Intervallen. Dasselbe gilt für nahezu alle Winkel. Das B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau liefert eine zufriedenstellende Beschreibung der Molekülstruktur von  $W_6O_{19}^{2-}$ , die von vergleichbarer Qualität ist wie die in [92] durchgeführten Allelektronen-Kohn–Sham-DFT-Rechnungen mit dem SVWN-Funktional unter Verwendung einer triple-zeta-STO-Basis und eingefrorener, skalarrelativistisch korrigierter Rumpfe.

## Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von **2** ist:  $1a_{1g}^2 1t_{1u}^6 1e_g^4 2a_{1g}^2 2t_{1u}^6 2e_g^4 1t_{2g}^6 1t_{2u}^6 3t_{1u}^6 1t_{1g}^6 3a_{1g}^2 3e_g^4 4t_{1u}^6 4a_{1g}^2 2t_{2u}^6 4e_g^4 2t_{2g}^6 5t_{1u}^6 5a_{1g}^2 - 1a_{2g}^2 5e_g^4 6t_{1u}^6 1a_{2u}^2 3t_{2g}^6 3t_{2u}^6 7t_{1u}^6 4t_{2g}^6 4t_{2u}^6 6a_{1g}^2 8t_{1u}^6 6e_g^4 2t_{1g}^6 7a_{1g}^2 3t_{1g}^6 9t_{1u}^6 7e_g^2 1e_u^2 10t_{1u}^6 5t_{2u}^6 5t_{2g}^6 11t_{1u}^6 4t_{1g}^6 2e_u^0 6t_{2g}^0 X^1A_{1g}$ . Die letzten beiden Orbitale sind das LUMO und das LUMO+1.

Ein MO-Schema für der besetzten Valenzorbitale des  $O_h$ -symmetrischen Hexawolframats befindet sich bereits in Abbildung 4.2. Die MOs  $1a_{1g} - 5a_{1g}$  sind outer-core-Orbitale, SALCs aus hauptsächlich  $2s$ -AOs des Sauerstoffs und  $5s$ - und  $5p$ -AOs des Wolframs. Die Orbitalenergien  $\epsilon$  reichen von  $-2.905$  bis  $-0.708$  au. Dieser MO-Satz ist energetisch in drei Teile aufgespalten:  $1a_{1g} - 1e_g$  ( $-2.905 \leq \epsilon \leq -2.904$  au),  $2a_{1g} - 1t_{2g}$  ( $-1.580 \leq \epsilon \leq -1.565$  au) und  $1t_{2u} - 5a_{1g}$  ( $-0.793 \leq \epsilon \leq -0.709$  au). Diese 43 MOs sind durch eine Energielücke von 0.41 au von den 67 Valenz-MOs  $1a_{2g} - 4t_{1g}$  getrennt. Letztere sind SALCs aus überwiegend  $2p$ -AOs des Sauerstoffs und  $5d$ - and  $6s$ -AOs des Wolframs. Die Valenzorbitalenergien reichen von  $-0.302$  au bis  $-0.083$  au. Dieser Bereich des MO-Schemas zeigt keine signifikanten Energielücken. Der HOMO-LUMO-Abstand beträgt 0.182 au.

Es soll nun eine ausreichend genaue, qualitative Beschreibung der Kohn-Sham-Valenzorbitale von **2** gegeben werden. Diese Beschreibung basiert auf MO-Koeffizienten mit einem Betrag größer als 0.1. Tabelle 4.7 enthält die Resultate. Im Gegensatz zu Bridgeman [92] wurde eine signifikante Beteiligung von Metal  $s$ - und  $p$ -AOs in den Valenz-MOs gefunden. Es gibt weder eine saubere Trennung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen, noch eine Trennung zwischen bindenden oder antibindenden Orbitalen. Es gibt keine Gruppen ähnlich zusammengesetzter Orbitale, welche von Bridgeman [92] Bänder genannt werden.

## Partialladungen

Mulliken- und NPA-Ladungen von **2** sind zusammen mit den Partialladungen des Hexamolybdates bereits in Tabelle 4.4 enthalten. Für einen bestimmten Zentrentyp stimmen die beiden Partialladungstypen im Vorzeichen überein, im Gegensatz zur Situation im Hexamolybdat. Jedoch sind die Partialladungen eines Zentrums in den beiden Methoden deutlich unterschiedlich.

Ein Vergleich der Partialladungen der beiden homologen Hexametallate **1** und **2** zeigt, daß die NPA-Ladungen für äquivalente Zentren ziemlich ähnlich sind, wobei die Abweichungen maximal  $\pm 0.1 e$  betragen. Für die Mulliken-Ladungen findet sich nichts ähnliches. Nur die NPA-Ladungen zeigen ein konsistentes Bild, welches durch die sehr ähnliche Elektronegativität von Molybdän und Wolfram weiter gestützt wird. Zusätzliche qualitative Argumente für die Richtigkeit der Partialladungs-Verteilung, wie sie die NPA-Ladungen aufweisen, wurden schon im Abschnitt 4.3.2 (S. 75) präsentiert und sind für das Wolfram-Homolog ebenfalls gültig.

## Normalschwingungen

Tabelle 4.8 zeigt experimentelle Schwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{exp}}$  (Intensitätsangaben in Klammern), berechnete Normalschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{theo}}$ , korrespondierende Kraftkonstanten  $f$  und Intensitäten  $I$ . Die letzte Spalte gibt eine näherungsweise Beschreibung der Zusammensetzung der berechneten Normalschwingungen von **2** mit den wichtigsten Beiträgen.

Die Frequenzzuweisung der Raman-aktiven Moden  $\nu_9$  und  $\nu_{24}$  wurde vertauscht, da hierdurch die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen signifi-

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Tabelle 4.7.: Qualitative Beschreibung der Kohn-Sham-Valenzorbitale von **2** ( $O_h$ ). Es sind nur Basisfunktionen mit MO-Koeffizientenbetrag größer als 0.1 aufgenommen worden.

Orbital	$\epsilon_i$ / au	Zentrum und beitragender AO-Typ				Näherungsweise Beschreibung
		W	$O_c$	$O_\mu$	$O_t$	
5a <sub>1g</sub>	-0.70863	s, p, d	s	s	s	$\sigma^*(W-O_c), \sigma^*(W-O_t)$
1a <sub>2g</sub>	-0.30153	d		p		$\sigma^*(W-O_\mu)$
5e <sub>g</sub>	-0.29723	s, p, d		s, p	s	$\sigma(W-O_t), \sigma^*W-O_t, \sigma(W-O_\mu)$
6t <sub>1u</sub>	-0.28589	p, d	p	p	s, p	$\sigma(W-O_t), \sigma(W-O_c), \pi(W-O_t), O_\mu$ LP
1a <sub>2u</sub>	-0.27458	d		p		$\pi(W-O_\mu)$
3t <sub>2g</sub>	-0.25172	d		s, p	p	$\pi(W-O_t), \sigma(W-O_\mu)$
3t <sub>2u</sub>	-0.24242	p, d		s, p		$\sigma(W-O_\mu), \sigma^*(W-O_\mu)$
7t <sub>1u</sub>	-0.23288	s, p, d	p	p		$\sigma(W-O_t), \pi^*(W-O_t), \sigma(W-O_\mu), \sigma^*(W-O_\mu), \sigma^*(W-O_c), \pi(W-O_c)$
4t <sub>2g</sub>	-0.21040	d		p	p	$\pi(W-O_t), \sigma(W-O_\mu), \pi(W-O_\mu)$
4t <sub>2u</sub>	-0.20624	d		p	p	$\pi(W-O_t), \sigma(W-O_\mu), \pi(W-O_\mu)$
6a <sub>1g</sub>	-0.20153	s, d	s	p		$\sigma(W-O_t), \pi(W-O_\mu), \sigma^*(W-O_c)$
8t <sub>1u</sub>	-0.19035	s, d	p	p	p	$\sigma(W-O_\mu), \pi(W-O_t), \sigma(W-O_c), \sigma(W-O_t)$
6e <sub>g</sub>	-0.18668	s, p, d			s, p	$\sigma^*(W-O_t), \sigma^*(W-O_\mu)$
2t <sub>1g</sub>	-0.17361	p, d			p	$\pi(W-O_t), \sigma(W-O_\mu)$
7a <sub>1g</sub>	-0.16390	s, p	s	p	p	$\sigma(W-O_t), \sigma(W-O_\mu), \sigma(W-O_c)$
3t <sub>1g</sub>	-0.15929	p, d		p		$\sigma^*(W-O_\mu)$
9t <sub>1u</sub>	-0.14742	s, p, d		p	s, p	$\sigma^*(W-O_t), \pi^*(W-O_t), \sigma(W-O_\mu), \sigma^*(W-O_\mu), \sigma^*(W-O_c)$
7e <sub>g</sub>	-0.14516	s, d		p		$\sigma(W-O_\mu)$
1e <sub>u</sub>	-0.13826	d		p		$\pi(W-O_\mu)$
10t <sub>1u</sub>	-0.12251	s, p	p	p	p	$\sigma^*(W-O_t), \sigma^*(W-O_c), \sigma(W-O_\mu), \pi(W-O_\mu)$
5t <sub>2u</sub>	-0.11433	p		p	p	$\pi^*(W-O_t), \sigma(W-O_\mu)$
5t <sub>2g</sub>	-0.11042	p		s, p		$\sigma^*(W-O_t), \pi(W-O_\mu), O_\mu$ LPs
11t <sub>1u</sub>	-0.09568	s, p	p	p	p	$\sigma(W-O_c), \sigma(W-O_t), O_t$ LPs, $O_\mu$ LPs
4t <sub>1g</sub> (HOMO)	-0.08265	p		p		$\sigma(W-O_\mu), \pi(W-O_\mu)$
2e <sub>u</sub> (LUMO)	0.09952	d		p		$\pi^*(W-O_\mu)$

Tabelle 4.8.: Experimentelle Schwingungsfrequenzen und berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen des Hexawolframats  
2.

Mode	Symmetrie- trierasse	$\nu_{\text{exp}}$ [100] $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{theo}}$ $\text{cm}^{-1}$	$f$ $\text{mdyn}/\text{\AA}$	$I_{\text{Raman}}$ $\text{\AA}/\text{u}$	$I_{\text{IR}}$ $\text{km}/\text{mol}$	Nahrungsweise Beschreibung
1	$A_{1g}$	992 (vs, p)	1017	10.637	239.5 (p)	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
2	$A_{1g}$	557 (w, p)	572	3.086	7.9 (p)	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
3	$A_{1g}$	230 (m, p)	236	3.089	18.4 (p)	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
4	$A_{2g}$	k.A.	503	2.384	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
5	$A_{2u}$	k.A.	495	2.308	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu)$
6	$E_g$	968 (m)	993	9.947	97.1	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c)$
7	$E_g$	836 (w)	836	6.778	9.7	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
8	$E_g$	501 (w)	506	2.409	2.6	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
9	$E_g$	122 (m) (178)	127	0.835	3.1	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
10	$E_u$	k.A.	298	0.838	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu)$
11	$F_{1g}$	k.A.	519	2.552	0.0	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
12	$F_{1g}$	k.A.	241	0.589	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
13	$F_{1g}$	k.A.	138	0.231	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
14	$F_{1u}$	972 (vs)	994	9.988	0.0	496.5	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu)$
15	$F_{1u}$	812 (vs)	817	6.665	0.0	983.2	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
16	$F_{1u}$	586 (m)	598	3.498	0.0	51.7	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
17	$F_{1u}$	444 (s)	451	2.262	0.0	243.4	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
18	$F_{1u}$	369 (m)	378	1.362	0.0	1.8	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu)$
19	$F_{1u}$	226 (w)	221	0.469	0.0	10.3	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
20	$F_{1u}$	174 (w)	169	1.181	0.0	0.4	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
21	$F_{2g}$	658 (vw)	572	3.589	10.9	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
22	$F_{2g}$	k.A.	456	2.021	0.4	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu)$
23	$F_{2g}$	215 (m)	218	0.486	4.4	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t) + \nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
24	$F_{2g}$	178 (s) (122)	183	0.940	4.8	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
25	$F_{2u}$	k.A.	535	2.901	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
26	$F_{2u}$	k.A.	512	2.500	0.0	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
27	$F_{2u}$	k.A.	216	0.468	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_t) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$
28	$F_{2u}$	k.A.	118	0.582	0.0	0.0	$\nu_s(\text{Mo-O}_\mu) + \nu_s(\text{Mo-O}_c) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_\mu) + \delta(\text{O}_\mu\text{-Mo-O}_t)$

k.A. = keine Angabe

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

kant verbessert werden konnte. Allerdings ist dies willkürlich, da die theoretischen Raman-Intensitäten beider Moden sehr ähnlich sind und signifikant vom Experiment abweichen („weak“ und „weak“ aus harmonischer Normalschwingungsanalyse, „medium“ und „strong“ aus dem Experiment). Bis auf Mode  $\nu_{21}$  sind die berechneten Frequenzen aller Raman-aktiven Normalschwingungen größer als die gemessenen:  $\Delta\nu = \nu_{\text{theo}} - \nu_{\text{exp}} \leq 25 \text{ cm}^{-1}$ . Die starke Abweichung mit entgegengesetztem Vorzeichen für Mode  $\nu_{21}$ ,  $\Delta\nu_{21} = -86 \text{ cm}^{-1}$ , könnte aus einer Kopplung mit der benachbarten Mode  $\nu_2$  resultieren. Die Moden  $\nu_3$  und  $\nu_{23}$  könnten ebenfalls gekoppelt sein, dies würde die Diskrepanz zwischen theoretischen (m und w) und experimentellen (m und s) Raman-Intensitäten erklären.

Auch für die IR-aktiven Normalschwingungen sind die berechneten Frequenzen höher als die gemessenen,  $\Delta\nu \leq 22 \text{ cm}^{-1}$ , bis auf die Moden  $\nu_{19}$  und  $\nu_{20}$ , für die  $\Delta\nu -5 \text{ cm}^{-1}$  ist. Diese unsystematische Streuung um die experimentellen Frequenzen verhindert eine empirischen Skalierung der theoretischen Frequenzen und Kraftkonstanten, um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu verbessern.

### 4.4. $\alpha$ -Keggin-Ionen

#### 4.4.1. Generelles

Die Keggin-Struktur eines Dodecametallats,  $[(\text{XO}_4)\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$  (X = diverse Elemente, M = Mo, W; s. Abbildung 4.3) besteht aus vier  $C_{3v}$ -symmetrischen  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten, die durch Eckenverknüpfung an einen zentralen  $\text{XO}_4$ -Tetraeder gebunden sind. Die  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten bestehen aus kantenverknüpften,  $C_s$ -verzerrten  $\text{MO}_6$ -Oktaedern.

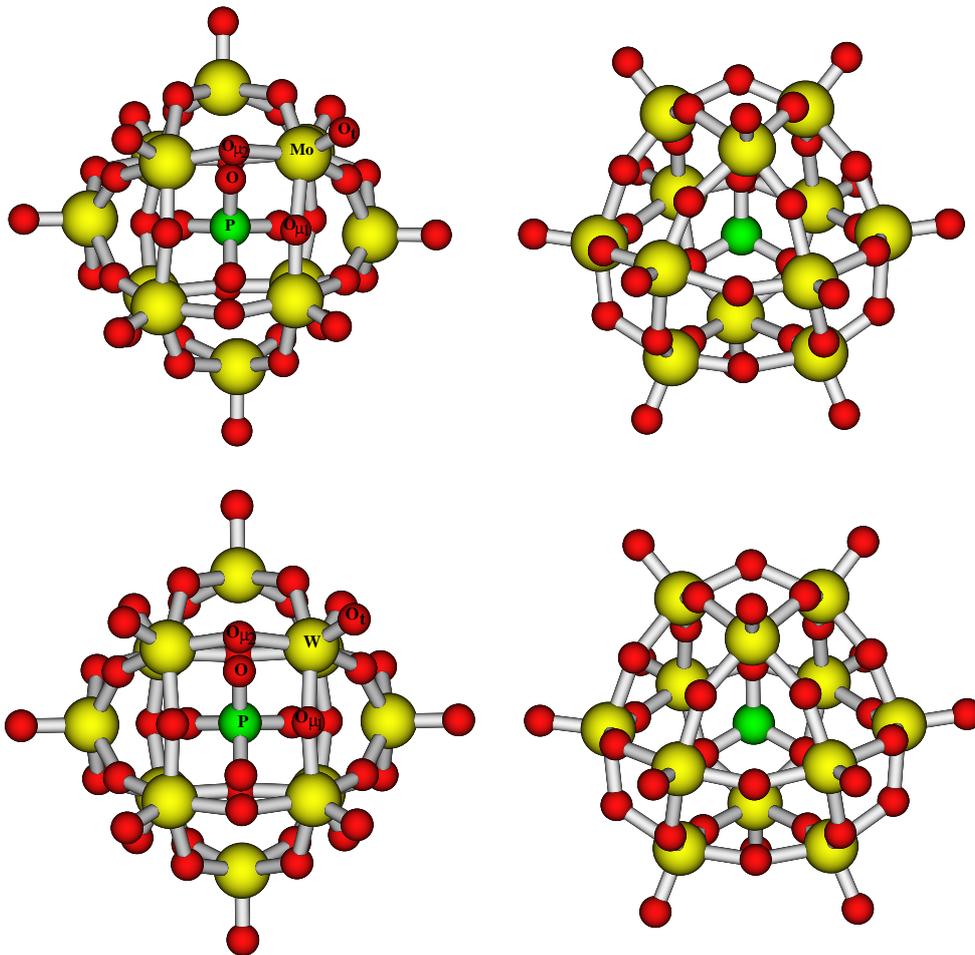
Es gibt fünf Konstitutionsisomere der Keggin-Struktur, die mit den Präfixen  $\alpha$  bis  $\epsilon$  gekennzeichnet werden. Abhängig vom jeweiligen Konstitutionsisomer sind die  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten kanten- und/oder eckenverknüpft. Im  $\alpha$ -Isomer sind alle  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten eckenverknüpft, wobei deren  $C_3$ -Achsen mit denen des zentralen  $\text{XO}_4$ -Tetraeders zusammenfallen. Deshalb weist die  $\alpha$ -Keggin-Struktur maximale Symmetrie auf (Punktgruppe  $T_d$ ). Die anderen Konstitutionsisomere entstehen durch Rotation einiger oder aller  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten um  $60^\circ$  bezüglich ihrer  $C_3$ -Achse(n). Tabelle 4.9 zeigt die maximal mögliche Symmetrie der verschiedenen Keggin-Isomere. Im  $\alpha$ -Isomer führt eine Rotation aller  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten in derselben Richtung um einen Winkel kleiner als  $60^\circ$  bezüglich ihrer  $C_3$ -Achsen zu  $T$ -symmetrischen Strukturen.

Tabelle 4.9.: Maximale Symmetrie und Anzahl rotierter  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten der fünf möglichen Konstitutionsisomere der Keggin-Struktur [106].

Isomer	maximale Symmetrie	Anzahl rotierter $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten	bekannt für $[(\text{PO}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$
$\alpha$	$T_d$	0	+
$\beta$	$C_{3v}$	1	-
$\gamma$	$C_{2v}$	2	-
$\delta$	$C_{3v}$	3	-
$\epsilon$	$T_d$	4	-

Die  $\alpha$ -Keggin-Struktur hat einen symmetrieeinzigartigen Typ von Metallzentren und vier symmetrieeinzigartige Typen von Sauerstoffzentren: die vier  $\mu_4$ -Sauerstoffe, O, des zentralen  $XO_4$ -Tetraeders, zwei Typen von  $\mu_2$ -Sauerstoff,  $O_{\mu_1}$  und  $O_{\mu_2}$ , und terminalen Sauerstoff,  $O_t$ . Die  $M-O_{\mu_1}$ -Bindungen verbinden  $MO_6$ -Oktaeder in den  $M_3O_{13}$ -Einheiten, die  $M-O_{\mu_2}$ -Bindungen verknüpfen verschiedene  $M_3O_{13}$ -Einheiten.

Abbildung 4.3.: Obere Abbildungshälfte: Gleichgewichtsstruktur des  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats  $[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]^{3-}$  **3a** (Punktgruppe  $T_d$ ). Untere Abbildungshälfte: Gleichgewichtsstruktur des  $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats  $[(PO_4)W_{12}O_{36}]^{3-}$  **4** (Punktgruppe  $T_d$ ).



In der Punktgruppe  $T_d$  spannen die Atomorbitale eines  $\alpha$ -Keggin-Ions die in Tabelle 4.10 angegebenen irreduziblen Darstellungen auf.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchung der  $\alpha$ -Dodecametallatophosphate  $[(PO_4)M_{12}O_{36}]^{3-}$  ( $M = Mo, W$ ) und des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats  $[(ZnO_4)W_{12}O_{36}]^{6-}$  beschrieben.

Tabelle 4.10.: Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines  $\alpha$ -Keggin-Ions (Punktgruppe  $T_d$ ).

Zentrum	AOs	$\Gamma(\text{AO})$ in $T_d$				
		$a_1$	$a_2$	$e$	$t_1$	$t_2$
X	$s$	1				
X	$p$					1
X	$d$			1		1
O	$s$	1				1
O	$p$	1		1	1	2
$O_{\mu_i}$	$s$	1		1	1	2
$O_{\mu_1}$	$p$	2	1	3	4	5
$O_t$	$s$	1		1	1	2
$O_t$	$p$	2	1	3	4	5
M	$s$	1		1	1	2
M	$p$	2	1	3	4	5
M	$d$	3	2	5	7	8

#### 4.4.2. Das $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphat-Ion

##### Molekülstruktur

Wie im Falle des Lindqvist-Ions ist experimentell bekannt (XRD), daß das  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphat-Ion eine niedrigere Pseudosymmetrie als das Wolfram-Homologe hat [94]. Konsequenterweise wurde deshalb nicht nur eine  $T_d$ -symmetrische Konformation (**3b**), sondern auch eine  $T$ -symmetrische Konformation (**3a**) untersucht. Nach Optimierung der Molekülstrukturen stellte sich **3a** als echtes Minimum heraus, während **3b** einen Sattelpunkt sechster Ordnung darstellt, mit imaginären Frequenzen bei  $i142 \text{ cm}^{-1}$  (Symmetrierasse  $F_1$ ),  $i75 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_2$ ) und  $i42 \text{ cm}^{-1}$  ( $E$ ) auf dem B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Bridgeman [107] und Guo *et al.* [108], die die  $T_d$ -symmetrische Konformation **3b** als echtes Minimum auf der B3LYP/LANL2DZ-Hyperfläche fanden. Die Symmetrierniedrigung von  $T_d$  nach  $T$  entspricht einer Gerüstdeformation entlang der Normalkoordinaten der obengenannten  $A_2$ -symmetrischen Normalschwingung mit imaginärer Frequenz.

Vor der Besprechung der in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen werden die Resultate einer durchgeführten Basissatz/ECP/Dichtefunktional-Vergleichsstudie vorgestellt, die, wie im Falle des Hexamolybdats, die Ergebnisse von Bridgeman und Guo *et al.* relativiert. Es wurden die im Kapitel 2.5.3 beschriebenen Basissätze verwendet. Mit den verschiedenen Methoden wurden die Gleichgewichtsstrukturen der  $T_d$ -symmetrischen Konformation **3b** bestimmt und die Art des stationären Punktes mittels harmonischer Normalschwingungsanalyse charakterisiert. Tabelle 4.11 zeigt die Resultate für ausgesuchte Kernabstände, die vier niedrigsten (reellen oder imaginären) Normalschwingungsfrequenzen (Moden 13, 26, 42 und 41), die höchste Normalschwingungsfrequenz (Mode 43) und die Sattelpunktordnung des gefundenen Extremums.

Tabelle 4.11.: ECP/Basisatz/Dichtefunktional-Abhängigkeit der Kernabstände, der harmonischen Normalschwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Sattelpunktordnung des  $\alpha$ -Dodecamolydatophosphats (Punktgruppe  $T_d$ ). Die Moden 13, 26, 42 und 41 haben die niedrigsten (reellen oder imaginären) Normalschwingungsfrequenzen, Mode 43 die höchste Normalschwingungsfrequenz.

Methode	Kernabstände / pm				$\nu(\text{Mode}) / \text{cm}^{-1}$				Sattelpunkt- ordnung			
	P-O	Mo-O	P-Mo	Mo-O <sub>t</sub>	Mo-O <sub><math>\mu_1</math></sub>	Mo-O <sub><math>\mu_2</math></sub>	13	26		42	41	43
SVWN/LANL2DZ	163.8	238.9	357.6	172.7	191.2	192.2	26	103	81	119	995	0
SVWN/LANL2DZ( <i>d, f</i> )	157.1	238.8	353.5	168.9	189.4	190.1	i17	106	66	81	1057	1
SVWN/SDD	165.5	239.1	358.8	173.1	191.6	192.6	22	102	81	123	975	0
SVWN/SDD( <i>d, f</i> )	158.4	239.2	354.5	169.1	189.5	190.5	i17	105	78	98	1037	1
BP86/LANL2DZ	164.7	244.3	363.6	174.3	195.2	194.2	i31	100	39	74	957	1
BP86/LANL2DZ( <i>d, f</i> )	157.6	244.4	359.4	170.5	192.3	193.1	i54	62	i110	63	1023	4
BP86/SDD	165.6	244.5	364.3	174.2	194.1	195.3	i16	100	75	94	945	1
BP86/SDD( <i>d, f</i> )	158.3	244.7	360.0	170.2	193.0	192.1	i43	92	i54	70	1011	4
B3LYP/LANL2DZ	162.4	244.8	362.6	172.5	194.0	193.2	i68	42	i119	55	1011	4
B3LYP/LANL2DZ( <i>d, f</i> )	155.9	244.4	358.2	168.6	191.3	192.0	i97	i105	i186	i28	1076	9
B3LYP/SDD	163.4	245.2	363.6	172.6	193.4	194.3	i53	92	i52	66	993	4
B3LYP/SDD( <i>d, f</i> )	156.7	245.0	359.2	168.5	191.3	192.1	i77	i38	i141	44	1060	4

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Für alle Dichtefunktional/ECP-Kombinationen ergeben sich mit Basissätzen ohne Polarisationsfunktionen relativ zum Experiment, siehe Tabelle 4.12, zu große Kernabstände. Eine Ausnahme sind die Mo–O-Kernabstände bei Verwendung des SVWN-Funktional, die im Vergleich zum experimentellen Wert zu kurz sind. Unabhängig vom verwendeten Dichtefunktional und ECP muß man zusammenfassend von einer deutlichen Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Kernabständen bei Verwendung von Basissätzen ohne Polarisationsfunktionen sprechen. Dieser Befund ist analog zu dem schon beim Hexamolybdat gefundenen Trend. Die Erweiterung der Basissätze mit Polarisationsfunktionen führt für alle Dichtefunktional/ECP-Kombinationen zu deutlich kürzeren Kernabständen, wobei die Verkürzung des P–O-Abstands sehr ausgeprägt ist (6–7 pm) und bei den anderen Kernabständen unsystematisch 1 bis 4 pm beträgt. Eine Ausnahme der Kontraktion der Kernabstände findet sich beim Mo–O-Abstand, der je nach Basissatz und Funktional um 0.2 pm schrumpft oder anwächst. Eine Verkürzung der Kernabstände bei Verwendung eines Basissatzes mit Polarisationsfunktionen wurde ebenfalls für das Hexamolybdat gefunden und ist ein allgemeines Phänomen bei Strukturoptimierungen mit GTOs. Die Verwendung von Polarisationsfunktionen ist für eine wesentliche Annäherung an experimentelle Kernabstände zwingend erforderlich. Wenden wir uns nun der Art der gefundenen Extrema zu: Bis auf die Gleichgewichtsstrukturen der SVWN/LANL2DZ- und SVWN/SDD-Hyperflächen, die echte Minima darstellen, sind alle anderen gefundenen stationären Punkte Sattelpunkte, wobei die Sattelpunktsordnung vom SVWN- zum B3LYP-Funktional von erster Ordnung auf sogar neunter Ordnung zunimmt. Auch dieser Trend wurde schon beim Hexamolybdat beobachtet. Neben der Sattelpunktsordnung zeigen auch die Normalschwingungsfrequenzen in Tabelle 4.11, daß die experimentell beobachtete Struktur keine  $T_d$ -symmetrische Konformation sein kann. Selbst wenn man ignoriert, daß auch auf den SVWN-Hyperflächen bei Verwendung mit Polarisationsfunktionen erweiterter Basissätze die  $T_d$ -symmetrischen Gleichgewichtsstrukturen Sattelpunkte erster Ordnung darstellen, und die Ergebnisse der SVWN/LANL2DZ- und SVWN/SDD-Hyperflächen als aussagefähig akzeptiert, so sind die deutlichen Abweichungen am unteren und/oder oberen Bereich der Schwingungsspektren auf den jeweiligen Hyperflächen deutlicher Hinweis auf signifikante Mängel in der Beschreibung der Energiehyperfläche. Entscheidend für die Beurteilung der Qualität einer Funktional/ECP-Kombination ist jedoch die Konvergenz der Observablen bei systematischer Basissatzvergrößerung. Bei den untersuchten Dichtefunktional/ECP/Basissatz-Kombinationen zeigt sich hier ganz deutlich, daß

1. die Verwendung von Polarisationsfunktionen an allen Zentren zwingend erforderlich ist,
2. die  $T_d$ -symmetrische Konformation des  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphats ein Sattelpunkt, vermutlich höherer als erster Ordnung, ist und
3. auf allen untersuchten Hyperflächen eine  $A_2$ -symmetrische Normalschwingung mit imaginärer Frequenz vorkommt.

Im folgenden werden die Resultate der B3LYP/SBKJC+( $d, f$ ) Rechnungen für das  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat vorgestellt. Strukturparameter aus experimentellen (XRD [94]) und theoretischen ([107] und diese Arbeit) Untersuchungen sind in Tabelle 4.12 zusammengefaßt. Es sind sowohl Daten für die  $T$ -symmetrische Konformation **3a** als auch für die  $T_d$ -symmetrische Konformation **3b** aufgenommen, soweit vorhanden.

Tabelle 4.12.: Experimentelle (XRD; Punktgruppe  $T$ ) und theoretische (KS-DFT;  $T$ -symmetrische Konformation **3a** und  $T_d$ -symmetrische Konformation **3b**) Strukturparameter des  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphats **3**.

	Experiment (XRD) [94]	Theorie (KS-DFT)		
		Konformation <b>3b</b> [107]	diese Arbeit	Konformation <b>3a</b> diese Arbeit
Punktgruppe	$T$	$T_d$	$T_d$	$T$
$E$ / au	–	k.A.	-1464.270376	-1464.277946
Sattelpunktordnung	0	0	6	0
Kernabstände / pm				
P–O	153	157.6	155.2	155.4
Mo–O	243	248.0	246.0	246.6
P–Mo	355.2	k.A.	359.5	360.1
Mo–O <sub><i>t</i></sub>	166	172.4	169.4	169.5
Mo–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	187, 197	193.9	192.7	184.0, 202.1
Mo–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	185, 196	193.1	191.9	185.3, 201.8
Winkel / °				
P–O–Mo	k.A.	k.A.	125.7	125.7
P–O–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	k.A.	k.A.	93.4	92.7, 94.1
P–O–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	k.A.	k.A.	144.1	144.0
O–Mo–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	81.9, 85.8	k.A.	83.7	81.0, 86.0
O–Mo–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	72.1, 73.5	k.A.	71.5	70.4, 72.9
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –Mo–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	153.9, 156.7	k.A.	154.9	153.6, 154.0
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –Mo–O <sub><i>t</i></sub>	101.8, 103.6	k.A.	103.0	101.6, 104.0
O <sub><math>\mu_2</math></sub> –Mo–O <sub><i>t</i></sub>	100.1, 102.4	k.A.	102.1	100.1, 103.5
Mo–O <sub><math>\mu_1</math></sub> –Mo	k.A.	k.A.	152.5	152.5
Mo–O <sub><math>\mu_2</math></sub> –Mo	k.A.	k.A.	127.6	127.3

k.A. = keine Angabe

Zuerst werden die Strukturparameter der Minimumsstruktur **3a** diskutiert. Der berechnete P–O-Abstand von 155.4 pm ist 2.4 pm länger als in der Kristallstruktur. Der theoretische Mo–O<sub>*t*</sub>-Abstand beträgt 169.5 pm, dies ist 3.5 pm länger als der experimentelle Wert. Für die Mo–O <sub>$\mu_1$</sub> -Abstände werden 184.0 pm und 202.1 pm erhalten, der kürzere ist 3 pm kürzer, der längere ist 5 pm länger als der jeweilige experimentelle Abstand. Die berechneten Mo–O <sub>$\mu_2$</sub> -Abstände sind 185.3 pm und 201.8 pm. Während der erste Abstand praktisch identisch mit dem experimentellen ist, ist der zweite 5.8 pm zu lang. Der nicht-bindende Mo–O-Abstand von 246.6 pm ist 3.6 pm länger als der entsprechende Abstand in der Kristallstruktur. Bei der berechneten P–Mo-Distanz von 360.1 pm findet man eine Aufweitung gegenüber dem Experiment um nahezu 5 pm. Da dieser Abstand ein Maß für den Radius des Käfigs des Keggin-Ions ist, ist die berechnete Struktur dieses Ions etwas größer als die experimentelle Struktur. Wie man in Tabelle 4.12 sehen kann, stimmen alle gezeigten Winkel der  $T$ -symmetrischen Gleichgewichtsstruktur gut mit den verfügbaren experimentellen Werten überein. Die berechnete Gleichgewichtsstruktur ist also gegenüber der experimentellen Struktur winkeltreu aufgeweitet.

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

In der  $T_d$ -symmetrischen Konformation **3b** ist die berechnete P–O-Distanz (155.2 pm) um 0.2 pm kürzer als in der  $T$ -symmetrischen Konformation **3a**. Der für **3b** erhaltene Mo–O-Abstand (246.0 pm) ist 0.6 pm kürzer als für **3a**. Die Mo–O<sub>t</sub>-Entfernung ist mit 169.4 pm in beiden Konformationen praktisch unverändert. Nur die Mo–O<sub>μ<sub>i</sub></sub>-Distanzen der beiden Konformationen **3a** und **3b** unterscheiden sich signifikant, wie dies bei einem Wechsel von  $T$  nach  $T_d$  (und *vice versa*) zu erwarten ist. Ausgehend von der hochsymmetrischen  $T_d$ -Struktur **3b** müssen die Mo–O<sub>μ<sub>i</sub></sub>-Abstände in **3a** abwechselnd kürzer bzw. länger werden. Jedoch wird auf dem B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau diese Aufspaltung etwas überschätzt, wie man beim Vergleich mit den experimentellen Werten sieht. Eine überschätzte Verzerrung wurde auch für das Hexamolybdat **1** gefunden (s. Abschnitt 4.3.2).

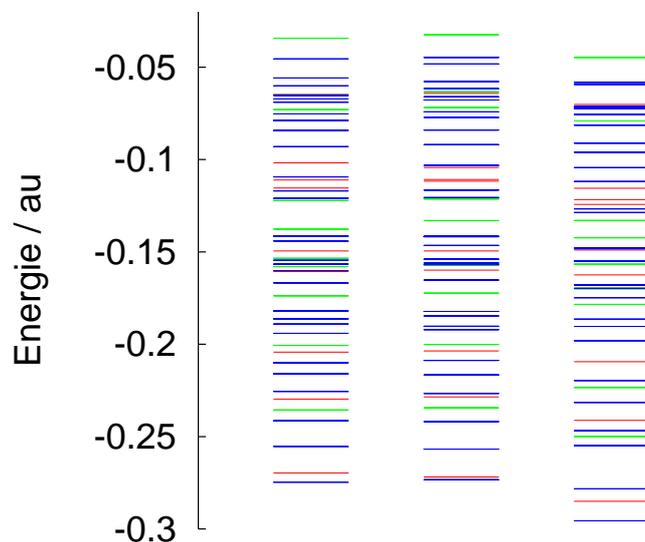
Es sollen nun die Strukturparameter des Lindqvist-Ions **1a** mit denen des  $\alpha$ -Keggin-Ions **3a** verglichen werden (siehe Tabelle 4.3). Der berechnete Mo–O<sub>t</sub>-Abstand von 169.5 pm in **3a** ist kürzer als der in **1a** (170.2 pm). Qualitativ kann dieser Unterschied durch eine unterschiedliche Donor–Akzeptor-Wechselwirkung der zentralen Gruppe (formal: O<sup>2-</sup> in **1** und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in **3**) mit dem Molybdän–Sauerstoff-Käfig gedeutet werden, wenn man annimmt, daß Elektronendichte von freien Elektronenpaaren der zentralen Gruppe in antibindende  $\sigma^*(\text{Mo–O}_t)$ - und/oder  $\pi^*(\text{Mo–O}_t)$ -MOs fließt. In **1a** kann der zentrale Sauerstoff maximal 1/3  $e$  in jede der sechs Mo–O<sub>t</sub>-Bindungen donieren, hingegen können die Phosphatsauerstoffe maximal nur 1/4  $e$  an jede der zwölf Mo–O<sub>t</sub>-Bindungen abgeben. Zusätzlich ist die Mo–O-Distanz in **3a** um 11.3 pm länger als diejenige in **1a**. Deshalb ist der Ladungsfluß von der zentralen Gruppe in den Molybdän–Sauerstoff-Käfig, und damit die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung, in **1a** größer, wodurch die Mo–O<sub>t</sub>-Bindung in **1a** stärker als in **3a** geschwächt und somit länger wird. Desweiteren ist eine strukturelle Ähnlichkeit der M<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Einheiten, aber nicht der M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheiten im Lindqvist- und Keggin-Ion festzustellen, d.h. daß die Sauerstoff-Zentren der zentralen Gruppe nicht als transferabler Bestandteil von Grundbausteinen, aus denen man formal beide Verbindungen aufbauen kann, betrachten werden können. Die Mo–O<sub>μ<sub>1</sub></sub>-Abstände in **3a** (184 pm, 202 pm) sind ziemlich ähnlich zu den Mo–O<sub>μ</sub>-Distanzen in **1a** (187 pm, 202 pm). Aber die Mo–O-Abstände in **3a** (247 pm) sind bedeutend länger als die analogen Mo–O<sub>c</sub>-Abstände in **1a** (235 pm).

Bei den O<sub>μ</sub>–Mo–O<sub>μ</sub>-Winkeln in **1a** ( $\approx 151^\circ$ ) und den analogen O<sub>μ<sub>1</sub></sub>–Mo–O<sub>μ<sub>2</sub></sub>-Winkeln in **3a** ( $\approx 154^\circ$ ) findet man nur einen geringen Unterschied. Dasselbe gilt für die O<sub>t</sub>–Mo–O<sub>μ</sub>-Winkel in **1a** (Mittelwert:  $104^\circ$ ) und den analogen O<sub>t</sub>–Mo–O<sub>μ<sub>1</sub></sub>-Winkel in **3a** (Mittelwert:  $103^\circ$ ). Die Mo–O<sub>μ</sub>–Mo-Winkel in **1a** ( $\approx 118^\circ$ ) sind zum analogen Mo–O<sub>μ<sub>1</sub></sub>–Mo-Winkel in **3a** ( $152.5^\circ$ ) hingegen deutlich verschieden. Im Hexamolybdat **1a** sind die Oktaeder einer Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Einheit sehr viel stärker um ihre Verknüpfungskante gegeneinander gekippt als im Dodecamolybdatophosphat **3a**. Dies ist eine notwendige Folge des Zusammenfallens aller Koordinationslücken der Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Einheiten in einen Punkt.

#### Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von **3a** ist:  $1a^2 1t^6 2t^6 3t^6 1e^4 2a^2 4t^6 5t^6 2e^4 6t^6 3a^2 7t^6 8t^6 9t^6 3e^4 4e^4 10t^6 11t^6 12t^6 4a^2 5a^2 13t^6 6a^2 14t^6 15t^6 16t^6 5e^4 6e^4 17t^6 18t^6 7a^2 19t^6 20t^6 7e^4 21t^6$  —  $8a^2 22t^6 9a^2 23t^6 10a^2 24t^6 25t^6 8e^4 11a^2 26t^6 27t^6 28t^6 12a^2 9e^4 29t^6 30t^6 31t^6 32t^6 10e^4 33t^6 13a^2 34t^6 11e^4 35t^6 36t^6 12e^4 14a^2 37t^6 38t^6 39t^6 13e^4 14e^4 40t^6 41t^6 15a^2 16a^2 42t^6 17a^2 43t^6 44t^6 45t^6 46t^6 15e^4 47t^6 48t^6 49t^6 16e^4 18a^2 50t^6 51t^6 52t^6 17e^4 18e^0 53t^0 X$  <sup>1A</sup>. Die letzten beiden Orbitale sind das LUMO und das LUMO+1.

Abbildung 4.4.: MO-Schema besetzter Valenzorbitale der  $\alpha$ -Dodecametallatophosphate **3a** ( $T$ , links), **3b** ( $T_d$ , Mitte) und **4** ( $T_d$ , rechts). Die Niveaus sind entsprechend ihres Entartungsgrads gekennzeichnet. Rote Linien stellen nichtentartete ( $g = 1$ ), grüne zweifach entartete ( $g = 2$ ) und blaue dreifach entartete Niveaus ( $g = 3$ ) dar.



Ein MO-Schema der besetzten Valenzorbitale der  $\alpha$ -Dodecametallatophosphate **3a** ( $T$ ), **3b** ( $T_d$ ) und **4** ( $T_d$ , s. Abschnitt 4.4.3) ist in Abbildung 4.4 gegeben. Wie im Falle des Lindqvist-Ions werden nur die Orbitale der Grundzustands-Konformation **3a** diskutiert. Die Valenzorbitalenergien der Konformation **3b** sind nur als Beweis ihrer geringen Veränderung aufgrund der Verzerrung von  $T_d$  nach  $T$  in Abbildung 4.4 enthalten.

Die MOs  $1a - 21t$  sind outer-core-Orbitale, SALCs aus hauptsächlich  $2s$ -AOs des Sauerstoffs und  $4s$ - und  $4p$ -AOs des Molybdäns. Ihre Orbitalenergien  $\epsilon$  reichen von  $-2.418$  bis  $-0.670$  au. Dieser Satz ist energetisch in drei Teile aufgespalten:  $1a - 1e$  ( $-2.418 \leq \epsilon \leq -2.417$  au),  $2a - 4a$  ( $-1.430 \leq \epsilon \leq -1.413$  au) und  $5a - 21t$  ( $-0.845 \leq \epsilon \leq -0.670$  au). Diese 88 MOs sind durch eine Energielücke von ungefähr 0.31 au von den Valenz-MOs  $8a - 17e$  getrennt. Die Valenz-MOs sind SALCs aus hauptsächlich  $2p$ -AOs des Sauerstoffs und  $4d$ - und  $5s$ -AOs des Molybdäns. Ihre Energien reichen von  $-0.357$  bis  $-0.034$  au. Der Valenzbereich des MO-Schemas weist keine signifikanten Energielücken auf. Der HOMO-LUMO-Abstand ist 0.141 au. Auf eine Beschreibung der MO-Zusammensetzung von **3a** wird verzichtet, da sich diese nur geringfügig von der auf S. 98 angegeben des  $T_d$ -symmetrischen  $\alpha$ -Dodecawolframtophosphats unterscheidet.

### Partialladungen

Mulliken- und NPA-Ladungen für **3a** und **3b** sind in Tabelle 4.13 angegeben.

Wie im Falle des Lindqvist-Ions **1** sind die Mulliken-Ladungen von **3** unvereinbar mit der Elektronegativitätsskala (aufgrund negativer Partialladungen für die Metallzentren). Die NPA-Ladungen stehen hingegen im Einklang mit der Elektronegativitätsskala, dies wird

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Tabelle 4.13.: Mulliken-Ladungen,  $q_M$ , und NPA-Ladungen,  $q_{\text{NPA}}$  (in atomaren Einheiten), der  $\alpha$ -Dodecametallatophosphate **3a** ( $T_d$ ), **3b** ( $T_d$ ) und **4** ( $T_d$ ).

Zentrum	<b>3a</b> , M = Mo		<b>3b</b> , M = Mo		<b>4</b> , M = W	
	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$
P	19.236	2.883	34.035	2.884	2.528	2.902
O	-1.029	-1.238	-3.623	-1.237	0.359	-1.240
M	-1.623	1.962	-1.776	1.965	-1.141	2.135
O $_{\mu_1}$	0.035	-0.769	-0.096	-0.776	-0.309	-0.820
O $_{\mu_2}$	-0.094	-0.745	-0.202	-0.746	0.372	-0.797
O $_t$	0.171	-0.526	0.196	-0.520	0.497	-0.596

durch Einbeziehung der Partialladungen des Dodecawolframtophosphats **4** unterstrichen. Die im Vergleich zum Molybän etwas niedrigere Elektronegativität des Wolframs sollte für dieses zu einer positiveren Partialladung führen, wie auch tatsächlich zu beobachten ist. Es findet beim Übergang von **3a/3b** nach **4** nur eine geringe Änderung der NPA-Ladungen statt, wobei die größten Änderung an den Metallzentren auftreten.

Die Konformationsänderungen zwischen **3a** und **3b** haben praktisch keinen Einfluß auf die NPA-Ladungen. Desweiteren sind die Partialladungen chemisch analoger Zentren in den Hexamolybdaten **1a** and **1b** (s. Tabelle 4.4) und den Dodecamolybdtophosphaten **3a** und **3b** ziemlich ähnlich. Diese Ähnlichkeit umfaßt selbst das Paar zentraler Sauerstoff O $_c$  in **1/** Phosphatsauerstoff O in **3**, trotz unterschiedlicher Koordinationszahlen und Bindungssituationen. Zur beobachteten strukturellen Ähnlichkeit der Lindqvist- und Keggin-M $_3$ O $_{12}$ -Gruppen (aber nicht der M $_3$ O $_{13}$ -Einheiten) kommt also auch eine ähnliche Ladungsdichteverteilung in den M $_3$ O $_{12}$ -Einheiten hinzu.

Nach Maestre *et al.* [109] kann man sich ein Keggin-Ion als ein zentrales XO $_4^{n-}$ -Anion vorstellen, das von einem neutralen M $_{12}$ O $_{36}$ -Käfig umgeben ist. Zwischen diesen beiden Teilen gäbe es keine kovalenten Wechselwirkungen, sondern nur rein elektrostatische, wobei sich beide Teile ohne einen Ladungstransfer polarisieren. Die folgenden Befunde stehen im Widerspruch zu dieser Vorstellung:

- Ein isoliertes Orthophosphat-Ion, PO $_4^{3-}$ , ist bezüglich Elektronenverlust instabil (wie das isolierte Oxid-Ion, O $^{2-}$ , im Falle des Lindqvist-Ions).
- Die Summe der NPA-Ladungen aller Phosphat-Zentren ist circa  $-2 e$ , d.h. daß ungefähr eine ganze Elementarladung in den Molybdän-Sauerstoff-Käfig geflossen sein muß.
- Die Symmetrieanalyse der Atomorbitale (s. Tabelle 4.10) in  $T_d$  erlaubt die Ausbildung delokalierter MOs, die sowohl Basisfunktionen von P- und O-Zentren als auch von allen Zentren des Metall-Sauerstoff-Käfigs beinhalten. Unter diesen sind einige MOs, die eindeutig M-O-bindend sind. Die Symmetrieanalyse stützt also das Bild einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen gefüllten O- $p$ -AOs der zentralen Gruppe XO $_4$  mit leeren  $\sigma^*(\text{M-O}_t)$ - und  $\pi^*(\text{M-O}_t)$ -Orbitalen.

Alle diese Fakten zeigen deutlich, daß das Modell von Maestre *et al.* für Keggin-Ionen nur rein formal ist. Sogar die von Maestre *et al.* [109] selbst publizierten Daten bestätigen

dieses Bild: Ihre Studie zum Einfluß steigender negativer Ladung in  $[(\text{XO}_4)\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) auf Molekülstruktur und elektronische Struktur zeigt eine steigende Partialladung (Basizität) am  $\text{O}_t$  und einen steigenden  $\text{M}-\text{O}_t$ -Abstand mit steigender formaler, negativer Ladung der zentralen  $\text{XO}_4$ -Gruppierung. Dies läßt sich sehr gut durch die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung erklären: Eine steigende negative (formale) Ladung der zentralen  $\text{XO}_4$ -Gruppe führt zwangsläufig zu einer stärkeren Population von  $\sigma^*(\text{M}-\text{O}_t)$ - und  $\pi^*(\text{M}-\text{O}_t)$ -Orbitalen. Hieraus resultiert die höhere Partialladung an terminalen Sauerstoffen,  $\text{O}_t$ , und der steigende  $\text{M}-\text{O}_t$ -Abstand, da diese Bindungen geschwächt werden.

### Symmetriereduktion der Molekülstruktur

Der mit der Symmetriereduktion von  $T_d$  nach  $T$  verbundene Energiegewinn kann bis zu diesem Punkt folgendermaßen verstanden werden: Da die Ladungsdichteverteilung während dieses Prozesses nahezu konstant bleibt (erkennbar an den NPA-Ladungen für **3a** and **3b**), kommen im wesentlichen strukturelle Gründe als Verzerrungsursache in Frage. Deshalb muß offensichtlich, wie im Falle des Lindqvist-Ions, die Verkürzung einer Hälfte der  $\text{Mo}-\text{O}_{\mu_i}$ -Abstände die Verlängerung der anderen Hälfte energetisch überkompensieren.

### Normalschwingungen

Tabelle 4.14 zeigt experimentelle Schwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{exp}}$  (Intensitätsangaben in Klammern), berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten  $f$  und IR-Intensitäten  $I$ . In der letzten Spalte von Tabelle 4.14 befindet sich eine näherungsweise Beschreibung der wichtigsten Komponenten der Normalschwingungen von **3a**.

Experimentelle Daten wurden den Arbeiten von Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* [110, 111] entnommen. In diesen beiden Untersuchungen wurde die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von der Art des Gegenions für diverse Molybdän- und Wolfram-Keggin-Verbindungen untersucht. Die in Tabelle 4.14 aufgeführten Daten wurden aus Pulverspektren der Tetra-*n*-hexylammonium- (THA) und Tetra-*n*-butylammonium- (TBA) Salze des Dodecamolybdatophosphats **3** und von zwei Keggin-Säure-Hydraten  $\text{H}_3[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gewonnen. Die Polarisation der Raman-Linien ist in diesen beiden Untersuchungen nicht bestimmt worden.

Für den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen sind nur solche Frequenzen verwendet worden, die in mindestens zwei der vier Verbindungen sichtbar und identisch waren. Besonders in den Spektren der TBA-Salze fehlen einige IR-aktive Moden mit sehr niedriger Frequenz.

Die 153 Moden eines  $T_d$ -symmetrischen Keggin-Ions, wie **3b** und **4**, transformieren wie folgt:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9A_1 \oplus 4A_2 \oplus 13E \oplus 16F_1 \oplus 22F_2,$$

wobei die  $A_1$ -,  $E$ - und  $F_2$ -Moden Raman-aktiv sind (87 Moden) und die 66  $F_2$ -Moden auch IR-aktiv sind. In der Punktgruppe  $T$  transformieren sich diese Schwingungen als:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 13A \oplus 13E \oplus 38F,$$

wobei die  $A$ -,  $E$ - und  $F$ -Moden Raman-aktiv (153 Moden) und die 114  $F$ -Moden auch IR-aktiv sind. Nur ein Bruchteil der 153 zu erwartenden Moden konnten experimentell beobachtet werden, höchstwahrscheinlich liegt das an den sehr niedrigen Intensitäten der niederfrequenten Schwingungen.

Tabelle 4.14.: Experimentelle Schwingungsfrequenzen von **3** und berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen der  $T$ -symmetrischen Konformation **3a**.

Mode	Symmetrie- rasse	$\nu_{\text{exp}}$ [110, 111] cm <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{theo}}$ cm <sup>-1</sup>	$f$ mdyn/Å	$I_{\text{Raman}}$ km/mol	$I_{\text{IR}}$ Å/ü	Näherungsweise Beschreibung
1	A	986 (vs)	1029	11.527	629.5	0.0	$\nu_2(\text{Mo-O}_1)$
2	A	964 (m)	972	8.904	2.3	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 1}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2})$
3	A	660 (m)	644	5.200	6.3	0.0	$\nu_2(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
4	A	603 (m)	592	3.425	231.5	0.0	$\delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
5	A	K.A.	490	2.269	3.7	0.0	$\delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 1})$
6	A	465 (w)	463	2.041	7.3	0.0	$\delta(\text{O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 1})$
7	A	400 (w)	411	1.731	6.1	0.0	$\delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
8	A	K.A.	361	1.405	2.4	0.0	$\delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
9	A	246 (s)	250	0.956	44.0	0.0	$\delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
10	A	K.A.	231	0.795	0.8	0.0	$\delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
11	A	K.A.	222	0.668	0.0	0.0	$\nu_2(\text{Mo-O}) + \nu_2(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
12	A	154 (s)	153	0.279	6.5	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
13	A	84 (w)	78	0.147	6.7	0.0	$\tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
14	E	971 (sb)	1004	10.596	38.0	0.0	$\nu_2(\text{Mo-O}_1)$
15	E	894 (w)	899	8.180	33.3	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
16	E	K.A.	576	3.387	6.2	0.0	$\nu_2(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + E \text{ von PO}_4$
17	E	500 (w)	503	3.034	4.2	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + E \text{ von PO}_4$
18	E	K.A.	475	2.254	1.2	0.0	$E \text{ von PO}_4$
19	E	400 (w)	403	1.595	1.2	0.0	$\delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + E \text{ von PO}_4$
20	E	340 (vw)	346	1.235	1.3	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
21	E	255 (w)	232	0.671	2.5	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
22	E	215 (w)	217	0.572	5.4	0.0	$\delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
23	E	K.A.	192	0.398	1.0	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 1}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
24	E	169 (w)	158	0.267	2.4	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
25	E	109 (s)	107	0.268	5.6	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_1) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
26	E	K.A.	95	0.190	0.8	0.0	$\tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
27	F	1063 (s)	1075	13.338	1.8	118.8	$I_2 \text{ von PO}_4 + \nu_{as}(\text{Mo-O}_T)$ (asymmetrische Kopplung)
28	F	965 (sb)	1006	10.787	91.3	652.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_1)$
29	F	K.A.	1003	10.577	0.1	0.1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_1)$
30	F	955 (vs)	991	10.650	27.6	912.4	$I_1 \text{ von PO}_4 + \nu_{as}(\text{Mo-O}_T)$ (symmetrische Kopplung)
31	F	K.A.	894	8.022	0.1	66.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
32	F	880 (s)	884	8.038	5.6	571.3	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + E \text{ von PO}_4$
33	F	805 (vs)	826	7.115	2.0	2255.8	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + E \text{ von PO}_4$
34	F	K.A.	635	4.360	17.2	1.1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + E \text{ von PO}_4$
35	F	612 (w)	614	4.051	0.1	38.7	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + E \text{ von PO}_4$
36	F	K.A.	586	3.535	1.2	0.2	$\nu_2(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{P-O-P})$
37	F	K.A.	571	3.374	7.7	13.7	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo}) + \nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{P-O-P})$
38	F	505 (m)	510	3.284	1.2	95.9	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
39	F	K.A.	494	2.746	0.2	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
40	F	K.A.	481	2.195	0.2	0.0	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
41	F	464 (w)	467	2.083	9.2	11.7	$\delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
42	F	K.A.	415	1.687	5.2	0.6	$\delta(\text{O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 1})$
43	F	386 (s)	401	1.719	0.0	205.5	$\delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
44	F	K.A.	384	1.743	0.2	1.0	$\delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo})$
45	F	370 (w)	380	1.648	6.7	0.5	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
46	F	340 (m)	348	1.300	0.0	26.1	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
47	F	K.A.	314	1.018	0.0	3.5	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
48	F	K.A.	289	1.012	1.1	4.9	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
49	F	K.A.	281	0.845	0.0	0.4	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
50	F	258 (m)	271	0.830	0.0	21.6	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
51	F	K.A.	257	0.670	0.5	1.8	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
52	F	K.A.	238	0.719	0.5	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
53	F	K.A.	232	0.708	1.4	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
54	F	K.A.	225	0.884	0.0	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
55	F	K.A.	221	0.684	0.3	0.0	$\nu_2(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo})$
56	F	K.A.	214	0.453	0.5	9.3	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
57	F	203 (w)	204	0.494	6.1	0.9	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
58	F	K.A.	184	0.373	0.4	0.4	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
59	F	K.A.	176	0.414	0.0	3.1	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \delta(\text{O}_T-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
60	F	K.A.	167	0.355	2.4	0.6	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
61	F	K.A.	154	0.287	0.0	1.1	$\delta(\text{Mo-O}_{\mu 2}-\text{Mo}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
62	F	K.A.	139	0.283	0.0	2.8	$\tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
63	F	K.A.	98	0.212	1.7	0.0	$\nu_{as}(\text{Mo-O}) + \delta(\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \delta(\text{O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$
64	F	K.A.	91	0.197	1.0	0.0	$\delta(\text{O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2}) + \tau(\text{Mo-O}_{\mu 1}-\text{Mo-O}_{\mu 2})$

k.A. = keine Angabe

Bei der Zuordnung der Normalschwingungsfrequenzen zu experimentellen Frequenzen wurde versucht, die Abweichung zwischen theoretischen und gemessenen Schwingungsfrequenzen zu minimieren. Für die IR-aktiven Schwingungen ergeben sich keine Zuordnungsprobleme, da in  $T$  nur  $F$ -symmetrische Schwingungen IR-aktiv sind. Hingegen ist bei den gemessenen Raman-Schwingungsfrequenzen die Zuordnung trotz der berechneten Raman-Intensitäten schwierig, denn aufgrund der Symmetrierniedrigung des Kerngerüsts sind viele Normalschwingungen energetisch dicht benachbart. Im folgenden soll auf diese vermuteten Kopplungen kurz eingegangen werden: In der sehr starken Absorptionsbande bei  $986\text{ cm}^{-1}$  vermischen sich durch Kopplung oder durch zu geringe experimentelle Auflösung die Absorptionsbanden der Moden 1, 14 und 28, wobei die Moden 14 und 28 sicherlich miteinander gekoppelt sind, da ihr energetischer Abstand gering ist und ihre Zusammensetzungen ähnlich sind. Die Schulter bei  $971\text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich ebenfalls Resultat einer Schwingungskopplung von Mode 30 mit den Moden 14 und 28. Denn die berechnete Intensität der benachbarten Mode 28 ist dreimal so hoch wie die der Mode 30. Laut Experiment ist die Absorption bei  $971\text{ cm}^{-1}$  jedoch sehr stark, während die von Mode 28 nur eine Schulter ist. Die Frequenz von  $660\text{ cm}^{-1}$  kann man vermutlich aus Kopplung der Moden 3 und 34 erklären, die ähnlich zusammengesetzt und energetisch relativ dicht benachbart sind. Die Absorption bei  $500\text{ cm}^{-1}$  entsteht vermutlich durch Kopplung der Moden 17 und 38. Durch Kopplung der energetisch dicht benachbarten Moden 6, 18 und 41 resultiert die experimentell als schwache Absorption sichtbare Schwingung bei  $465\text{ cm}^{-1}$ . Vermutlich koppeln desweiteren folgende Normalschwingungen aufgrund ähnlicher Zusammensetzung und geringen Frequenzunterschieds: Mode 7 und 42, Mode 20 und 46, Mode 22, 55 und 56, Mode 12 und 61, desweiteren die Moden 26, 63 und 64. Bei dieser Vielzahl an möglichen Schwingungskopplungen ist schlechte Auflösung der experimentellen Schwingungsspektren in [110, 111] leicht verständlich.

Die Abweichung  $\Delta\nu = \nu_{\text{theo}} - \nu_{\text{exp}}$  ist für die Raman-aktiven Moden unsystematisch (z.T. positiv, z.T. negativ), bei den IR-aktiven Moden hingegen immer positiv: wobei  $\Delta\nu \leq 41\text{ cm}^{-1}$  ist (die höchsten Abweichungen finden sich für die Moden  $\nu_{28}$  und  $\nu_{30}$ ).

Erwähnenswert erscheint noch, daß die totalsymmetrische Normalschwingung  $\nu_{13}$ , die niederfrequente aller Normalschwingungen, einer konzertierten Rotation aller  $\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Einheiten um ihre  $C_3$ -Achsen entspricht. Eine solche Bewegung einzelner  $\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Einheiten führt zur Isomerisierung der fünf möglichen Konstitutionsisomeren eines Keggin-Ions. Ob diese Normalschwingung tatsächlich einen Zugang zur Umwandlung von einem Keggin-Isomer in ein anderes Keggin-Isomer ermöglicht, ist ohne Informationen zur Energiebarriere eines solchen Reaktionspfades nicht zu sagen.

### 4.4.3. Das $\alpha$ -Dodecawolframatophosphat-Ion

#### Molekülstruktur

Die Gleichgewichtsstruktur des  $\alpha$ -Dodecawolframatophosphats,  $[(\text{PO}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$  **4**, hat  $T_d$ -Symmetrie, im Gegensatz zum Molybdän-Homologen **3**. Experimentelle und theoretische Strukturparameter von **4** sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Die experimentellen Werte stammen aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (XRD) und Neutronenbeugungsanalysen (ND) [112]. Theoretische Strukturparameter stammen aus Kohn-Sham-DFT-Untersuchungen von Bridgeman [107], Maestre *et al.* [109] und der vorliegenden Arbeit. In [107] wurde das B3LYP-Funktional (GAUSSIAN-Implementierung) zusammen mit einer Dunning-

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Hay-Basis [67] für Sauerstoff und LANL2DZ-ECP mit korrespondierendem Basissatz für alle anderen Zentren verwendet. Letzterer wurde durch eine diffuse  $p$ -Funktion und eine  $d$ -Polarisationsfunktion am Phosphor erweitert. In [109] wurde eine gewichtete Mischung von Austausch-Dichtefunktionalen ( $X\alpha$ , mit  $\alpha = \frac{2}{3}$ , und B88-Gradientenkorrektur) und Korrelationsfunktionalen (VWN und P86-Gradientenkorrektur), zusammen mit einer triple-zeta-STO-Basis und relativistisch korrigierten (ZORA), eingefrorenen Rumpfen verwendet.

Tabelle 4.15.: Experimentelle (XRD, ND) und theoretische Strukturparameter (KS-DFT) des  $\alpha$ -Dodecawolframatophosphats **4** (Punktgruppe  $T_d$ ).

	Experiment (XRD, ND) [112]	Theorie (KS-DFT)		
		[107]	[109]	diese Arbeit
Punktgruppe	$T_d$	$T_d$	$T_d$	$T_d$
$E / \text{au}$	–	k.A.	k.A.	-1462.373061
Sattelpunktordnung	0	0	0	0
Kernabstände / pm				
P–O	153.1	157.2	157.4	155.2
W–O	243.5	247.3	242.4	246.5
P–W	355.6	k.A.	357.9	360.0
W–O <sub><i>t</i></sub>	170.4	173.0	172.7	171.2
W–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	190.3	193.1	193.6	192.8
W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	190.9	192.4	193.2	192.1
Winkel / °				
P–O–W	126.0	k.A.	k.A.	125.8
P–O–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	93.5	k.A.	k.A.	93.4
P–O–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	144.2	k.A.	k.A.	144.0
O–W–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	83.0	k.A.	k.A.	83.4
O–W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	72.1	k.A.	k.A.	71.4
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	88.5	k.A.	k.A.	154.4
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub><i>t</i></sub>	103.1	k.A.	k.A.	103.2
O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W–O <sub><i>t</i></sub>	102.1	k.A.	k.A.	102.2
W–O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W	152.4	k.A.	k.A.	152.6
W–O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W	126.8	k.A.	k.A.	127.9

k.A. = keine Angabe

Zuerst der Vergleich der Strukturparameter der in dieser Arbeit erhaltenen Struktur für **4** und den experimentellen Strukturdaten von [112]. Der berechnete P–O-Abstand von 155.2 pm ist 2.1 pm länger als in der Kristallstruktur. Für den W–O <sub>$\mu_1$</sub> -Abstand wird 192.8 pm erhalten, 2.5 pm länger als der experimentelle Wert. Auch der berechnete W–O <sub>$\mu_2$</sub> -Abstand von 192.1 pm ist etwas länger als der experimentelle Wert 190.9 pm. Der berechnete nichtbindende W–O-Abstand von 246.5 pm ist 3.0 pm größer als in der Kristallstruktur. Der P–W-Abstand von 360.0 pm ist im Vergleich zum experimentellen Wert 4.4 pm länger. Generell sind die theoretischen gegenüber den experimentellen Kernabständen maximal 1.5 % vergrößert. Auch für das Dodecawolframatophosphat wird aufgrund der größeren P–W-Distanz, die ein Maß für den Radius der sphärischen  $\alpha$ -Keggin-Struktur ist,

ein gegenüber dem Experiment vergrößertes Volumen gefunden. Die Abweichungen bei den Winkelparametern sind mit  $0.5^\circ$  im Durchschnitt (maximal  $1.1^\circ$  für W–O $_{\mu_2}$ –W-Winkel) vernachlässigbar gering. Deshalb kann man die theoretische Struktur als winkeltreue Aufweitung der Kristallstruktur auffassen.

Soweit ein Vergleich zwischen den verschiedenen theoretischen Resultaten möglich ist, finden sich keine großen Diskrepanzen. Bei den Kernabständen finden sich maximale Abweichungen von 4 pm, in den meisten Fällen sind die Diskrepanzen allerdings kleiner als 2 pm. Eine Gegenüberstellung von Winkelparametern ist nicht möglich, da Angaben hierzu in [107, 109] fehlen.

Wenden wir uns nun einem Vergleich des Hexawolframats **2** (siehe Tabelle 4.6) und des  $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats **4** zu. Es ergeben sich für chemisch analoge Strukturparameter des Metall–Sauerstoff–Käfigs sehr ähnliche Werte, mit Abweichungen wie sie auch im Fall der Molybdän–Homologen **1a** und **3a** gefunden werden: Der berechnete W–O $_t$ -Abstand in **2** (171.8 pm) ist aus den schon im Abschnitt 4.4.2 genannten Gründen 0.6 pm größer als der in **4**. Die W–O $_{\mu_1}$ -Distanzen in **4** sind 0.7 pm kürzer als die korrespondierenden W–O $_{\mu}$ -Abstände in **2**. Bei den O $_{\mu}$ –W–O $_{\mu}$ -Winkeln in **2** ( $151.4^\circ$ ) und den analogen O $_{\mu_1}$ –W–O $_{\mu_2}$ -Winkeln in **4** ( $154.4^\circ$ ) findet man nur einen geringen Unterschied. Dasselbe gilt für die O $_t$ –W–O $_{\mu}$ -Winkel in **2** ( $104.3^\circ$ ) und den analogen O $_t$ –W–O $_{\mu_1}$ -Winkel in **4** ( $103.2^\circ$ ). Die W–O $_{\mu}$ –W-Winkel in **2** ( $118.6^\circ$ ) sind zum analogen W–O $_{\mu_1}$ –W-Winkel in **4** ( $152.6^\circ$ ) aus den schon erläuterten Gründen (siehe S. 90) deutlich verschieden.

## Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von **4** ist:  $1a_1^2 1t_2^6 2t_2^6 1t_1^6 1e^4 2a_1^2 3t_2^6 4t_2^6 2e^4 2t_1^6 3a_1^2 5t_2^6 6t_2^6 3t_1^6 3e^4 4t_1^6 7t_2^6 4e^4 1a_2^2 5t_1^6 4a_1^2 8t_2^6 5a_1^2 9t_2^6 10t_2^6 6t_1^6 5e^4 6e^4 11t_2^6 7t_1^6 6a_1^2 8t_1^6 12t_2^6 7a_1^2 7e^4 13t_2^6 14t_2^6 - 8a_1^2 15t_2^6 2a_2^2 9t_1^6 10t_1^6 8e^4 16t_2^6 9a_1^2 17t_2^6 9e^4 18t_2^6 10a_1^2 11t_1^6 19t_2^6 20t_2^6 12t_1^6 10e^4 21t_2^6 11e^4 13t_1^6 22t_2^6 11a_1^2 12e^4 14t_1^6 23t_2^6 3a_2^2 24t_2^6 15t_1^6 13e^4 14e^4 25t_2^6 16t_1^6 4a_2^2 12a_1^2 13a_1^2 17t_1^6 18t_1^6 26t_2^6 27t_2^6 28t_2^6 15e^4 29t_2^6 19t_1^6 20t_1^6 16e^4 30t_2^6 14a_1^2 31t_2^6 21t_1^6 17e^4 18e^0 22t_1^0 X^1 A_1$ . Die letzten beiden Orbitale sind das LUMO und das LUMO+1.

Ein MO-Schema besetzter Valenzorbitale von **4** ist bereits in Abbildung 4.4 gegeben. Die MOs  $1a_1-14t_2$  sind outer-core-Orbitale, SALCs aus hauptsächlich  $2s$ -AOs des Sauerstoffs und  $5s$ - und  $5p$ -AOs des Wolframs. Ihre Orbitalenergien  $\epsilon$  reichen von  $-2.871$  bis  $-0.683$  au. Dieser MO-Satz ist energetisch in drei getrennte Teile aufgespalten:  $1a_1-1e$  (alle  $\epsilon$  nahe bei  $-2.871$  au),  $2a_1-1a_2$  ( $-1.544 \leq \epsilon \leq -1.533$  au) und  $5t_1-14t_2$  ( $-0.868 \leq \epsilon \leq -0.683$  au). Diese 88 MOs sind durch eine Energielücke von circa 0.30 au von den Valenz-MOs  $8a_1-17e$  getrennt. Letztere sind SALCs aus hauptsächlich  $2p$ -AOs des Sauerstoffs und  $5d$ - und  $6s$ -AOs des Wolframs. Ihre Energien reichen von  $-0.380$  bis zu  $-0.044$  au. Dieser Valenzbereich zeigt keine signifikanten Energielücken. Der HOMO–LUMO-Abstand ist 0.159 au.

In Tabelle 4.16 befindet sich eine qualitative Beschreibung aller Kohn–Sham Valenzorbitale von **4**, die auf MO-Koeffizientenbeträgen größer als (oder gleich) 0.05 beruht.

Das aus dieser MO-Analyse sich ergebende Bild ist unübersichtlich. Es gibt weder eine  $\sigma/\pi$ -Separation, noch eine Trennung zwischen bindenden und nichtbindenden Orbitalen oder Separation hinsichtlich beitragender Zentren. Eine solche Trennung ist aber auch nicht zu erwarten, da praktisch alle Zentren mit ihren Basisfunktionen (Atomorbitalen) zu jeder irreduziblen Darstellung beitragen können (s. Tabelle 4.10). Aber die Möglichkeit, MOs zu finden, die hauptsächlich aus Basisfunktionen eines einzigen Zentrentyps (und vernachlässigbar kleinen Beiträgen von allen anderen Zentren) aufgebaut sind, ist damit nicht

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Table 4.16.: Qualitative Beschreibung der Kohn-Sham-Valenzorbitale von **4** ( $T_d$ ). Nur Basisfunktionen mit MO-Koeffizientenbeträgen größer als (oder gleich) 0.05 sind aufgenommen.

Orbital	$\epsilon_i$ au	P	Zentrum und betragende AO-Typen				Näherungsweise Beschreibung			
			O	W	$O_{\mu 1}$	$O_{\mu 2}$	$O_t$			
8a <sub>1</sub>	-0.38029	s	s, p	s, p	s	p	s	p	$\sigma^*(P-O), \sigma(W-O)$	
15a <sub>2</sub>	-0.29560	p	s, p	d	p	p	p	p	$\sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_{\mu_1})$	
2a <sub>2</sub>	-0.28504								$\sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_t)$	
9t <sub>1</sub>	-0.27831								$\sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
10t <sub>1</sub>	-0.25488								$\sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
8e	-0.24998								$\sigma(P-O), \sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_t)$	
16t <sub>2</sub>	-0.24686	p	s, p	s, p, d	s, p	s, p	s		$\pi(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(P-O), \sigma(W-O), O_{\mu_2} LP, \sigma(W-O_t)$	
9a <sub>1</sub>	-0.24122	s		d	p	p	p		$\sigma^*(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O), O_{\mu_2} LP$	
17t <sub>2</sub>	-0.23151	p	s, p	s, p, d	s, p	p	p		$\pi(W-O_t), \pi(W-O_{\mu_2})$	
9e	-0.22346	p	p	s, p, d	s, p	p	p		$\sigma(W-O), \sigma(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_t), \pi(W-O_t)$	
18t <sub>2</sub>	-0.21965	p	p	s, p, d	s, p	p	p		$\pi(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
10a <sub>1</sub>	-0.20948	s		d	p	p	p		$\pi(W-O_t), \pi(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O)$	
11t <sub>1</sub>	-0.19806	p	p	p, d	p	p	p		$\pi(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O)$	
19t <sub>2</sub>	-0.19800	p	s, p	s, p, d	s, p	p	p		$\pi(W-O), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
20t <sub>2</sub>	-0.19036	p	s, p	s, d	s, p	p	p		$\pi(W-O), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
12t <sub>1</sub>	-0.18645	p		p, d	p	p	p		$\sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
10e	-0.17843								$\sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
21t <sub>2</sub>	-0.17475	p	p	s, p, d	p	s, p	p		$\pi(P-O), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
11e	-0.16999								$\sigma(W-O), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
13t <sub>1</sub>	-0.16975	p	p	s, p, d	s, p	s, p	p		$\sigma(W-O), \sigma^*(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_{\mu_2}), \sigma(W-O_t)$	
22t <sub>2</sub>	-0.16787	p							$\sigma(P-O), \sigma^*(W-O), \sigma(W-O_{\mu_2}), O_{\mu_2} LP$	
11a <sub>1</sub>	-0.16249	p	s	s, d	s, p	s, p	s		$\pi(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O), \pi(W-O_{\mu_2})$	
12e	-0.15660								$O_{\mu_2} LP, \pi(W-O_t)$	
14t <sub>1</sub>	-0.15500								$\sigma^*(P-O), \sigma(W-O), O_{\mu_2} LP, \sigma(W-O_t), \pi(W-O_t)$	
23t <sub>2</sub>	-0.15467	p	s, p	s, p, d	p	s, p	p		$\sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
3a <sub>2</sub>	-0.14897								$\sigma^*(P-O), \sigma^*(W-O), \sigma(W-O_t)$	
24t <sub>2</sub>	-0.14829	p	s, p, d	p, d	p	p	p		$\sigma^*(W-O_{\mu_2}), \pi(W-O_t)$	
15t <sub>1</sub>	-0.14776	p	s, p	s, p, d	p	p	p		$\pi(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_t)$	
13e	-0.14236								$\pi(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(W-O_t)$	
14e	-0.13300	d							$\sigma(W-O_t), O LPs$	
25t <sub>2</sub>	-0.12871	p, d	s, p	s, p, d	s, p	s, p	s, p		$\sigma(P-O), \pi(P-O), \sigma(W-O)$	
16t <sub>1</sub>	-0.12670	p, d	s, p	s, p, d	s, p	s, p	s, p		$\sigma^*(W-O_{\mu_2}), O_t LPs$	
4a <sub>2</sub>	-0.12430								$\sigma^*(W-O_{\mu_2}), O_t LPs$	
12a <sub>1</sub>	-0.12172	p	s	p, d	p	s, p	p		$\sigma^*(W-O_t), O_{\mu_2} LPs$	
13a <sub>1</sub>	-0.11553	s	s, p	s, p	s, p	s, p	p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LP$	
17t <sub>1</sub>	-0.11192								$\pi(W-O_{\mu_2}), \sigma^*(O_{\mu_2} LPs)$	
18t <sub>1</sub>	-0.10437	p	p	s, p, d	p	p	p		$O LPs, \sigma^*(W-O), \sigma^*(W-O_{\mu_1})$	
26t <sub>2</sub>	-0.09960	p	s, p	s, p	s, p	p	p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
27t <sub>2</sub>	-0.09109	p	p	s, p	s, p	s, p	p		$O LPs, O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
28t <sub>2</sub>	-0.08140	p	s, p	s, p, d	s, p	s, p	s, p		$O LPs, O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
15e	-0.07914	p	p	s, p, d	p	p	s, p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
29t <sub>2</sub>	-0.07559	p	p	s, p	p	s, p	p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
19t <sub>1</sub>	-0.07236	p	p	s, p	s, p	p	p		$O LPs, O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
20t <sub>1</sub>	-0.07186	p	p	s, p, d	p	p	p		$O LPs, O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
16e	-0.07151	p	p	d	p	s, p	s, p		$O LPs, O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
30t <sub>2</sub>	-0.07110	p	s, p	s, p	s, p	s, p	s, p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
14a <sub>1</sub>	-0.07015	s	p	s	s, p	s, p	p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LPs$	
31t <sub>2</sub>	-0.05928	p	s, p	s	p	s, p	p		$O_{\mu_2} LPs, O_t LP$	
21t <sub>1</sub>	-0.05815								$O_{\mu_2} LPs$	
17e (HOMO)	-0.04478	p	p	p, d	p	s, p	s, p		$O_{\mu_2} LPs$	
18e (LUMO)	0.11409								$\pi^*(W-O_{\mu_2})$	

ausgeschlossen. In der Tat sind die 14 energetisch höchsten KS-MOs (inklusive des HOMO) hauptsächlich aus Sauerstoff- $p$ -AOs aufgebaut. Die  $p$ -AOs der  $O_{\mu_i}$ -Sauerstoffe bilden zum großen Teil das HOMO. Das LUMO hingegen wird zum größten Teil aus lokalisierten  $\pi(W-O_{\mu_i})$ - und  $\pi^*(W-O_{\mu_i})$ -Orbitalen gebildet, die aus  $p$ - und  $d$ -AOs des Wolframs und  $p$ -AOs der  $O_{\mu_i}$ -Sauerstoffe aufgebaut sind.

Da bereits in einer  $T_d$ -symmetrischen Keggin-Struktur die Basisfunktionen zu MOs in allen irreduziblen Darstellungen beitragen, kann sich beim Übergang zur  $T$ -Symmetrie keine essentielle Änderung ergeben. Hieraus folgt die Gültigkeit der obigen Diskussion auch für das  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat **3**.

### Partialladungen

Mulliken- und NPA-Ladungen von **4** sind bereits in Tabelle 4.13 angegeben. Wie in den vorhergehenden Verbindungen ergeben sich wieder unphysikalische Mulliken-Ladungen: Den Wolframzentren werden, trotz ihrer im Vergleich zum Sauerstoff niedrigeren Elektronegativität, negative Partialladungen zugewiesen. Für die zwei Typen des Brückensauerstoffs  $O_{\mu_i}$  werden Ladungen ähnlichen Betrages, aber unterschiedlichen Vorzeichens ermittelt, obwohl die Bindungssituationen nahezu identisch sind. Die NPA-Ladungen hingegen ergeben wieder ein konsistentes Bild. Sie sind fast mit denen des Molybdänhomologen **3a** identisch, bis auf die Ladungen der Metall-Zentren. Deren NPA-Ladungen unterscheiden sich am stärksten, wie dies aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen **3** und **4** und des (geringen) Elektronegativitätsunterschieds zwischen Molybdän und Wolfram zu erwarten ist.

Desweiteren ist zu beobachten, daß die NPA-Ladungen von **4** nur geringfügig von denen chemisch äquivalenter Zentren im Hexawolframat **2** verschieden sind (s. Tabelle 4.4). Diese Ähnlichkeit umfaßt auch das Paar zentraler Sauerstoff  $O_c$  in **2**/Phosphatsauerstoff O in **4**, trotz ihrer unterschiedlichen Koordinationszahl und Bindungssituation.

Aus Molekülstruktur und elektronischer Struktur folgt also sowohl eine nahe Verwandtschaft zwischen den Molybdän- und Wolfram-Homologen als auch zwischen den Lindqvist- und Phosphor- $\alpha$ -Keggin-Ionen. Dies ist ein Resultat einer nahezu konstanten Ladungsdichteverteilung in den  $M_3O_{12}$ -Einheiten ( $M = Mo, W$ ), welche zu beinahe konstanten Partialladungen einerseits und Strukturparametern andererseits führt.

### Normalschwingungen

Tabelle 4.17 beinhaltet experimentelle Schwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{exp}}$  [110, 111] (Intensitätsangaben in Klammern), berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{theo}}$ , korrespondierende Kraftkonstanten  $f$  und Intensitäten  $I$ . Die letzte Spalte von Tabelle 4.17 gibt eine näherungsweise Beschreibung der Normalschwingungen durch Angabe ihrer wichtigsten Beiträge.

Analog zu den Verhältnissen in **3** ist für **4** die Differenz zwischen theoretischen und experimentellen Schwingungsfrequenzen  $\Delta\nu = \nu_{\text{theo}} - \nu_{\text{exp}}$  der Raman-aktiven Moden unsystematisch (z.T. negativ, z.T. positiv), während die harmonischen Frequenzen IR-aktiver Moden nahezu immer größer als die experimentellen Werte sind:  $\Delta\nu \leq 20 \text{ cm}^{-1}$  (Mode  $\nu_{44}$  und  $\nu_{45}$  zeigen die größten Abweichungen). Ebenso wie im Falle des Dodecamolybdatophosphats **3a** stellt die niederfrequente,  $A_2$ -symmetrische Mode  $\nu_{13}$  von **4** eine konzertierte, gleichsinnige Rotation aller  $W_3O_{12}$ -Einheiten um deren jeweilige  $C_3$ -Achse dar. Bezüglich der Isomerisierung zu konstitutionsisomeren Formen des Keggin-Ions gilt das bei **3a** gesagte.

Tabelle 4.17.: Experimentelle Schwingungsfrequenzen und berechnete harmonische Normalschwingungsfrequenzen des  $\alpha$ -Dodecawolf-ramatophosphats **4** (k.A. = keine Angabe).

Mo- de	Symme- trieklasse	$\nu_{\text{exp}}$ [110, 111] $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{hbg}}$ $\text{cm}^{-1}$	$f$ $\text{mdyn}/\text{\AA}$	Raman $A/\nu$	IR $\text{km/mol}$	Näherungsweise Beschreibung
1	A <sub>1</sub>	1004 (vs)	1024	10,748	578,7	0,0	A <sub>1</sub> von PO <sub>4</sub> + $\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) (asymmetrische Kopplung)
2	A <sub>1</sub>	986 (m)	982	9,102	11,8	0,0	A <sub>1</sub> von PO <sub>4</sub>
3	A <sub>1</sub>	529 (w)	539	2,901	11,7	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> -W)
4	A <sub>1</sub>	k.A.	513	2,547	0,1	0,0	$\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
5	A <sub>1</sub>	433 (w)	427	1,762	0,0	0,0	$\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
6	A <sub>1</sub>	375 (w)	391	1,801	1,1	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
7	A <sub>1</sub>	231 (m)	224	1,222	7,3	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
8	A <sub>1</sub>	216 (s)	217	0,703	16,3	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
9	A <sub>1</sub>	143 (s)	143	0,336	9,9	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> -W)
10	A <sub>2</sub>	k.A.	572	3,101	0,0	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> -W)
11	A <sub>2</sub>	k.A.	521	2,567	0,0	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> -W)
12	A <sub>2</sub>	k.A.	239	0,605	0,0	0,0	$\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
13	A <sub>2</sub>	k.A.	32	0,048	0,0	0,0	$\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
14	E	993 (m)	1010	10,131	20,9	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
15	E	925 (sh)	915	8,300	34,7	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> )
16	E	k.A.	551	2,875	0,8	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
17	E	518 (m)	523	2,818	8,3	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
18	E	474 (w)	476	2,351	1,9	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
19	E	412 (w)	421	1,730	0,4	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
20	E	337 (w)	341	1,178	0,7	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
21	E	239 (sh)	234	0,542	6,6	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
22	E	207 (w)	207	0,537	0,2	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
23	E	187 (w)	186	0,362	1,3	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
24	E	156 (m)	160	0,388	1,4	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
25	E	101 (s)	105	0,523	0,1	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
26	E	87 (s)	85	0,300	3,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-W) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
27	F <sub>1</sub>	k.A.	1009	10,113	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
28	F <sub>1</sub>	919 (sh)	911	8,150	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> )
29	F <sub>1</sub>	k.A.	600	3,401	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
30	F <sub>1</sub>	k.A.	562	3,002	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
31	F <sub>1</sub>	k.A.	537	2,717	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
32	F <sub>1</sub>	k.A.	506	2,659	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
33	F <sub>1</sub>	k.A.	373	1,541	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
34	F <sub>1</sub>	313 (w)	311	0,928	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
35	F <sub>1</sub>	k.A.	279	0,766	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
36	F <sub>1</sub>	258 (w)	258	0,667	0,0	0,0	$\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
37	F <sub>1</sub>	k.A.	227	0,516	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
38	F <sub>1</sub>	k.A.	199	0,352	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
39	F <sub>1</sub>	k.A.	183	0,346	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-W) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
40	F <sub>1</sub>	k.A.	133	0,457	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-W) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
41	F <sub>1</sub>	k.A.	117	0,298	0,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
42	F <sub>1</sub>	k.A.	68	0,209	0,0	0,0	$\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-W) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
43	F <sub>2</sub>	1080 (s)	1085	13,272	1,1	0,0	T <sub>2</sub> von PO <sub>4</sub> + $\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) (asymmetrische Kopplung) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
44	F <sub>2</sub>	987 (sh)	1008	10,252	79,0	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
45	F <sub>2</sub>	976 (s)	996	10,254	18,4	0,0	T <sub>2</sub> von PO <sub>4</sub> + $\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) (symmetrische Kopplung)
46	F <sub>2</sub>	895 (s)	894	7,355	10,2	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W) + F <sub>2</sub> von PO <sub>4</sub>
47	F <sub>2</sub>	810 (vs)	823	6,759	2,2	2498,1	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W) + F <sub>2</sub> von PO <sub>4</sub>
48	F <sub>2</sub>	596 (w)	591	3,766	0,0	11,6	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W) + F <sub>2</sub> von PO <sub>4</sub>
49	F <sub>2</sub>	522 (m)	531	2,860	2,7	83,2	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W)
50	F <sub>2</sub>	511 (m)	514	2,971	0,8	46,6	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
51	F <sub>2</sub>	k.A.	500	2,386	0,2	0,1	$\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
52	F <sub>2</sub>	k.A.	445	1,958	0,2	0,3	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
53	F <sub>2</sub>	387 (s)	405	1,714	0,0	285,6	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
54	F <sub>2</sub>	375 (sh)	384	1,643	0,2	14,3	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
55	F <sub>2</sub>	335 (m)	342	1,182	0,0	24,9	$\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
56	F <sub>2</sub>	268 (sh)	287	0,902	0,0	3,8	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
57	F <sub>2</sub>	250 (m)	266	0,803	0,0	41,4	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
58	F <sub>2</sub>	k.A.	231	0,748	2,4	0,4	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
59	F <sub>2</sub>	k.A.	215	0,572	2,8	0,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
60	F <sub>2</sub>	k.A.	203	0,655	1,0	1,0	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (P-O-P) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
61	F <sub>2</sub>	k.A.	196	0,676	0,2	1,9	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
62	F <sub>2</sub>	k.A.	188	0,471	0,3	0,2	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
63	F <sub>2</sub>	k.A.	155	0,389	1,8	0,2	$\nu_s$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\delta$ (O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )
64	F <sub>2</sub>	k.A.	100	0,352	3,3	0,0	$\nu_{as}$ (W-O <sub>r</sub> ) + $\delta$ (W-O <sub>r</sub> -W) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> ) + $\tau$ (W-O <sub>r</sub> -W-O <sub>r</sub> )

Bei den IR-aktiven Schwingungen ist die Zuordnung gemessener Schwingungsfrequenzen zu harmonischen Normalschwingungen einfach, da in  $T_d$  nur  $F_2$ -symmetrische Schwingungen IR-aktiv sind. Bei den Raman-aktiven Schwingungen ist die Zuordnung hingegen teilweise schwierig. Im folgenden werden diese Zuordnungen besprochen: Die gemessene Frequenz von  $919\text{ cm}^{-1}$  wurde Mode 28 zugeordnet, weil durch Kopplung mit der energetisch nahe liegenden Mode 15 eine Raman-aktive Mode der Symmetrierasse  $F_2$  entstehen kann und weil die Zusammensetzung beider Moden ähnlich ist. Die niedrige experimentelle Intensität dieser Schwingung wird durch die Raman-Inaktivität einer reinen  $F_1$ -symmetrischen Mode verständlich. Die in Tabelle 4.17 nichtaufgeführte gemessene Schwingungsfrequenz von  $898\text{ cm}^{-1}$  (w) könnte durch eine Kopplung zwischen den Moden 28 und 46 zustande kommen. Die Zuordnung der experimentell gemessenen Frequenzen  $313\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $258\text{ cm}^{-1}$  zu den Moden 34 bzw. 36 wurde aufgrund der sehr ähnlichen berechneten Normalschwingungsfrequenzen getroffen. Diese Moden koppeln vermutlich mit den ähnlich zusammengesetzten und energetisch dicht benachbarten Mode 56 bzw. 57, wodurch die reinen  $F_1$ -symmetrischen Moden 34 bzw. 36 Raman-aktiv würden. Die zur Mode 24 zugeordnete experimentelle Frequenz von  $156\text{ cm}^{-1}$  hätte auch Mode 64 zugewiesen werden können, da beide Moden höchstwahrscheinlich gekoppelt sind, weil diese Normalschwingungen ebenfalls nahezu dieselben Normalschwingungsfrequenzen haben und ähnlich zusammengesetzt sind. Desweiteren würde auch die experimentelle, als *medium* angegebene Intensität verständlich, da beide Moden für sich nur eine sehr geringe Intensität (*weak*) aufweisen.

Neben diesen durch Schwingungskopplungen erklärbaren Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen Schwingungsfrequenzen fällt bei einigen Moden auf, daß die vorhergesagten Intensitäten nicht mit den (qualitativ beurteilten) experimentellen Intensitäten übereinstimmen. Z.B. sind die Moden 9, 25 und 26 laut harmonischer Normalschwingungsanalyse intensitätsschwach, laut Experiment hingegen intensitätsstark. Wahrscheinlich sind diese Abweichungen Folge einer zu niedrigen elektrischen Feldstärke in der Berechnung der Raman-Intensitäten, die für Schwingungen, in denen sich der Polarisierbarkeitstensor nur geringfügig ändert, zu relativ großen Fehlern in den numerischen Ableitungen führt.

#### 4.4.4. Das $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat-Ion

##### Generelles

Ein anderes, in dieser Arbeit untersuchtes Dodecawolframatozinkat,  $[(\text{ZnO}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{6-}$  **5** (Punktgruppe  $T_d$ ). Es wurde in dieser Arbeit untersucht, um strukturelle und elektronische Auswirkungen der Substitution des zentralen Phosphors in **4** zu demonstrieren. Desweiteren wurde **5** in dieser Arbeit als Kern von Dendrizen untersucht, denn die sechsfach negative Gesamtladung ermöglicht die Koordination von sechs Dendrimerkationen, statt nur drei bei Verwendung von **4** als Dendrizenkern.

In den DFT-Rechnungen wurden am Zink neben einer  $f$ -Polarisationsfunktion ( $\alpha_l = 3.117$ ) eine diffuse  $d$ -Funktion, aber keine diffusen  $sp$ -Funktionen verwendet, da deren Basisexponenten so klein sind, daß es Probleme mit linearen Abhängigkeiten gibt.

Da das effektive elektrostatische Potential in den B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Rechnungen nicht attraktiv genug ist, treten in **5** positive Energien für besetzte Orbitale auf. Da dies zu einer möglicherweise fehlerhaften Elektronendichteverteilung führt, wurde neben der Strukturoptimierung im Vakuum auch eine Strukturoptimierung für **5** im Kontinuumsmodell (polarizable continuum model, PCM) von Chloroform vorgenommen. Es wurde Chlo-

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

roform ( $\epsilon = 4.9$ ) statt Wasser ( $\epsilon = 78.4$ ) zur Modellierung des Kontinuums verwendet, weil Partialladungen von **5** als Kraftfeld-Parameter in späteren MD-Simulationen von **5** in Chloroform verwendet wurden. Durch die gegenseitige Polarisierung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff wird das effektive elektrostatische Potential in den Kohn–Sham-Rechnungen attraktiver, wodurch ausschließlich negative Orbitalenergien besetzter Orbitale und damit eine (im Rahmen der verwendeten Methode) besser beschriebene Elektronendichteverteilung erhalten wird.

#### Molekülstruktur

Tabelle 4.18 zeigt Strukturparameter der Vakuum- und Kontinuumsmodell-Gleichgewichtsstruktur von **5**.

Tabelle 4.18.: Gleichgewichtsstrukturparameter des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats, **5** ( $T_d$ ), im Vakuum ( $\epsilon = 0$ ) und in Chloroform (polarisierbares Kontinuumsmodell, PCM,  $\epsilon = 4.9$ ) auf dem B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau.

	Vakuum	PCM <sub>CHCl<sub>3</sub></sub>
$E / \text{au}$	-1681.126574	-1682.022778
Kernabstände / pm		
Zn–O	190.3	190.4
W–O	218.9	218.9
Zn–W	353.6	353.6
W–O <sub><i>t</i></sub>	174.5	174.3
W–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	193.3	193.3
W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	195.5	195.6
Winkel / °		
Zn–O–W	119.4	119.4
Zn–O–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	85.9	85.9
Zn–O–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	140.1	140.0
O–W–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	87.9	88.0
O–W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	73.3	73.3
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	89.7	89.7
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub><i>t</i></sub>	101.9	101.8
O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W–O <sub><i>t</i></sub>	97.5	97.5
W–O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W	153.1	153.0
W–O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W	115.3	115.3

Vergleicht man beide Gleichgewichtsstrukturen von **5** miteinander, so findet man praktisch in beiden Strukturen identische Kernabstände. Nur die W–O<sub>*t*</sub>- und die Zn–O-Kernabstände sind in der im Kontinuumsmodell optimierten Struktur um 0.2 pm bzw. 0.1 pm länger. Für die Winkel ergeben sich Änderungen von maximal 0.1°. Praktisch gesehen hat **5** sowohl im Vakuum als auch in Chloroform-Lösung dieselbe Struktur. Positive Orbitalenergien besetzter Orbitale stellen bei dieser Verbindung also keinen kritischen Faktor dar.

Der Vergleich der Gleichgewichtsstruktur des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats **5** mit der des  $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats **4** (s. Tabelle 4.15) zeigt den Einfluß der höheren Gesamtladung und der Art des Heteroatoms auf die Struktur des  $\alpha$ -Dodecawolframats (im folgenden

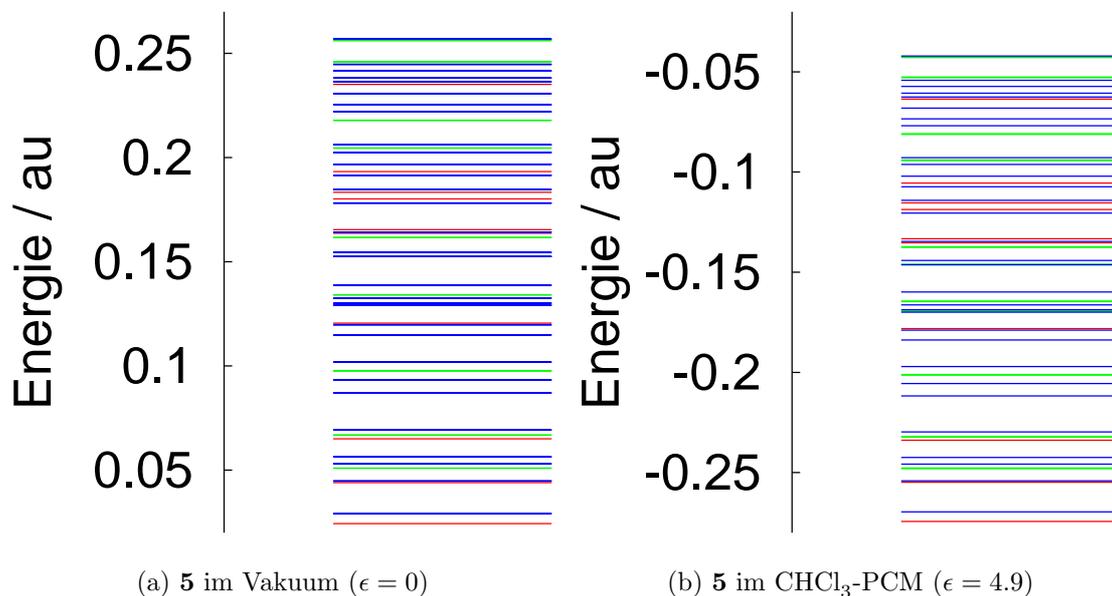
werden Strukturparameter der Kontinuumsmodell-Gleichgewichtsstruktur verwendet). Der Zn–O-Abstand ist mit 190.4 pm ungefähr 8 pm länger als die Summe der Ionenradien von Zink und Sauerstoff (für tetraedrische Koordination:  $r(\text{Zn}^{2+}) = 60 \text{ pm}$ ,  $r(\text{O}^{2-}) = 138 \text{ pm}$ ) und wesentlich länger als der P–O-Abstand von 155.2 pm in **4**. Obwohl der Zinkat-Tetraeder also ein wesentlich größeres Volumen als der Phosphat-Tetraeder hat, ist der Radius des Wolfram–Sauerstoff-Käfigs in **5** sogar etwas kleiner als der in **4**: der Zn–W-Abstand beträgt in **5** 353.6 pm, während der P–W-Abstand in **4** 360.0 pm lang ist. Mithin schrumpft das Volumen des nahezu sphärischen Keggin-Ions beim Ersatz von Phosphor durch Zink etwas. Der Grund für die geringe Verringerung des Volumens liegt in der wesentlichen Verringerung des W–O-Abstandes begründet: dieser beträgt in **5** 218.9 pm, während er mit 246.5 pm in **4** 27.6 pm länger ist. Der W–O<sub>t</sub>-Abstand beträgt rund 174.3 pm und ist damit 3.1 pm länger als in **4**. Dies kann auf eine stärkere Schwächung der W–O<sub>t</sub>-Bindung in **5** gegenüber **4** zurückgeführt werden: Aufgrund der höheren Ladung des formalen Zinkat-Ions (gegenüber der des formalen Phosphations in **4**) und des geringeren W–O-Abstandes in **5** werden W–O<sub>t</sub>-antibindende Orbitale durch eine im Vergleich zu **4** stärkere W–O-Donor–Akzeptor-Wechselwirkung stärker populiert. Der W–O <sub>$\mu_1$</sub> -Abstand in **5** (193.3 pm) ist etwas länger als der in **4** (192.8 pm). Die W–O <sub>$\mu_2$</sub> -Abstände unterscheiden sich in den beiden Keggin-Strukturen deutlicher voneinander: 195.6 pm in **5** gegenüber 192.1 pm in **4**. Diese Aufweitung der W–O <sub>$\mu_2$</sub> -Abstände in **5** gegenüber denen in **4** ist höchstwahrscheinlich eine Folge des geringeren W–O-Abstandes in **5** und einer damit zunehmenden elektrostatischen Abstoßung der negativ polarisierten O- und O <sub>$\mu_2$</sub> -Sauerstoffe. Zwischen den beiden Dodecawolframaten gibt es auch z.T. deutliche Winkelunterschiede: In **5** ist der W–O–Zn-Winkel von 119.4° deutlich kleiner als der analoge W–O–P-Winkel von 125.8° in **4**. Dies ist eine direkte Folge des kleineren W–O-Abstandes in **5** bei nahezu identischen W–O <sub>$\mu_1$</sub> -Abständen in beiden Verbindungen. Dieselbe Argumentation ist auf den Zn–O–O <sub>$\mu_1$</sub> -Winkel übertragbar, der mit 85.9° ebenfalls deutlich kleiner als der analoge P–O–O <sub>$\mu_1$</sub> -Winkel von 93.4° in **4** ist. Die deutlichste Winkelveränderung betrifft den W–O <sub>$\mu_2$</sub> –W-Winkel, der von 127.9° in **4** auf 115.3° in **5** abnimmt. Die Verkleinerung dieses Winkels bedeutet eine stärkere Kippung der kantenverknüpften Oktaeder um die Verknüpfungskanten in den M<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Einheiten. Dies könnte eine Folge der bedeutend kürzeren W–O-Distanz in **5** sein, denn neben einer Aufweitung der W–O <sub>$\mu_2$</sub> -Distanzen vergrößern signifikant kleinere W–O <sub>$\mu_2$</sub> -W-Winkel den Abstand zwischen den negativ polarisierten O- und O <sub>$\mu_2$</sub> -Sauerstoffen.

### Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von **5** ( $T_d$ ) ist:  $1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 3t_2^6 1t_1^6 1e^4 3a_1^2 4t_2^6 5t_2^6 2e^4 2t_1^6 4a_1^2 6t_2^6 7t_2^6 3t_1^6 3e^4 4t_1^6 8t_2^6 4e^4 1a_2^2 5t_1^6 5a_1^2 9t_2^6 10t_2^6 6t_1^6 6a_1^2 5e^4 11t_2^6 6e^4 12t_2^6 7t_1^6 8t_1^6 13t_2^6 7e^4 7a_1^2 14t_2^6 8a_1^2 15t_2^6 - 2a_2^2 9t_1^6 9a_1^2 16t_2^6 8e^4 10t_1^6 17t_2^6 10a_1^2 9e^4 18t_2^6 19t_2^6 11t_1^6 10e^4 20t_2^6 21t_2^6 12t_1^6 11a_1^2 13t_1^6 11e^4 22t_2^6 23t_2^6 12e^4 24t_2^6 13e^4 14t_1^6 25t_2^6 14e^4 3a_2^2 15t_1^6 12a_1^2 16t_1^6 13a_1^2 4a_2^2 26t_2^6 17t_1^6 14a_1^2 27t_2^6 18t_1^6 15e^4 28t_2^6 16e^4 29t_2^6 30t_2^6 19t_1^6 15a_1^2 20t_1^6 31t_2^6 32t_2^6 21t_1^6 17e^4 18e^4 33t_2^6 34t_2^0 35t_2^0 X^1A_1$ . Die letzten beiden Orbitale sind das LUMO und das LUMO+1.

Ein Molekülorbitalschema besetzter Valenzorbitale von **5** im Vakuum und im Kontinuumsmodell von Chloroform zeigt Abbildung 4.5 (im Nachfolgenden beziehen sich Energieangaben auf die Gleichgewichtsstruktur im Chloroform-Kontinuumsmodell). Die MOs  $1a_1$  bis  $15t_2$  sind outer-core-Orbitale, SALCs aus hauptsächlich  $2s$ -AOs des Sauerstoff und  $5s$ - und  $5p$ -AOs des Wolframs. Ihre Orbitalenergien  $\epsilon$  reichen von  $-4.673$  bis  $-0.668$  au. Dieser MO-Satz ist in drei energetisch getrennte Bereiche aufgespalten:  $1a_1-1e$  ( $-4.674 \leq \epsilon \leq$

Abbildung 4.5.: MO-Schema besetzter Valenzorbitale des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats **5**. Die Niveaus sind entsprechend ihres Entartungsgrads bezeichnet. Rote Linien bezeichnen nichtentartete Orbitale ( $g = 1$ ), grüne Linien doppelt entartete ( $g = 2$ ) und blaue Linien dreifach entartete Orbitale ( $g = 3$ ).



$-2.875$  au),  $3a_1-5t_1$  ( $-1.544 \leq \epsilon \leq -1.534$  au) und  $5a_1-15t_2$  ( $-0.749 \leq \epsilon \leq -0.668$  au). Diese 92 MOs sind ungefähr 0.39 au von den Valenzorbitalen getrennt. Letztere sind SALCs aus hauptsächlich  $2p$ -AOs des Sauerstoff und  $5d$ - and  $6s$ -AOs des Wolframs. Ihre Energien reichen von  $-0.274$  bis  $-0.042$  au. Der Valenzteil des MO-Schemas zeigt keine deutlichen Energielücken. Der HOMO-LUMO-Abstand ist 0.118 au und ist damit wesentlich kleiner als in **4** (0.159 au).

Wie aus Abbildung 4.5 zu ersehen ist, ist die Reihenfolge der Kohn-Sham-Orbitale sowohl im Vakuum als auch im Kontinuumsmodell von Chloroform identisch. Es findet durch die Polarisierung der Ladungsverteilung des Dodecawolframats keine Änderung der relativen Lage der Kohn-Sham-Orbitale statt, sondern nur eine gleichmäßige Erniedrigung ihrer Orbitalenergien.

Ein Vergleich der Kohn-Sham-MOs von **4** und **5** ist nicht möglich, da beide Spezies eine unterschiedliche Gesamtelektronenanzahl aufweisen.

### Partialladungen

Tabelle 4.19 zeigt Mulliken-Ladungen und NPA-Ladungen von **5** im Vakuum und im Kontinuumsmodell von Chloroform. Interessanterweise sind die Mulliken-Ladungen in diesem Fall mit der Elektronegativitätsskala verträglich (im Ggs. zu den Mulliken-Ladungen der anderen hier untersuchten Polyoxometallate) und für dieselben Zentren der Vakuum- und Kontinuumsmodell-Gleichgewichtsstruktur sind die Mulliken-Ladungen nahezu identisch. Letzteres ist nicht selbstverständlich, da ein Kontinuumsmodell von Lösemitteln zu einer Polarisierung des gelösten Stoffes und damit zu signifikanten Änderungen der Elektronen-

dichteverteilung und somit von Partialladungen führen kann. Daß dies in **5** nicht auftritt, ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß schon im Vakuum die maximal mögliche Ladungsdichte in der Peripherie der Struktur delokalisiert ist.

Tabelle 4.19.: Mulliken-Ladungen,  $q_M$ , und NPA-Ladungen,  $q_{NPA}$  (in atomaren Einheiten), des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats **5** ( $T_d$ ) im Vakuum und in Chloroform (polarisierbares Kontinuumsmodell, PCM).

Zentrum	Vakuum		PCM <sub>CHCl<sub>3</sub></sub>	
	$q_M$	$q_{NPA}$	$q_M$	$q_{NPA}$
Zn	2.151	0.727	2.165	0.727
O	-0.690	-0.412	-0.690	-0.413
W	0.685	-0.056	0.683	-0.057
O <sub><math>\mu_1</math></sub>	-0.384	-0.083	-0.384	-0.083
O <sub><math>\mu_2</math></sub>	-0.376	-0.117	-0.378	-0.120
O <sub><math>t</math></sub>	-0.374	-0.167	-0.371	-0.163

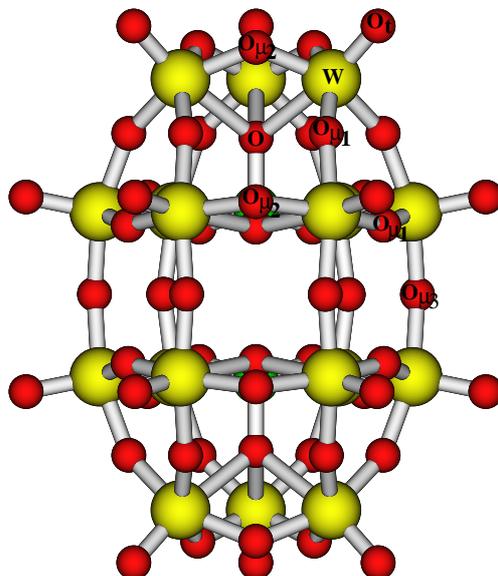
Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Polyoxometallaten sind in **5** auch die NPA-Ladungen der Wolframzentren negativ (sowohl im Vakuum als auch im Chloroform-PCM). Wenn die NPA-Ladungen aller Zinkzentren summiert werden, ergibt sich ein Ladungsabfluß von nahezu 5  $e$  vom formalen ZnO<sub>4</sub><sup>6-</sup> in den Wolfram–Sauerstoff-Käfig. Dies ist mehr als in allen in dieser Arbeit untersuchten Polyoxometallaten. Allerdings ist die Ladung der O <sub>$\mu_1$</sub> -Sauerstoffe signifikant positiver als in allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Polyoxometallaten. Mithin scheint die Ladungsaufteilung der natürlichen Populationsanalyse in diesem Falle zweifelhaft. Da hingegen die Mulliken-Ladungen sinnvoll erscheinen, könnten die im Vergleich zu den anderen Polyoxometallaten ungewöhnlichen NPA-Ladungen Folge einer linearen Abhängigkeit des verwendeten Basissatzs sein (es werden in den SCF-Rechnungen über 163 MOs aufgrund linearer Abhängigkeit eliminiert), die möglicherweise bei der Bildung der natürlichen Minimalbasis zu signifikanten Artefakten führt.

## 4.5. $\alpha$ -Wells–Dawson-Ionen

Die Wells–Dawson-Struktur der Octadecametallate, [(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>54</sub>] <sup>$n-$</sup>  (M = Mo, W; X = diverse Elemente; s. Abbildung 4.6) entsteht formal durch Eckenverknüpfung zweier C<sub>3v</sub>-symmetrischer Lakunarfragmente<sup>3</sup> eines  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Keggin-Ions. Die Lakunarfragmente entstehen formal aus einer  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Keggin-Struktur durch Entfernung einer M<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Untereinheit, welche aus drei eckenverknüpften (nicht kantenverknüpften) Oktaedern zusammengesetzt ist. In der Wells–Dawson-Struktur können die zwei Lakunarfragmente ihre Ecken unter Bildung einer Spiegelebene oder eines Inversionszentrums miteinander verknüpfen. Hierbei können sechs verschiedene Konstitutionsisomere auftreten. Tabelle 4.20 gibt eine Übersicht über die Namen der Konstitutionsisomere (in der Nomenklatur von

<sup>3</sup>Lakunarfragmente entstehen aus einer Polyoxometallatstruktur durch Entfernung von Addendumatomen und deren mit anderen Addendumatomen ungeteilten Sauerstoffen (Lacuna (*lat.*): Loch, Grube).

Abbildung 4.6.: Gleichgewichtsstruktur des  $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats  $[(\text{PO}_4)_2\text{W}_{18}\text{O}_{54}]^{6-}$ , **6** (Punktgruppe  $D_{3h}$ ).



Contant und Thouvenot [113]), Art der Lakunarfragmente, Symmetrie der Verknüpfung der Lakunarfragmente und maximale Punktgruppen-Symmetrie des Isomers.

Aus der Literatur [95] ist schon bekannt, daß in DFT-Rechnungen die Gleichgewichtsstruktur des  $\alpha$ -Octadecamolybdatodiphosphats  $C_3$ -symmetrisch ist. Dies ist auch schon seit längerer Zeit aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen [114–116] bekannt. Deshalb wurde in dieser Arbeit nur das  $D_{3h}$ -symmetrische  $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphat-Ion,  $[(\text{PO}_4)_2\text{W}_{18}\text{O}_{54}]^{6-}$  **6**, untersucht.

Im folgenden wird der die je sechs symmetrieäquivalenten Oktaeder unter bzw. über der horizontalen Spiegelebene enthaltende Teil des Wells–Dawson-Ions Gürtelregion oder Gürtel und die die jeweils drei restlichen symmetrieäquivalenten Oktaeder der beiden Lakunarfragmente enthaltenden Teile, Kappenregionen oder nur Kappen genannt. Zentren in der Gürtelregion wird ein „b“ (belt), Zentren in der Kappenregion ein „c“ (cap) vorangestellt.

Es gibt vier verschiedenen Sauerstoff-Typen in **6**: Phosphatsauerstoff O, die beiden  $\mu$ -Sauerstoffarten des Keggin-Ions,  $\text{O}_{\mu_1}$  und  $\text{O}_{\mu_2}$ , einen anderen verbrückenden Sauerstoff-Typ,  $\text{O}_{\mu_3}$ , der die beiden Keggin-Lakunarfragmente verbindet und terminalen Sauerstoff  $\text{O}_t$ . In den beiden Lakunarfragmenten sind die Sauerstoffe nahezu kubisch dichtest gepackt, bezüglich des Gesamtmoleküls sind sie dies jedoch nicht mehr. Tabelle 4.21 zeigt Art, verwendeten Namen, Anzahl, Lage und Koordinationszahl (CN) der symmetrieeinzigartigen Zentren eines  $D_{3h}$ -symmetrischen Wells–Dawson-Ions.

Wie bei den anderen untersuchten Polyoxometallaten wird bereits an dieser Stelle eine Tabelle (Tabelle 4.22) mit den durch Atomorbitale eines Wells–Dawson-Ions in der Punktgruppe  $D_{3h}$  aufgespannten irreduziblen Darstellungen angegeben. Untersucht man die einzelnen irreduziblen Darstellungen, erkennt man, daß nur  $a'_1$ -symmetrische MOs total delokalisiert sein können, denn in den anderen irreduziblen Darstellungen tragen die AOs mancher Zentren nicht bei, so z.B. die cO-Sauerstoffe in  $a'_2$ . Etwas interessanter ist

Tabelle 4.20.: Name (nach Contant und Thouvenot [113]), Lakunarfragmente, Symmetrie der Eckenverknüpfung der Lakunarfragmente ( $\sigma$  = Spiegelebene,  $i$  = Inversionszentrum) und maximale Symmetrie der sechs möglichen Konstitutionsisomere der Wells–Dawson-Struktur (a = Lakunarfragment einer  $\alpha$ -Keggin-Struktur, b = Lakunarfragment einer  $\beta$ -Keggin-Struktur) [113].

Isomer	Lakunarfragmente	Verknüpfung über	maximale Symmetrie	bekannt für $[(\text{PO}_4)_2\text{W}_{18}\text{O}_{54}]^{6-}$
$\alpha$	a, a	$\sigma$	$D_{3h}$	+
$\alpha^*$	a, a	$i$	$D_{3d}$	-
$\beta$	a, b	$\sigma$	$C_{3v}$	+
$\beta^*$	a, b	$i$	$C_{3v}$	-
$\gamma$	b, b	$\sigma$	$D_{3h}$	+
$\gamma^*$	b, b	$i$	$D_{3d}$	-

Tabelle 4.21.: Symmetrieeinzigartige Zentren eines  $D_{3h}$ -symmetrischen Wells–Dawson-Ions (CN = Koordinationszahl).

Zentrum	Name	Anzahl	Lage	CN
M	cM	1	Kappe	6
M	bM	1	Gürtel	6
X	X	1	auf $C_3$ -Achse	4
O	cO	1	Kappe (auf $C_3$ -Achse)	4
O	bO	1	Gürtel (in $\sigma_v$ )	3
$O_{\mu_1}$	$cO_{\mu_1}$	2	Kappe	2
$O_{\mu_1}$	$bO_{\mu_1}$	1	Gürtel	2
$O_{\mu_2}$	$cO_{\mu_2}$	1	Kappe	2
$O_{\mu_2}$	$bO_{\mu_2}$	1	Gürtel	2
$O_{\mu_3}$	$bO_{\mu_3}$	1	Gürtel	2
$O_t$	$cO_t$	1	Kappe	1
$O_t$	$bO_t$	1	Gürtel	1

die Frage welche Zentren Beiträge in welchen irreduziblen Darstellungen haben. Innerhalb des Metall-Sauerstoff-Käfigs können alle AOs in  $a'_1$ - und  $e'$ -symmetrischen MOs linear-kombiniert werden, während in den  $a'_2$ - und  $a''_2$ -symmetrischen MOs mindestens  $p$ -AOs des Sauerstoffs mit  $p$ - und  $d$ -AOs der Metalle linear-kombiniert werden können. Bei der Bestimmung symmetrieerlaubter Linearkombinationen der AOs der  $XO_4$ -Gruppen erleichtert eine Trennung in Wechselwirkungen zwischen X und cO bzw. X und bO die Analyse. Innerhalb des Gürtels können in  $a'_1$ - und  $a''_2$ -symmetrischen MOs die  $s$ - und  $p$ -AOs beider Zentren linear-kombiniert werden, in  $e'$ - und  $e''$ -symmetrischen MOs  $s$ - und  $p$ -AOs des Sauerstoffs mit denen der  $p$ -AOs von X; in  $a'_2$ - und  $a''_1$ -symmetrischen MOs sind die  $p$ -AOs X-O nichtbindend. Innerhalb der Kappe gibt es keine Beiträge der  $XO_4$ -Gruppe in  $a'_2$ - und  $a''_1$ -symmetrischen MOs, während in  $a'_1$ - und  $a''_2$ -symmetrischen MOs die  $s$ - und  $p$ -AOs beider Zentren und in  $e'$ - und  $e''$ -symmetrischen MOs nur die  $p$ -AOs beider Zentren linear-kombiniert werden können. Desweiteren folgt aus Tabelle 4.22, daß zumindest einige outer-core-MOs der Gürtel- und Kappen-Regionen räumlich getrennt sein müssen, da Metall- $s$ -AOs und Sauerstoff- $s$ -AOs in einigen irreduziblen Darstellungen fehlen, so gibt es z.B. keine  $s$ -AOs an Metallzentren in der Kappenregion, die sich nach  $a'_2$  transformieren.

### 4.5.1. Das $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphat-Ion

#### Molekülstruktur

Tabelle 4.23 enthält Strukturparameter des  $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats **6** aus experimentellen Untersuchungen (XRD, [114]) und theoretischen Arbeiten ([95] und diese Arbeit).

Da die jeweiligen experimentellen Strukturparameter breite Intervalle überstreichen, wird auf einen detaillierten Vergleich zwischen Experiment und Theorie verzichtet. Wie aus den vorhergehenden Ergebnissen für **1** bis **5** zu erwarten, gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen der DFT-Gleichgewichtsstruktur dieser Arbeit und der Kristallstruktur: alle gezeigten Kernabstände und Winkel liegen in den jeweiligen experimentellen  $3\sigma$ -Intervallen. Auch beim Vergleich mit der theoretischen Arbeit von Poblet *et al.* [95] finden sich keine signifikanten Unterschiede.

Wie weiter oben schon gezeigt, sind die P-O-Abstände in **6** nicht mehr symmetrieäquivalent. Interessanterweise ist der P-cO-Abstand von 160.0 pm sehr viel länger als der P-bO-Abstand von 155.4 pm. Die Gründe hierfür werden weiter unten genannt. Aufgrund der zwei symmetrieeinzigartigen  $O_{\mu_1}$ -Zentren im Gürtel gibt es drei verschiedenen W-O $_{\mu_1}$ -Distanzen: 190.8 pm, 191.1 pm und 194.3 pm. Der W-bO $_{\mu_2}$ -Abstand beträgt 192.3 pm und der W-cO $_{\mu_2}$ -Abstand 193.7 pm. Für die W-O $_{\mu_3}$ -Distanz werden 191.1 pm gefunden. Bei den W-O $_t$ -Abständen werden 172.3 pm im Gürtel und 172.9 pm in der Kappe gefunden.

Da **6** aus zwei Lakunarfragmenten von **4** aufgebaut ist, erscheint ein Vergleich analoger Strukturparameter beider Polyoxowolframate sinnvoll, siehe Tabelle 4.15 und 4.23. Auf den ersten Blick sind für chemisch analoge Strukturparameter beider Verbindungen keine signifikanten Unterschiede zu erwarten, aber dies ist nicht der Fall. Tatsächlich unterscheiden sich mehr oder weniger alle Strukturparameter beider Substanzen. Der Grund hierfür ist hauptsächlich die elektrostatische Abstoßung der beiden eingekapselten Phosphat-Ionen. Obwohl diese sicherlich aufgrund der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit dem Wolfram-Sauerstoff-Käfig keine Trianionen mehr sein werden, sind sie dennoch signifikant negativ geladen: Die Summe der NPA-Ladungen der Phosphat-Ionen von  $-1.986 e$  ist deutlich

Tabelle 4.22.: Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines  $\alpha$ -Wells–Dawson-Ions (Punktgruppe  $D_{3h}$ ).

Zentrum	AOs	$\Gamma(\text{AO})$ in $D_{3h}$					
		$a'_1$	$a'_2$	$e'$	$a''_1$	$a''_2$	$e''$
X	$s$	1				1	
X	$p$	1		1		1	1
bO	$s$	1		1		1	1
bO	$p$	2	1	3	1	2	3
cO	$s$	1				1	
cO	$p$	1		1		1	1
bM	$s$	1	1	2	1	1	2
bM	$p$	3	3	6	3	3	6
bM	$d$	5	5	10	5	5	10
cM	$s$	1		1		1	1
cM	$p$	2	1	3	1	2	3
cM	$d$	3	2	5	2	3	5
$\text{bO}_{\mu_1}$	$s$	1		1		1	1
$\text{bO}_{\mu_1}$	$p$	2	1	3	1	2	3
$\text{cO}_{\mu_1}$	$s$	1	1	2	1	1	2
$\text{cO}_{\mu_1}$	$p$	3	3	6	3	3	6
$\text{bO}_{\mu_2}, \text{cO}_{\mu_2}$	$s$	1		1		1	1
$\text{bO}_{\mu_2}, \text{cO}_{\mu_2}$	$p$	2	1	3	1	2	3
$\text{O}_{\mu_3}$	$s$	1	1	2			
$\text{O}_{\mu_3}$	$p$	2	2	4	1	1	2
$\text{bO}_t$	$s$	1	1	2	1	1	2
$\text{bO}_t$	$p$	3	3	6	3	3	6
$\text{cO}_t$	$s$	1		1		1	1
$\text{cO}_t$	$p$	2	1	3	1	2	3

kleiner als die Ladung des isolierten Phosphats von  $-3 e$ , aber für eine starke elektrostatische Abstoßung beider Phosphat-Ionen immer noch hoch genug. Um ihre elektrostatische Abstoßung zu verringern, müssen die beiden Phosphat-Ionen sich möglichst weit voneinander entfernen, dies ist allerdings durch die Ausdehnung des Wolfram–Sauerstoff-Käfigs nur begrenzt möglich. Als Ergebnis dieser Abstoßung sind die W–O-Abstände in **6** mit 240.1 und 240.7 pm kleiner als der W–O-Abstand in **4** (246.5 pm). Aufgrund der verkürzten Kernabstände nimmt die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den P–O- und W–O<sub>t</sub>-Bindungen zu. Dies führt zu einer Schwächung dieser Bindungen und deshalb zu einer Bindungsaufweitung gegenüber der Situation im Wolfram-Keggin-Ion: Der P–cO-Abstand von 160.0 pm ist gegenüber dem P–O-Abstand in **4** von 155.2 pm deutlich aufgeweitet, hingegen ist der P–bO-Abstand von 155.4 pm in **6** nahezu identisch mit dem P–O-Abstand in **4**. Für die W–cO<sub>t</sub>- und W–bO<sub>t</sub>-Abstände von 172.9 pm und 172.3 pm ist die Aufweitung bezüglich der W–O<sub>t</sub>-Distanz in **4** schwächer ausgeprägt. In **4** gibt es nur eine W–O <sub>$\mu_2$</sub> -Distanz (192.1 pm), während es in **6** zwei gibt: eine in der Gürtelregion (192.3 pm) und die

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Tabelle 4.23.: Experimentelle (XRD) und theoretische (Kohn–Sham-DFT) Strukturparameter des  $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats **6** (Punktgruppe  $D_{3h}$ ). Die Standardabweichung der experimentellen Parameter ist in Klammern angegeben. Sind pro Strukturparameter und Arbeit zwei (drei) Strukturparameter angegeben, gilt der erste (gelten der erste und zweite) Wert für die Gürtelregion und der letzte für die Kappenregion von **6**.

	Experiment (XRD)	Theorie (KS-DFT)	
	[114]	[95]	diese Arbeit
Punktgruppe	$D_{3h}$	$D_{3h}$	$D_{3h}$
Energie / au	—	k.A.	-2228.372808
Kernabstände / pm			
P–O	150 – 159 (4)	k.A.	155.4, 160.0
W–O	230 – 245 (4)	k.A.	240.1, 240.7
P–W	k.A.	k.A.	356.5, 357.2
W–O <sub>t</sub>	159 – 179 (4)	174 – 175	172.3, 172.9
W–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	179 – 204 (4)	k.A., 195, 190	191.1, 194.3, 190.8
W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	184 – 197 (4)	k.A., 194	192.3, 193.7
W–O <sub><math>\mu_3</math></sub>	184 – 197 (4)	k.A.	191.1
Winkel / °			
O–P–O	k.A.	k.A.	106.8, 112.1
P–O–W	126 (2)	k.A.	124.6, 127.9
P–O–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	k.A.	k.A.	96.8
P–O–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	k.A.	k.A.	150.3, 152.0
O–W–O <sub><math>\mu_1</math></sub>	84 (2)	k.A.	81.2, 83.9
O–W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	74 (2)	k.A.	71.8, 72.1
O–W–O <sub><math>\mu_3</math></sub>	83 (2)	k.A.	83.0
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub><math>\mu_2</math></sub>	k.A., k.A., 157 (2)	k.A.	88.9, 90.0, 156.1
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub><math>\mu_3</math></sub>	90 (2)	k.A.	88.1
O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W–O <sub><math>\mu_3</math></sub>	86 (2)	k.A.	90.6
O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W–O <sub>t</sub>	104 (2)	k.A.	103.2, 103.3
O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W–O <sub>t</sub>	98 (2)	k.A.	100.4, 100.9
O <sub><math>\mu_3</math></sub> –W–O <sub><math>\mu_t</math></sub>	98 (2)	k.A.	99.0
W–O <sub><math>\mu_1</math></sub> –W	151 (2)	k.A.	152.0, 153.4
W–O <sub><math>\mu_2</math></sub> –W	124 (2)	k.A.	124.8, 125.6
W–O <sub><math>\mu_3</math></sub> –W	162 (2)	163	165.3

k.A. = keine Angabe

andere in der Kappenregion (193.7 pm). Die W–bO $_{\mu_2}$ -Abstände sind also in beiden Verbindungen identisch, aber der W–cO $_{\mu_2}$ -Abstand ist deutlich aufgeweitet. Diese Aufweitung ist ein Ergebnis der im Vergleich zu **4** erhöhten repulsiven Wechselwirkung zwischen den cO- und cO $_{\mu_2}$ -Sauerstoffen in **6**. Es gibt in **4** nur einen W–O $_{\mu_1}$ -Abstand (192.8 pm), aber in **6** gibt es drei verschiedene: zwei in der Gürtelregion (191.1 und 194.3 pm) und der dritter ist in der Kappenregion (190.8 pm). Mithin geht der kürzeste W–O $_{\mu_1}$ -Abstand von demjenigen Wolfram-Zentrum aus, daß die längste W–O $_{\mu_2}$ -Distanz aufweist. Mit anderen Worten ist die Aufweitung des W–cO $_{\mu_2}$ -Abstandes von einer Verkürzung der W–cO $_{\mu_1}$ -Entfernung begleitet. Die Verlängerung der W–O $_{\mu_1}$ -Distanz von 192.8 pm in **4** auf 194.3 pm in der Gürtelregion von **6** ist vermutlich ebenfalls eine Folge der Phosphat–Phosphat-Abstoßung, weil diese Aufweitung die Abstände zwischen den beiden Phosphat-Ionen reduziert, ohne den W–cO-Abstand zu verkleinern und damit die insgesamt stabilisierende Donor–Akzeptor-Wechselwirkung durch eine Zunahme von destabilisierenden Sauerstoff–Sauerstoff-Repulsionen zu schwächen. Die Verkürzung der W–bO $_{\mu_1}$ -Entfernung in **6** um 1.7 pm, verglichen mit dem W–O $_{\mu_1}$ -Abstand in **4**, begleitet die Verlängerung der zuvorgenannten W–O $_{\mu_2}$ -Abstände in der Kappenregion.

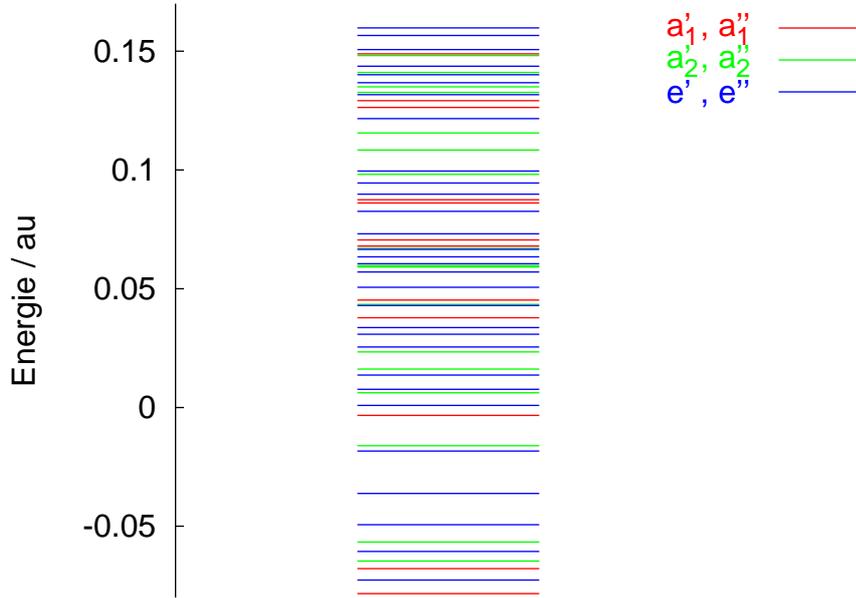
### Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von **6** ist:  $(1a_2'')^2 (1a_1')^2 (1e'')^4 (1e')^4 (2e')^4 (2e'')^4 (1a_2')^2 (1a_1'')^2 (2a_2'')^2 (2a_1')^2 (3e'')^4 (3e')^4 (3a_1')^2 (3a_2'')^2 (4e'')^4 (5e'')^4 (4e')^4 (2a_1'')^2 (4a_2'')^2 (6e'')^4 (2a_2')^2 (3a_1'')^2 (5e')^4 (7e'')^4 (4a_1')^2 (5a_2'')^2 (6e')^4 (8e'')^4 (5a_1')^2 (7e')^4 (8e')^4 (3a_2')^2 (6a_2'')^2 (9e'')^4 (10e'')^4 (9e')^4 (11e'')^4 (7a_2'')^2 (6a_1')^2 (10e')^4 (4a_2')^2 (12e'')^4 (8a_2'')^2 (4a_1'')^2 (5a_2')^2 (5a_1'')^2 (11e')^4 (13e'')^4 (7a_1')^2 (9a_2'')^2 (8a_1')^2 (10a_2'')^2 (12e')^4 (9a_1'')^2 (14e'')^4 (11a_2'')^2 (13e')^4 (10a_1'')^2 (12a_2')^2 (14e')^4 (15e'')^4 (6a_2')^2 (16e'')^4 (15e')^4 (11a_1'')^2 (17e'')^4 (16e')^4 (6a_1'')^2 (18e'')^4 (17e')^4 (13a_2'')^2 (18e')^4 (19e'')^4 (12a_1'')^2 (7a_2')^2 (20e'')^4 (7a_1'')^2 (19e')^4 (13a_1'')^2 (14a_2'')^2 (20e')^4 (21e'')^4 (14a_1'')^2 (15a_2')^2 (22e'')^4 (21e')^4 (16a_2'')^2 (8a_2')^2 (15a_1'')^2 (22e')^4 —  $(16a_1')^2 (17a_2'')^2 (8a_1'')^2 (9a_2')^2 (23e'')^4 (9a_1'')^2 (17a_1')^2 (18a_2'')^2 (24e'')^4 (19a_2'')^2 (23e')^4 (10a_2')^2 (25e'')^4 (24e')^4 (25e')^4 (26e'')^4 (18a_1')^2 (27e'')^4 (26e')^4 (20a_2'')^2 (19a_1'')^2 (27e')^4 (28e'')^4 (10a_1'')^2 (29e')^4 (28e')^4 (20a_1'')^2 (21a_2'')^2 (21a_1'')^2 (29e'')^4 (30e'')^4 (30e')^4 (22a_2'')^2 (22a_1'')^2 (11a_2')^2 (31e'')^4 (23a_2'')^2 (32e')^4 (31e')^4 (23a_1'')^2 (32e'')^4 (33e'')^4 (12a_2')^2 (33e'')^4 (11a_1'')^2 (34e'')^4 (34e')^4 (24a_2'')^2 (35e')^4 (12a_1'')^2 (24a_1'')^2 (35e'')^4 (36e'')^4 (13a_2')^2 (36e'')^4 (37e')^4 (25a_2'')^2 (26a_2'')^2 (14a_2')^2 (37e'')^4 (38e')^4 (39e')^4 (38e'')^4 (25a_1'')^2 (15a_2')^2 (39e'')^4 (27a_2'')^2 (13a_1'')^2 (14a_1'')^2 (40e')^4 (16a_2')^2 (40e'')^4 (41e'')^4 (26a_1'')^2 (41e')^4 (15a_1'')^2 (42e')^4 (16a_1'')^2 (42e'')^4 (17a_2'')^2 (27a_1'')^2 (43e'')^4 (28a_1'')^2 (28a_2'')^2 (44e'')^4 (29a_2'')^2 (29a_1'')^2 (43e')^4 (30a_2'')^2 (18a_2')^2 (30a_1'')^2 (45e'')^4 (44e')^4 (45e')^4 (17a_1'')^2 (18a_1'')^2 (46e')^4 (46e'')^4 (31a_2'')^2 (47e')^4 (32a_2'')^2 (48e')^4 (47e'')^4 (31a_1'')^2 (32a_1'')^2 (48e'')^4 (33a_2'')^2 (49e')^4 (49e'')^4 (50e')^4 (51e')^4 (19a_2')^2 (34a_2'')^2 (19a_1'')^2 (33a_1'')^2 (20a_2')^2 (52e')^4 (50e'')^4 (21a_2')^2 (53e')^4 (51e'')^4 (52e'')^4 (34a_1'')^2 (54e')^4 (a_2'')^0 (a_2')^0 X  $^1A_1'$ . Die letzten beiden Orbitale sind das LUMO und das LUMO+1.$$

Ein MO-Schema der Valenzorbitalenergien von **6** ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die MOs  $1a_2''$ – $22e'$  stellen outer-core-MOs dar, SALCs aus hauptsächlich  $2s$ -AOs des Sauerstoffs und  $5s$ - und  $5p$ -AOs des Wolframs. Ihre Energien  $\epsilon$  reichen von  $-2.662$  bis  $-0.468$  au. Dieser MO-Satz ist in drei energetisch getrennte Teile aufgespalten:  $1a_2''$ – $3e'$  ( $-2.662 < \epsilon < -2.660$  au),  $3a_1$ – $13e''$  ( $-1.332 < \epsilon < -1.321$  au) und  $7a_1'$ – $22e'$  ( $-0.624 < \epsilon < -0.468$  au). Diese 134 MOs sind energetisch deutlich durch eine Energielücke von 0.326 au von den Valenz-MOs  $16a_1'$ – $54e'$  getrennt. Letztere sind SALCs aus hauptsächlich  $2p$ -AOs des Sauerstoffs und  $5d$ - und  $6s$ -AOs des Wolframs. Ihre Energien reichen von  $-0.143$  bis 0.167 au. Der Valenzbereich des MO-Schemas weist keine signifikanten Energielücken auf. Der HOMO-LUMO-Abstand ist 0.112 au.

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Abbildung 4.7.: MO-Schema besetzter Valenzorbitale des  $\alpha$ -Octadecawolframatodiphosphats **6** ( $D_{3d}$ ).



Eine qualitative Beschreibung der Valenzorbitale, basierend auf visueller Analyse, ist in Tabelle 4.24 gegeben. Auf eine Angabe der beitragenden Funktionen an den Zentren wurde aus Platzgründen verzichtet. Wie in **2** und **4** findet man signifikante Wolfram- $s$ -AO-Beiträge in den Kohn-Sham-MOs. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Lopez *et al.* [95], die keinen  $s$ -AO Beitrag beschreiben. Vermutlich ist dies eine Folge der eingefrorenen ZORA-korrigierten Rumpforbitale.

Tabelle 4.24.: Qualitative Beschreibung der Kohn-Sham-Valenzorbitale von **6** ( $D_{3h}$ ) (basierend auf visueller Analyse).

Orbital	$\epsilon_i$ / au	Näherungsweise Beschreibung
$16a'_1$	-0.14273	$\sigma(\text{P-O})$
$17a''_2$	-0.13910	$\sigma(\text{P-O})$
$8a''_1$	-0.07835	$\sigma(\text{W-O}_{\mu_i})$
$9a'_2$	-0.07373	$\sigma(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_2})$
$23e''$	-0.07267	$\sigma(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_3})$
$9a''_1$	-0.06784	$\sigma(\text{W-O}_{\mu_i})$
$17a'_1$	-0.06644	$\sigma(\text{P-O}), \sigma(\text{cW-O})$
$18a''_2$	-0.06466	$\sigma(\text{P-O}), \sigma(\text{cW-O}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_3})$
$24e''$	-0.06060	$\sigma(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_3})$
$19a''_2$	-0.05665	$\sigma(\text{P-O}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_3})$
$23e'$	-0.05647	$\pi(\text{P-O}), \sigma(\text{bW-O})$
$10a'_2$	-0.05006	$\sigma(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_2})$
$25e''$	-0.04935	$\pi(\text{P-O}), \sigma(\text{bW-O})$
$24e'$	-0.04710	$\pi(\text{P-O}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_2})$

Orbital	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
25e'	-0.03946	$\sigma(\text{P-O}), \sigma(\text{bW-O}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_2})$
26e''	-0.03622	$\pi(\text{P-O}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_2})$
18a'_1	-0.03024	$\pi(\text{W-O}_{\mu_i})$
27e''	-0.01832	$\sigma(\text{cW-O}), \sigma(\text{O-bO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_3}), \sigma(\text{W-O}_t)$
26e'	-0.01618	$\sigma(\text{cW-O}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \sigma(\text{W-cO}_t)$
20a''_2	-0.01610	$\pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_2})$
19a'_1	-0.01398	$\sigma(\text{P-O}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1})$
27e'	-0.01355	$\pi(\text{cW-O}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-cO}_t)$
28e'	-0.00625	$\sigma(\text{P-O}), \sigma(\text{bW-O}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_t)$
10a''_1	-0.00332	$\sigma(\text{W-cO}_{\mu_2}), \sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3})$
29e'	-0.00057	$\sigma^*(\text{bW-O}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_t)$
28e''	0.00085	$\sigma(\text{bW-O}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1})$
20a'_1	0.00383	$\pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_2}), \text{O}_{\mu_3} \text{ LP}, \pi(\text{W-O}_t)$ ,
21a''_2	0.00617	$\pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \text{cO}_{\mu_1} \text{ LP}, \pi(\text{W-O}_t)$
21a'_1	0.00642	$\sigma(\text{P-O}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \text{cO}_{\mu_1} \text{ LP}, \text{bO}_{\mu_2} \text{ LP}, \text{cO}_{\mu_2} \text{ LP}, \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t)$
29e''	0.00763	$\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-cO}_t), \sigma^*(\text{cW-O})$
30e''	0.01363	$\sigma(\text{bW-O}), \text{O LP}, \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_2}), \sigma^*(\text{W-bO}_t)$
30e'	0.01393	$\pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-O}_t)$
22a''_2	0.01617	$\sigma(\text{P-O}), \text{bO}_{\mu_1} \text{ LP}, \text{cO}_{\mu_1} \text{ LP}, \sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t), \sigma(\text{W-cO}_t)$
22a'_1	0.02006	$\sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \text{cO}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma(\text{cW-O}), \sigma(\text{P-O})$
11a'_2	0.02161	$\pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t)$
31e'	0.02247	$\sigma^*(\text{cW-O}), \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_2}), \text{cO}_{\mu_2} \text{ LP}, \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t), \pi(\text{W-cO}_t)$
23a''_2	0.02338	$\pi(\text{W-bO}_{\mu_i}), \text{cO}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3}), \text{bO}_{\mu_2} \text{ LP}, \pi(\text{W-bO}_{\mu_1})$
32e'	0.02420	$\sigma(\text{bW-O}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-bO}_t)$
31e''	0.02543	$\pi(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi^*(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \pi(\text{W-bO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-O}_t)$
23a'_1	0.03004	$\text{O LP}, \sigma^*(\text{P-O}), \text{cO}_{\mu_2} \text{ LP}, \pi(\text{W-cO}_t)$
32e''	0.03082	$\text{O LP}, \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_2}), \sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t), \sigma(\text{W-cO}_t)$
33e'	0.03228	$\text{bO LP}, \pi(\text{W-bO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t)$
12a'_2	0.03251	$\sigma(\text{bW-O}), \sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-bO}_t), \pi(\text{W-cO}_t)$
33e''	0.03363	$\sigma^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-bO}_t), \sigma(\text{W-cO}_t)$
11a''_1	0.03776	$\sigma(\text{bW-O}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_t), \pi(\text{W-cO}_t)$
34e'	0.03874	$\sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-bO}_{\mu_2}), \text{cO}_{\mu_2} \text{ LP}, \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \pi(\text{W-O}_t)$
34e''	0.04295	$\text{O LP}, \text{bO}_{\mu_1} \text{ LP}, \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-cO}_t)$
24a''_2	0.04340	$\pi(\text{P-O}), \pi(\text{W-cO}_{\mu_2}), \text{bO}_{\mu_1} \text{ LP}, \text{bO}_{\mu_2} \text{ LP}, \pi(\text{W-cO}_t)$
35e'	0.04421	$\sigma(\text{W-bO}_{\mu_1}), \pi^*(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-bO}_{\mu_2}), \pi(\text{W-O}_{\mu_3}), \text{bO}_t \text{ LP}, \sigma^*(\text{W-cO}_t)$
12a''_1	0.04524	$\pi(\text{W-cO}_t), \sigma(\text{W-bO}_t), \pi(\text{W-cO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{bW-O})$

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Orbital	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
24a' <sub>1</sub>	0.04937	O LP, O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP, σ(W-O <sub>t</sub> )
35e''	0.05059	σ(cW-O), σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), π(W-bO <sub>t</sub> ), π*(W-cO <sub>t</sub> )
36e'	0.05419	π(P-O), π(W-bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π*(W-bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π*(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>t</sub> )
13a' <sub>2</sub>	0.05514	σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>t</sub> ), π(W-cO <sub>t</sub> )
36e''	0.05705	σ*(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π(W-bO <sub>t</sub> ), σ*(W-bO <sub>t</sub> )
37e'	0.05894	σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>t</sub> ), π(W-cO <sub>t</sub> )
25a' <sub>2</sub>	0.05912	σ(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
26a'' <sub>2</sub>	0.05965	bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, σ*(W-bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), bO <sub>t</sub> LP, σ*(W-cO <sub>t</sub> )
14a' <sub>2</sub>	0.06023	σ*(W-bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>t</sub> ), π(W-cO <sub>t</sub> )
37e''	0.06049	σ(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π(W-O <sub>t</sub> ),
38e'	0.06105	π(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>t</sub> ), cO <sub>t</sub> LP
39e'	0.06243	σ(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
38e''	0.06342	σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), π(W-O <sub>t</sub> )
25a' <sub>1</sub>	0.06429	σ*(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
15a' <sub>2</sub>	0.06591	σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP, π(W-O <sub>t</sub> )
39e''	0.06654	π(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
27a' <sub>2</sub>	0.06695	π(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
13a'' <sub>1</sub>	0.06794	σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), π(W-bO <sub>t</sub> )
14a'' <sub>1</sub>	0.07052	σ*(W-O <sub>μ<sub>i</sub></sub> ), π(W-bO <sub>t</sub> )
40e'	0.07148	bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), cO <sub>t</sub> LP
16a' <sub>2</sub>	0.07278	O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP, π(W-bO <sub>t</sub> )
40e''	0.07312	σ(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π*(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), π(W-O <sub>t</sub> )
41e''	0.08256	σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>t</sub> )
26a' <sub>1</sub>	0.08463	σ*(P-O), σ*(W-cO <sub>t</sub> )
41e'	0.08509	π(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
15a'' <sub>1</sub>	0.08609	bO <sub>t</sub> LP, σ*(W-bO <sub>μ<sub>i</sub></sub> )
42e'	0.08714	σ*(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
16a'' <sub>1</sub>	0.08746	σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), O <sub>t</sub> LP
42e''	0.08981	π(P-O), σ*(W-O <sub>t</sub> )
17a' <sub>2</sub>	0.09045	cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, σ*(W-bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> ), π(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> )
27a' <sub>1</sub>	0.09423	σ*(P-O), O <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP, bO <sub>t</sub> LP
43e''	0.09451	σ*(P-O), π*(P-O), σ*(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), σ*(W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> ), π*(W-bO <sub>t</sub> )
28a' <sub>1</sub>	0.09702	O <sub>μ<sub>i</sub></sub> LP
28a'' <sub>2</sub>	0.09817	O LP, O <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, π(W-bO <sub>t</sub> )
44e''	0.09952	π(W-bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π(W-cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> ), π(W-cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> )
29a'' <sub>2</sub>	0.10837	bO LP, bO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, bO <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP
29a' <sub>1</sub>	0.11203	bO LP, O <sub>μ<sub>i</sub></sub> LP
43e'	0.11380	O LP, O <sub>μ<sub>i</sub></sub> LP
30a'' <sub>2</sub>	0.11559	cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, cO <sub>t</sub> LP
18a' <sub>2</sub>	0.11591	bO LP, cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
30a' <sub>1</sub>	0.11795	cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, cO <sub>t</sub> LP
45e''	0.12159	cO LP, cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
44e'	0.12211	cO LP, cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP
45e'	0.12520	bO LP, cO <sub>μ<sub>1</sub></sub> LP, cO <sub>μ<sub>2</sub></sub> LP, O <sub>μ<sub>3</sub></sub> LP, O <sub>t</sub> LP

Orbital	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
17a'' <sub>1</sub>	0.12632	cO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP
18a'' <sub>1</sub>	0.12915	bO LP, cO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
46e'	0.12953	O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, cO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
46e''	0.13169	O <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
31a'' <sub>2</sub>	0.13264	O LP, cO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP
47e'	0.13348	cO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP
32a'' <sub>2</sub>	0.13498	bO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, bO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, bO <sub>t</sub> LP
48e'	0.13653	O <sub><math>\mu_i</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
47e''	0.13675	O LP, O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
31a' <sub>1</sub>	0.13738	cO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, cO <sub>t</sub> LP
32a' <sub>1</sub>	0.13957	bO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
48e''	0.14008	O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
33a'' <sub>2</sub>	0.14104	O <sub>t</sub> LP, O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP
49e'	0.14193	O LP, O <sub><math>\mu_i</math></sub> LP, bO <sub>t</sub> LP
49e''	0.14368	cO LP, O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
50e'	0.14407	cO LP, cO <sub><math>\mu_1</math></sub> , O <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
51e'	0.14557	cO LP, O <sub><math>\mu_i</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
19a' <sub>2</sub>	0.14742	bO LP, cO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
34a'' <sub>2</sub>	0.14818	O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, cO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, cO <sub>t</sub> LP
19a'' <sub>1</sub>	0.14891	bO LP, cO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, cO <sub>t</sub> LP
33a' <sub>1</sub>	0.14926	O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP, bO <sub>t</sub>
20a' <sub>2</sub>	0.14959	bO <sub>t</sub> LP, O <sub><math>\mu_3</math></sub>
52e'	0.14997	bO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, bO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP, bO <sub>t</sub> LP
50e''	0.15068	O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub><math>\mu_2</math></sub> LP
21a' <sub>2</sub>	0.15271	O <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP
53e'	0.15487	O LP, O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP, O <sub>t</sub> LP
51e''	0.15663	O LP
52e''	0.15979	bO <sub><math>\mu_1</math></sub> LP, bO <sub><math>\mu_2</math></sub> LP
34a' <sub>1</sub>	0.16526	bO <sub><math>\mu_1</math></sub> , bO <sub><math>\mu_2</math></sub> , O <sub><math>\mu_3</math></sub> LP
54e'	0.16738	O <sub><math>\mu_i</math></sub> LP

### Partialladungen

Mulliken- und NPA-Ladungen sind in Tabelle 4.25 aufgeführt. Wie bei anderen in dieser Arbeit untersuchten Polyoxometallaten sind die Mulliken-Ladungen aufgrund ihrer im Gegensatz zur Elektronegativitätsskala stehenden Polarisierung der Zentren unbrauchbar.

Die mit der Elektronegativitätsskala im Einklang stehenden NPA-Ladungen bieten ein konsistentes Bild, da die Partialladungen chemisch analoger, aber symmetrieeinzigartiger Zentren von **6** sich untereinander ähneln und maximal um 0.04  $e$  differieren. Es ist schon bei den Keggin-Ionen bemerkt worden, daß NPA-Ladungen chemisch äquivalenter Zentren verschiedener Polyoxometallate ähnlich und damit in guter Näherung transferabel sind. Der Unterschied der NPA-Ladungen zwischen **4** und **6** liegt bei maximal 0.07  $e$ . Wie schon in den anderen hier untersuchten Polyoxometallaten sind die NPA-Ladungen der terminalen Sauerstoffe signifikant positiver als die der Brückensauerstoffe. Im Falle des Wells–Dawson-Anions betragen die NPA-Ladungen für cO<sub>t</sub>  $-0.67 e$  und für bO<sub>t</sub>  $-0.63 e$ , gegenüber

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Tabelle 4.25.: Mulliken-Ladungen,  $q_M$ , und NPA-Ladungen,  $q_{\text{NPA}}$  (in atomaren Einheiten), des  $\alpha$ -Octadecawolframtodiphosphats **6**.

Zentrum	$q_M$	$q_{\text{NPA}}$
P	2.032	2.844
cO	0.235	-1.188
bO	-0.051	-1.214
cW	-1.259	2.127
bW	-1.207	2.151
cO $_{\mu_1}$	0.729	-0.812
bO $_{\mu_1}$	0.573	-0.805
cO $_{\mu_2}$	0.340	-0.816
bO $_{\mu_2}$	0.173	-0.804
O $_{\mu_3}$	1.316	-0.806
cO $_t$	0.420	-0.669
bO $_t$	-0.422	-0.632

ungefähr  $-0.81 e$  der Brückensauerstoffe O $_{\mu_i}$ . Diese niedrigeren Partialladungen rühren von einer stärkeren  $\pi$ -Rückbindung und damit verbundenem Ladungsrücktransfer aus der  $\sigma$ -Hinbindung her. Beides ist in den formalen M–O $_t$ -Doppelbindungen besser möglich als in den formalen M–O $_{\mu_i}$ -Einfachbindungen.

Wenn die Partialladung der Phosphat-Ionen in einem Polyoxometallatophosphat Aussagen über die Stärke der Donor–Akzeptor-Wechselwirkung der Phosphate mit dem Metall–Sauerstoff-Käfig erlaubt, dann ist diese in **6** stärker als in **4**. Die Gesamtladung der NPA-Ladungen der Phosphat-Zentren beträgt in **4**  $-2.058 e$  und  $-1.986 e$  in **6**. Einen weiteren Hinweis hierauf liefern gegenüber **4** verkürzte W–O $_t$ -Abstände. Denn eine aufgrund der geringeren W–O-Abstände stärkere Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Phosphatsauerstoffs mit  $\sigma^*(\text{W–O}_t)$ - und  $\pi^*(\text{W–O}_t)$ -artigen Orbitalen führt zu einer Aufweitung der W–O $_t$ -Abstände, weil diese durch die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung geschwächt werden. Ein weiteres Resultat dieser in **6** verstärkten Donor–Akzeptor-Wechselwirkung ist der gegenüber **4** verstärkte Ladungsabfluß und damit eine geringere Phosphat–Phosphat-Abstoßung. Das Zusammenspiel der Faktoren Kernabstand, Stärke der Donor–Akzeptor-Wechselwirkung und NPA-Ladung kann man in **6** anhand der beiden symmetrieeinzigartigen W–O $_t$ -Gruppen und O-Zentren vergleichen. Die längeren P–cO- und kürzeren W–cO-Abstände bewirken eine stärkere Donor–Akzeptor-Wechselwirkung. Durch den Ladungsausgleich in der O–W–O $_t$ -Gruppierung ergibt sich somit eine positivere Ladung des cO-Zentrums und negativere Ladungen an cW- und cO $_t$ -Zentren. Desweiteren ergibt sich ein größerer W–O $_t$ -Abstand. Demgegenüber begleiten kürzere P–bO- und längeren W–bO-Abstände positivere Ladungen an bW-Zentren und negativere am bO- und bO $_t$ -Zentren.

## 4.6. Das Preyssler-Ion

### 4.6.1. Generelles

Die Preyssler-Struktur der Triacontametallatopentaphosphate,  $[(\text{PO}_4)_5\text{M}_{30}\text{O}_{90}]^{15-}$  (bisher nur für  $\text{M} = \text{W}$  bekannt), entsteht formal durch Eckenverknüpfung von fünf um eine fünfzählige Drehachse herum angeordneten,  $C_{2v}$ -symmetrischen Lakunarfragmenten der  $\alpha$ -Keggin-Struktur. Die Lakunarfragmente entstehen formal durch Entfernung von zwei  $\text{W}_3\text{O}_{12}$ -Einheiten aus der  $\alpha$ -Keggin-Struktur. Die idealisierte Preyssler-Struktur hat  $D_{5h}$ -Symmetrie. Bisher ist nur das Triacontawolframtopentaphosphat **7** bekannt. Im folgenden wird der Teil des Preyssler-Ions, der aus den zehn Oktaedern nahe der Hauptdrehachse gebildet wird, innere Region und die verbleibenden Oktaeder äußere Region des Preyssler-Ions genannt. Zentren, die sich in der inneren Region befinden, wird ein „i“ vorangestellt, denen in der äußeren Region ein „o“. Die Preyssler-Struktur weist gegenüber der Wells–Dawson-Struktur keinen neuen Sauerstofftyp auf, jedoch ist die Koordinationszahl einiger Phosphatsauerstoffe von 3 in **6** auf 2 in **7** gesunken. Tabelle 4.26 zeigt Art, verwendete Namen, Position, Anzahl und Koordinationszahl (CN) der symmetrieeinzigartigen Zentren eines  $D_{5h}$ -symmetrischen Preyssler-Ions.

Tabelle 4.26.: Symmetrieeinzigartige Zentren eines  $D_{5h}$ -symmetrischen Preyssler-Ions (CN = Koordinationszahl).

Zentrum	Name	Anzahl	Lage	CN
M	iM	1	innen	6
M	oM	1	außen	6
P	P	1	in $\sigma_h$	4
O	iO	1	innen	2
O	oO	1	außen	3
$\text{O}_{\mu_1}$	i $\text{O}_{\mu_1}$	2	innen	2
$\text{O}_{\mu_1}$	o $\text{O}_{\mu_1}$	1	außen	2
$\text{O}_{\mu_2}$	$\text{O}_{\mu_2}$	1	außen (in $\sigma_h$ )	2
$\text{O}_{\mu_3}$	i $\text{O}_{\mu_3}$	1	innen	2
$\text{O}_{\mu_3}$	o $\text{O}_{\mu_3}$	1	außen	2
$\text{O}_t$	i $\text{O}_t$	1	innen	1
$\text{O}_t$	o $\text{O}_t$	1	außen	1

In den Lakunarfragmenten des Preyssler-Ions liegt näherungsweise eine kubisch dichteste Packung der Sauerstoffzentren vor, bezüglich der Gesamtstruktur jedoch nicht. Im leeren Innenraum des Preyssler-Ions gibt es zwei mögliche Koordinationsstellen. Die eine liegt im Strukturmittelpunkt, also auf dem Kreuzungspunkt aller  $C_2$ -Achsen und der Hauptdrehachse, die beiden anderen Koordinationsstellen hingegen direkt darüber und darunter in Zentrum der  $\text{O}_{\mu_3}$ -Fünfecke. Letztere Koordinationsstellen werden im Kristall durch ein statistisch fehlverteiltes Natriumkation besetzt, das für die Bildung des Preyssler-Ions entscheidend zu sein scheint.

Tabelle 4.27 zeigt die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die Atomorbitale eines  $D_{5h}$ -symmetrischen Preyssler-Ions transformieren. Untersucht man die einzelnen irreduziblen Darstellungen, erkennt man, daß  $a'_1$ -,  $e'_1$ - und  $e'_2$ -symmetrische MOs total delokalisiert

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Tabelle 4.27.: Irreduzible Darstellungen der Atomorbitale eines Preyssler-Ions (Punktgruppe  $D_{5h}$ ).

Zentrum	AOs	$\Gamma(\text{AO})$ in $D_{5h}$							
		$a'_1$	$a'_2$	$e'_1$	$e'_2$	$a''_1$	$a''_2$	$e''_1$	$e''_2$
X	<i>s</i>	1		1	1				
X	<i>p</i>	1	1	2	2		1	1	1
iO	<i>s</i>	1		1	1		1	1	1
iO	<i>p</i>	2	1	3	3	1	2	3	3
oO	<i>s</i>	1	1	2	2				
oO	<i>p</i>	2	2	4	4	1	1	2	2
iO <sub><math>\mu_1</math></sub>	<i>s</i>	1	1	2	2	1	1	2	2
iO <sub><math>\mu_1</math></sub>	<i>p</i>	3	3	6	6	2	3	6	6
oO <sub><math>\mu_1</math></sub>	<i>s</i>	1		1	1		1	1	1
oO <sub><math>\mu_1</math></sub>	<i>p</i>	2	1	3	3	1	2	3	3
O <sub><math>\mu_2</math></sub>	<i>s</i>	1	1	2	2				
O <sub><math>\mu_2</math></sub>	<i>p</i>	2	2	4	4	1	1	2	2
iO <sub><math>\mu_3</math></sub> , oO <sub><math>\mu_3</math></sub>	<i>s</i>	1		1	1		1	1	1
iO <sub><math>\mu_3</math></sub> , oO <sub><math>\mu_3</math></sub>	<i>p</i>	2	1	3	3	1	2	3	3
iM	<i>s</i>	1		1	1		1	1	1
iM	<i>p</i>	2	1	3	3	1	2	3	3
iM	<i>d</i>	3	2	5	5	2	3	5	5
oM	<i>s</i>	1	1	2	2	1	1	2	2
oM	<i>p</i>	3	3	6	6	2	3	6	6
oM	<i>d</i>	5	4	10	10	4	5	10	10
iO <sub><i>t</i></sub>	<i>s</i>	1		1	1		1	1	1
iO <sub><i>t</i></sub>	<i>p</i>	2	2	3	3	1	2	3	3
oO <sub><i>t</i></sub>	<i>s</i>	1	1	2	2	1	1	2	2
oO <sub><i>t</i></sub>	<i>p</i>	3	3	6	6	3	3	6	6

sein können, während in MOs anderer Symmetrie eine teilweise Lokalisation auftreten muß, da in diesen manche Zentren aus Symmetriegründen keinen *s*-AO-Beitrag haben können. Dies betrifft vor allem outer-core-Orbitale. Interessiert man sich für die Beiträge einzelner Zentrentypen, so ist für den Metall-Sauerstoff-Käfig aus Symmetriegründen keine Lokalisation von Valenzorbitalen zu erwarten, da die für Valenzorbitale relevanten Sauerstoff-*p*-AOs bzw. *p*- und *d*-AOs der Metalle in allen irreduziblen Darstellungen auftreten. Wie schon gesagt, kann man jedoch aus Symmetriegründen mit einer teilweisen Lokalisation von outer-core-Orbitalen rechnen. Für die XO<sub>4</sub>-Moleküle ergibt sich bei einer Trennung der Wechselwirkung des Heteroatoms X mit Sauerstoffen des inneren (iO) und des äußeren Bereichs (oO) folgendes: In  $a'_1$ -,  $e'_1$ - und  $e'_2$ -symmetrischen MOs können die *s*- und *p*-AOs beider Zentren, in  $a'_2$ -symmetrischen MOs *p*-AOs beider Zentren und in  $a''_2$ -,  $e''_1$ - und  $e''_2$ -symmetrischen MOs *s*- und *p*-AOs von iO und *p*-AOs von X linearkombiniert werden. Bei der Wechselwirkung zwischen X und oO ergibt sich, daß in  $a'_1$ -,  $e'_1$ - und  $e'_2$ -symmetrischen MOs *s*- und *p*-AOs beider Zentren, in  $a''_2$ -,  $e''_1$ - und  $e''_2$ -symmetrischen MOs *p*-AOs beider Zentren

und in  $a'_2$ -symmetrische MOs  $s$ - und  $p$ -AOs von oO und  $p$ -AOs von X linearkombiniert werden können.

In dieser Arbeit wurde nur das Triacontawolframatopentaphosphat **7** (s. Abbildung 4.8) untersucht. Obwohl die theoretische Untersuchung eines möglichen Molybdänhomologen interessant wäre, ist diese aufgrund der zu erwartenden niedrigeren Symmetrie (höchstwahrscheinlich  $C_5$ ) zu aufwendig.

## 4.6.2. Das Triacontawolframatopentaphosphat-Ion

### Molekülstruktur

Zuerst werden die DFT-Gleichgewichtsstrukturparameter von **7** beschrieben und darauf folgend diese mit denen der Verbindungen **5** und **6** verglichen.

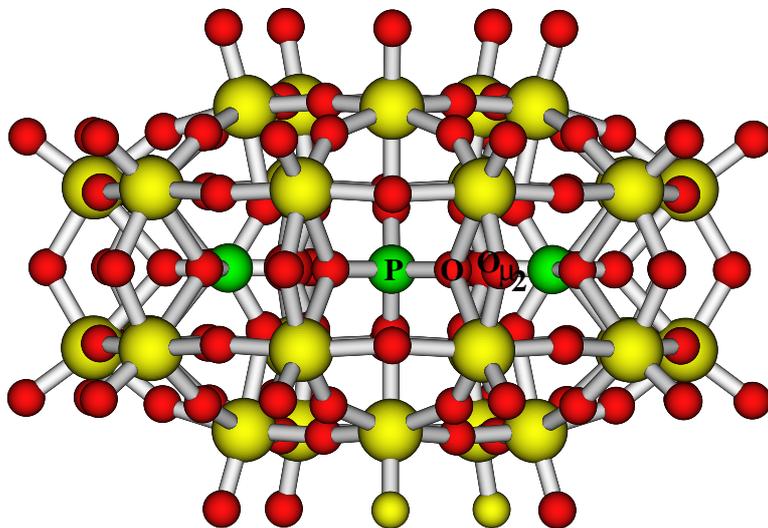
Auf einen detaillierten Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Strukturparametern kann wie bei **6** verzichtet werden, da in der vorliegenden Kristallstruktur durch die koordinierten Natriumkationen die Symmetrie von  $D_{5h}$  auf  $C_5$  erniedrigt ist und jeweilige Strukturparameter über einen Bereich variieren, der breiter als das  $3\sigma$ -Intervall ist. Trotzdem kann man feststellen, daß die meisten in dieser Arbeit erhaltenen DFT-Strukturparameter innerhalb des  $3\sigma$ -Intervalls mit dem Experiment übereinstimmen.

Tabelle 4.28 zeigt einen Vergleich der experimentellen und theoretischen Strukturparameter des Triacontawolframatopentaphosphats **7**. Experimentelle Daten (XRD) sind [117] entnommen, andere theoretische Ergebnisse liegen noch nicht vor.

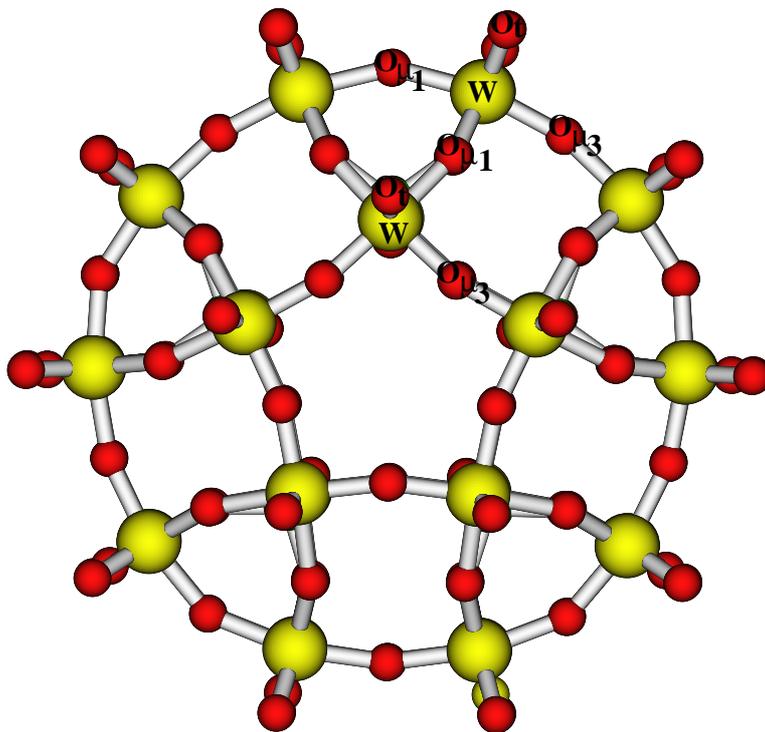
Mit 153.3 pm ist der P–iO-Abstand wesentlich kürzer als der P–oO-Abstand von 159.8 pm, eine zu **6** sehr ähnliche Situation. Im Preyssler-Ion finden sich die kürzesten W–O-Abstände von allen in dieser Arbeit untersuchten Polyoxometallaten: Der W–iO-Abstand ist 215.0 pm lang, also nur rund 20 pm länger als eine durchschnittliche W– $O_{\mu_i}$ -Distanz. Es erscheint fraglich, ob diese Bindung noch adäquat durch eine Donor–Akzeptor-Wechselwirkung beschreibbar ist. Auch die längere W–oO-Distanz von 227.0 pm ist immer noch wesentlich kürzer als ein analoger W–O-Abstand im Octadecawolframatodiphosphat. Aus diesen kurzen W–O-Abständen folgen auch die kürzesten in dieser Arbeit gefundenen P–W-Abstände: 343.2 pm für den P–iW-Abstand und 345.5 pm für den P–oW-Abstand. Die W– $O_t$ -Distanzen von 174.4 pm (W–i $O_t$ ) und 175.9 pm (W–o $O_t$ ) sind die längsten in dieser Arbeit gefundenen. Aufgrund der zwei symmetrieeinzigartigen  $O_{\mu_1}$ -Zentren findet man drei verschiedene W– $O_{\mu_1}$ -Abstände: zwei W–i $O_{\mu_1}$ -Abstände (196.7 pm und 187.7 pm) und einen W–o $O_{\mu_1}$ -Abstand. Die kurze W–i $O_{\mu_1}$ -Distanz findet sich an den Verknüpfungsecken der inneren und äußeren Oktaeder des Preyssler-Ions. Es gibt nur eine W– $O_{\mu_2}$ -Distanz, die 195.2 pm beträgt. Bei den zwei W– $O_{\mu_3}$ -Distanzen ist die innere von 190.0 pm wesentlich kürzer als die äußere von 195.1 pm. Aus Platzgründen werden die Bindungswinkel nicht diskutiert, es ist aber erwähnenswert, daß die O–P–O-Winkel sich noch stärker vom Tetraederwinkel entfernt haben als in **6**.

Kommen wir nun zum Vergleich von **6** und **7**. Wahrscheinlich am einfachsten lassen sich die Unterschiede chemisch analoger Strukturparameter beider Verbindungen verstehen, wenn man folgendes Gedankenexperiment unternimmt: Aus einem Lakunarfragment des  $\alpha$ -Keggin-Ions (einer Hälfte des Wells–Dawson-Ions) wird eine weitere aus kantenverknüpften Oktaedern bestehende  $W_3O_{12}$ -Einheit entfernt. Dieses Lakunarfragment darf strukturell relaxieren, um anschließend mit vier weiteren identischen Fragmenten um eine

Abbildung 4.8.: Optimierte Struktur des Triacontawolframtopentaphosphats **7** (Punktgruppe  $D_{5h}$ ).



(a) Blick entlang  $C_2$ .



(b) Blick entlang  $C_5$ .

Tabelle 4.28.: Experimentelle (XRD, Punktgruppe  $C_5$ ) und theoretische (KS-DFT, Punktgruppe  $D_{5h}$ ) Strukturparameter des Triacontawolframtopentaphosphats **7**. Die Standardabweichung der experimentellen Kernabstände beträgt 4 pm, die der Winkel ist nicht zugänglich. Ist pro Strukturparameter mehr als ein Wert vorhanden, so bezieht (beziehen) sich der erste (erste und zweite) Wert auf die innere und der letzte Wert auf die äußere Region des Preyssler-Ions.

	Experiment (XRD) [117]	Theorie (KS-DFT) diese Arbeit
Punktgruppe	$C_5$	$D_{5h}$
Energie /au		-3827.19916978
Kernabstände / pm		
P-O	144.9–150.1, 152.6–162.3	153.3, 159.8
W-O	219.7–231.8, 219.3–225.7	215.0, 227.1
P-W	373.3–342.9, 338.8–347.5	343.2, 345.5
W-O <sub>t</sub>	164.4–172.8, 165.5–179.4	174.4, 175.9
W-O <sub>μ<sub>1</sub></sub>	181.2–199.4, 176.8–214.8	196.7, 187.7, 196.5
W-O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	182.4–198.4	195.2
W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	182.7–195.2, 173.0–214.8	190.0, 195.1
Winkel / °		
O-P-O		117.0, 106.4
P-O-W	122.6–130.2, 131.0–135.5	136.7, 125.6
P-O-O <sub>μ<sub>1</sub></sub>	87.7–99.7	98.3, 91.0, 91.9
P-O-O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	144.0–155.7	149.9
P-O-O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	136.0–144.6, 144.9–151.4	148.1, 138.4
O-W-O <sub>μ<sub>1</sub></sub>	77.2–88.9	82.7, 81.3, 87.2
O-W-O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	69.7–74.1	71.3
O-W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	78.0–90.5	85.6, 85.2
O <sub>μ<sub>1</sub></sub> -W-O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	81.5–100.2, 153.1–159.5	90.9, 158.5
O <sub>μ<sub>1</sub></sub> -W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	79.7–97.8, 161.9–169.6	89.9, 167.3, 88.3, 165.0
O <sub>μ<sub>2</sub></sub> -W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	81.1–95.9	90.9
O <sub>μ<sub>1</sub></sub> -W-O <sub>t</sub>	87.4–104.3	93.9, 96.7, 104.0
O <sub>μ<sub>2</sub></sub> -W-O <sub>t</sub>	96.4–102.7	97.4
O <sub>μ<sub>3</sub></sub> -W-O <sub>μ<sub>t</sub></sub>	91.9–104.6	97.6, 97.8
W-O <sub>μ<sub>1</sub></sub> -W	140.0–159.7	150.7, 150.9
W-O <sub>μ<sub>2</sub></sub> -W	117.1–125.5	120.7
W-O <sub>μ<sub>3</sub></sub> -W	153.5–164.5	164.5, 163.4

fünffache Drehachse eckenverknüpft zu werden, ohne die Struktur der Lakunarfragmente dabei zu verändern. Bei der strukturellen Relaxation der Lakunarfragmente darf man Folgendes erwarten: Da die Konkurrenz dreier stark positiv polarisierter Wolframzentren um die negativen Phosphatsauerstoffe fehlt, werden die Phosphatzentren der ehemaligen Wells–Dawson-Hälfte weiter in den Rest des Wolfram–Sauerstoff-Käfigs gezogen, wobei sich besonders die späteren kurzen W–iO-Bindungen ausbilden und sich die starke Alternanz der früher aus Symmetriegründen identischen W–bO<sub>μ<sub>1</sub></sub>-Abstände (aus denen in **7** die iW–iO<sub>μ<sub>1</sub></sub> und oW–iO<sub>μ<sub>1</sub></sub> Abstände werden) zwanglos erklärt. Gleichzeitig wird die Konstanz der P–oO-Abstände (in **6** P–cO-Abstände) und die Verringerung der P–iO-Abstände (in **6** P–bO-Abstände) verständlich. Aus den sehr viel kleineren W–O-Abständen resultieren durch Zunahme der Donor–Akzeptor-Wechselwirkung längere W–O<sub>t</sub>-Abstände. Auch die Aufweitung der W–O<sub>μ<sub>2</sub></sub>-Abstände wird verständlich, da die stärker eingedrunghenen Phosphatzentren die restlichen W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Einheiten eines ehemaligen Wells–Dawson-Lakunarfragments auseinander drücken, damit die W–O<sub>μ<sub>2</sub></sub>-Abstände dehnen und gleichzeitig (für eine bessere Einbettung) die W–O<sub>μ<sub>2</sub></sub>-W-Winkel verkleinern (von rund 125° auf rund 121°). Die Wolframat-Oktaeder sind im Preyssler-Ion stärker um ihre Verknüpfungskanten gekippt als im Keggin-Ion, aber geringer als im Wells–Dawson-Ion.

Bei der Eckenverknüpfung der strukturell relaxierten Lakunarfragmente kommt jetzt in diesem Gedankenexperiment die Abstoßung der Phosphat-Ionen ins Spiel. Diese elektrostatische Abstoßung ist im Preyssler-Ion noch größer als im Wells–Dawson-Ion, erkenntlich an der stärkeren Abweichung der O–P–O-Winkel vom Tetraederwinkel als in **6**, weil sich hier fünf (statt zwei wie in **6**) negative Phosphat-Ionen abstoßen. Werden nun die Lakunarfragmente eckenverknüpft, wird durch eine Aufweitung der W–O<sub>μ<sub>3</sub></sub>-Abstände und Aufweitung der W–O<sub>μ<sub>3</sub></sub>-W-Winkel gegenüber **6** die Abstoßung der Phosphat-Zentren sehr effektiv verringert, ohne die energetisch günstigen Veränderungen in den ehemaligen Lakunarfragmenten des Wells–Dawson-Ions zu verschlechtern.

Dieses Gedankenexperiment erklärt allerdings nicht, warum der kürzesten W–O-Distanz nicht die längste W–O<sub>t</sub>-Distanz gegenüber liegt. Vermutlich nimmt ab eines gewissen W–O-Abstands die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung nicht mehr zu, da sie dann kontinuierlich in eine weniger stark polarisierte kovalente Bindung übergeht, bei der eine Schwächung der W–O<sub>t</sub>-Wechselwirkung durch Population von σ\*(W–O<sub>t</sub>)-Bindungen und π\*(W–O<sub>t</sub>)-Bindungen nicht mehr gegeben ist. Stattdessen wird die W–O<sub>t</sub>-Bindung nun formal durch eine geringere Möglichkeit zur Einfachbindung am Wolframzentrum geschwächt.

## Elektronische Struktur

Eine Angabe der Elektronenkonfiguration ist nicht möglich, da bei einigen Molekülorbitalen die genaue Raumsymmetrie nicht bestimmt werden konnte. Der elektronische Grundzustand ist X <sup>1</sup>A<sub>1</sub>. Das LUMO hat e<sub>2</sub><sup>''</sup>- und das LUMO+1 e<sub>2</sub><sup>'</sup>-Symmetrie. Die MOs 1–230 stellen outer-core-Orbitale dar, SALCs aus hauptsächlich 2s-AOs des Sauerstoffs und 5s- und 5p-AOs des Wolframs. Ihre Orbitalenergien ε reichen von –2.148 bis 0.063 au. Dieser MO-Satz ist in vier energetisch getrennte Teile aufgespalten: 1–30 (ε ≈ –2.147 au), 31–120 (–0.813 < ε < –0.805 au), 121–125 (–0.087 < ε < –0.085 au; SALCs aus hauptsächlich Phosphat a<sub>1g</sub>-MOs) und 126–230 (–0.008 < ε < 0.064 au). Diese 230 MOs sind energetisch deutlich durch eine Energielücke von 0.327 au von den Valenz-MOs 231–560 getrennt. Letztere sind SALCs aus hauptsächlich 2p-AOs des Sauerstoff und 5d- und 6s-AOs des Wolframs. Ihre Energien reichen von 0.390 bis 0.689 au. Der Valenzbereich des

MO-Schemas weist keine signifikanten Energielücken auf. Der HOMO–LUMO-Abstand ist 0.134 au. Eine qualitative Beschreibung der Valenzorbitale ist in Tabelle 4.29 gegeben.

Tabelle 4.29.: Qualitative Beschreibung der Kohn–Sham-Valenzorbitale von **7** ( $D_{5h}$ ).

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Näherungsweise Beschreibung
231	$a'_1$	0.390	$\sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO})$
232, 233	$e'_1$	0.392	$\sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO})$
234, 235	$e'_2$	0.395	$\sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO})$
237–238	$e''_1$	0.443	$\sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2})$
239, 240	$e''_2$	0.449	$\sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{iW-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2})$
241	$a'_2$	0.451	$\sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{iW-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3})$
242, 243	$e'_1$	0.455	$\sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{iW-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-oO}_{\mu_1})$
244	$a'_2$	0.459	$\sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3})$
245	$a''_1$	0.460	$\sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3})$
246, 247	$e'_2$	0.463	$\sigma(\text{W-iO}_t), \sigma(\text{W-iO}), \sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{P-oO}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1})$
248, 249	$e'_2$	0.466	$\pi(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO}), \sigma(\text{W-oO}), \sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \text{O}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma(\text{W-oO}_t)$
250, 251	$e'_1$	0.468	$\sigma(\text{W-iO}), \sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO}), \pi(\text{P-oO}), \sigma(\text{W-oO}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \text{O}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3}), \sigma(\text{W-oO}_t)$
252, 253	$e''_1$	0.469	$\sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3})$
254, 255	$e'_1$	0.470	$\sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \pi(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO}), \sigma(\text{W-oO}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3}), \text{O}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma(\text{W-oO}_t)$
256	$a''_2$	0.471	$\sigma(\text{W-iO}_t), \sigma(\text{W-iO}), \sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-oO}_t)$
257	$a'_2$	0.472	$\pi(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO}), \text{O}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma(\text{W-iO}_t)$
258, 259	$e''_2$	0.472	$\sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-oO}_t)$
260	$a'_1$	0.473	$\sigma(\text{W-iO}_t), \sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{W-iO}), \sigma(\text{W-oO})$
261, 262	$e''_1$	0.476	$\sigma(\text{W-iO}_t), \sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{W-iO}), \sigma(\text{W-oO}), \sigma(\text{iW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_3}), \sigma(\text{W-oO}_t)$
263, 264	$e'_1$	0.477	$\sigma(\text{W-iO}_t), \sigma(\text{W-oO}), \sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO}), \sigma(\text{W-oO}), \sigma(\text{W-oO}_{\mu_1}), \text{O}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{W-oO}_t)$
265, 266	$e'_2$	0.481	$\sigma(\text{W-iO}_t), \sigma(\text{W-iO}), \sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3}), \sigma(\text{P-iO}), \sigma(\text{P-oO}), \sigma(\text{W-oO}), \text{iO}_{\mu_1} \text{ LP}, \text{oO}_{\mu_1} \text{ LP}, \text{O}_{\mu_2} \text{ LP}, \sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$
267	$a''_2$	0.487	$\text{iO}_t \text{ LP}, \sigma(\text{W-iO}), \sigma(\text{P-iO}), \pi(\text{P-oO}), \text{iO}_{\mu_3} \text{ LP}, \sigma(\text{oW-iO}_{\mu_1}), \sigma(\text{W-O}_{\mu_2})$

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
268, 269	$e''_1$	0.490	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-iO)$ , $\pi(P-oO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma(W-oO_t)$
270, 271	$e''_2$	0.491	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $\pi(P-oO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
272, 273	$e'_2$	0.498	$\sigma(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
274	$a'_1$	0.498	$\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$
275, 276	$e''_2$	0.505	$\sigma(P-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\sigma(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
277, 278	$e'_1$	0.506	$\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$
279	$a''_2$	0.507	$\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$
280, 281	$e''_1$	0.510	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\sigma(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma(W-oO_t)$
282	$a'_1$	0.511	$iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(oW-iO_{\mu_1})$
283, 284	$e'_2$	0.512	$iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(oW-iO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
285, 286	$e''_2$	0.514	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\sigma(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma(W-oO_t)$
287	$a''_1$	0.514	$\sigma(iW-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $\sigma(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma(W-oO_t)$
288, 289	$e'_1$	0.516	$\sigma(W-iO_t)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\sigma(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $O_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
290, 291	$e''_1$	0.517	$\sigma(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-iO)$ , $\sigma(P-iO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
292	$a''_2$	0.518	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\sigma(P-iO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
293	$a'_1$	0.519	$iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
294, 295	$e''_2$	0.522	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
296, 297	$e'_1$	0.524	$iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
298, 299	$e'_2$	0.524	$iO_{\mu_3}$ LP, $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$
300, 301	$e''_1$	0.527	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\sigma(P-iO)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-iO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO_{\mu_2})$ , $oO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
302	$a'_1$	0.530	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3}$ LP), $\sigma(P-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
303, 304	$e'_2$	0.530	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
305, 306	$e''_2$	0.530	$\sigma^*(W-iO)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $oO$ LP, $\sigma(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$
307, 308	$e'_1$	0.532	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\pi(W-iO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_t)$
309, 310	$e''_1$	0.532	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(W-iO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma(W-oO_t)$
311, 312	$e'_2$	0.533	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-oO_t)$
313, 314	$e'_2$	0.537	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
314	$e'_2$	0.537	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
315	$a''_1$	0.537	$iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
316, 317	$e'_2$	0.542	$\pi(W-iO_t)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-oO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
318, 319	$e'_1$	0.542	$\pi(W-iO_t)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-oO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
320, 321	$e''_2$	0.543	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_t)$
322	$a''_2$	0.543	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
323	$a'_2$	0.545	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
324, 325	$e''_2$	0.545	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
326	$a''_2$	0.546	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
327, 328	$e''_1$	0.547	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
329	$a'_1$	0.547	$iO_t$ LP, $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $oO_t$ LP
330, 331	$e''_1$	0.551	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$ , $\pi(W-oO_t)$
332, 333	$e'_1$	0.552	$\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
334, 335	$e'_2$	0.552	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
336, 337	$e''_2$	0.553	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
338, 339	$e'_1$	0.554	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(P-iO)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_t)$
340	$a'_1$	0.554	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(P-iO)$ , $oOLP$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $oO_{\mu_3}$ LP, $\pi(W-oO_t)$
341, 342	$e'_2$	0.557	$\pi(P-iO)$ , $\pi(P-oO)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
343, 344	$e'_1$	0.559	$iO$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
345, 346	$e'_2$	0.562	$\pi(W-iO_t)$ , $iO$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
347, 348	$e''_2$	0.562	$\sigma(W-oP)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
349	$a''_2$	0.563	$iO_t$ LP, $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $oO_t$ LP
350, 351	$e''_1$	0.563	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_t)$
352, 353	$e''_2$	0.566	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
354,355	$e'_2$	0.566	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$ , $\pi(W-oO_t)$
356	$a'_2$	0.567	$\pi^*(W-iO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_t)$
357	$a''_1$	0.568	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-oO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_t)$
358, 359	$e'_1$	0.570	$\sigma(P-iO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$ , $\pi(W-oO_t)$
360, 361	$e''_2$	0.570	$\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
362	$a'_1$	0.571	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma(W-oO_t)$
363	$a'_2$	0.575	$oO$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$
364, 365	$e'_2$	0.576	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_t)$

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
366, 367	$e'_1$	0.577	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_2}$ LP, $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $oO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
368, 369	$e''_1$	0.577	$\pi^*(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
370, 371	$e''_2$	0.578	$\pi^*(W-iO_t)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_t)$
372	$a''_2$	0.579	$\sigma(W-iO_t)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $\pi(W-oO_t)$
373, 374	$e'_1$	0.579	$\sigma(W-iO_t)$ , $iO$ LP, $oO$ LP, $\sigma^*(P-oO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $O_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
375, 376	$e''_1$	0.580	$\sigma(W-iO_t)$ , $iO$ LP, $oO$ LP, $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $\pi(W-oO_t)$
377	$a'_2$	0.581	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP
378, 379	$e'_2$	0.581	$\pi(W-iO_t)$ , $\pi(W-iO)$ , $\pi(W-oO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
380, 381	$e'_1$	0.582	$\pi(W-iO_t)$ , $iOLP$ , $\sigma(P-oO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
382, 383	$e''_2$	0.584	$\pi(W-iO_t)$ , $O_{\mu_3}$ LP, $\sigma(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
384	$a''_2$	0.584	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(P-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma(W-oO_t)$
385, 386	$e''_1$	0.585	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO)$ , $\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $\pi(P-oO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$ , $\pi(W-oO_t)$
387, 388	$e''_1$	0.586	$\sigma(P-iO)$ , $oO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-oO_t)$
389, 390	$e'_2$	0.587	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(P-iO)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
391, 392	$e'_1$	0.588	$\pi(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi(P-iO)$ , $\sigma(P-oO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\sigma(W-oO_t)$
393, 394	$e''_2$	0.589	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma(W-iO)$ , $\pi(P-oO)$ , $\sigma^*(W-oO)$ , $\sigma(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_t)$
395	$a'_2$	0.590	$\pi(W-O_t)$ , $\sigma(P-oO)$ , $iO$ LP, $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma(W-oO_t)$
396	$a'_1$	0.590	$\sigma(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO)$ , $iO$ LP, $oO$ LP, $oO_t$ LP
397	$a'_2$	0.592	$\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(W-O_{\mu_2})$ , $\pi(W-oO_t)$

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
398, 399	$e''_1$	0.592	$\sigma(\text{W-iO}_t)$ , $\pi(\text{P-iO})$ , $\pi(\text{P-oO})$ , $\sigma^*(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{oW-iO}_{\mu_1})$ , $\text{oO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_2})$ , $\text{oO}_t$ LP
400	$a''_2$	0.593	$\sigma(\text{W-iO}_t)$ , $\text{iO}$ LP, $\sigma^*(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{oW-iO}_{\mu_1})$ , $\pi^*(\text{W-oO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$
401, 402	$e'_1$	0.593	$\sigma(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\sigma(\text{P-iO})$ , $\text{oO}$ LP, $\text{iO}_{\mu_3}$ LP, $\pi(\text{W-oO}_t)$
403, 404	$e''_1$	0.593	$\sigma(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\sigma(\text{P-iO})$ , $\text{oO}$ LP, $\text{iO}_{\mu_3}$ LP, $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\text{oO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\pi(\text{W-oO}_{\mu_3})$ , $\pi(\text{W-oO}_t)$
405	$a''_1$	0.595	$\pi(\text{W-oO}_t)$
406, 407	$e''_1$	0.596	$\pi(\text{W-iO}_t)$ , $\pi(\text{W-iO})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$ , $\pi(\text{W-oO}_t)$
408, 409	$e'_2$	0.597	$\sigma(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\sigma(\text{P-iO})$ , $\text{oO}$ LP, $\text{oO}_t$ LP
410, 411	$e'_1$	0.597	$\text{iO}$ LP, $\text{oO}$ LP, $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{oW-oO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$ , $\text{oO}_t$ LP
412	$a''_1$	0.598	$\text{iO}$ LP, $\pi(\text{W-iO}_t)$ , $\pi(\text{W-oO}_t)$
413, 413	$e''_1$	0.599	$\pi(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\sigma(\text{P-iO})$ , $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$ , $\pi(\text{W-oO}_t)$
415, 416	$e''_2$	0.599	$\pi(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\sigma(\text{P-iO})$ , $\pi(\text{W-oO}_t)$
417, 418	$e'_2$	0.602	$\sigma^*(\text{W-oO}_t)$ , $\pi(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\pi(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\pi(\text{W-oO}_{\mu_1})$ , $\pi(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_3})$ , $\text{oO}_t$ LP
419, 420	$e''_2$	0.606	$\sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\text{oO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{oW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_t)$
421	$a'_1$	0.607	$\sigma^*(\text{W-iO}_t)$ , $\text{iO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma(\text{P-iO})$ , $\sigma^*(\text{P-oO})$ , $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\text{oO}_{\mu_1}$ LP, $\text{O}_{\mu_2}$ LP, $\text{oO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_t)$
422, 423	$e''_1$	0.609	$\sigma^*(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\sigma^*(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{iW-oO}_{\mu_1})$ , $\text{oO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$ , $\text{oO}_t$ LP
424	$a''_2$	0.610	$\sigma^*(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\sigma(\text{P-iO})$ , $\text{oO}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_t)$
425	$a''_1$	0.611	$\pi^*(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\sigma^*(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{oW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$
426, 427	$e''_2$	0.611	$\pi(\text{W-iO}_t)$ , $\pi(\text{P-iO})$ , $\pi(\text{P-oO})$ , $\sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\sigma^*(\text{W-oO})$ , $\sigma^*(\text{oW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-O}_{\mu_2})$ , $\text{oO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_t)$
428	$a''_1$	0.612	$\text{iO}_t$ LP, $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$
430	$e''_1$	0.613	$\text{iO}_t$ LP, $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-iO}_{\mu_3})$ , $\pi(\text{P-iO})$ , $\pi(\text{P-oO})$ , $\sigma^*(\text{iW-iO}_{\mu_1})$ , $\sigma^*(\text{oW-O}_{\mu_1})$ , $\text{oO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_t)$
431, 432	$e'_1$	0.614	$\sigma(\text{W-iO}_t)$ , $\sigma^*(\text{W-iO})$ , $\text{iO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma(\text{P-iO})$ , $\sigma(\text{P-oO})$ , $\text{oO}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO})$ , $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\text{oO}_{\mu_1}$ LP, $\text{O}_{\mu_2}$ LP, $\text{oO}_{\mu_3}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_t)$
433	$a'_2$	0.614	$\text{iO}_t$ LP, $\text{iO}_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_1})$ , $\text{O}_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(\text{W-oO}_{\mu_3})$ , $\text{oO}_t$ LP

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
434	$a'_1$	0.614	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $O_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
435, 436	$e''_1$	0.616	$\sigma^*(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO)$ , $\sigma^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\sigma(P-iO)$ , $oO$ LP, $\sigma^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-iO_{\mu_1})$ , $oO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-oO_t)$
437	$a''_1$	0.618	$\pi(W-iO_t)$ , $iO$ LP, $oO$ LP, $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-oO_t)$
438, 439	$e''_1$	0.620	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-iO)$ , $oO$ LP, $\pi(oW-oO_{\mu_1})$ , $\pi(W-oO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $\pi(W-O_{\mu_3})$ , $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $\sigma^*(W-oO_t)$
440, 441	$e''_2$	0.621	$\sigma^*(W-iO_t)$ , $\sigma^*(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $O_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-oO_t)$
442, 443	$e'_1$	0.622	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_t$ LP
444, 445	$e'_1$	0.622	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
446, 447	$e'_2$	0.623	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_t$ LP
448	$a'_1$	0.623	$iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
449, 450	$e'_2$	0.632	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_t$ LP
451, 452	$e'_1$	0.632	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
453, 454	$e''_2$	0.633	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
455, 456	$e'_1$	0.634	$iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
457	$a'_1$	0.636	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
458	$a'_2$	0.638	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_t$ LP
459, 460	$e'_2$	0.638	$iO_t$ LP, $\sigma(P-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
461, 462	$e'_2$	0.641	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
463	$a'_1$	0.641	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
464	$a''_1$	0.644	$\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\sigma^*(oW-oO_{\mu_2})$
465	$a''_2$	0.645	$iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
466, 467	$e'_1$	0.645	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
468, 469	$e'_2$	0.646	$iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
470, 471	$e'_2$	0.649	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
472, 473	$e''_1$	0.650	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $\sigma(P-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
474	$a''_2$	0.651	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
475	$a'_1$	0.652	$\sigma(P-iO)$ , $oO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
476, 477	$e''_2$	0.653	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
478, 479	$e'_1$	0.653	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
480, 481	$e'_2$	0.655	$iO_t$ LP, $\sigma(P-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
482	$a''_2$	0.658	$iO_t$ LP, $\sigma(W-iO)$ , $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
483	$a'_2$	0.658	$iO$ LP, $oO$ LP, $O_{\mu_2}$ , $oO_t$ LP
484, 485	$e'_1$	0.659	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
486, 487	$e''_1$	0.660	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
488, 489	$e''_2$	0.661	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_t$ LP
490, 491	$e'_2$	0.661	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $\sigma(P-oO)$ , $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ , $oO_t$ LP
492, 493	$e''_1$	0.662	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ , $oO_t$ LP
494	$a'_1$	0.662	$iO$ LP, $oO$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
495, 496	$e'_1$	0.663	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_t$ LP
497, 498	$e''_2$	0.663	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
499, 500	$e'_1$	0.665	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ , $oO_t$ LP
501, 502	$e'_2$	0.665	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$ , $oO_t$ LP
503	$a'_2$	0.665	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_t$ LP
504, 505	$e'_2$	0.667	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
506	$a''_1$	0.667	$iO_t$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_t$ LP
507, 508	$e''_1$	0.667	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
509, 510	$e''_2$	0.668	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
511	$a''_2$	0.669	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
512, 513	$e''_1$	0.669	$iO_{\mu_1}$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Naherungsweise Beschreibung
514	$a_2''$	0.671	$iO_{\mu_1}$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_t$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
515, 516	$e_1''$	0.671	$iO_t$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
517, 518	$e_1'$	0.672	$iO_{\mu_i}$ LP, $iO_t$ LP, $oO_{\mu_i}$ LP
519, 520	$e_2''$	0.673	$iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
521, 522	$e_2'$	0.673	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
523	$a_1'$	0.675	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_t$ LP
524, 525	$e_1'$	0.676	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
526	$a_2'$	0.676	$oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_1})$ , $O_{\mu_2}$ LP, $\sigma^*(W-oO_{\mu_3})$
527, 528	$e_2'$	0.676	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
529	$a_2''$	0.676	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
530, 531	$e_1''$	0.677	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
532, 533	$e_2'$	0.678	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
534, 535	$e_1''$	0.679	$iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $\sigma^*(W-O_{\mu_2})$ , $oO_{\mu_3}$ LP
536, 537	$e_1'$	0.680	$iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
538	$a_1'$	0.680	$oO$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
539, 540	$e_1''$	0.683	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_t$ LP
541	$a_2''$	0.684	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
542, 543	$e_2''$	0.685	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
544	$a_1''$	0.687	$iO$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_t$ LP
545, 546	$e_2''$	0.688	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
547, 548	$e_2''$	0.688	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
549, 550	$e_2'$	0.688	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
551, 552	$e_2''$	0.689	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
553, 554	$e_1'$	0.691	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP
555, 556	$e_2'$	0.691	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP, $oO_t$ LP

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

Orbital	Symmetrie	$\epsilon_i$ / au	Näherungsweise Beschreibung
557, 558	$e'_1$	0.693	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
558	$e'_1$	0.693	$iO_t$ LP, $iO$ LP, $iO_{\mu_3}$ LP, $oO$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $oO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
559	$a'_2$	0.693	$iO$ LP, $oO$ LP, $O_{\mu_2}$ LP
560 (HOMO)	$a'_1$	0.693	$iO_{\mu_3}$ LP, $iO_{\mu_1}$ LP, $O_{\mu_2}$ LP, $oO_{\mu_3}$ LP
561, 562	$e''_2$	0.828	$\pi(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi^*(W-iO_{\mu_3})$ , $\pi^*(iW-iO_{\mu_1})$ , $\pi(oW-iO_{\mu_1})$ , $\pi^*(W-oO_{\mu_1})$

#### Partialladungen

Mulliken- und NPA-Ladungen von **7** sind in Tabelle 4.30 angegeben.

Tabelle 4.30.: Mulliken-Ladungen,  $q_M$ , und NPA-Ladungen,  $q_{NPA}$ , (in atomaren Einheiten), des Triacotawolframtopentaphosphats **7**.

Zentrum	$q_M$	$q_{NPA}$
P	0.856	2.847
$iO$	-0.377	-1.103
$oO$	-1.139	-1.139
$iO_{\mu_1}$	0.771	-0.771
$oO_{\mu_1}$	-0.817	-0.817
$O_{\mu_2}$	-0.844	-0.844
$iO_{\mu_3}$	-0.734	-0.739
$oO_{\mu_3}$	-0.808	-0.807
$iW$	0.983	2.091
$oW$	0.780	2.095
$iO_t$	-0.358	-0.683
$oO_t$	-0.765	-0.765

Aufgrund der fehlenden diffusen Funktionen stehen die Mulliken-Ladungen nicht im Widerspruch zur Elektronegativitätsskala, wie dies z.T. bei den anderen hier untersuchten Polyoxometallaten der Fall ist. Aber für chemisch analoge Zentren werden teilweise deutlich unterschiedliche Partialladungen erhalten, so z.B. den  $O_{\mu_1}$ -Sauerstoffen, bei denen die Mulliken-Ladung auf der inneren Lage 0.771  $e$  beträgt, hingegen auf der äußeren Lage -0.817  $e$ . Zur weiteren Diskussion erweisen sich die natürlichen Ladungen als wesentlich hilfreicher.

Die NPA-Gesamtladung der Phosphat-Ionen beträgt -0.381  $e$ , ist also sehr viel niedriger als in allen anderen hier untersuchten Polyoxometallaten. Interpretiert man dies als Resultat einer besonders starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Phosphat-Ionen mit dem Wolfram-Sauerstoff-Käfig, so sollte die Ladung der Wolframzentren signifikant negativer sein als in den anderen Polyoxowolframaten. Dies ist nicht der Fall: Zwar ist die NPA-Ladung der Wolframzentren in **7** (2.091  $e$ ) negativer als in **4** und **6**, aber nicht negativer als in **2**. Dies ist neben den  $W-O_t$ -Kernabständen ein weiterer Hinweis, daß die  $W-iO$ - und  $W-oO$ -Bindungen eher als kovalente Bindungen statt als Donor-Akzeptor-

Bindungen zu beschreiben sind. Desweiteren ist die NPA-Ladung der  $iO_t$ -Zentren ( $-0.683 e$ ) signifikant positiver als die der  $oO_t$ -Zentren ( $-0.765 e$ ). Bei einer mit kleinerem W–O-Kernabstand stärker werdenden Donor–Akzeptor–Wechselwirkung wäre das Gegenteil zu erwarten.

Die Brückensauerstoffe der äußeren Region sind negativer geladen als die der inneren Region, was aus elektrostatischen Gründen zu erwarten ist, da hierdurch die elektrostatische Abstoßung nahegelegener, gleichnamig geladener Zentren verringert wird. Im arithmetischen Mittel hingegen sind die NPA-Ladungen chemisch analoger Brückensauerstoffe des Wells–Dawson- und des Preyssler-Ions nahezu identisch. In Anbetracht der z.T. erheblichen Veränderung chemisch analoger Kernabstände in **6** und **7** bestätigt dies die im obigen Gedankenexperiment verwendete Dominanz elektrostatischer und sterischer Effekte als Ursache struktureller Unterschiede zwischen dem Wells–Dawson- und dem Preyssler-Ion.

## 4.7. Symmetrierniedrigung der Polyoxomolybdate

Aus den experimentellen Arbeiten [94, 100, 103] ist bekannt, daß die Punktgruppen des Hexamolybdats (Lindqvist-Ions) und des  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats ( $\alpha$ -Keggin-Ions) niedriger als diejenigen der Wolframhomologen sind. Diese experimentelle Tatsache konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. Eine ähnliche Situation ist auch für das  $\alpha$ -Wells–Dawson-Ion bekannt,  $[(PO_4)_2M_{18}O_{56}]^{6-}$  [114–116]. Als mögliche Gründe hierfür sind genannt worden [103, 114]: a) Eine im Vergleich zum Wolframatom größere Kompressibilität des Atomrumpfes beim Molybdän und b) die im Vergleich zur  $4d$ -Schale des Molybdäns größere  $5d$ -Schale im Wolfram. Die vergleichsweise geringere Kompressibilität des Wolframatomrumpfes soll eine Verzerrung zu einer lokal asymmetrischen Umgebung verhindern und die vergleichsweise ausgedehnteren  $5d$ -Orbitale sollen besser sein für eine kovalente Metal–Sauerstoff–Wechselwirkung mit einer besseren  $d_\pi$ – $p_\pi$ -Rückbindung.

Unserer Meinung nach ist eine Diskussion der strukturellen Unterschiede zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Molybdän- und Wolframverbindungen in Begriffen der „Atomgröße“ höchst fragwürdig. Denn erstens sind sich sowohl die Kovalenzradien von Molybdän und Wolfram als auch die Ionenradien der  $M^{6+}$ -Kationen sehr ähnlich und zweitens ist der Unterschied der  $d$ -Schalenausdehnung der freien Atome, wie er durch  $\langle r \rangle$ -Erwartungswerte berechenbar ist, nicht auf eine Bindungssituation übertragbar.

Deshalb stellen wir hier einen Pseudo-Jahn–Teller-Effekt (Jahn–Teller-Effekt zweiter Ordnung) [118–121] als eine andere Möglichkeit für das Verständnis der Symmetrierniedrigung der Polyoxomolybdate in den Raum. Dieses Argument basiert auf der Energie als zentraler physikalischer Größe. Ein Pseudo-Jahn–Teller-Effekt hat seinen Ursprung in der vibronischen Mischung (oder Kopplung) zweier oder mehrerer elektronischer Zustände durch Kernbewegungen. Eine Molekülstruktur hoher Symmetrie kann sich aufgrund des Pseudo-Jahn–Teller-Effekts verzerren, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellung zweier elektronischer Zustände mit der irreduziblen Darstellung einer geeigneten Normalschwingungen identisch ist und die Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen weniger als ungefähr 4 eV [119, 120] beträgt. Um die Möglichkeit dieses Effektes für die Polyoxomolybdate zu überprüfen, wurden TDDFT-Rechnungen für angeregte Singulett-Zustände durchgeführt.

Tabelle 4.31 zeigt Anregungsenergien, korrespondierende Elektronenkonfigurationen und Symmetrie der Normalschwingungen (mit imaginärer Frequenz), in deren Richtung die Ge-

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

rüstdeformation erfolgte, um ein Minimum für die Molybdate **1** und **3** zu erhalten. Im Rahmen der TDDFT gibt es keine Möglichkeit zu bestimmen, welche Kohn–Sham-MOs ihre Besetzungszahlen unter den Singulett-Anregungen verändert haben, da bloß Übergangsdichten und entsprechende Übergangsenergien berechnet werden können (siehe Abschnitt 2.4.5). Die Übergangsdichten werden dann durch Linearkombinationen von MO-Dichteänderungen interpretiert. Dieses Vorgehen ist notwendigerweise approximativ und eine eindeutige Beschreibung der Raumsymmetrie der angeregten Zustände kann so nicht erhalten werden. Deshalb sind unsere Resultate auch kein Beweis, aber ein starker Hinweis für einen Pseudo-Jahn–Teller-Effekt in den Polyoxomolybdaten.

Tabelle 4.31.: Singulett-Anregungen, korrespondierende Energien (in eV) aus TDDFT-Rechnungen und für den Pseudo-Jahn–Teller-Effekt verantwortliche Normalschwingungen.

Verbindung (Punktgruppe)	Anregungen	Anregungs- energie / eV	Normalschwingungen (Symmetrie)
<b>1b</b> ( $O_h$ )	$t_{1u}^6 t_{1g}^6 e_u^0 t_{2g}^0 \rightarrow t_{1u}^3 t_{1g}^2 e_u^3 t_{2g}^4$ ,	3.4330	$\nu_{13}$ ( $F_{1g}$ )
	$t_{1u}^6 t_{1g}^6 e_u^0 t_{2g}^0 \rightarrow t_{1u}^3 t_{1g}^2 e_u^3 t_{2g}^4$ ,	3.4330	
	$t_{1u}^6 t_{1g}^6 e_u^0 t_{2g}^0 \rightarrow t_{1u}^4 t_{1g}^4 e_u^2 t_{2g}^2$	3.4330	
<b>2</b> ( $O_h$ )	$t_{1g}^6 e_u^0 \rightarrow t_{1g}^3 e_u^3$	4.0365	–
<b>3b</b> ( $T_d$ )	$t_2^6 t_1^6 e^4 e^0 t_1^0 \rightarrow t_2^3 t_1^6 e^0 e^4 t_1^3$	2.6912	$\nu_{13}$ ( $A_2$ )
<b>4</b> ( $T_d$ )	$t_2^6 t_1^6 e^4 e^0 t_1^0 \rightarrow t_2^3 t_1^6 e^0 e^4 t_1^3$	3.4882	–

Die  $O_h$ -symmetrische Konformation des Hexamolybdates hat einen dreifach entarteten Zustand gerader Parität 3.4 eV über dem Grundzustand. Das direkte Produkt der beteiligten Anregungen ergibt alle irreduziblen Darstellungen gerader Parität der Punktgruppe. Ein ähnliches Resultat wird auch für das Hexawolframat erhalten, das einen dreifach entarteten angeregten Singulett-Zustand 4.0 eV über dem Grundzustand hat. Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand des  $O_h$ -symmetrischen Hexamolybdates (nicht in Table 4.31 gezeigt) liegt 3.3 eV über dem Grundzustand. Er ist auch dreifach-entartet, aber von ungerader Parität und somit von unpassender Symmetrie für einen Pseudo-Jahn–Teller-Effekt.

Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand der  $T_d$ -symmetrischen Konformation des  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats ( $\alpha$ -Dodecawolframatophosphats) ist nicht entartet und liegt 2.7 eV (3.5 eV) über dem elektronischen Grundzustand. Das direkte Produkt der beteiligten elektronischen Zustände liefert alle irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $T_d$ .

Symmetrie- und Energiebedingungen für einen Pseudo-Jahn–Teller-Effekt sind in den Polyoxomolybdaten also erfüllt. Man könnte kritisieren, daß das  $\alpha$ -Dodecawolframatophosphat **4** auch einer Verzerrung zu einer weniger symmetrischen Struktur unterliegen sollte, da dessen niedrigster, angeregter Singulett-Zustand nur 3.5 eV über dem Grundzustand und damit unter dem oben erwähnten Schwellenwert von 4 eV liegt. Jedoch ist dieser Schwellenwert nur ein Richtwert. Der wichtige Punkt ist, daß die Anregungsenergien bei den Molybdänverbindungen stets niedriger als für die isostrukturellen Wolframverbindungen sind.

## 4.8. UV/VIS-Spektren des Hexamolybdates und Hexawolframats

Neben den schwingungsspektroskopischen Daten sind auch UV/VIS-Spektren von Polyoxometallaten eine wichtige Informationsquelle über deren elektronische Struktur, vor allem von offenschaligen Spezies. Obwohl alle in dieser Arbeit untersuchten Polyoxometallate geschlossenschalige Verbindungen sind, wurden für die Hexametallate **1a** und **2** trotzdem Singulett-Anregungsspektren mit Hilfe von TDDFT-Rechnungen bestimmt. Diese Rechnungen testen erstens die verwendeten ECP/Basissatz-Kombinationen auf eine andere Art und Weise als Strukturoptimierungen und Normalschwingungsanalysen, und zweitens können durch einen Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Anregungsenergien die für den postulierten Pseudo-Jahn–Teller-Effekt verwendeten Anregungsenergien in ihrer Qualität besser beurteilt werden.

Aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungseffekten der *d*-Blockelemente könnten theoretisch auch Triplett-Anregungen in den experimentellen Anregungsspektren der geschlossenschaligen Hexametallate auftreten. Aber aus der Arbeit von Li [122] geht hervor, daß die energetische Aufspaltung zwischen korrespondierenden nichtrelativistischen und skalarrelativistisch korrigierten Kohn–Sham-MOs sehr klein ist. Dies bedeutet, daß die Spin-Bahn-Kopplung klein und somit die Wahrscheinlichkeit einer Multiplizitätsänderung während eines elektronischen Übergangs gering ist. Daher sollten die experimentellen Anregungen weitestgehend durch Singulett-Anregungen gekennzeichnet sein.

Wie im Abschnitt 4.7 schon erwähnt, kann die exakte Raumsymmetrie angeregter Zustände in TDDFT-Rechnungen im Allgemeinen nicht exakt bestimmt werden. Jedoch müssen die experimentell sichtbaren, angeregten Singulett-Zustände aus Symmetriegründen im Fall des Hexamolybdates **1a**  $A_u$ -Symmetrie und im Falle des Hexawolframats **2**  $T_{1u}$ -Symmetrie haben.

Tabelle 4.32.: Singulett-Anregungsenergien ( $\Delta E$ ) und Oszillatorstärken ( $f$ ) aus TDDFT-Rechnungen von Li [122] (LDA- und PW91-Funktional,  $O_h$ -symmetrische Konformation **1b**), aus dieser Arbeit (B3LYP-Funktional,  $C_i$ -symmetrische Konformation **1a**), exp. Anregungsenergien [123] und Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) des Hexamolybdates **1**.

LDA		PW91		B3LYP		Exp.	
$\Delta E$ eV	$f$ $10^{-3}$	$\Delta E$ eV	$f$ $10^{-3}$	$\Delta E$ eV	$f$ $10^{-3}$	$\Delta E$ eV	$\epsilon$ $10^3 \text{ l}/(\text{mol cm})$
2.856	23.2	3.027	25.5	3.534	0.6	3.815	9.0
				3.534	0.7		
				3.790	31.6		
				3.801	24.3		
				3.801	24.2		
				3.859	0.6		
				3.892	4.5		
				3.892	4.5		
				3.936	8.2		
				3.936	8.1		

4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

LDA		PW91		B3LYP		Exp.	
$\Delta E$ eV	$f$ $10^{-3}$	$\Delta E$ eV	$f$ $10^{-3}$	$\Delta E$ eV	$f$ $10^{-3}$	$\Delta E$ eV	$\epsilon$ $10^3 \text{ l}/(\text{mol cm})$
3.427	2.8	3.566	25.8	3.953	5.6	4.824	17.6
				4.014	6.2		
				4.033	0.6		
				4.034	0.6		
				4.269	0.6		
				4.270	0.6		
				4.279	0.4		
				4.301	2.5		
				4.301	2.5		
				4.305	2.0		
				4.335	14.2		
				4.358	11.7		
				4.359	11.7		
				4.384	0.7		
				4.393	1.6		
				4.393	1.6		
				4.440	1.7		
				4.440	1.7		
				4.451	0.3		
				4.602	1.3		
				4.602	1.3		
				4.615	3.2		
				4.647	0.3		
				4.668	2.7		
				4.668	2.7		
				4.671	1.6		
				4.693	0.7		
				4.694	0.6		
				4.708	0.6		
				4.718	5.0		
4.719	5.0						
4.749	0.3						
4.761	5.1						
4.761	5.0						
4.782	1.0						
4.814	0.3						
4.831	2.3						
4.831	2.3						
4.837	0.8						
4.840	0.2						
4.840	0.2						
4.853	0.7						
4.853	0.7						

In den Tabellen 4.32 und 4.33 sind für das Hexamolybdat **1** und das Hexawolframats **2** Anregungsenergien und Oszillatorstärken aus TDDFT-Rechnungen aus der Literatur [122] und aus dieser Arbeit ausgeführt. Entsprechende experimentelle Werte [123, 124] sind ebenfalls aufgenommen. In [122] wurden die Anregungsenergien  $O_h$ -symmetrischer Gleichgewichtsstrukturen von **1** und **2** in TDDFT-Rechnungen mit den Funktionalen LDA bzw. PW91 bestimmt (unter Verwendung einer triple-zeta-Slaterbasis an allen Zentren,  $d$ -Polarisationsfunktionen an den Sauerstoffen und skalarrelativistisch mit der ZORA-Methode korrigierter, eingefrorener Atomrümpfe). Experimentelle Werte [123, 124] wurden aus UV/VIS-Spektren der Lösungen der  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ -Salzen von **1** und **2** in Acetonitril erhalten.

Tabelle 4.33.: Singulett-Anregungsenergien ( $\Delta E$ ) und Oszillatorstärken ( $f$ ) aus TDDFT-Rechnungen von Li [122] (LDA- und PW91-Funktional), aus dieser Arbeit (B3LYP-Funktional), exp. Anregungsenergien [124] und Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) des Hexawolframats **2**.

LDA		PW91		B3LYP		Exp.	
$\Delta E$	$f$	$\Delta E$	$f$	$\Delta E$	$f$	$\Delta E$	$\epsilon$
eV	$10^{-3}$	eV	$10^{-3}$	eV	$10^{-3}$	eV	$10^3 \text{ l}/(\text{mol cm})$
3.593	54.6	3.442	52.1	4.364	53.0	4.428	11.0
3.926	0.7	3.820	9.2	4.704	12.7		
3.992	33.9	3.866	25.1	4.995	1.7		
4.360	28.0	4.217	24.7	5.337	2.6		
4.486	0.2	4.374	0.3	5.349	16.9		
4.790	0.3	4.604	0.1	5.436	0.6		
4.811	12.8	4.627	6.6	5.641	0.7		
				5.689	16.9		
				5.730	12.5	5.932	19.5

Bezüglich der Qualität der Anregungsenergien ergibt sich bei beiden Hexametallaten eine hervorragende Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Anregungsenergie für den niedrigsten sichtbaren Singulett-Übergang. Die Abweichung  $\Delta E = E_{\text{TDDFT}} - E_{\text{Exp.}}$  beträgt bei **1a** ungefähr  $-0.02$  eV (bezüglich des Schwerpunkts des dreifach quasientarteten Übergangs zwischen 3.790 und 3.801 eV) und bei **2**  $-0.06$  eV. Die theoretischen Anregungsenergien sind also etwas zu niedrig. Aus TDDFT-Rechnungen an organischen Molekülen ist bekannt, daß die mit dem B3LYP-Funktional erhältlichen vertikalen Anregungsenergien im Mittel um 0.4 eV zu niedrig sind (z.B. gegenüber EOM-CC-Rechnungen, ebenfalls im Vakuum) [53]. Daß die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Anregungsenergien der Hexametallate eine Größenordnung kleiner ist als die sonst beobachtete Abweichung, läßt auf einen bathochromen Effekt des im Experiment als Lösemittel verwendeten Acetonitrils schließen. Bei den zweithöchsten sichtbaren Singulett-Übergängen ist eine Zuordnung zu theoretischen Anregungsenergien in beiden Verbindungen nicht mehr eindeutig. Im Falle des Hexamolybdat ist die Zuordnung der experimentellen Bande (deren Form in [123] leider nicht beschrieben wird) aufgrund der Oszillatorstärke getroffen worden, obwohl dies relativ willkürlich ist. Beim Hexawolframats ist eine Zuordnung der zweiten experimentellen Bande schwierig, da deren Extinktionskoeffizient höher ist als der der ersten Bande, andererseits die Oszillatorstärke der ersten

sichtbaren Anregung bedeutend höher ist als die aller anderen im untersuchten Energieintervall. Mithin ist zu vermuten, daß der untersuchte Anregungsbereich zu klein gewählt wurde. Eine Ausweitung wurde aus zeitlichen Gründen jedoch nicht mehr vorgenommen.

Aus den hier nicht gezeigten Besetzungen der angeregten Zustände ergibt sich, daß es sich bei den Singulett-Anregungen ausschließlich um Ligand–Metall-Charge-Transfer-Übergänge handelt. Hierbei wird aus besetzten MOs, die hauptsächlich freie Elektronenpaare an Sauerstoffzentren darstellen, in unbesetzte MOs angeregt, die größtenteils  $\pi^*(M-O)$ -Charakter ( $M = Mo, W$ ) haben. Es handelt sich also um  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

Die hervorragende Übereinstimmung der niedrigsten theoretischen Anregungsenergie im Vergleich mit den deutlichen Abweichungen, die die von Li berechneten Anregungsenergien aufweisen, ist ein weiterer Beleg für die gute Qualität der verwendeten Dichtefunktional/ECP/Basis-Kombination und unseres Erachtens auch ein weiteres Indiz für die  $C_i$ -Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur des Hexamolybdats. Desweiteren stellen die in Tabelle 4.31 gezeigten Anregungsenergien höchstwahrscheinlich eine sehr gute Abschätzung der energetischen Lage der für einen Pseudo-Jahn–Teller-Effekt interessierenden Hyperfläche des ersten angeregten Singulett-Zustandes des  $O_h$ -symmetrischen Hexamolybdats dar.

## 4.9. Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen des Hexamolybdats und -wolframats, des  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats und -wolframatophosphats, des  $\alpha$ -Octadecawolframatodiphosphats und des Triacotawolframatopentaphosphats und die harmonischen Schwingungsfrequenzen des Hexamolybdats und -wolframats, des  $\alpha$ -Dodecamolybdato-phosphats und -wolframatophosphats auf dem B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau stimmen gut mit experimentellen Daten überein. Bezüglich der Festkörperstrukturen wird eine winkeltreue Aufweitung von 1–2 % der Kernabstände gefunden. Die im Falle der Molybdänspezies der Lindqvist- und der  $\alpha$ -Keggin-Struktur experimentell beobachteten Symmetrierniedrigungen (relativ zu den Wolframhomologen) konnten in der vorliegenden Arbeit reproduziert werden. Als Ursache werden Festkörpereffekte, Unterschiede in der Elektronendichteverteilung oder atomare „Größeneffekte“ ausgeschlossen. Stattdessen wird ein Pseudo-Jahn–Teller-Effekt als Ursache postuliert und durch berechnete Singulett-Anregungsenergien untermauert (wenn auch nicht bewiesen). Für die Hexametallate wird die Genauigkeit dieser Singulett-Anregungsenergien durch einen Vergleich theoretischer und experimenteller Anregungsenergien des niedrigsten sichtbaren Singulett-Übergangs bestätigt. Bei den harmonischen Schwingungsfrequenzen finden sich bezüglich des Experiments meistens zu hohe Schwingungsfrequenzen. Signifikante Abweichungen (mehr als  $30 \text{ cm}^{-1}$ ) lassen sich in allen Fällen vermutlich auf Kopplung quasientarteter Moden zurückführen. Dies wird durch die berechneten IR- und Raman-Intensitäten gestützt.

Bei der Untersuchung der Elektronendichteverteilung erwies sich die Mulliken-Populationsanalyse als unzureichend, denn aufgrund der verwendeten diffusen Basisfunktionen ist die naive Aufteilung der Überlappelektronendichte höchst fragwürdig. Im Gegensatz hierzu erwies sich (mit Ausnahme des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats) die natürliche Populationsanalyse nach Weinhold als zuverlässig, wobei für chemisch homologe Zentren der Polyoxometallate nahezu konstante (und damit transferable) Partialladungen gefunden wurden. Desweiteren konnten mit Hilfe dieser Partialladungen die Bindungsverhältnisse zwischen eingekapseltem Heteroatom–Sauerstoff-Anion (bzw. formalem Oxid–Anion der Lindqvist-Strukturen) und Metall–Sauerstoff-Käfig als Donor–Akzeptor-Wechselwirkung interpretiert werden. Diese Interpretation steht im Gegensatz zu denen anderer Arbeiten, in denen eine

rein elektrostatische Wechselwirkung ohne Ladungsabfluß in den Metall–Sauerstoff-Käfig postuliert wird. Die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung wird desweiteren durch eine in den kanonischen Kohn–Sham-Orbitalen feststellbare kovalente Wechselwirkung zwischen den inneren Sauerstoffzentren und Zentren des Metall–Sauerstoff-Käfigs bestätigt.

#### 4. KS-DFT-Untersuchung einiger Polyoxometallate

# 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

## 5.1. Einführung

Um Molekulardynamik-Simulationen von Dendrzymen ausführen zu können, müssen nicht nur die Dendrimerkationen, sondern auch das eingekapselte Polyoxometallat-Ion durch ein Kraftfeld beschrieben werden. Obwohl die Polyoxometallatstrukturen während einer MD-Simulation auch fixiert werden könnten, ergeben sich realistischere Ergebnisse, wenn das Polyoxometallat-Ion in der Simulationszelle nicht nur als Ganzes translatieren und rotieren kann, sondern auch intramolekulare Bewegungen möglich sind. Diese Gerüstbewegungen führen zu einer zeitlich sich verändernden Ladungsverteilung, der sich dann die Dendrimerladungsverteilungen und damit die Dendrimerstrukturen anpassen müssen. Dadurch wird die thermische Energieumverteilung zwischen den beiden Teilen eines Dendrzymys physikalisch realistischer als mit einem starren Polyoxometallatmodell beschrieben.

Da in den im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen ausschließlich Polyoxowolframate des Keggin-Typs eingesetzt wurden, wurde nicht der Versuch gewagt, Kraftfeldparameter für alle möglichen Typen von Polyoxowolframaten zu gewinnen, sondern nur für den Keggin- und den Wells–Dawson-Strukturtyp. Trotzdem können die gewonnenen Kraftfeldparameter dazu verwendet werden, auch andere Strukturtypen, wie den Lindqvist- und Preyssler-Strukturtyp, zu untersuchen. Jedoch ist bei allen anderen Strukturtypen nicht zu erwarten, daß gewonnene Gleichgewichtsstrukturen oder gar harmonische Schwingungsfrequenzen experimentellen Befunden ähneln.

## 5.2. Parametrisierung und Kraftfeldparameter

Vor der Konstruktion eines Kraftfelds muß man den jeweiligen Energieausdruck auswählen, d.h. wie die Gesamtenergie des Systems aufgeteilt werden soll. Weil das Kraftfeld in Simulationen von organischen Molekülen und Polyoxowolframaten in Lösung verwendet werden sollte, wurden nicht nur elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen einbezogen, wie dies Lopez *et al.* [125] getan haben, sondern auch bindende Wechselwirkungen als Funktion der Kernabstände, Winkel und Dihedralwinkel.

Dies reduziert in erheblichem Maße die Anzahl an einzuführenden nichtbindenden Parametern, weil die nichtbindenden Parameter der verbreiteteren Kraftfelder wie GROMOS, MM2, CHARM und AMBER unter Einbeziehung der bindenden Wechselwirkungen optimiert wurden.

In Voruntersuchungen von Volkmer *et al.* [22] hat sich das AMBER-Kraftfeld und AMBER-Programmpaket [126] als geeignet erwiesen. Diese wurden auch in dieser Arbeit verwendet. Der Energieausdruck des AMBER-Kraftfelds hat die Form von Gleichung (3.1) und wurde schon im Kapitel 3.1 beschrieben.

## 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

Es wurden fünf neue Atomtypen (w, o, o1, o2, ot) in das generalisierte AMBER-Kraftfeld (GAFF, Teil des AMBER-Programmpakets) für das empirische Polyoxowolfram-Kraftfeld eingeführt. In Tabelle 5.1 befindet sich eine Beschreibung dieser Atomtypen, ihrer Lennard-Jones-Parameter und deren Quelle.

Für alle Kombinationen der neu eingeführten Atomtypen sind Gleichgewichtsabstände, Gleichgewichtswinkel, Bindungskraftkonstanten, Winkelkraftkonstanten und Maxima der Torsionspotentiale nötig. Die Gleichgewichtsstrukturparameter wurden den in dieser Arbeit beschriebenen DFT-Gleichgewichtsstrukturen entnommen. Korrespondierende Kraftkonstanten wurden aus DFT-Normalschwingungsanalysen erhalten und durch Versuch und Irrtum per Hand verfeinert. Bei den Torsionspotentialen wurde nur ein Potential für den w–o1–w–o2-Diederwinkel eingeführt, weil sich aus der Zusammensetzung der Normalschwingungen für **2** und **4** ergab, daß dieser Diederwinkel für alle nicht durch Bindungs- und/oder Winkeländerung beschreibbaren Strukturänderungen am bedeutendsten ist. Dieses Potential wurde durch die Kraftkonstante der Mode  $\nu_{13}$  von **2** abgeschätzt (s. hierzu Anhang A.1). Tabelle 5.2 faßt die Parameter für bindende Wechselwirkungen des Polyoxowolfram-Kraftfelds zusammen.

Im GAFF und anderen AMBER-Kraftfeldern gibt es keine transferierbaren Partialladungen. Werden solche in der Kraftfeld-Energieauswertung verlangt, müssen diese aus ab-initio oder DFT-Rechnungen extrahiert werden. Weil diese atomzentrierten Partialladungen das molekulare elektrostatische Potential (und damit die Coulomb-Energie des Systems) möglichst genau beschreiben sollen, sind die in Gleichung (3.1) nützlichsten Ladungen jene, die so optimiert wurden, daß sie in einem least-square-Sinne das MEP am besten reproduzieren. Hierfür sind verschiedene Verfahren bekannt, von denen die MSK-, CHelp-, CHelpG- und RESP-Verfahren die gebräuchlichsten sind (für Details des RESP-Verfahrens s. Abschnitt 3.3). Ein entscheidender Nachteil dieser Verfahren ist, daß die erhaltenen Partialladungen für chemisch analoge Zentren vollkommen unterschiedlich sein können und damit nicht von einer Verbindung auf eine andere übertragbar sind. Da das GAFF-Kraftfeld unter Annahme der Verwendung von RESP-Partialladungen optimiert ist, werden hier ebenfalls RESP-Partialladungen verwendet. Die verwendeten RESP-Ladungen sind bei der jeweiligen Verbindung aufgeführt.

### 5.3. Technische Details der Kraftfeld-Rechnungen

Alle Kraftfeld-Strukturoptimierungen wurden mit dem Programm NMODE des AMBER-Programmpakets durchgeführt. Für die Strukturoptimierungen wurde eine abstandsunabhängige Dielektrizitätskonstante (das Programm hat als Voreinstellung eine abstandsabhängige Dielektrizitätskonstante) und ein Cut-Off-Radius von 9990 pm verwendet. Der Schwellenwert der mittleren quadratischen Energieänderung eines Energiebeitrags in Gleichung (3.1) lag bei  $10^{-4}$  kcal.

Erwähnenswert ist weiterhin, daß NMODE keine Symmetrieinformation verwenden kann (auch nicht durch Gleichsetzung verschiedener interner Koordinaten). Deshalb haben alle Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen nur  $C_1$ -Symmetrie. Allerdings sind bis auf die Struktur des Hexawolframats **2** Differenzen symmetrieäquivalenter Strukturparameter vernachlässigbar gering (bei Bindungslängen 0.1 pm, bei Winkeln  $0.5^\circ$ ).

Die verwendeten RESP-Ladungen wurden mit dem Hilfsprogramm RESP des AMBER-Programms aus den jeweiligen B3LYP/SBKJC+(*d, f*)-Elektronendichten erzeugt.

Tabelle 5.1.: Lennard-Jones-Parameter des verwendeten Polyoxowolframat-Kraftfelds.

Atom- typ	Beschreibung	$\epsilon$ kcal	$\sigma$ pm	Quelle der Lennard-Jones-Parameter
w	Wolframatom	0.54	222	$\epsilon$ : Empirische Regeln von Halgren [127]; $\sigma$ : arith. Mittel der Radien von Elektronendichte-Isoflächen ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.002$ au); $\rho(\mathbf{r})$ aus zustandsgemittelten MCSCF-Atomrechnungen für Konfigurationen $5d^46s^2$ , $5d^56s^1$ und $5d^6$ unter Verwendung der SBKJJC+( $d, f$ )-Basis und des SBKJJC-ECPs
o	PO <sub>4</sub> -Sauerstoff, $\mu_6$ -Sauerstoff	0.21	166	GAFF-Atomtyp o
o1	$\mu$ -Sauerstoff O $\mu_1$ $\angle(W-O-W) \approx 125^\circ$	0.17	168	GAFF-Atomtyp os
o2	$\mu$ -Sauerstoff O $\mu_2$ $\angle(W-O-W) \approx 150^\circ$	0.17	168	GAFF-Atomtyp os
ot	terminaler Sauerstoff	0.21	166	GAFF-Atomtyp o
p5	PO <sub>4</sub> -Phosphor	0.20	210	GAFF-Atomtyp p5
zn	ZnO <sub>4</sub> -Zink	0.0125	110	GAFF-Atomtyp zn

GAFF = generalisiertes AMBER-Kraftfeld

Tabelle 5.2.: Parameter für bindende Wechselwirkungen des Polyoxowolframats-Kraftfelds .

Atomtyp- kombination	$K_r$ 0.1 cal/m <sup>2</sup>	$r_{eq}$ pm
zn-o	200.0	190.4
w-o	200.0	247.0
w-ot	620.0	171.0
w-o1	300.0	193.0
w-o2	300.0	192.0
	$K_\Phi$ kcal/Grad <sup>2</sup>	$\Phi_{eq}$ Grad
o-zn-o	10.0	109.47
zn-o-w	10.0	119.4
o-w-o2	10.0	83.4
o-w-ot	10.0	170.8
o-w-o1	10.0	71.4
p5-o-w	10.0	125.8
w-o-w	10.0	89.3
w-o1-w	10.0	127.9
w-o2-w	10.0	152.6
ot-w-o1	10.0	102.2
ot-w-o2	10.0	103.3
o1-w-o2	10.0	125.0
o1-w-o1	10.0	115.0
o2-w-o2	10.0	130.0
	$V_n$ kcal	$\theta$ Grad
w-o1-w-o2	0.61	191.3

## 5.4. Validierung des Kraftfelds

### 5.4.1. Das Hexawolfram-Ion

Bei allen hier untersuchten Polyoxowolframaten werden die Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen mit denen der DFT-Rechnungen verglichen, da diese eine systematische Abweichung von den experimentellen Strukturen aufweisen und im Gegensatz zu experimentellen Strukturparametern nicht durch Festkörpereffekte beeinflusst sind. Vor der Diskussion der erhaltenen Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen sollen kurz die RESP-Ladungen,  $q_{RESP}$ , am Beispiel des Hexawolframats (s. Tabelle 5.3) diskutiert werden. Wie weiter oben schon gesagt, sind die RESP-Ladungen kein Maß der Polarisierung eines Zentrums in einem Molekül, wie dies z.B. für NPA-Ladungen gilt. Deshalb sollte man sich nicht an RESP-Ladungen stören, die Elektronegativitätsskalen widersprechen, wie z.B. die negative RESP-Ladung der Wolframzentren in **2**.

Um die Qualität der RESP-Ladungen bezüglich der Wiedergabe des molekularen elektrostatischen Potentials (MEP) zu testen, wurde für alle hier untersuchten Polyoxowolframate

Tabelle 5.3.: Atomtypen und RESP-Ladungen des Hexawolframats **2**.

Zentrum	Atom- typ	$q_{\text{RESP}}$ $e$
W	w	-0.0140
$O_t$	ot	-0.3176
$O_\mu$	o1	-0.0005
$O_c$	o	-0.0043

Tabelle 5.4.: Strukturparameter des Hexawolframats **2** aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen.

	KS-DFT	FF
Kernabstände / pm		
W- $O_t$	171.8	171.2
W- $O_\mu$	193.5	192.1 – 194.7
W- $O_c$	235.3	243.2 – 250.3
$O_\mu$ - $O_c$	265.2	240.1 – 275.5
$O_\mu$ - $O_\mu$	265.2	254.1 – 267.1
Winkel / °		
W- $O_c$ -W	90.0	85.0 – 90.0
W- $O_\mu$ -W	118.6	128.8 – 134.1
$O_\mu$ -W- $O_\mu$	151.4	136.9 – 145.4
$O_\mu$ -W- $O_t$	104.3	106.0 – 112.7
$O_\mu$ -W- $O_c$	75.7	65.4 – 75.7

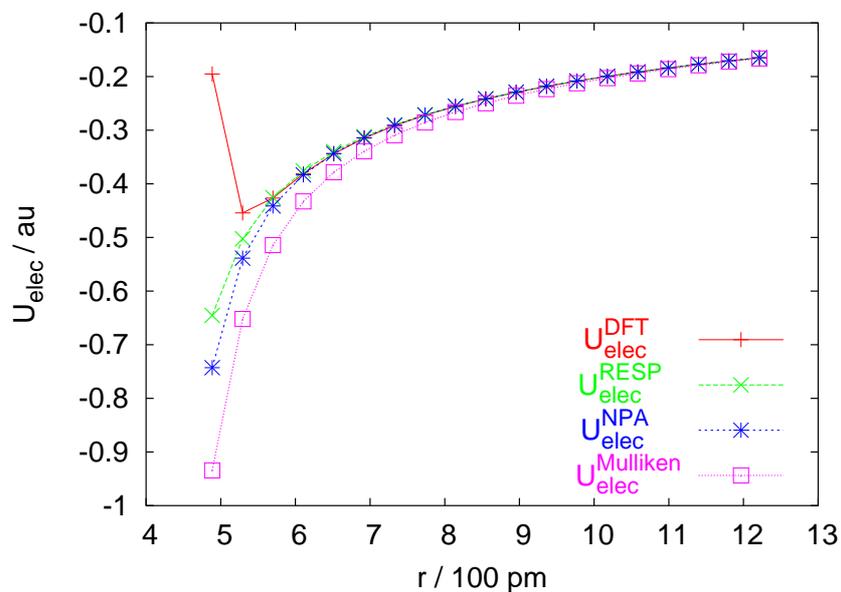
in verschiedenen Raumrichtungen der elektronische Anteil des MEP,  $U_{\text{elec}}$ , zum einen direkt aus der DFT-Elektronendichteverteilung und zum anderen durch Verteilungen atomzentrierter RESP-, NPA- und Mulliken-Ladungen berechnet. Die Abbildung 5.1 faßt die Resultate für den typischen Fall des Hexawolframats beispielhaft zusammen. RESP- und NPA-Ladungen beschreiben das MEP außerhalb der van der Waals-Fläche des Hexawolframats sehr genau. Dies ist für die RESP-Ladungen zu erwarten, bei den NPA-Ladungen hingegen ist dies jedoch aufgrund ihrer Transferierbarkeit zwischen verschiedenen Verbindungen ein sehr interessantes Ergebnis.

Unglücklicherweise sind die Beträge der NPA-Ladungen für das in dieser Arbeit entwickelte Kraftfeld zu groß: Strukturoptimierungen unter Verwendung der NPA-Ladungen führen zu einem Kollaps der Strukturen, d.h. die verwendeten Kraftkonstanten können die intramolekularen elektrostatischen Kräfte nicht kompensieren. Auch deshalb wurden die betragsmäßig kleineren RESP-Ladungen verwendet. Die genaue Wiedergabe des MEP durch NPA-Ladungen wurde für alle in dieser Arbeit untersuchten Polyoxowolframate gefunden, wird jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter diskutiert. Das von den Mulliken-Ladungen beschriebene MEP ist erwartungsgemäß mangelhaft, wie dies bei den Mulliken-Ladungen an sich schon festgestellt wurde.

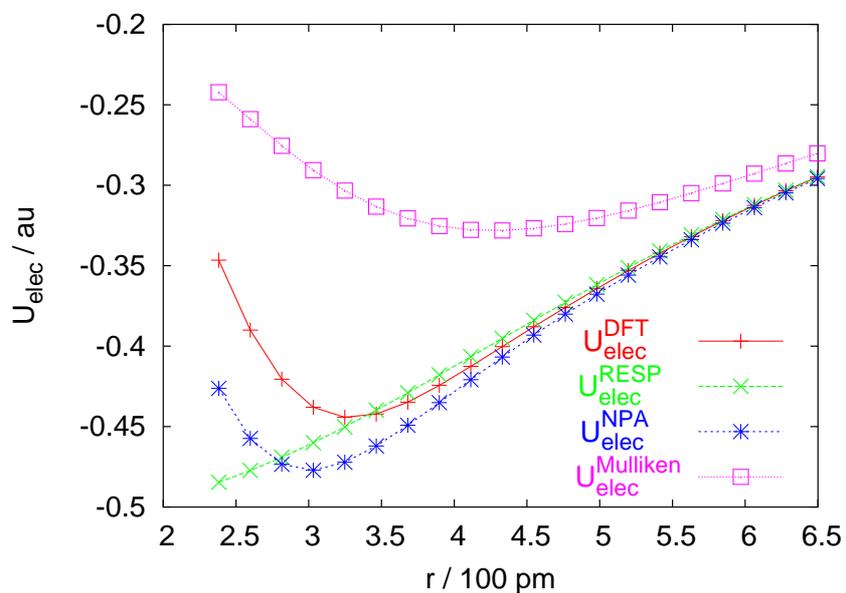
Wenden wir uns nun der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur von **2** zu. Weil in den anderen untersuchten Polyoxowolframate kein  $\mu_6$ -Sauerstoff vorkommt, wurde dem zentralen Sau-

## 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

Abbildung 5.1.: Vergleich des aus DFT-Elektronendichteverteilung und Mulliken-, NPA- und RESP-Punktladungsverteilungen berechneten MEPs des Hexawolframs **2** entlang verschiedener Raumrichtungen.  $r$  ist der Aufpunkt Abstand vom zentralen Sauerstoff  $O_c$ .

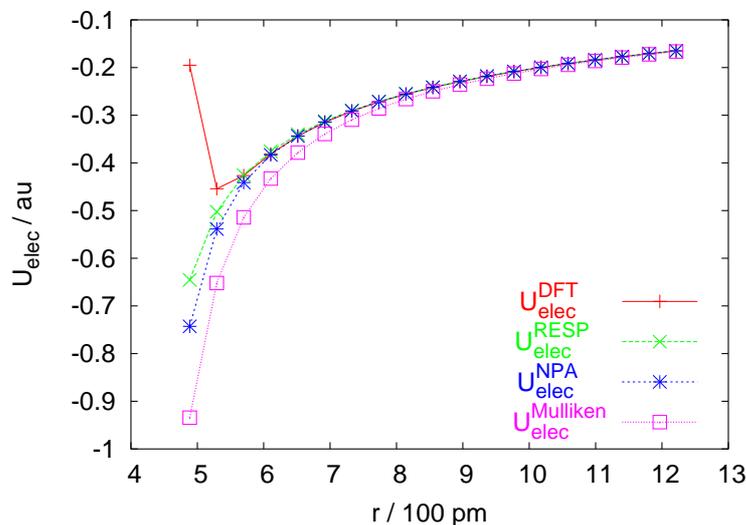


(a) Raumrichtung:  $W-O_t$ -Achse



(b) Raumrichtung: Gerade definiert durch zentralen Sauerstoff  $O_c$  und Normalenvektor des  $O_\mu-O_\mu-O_\mu$ -Dreiecks

Abbildung 5.1.: Vergleich des aus DFT-Elektronendichteverteilung und Mulliken-, NPA- und RESP-Punktladungsverteilungen berechneten MEPs des Hexawolframats **2** entlang verschiedener Raumrichtungen.  $r$  ist der Aufpunkt Abstand vom zentralen Sauerstoff  $O_c$ .



(a) Raumrichtung:  $O_c$ - $O_\mu$ -Achse

erstoff in **2** kein neuer Atomtyp, sondern der Atomtyp „o“ zugewiesen, obwohl dieser für ein- bis dreifache Koordination parametrisiert ist. Tabelle 5.4 enthält Strukturparameter der DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur des Hexawolframats.

Für die bindenden  $W-O_t$ - und  $W-O_\mu$ -Abstände findet sich eine gute Übereinstimmung beider Methoden. Bei den nichtbindenden  $W-O_c$ -,  $O_\mu-O_c$ - und  $O_\mu-O_\mu$ -Abständen hingegen finden sich Abweichungen von bis zu  $\pm 15$  pm. Dies ist auch zu erwarten, denn 1) ist der Gleichgewichtsabstand  $r_{eq}(w-o) = 247.0$  pm viel länger als der  $W-O_c$ -Abstand (ungefähr 235 pm) und 2) ist der Gleichgewichtswinkel  $\theta_{eq}(w-o1-w) = 127.9^\circ$  viel größer als der DFT-Gleichgewichtswinkel von  $118.6^\circ$ . In einer Kraftfeld-Strukturoptimierung ohne Symmetrie-einschränkungen ist eine Verzerrung des Moleküls ein energetisch günstiger Kompromiß. Bei den Winkeln findet man eine gute Übereinstimmung der  $W-O_c-W$  und  $O_\mu-W-O_c$ -Winkel mit den DFT-Werten, während  $W-O_\mu-W$ -,  $O_\mu-W-O_\mu$ - und  $O_\mu-W-O_t$ -Winkel erwartungsgemäß größere Abweichungen zeigen.

Unter Berücksichtigung, daß das Hexawolframats als Isopolyoxowolframats nicht innerhalb der Parametrisierung liegt, kann man die Kraftfeld-Struktur von **2** als akzeptabel einstufen, obwohl die Abweichungen zwischen Kraftfeld- und DFT-Gleichgewichtsstruktur größer sind als bei einem Kraftfeld für organische Verbindungen akzeptabel wäre.

### 5.4.2. Das $\alpha$ -Dodecawolframatsphosphat-Ion

Die in der Kraftfeld-Untersuchung des  $\alpha$ -Dodecawolframatsphosphats **4** verwendeten Atomtypen und RESP-Ladungen sind in Tabelle 5.5 gezeigt. Tabelle 5.6 vergleicht DFT- und Kraftfeld-Strukturparameter des  $\alpha$ -Dodecawolframatsphosphats **4**.

## 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

Tabelle 5.5.: Atomtypen und RESP-Ladungen des  $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats **4**.

Zentrum	Atom- typ	$q_{\text{RESP}}$ $e$
W	w	0.0043
$O_t$	ot	-0.2818
$O_{\mu_1}$	o1	0.0571
$O_{\mu_2}$	o2	-0.0344
O	o	0.0107
P	p5	0.0155

Tabelle 5.6.: Strukturparameter des  $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphats aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen **4**.

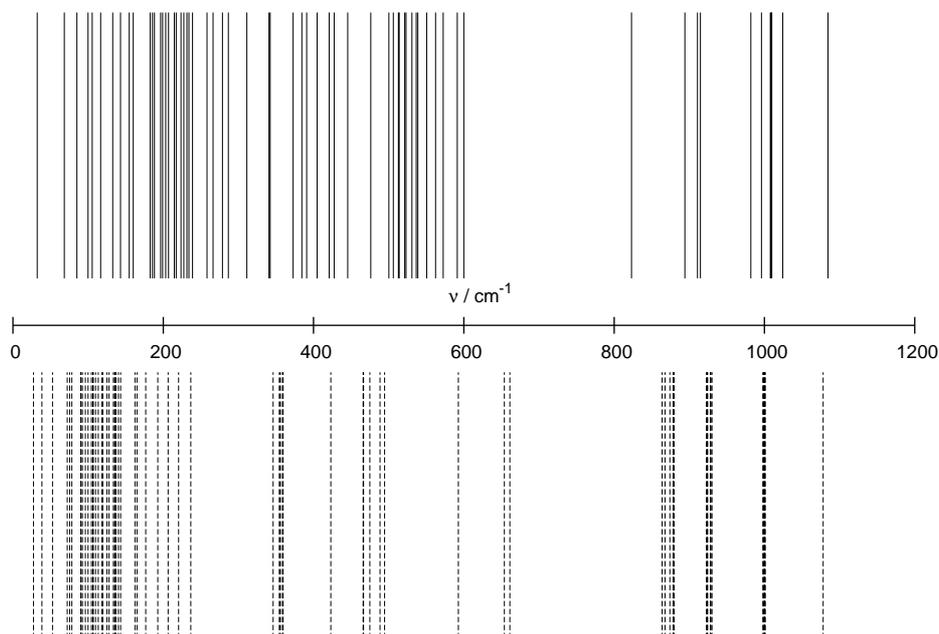
	KS-DFT	FF
Kernabstände / pm		
P–O	155.2	152.0
W–O	246.5	248.3
P–W	360.0	358.6
W– $O_t$	171.2	171.2
W– $O_{\mu_1}$	192.8	192.9
W– $O_{\mu_2}$	192.1	191.7
Winkel / °		
P–O–W	125.8	125.5
P–O– $O_{\mu_1}$	93.4	94.6
P–O– $O_{\mu_2}$	144.0	148.6
O–W– $O_{\mu_1}$	83.4	80.5
O–W– $O_{\mu_2}$	71.4	69.8
$O_{\mu_1}$ –W– $O_{\mu_2}$	88.8	88.7
$O_{\mu_1}$ –W– $O_t$	103.2	102.5
$O_{\mu_2}$ –W– $O_t$	102.2	105.8
W– $O_{\mu_1}$ –W	152.6	146.6
W– $O_{\mu_2}$ –W	127.9	130.1

Alle gezeigten Strukturparameter der DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur stimmen gut überein. Die maximale Abweichung bei den Kernabständen beträgt 3.2 pm, die größte Abweichung bei den Winkeln liegt bei 6.0°.

Da das Kraftfeld für MD-Simulationen verwendet wurde, ist neben einer Reproduktion der DFT-Gleichgewichtsstruktur auch die Reproduktion des Schwingungsspektrums wünschenswert, da in den MD-Simulationen eine realistische energetische Kopplung zwischen Dendrimeren und Polyoxowolframato nötig ist.

Abbildung 5.2 zeigt einen Vergleich der harmonischen Schwingungsspektrums aus DFT- und Kraftfeld-Normalschwingungsanalyse. Wie zu erkennen, wird die Struktur des DFT-Schwingungsspektrums relativ gut approximiert. Auffällige Mängel sind die im unteren

Abbildung 5.2.: Harmonische Normalschwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von **4** aus DFT- (oben) und Kraftfeld-Normalschwingungsanalyse (unten).



Frequenzbereich gehäuften Linien, die anzeigen, daß im DFT-Spektrum entartete Moden nicht mehr entartet sind. Desweiteren treten zwischen 200–600  $\text{cm}^{-1}$  größere Lücken auf, die im DFT-Schwingungsspektrum nicht auftreten. Diese Mängel sind vermutlich das Resultat fehlender Kopplungsterme im AMBER-Energieausdruck, denn bei käfigartigen Strukturen erfolgen Änderungen von Abständen, Winkeln und Torsionswinkeln während einer Gerüstschwingung notwendigerweise gleichzeitig. Ausnahmen hiervon sind natürlich Schwingungen terminaler Zentren oder Gruppen, deren Schwingungen in guter Näherung von denen des Käfigs separiert werden können. Z.B. ist die Valenzschwingung der terminalen  $\text{W-O}_t$ -Gruppierung sehr einfach zu reproduzieren, wie aus Abbildung 5.2 hervorgeht. In Anbetracht des einfachen Energieausdrucks ist die Qualität des Kraftfeld-Schwingungsspektrums mit dem verwendeten Kraftfeld als zufriedenstellend zu bewerten.

### 5.4.3. Das $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat-Ion

Neben dem  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat wurde auch das  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat in MD-Simulationen als Kern von Dendrizen verwendet. Die in der Kraftfeld-Untersuchung des Dodecawolframatozinkats **5** verwendeten Atomtypen und RESP-Ladungen sind in Tabelle 5.7 gezeigt. Tabelle 5.8 vergleicht DFT- und Kraftfeld-Strukturparameter.

Wie zu ersehen, sind die Abweichungen bei **5** größer als bei **4**. Die Parametrisierung dieser Verbindung erwies sich als wesentlich schwieriger als die von **4**, obwohl beide Verbindungen strukturell und chemisch eng verwandt sind. Trotzdem mußten die meisten Gleichgewichtsparameter und Kraftkonstanten verändert werden. Der volle Parametersatz ist im Anhang tabelliert. Bei den Zn–O-Abständen konnte keine signifikant bessere Übereinstim-

## 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

Tabelle 5.7.: Atomtypen und RESP-Ladungen des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats **5**.

Zentrum	Atom- typ	$q_{\text{RESP}}$ $e$
W	w	1.4659
$O_t$	ot	-0.6838
$O_{\mu_1}$	o1	-0.6292
$O_{\mu_2}$	o2	-0.4841
O	o	-0.0748
Zn	zn	-1.7255

Tabelle 5.8.: Strukturparameter des  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkats **5** aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen.

	KS-DFT	FF
Kernabstände / pm		
Zn–O	190.3	182.4
W–O	218.9	214.3
Zn–W	353.6	345.6
W– $O_t$	174.5	174.8
W– $O_{\mu_1}$	193.3	193.2
W– $O_{\mu_2}$	195.5	195.5
Winkel / °		
Zn–O–W	119.4	121.0
Zn–O– $O_{\mu_1}$	85.9	87.3
Zn–O– $O_{\mu_2}$	140.1	147.7
O–W– $O_{\mu_1}$	87.9	94.6
O–W– $O_{\mu_2}$	73.3	76.6
$O_{\mu_1}$ –W– $O_{\mu_2}$	89.7	91.2
$O_{\mu_1}$ –W– $O_t$	101.9	98.0
$O_{\mu_2}$ –W– $O_t$	97.5	105.4
W– $O_{\mu_1}$ –W	153.1	148.4
W– $O_{\mu_2}$ –W	115.3	109.4

mung zwischen Kraftfeld- und DFT-Gleichgewichtsstruktur erzielt werden, dies liegt vermutlich an den relativ hohen Partialladungen. Allerdings hat dieser Abstand auch keinen großen Einfluß auf den Rest der Struktur. Dies ist z.B. an der relativ guten Übereinstimmung der W–O-Abstände und des Zn–W-Abstands zu erkennen. Bei den Winkeln ergeben sich Abweichungen von  $\pm 8^\circ$ , der maximale Fehler ist also etwas größer als bei **4**.

### 5.4.4. Das $\alpha$ -Octadecawolframato-diphosphat-Ion

Die in der Kraftfeld-Untersuchung des  $\alpha$ -Octadecawolframato-diphosphats **6** verwendeten Atomtypen und RESP-Ladungen sind in Tabelle 5.9 gezeigt. Tabelle 5.10 vergleicht DFT- und Kraftfeld-Strukturparameter des  $\alpha$ -Octadecawolframato-diphosphats **6**.

Tabelle 5.9.: Atomtypen und RESP-Ladungen des  $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats **6**.

Zentrum	Atom- typ	$q_{\text{RESP}}$ $e$
P	p5	0.0184
O	o	0.0159
cW	w	0.0027
bW	w	0.0118
cO $_{\mu_1}$	o1	0.0418
bO $_{\mu_1}$	o1	0.1383
cO $_{\mu_2}$	o2	-0.0689
bO $_{\mu_2}$	o2	-0.0804
O $_{\mu_3}$	o2	0.0614
cO $_t$	ot	-0.4010
bO $_t$	ot	-0.3933

Tabelle 5.10.: Strukturparameter des  $\alpha$ -Octadecawolframodiphosphats **6** aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen. Sind pro Strukturparameter zwei (drei) Strukturparameter angegeben, gilt der erste (gelten der erste und zweite) Wert für die Gürtelregion und der letzte für die Kappenregion von **6**.

	KS-DFT	FF
Kernabstände / pm		
P-O	155.4, 160.0	151.0, 151.8
W-O	240.1, 240.7	247.5, 248.3
P-W	356.5, 357.2	355.6, 362.0
W-O $_t$	172.3, 172.9	171.4, 171.5
W-O $_{\mu_1}$	190.8, 191.1, 194.3	191.6, 192.3, 192.7
W-O $_{\mu_2}$	192.3, 193.7	193.3
W-O $_{\mu_3}$	191.1	192.4
Winkel / °		
O-P-O	106.8, 112.1	108.3, 110.6
P-O-W	124.6, 127.9	124.6, 128.0
P-O-O $_{\mu_1}$	96.8	96.2
P-O-O $_{\mu_2}$	150.3, 152.0	147.1, 149.1
O-W-O $_{\mu_1}$	81.2, 83.9	78.0, 80.4
O-W-O $_{\mu_2}$	71.8, 72.1	68.3, 69.5
O-W-O $_{\mu_3}$	83.0	78.0
O $_{\mu_1}$ -W-O $_{\mu_2}$	88.9, 90.0, 156.1	88.0, 88.6
O $_{\mu_1}$ -W-O $_{\mu_3}$	88.1	85.2
O $_{\mu_2}$ -W-O $_{\mu_3}$	90.6	86.2
O $_{\mu_1}$ -W-O $_t$	103.2, 103.3	107.3, 108.9
O $_{\mu_2}$ -W-O $_t$	100.4, 100.9	101.3, 102.9
O $_{\mu_3}$ -W-O $_t$	99.0	103.4
W-O $_{\mu_1}$ -W	152.0, 153.4	150.8, 152.9
W-O $_{\mu_2}$ -W	124.8, 125.6	131.1, 131.9
W-O $_{\mu_3}$ -W	165.3	159.8

Der P-bO-Abstand (151.0 pm) und P-cO-Abstand (151.8 pm) der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur sind um rund 4–5 pm kürzer als in der DFT-Gleichgewichtsstruktur. Dies

## 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

ist zu erwarten, da diese Abstände durch die unterschiedliche Stärke der Donor–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Phosphat-Ionen und dem Wolfram–Sauerstoff-Käfig beeinflusst werden, dies aber mit dem verwendeten Energieausdruck nicht zu beschreiben ist. Der W–bO-Abstand (247.5 pm) und der W–cO-Abstand (248.3 pm) sind aus demselben Grund 7.4 pm bzw. 7.6 pm zu lang. Dagegen stimmen die P–W-Abstände (P–cW: 355.6 pm, P–bW: 362.0 pm) aufgrund einer Fehlerkompensation relativ gut mit den DFT-Werten überein. Alle W–O <sub>$\mu_i$</sub> - und W–O <sub>$t$</sub> -Abstände stimmen gut mit den DFT-Werten überein, mit einer unsystematischen Abweichung von  $\pm 2$  pm. Bei den Winkeln findet sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen der Kraftfeld- und der DFT-Gleichgewichtsstruktur, wobei Abweichungen im Bereich von  $\pm 5^\circ$  auftreten. Insgesamt findet man also eine gute Übereinstimmung für **6** zwischen Kraftfeld- und DFT-Gleichgewichtsstruktur. Diejenigen Strukturparameter, die durch eine bezüglich **4** veränderte Donor–Akzeptor-Wechselwirkung betroffen werden, also die W–O- und P–O-Kernabstände, zeigen erwartungsgemäß die größten Abweichungen von den DFT-Resultaten.

### 5.4.5. Das Triacontawolframatompentaphosphat-Ion

Die in der Kraftfeld-Untersuchung des Triacontawolframatompentaphosphats **7** verwendeten Atomtypen und RESP-Ladungen sind in Tabelle 5.11 gezeigt. Tabelle 5.12 vergleicht DFT- und Kraftfeld-Strukturparameter.

Tabelle 5.11.: Atomtypen und RESP-Ladungen des Triacontawolframatompentaphosphats **7**.

Zentrum	Atom- typ	$q_{\text{RESP}}$ $e$
iP, oP	p5	-0.1650
iO	o	-0.0615
oO	o	-0.2121
iO <sub><math>\mu_1</math></sub>	o1	-0.0512
oO <sub><math>\mu_1</math></sub>	o1	-0.0588
O <sub><math>\mu_2</math></sub>	o2	-0.3637
iO <sub><math>\mu_3</math></sub>	o2	0.0176
oO <sub><math>\mu_3</math></sub>	o2	0.0174
iW	w	0.3381
oW	w	0.4406
iO <sub><math>t</math></sub>	ot	-0.5727
oO <sub><math>t</math></sub>	ot	-0.6503

Die bindenden Kernabstände W–O <sub>$t$</sub>  und W–O <sub>$\mu_i$</sub>  stimmen gut mit den DFT-Resultaten überein, mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 5$  pm. Bei den P–O-Abständen finden sich ausschließlich zu kurze Abstände. Dies ist auch zu erwarten, da die P–O-Bindungen in **7** bedeutend länger als der Gleichgewichtsabstand  $r_{eq}(\text{P–O})$  sind. Analog ist der W–O-Abstand in der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur um rund 20 pm zu lang, da der Gleichgewichtsabstand  $r_{eq}(\text{W–O})$  ebenfalls bedeutend größer ist. Aus der Überlagerung beider Fehler der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur ergeben sich zu lange P–W-Abstände. Bei den Winkeln ergibt sich in den meisten Fällen gute Übereinstimmung zwischen Kraftfeld- und DFT-

Tabelle 5.12.: Strukturparameter des Triacontawolframatopentaphosphats **7** aus KS-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen. Sind pro Strukturparameter mehr als ein Wert vorhanden, so bezieht (beziehen) sich der erste (erste und zweite) Wert auf die innere und der letzte Wert auf die äußere Region des Preyssler-Ions.

	KS-DFT	FF
Kernabstände / pm		
P–O	153.3, 159.8	150.9, 150.6
W–O	215.0, 227.1	247.4, 246.3
P–W	343.2, 345.5	363.3, 357.9
W–O <sub>t</sub>	174.4, 175.9	172.3, 172.6
W–O <sub>μ<sub>1</sub></sub>	196.7, 187.7, 196.5	192.7, 192.8, 194.1
W–O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	195.2	194.3
W–O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	190.0, 195.1	193.3, 194.5
Winkel / °		
P–O–W	136.7, 125.6	130.0, 127.0
P–O–O <sub>μ<sub>1</sub></sub>	98.3, 91.0, 91.9	95.9, 92.9, 92.9,
P–O–O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	149.9	146.7
P–O–O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	148.1, 138.4	145.6, 140.6
O–W–O <sub>μ<sub>1</sub></sub>	82.7, 81.3, 87.2	79.3, 77.8, 82.3
O–W–O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	71.3	69.9
O–W–O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	85.6, 85.2	75.6, 77.3
O <sub>μ<sub>1</sub></sub> –W–O <sub>μ<sub>2</sub></sub>	90.9, 158.5	88.4, 151.9
O <sub>μ<sub>1</sub></sub> –W–O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	89.9, 167.3, 88.3, 165.0	87.7, 154.6, 86.8, 153.8
O <sub>μ<sub>2</sub></sub> –W–O <sub>μ<sub>3</sub></sub>	90.9	91.0
O <sub>μ<sub>1</sub></sub> –W–O <sub>t</sub>	93.9, 96.7, 104.0	98.4, 100.8, 110.9
O <sub>μ<sub>2</sub></sub> –W–O <sub>t</sub>	97.4	96.7
O <sub>μ<sub>3</sub></sub> –W–O <sub>t</sub>	97.6, 97.8	105.2, 106.3
W–O <sub>μ<sub>1</sub></sub> –W	150.7, 150.9	156.2, 158.0
W–O <sub>μ<sub>2</sub></sub> –W	120.7	129.1
W–O <sub>μ<sub>3</sub></sub> –W	164.5, 163.4	161.1, 165.1

Gleichgewichtsstruktur. Die maximalen Abweichungen von  $\pm 10^\circ$  sind allerdings doppelt so groß wie in **6**.

## 5.5. Zusammenfassung

Wie weiter oben schon gesagt, ist das Polyoxowolframat-Kraftfeld nicht geeignet als Ausgangspunkt für die Untersuchung von außerhalb der Parametrisierung gelegenen Strukturen. Dies ist aber auch nicht Ziel der vorliegenden Arbeit gewesen. Wichtig ist, daß die in den MD-Simulationen von Dendrizen verwendeten Parameter der Keggin-Ionen **4** und **5** von hinreichender Genauigkeit sind. Dies wird durch befriedigende Reproduktion der Gleichgewichtsstrukturen und des harmonischen Normalschwingungsspektrums von **4** belegt. Bei den anderen in dieser Untersuchung bearbeiteten Polyoxowolframat-Systemen wurden Abweichungen zwischen DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen gefunden, die in folgen-

## 5. Kraftfeldparametrisierung von Polyoxowolframaten

der Reihenfolge zunehmen:  $\alpha$ -Dodecawolframato-phosphat,  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat,  $\alpha$ -Octadecawolframato-diphosphat, Hexawolframato, Triacontawolframato-pentaphosphat. Die z.T. beträchtlichen Abweichungen sind alle vorhersehbar und wohlverstanden. Sie machen deutlich, daß ein allgemeines Polyoxowolframato-Kraftfeld für den Energieausdruck Gleichung (3.1) höchstwahrscheinlich nicht realisierbar ist. Dies liegt zum einen daran, daß die Gleichgewichtswerte von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln in den verschiedenen Polyoxowolframaten z.T. über einen weiten Bereich variieren, zum anderen daran, daß der einfache Energieausdruck des AMBER-Programms (keine Kopplungsterme zwischen Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkeln) zu unflexibel ist.

# 6. Kohn–Sham-DFT- und Kraftfeld-Untersuchung ausgewählter Konformationen einiger Dendrimere

## 6.1. Einführung

Durch Einkapselung von Polyoxometallaten in amphiphile Dendrimere lassen sich substratselektive Katalysatoren gewinnen (siehe Kapitel 8.1). In diesem Kapitel werden die Resultate von Kohn–Sham-DFT- und Kraftfeld-Untersuchungen ausgewählter Konformationen der in dieser Arbeit untersuchten Dendrimere beschrieben, die in MD-Simulationen dendrimereingekapselter Keggin-Ionen verwendet wurden. Das Ziel dieser Untersuchungen bestand in der Validation der GAFF-Parameter der Dendrimere und der Bestimmung von RESP-Partialladungen. Bevor die untersuchten Verbindungen und erhaltenen Resultate beschrieben werden, erfolgt eine Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Aspekte der Dendrimerverchemie.

## 6.2. Aspekte der Dendrimerverchemie

Wenn ein Polymer ausgehend von einem Wachstumskern in alle Raumrichtungen ohne Quervernetzung wächst, entstehen hochverzweigte, unvernetzte Polymere [128, 129]. Hochverzweigte Polymere können in zwei Klassen eingeteilt werden: Stern- und Kaskadenpolymere. Ein Sternpolymer ist ein hochverzweigtes Polymer aus linearen Kettenmolekülen, die von einem Wachstumskern ausgehen. Werden weitere Verzweigungspunkte in die linearen Kettenmoleküle eines Sternpolymers eingebaut, wird ein Kaskadenpolymer erzeugt, das eine exponentiell wachsende Anzahl an terminalen Gruppen aufweist. Die Klasse der Kaskadenpolymere kann weiterhin aufgeteilt werden in die Klasse der hyperverzweigten Polymere und der Dendrimere, die auch Arborole (lat. *arbor* = der Baum) oder Starburstpolymere genannt werden.

Dendrimere sind Kaskadenpolymere mit topologisch radialsymmetrischer, perfekter Verzweigungsstruktur. Aufgrund der topologischen Radialsymmetrie kann man von den Schalen eines Dendrimers sprechen, wobei diese Schalen diejenigen Polymersegmente enthalten sollen, die eine gleiche Anzahl von Verzweigungspunkten enthalten. Die  $n$ -te Schale mit den darunter liegenden, weiter innen gelegenen Schalen wird die  $n$ -te Generation des Dendrimers genannt. Der Wachstumskern, auch nur Kern genannt, wird als Dendrimer nullter Ordnung definiert.

Die Anzahl terminaler Gruppen  $n(i)$  der  $i$ -ten Generation  $G_i$  ist gleich

$$n(i) = f_k(f - 1)^i, \quad (6.1)$$

## 6. KS-DFT-Untersuchung einiger Dendrimerkonformationen

wobei  $f_k$  die Anzahl der funktionellen Gruppen des Kerns und  $f$  die Funktionalität der Verzweigung ist. Die Gesamtanzahl eingebauter Monomere  $N(i)$  einschließlich der  $i$ -ten Generation ist

$$N(i) = f_k \frac{(f-1)^{i+1} - 1}{f-2}. \quad (6.2)$$

Ein Dendrimergerüst ist in drei Teilbereiche unterteilbar: den Kern, die inneren Verzweigungseinheiten und die äußerste Schale des Dendrimers (Peripherie oder auch Oberfläche genannt). Das in der Peripherie für die funktionellen Gruppen zur Verfügung stehende Volumen wächst mit dem Quadrat des Abstandes vom Kern, während die Anzahl an terminalen Gruppen in der Peripherie exponentiell mit  $(f-1)^i$  ansteigt. Ab einer bestimmten Grenzgeneration ist das Wachstum eines Dendrimers deshalb nicht mehr möglich. Aufgrund der sterischen Überfrachtung und der Zunahme nichtbindender Wechselwirkungen wird die Gestalt eines Dendrimers mit steigender Dendrimergeneration immer kugelförmiger. Dies konnte durch Lichtstreuexperimente an verdünnten Dendrimerlösungen gezeigt werden. Eine Folge dieser zunehmend kugelförmigen Gestalt ist, daß Dendrimere im Gegensatz zu Kettenpolymeren keine Verschlingungen bilden können. Eine andere Folge ist, daß Dendrimere eine mehr oder minder stabile Form besitzen, wohingegen Kettenpolymere hochflexibel in der Ausbildung von Knoten und Verschlingungen sind. Als Resultat der sterischen Überfrachtung bei höheren Dendrimergenerationen und dem im Inneren des Dendrimers verbleibenden leeren Raum, müssen Dendrimere Kavitäten in ihrem Inneren aufweisen. Die Ausdehnung dieser Löcher hängt von Parametern wie Verzweigungsgrad und -muster der Dendronen, Rumpffunktionalität und Struktur der Monomeren ab. Es gibt zwei Möglichkeiten diese Kavitäten für Gastmoleküle auszunutzen: (i) permanente topologische Fixierung, in der das Gastmolekül durch sterischen Verschluss des Dendrimermoleküls irreversibel eingekapselt ist („dendritische Schachtel“) und (ii) die reversible Aufnahme eines Gastmoleküls im Inneren des Dendrimers durch eine amphiphile Schalenstruktur des Dendrimers („dendritischer Rezeptor“). Das Modell des dendritischen Rezeptors wird etwas näher im Abschnitt 8.1 beschrieben.

Die Darstellung von perfekten Dendrimeren ist nur in einer schrittweisen Synthese möglich, welche durch ein rekursives Verfahren gekennzeichnet ist. Es gibt hierzu zwei Alternativen: die divergente und die konvergente Synthese. Der Ausgangspunkt einer divergenten Dendrimer-synthese ist der Kern des späteren Dendrimers. Als Kern wird ein Molekül mit  $f_k$  funktionellen Gruppen  $A$  genutzt. In Reaktionen mit Molekülen des Typs  $CB_n$  ( $C$  = reaktive Gruppe,  $B$  = terminale Gruppe) wird die Anzahl an terminalen Gruppen des Reaktionsproduktes (bei vollständiger Reaktion) auf  $n \cdot f_k$  erhöht und terminale Gruppen vom Typ  $B$  tragende Segmente werden an den Kern angebracht. In einem zweiten Reaktionsschritt werden die funktionellen Gruppen  $B$  modifiziert oder entschützt, so daß wieder eine funktionelle Gruppe vom Typ  $A$  resultiert. Hierbei entsteht ein Dendrimer der ersten Generation mit  $n \cdot f_k$  funktionellen Gruppen des Typs  $A$ , die für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. In jeder solchen Reaktionssequenz (Kupplung und Modifikation/Entschätzung) steigt die Generationszahl um eins.

Im Unterschied zur divergenten Synthese beginnt eine konvergente Synthese an der Dendrimeroberfläche. Die monomeren Einheiten werden in sogenannten Dendronen zusammengefaßt, welche Segmente des späteren Dendrimers bilden. In jedem Reaktionsschritt einer konvergenten Synthese sind nur zwei oder drei Kupplungsreaktionen notwendig, im Gegensatz zur exponentiell ansteigenden Anzahl von Kupplungsreaktionen einer divergenten

Synthese. Die Bindung der Dendronen an einen multifunktionalen Kern ist der letzte Reaktionsschritt einer konvergenten Dendrimersynthese.

Konvergente Synthesen bieten die Möglichkeit, Dendrimere mit großer struktureller Perfektion aufzubauen, während divergente Synthesen Dendrimere ermöglichen, bei denen die Oberfläche in jeder Reaktionssequenz verschiedene funktionelle Gruppen tragen kann und deswegen die funktionellen Gruppen der Dendrimersperipherie der jeweiligen Generation modifiziert werden können. Manchmal sind auch in der konvergenten Synthese von Dendrimern Schutzgruppentechniken notwendig. Desweiteren kann der letzte Kupplungsschritt der sterisch anspruchsvollen Dendrone an den Kern schwierig sein.

## 6.3. Untersuchte Dendrimere

Es wurden in dieser Arbeit zwei Klassen von Dendrizymen der nullten, ersten und zweiten Generation auf dem B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau der Theorie und mit dem GAFF-Kraftfeld untersucht. Der Kern der ersten Klasse (das Dendrimer der nullten Generation) ist das Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ion **8a**, aus welchem die Verbindungen **8b** und **8c** hervorgehen (s. Abbildung 6.1). Entsprechend bildet das *N*-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-Ion **9a** den Kern der zweiten Klasse **9a–9c** (s. Abbildung 6.2). Aus den DFT-Elektronendichteverteilungen der jeweiligen Dendrimere wurden RESP-Ladungen gewonnen. Die Qualität der Kraftfeldparameter und RESP-Ladungen wurde durch Vergleich der Gleichgewichtsstrukturen und Normalschwingungsfrequenzen aus DFT- und Kraftfeldrechnungen für die jeweiligen Dendrimere erster Ordnung untersucht.

## 6.4. Technische Details der DFT- und Kraftfeldrechnungen

### 6.4.1. Technische Details der DFT-Rechnungen

Strukturoptimierungen und harmonische Normalschwingungsanalysen wurden auf dem B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau der Theorie mit dem GAUSSIAN03-Programm durchgeführt. Die Verwendung einer double-zeta Basis ist für eine vernünftige Beschreibung der Elektronendichteverteilung eigentlich zu unflexibel (egal ob polarisiert oder nicht), wird von den Entwicklern der AMBER-Kraftfelder aber empfohlen [126,130]. Diese verwenden zur Bestimmung der RESP-Partialladungen Elektronendichten aus HF/6-31G(*d*)-Rechnungen, mit der Begründung, daß die Überschätzung des molekularen Dipolmoments (für organische Moleküle) auf diesem Niveau der Theorie einen Teil der Polarisierbarkeit widerspiegeln soll. Da die HF-Rechnungen aufgrund fehlender Elektronenkorrelation für die interessierenden Dendrimere evtl. falsche Gleichgewichtsstrukturen liefern könnten (aufgrund energetisch flacher Torsionspotentiale) und Normalschwingungsfrequenzen auf dem HF-Niveau im allgemeinen zu hochfrequent sind, wurden stattdessen Kohn–Sham-DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Die damit auftretenden Probleme wurden schon im Abschnitt 4.2 diskutiert. Bezüglich der Programmeinstellungen wie Gittergenauigkeiten, usw. wird ebenfalls auf Abschnitt 4.2 verwiesen.

## 6. KS-DFT-Untersuchung einiger Dendrimerkonformationen

Abbildung 6.1.: Strukturformeln der Dendrimere nullter bis zweiter Generation **8a–8c** auf der Basis des Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ions **8a**.

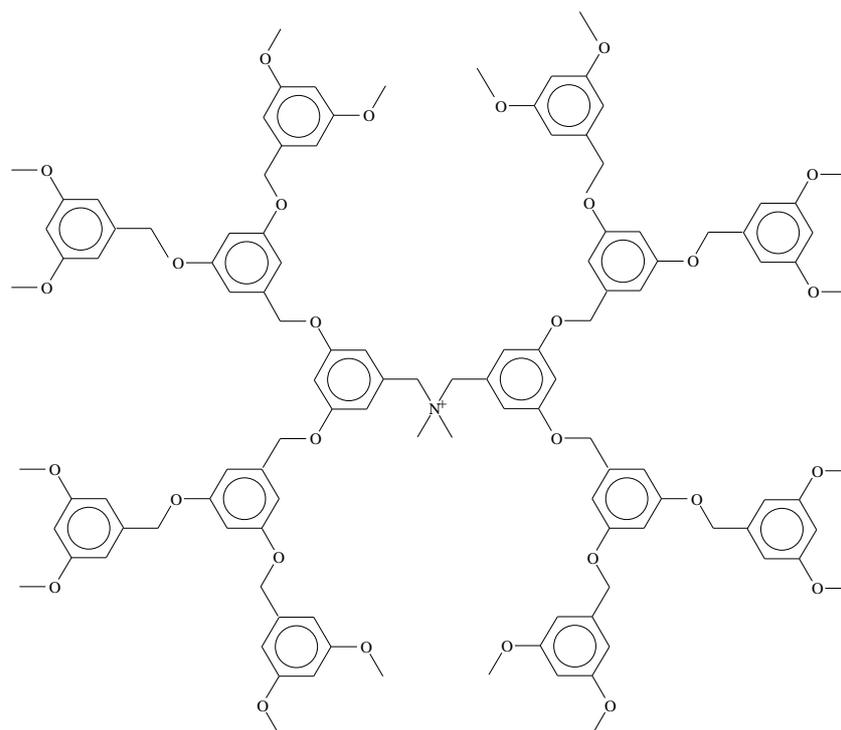
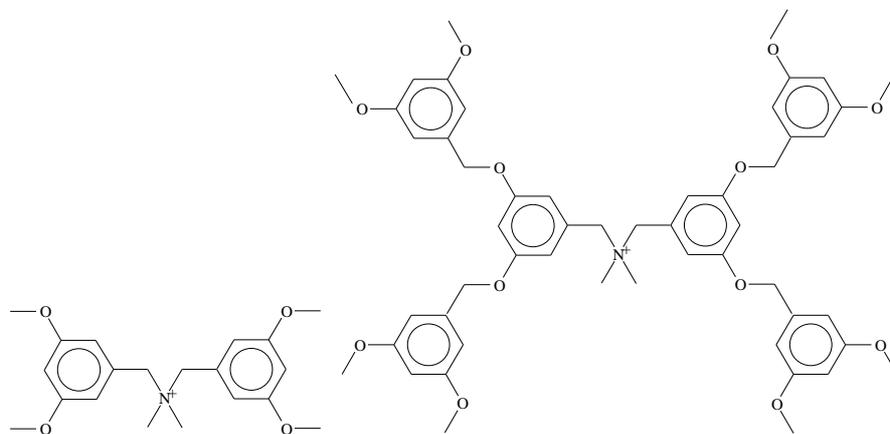
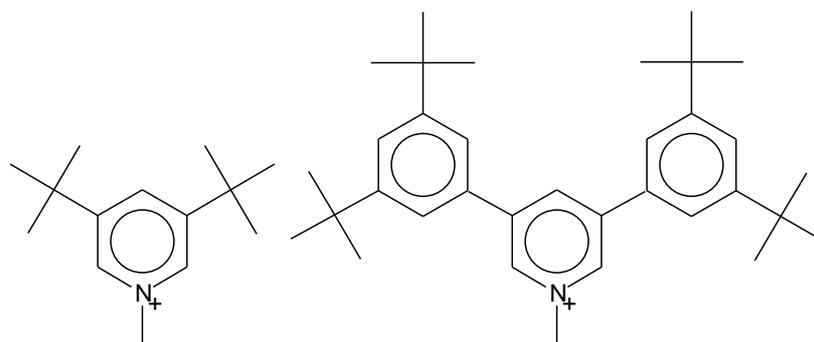
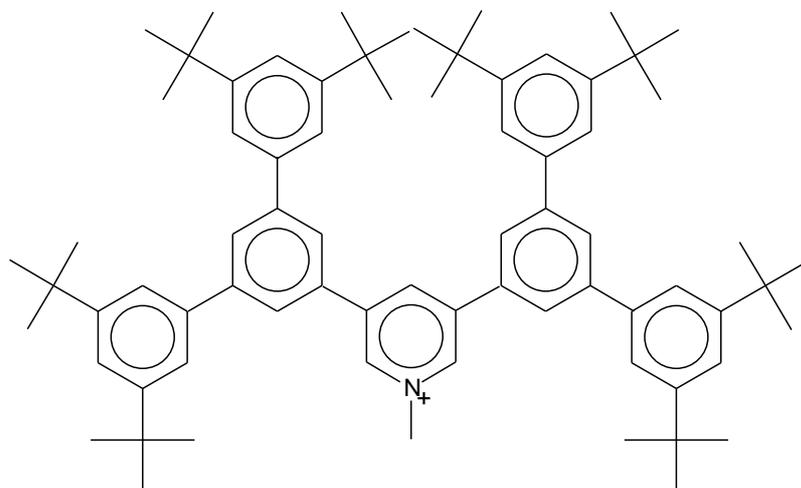


Abbildung 6.2.: Strukturformeln der Dendrimere nullter bis zweiter Generation **9a–9c** auf der Basis des *N*-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-Ions **9a**.



(a)  $C_{14}H_{24}N^+$  **9a**

(b)  $C_{33}H_{48}N^+$  **9b**



(c)  $C_{74}H_{96}N^+$  **9c**

## 6. KS-DFT-Untersuchung einiger Dendrimerkonformationen

Die Normalschwingungsanalyse der Verbindung **9b** wurde mit dem Programm AOFORCE des TURBOMOLE-Programmpakets [131–134] durchgeführt, da aus ungeklärten Gründen das GAUSSIAN03-Programm nichtlösbare technische Probleme bei der Normalschwingungsanalyse dieser Verbindung hatte. Es wurden folgende Programmeinstellungen verwendet: Gittergenauigkeit „m5“, Änderung der elektronischen Energie kleiner als  $10^{-8}$  au, ansonsten wurden Standardeinstellungen verwendet.

### 6.4.2. Technische Details der Kraftfeld-Rechnungen

Es gilt das in Abschnitt 5.3 Gesagte.

## 6.5. Molekülstrukturen

Da die Details der Dendrimeren-Gleichgewichtsstrukturen in dieser Arbeit nur von untergeordnetem Interesse sind, wird auf deren detaillierte Beschreibung verzichtet. Stattdessen werden hier nur Intervalle einzelner, für die Kraftfeldvalidierung relevante Strukturparameter diskutiert. Im Anhang A.3 sind kartesische Koordinaten, verwendete Atomtypen und RESP-Ladungen der Verbindungen **8a–9c** tabelliert.

Von den vielen denkbaren Konformationsisomeren der Dendrimere wurden aus rechen-technischen Gründen für die Dendrimere **8a–8c**  $C_{2v}$ -symmetrische Konformere und für **9a–9c**  $C_s$ -symmetrische Konformere ausgewählt. Bei den Verbindungen **8a**, **8b**, **9a** und **9b** wurden Normalschwingungsanalysen durchgeführt, in denen sich die ausgewählten Konformationen als echte Minima erwiesen und mithin Konformere darstellen (bei den Dendrimeren zweiter Ordnung wurde auf Normalschwingungsanalysen verzichtet, da hieraus keine relevanten Daten gewonnen werden könnten). Die Auswahl gerade dieser Konformere für die Bestimmung der RESP-Partialladungen ist in gewisser Weise willkürlich. Andererseits enthalten die hier untersuchten Dendrimere nur Strukturelemente, die sich durch eine gut lokalisierbare Elektronendichteverteilung auszeichnen. Mithin sind keine problematischen, weil signifikanten Veränderungen der lokalen Elektronendichteverteilung als Resultat von konformativen Änderungen zu erwarten. Dies bedeutet, daß die untersuchten Konformere genausogut zur Bestimmung von RESP-Ladungen geeignet sind wie andere Konformere auch. Desweiteren können intramolekulare Veränderungen der Elektronendichteverteilung aufgrund konformativer Veränderungen nicht durch atomzentrierte Partialladungen modelliert werden, da diese nur konformative Veränderungen des außerhalb der van-der-Waals-Fläche wirkenden molekularen elektrostatischen Potentials reproduzieren (sollen).

### 6.5.1. Dendrimere auf der Basis des Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ions

Tabelle 6.1 zeigt eine Auswahl der DFT-Gleichgewichtsstrukturparameter der Dendrimere **8a–8c**. Alle Strukturparameter liegen trotz des relativ kleinen Basissatzes in den aus experimentellen Untersuchungen bekannten Intervallen. Das B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau liefert eine befriedigende Beschreibung der Gleichgewichtsstrukturen, mithin auch der Elektronendichteverteilung.

Tabelle 6.2 zeigt DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturparameter des Dendrimers **8b**. Bis auf die  $C_{\text{alkyl}}\text{--N}$ -Abstände, die in der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur bis zu 7.5 pm

Tabelle 6.1.: Ausgewählte Strukturparameter der Dendrimere **8a–8c** auf der Basis des Bis- $\{3,5\text{-bis-}[3,5\text{-}(\text{dimethoxy})\text{benzyloxy}]\text{benzyl}\}$ -dimethylammonium-Ions auf dem B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau.

	Dendrimer		
	<b>8a</b>	<b>8b</b>	<b>8c</b>
Kernabstand / pm			
C <sub>alkyl</sub> -H	109.6 – 110.5	109.6 – 110.6	109.7 – 110.7
C <sub>alkyl</sub> -N	151.3, 156.0	151.3, 156.0	151.3, 155.9
C <sub>alkyl</sub> -O	143.9	143.3, 145.7	143.1 – 145.7
C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	141.8 – 142.4	141.6 – 142.5	141.6 – 142.5
C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub>	152.0	151.8, 151.9	151.8 – 152.5
C <sub>aryl</sub> -H	108.7, 109.2	108.7, 109.2	108.7 – 109.3
C <sub>aryl</sub> -O	136.6	136.5, 137.5	136.4 – 137.8
Winkel / °			
C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub> -N	115.9	115.9	116.1
C <sub>alkyl</sub> -N-C <sub>alkyl</sub>	106.1	106.1	106.0
C <sub>aryl</sub> -O-C <sub>alkyl</sub>	118.6	118.2 – 118.4	118.1 – 118.4
C <sub>alkyl</sub> -O-C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	178.0	177.9, 179.0	176.3 – 180.0
C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub> -O	–	87.6	99.9, 38.4, 42.9

Tabelle 6.2.: Ausgewählte DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturparameter des Dendrimers **8b**.

Kernabstand / pm	DFT	FF
	C <sub>alkyl</sub> -H	109.6 – 110.6
C <sub>alkyl</sub> -N	151.3, 156.0	149.4, 149.5
C <sub>alkyl</sub> -O	143.3, 145.7	145.0, 144.9
C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	141.6 – 142.5	138.0 – 139.4
C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub>	151.8, 151.9	149.9, 151.4
C <sub>aryl</sub> -H	108.7, 109.2	107.3 – 107.8
C <sub>aryl</sub> -O	136.5, 137.5	138.4, 138.7
Winkel / °		
C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub> -N	115.9	115.6
C <sub>alkyl</sub> -N-C <sub>alkyl</sub>	106.1	106.5
C <sub>aryl</sub> -O-C <sub>alkyl</sub>	118.2 – 118.4	123.3, 123.7
C <sub>alkyl</sub> -O-C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	177.9, 179.0	175.9, 177.5
C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub> -O	87.6	84.9

kürzer als in der DFT-Gleichgewichtsstruktur sind, weichen die Kernabstände beider Methoden durchschnittlich um 1–2 pm ab. Bei den Winkeln findet man Abweichungen von maximal 5°, bei den Torsionswinkeln von maximal 3°. Die DFT-Gleichgewichtsstruktur wird in Kraftfeldrechnungen mit dem GAFF-Kraftfeld und RESP-Ladungen gut reproduziert. Die beobachteten Differenzen der Kernabstände sind für die Nutzung der Kraftfeld-

Parameter in MD-Simulationen unbedeutend, und die Differenzen bei Winkeln und Torsionswinkeln erscheinen akzeptabel.

### 6.5.2. Dendrimere auf der Basis des N-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-Ions

Tabelle 6.3 zeigt eine Auswahl der DFT-Gleichgewichtsstrukturparameter der Dendrimere **9a–9c**. Alle Strukturparameter liegen in den aus experimentellen Untersuchungen bekannten Intervallen. Das B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau liefert auch hier eine befriedigende Beschreibung der Gleichgewichtsstrukturen, mithin auch der Elektronendichteverteilung.

Tabelle 6.3.: Ausgewählte Strukturparameter der Dendrimere **9a–9c** auf der Basis des N-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-Ions auf dem B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau. Mit einem Hochkomma (') bezeichnete Zentren befinden sich in benachbarten Ringen.

	Dendrimer		
	<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>9c</b>
Kernabstand / pm			
C <sub>alkyl</sub> –N	149.6	149.5	149.5
C <sub>aryl</sub> –N	136.3	136.3	136.5, 136.7
C <sub>alkyl</sub> –H	109.8 – 110.4	109.8 – 110.4	109.7 – 110.5
C <sub>aryl</sub> –H	108.8, 109.0	108.8, 109.2	108.7 – 109.3
C <sub>aryl</sub> –C <sub>aryl</sub>	141.2, 142.2	141.5, 142.3	141.7 – 142.5
C' <sub>aryl</sub> –C <sub>aryl</sub>	–	149.2	149.9, 150.1
C <sub>aryl</sub> –C <sub>alkyl</sub>	154.7	154.8, 154.9	155.0
C <sub>alkyl</sub> –C <sub>alkyl</sub>	155.1, 155.9	155.2, 155.8	155.2, 155.8
Winkel / °			
C <sub>aryl</sub> –N–C <sub>aryl</sub>	121.5	121.8	121.0
C <sub>alkyl</sub> –C <sub>alkyl</sub> –C <sub>alkyl</sub>	108.7, 109.8	108.2, 109.5	108.1, 109.3
C' <sub>alkyl</sub> –C' <sub>alkyl</sub> –C <sub>aryl</sub> –C <sub>aryl</sub>	–	36.9, 37.6	39.0, 39.6, 89.2, 90.8

Im ersten Anlauf einer Kraftfeld-Strukturoptimierung des Dendrimers **9b** ergab sich eine mangelhaft beschriebene Gleichgewichtsstruktur mit einem pyramidalisierten Pyridin-Stickstoff und einem zu kleinen C'<sub>alkyl</sub>–C'<sub>alkyl</sub>–C<sub>aryl</sub>–C<sub>aryl</sub>-Torsionswinkel. Daraufhin wurden die Kraftfeldparameter des betreffenden Stickstoff-Atomtyps modifiziert, wodurch sich die Pyramidalisierung aufheben ließ. Tabelle 6.4 zeigt die DFT-Gleichgewichtsstruktur und die unter Verwendung der verbesserten Parameter erhaltene Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur. Bei den Kernabständen differieren beide Methoden durchschnittlich um 1–2 pm, wobei jedoch die C'<sub>aryl</sub>–C<sub>aryl</sub>-Abstände in der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur 7 pm kürzer sind als in der DFT-Gleichgewichtsstruktur. Desweiteren ist der C<sub>alkyl</sub>–N-Abstand in der Kraftfeld-Struktur 4 pm kürzer als in der DFT-Struktur. Die durchschnittliche Winkelabweichung zwischen beiden Methoden beträgt 4°. Neben diesen für MD-Simulationen noch akzeptablen Beschreibungsmängeln besteht eine wesentliche Diskrepanz jedoch für den C'<sub>alkyl</sub>–C'<sub>alkyl</sub>–C<sub>aryl</sub>–C<sub>aryl</sub>-Torsionswinkel, der zwischen beiden Methoden um rund 20° abweicht. Es

Tabelle 6.4.: Ausgewählte DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturparameter des Dendrimers **9b**. Mit einem Hochkomma (') versehene Zentren befinden sich in benachbarten Ringen.

	DFT	FF
Kernabstand / pm		
C <sub>alkyl</sub> -N	149.5	145.5
C <sub>aryl</sub> -N	136.3	138.6
C <sub>alkyl</sub> -H	109.8 – 110.4	108.7 – 109.1
C <sub>aryl</sub> -H	108.8, 109.2	107.3 – 108.1
C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	141.5, 142.3	140.0, 140.5
C' <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	149.2	142.2
C <sub>aryl</sub> -C <sub>alkyl</sub>	154.8, 154.9	154.9
C <sub>alkyl</sub> -C <sub>alkyl</sub>	155.2, 155.8	152.4 – 154.9
Winkel / °		
C <sub>aryl</sub> -N-C <sub>aryl</sub>	121.8	120.8
C <sub>alkyl</sub> -C <sub>alkyl</sub> -C <sub>alkyl</sub>	108.2, 109.5	104.0, 105.5
C' <sub>alkyl</sub> -C' <sub>alkyl</sub> -C <sub>aryl</sub> -C <sub>aryl</sub>	36.9, 37.6	16.1, 16.7

wurde nicht der Versuch unternommen, diesen Torsionswinkel der Kraftfeld-Gleichgewichtsstruktur durch Parametermodifikation besser mit dem Wert der DFT-Gleichgewichtsstruktur in Übereinstimmung zu bringen, da für die MD-Simulationen die Potentialhöhe und nicht der Phasen-Offset bestimmend ist, solange letzterer nicht gänzlich unrealistisch ist. Dies rührt daher, daß der Phasen-Offset den Gleichgewichtstorsionswinkel des jeweiligen Diederwinkels bestimmt, in einer MD-Simulation aber die Potentialhöhe der Torsion für die intramolekulare Beweglichkeit entscheidend ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Dendrimere **8a–8c** durch das GAFF-Kraftfeld unter Verwendung von RESP-Ladungen gut beschrieben werden, während die Dendrimere **9a–9c** deutlichere Abweichungen von den DFT-Gleichgewichtsstrukturen aufweisen. Trotzdem sind in der Parametrisierung der MD-Simulationen diese Fehlerquellen höchstwahrscheinlich irrelevant, da es in dieser Arbeit auf die relative energetische Lage von Phasenraumpunkten (Potentialbarrieren und relative Lage lokaler Minima) ankommt und die absolute Lage lokaler Minima im Phasenraum unwichtig ist.

## 6.6. Schwingungsanalysen

Für die Qualität eines Kraftfelds in MD-Simulationen ist die korrekte Reproduktion von Schwingungsspektren wichtiger als von Gleichgewichtsstrukturen, denn ein falsches Schwingungsspektrum führt zu einer falschen Energieverteilung im Simulationssystem und damit zu einer falschen Populierung des Phasenraums. Hieraus folgt dann eine Unbrauchbarkeit aller aus den Trajektorien ermittelten Größen wie Zustands- und Korrelationsfunktionen. Wie im Falle der Polyoxowolframate wurden deshalb harmonische Normalschwingungsanalysen je eines Dendrimers erster Generation beider Typen berechnet. Der Einfachheit halber wird auf eine Diskussion der Zusammensetzung dieser Normalschwingungen verzichtet und stattdessen werden Strichspektren aus DFT- und Kraftfeld-Normalschwingungsana-

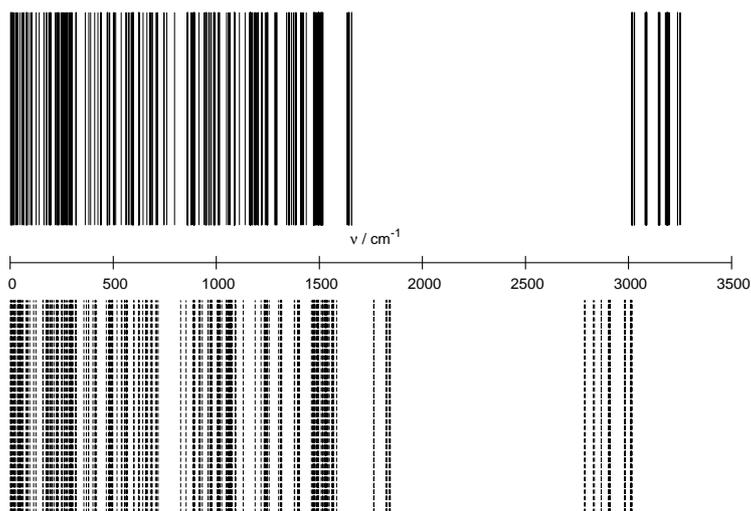
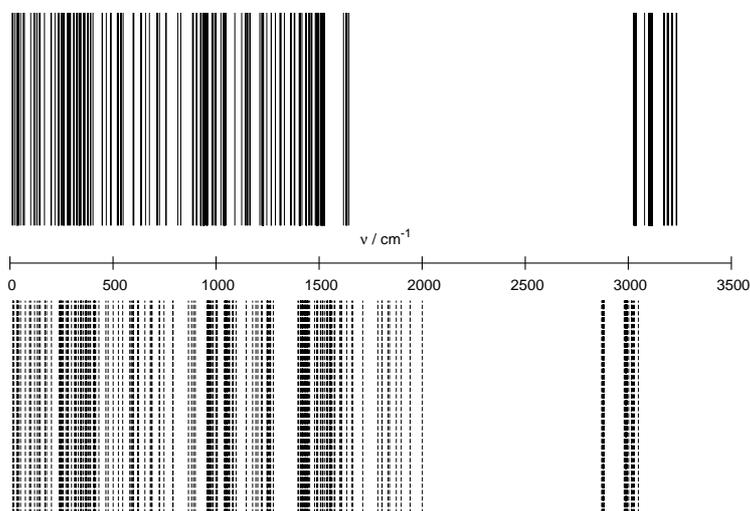
lysen verglichen. Es wird also nur festgestellt, ob die Schwingungsspektren eine ähnliche Frequenzverteilung aufweisen, und nicht, ob gewisse Schwingungen schlechter beschrieben werden als andere, da dies für die intramolekulare Energieverteilung von untergeordnetem Interesse ist. Es sei denn, es würde festgestellt, daß es in einem gewissen Frequenzbereich signifikante Abweichungen zwischen beiden Methoden gibt. Dies würde auf eine schlechte Qualität gewisser Kraftfeldparameter bezüglich der Beschreibung der Krümmung des entsprechenden Potentials hindeuten. Abbildung 6.3 zeigt die erhaltenen Strichspektren.

Interessanterweise ähneln sich die DFT-Linienspektren beider Substanzen, d.h. trotz unterschiedlicher intramolekularer Beweglichkeit haben beide Verbindungen ähnliche Normalschwingungsfrequenzen, die bei **8b** von  $2\text{ cm}^{-1}$  bis  $3250\text{ cm}^{-1}$  und bei **9b** von  $11\text{ cm}^{-1}$  bis  $3235\text{ cm}^{-1}$  reichen. Zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  gibt es in den DFT-Spektren keine Normalschwingungen. Die Übereinstimmung zwischen den harmonischen Kraftfeld- und DFT-Schwingungsspektren kann im Frequenzbereich von  $0\text{ cm}^{-1}$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  als sehr gut bezeichnet werden. Bei den darüber liegenden Schwingungsfrequenzen hingegen finden sich signifikante Abweichungen: Für beide Dendrimere zeigen sich mit dem Kraftfeld im Bereich von  $1700\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  Normalschwingungen, die in den DFT-Schwingungsspektren nicht auftauchen. Bei beiden Substanzen handelt es sich hierbei um Kombinationen von  $\text{H-C}_{\text{aryl}}-\text{C}_{\text{aryl}}$ -Biegeschwingungen und  $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{C}_{\text{aryl}}$ -Valenzschwingungen. Desweiteren sind die höchsten Schwingungsfrequenzen in beiden Verbindungen im Vergleich zu den DFT-Schwingungsspektren zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben, d.h. diese Schwingungen sind zu weich: Das Kraftfeld-Schwingungsspektrum von **8b** reicht (nur) bis zu  $3015\text{ cm}^{-1}$  und das von **9b** (nur) bis zu  $3048\text{ cm}^{-1}$ . Für die MD-Simulationen bedeutet dies, daß die Normalschwingungen mit den höchsten Schwingungsfrequenzen stärker populiert werden, als dies eigentlich der Fall sein sollte, zumindest im Vergleich zu den DFT-Normalschwingungsfrequenzen.

Zusammenfassend kann man demnach von einer zufriedenstellenden Übereinstimmung zwischen den Normalschwingungsfrequenzen beider Methoden sprechen, da die in den MD-Simulationen wichtigeren, weil stärker populierten niederfrequenten Normalschwingungen sehr gut wiedergegeben werden. Zusammen mit der Qualität der Gleichgewichtsstrukturen ergibt sich somit eine recht realistische Beschreibung beider Dendrimere durch das GAFF-Kraftfeld unter Verwendung von RESP-Ladungen.

In den sich stark ähnelnden harmonischen Schwingungsspektren der beiden in dieser Arbeit untersuchten Dendrimerotypen kommt die sehr unterschiedliche intramolekulare Beweglichkeit nicht zum Ausdruck. Da dieser Unterschied aber wichtig für das strukturelle Verhalten der Dendrizyme in Lösung ist, sollen die Unterschiede beider Dendrimerotypen hier noch einmal betont werden. Schon die Anzahl der Freiheitsgrade eines Dendrimers  $n$ -ter Generation ist bei den Dendrimeren **8a–8c** wesentlich größer als bei den Dendrimeren **9a–9c**. Wichtiger ist jedoch, daß bei gleicher Dendrimergeneration die relative Beweglichkeit der Phenylringe in den Dendrimeren **8b** und **8c** durch die Oxymethylenbrücken neben Rotationen auch Torsionen der Phenylringe ermöglicht, die in den Dendrimeren **9b** und **9c** nahezu unmöglich ist, da hier die Phenylringe direkt aneinander bzw. an den Pyridinring gebunden sind. Dadurch können die Phenylringe nur relativ zueinander rotieren. In den MD-Simulationen ist deshalb zu erwarten, daß sich bei den *N*-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-Dendrimeren das gesamte Dendrimer relativ steif verhält und sich als ganzes relativ zum Dodecawolframat bewegt und sich nur die *tert*-Butylgruppen frei bewegen können. Bei den Bis(3,5-dimethoxybenzyl)dimethylammonium-Dendrimeren hingegen

Abbildung 6.3.: (a) Harmonische Normalschwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von **8b** aus DFT- (oben) und Kraftfeld-Normalschwingungsanalyse (unten). (b) Harmonische Normalschwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von **9b** aus DFT- (oben) und Kraftfeld-Normalschwingungsanalyse (unten).

(a) **8b**(b) **9b**

## 6. KS-DFT-Untersuchung einiger Dendrimerkonformationen

können sich die einzelnen Segmente frei zueinander bewegen, diese Dendrimere werden also einen größeren Raumbereich während einer MD-Simulation beanspruchen als die Pyridinium-Derivate. Auch sollten sich in den Dendrizen mit **8b** und **8c** mehr Kavitäten als in denjenigen mit **9b** und **9c** zeigen.

# 7. Molekulardynamische Untersuchung des Amber-Chloroform-Kraftfelds

## 7.1. Einführung

Die Substratgrößen- und -chemoselektivität von Dendrzymen läßt sich nur in Lösung beobachten, denn diese Eigenschaften resultieren aus der konformativen Beweglichkeit der Dendrzymdendrimeren, welche nur in Lösung ungehindert ist (im Festkörper werden von den Dendrimermolekülen nur lokale Umgebungen der jeweiligen Konformationsraum-Minima populiert).

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Konformationsraumes der Dendrzymdendrimeren und die Suche nach molekularen Deskriptoren der Substratdurchlässigkeit von Dendrzymen in Lösung. Diesbezügliche experimentelle Untersuchungen [22] wurden in 1,2-Dichlorethan als einem typischen polaren, aprotischen Lösemittel durchgeführt. Da für diese Substanz aber kein geeignetes AMBER-Kraftfeld zur Verfügung steht, wurde stattdessen Chloroform verwendet, für das ein optimiertes AMBER-Kraftfeld vorhanden ist.

Konformationsuntersuchungen können sowohl mit Monte-Carlo-Simulationen (MC-Simulationen) als auch mit Molekulardynamik-Simulationen (MD-Simulationen) durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden MD-Simulationen verwendet. Damit MD-Simulationen von Lösungen realistische Ergebnisse liefern können, müssen folgende Eigenschaften reproduziert werden können:

- die intra- und intermolekulare Struktur des Solvens,
- die intra- und intermolekulare Struktur des gelösten Stoffes,
- die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Solvens,
- die Diffusion des gelösten Stoffs im Solvens und
- die Selbstdiffusion des Solvens.

Mit diesen Charakteristika sind statische und dynamische Eigenschaften einer Lösung festgelegt.

Zum Test, ob das AMBER-Chloroform-Kraftfeld zu einer realistischen Beschreibung einer reinen Chloroformphase führt, wurden MD-Simulationen von reinem Chloroform bei 293.15 K und 1.0 bar ausgeführt. Aus der erhaltenen Trajektorie wurden die radialen Paarverteilungsfunktionen  $g_{C-Cl}(r)$ ,  $g_{C-H}(r)$ ,  $g_{H-Cl}(r)$ ,  $g_{H-H}(r)$ ,  $g_{C-C}(r)$ ,  $g_{Cl-Cl}(r)$  und der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  bestimmt und mit experimentellen [135–137] und theoretischen [138–140] Befunden (aus anderen MC- und MD-Simulationen) verglichen.

## 7.2. Technische Details der MD-Simulationen

Alle verwendeten Kraftfeldparameter für Chloroform sind Teil des AMBER-Programmpakets und sind im Anhang A.4 aufgeführt.

In der MD-Simulation wurde eine kubische Box mit einer Kantenlänge von 5.7361 nm genutzt, in der sich 1375 Chloroform-Moleküle befanden. Die Dichte wurde für einen Druck von 1.0 bar und eine Temperatur von 293.15 K equilibriert, wobei für den Thermostaten eine Kopplungs-Zeitkonstante von 3.0 ps und für den Barostaten eine Druckrelaxations-Zeitkonstante von 3.0 ps verwendet wurde. In dieser 100 ps dauernden Dichte- und Temperatur-Equilibrierungsphase wurde eine Schrittlänge von 2 fs und eine isotrope Kompressibilität von  $10.00 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$  verwendet (die isotherme Kompressibilitätskonstante für Chloroform beträgt  $10.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$  bei 293.15 K, und  $9.74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$  bei 298.15 K [141]). Für die Particle-Mesh-Ewald-Summation wurde eine quartische Spline-Interpolation mit 60 Gitterpunkten in jeder Dimension für das Ladungsgitter und ein Cut-Off-Radius von 1.9 nm verwendet. Nur C-H-Bindungen wurden in der Simulation mit Hilfe des Shake-Algorithmus fixiert, alle anderen Freiheitsgrade eines Chloroform-Moleküls waren aktiv. Nach dieser Equilibrierungsphase wurde eine 200-ps-Trajektorie im mikrokanonischen Ensemble (bei ansonsten identischen Simulationsparametern) bei einer Phasenraum-Abtastrate von 20 fs akkumuliert.

## 7.3. Resultate und Diskussion

### 7.3.1. Dichte

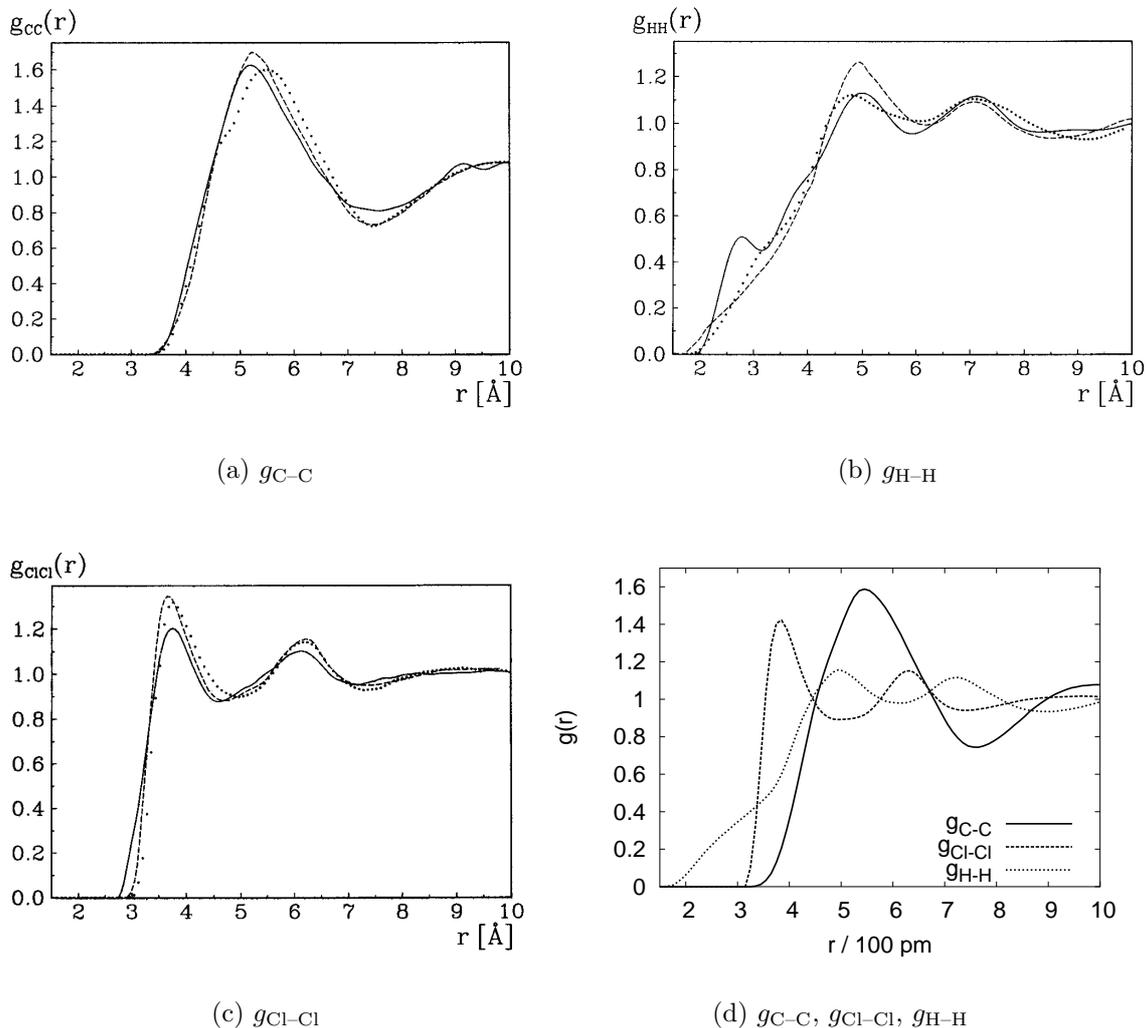
Die Dichte des equilibrierten Systems bei 293.15 K und 1.0 bar ist  $1.46 \text{ kg m}^{-3}$ , der experimentelle Wert liegt bei  $1.47940 \text{ kg m}^{-3}$  [141]. Obwohl simulierte und gemessene Dichten relativ nahe beieinanderliegen, muß doch zugegeben werden, daß die Dichteabweichung in einer hochgenauen Flüssigkeitssimulation nicht akzeptabel wäre. Für diese Arbeit jedoch sind die simulierten Dichten relativ unwichtig (egal ob reine Chloroformphase oder chloroformische Dendrizymlösung):

- Flüssigkeitsdichten in MC- und MD-Simulationen hängen sehr stark von den verwendeten van-der-Waals-Parametern (im AMBER-Kraftfeld von den Lennard-Jones-Parametern) ab. Im Fall chloroformischer Dendrizymlösungen sind damit die Lennard-Jones-Parameter von Wolfram die größten Unsicherheitsfaktoren, da keine experimentellen Werte vorliegen, an welche man diese Parameter anpassen könnte. Deshalb ist es relativ unwichtig, ob die reine Chloroformphase eine mit dem Experiment übereinstimmende Dichte hat oder nicht.
- In einer MD-Simulation hängt die Gleichgewichtsdichte vom verwendeten Zeitschritt ab, da das mittlere van-der-Waals-Volumen eines einzelnen Moleküls von den mittleren Bindungslängen abhängt und diese wiederum vom verwendeten Zeitschritt.
- Das Hauptaugenmerk bei der Simulation der Dendrizymlösungen liegt in dieser Arbeit auf Paarverteilungsfunktionen und Diffusionskoeffizienten, aber nicht auf den Dichten der Lösungen.

### 7.3.2. Radiale Paarverteilungsfunktionen

Ein Vergleich berechneter radialer Paarverteilungsfunktionen dieser Arbeit mit denen dreier anderer Simulationen [138–140] (zwei MC-Simulationen und eine MD-Simulation) zeigt hervorragende Übereinstimmung, siehe Abbildungen 7.1 und 7.2.

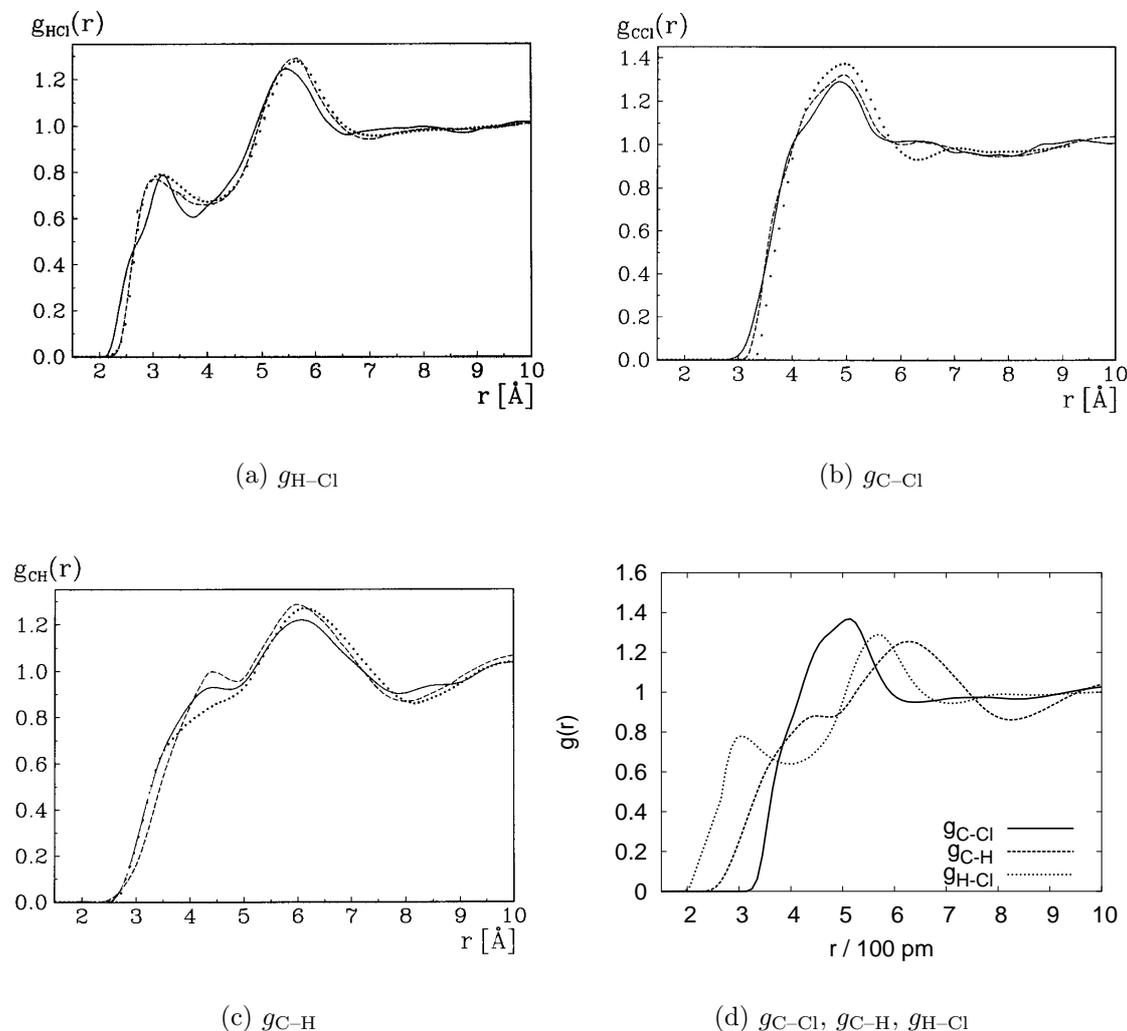
Abbildung 7.1.: (a)–(c) Homonukleare radiale Paarverteilungsfunktionen (aus [140]) von Chloroform nach Böhm *et al.* [138] (punktierte Linie), Dietz *et al.* [139] (gestrichelte Linie) und Bertagnoli *et al.* [140] (durchgezogene Linie). (d) Homonukleare radiale Paarverteilungsfunktionen von Chloroform aus MD-Simulationen mit dem AMBER-Kraftfeld bei 293.15 K und 1.0 bar.



Aus den radialen Paarverteilungsfunktionen kann geschlossen werden, dass im zeitlichen Mittel die Chloroform-Flüssigkeitsstruktur durch das AMBER-Kraftfeld richtig beschrieben wird, d.h. Nah- und Fernordnung der Moleküle sind realistisch.

## 7. Molekulardynamische Untersuchung des Amber-Chloroform-Kraftfelds

Abbildung 7.2.: (a)–(c) Heteronukleare radiale Paarverteilungsfunktionen (aus [140]) von Chloroform nach Böhm *et al.* [138] (punktierte Linie), Dietz *et al.* [139] (gestrichelte Linie) und Bertagnolli *et al.* [140] (durchgezogene Linie). (d) Heteronukleare radiale Paarverteilungsfunktionen von Chloroform aus MD-Simulationen mit dem AMBER-Kraftfeld bei 293.15 K und 1.0 bar.

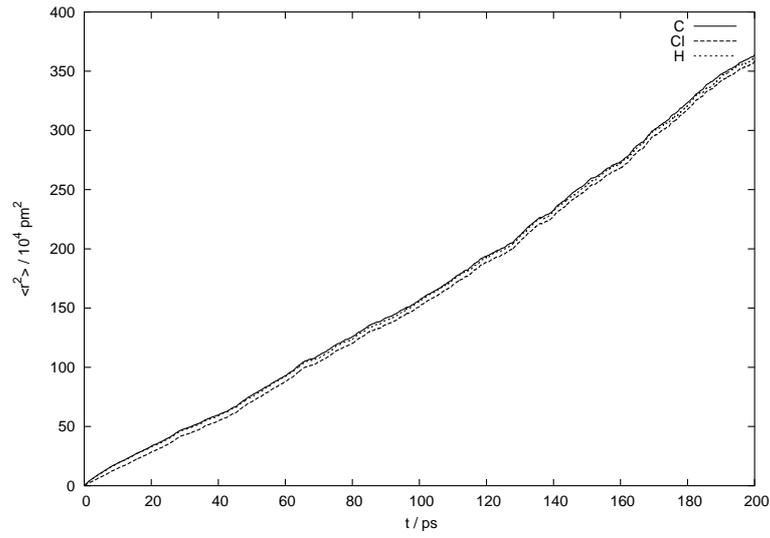


### 7.3.3. Selbstdiffusionskoeffizient

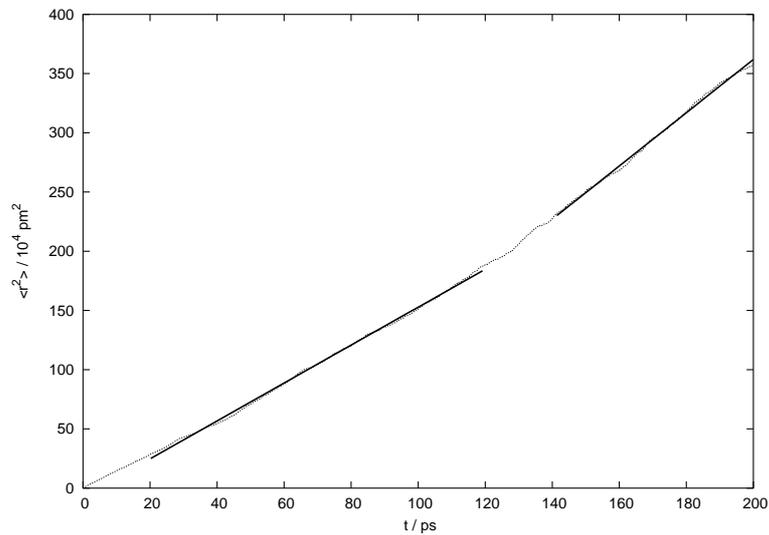
In Abbildung 7.3 ist das mittlere Verschiebungsquadrat von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor aus der Chloroformsimulation gegen die Zeit aufgetragen. Obwohl die Linien nicht identisch sind, haben alle dieselbe Steigung. Multipliziert man die Steigung dieser Linien mit  $10/6$  erhält man den Selbstdiffusionskoeffizienten in Einheiten von  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (der Faktor 10 ist nötig für die Einheitenumrechnung, der Faktor  $1/6$  resultiert aus der *dreidimensionalen* Einstein-Smoluchowski-Gleichung (3.50)).

Eine nähere Untersuchung dieser Kurven ergibt, daß sie in drei Teilstücke zerlegt werden können: Das erste Teilstück der Kurven reicht von 0 ps bis ungefähr 20 ps und ist keine Gerade, d. h. hier gilt die Einstein-Smoluchowski-Gleichung noch nicht. Dies rührt

Abbildung 7.3.: (a) Auftragung des mittleren Verschiebungsquadrats von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor gegen die Zeit aus einer MD-Simulation von Chloroform mit dem AMBER-Kraftfeld bei 293.15 K und 1.0 bar. (b) Auftragung des mittleren Verschiebungsquadrats von Kohlenstoff gegen die Zeit und Geraden einer linearen Regression von Entfernung und Zeit für die Zeitintervalle von 20–120 ps und 140–200 ps.



(a)



(b)

daher, daß dieses Zeitintervall für die Mehrheit der Chloroform-Moleküle zu kurz ist, um die mittlere freie Weglänge zurücklegen zu können. Damit ist die statistische Grundlage der Einstein–Smoluchowski-Gleichung nicht erfüllt. Das zweite Teilstück der Kurven reicht von ungefähr 20 ps bis 120 ps. In diesem Teilstück ist die Einstein–Smoluchowski-Gleichung erfüllt und die Simulationsparameter, vor allem der Cut-off Radius, erlauben eine realistische Beschreibung der Diffusion der Chloroform-Moleküle. Im dritten Teilstück, ungefähr von 140 ps bis 200 ps, in welchem die Einstein–Smoluchowski-Gleichung natürlich immer noch gültig sein sollte, hat das mittlere Verschiebungsquadrat der Chloroform-Moleküle einen Wert, der größer als der Cut-off-Radius ist. Aus diesem Grund sind die Chloroform-Moleküle im Zeitmittel aus ihrem Cut-off-Radius diffundiert. Damit ist das zeitlich gemittelte, effektive Potential in diesem Zeitraum ein anderes als im zweiten Teilstück und führt somit zu einem anderen Selbstdiffusionskoeffizienten. Daß in diesem Zeitraum die Chloroformmoleküle schneller als im vorherigen Zeitraum sind, ist hierfür ein weiterer Beweis.

Tabelle 7.1.: Berechnete Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  von Chloroform bei SATP und korrespondierende Regressionskoeffizienten  $r$  für die im Text beschriebenen drei Zeitintervalle.

Zeitintervall / ps	20–120	140–200	20–200
$D / 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$2.7 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$
$r$	0.99934	0.99892	0.99660

Eine lineare Regression zwischen der Zeit und dem mittleren Verschiebungsquadrat des Chloroform-Kohlenstoffs und des Chloroform-Wasserstoffs führt zu den in Tabelle 7.1 angegebenen Selbstdiffusionskoeffizienten bei SAPT (beide Regressionsgeraden sind mit dem zugrunde liegenden Verschiebungsquadrat in Abbildung 7.3 aufgetragen). Der Fehler im Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus der Abweichung des Kohlenstoff- vom Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten.

Der berechnete Selbstdiffusionskoeffizient im Zeitintervall von 20 ps bis 120 ps, in dem eine realistische Beschreibung der Selbstdiffusion zu erwarten ist, stimmt gut mit den experimentellen Werten für dieselbe Temperatur und denselben Druck überein. Diese liegen zwischen  $2\text{--}3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , abhängig von den Meßmethoden [135–137].

## 7.4. Zusammenfassung

Obwohl die Dichte von Chloroform bei SAPT nicht sehr gut durch MD-Simulationen mit dem AMBER-Kraftfeld reproduziert wird, werden die statischen Flüssigkeitseigenschaften (wie durch die radialen Paarverteilungsfunktionen gezeigt) und die dynamischen Flüssigkeitseigenschaften (wie durch den Selbstdiffusionskoeffizienten gezeigt) gut beschrieben. Dies ist wichtig, weil die realistische Beschreibung der Dendrizym-lösungen mit einer realistischen Beschreibung des Solvens beginnt.

# 8. MD-Simulationen von Dendrizen in Chloroform-Lösung

## 8.1. Einführung

### 8.1.1. Dendritischer Rezeptor

Ein Amphiphil ist eine Substanz, deren Moleküle sowohl hydrophobe (lipophile) als auch hydrophile (lipophobe) Regionen besitzen. Aufgrund unterschiedlicher Polarisierung, Polarisierbarkeit und Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen dieser Regionen, aggregieren Amphiphile in Lösung zu Mizellen oder anderen organisierten Superstrukturen [142, 143].

Die Funktionalisierung lipophiler Dendronen mit hydrophilen Ketten oder Endgruppen führt zu amphiphilen Dendrimeren, die man als unimolekulare Mizellen betrachten kann. Solche Dendrimere können in ihren lipophilen Kavitäten in einem lipophoben Lösemittel lipophile Gäste reversibel adsorbieren. Amphiphile Dendrimere können deshalb zum Phasentransfer genutzt werden. Ein sich solcherart verhaltendes Dendrimer wird dendritischer Rezeptor genannt, in Analogie zum Rezeptormodell von Proteinen oder Neuronen.

### 8.1.2. Tensidgekapselte Polyoxometallate

Während in heteropolyoxometallat-katalysierten Redoxreaktionen eine Regioselektivität der Reaktion durch die Art des Heteropolyoxometallats erzielbar ist (siehe Tabelle 1, S. 18), wird für ein bestimmtes Heteropolyoxometallat jeweils nur eine geringe Substratselektivität festgestellt. Diese kann durch eine Modifikation der Polyoxometallat-Oberfläche erreicht werden. Jedoch ist eine chemische Oberflächenveränderung durch Substitution oder Derivatisierung koordinativ labil gebundener Liganden aufgrund der chemischen Inertheit der Metall-Sauerstoff-Bindung der Polyoxowolframate bzw. der Entstehung von komplexen Produktgemischen, langen Reaktionszeiten und geringen Ausbeuten im Falle der kinetisch instabileren Polyoxomolybdate unpraktikabel [7]. Stattdessen kann die Polyoxometallat-Oberfläche durch Einkapselung in neutrale oder kationische organische Verbindungen, z.B. Amphiphilen oder Tensiden, derivatisiert werden. Bei Verwendung von Tensiden bilden sich hierdurch in spontanen chemischen Reaktionen sogenannte „surfactant encapsulated clusters“ (SECs) [144, 145], in denen hydrophile Tensidbereiche zur Polyoxometallat-Oberfläche weisen, während hydrophobe Bereiche nach außen zeigen. Diese SECs sind gegenüber pH- und/oder redoxabhängigen Gerüstfragmentierungen signifikant unempfindlicher und im Gegensatz zu den freien Polyoxometallat-Ionen auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. Desweiteren weisen SECs eine eindeutige stöchiometrische Zusammensetzung bei wohldefinierten physikalischen Eigenschaften auf.

### 8.1.3. Dendrizyme

Verwendet man amphiphile Dendrimere als Tenside in SECs, so können Dendrizyme entstehen. Dendrizyme sind Substanzen, in denen die katalytische Aktivität von Heteropolyoxometallaten in Redoxreaktionen mit dem substratspezifischen Adsorptionsverhalten von amphiphilen Dendrimeren kombiniert wird, um die katalytischen Eigenschaften von Enzymen nachzuahmen.

Ein derartiges Dendrizym ist ein Kontakt-Ionenkomplex mit folgendem Aufbau: Ein zentrales Polyoxometallat-Ion ist durch die entsprechende Anzahl von kationischen amphiphilen Dendrimeren komplexiert, wobei das System nach außen hin elektrisch neutral wird, sofern um das Polyoxometallat herum ausreichend Raum vorhanden ist. Das zentrale Polyoxometallat-Ion des Dendrizyms wird im folgenden als Dendrizymkern und die Dendrimere als Dendrizymschale bezeichnet. Die relative Orientierung von hydrophoben und hydrophilen Dendrimerbereichen bezüglich der Polyoxometallat-Oberfläche ist von der Dielektrizitätszahl der Umgebung abhängig:

- Im Vakuum oder in apolaren Fluiden werden sich aufgrund attraktiver elektrostatischer Wechselwirkungen positiv polarisierte, hydrophile Dendrimerregionen dem Polyoxometallat soweit wie möglich nähern. Die attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen lipophilen Dendrimerregionen untereinander und mit der apolaren Umgebung werden eine zusätzliche thermodynamische Stabilisierung bewirken.
- In einem polaren Fluid hingegen ist auch die umgekehrte relative Orientierung von Polyoxometallat und Dendrimer denkbar, da elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen hydrophilen Dendrimerbereichen und dem Lösemittel thermodynamisch günstiger sein können als die Wechselwirkung mit dem Polyoxometallat. Gleichzeitig können sich Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den negativ polarisierten Polyoxometallat-Sauerstoffen und positiv polarisierten Dendrimerwasserstoffen ausbilden, die eine zusätzliche thermodynamische Stabilisierung bewirken.
- Besitzt das Dendrimergerüst genügend Flexibilität und ist um das Polyoxometallat-Ion genügend Raum, kann sich eine Mischung beider Grenzfälle der relativen Orientierung als energetisches Optimum erweisen.

In einem Fluid werden sich die Dendrizymschalensegmente frei bewegen können, wenn sie dazu genügend freien Raum zur Verfügung haben, d.h. die Dendrimergeneration und die Belegung des Polyoxometallats nicht zu hoch sind. Aufgrund dieser intramolekularen Beweglichkeit ergeben sich Möglichkeiten für Substratmoleküle bis an den Dendrimerkern zu gelangen, also reversibel von der Dendrimerenschale adsorbiert zu werden, in Analogie zur reversiblen Adsorption eines Substrats in der Bindungstasche eines Enzyms. Dieser Vorgang läßt sich kinetisch und thermodynamisch kontrollieren. Eine kinetische Kontrolle ergibt sich durch eine unterschiedliche Substratpermeabilität der Dendrimerenschale mittels eines Größenausschlußeffekts. Dieser ist durch Dendrimergeneration und Flexibilität der Dendronen oder Dendronenseitengruppen einstellbar, wobei allerdings keine einfachen Zusammenhänge zwischen Permeabilität, Dendrimergeneration und Flexibilität zu erwarten sind. Thermodynamisch läßt sich das Adsorptionsverhalten durch die chemische Natur der Dendronen beeinflussen. Je höher die chemische Affinität der Dendronen zu den Substratmolekülen

ist, desto größer wird die Adsorptionswahrscheinlichkeit. Experimentell konnte gezeigt werden, daß durch geeignete Dendrimere tatsächlich eine Substratspezifität erreicht werden kann [7]. Dendrizyme können sich also wie katalytisch wirksame, dendritische Rezeptoren verhalten.

## 8.2. Untersuchungsziel und -methodik

Volkmer *et al.* [7] konnten in Experimenten zur katalytischen Aktivität und Substratselektivität der Dendrizyme  $(\mathbf{8a})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$ ,  $(\mathbf{8b})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  und  $(\mathbf{8c})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  (das Polyoxometallat ist ein Derivat des Wells–Dawson-Ions) zeigen, daß in der als Testreaktion verwendeten Epoxidierung eines Alkengemischs aus R-(+)-Limonen und Cyclookten das Dendrizym  $(\mathbf{8b})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  hauptsächlich die Epoxidierung des Cyclooktens (in einem Verhältnis von 5.5:1) katalysiert. Mit dem Dendrizym  $(\mathbf{8a})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  wurde eine zum freien Heteropolyoxowolframat vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit und ein 1:1.3-Gemisch der Limonen- und Cyclooktenepoxide gefunden. Bei Verwendung des Dendrizyms  $(\mathbf{8c})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  wird hingegen keine Umsetzung mehr beobachtet. Diese Untersuchung demonstriert erfolgreich (i) das Dendrizymkonzept und (ii) die Möglichkeit durch Modifikation der Dendrizymschale eine Substratselektivität des Dendrizymkerns zu erreichen, ohne dessen Regioselektivität zu beeinflussen.

In MD-Simulationen des zu  $[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$  isomorphen und isostrukturellen Dendrizymmodellsystems  $(\mathbf{8b})_{12}[(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  im Vakuum kommen Volkmer *et al.* [22] durch SAS-Berechnung (*engl.*: SAS = „surface accessible surface“) zum Schluß, daß sich in der Dendrizymschale Spalten und Hohlräume finden lassen. Deren Existenz und Größenverteilung seien eine mögliche Erklärung der beobachteten Substratselektivität, da durch Größenausschluß die voluminöseren Limonenmoleküle signifikant seltener an das katalytisch aktive Heteropolyoxowolframat diffundieren können.

Zur weiteren Untersuchung der Substratdurchlässigkeit der Dendrizymschale wurden in dieser Arbeit MD-Simulationen von Dendrizymmodellssystemen durchgeführt. Aus folgenden Gründen wurde jedoch nicht das von Volkmer *et al.* verwendete Dendrizymmodellssystem weiter untersucht:

- Die in [22] verwendete Parametrisierung (Partialladungen, Kraftkonstanten, Lennard-Jones-Parameter) ist vorläufig, d.h. die für das Polyoxowolframat verwendeten Kraftkonstanten waren nicht von ausreichender Qualität, so daß das Heteropolyoxometallat in seiner Struktur eingefroren werden mußte. Die Lennard-Jones-Parameter wurden aus Daten von Ionen der entsprechenden Elementen gewonnen. Als Partialladungen wurden Mulliken-Ladungen der Elektronendichteverteilung der auf dem BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur verwendet. Diese Parametrisierung reicht für eine gute Beschreibung in einer MD-Simulation jedoch nicht aus.
- Eine Verbesserung dieser Parameter hätte die Erarbeitung von Lennard-Jones-Parametern für Antimon und Zink, desweiteren eine Vielzahl von neuen Kraftkonstanten und Torsionspotentialen bedeutet, für die wiederum eine sehr zeitaufwendige Strukturoptimierung und Normalschwingungsanalyse mit einem besseren Basissatz notwendig gewesen wäre.

## 8. MD-Simulationen von Dendrizen in Chloroform-Lösung

- Das in [22] beobachtete Problem der starken Abweichung der Zink–Wasser-Sauerstoff-Bindungslängen ist Symptom einer inhärent falschen Beschreibung von dispersiven Wechselwirkungen durch die derzeit verwendeten approximativen Dichtefunktionale. Diese starken Abweichungen bedeuten, dass die Elektronendichteverteilung der Gürtelregion des Wells–Dawson-Derivats signifikant falsch beschrieben wird. Hieraus resultiert ein signifikant falsch beschriebenes MEP, wodurch wiederum die Struktur der Dendrizenhülle in unrealistischer Weise beeinflusst wird.

Alle diese Gründe sprechen gegen eine Fortführung molekulardynamischer Untersuchungen von  $(\mathbf{8b})_{12}[(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  in der oben beschriebenen Weise.

Die in dieser Arbeit untersuchten Dendrizen-Modellsysteme bestehen aus den katalytisch inaktiven Keggin-Ionen **4** und **5**, sowie den Dendrimeren **8b**, **8c**, **9b** und **9c**. Obwohl die Keggin-Ionen aufgrund ihres kleineren Volumens und ihrer geringeren Gesamtladung nicht direkt mit den von Volkmer *et al.* untersuchten Wells–Dawson-Derivaten vergleichbar sind, haben die Keggin-Ionen als Dendrizenkern in Modellsystemen mehrere Vorteile:

- Für beide Keggin-Ionen **4** und **5** steht ein ausreichend genaues Kraftfeld zur Verfügung.
- Aufgrund der hohen (nahezu sphärischen) Symmetrie beider Keggin-Ionen ist die Analyse der eine isotrope Atomverteilung implizierenden radialen Paarverteilungsfunktionen einfacher als bei einem zylindrischen Wells–Dawson-Ion. Denn schon durch dessen Gestalt wird selbst in einer isotropen Solvensanordnung eine deutliche Abweichung von der isotropen Verteilung hervorgerufen. Eine Interpretation radialer Paarverteilungsfunktionen mit Blick auf strukturelle Details der Dendrizenhülle wird hierdurch sehr erschwert.
- Durch die geringere Oberfläche des Keggin-Ions sollten sich gerade bei Dendrizen mit **5** als Dendrizenkern eine zum experimentell untersuchten Dendrizen  $(\mathbf{8b})_{12}[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$  vergleichbare Dendrimer-Packungsdichte ergeben.

Zur Untersuchung der Dynamik und zur Bestimmung molekularer Deskriptoren der Permeabilität der Dendrizenhülle wurden Lösungen dieser Dendrizen-Modellsysteme mit molekulardynamischen Methoden untersucht. In sämtlichen Simulationen wurde Chloroform als typisches aprotisches, polares Lösemittel verwendet. Neben diesen physikalischen und chemischen Eigenschaften ist ein weiterer Vorteil dieses Lösemittels das relativ kleine Molekularvolumen. Hierdurch paßt es problemlos in sich bildende Kavitäten und kann somit als eine Sonde für deren Anzahl, Größenverteilung und Lage bezüglich des Keggin-Ions verwendet werden. Damit werden andere Methoden für die Lokalisierung von Kavitäten, wie etwa die SAS-Berechnungen, überflüssig. Letztere haben neben einem erheblichen numerischen Aufwand den Nachteil, daß sie nur für einzelne Phasenraumpunkte bestimmbar und praktisch nicht über eine Trajektorie mittelbar sind.

Aus den erhaltenen Trajektorien wurden zeitlich gemittelte Strukturen der Dendrizen, radiale und räumliche Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizen- und Chloroformzentren sowie Translations-Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Abhängigkeit der Dendrizenhüllendynamik von Dendrimer-Typ und -generation und Dendrimeranzahl werden anhand radialer Paarverteilungsfunktionen und zeitlich gemittelter Strukturen diskutiert. Die Nützlichkeit radialer und räumlicher Paarverteilungsfunktionen der Chloroformzentren als molekularer Deskriptor der Substratpermeabilität wird aufgezeigt. Desweiteren

wird der Nutzen von Translations-Diffusionskoeffizienten als Validationsmaßstab der MD-Simulationen diskutiert.

### 8.3. Untersuchte Dendriform-Modellsysteme

Die Zusammensetzung der in den MD-Simulationen untersuchten Dendriform-Modellsysteme und die Anzahl der verwendeten Chloroform-Moleküle sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Da die Anzahl der Chloroform-Moleküle abhängig von den Ausmaßen der Simulationsboxen ist, und diese wiederum von der Ausdehnung der Dendriform-Startkonformation, schwankt die verwendete Anzahl an Chloroform-Molekülen der einzelnen Systeme zwischen 443 und 1357.

Tabelle 8.1.: Untersuchte Dendriformlösungen, Anzahl an Chloroformmolekülen und Dendriformkonzentrationen.

System	Dendriform (symbolischer Name)	$N(\text{CHCl}_3)$	$c$ / mmol/l
<b>10</b>	$(\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>3g1h</b> )	443	26.3
<b>11</b>	$(\text{C}_{74}\text{H}_{96}\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>3g2h</b> )	601	19.1
<b>12</b>	$(\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{NO}_{12})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>3g1w</b> )	1107	10.8
<b>13</b>	$(\text{C}_{116}\text{H}_{124}\text{NO}_{28})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>3g2w</b> )	1357	8.6
<b>14</b>	$(\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N})_6[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>6g1h</b> )	536	21.2
<b>15</b>	$(\text{C}_{74}\text{H}_{96}\text{N})_6[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>6g2h</b> )	912	12.3
<b>16</b>	$(\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{NO}_{12})_6[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>6g1w</b> )	1120	10.4
<b>17</b>	$(\text{C}_{116}\text{H}_{124}\text{NO}_{28})_6[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]$ ( <b>6g2w</b> )	1217	9.1

Die Abmessungen der equilibrierten Simulationsboxen, Dichten der Lösungen bei 300 K und 1 bar, die verwendeten Zeitschritte  $\Delta t$  und die Trajektorienlänge sind in Tabelle 8.2 aufgelistet.

Tabelle 8.2.: Systemparameter und Dichten (bei 300 K und 1 bar) der untersuchten Dendriformlösungen.

System	Boxabmessungen nm	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta t$ fs	Trajektorien- länge / ps	Gesamt- zeit / ns
<b>10</b>	3.90940156, 3.91371126, 4.12911158	1.5141	1.8	800	2.825
<b>11</b>	4.20711374, 4.50975540, 4.57816306	1.4838	2.0	800	2.516
<b>12</b>	5.36285056, 5.36758822, 5.36526409	1.4792	1.8	800	2.909
<b>13</b>	5.86729759, 5.75236150, 5.74433449	1.4629	2.0	800	2.562
<b>14</b>	4.22613363, 4.42240884, 4.19972350	1.4749	1.8	720	2.100
<b>15</b>	5.06943300, 5.18375493, 5.12228404	1.4529	1.8	720	2.620
<b>16</b>	5.55372442, 5.23173908, 5.50720381	1.4731	2.0	800	2.700
<b>17</b>	5.41065283, 5.86740599, 5.74628052	1.4570	2.0	800	2.150

## 8.4. Auswertungsmethodik

Für die hier untersuchten Dendrizen konnte empirisch festgestellt werden, daß die aus zeitlich gemittelten Strukturen erhältlichen radialen Paarverteilungsfunktionen mit denen aus den Trajektorien erhältlichen Paarverteilungsfunktionen nahezu identisch sind. Dies bedeutet, daß die aus den Trajektorien bestimmten radialen Paarverteilungsfunktionen mit den zeitlich gemittelten Strukturen in direkten Zusammenhang gebracht werden dürfen.

Aus den mittleren Strukturen und den Paarverteilungsfunktionen können keine Informationen über strukturelle Fluktuationen erhalten werden. Für deren Bestimmung wurden deshalb Fluktuationen ausgewählter Dendrimerzentren bestimmt.

Zur Auswertung struktureller Details wurden radiale und räumliche Paarverteilungsfunktionen verwendet. Mittels radialer Paarverteilungsfunktionen läßt sich die maximale Ausdehnung der Dendrizenschale in Abhängigkeit von Dendrimerotyp, Dendrimergeneration und Dendrizenkern bestimmen. Desweiteren ergeben sich strukturelle Aussagen über den mittleren Abstand zwischen verschiedenen Atomtypen. Die räumlichen Paarverteilungsfunktionen ermöglichen detaillierteren Einblick in die Dendrizenstrukturen und die Chloroform-Verteilung als radiale Paarverteilungsfunktionen, da Verfälschungen durch Mittelungen über verschiedene Richtungen (Winkelintegrationen) entfallen. Als Deskriptor der Substratdurchlässigkeit der Dendrizenschale eignet sich sehr gut die Bestimmung der Chloroformverteilung innerhalb des Simulationsvolumens. Die Chloroformverteilung innerhalb des Simulationsvolumens kann am einfachsten durch radiale Paarverteilungsfunktionen  $g_{X-El_{CHCl_3}}$  zwischen dem zentralen Heteroatom  $X = P, Zn$  des Keggin-Ions und den Chloroformzentren  $El = C, H, Cl$  beschrieben werden.

## 8.5. Technische Details der Molekulardynamik-Simulationen

### 8.5.1. Generierung der Startstruktur

In MD-Simulationen ist die System-Startkonfiguration entscheidend für die während einer Simulation populierte Phasenraumregion. Im vorliegenden Fall setzen sich die Simulationssysteme aus den Keggin-Ionen **4** und **5**, den Dendrimeren **8b**, **8c**, **9b** und **9c** und Chloroform zusammen. Für das Chloroform wurde eine voroptimierte Flüssigkeitsstruktur (Teil des AMBER7-Pakets) verwendet, so daß für eine Ausbildung der Chloroform-Flüssigkeitsstruktur wenig Simulationszeit benötigt wurde. Für die anfänglichen Dendrimerkonformationen gibt es sehr viele Möglichkeiten, die alle gleichwertig sein sollten. Aufgrund der hohen Dendronenbeweglichkeit werden relativ schnell und problemlos energetisch günstige Phasenraumregionen erreicht. Bei den Keggin-Ionen wurde die Gleichgewichtsstruktur verwendet.

Zur Validierung des Kontakt-Ionenkomplex-Modells wurde eine Testsimulation ausgeführt, in der die Komponenten des Dendrizenmodells **3g1w** als solvensseparierte Ionen vorlagen. Der Abstand der radialsymmetrisch um **4** gelegenen Dendrimer **9b** betrug vom Dendrimer-Stickstoff zum Keggin-Phosphor 1850 pm. (Technische Details der Simulation sind: Verwendung des Shake-Algorithmus<sup>1</sup>, *NVT*-Ensemble,  $T = 300$  K, Zeitschritt

<sup>1</sup>Durch den Shake-Algorithmus ist es möglich, Bindungslängen während einer Simulation zu fixieren. Dies

0.001 ps, RESP-Ladungen, Thermostat-Kopplungskonstante 0.5 ps, periodische Randbedingungen, Boxdimensionen:  $7566.0 \times 6546.6 \times 4661.5 \text{ pm}^3$ , Cut-Off-Radius 1000 pm, 1107  $\text{CHCl}_3$ -Moleküle.) Nach einer Simulationsdauer von rund 150 ps war ein Kontakt-Ionenkomplex mit einem mittleren P–N-Abstand von 750 pm entstanden. Mithin kann unter den verwendeten Simulationsbedingungen (Temperatur, Ionenstärke, Dielektrizitätszahl der Lösung) die spontane Ausbildung von Kontakt-Ionenkomplexen als bewiesen angesehen werden. Aufgrund dessen wurden alle Startkonfigurationen der Dendrizymmodelle in Form von Kontakt-Ionenkomplexen vorgegeben.

Die Abstände zwischen Dendrimer und Dodecawolframat sind also unproblematisch. Problematisch ist hingegen die Koordination der Keggin-Ionen durch die Dendrimerkationen. Dies liegt an der starken elektrostatischen Anziehung beider Ionen, die zu so hohen Energiebarrieren zwischen verschiedenen Koordinationsisomeren führen, daß diese auch bei Temperaturen von 1000 K weitestgehend erhalten bleiben. Mithin muß ein chemisch und physikalisch plausibel erscheinender Ionenkomplex als Startstruktur vorgegeben werden. Da in dem energetisch günstigsten Koordinationsisomer die elektrostatischen Wechselwirkungen maximiert werden, wurden Dendrimer- und Dodecawolfram-Zentren mit dem betragsmäßig höchsten MEP in geringen Abstand gebracht (ungefähr Summe der van-der-Waals-Radien der Zentren). Bei den Dendrimeren **8a–8c** ist das MEP des Stickstoffs und der Methoxysauerstoffe und bei den Dendrimeren **9a–9c** das des Stickstoff am positiven. Beim Dodecawolframat findet sich das negativste MEP an den  $\text{O}_{\mu_2}$ -Sauerstoffen und auf den Quadratmitten des Wolfram-Kuboktaeders. Bei den Dendrimeren **8a–8c** können desweiteren zwei verschiedene Dendrimer-Orientierungen mit einem geringen Stickstoff–Dodecawolframat-Abstand unterschieden werden: in der einen weisen die *N*-Methylgruppen und bei der anderen die *N*-Methylengruppen zum Keggin-Ion. Letztere Orientierung ist energetisch günstiger, da hier die ebenfalls positiv polarisierten Arylkohlenstoffe in 1 und 6 Position, bedeutend näher an das Keggin-Ion heranrücken können. Diese Orientierung wurde deshalb in den Startkonfigurationen verwendet.

### 8.5.2. Simulationsmethodik

Bei der Einbettung des Dendrizyms in die voroptimierte Chloroform-Flüssigkeitsstruktur werden von dem verwendeten Hilfsprogramm LEAP (Teil des AMBER 7-Programmpaketes) so viele Chloroformmoleküle gelöscht, bis zwischen Dendrizym- und Chloroform-Atomen keine die Summe der van-der-Waals-Radien unterschreitenden Abstände mehr auftreten. Damit werden numerische Instabilitäten am Simulationsbeginn durch sehr große Kräfte auf die Teilchen vermieden. Hierdurch wird jedoch die Chloroform-Flüssigkeitsstruktur gestört. Desweiteren wird bei Verwendung periodischer Randbedingungen das Boxvolumen aus denselben Gründen zu groß gewählt. Dies bedeutet, daß neben kinetischer und potentieller Energie auch die Systemdichte relaxieren muß. Mithin wurde zuerst eine Temperatur- und Dichte-Equilibrierung mit enger Kopplung an Barostat und Thermostat im *NPT*-Ensemble durchgeführt (anfangs Thermostat- und Barostat-Kopplungskonstanten von 0.1 ps, später von 0.5 ps). Die so erhaltenen Koordinaten und Geschwindigkeiten wurden als Ausgangspunkt einer Temperatur- und Dichte-Equilibrierung bei schwacher Thermostat- und

---

wird häufig für wasserstoffhaltige Bindungen getan, da hierdurch ein größerer Zeitschritt gewählt werden kann. In dieser Arbeit erwies sich die Verwendung des Shake-Algorithmus als ineffizient, da auch mit Shake-Algorithmus kein längerer Zeitschritt verwendet werden konnte und der numerische Aufwand ohne Shake-Algorithmus signifikant geringer ist.

Barostat-Kopplung (Thermostat- und Barostat-Kopplungskonstanten von 2.0 ps) verwendet, bis der mittlere Druck ungefähr dem Zieldruck von 1 bar entsprach. Mit diesen Koordinaten und Geschwindigkeiten wurde dann eine Thermalisierung im *NVT*-Ensemble mit schwacher Thermostatkopplung (Thermostat-Kopplungskonstante 2.0 ps) mit den Boxdimensionen des letzten *NPT*-Zeitschrittes durchgeführt, bis die mittlere Temperatur 300 K betrug. Die so erhaltenen Koordinaten und Geschwindigkeiten waren der Ausgangspunkt der Produktionssimulationen im *NVE*-Ensemble für die Trajektorienaufzeichnungen.

### 8.5.3. Verwendete Kraftfeldparameter und Partialladungen

Für die Keggin-Ionen **4** und **5** wurden aus den in Abschnitt 5.1 genannten Gründen alle intra- und intermolekularen Freiheitsgrade freigegeben. Die hierzu notwendigen Kraftfeldparameter und Partialladungen sind im Kapitel 5 beschrieben. Die Atomtypen und Partialladungen der Dendrimere **8b**, **8c**, **9b** und **9c** sind in Anhang A.3 aufgeführt. Kraftfeldparameter und Partialladungen des Chloroforms sind im Anhang A.4 tabelliert.

### 8.5.4. Programm-Einstellungen

#### MD-Simulationen

Alle MD-Simulationen wurden mit dem Programm SANDER (Teil des AMBER-Programmpakets) durchgeführt. Die equilibrierten Boxdimensionen, Anzahl an Chloroformmolekülen, Dichten der equilibrierten Systeme, verwendete Zeitschritte, akkumulierte Trajektorienlängen und die Gesamtsimulationsdauer (Equilibrierungs- und Produktionsphase) sind in den Tabellen 8.1 und 8.2 aufgeführt. Im *NVT*-Ensemble wurde als Zieltemperatur 300 K und als Zieldruck 1 bar verwendet. Der Shake-Algorithmus wurde nur in einer Testsimulation eingesetzt (siehe Abschnitt 8.5.1), in den anderen Simulationen waren *alle* Freiheitsgrade freigegeben. Für die Particle-Mesh-Ewald-Summation wurden kubische Splines verwendet, die Anzahl der Ladungsgitterpunkte wurde vom Programm automatisch bestimmt (zwischen 60 und 65 Gitterpunkte in jeder Dimension). Der Cut-Off-Radius betrug in allen Simulationen 1.5 nm. Für den Barostaten wurde die isotherme Kompressibilität reinen Chloroforms,  $1 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , verwendet. Trajektorien wurden im *NVE*-Ensemble erzeugt, indem alle 20 Zeitschritte die Ortsvektoren der Atome gespeichert wurden. Auf eine Speicherung der Geschwindigkeiten wurde verzichtet, da nur strukturelle Aspekte untersucht wurden.

#### Analyse der Trajektorien

Radiale Paarverteilungsfunktionen wurden mit dem Programm PTRAJ (Teil des AMBER-Programmpakets) berechnet. Die Kugelschalendicke beträgt in allen radialen Paarverteilungsfunktionen 20 pm. Eine Entfernungsbestimmung zweier verschiedener Atomtypen aus den radialen Paarverteilungsfunktionen ist somit auf  $\pm 20$  pm genau.

Da die Maxima verschiedener radialer Paarverteilungsfunktionen der Dendrizenzentren sehr unterschiedlich sind, wurden deren radiale Paarverteilungsfunktionen reskaliert, um eine graphische Darstellung innerhalb jeweils eines Diagramms pro Dendrizen zu ermöglichen. Hierzu wurde für jeden Radius  $g(r)/g^{max}(r)$  gebildet, mit

$$g^{max}(r) = \max_r g(r).$$

Die radialen Paarverteilungsfunktionen der Chloroformzentren wurden nicht reskaliert.

Räumliche Paarverteilungsfunktionen wurden mit einer modifizierten Version des SIDAN-Programms von Tönsing und Oldiges [82] berechnet. Hierzu mußten Topologiedateien (enthalten Konnektivitätsinformationen und Atomtypen) und Trajektorien in das entsprechende SIDAN-taugliche Format umgewandelt werden. Da SIDAN mit Dateien von maximal 2 GB Größe arbeiten kann, mußten bei einigen Trajektorien durch Löschen jedes zweiten Phasenraumpunkts Datenreduktionen vorgenommen werden. Ein Vergleich der aus originalen und datenreduzierten Trajektorien berechneten radialen Paarverteilungsfunktionen zeigt keine Unterschiede. Die vorgenommene Datenreduktion ist für Paarverteilungsfunktionen also belanglos. Zur Darstellung der räumlichen Paarverteilungsfunktionen wurde die Isoflächendarstellung gewählt. Für Chloroform wurden hierzu Isowerte verwendet, bei der dendrimerferne Chloroformmoleküle gerade erkennbar werden (bläulich punktiert erscheinende Bereiche in den Abbildungen 8.1–8.21). Für die Darstellung der Arylkohlenstoffe (rot gefärbte Bereiche in den Abbildungen 8.1–8.21) wurden Isowerte verwendet, bei denen die Umrisse der Arylringe deutlich sichtbar werden. Das Programm SIDAN erzeugt für die Darstellung der räumlichen Paarverteilungsfunktionen Dateien, die mit einem von Thorsten Tönsing geschriebenen Programm in das Gaussian-Cube-Format konvertiert wurden. Dieses Format wiederum kann auch von Programmen wie MOLDEN, GOPENMOL oder MOLEKEL eingelesen werden. In dieser Arbeit wurde letzteres verwendet. Nachteilig dabei ist jedoch das Fehlen eines Raunggitters in den Abbildungen, so daß nur qualitative Interpretationen vorgenommen werden können.

Ortsfluktuationen und Translations-Diffusionskoeffizienten wurden ebenfalls mit dem Programm PTRAJ berechnet.

## 8.6. Ergebnisse und Diskussion

### 8.6.1. Konformative Flexibilität der Dendrizymschale

Wie schon im Abschnitt 8.5.1 erwähnt, ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Dendrimer-Stickstoffen und dem Keggin-Ion sehr stark. In allen hier untersuchten Dendrizymen hat sich kein Dendrimer soweit vom Keggin-Ion lösen können, daß eine gänzlich andere Koordinationssituation entstanden wäre. Dendrizyme mit drei Dendrimeren bilden nahezu ein trigonal-planares P–N-Koordinationspolyeder aus, d.h. die drei Dendrimer-Stickstoffe und der Keggin-Phosphor liegen fast in einer Ebene. Hingegen hängt der Typ des Zn–N-Koordinationspolyeder bei Dendrizymen mit sechs Dendrimeren von der Dendrimergeneration ab: in **6g1h** und **6g1w** kann es am ehesten als verzerrtes trigonales Prisma, in **6g2h** als pentagonale Pyramide und in **6g2w** als quadratisches Antiprisma, in dem zwei sich in einem Quadrat gegenüberliegende Ecken entfernt wurden, beschrieben werden. Unter den simulierten Bedingungen (Temperatur, Dielektrizitätszahl, Ionenstärke) sind die untersuchten Dendrizymmodellsysteme als Kontakt-Ionenkomplex aufzufassen. Dies ist eine Bestätigung des vermuteten Strukturmodells. Inwieweit die in den MD-Simulationen populierte Phasenraumregionen dem einen oder anderen, im Abschnitt 8.1 beschriebenen Grenzfall entsprechen, kann mit Hilfe der zeitlich gemittelten Dendrizymstrukturen entschieden werden.

Neben den in den folgenden Abschnitten ausführlich besprochenen Paarverteilungsfunktionen wurden als weiteres Maß für die konformative Flexibilität der Dendrizymschalen

Tabelle 8.3.: Maximale radiale Ausdehnung der Dendrizenmodelle **3g1h–6g2h**.

System	Radius nm
<b>3g1h</b>	1.43
<b>3g2h</b>	2.05
<b>3g1w</b>	1.97
<b>3g2w</b>	2.29
<b>6g1h</b>	1.73
<b>6g2h</b>	2.01
<b>6g1w</b>	2.01
<b>6g2w</b>	2.45

Ortsfluktuationen (siehe Abschnitt 3.6) ausgewählter Dendrizenzentren berechnet. Aufgrund der aus Gründen der Übersichtlichkeit notwendigen Zusammenfassung verschiedener Zentren anhand ihrer Atomtypen können nur Intervalle von Ortsfluktuationen angegeben werden. Diese finden sich im Anhang in den Tabellen A.1 und A.2. Ein detaillierter Vergleich der Ortsfluktuationen verschiedener Atomtypen der beiden Dendrimerarten gestaltet sich jedoch recht schwierig, da die Ortsfluktuationen der verschiedenen Zentren eines Dimeren nicht unabhängig voneinander sind (z.B. in den Dimeren **9b** und **9c** die der Arylkohlenstoffe und der Oxymethylen-Sauerstoffe). Im allgemeinen findet man den zu erwartenden Befund, daß in der Peripherie der Dendrizenschale befindliche Zentren höhere Ortsfluktuationen besitzen als dem Keggin-Ion nahe Zentren. Ebenfalls der Erwartung entsprechend sind die Ortsfluktuationen der flexibleren, der auf der Basis der quartären Ammonium-Ionen aufgebauten Dimeren im allgemeinen höher als die von Zentren der steiferen, auf der Basis der Pyridinium-Ionen aufgebauten Dimeren. Weitergehende Aussagen lassen sich nicht treffen. Zur Untermauerung spezieller Aussagen bei der Diskussion der Strukturen einzelner Dendrizenmodelle werden die Ortsfluktuationen noch einmal gebraucht.

### Radiale Ausdehnung der Dendrizen

Die radiale Ausdehnung der Dendrizen ist ein grobes Maß für den unterschiedlichen Raumanspruch der Dendrizenschalen, da die Keggin-Ionen **4** und **5** nahezu denselben Durchmesser haben. Zur Bestimmung der radialen Dendrizen-Ausdehnung werden alle radialen Paarverteilungsfunktionen der Dimerzentren eines Dimeren miteinander verglichen und derjenige Abstand vom zentralen Keggin-Heteroatom X gewählt, bei der die unskalierte, radial-ausgedehnteste Paarverteilungsfunktion einen Wert kleiner als 0.1 hat. Tabelle 8.3 zeigt die so erhaltenen radialen Ausdehnungen.

Wie zu erwarten, sind die äußersten Zentren der Dendrizenmodelle **3g1w**, **3g2w**, **6g1w** und **6g2w** Methoxy-Wasserstoffe, während bei den Dendrizenmodellen **3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g2h** *tert*-Butyl-Wasserstoffe die äußersten Zentren darstellen. Interessanterweise sind sich die auf diese Weise ermittelten radialen Ausdehnungen für die Dendrizenmodelle **3g1w**, **3g2w**, **3g2h**, **6g2h** und **6g1w** relativ ähnlich, trotz unterschiedlicher Strukturen der Dendrizenschalen (wie im folgenden beschrieben wird). Erwartungsgemäß hat das Dendrizenmodell **3g1h** die geringste räumliche Ausdehnung, während das Dendrizenmodell **6g2w** am ausgedehntesten ist.

**Dendrzymmodell 3g1h.** Abbildung 8.1(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrzymzentren, Abbildung 8.1(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **3g1h**.

Die zeitliche gemittelte Struktur läßt sich schematisch folgendermaßen beschreiben: Die Arylringe jedes Dendrimerkations liegen in Tangentialebenen an das Keggin-Ion. Diese Anordnung der Arylringe führt in den  $g_{P-C_{NMe}^-}$ ,  $g_{P-H_{NMe}^-}$ ,  $g_{P-C_{py}^-}$  und  $g_{P-N}$ -Paarverteilungsfunktionen zu Maxima bei (nahezu) identischen Abständen von ungefähr 650 pm. Eine derartige tangentielle Koordinationssituation ist elektrostatisch unvorteilhaft, da Arylkohlenstoffe und Dodecawolframatsauerstoffe negativ polarisiert sind. Jedoch wird die resultierende Repulsion offensichtlich durch Ausbildung von attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negativ polarisierten Dodecawolframatsauerstoffen und positiv polarisierten Aryl- und *tert*-Butylwasserstoffen überkompensiert. Da die Summen (312–317 pm) der van-der-Waals-Radien der  $O_{\mu_i}$ - bzw.  $O_t$ -Sauerstoffe (168 pm bzw. 166 pm) und der Aryl- bzw. *tert*-Butylwasserstoffe (145.9 pm bzw. 148.7 pm) deutlich größer als die entsprechenden mittleren Abstände,  $\langle d(O_t-H_{tBu}) \rangle = (110 \pm 20)$  pm,  $\langle d(O_t-H_{ph}) \rangle = (120 \pm 20)$  pm,  $\langle d(O_{\mu_i}-H_{tBu}) \rangle \approx (100 \pm 20)$  pm, sind (berechnet unter Verwendung der  $g_{P-O_t}$ - und  $g_{P-O_{\mu_i}}$ -RDF, siehe Abbildung 8.9(a)) können diese Wechselwirkungen vermutlich als Wasserstoff-Brückenbindung interpretiert werden. Die freie Drehbarkeit der Arylringe und *tert*-Butylgruppen wird durch diese Wechselwirkungen jedoch nicht behindert, wie aus der Breite der radialen Verteilungsfunktionen  $g_{P-C_{tBu}}$ ,  $g_{P-H_{tBu}}$  und  $g_{P-C_{ph}}$  ersichtlich ist. (Aufgrund der freien Rotation fallen die gemittelten Orte der *tert*-Butylkohlenstoffe nahezu zu einem Punkt zusammen, wodurch sie in der Abbildungen nur andeutungsweise zu erkennen sind.)

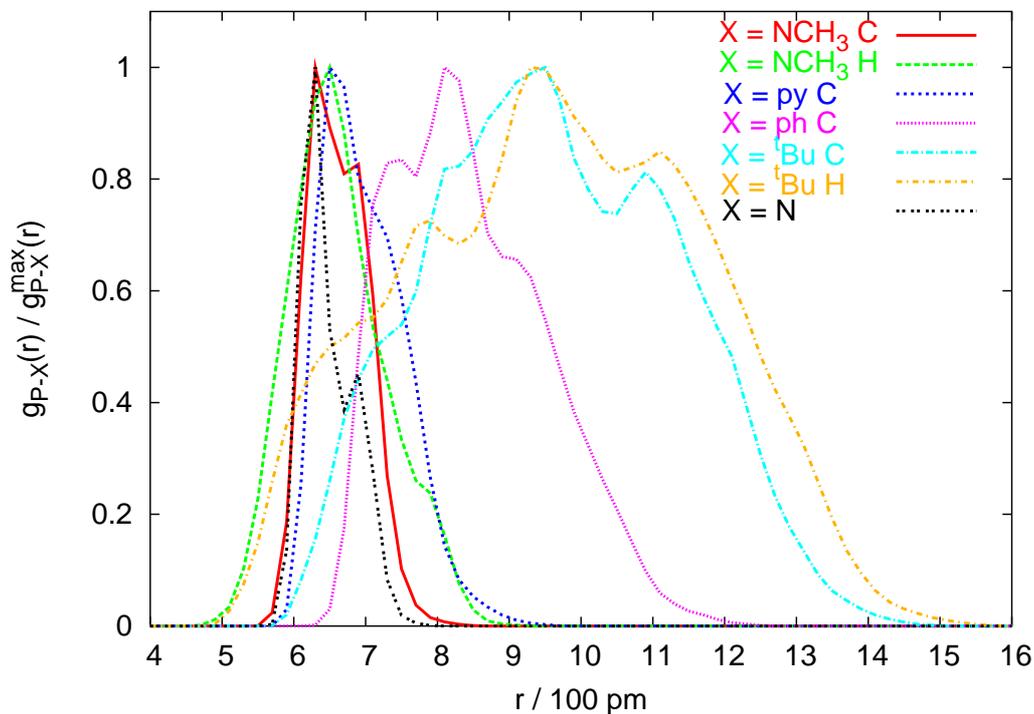
**Dendrzymmodell 3g2h.** Abbildung 8.2(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrzymzentren, Abbildung 8.2(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **3g2h**.

Aus der zeitlich gemittelten Struktur kann man bei zwei Dendrimerkationen eine tangentielle und beim dritten eine senkrechte Koordination an das Keggin-Ion erkennen. Hierdurch werden drei verschiedene P–N-Abstände hervorgerufen, die für die drei lokalen Maxima der  $g_{P-N}$ -RDF bei 630, 670 und 790 pm verantwortlich sind. Da sich die P– $C_{NMe}$ -Abstände trotz der unterschiedlichen Koordination sehr ähneln, resultiert lediglich ein Maximum in der  $g_{P-C_{NMe}}$ -PKF, während die  $g_{P-H_{NMe}}$ -RDF in Übereinstimmung mit tangentialer und senkrechter Koordination drei Maxima (bei 610, 630 und 770 pm) aufweist. Die Phenylringe sind folgendermaßen um das Keggin-Ion verteilt: Wie aus der Strukturformel 6.2(c) schon zu vermuten ist, können nicht mehr alle Phenylringe zweiter Generation in einer Ebene liegen. Jedoch sind die verschiedenen 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten des Pyrdiniums im zeitlichen Mittel nur geringfügig gegeneinander gekippt und führen wahrscheinlich eine gehinderte Rotation um die  $\sigma(C_{py}-C_{ph})$ -Bindungen aus. Die Phenylringe jeweils eines 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten sind nahezu koplanar. Aus dieser recht strukturlosen Anordnung der Arylkohlenstoffe ergibt sich eine unimodale, breite Verteilung der Phenylkohlenstoffe.

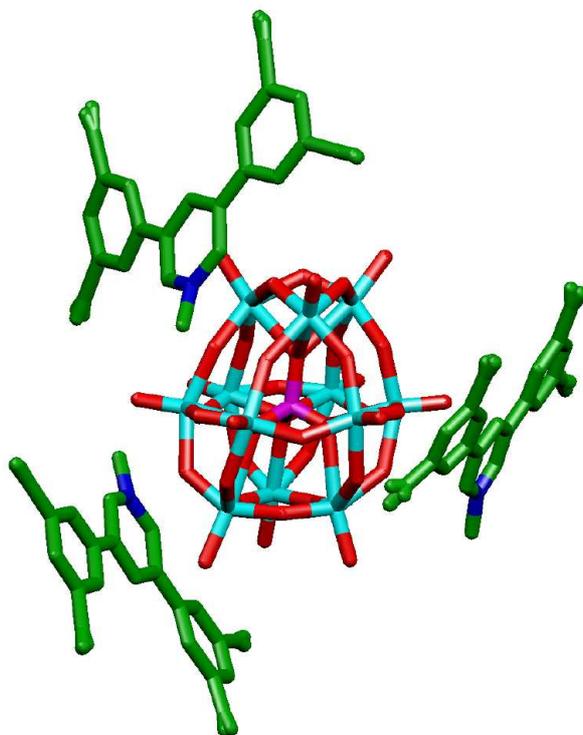
Ein signifikanter Unterschied zwischen **3g1h** und **3g2h** besteht darin, daß man in letzterem von einer Chelatisierung des Dodecawolframats durch die Dendrimererschale sprechen kann, denn der zeitlich gemittelte Abstand zwischen zwei *tert*-Butylgruppen verschiedener 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten von rund 1400 pm entspricht ungefähr dem Durchmesser des Keggin-Ions. Es wird circa die Hälfte aller *tert*-Butylgruppen in dieser Koordination verwendet, die restlichen *tert*-Butylgruppen ragen nach außen und werden solvatisiert.

## 8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.1.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{34}H_{48}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ .

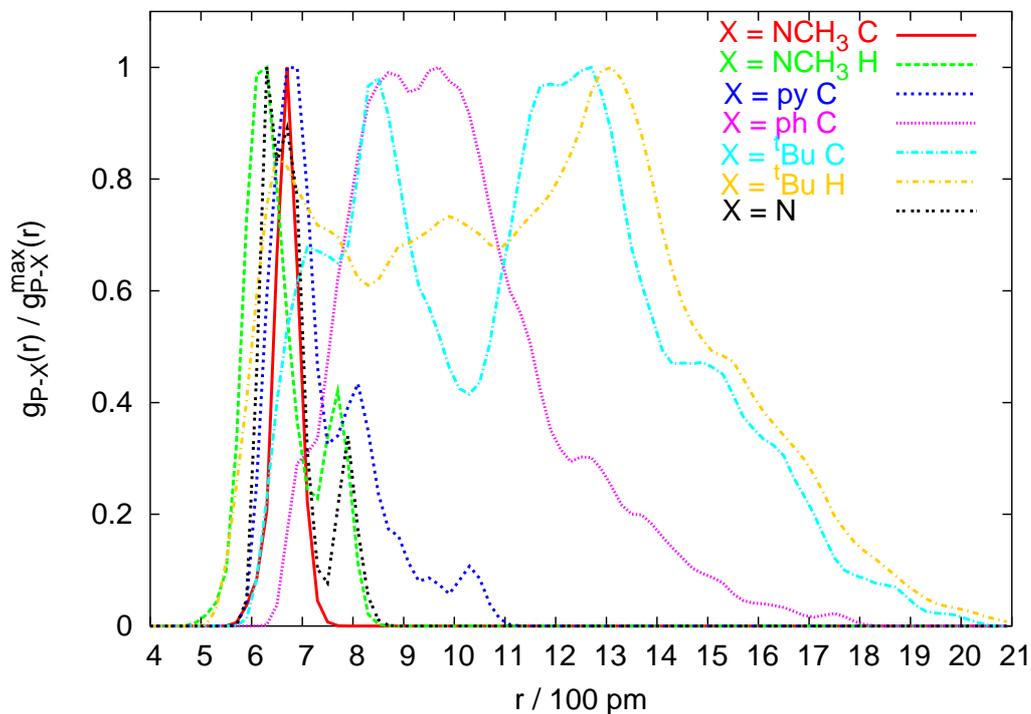


(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.

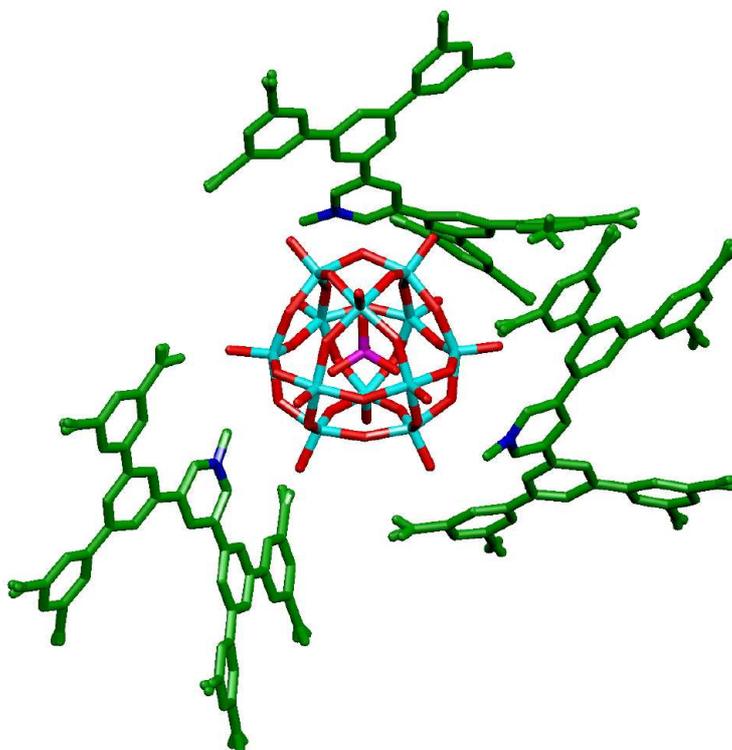


(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

Abbildung 8.2.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{74}H_{96}N)_3[PW_{12}O_{40}]$ .



(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.



(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

## 8. MD-Simulationen von Dendrizen in Chloroform-Lösung

Diese Anordnung führt zu einer bimodalen Verteilung der *tert*-Butylkohlenstoffe, deren erstes Maximum bei 850 pm von den Keggin-Ion zugewandten und deren zweites Maximum bei 1270 pm von den ins Chloroform weisenden *tert*-Butylgruppen verursacht wird. Die Koordination erfolgt vermutlich durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen *tert*-Butylwasserstoffen und Dodecawolframatsauerstoffen (siehe auch bei Dendrzym **3g1h**). Aus der Breite der  $g_{P-C_{tBu}}$ -RDF und dem fast völligen Zusammenfallen der *tert*-Butylkohlenstoffe in der zeitlichen gemittelten Struktur kann auf eine im zeitlichen Mittel freie Rotation der *tert*-Butylgruppen geschlossen werden.

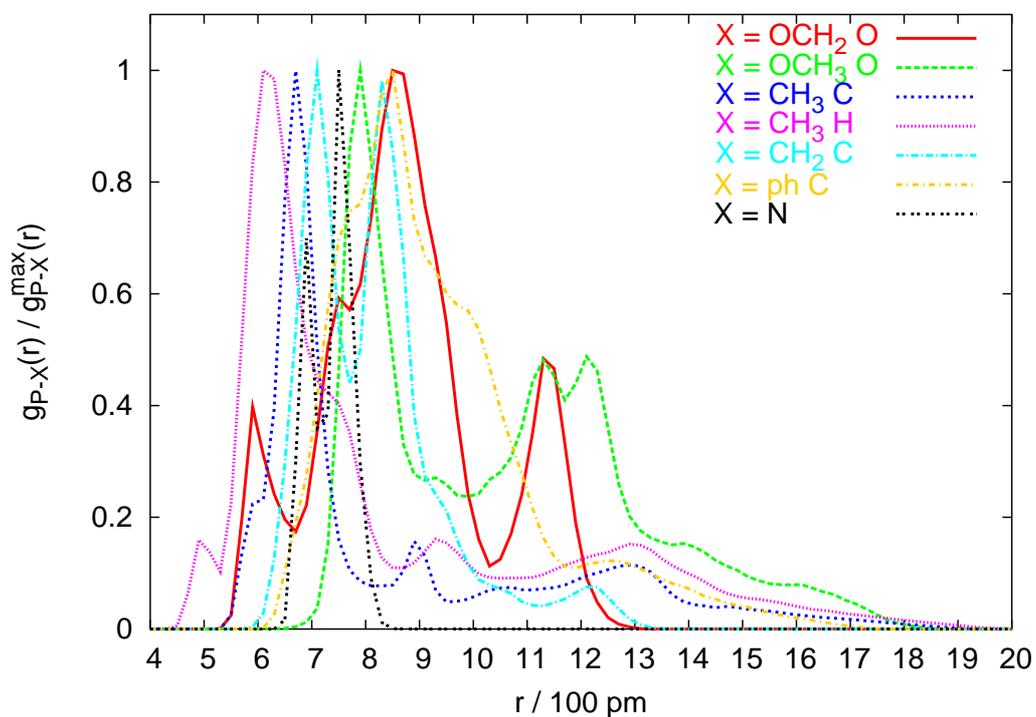
In der zeitlich gemittelten Struktur kann man auch ersehen, daß sich zwei Dendrimerkationen sehr nahe kommen. Dies sind höchstwahrscheinlich attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Arylingen, da die elektrostatischen Kräfte zwischen diesen aufgrund negativ polarisierter Arylkohlenstoffe repulsiv sind und in einer side-on-Anordnung von Arylingen keine Wasserstoff-Brückenbindungen möglich sind.

**Dendrzymmodell 3g1w.** Abbildung 8.3(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrzymzentren, Abbildung 8.3(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **3g1w**.

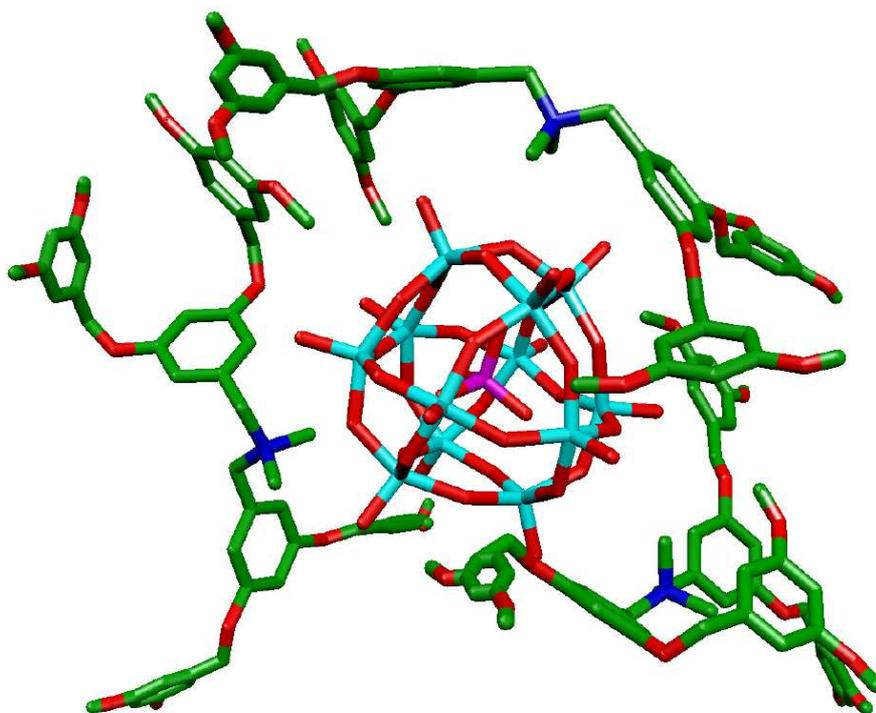
Die Dendrimerkationen haben sich derartig orientiert, daß neben den  $NCH_3$ -Wasserstoffen auch ein Teil der  $NCH_2$ -Wasserstoffe in elektrostatischen Kontakt mit dem Keggin-Ion tritt. Da die relative Orientierung der Methylengruppen in der Startkonfiguration vom Keggin-Ion weggerichtet war, ist die Simulationsdauer für eine deutliche strukturelle Relaxation trotz der starken elektrostatischen Kräfte zwischen **4** und **9b** offensichtlich lang genug gewesen. Die beiden Maxima der  $g_{P-C_{CH_2}}$ -PKF (bei 700 pm und 830 pm) gehen auf die  $NCH_2$ -Gruppen zurück, während die Maxima der  $g_{P-H_{CH_3}}$ - und  $g_{P-C_{CH_3}}$ -RDFF (bei 600 pm bzw. 670 pm) Resultate der  $NCH_3$ -Zentren sind. Die zeitlich gemittelte Struktur des  $G_0$ -Bereichs von zwei der drei Dendrimeren weicht mehr oder weniger stark von der  $C_{2v}$ -symmetrischen Konformation der Strukturoptimierungen ab. Hingegen weist das andere Dendrimer im Zeitmittel insgesamt nahezu  $C_{2v}$ -Symmetrie auf. Die Phenylringe des  $G_0$ -Bereichs dieses Dendrimer liegen tangential am Keggin-Ion, während die Phenylringe des  $G_0$ -Bereichs der anderen beiden Dendrimer beinahe senkrecht zur Oberfläche des Keggin-Ions stehen.

Terminale Phenylringe sind der  $G_1$ -Dendrimerbereich. Einige dieser Phenylringe haben sich so gedreht, daß deren Methoxygruppen zum Keggin-Ion weisen. Die Lage des Maximums der  $g_{P-O_{OCH_3}}$ -RDF bei ungefähr 800 pm ist ein Resultat hiervon. Diese Koordination ist elektrostatisch günstig, da die Methoxywasserstoffe positive Partialladungen aufweisen. Die restlichen terminalen Phenylringe haben sich so gedreht, daß sie vom Keggin-Ion weg ins Chloroform weisen. Deren Methoxygruppen verursachen die zwei niedrigeren Maxima  $g_{P-O_{OCH_3}}$ -RDF bei rund 1200 pm. Offensichtlich sind die Wechselwirkungen mit den Chloroform-Molekülen energetisch mindestens ebenso vorteilhaft wie Wechselwirkungen mit dem Keggin-Ion. Es gibt keine sterischen Gründe, daß diese Phenylringe mittels ihrer Methoxygruppen nicht ebenfalls an das Keggin-Ion koordinieren, da noch ausreichend Platz vorhanden ist.

Von den drei Maxima der  $g_{P-O_{OCH_2}}$ -RDF (bei 590, 850 und 1130 pm) lassen sich nur die letzten beiden aus der zeitlich gemittelten Struktur verstehen. Das Maximum bei 850 pm entsteht durch die  $OCH_2$ -Gruppen des nahezu  $C_{2v}$ -symmetrischen Dendrimer und die dem Keggin-Ion naheliegenden  $OCH_2$ -Gruppen der anderen beiden Dendrimer, während das Maximum bei 1130 pm aus der Lage der vom Keggin-Ion wegweisenden  $OCH_2$ -Gruppen

Abbildung 8.3.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{52}H_{60}NO_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$ .

(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.



(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

herrührend. Das Maximum bei 590 pm ist auf ein einzelne OCH<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen, die am Anfang der aufgezeichneten Trajektorie dem Keggin-Ion sehr nahe ist. Diese Nähe ist Resultat der Rotation eines G<sub>1</sub>-Phenylrings in eine andere Orientierung zum Keggin-Ion, bei der dieser G<sub>1</sub>-Phenylring orthogonal zum benachbarten G<sub>0</sub>-Phenylring steht.

**Dendrizenmodell 3g2w.** Abbildung 8.4(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizenzentren, Abbildung 8.4(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **3g2w**.

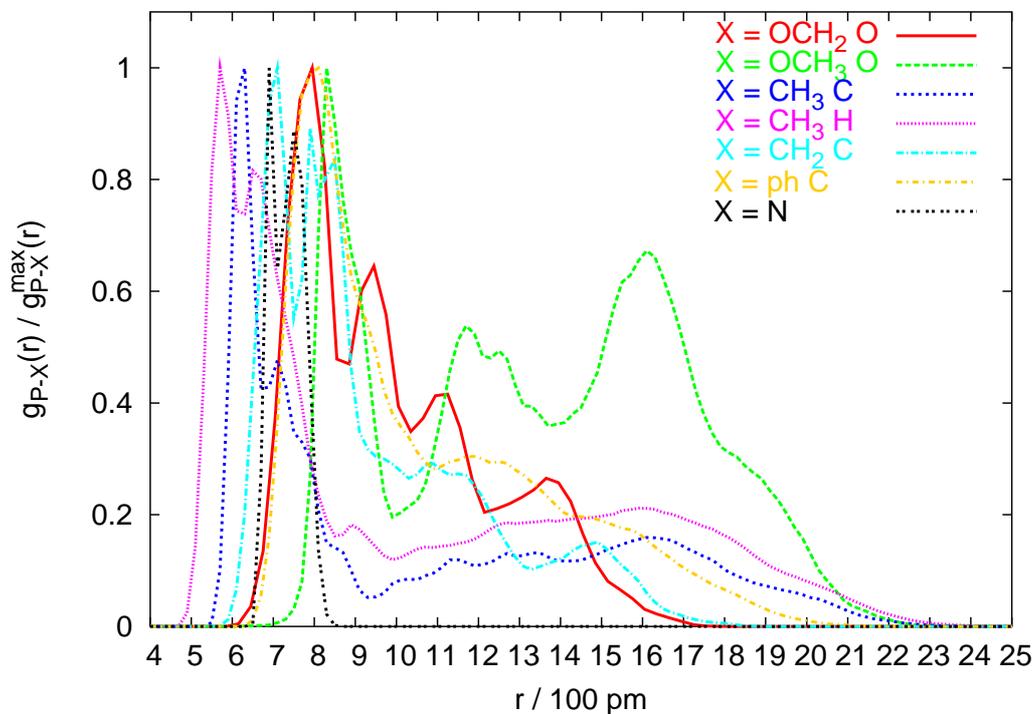
Im Gegensatz zum Dendrizenmodell **3g1w** hat der G<sub>0</sub>-Dendrimerbereich mehr oder minder seine C<sub>2v</sub>-Symmetrie behalten, so daß nur die NCH<sub>3</sub>-Gruppen in Richtung des Keggin-Ions und die NCH<sub>2</sub>-Einheiten weiterhin nach außen weisen. Es gibt zwei unterschiedliche P–N-Abstände (innerhalb der Auflösung der Paarverteilungsfunktionen), die zwei Maxima der g<sub>P–N</sub>-RDF befinden sich bei 690 und 750 pm. Aufgrund der zwei verschiedenen P–N-Abstände haben auch die g<sub>P–C<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>- und g<sub>P–H<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>-RDF zwei Maxima. Diese treten bei 630 und 710 pm (g<sub>P–C<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>-PKF) bzw. 570 und 650 pm (g<sub>P–H<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>-PKF) auf.

Ebenfalls anders als in **3g1w** liegen alle Phenylringe des G<sub>0</sub>-Bereichs tangential am Keggin-Ion an. Hieraus resultiert das Maximum der g<sub>P–C<sub>ph</sub></sub>-RDF bei 810 pm. Nicht aus Abbildung 8.4(a), dafür aber in der g<sub>P–O<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>-RDF eindeutig zu erkennen ist, haben sich auch in **3g2w** einige terminale Phenylringe (des G<sub>2</sub>-Dendrimerbereichs) so gedreht, daß deren Methoxygruppen in van-der-Waals-Kontakt zum Keggin-Ion treten können. Ein Resultat hiervon ist das Maximum der g<sub>P–O<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>-RDF bei 830 pm. Allerdings haben sich die meisten terminalen Phenylringe vom Keggin-Ion weggedreht, obwohl noch genügend Raum für eine Koordination vorhanden wäre. Auch hier dürfte die Wechselwirkung dieser Dendrimersegmente mit den Chloroformmolekülen energetisch günstiger sein als mit dem Keggin-Ion. Bei den Phenylringen der G<sub>1</sub>-Dendrimergeneration findet man eine mehr oder minder radialsymmetrische Verteilung, wobei auch diese Phenylringe (wahrscheinlich aufgrund ihrer negativen Polarisierung) überwiegend vom Keggin-Ion weggerichtet und somit vom Chloroform erreichbar sind. Diese mehr oder minder strukturlose Verteilung der Phenylringe schlägt sich in der nahezu monoton abfallenden Paarverteilungsfunktion g<sub>P–C<sub>ph</sub></sub> der Phenylkohlenstoffe nieder.

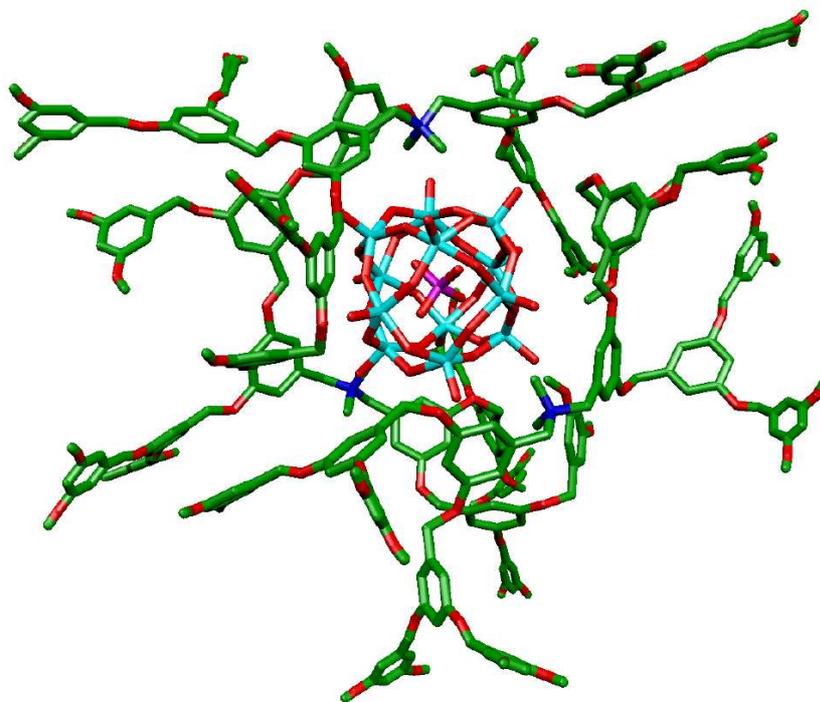
Die Verteilung der OCH<sub>2</sub>- und OCH<sub>3</sub>-Gruppen zeigt im Gegensatz hierzu eine deutliche Struktur. Während letztere frei rotieren können und jede Strukturierung entsprechender Paarverteilungsfunktionen physikalisch begründbar sein sollte, ist dies bei ersterer nicht der Fall. Die g<sub>P–O<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>-RDF hat drei Maxima bei 1170, 1250 und 1610 pm. Da diese Methoxygruppen nicht mehr direkt mit dem Keggin-Ion wechselwirken können, wird die räumliche Verteilung der Methoxygruppen höchstwahrscheinlich durch die Chloroformverteilung innerhalb der Dendrizenhülle bestimmt, indem die Methoxygruppen thermodynamisch günstige Wechselwirkungen mit den Chloroformmolekülen maximieren. Denn obwohl die Methoxygruppen nur dort zu finden sind, wo sich terminale Phenylringe aufhalten, haben die Oxymethylengruppen die Möglichkeit zur Ausrichtung der O–C<sub>Me</sub>-Bindungsachse.

Die OCH<sub>2</sub>-Gruppen sind ebenfalls mehr oder minder radialsymmetrisch verteilt, wie aus der g<sub>P–O<sub>CH<sub>2</sub></sub></sub>-RDF und Abbildung 8.4(a) ersichtlich ist. Man kann bei der räumlichen Verteilung der OCH<sub>2</sub>-Gruppen von vier Schalen sprechen, deren Lage durch die Maxima der g<sub>P–O<sub>CH<sub>2</sub></sub></sub>-RDF bei 790, 950, 1110 und 1370 pm gegeben sind. Allerdings ist anzunehmen, daß die räumliche Verteilung der Oxymethylengruppen durch die Phenylringverteilung determiniert wird und somit keine besonderen Erklärungen für deren Struktur notwendig sind.

Abbildung 8.4.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{116}H_{124}NO_{28})_3^- [PW_{12}O_{40}]$ .



(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.



(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

**Dendrizenmodell 6g1h.** Abbildung 8.5(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizenzentren, Abbildung 8.5(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **6g1h**.

Im zeitlichen Mittel liegen alle Arylringe jedes Dendrimerkations in einer Ebene, ebenso wie im Dendrizenmodell **3g1h**. Eine Hälfte der Dendrimerkationen steht nahezu senkrecht zur Oberfläche des Keggin-Ions, während die andere Hälfte tangential anliegt. Bei letzteren findet sich die schon beim Dendrizenmodell **3g1h** beschriebene Koordinationssituation an das Keggin-Ion wieder. Beide unterschiedlichen Koordinationssituationen führen zu zwei verschiedenen mittleren Zn–N Abständen, wie die zwei Maxima der  $g_{\text{Zn}-\text{C}_{\text{NMe}}}$ -RDF bei 610 und 710 pm zeigen. Die senkrecht stehenden Dendrimere haben im Gegensatz zu den tangential anliegenden nur über eine *tert*-Butylgruppe pro Dendrimer Kontakt zum Keggin-Ion. Aus den Paarverteilungsfunktionen der *tert*-Butylgruppenzentren geht eindeutig hervor, daß höchstwahrscheinlich Wasserstoff-Brückenbindungen zu Dodecawolframat-sauerstoffen vorliegen, die freie Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppen hierdurch aber nicht beeinträchtigt wird. Ersteres kann aus dem Maximum der  $g_{\text{Zn}-\text{H}_{t\text{Bu}}}$ -Paarverteilungsfunktion bei 610 pm und letzteres kann aus der Breite der  $g_{\text{Zn}-\text{H}_{t\text{Bu}}}$ - und  $g_{\text{Zn}-\text{C}_{t\text{Bu}}}$ -Paarverteilungsfunktionen geschlossen werden. Desweiteren besteht bei zwei der drei senkrecht stehenden Dendrimere im zeitlichen Mittel eine deutliche Pyramidalisierung des Pyridinstickstoffs.

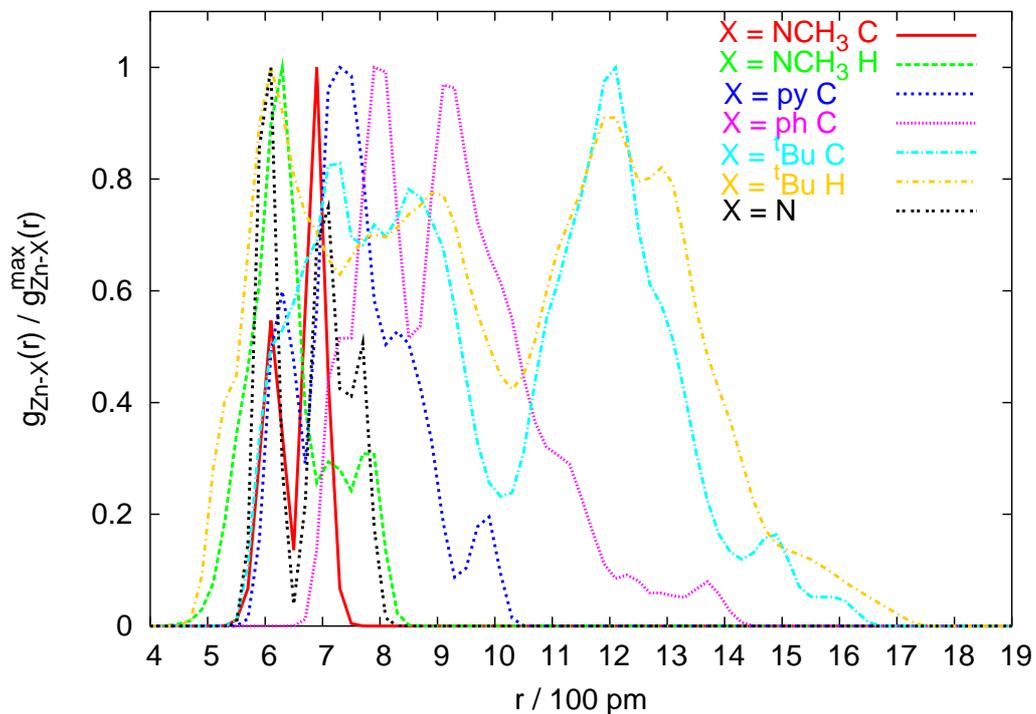
Die Struktur des Dendrizenmodells **6g1h** hat einen einfachen sterischen Grund: Sechs Dendrimere **9b** haben nicht genügend Raum für eine ausschließlich tangentiale Lage am Keggin-Ion. Dies zeigt sich darin, daß sich die tangential bzw. senkrecht zum Keggin-Ion befindlichen Dendrimere jeweils in einem Halbraum befinden. Eine solche Raumaufteilung zwischen beiden Koordinationssituation wird höchstwahrscheinlich durch van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den senkrecht koordinierenden Arylringen thermodynamisch begünstigt, die eine räumliche Nähe beider Koordinationssituationen nicht böte.

Das lokale Minimum der  $g_{\text{Zn}-\text{C}_{\text{ph}}}$ -Paarverteilungsfunktion zeugt von der Starrheit des Arylgerüsts der Dendrimerkationen, die eine deutliche Schalenstrukturierung der Verteilung der Phenylkohlenstoffe erster und zweiter Generation hervorruft. Neben der Ausbildung von zwei unterschiedlichen Halbräumen ist dies eine weitere Folge des Platzmangels um das Keggin-Ion, der zu einer Bewegungshemmung der Phenylringe führt. Denn bei freier Beweglichkeit könnte sich diese Schalenstruktur in den Paarverteilungsfunktionen nicht ausbilden. Die im Vergleich zum Dendrizenmodell **3g1h** geringere Beweglichkeit der Phenyl- und *tert*-Butylgruppen kann anhand ihrer Ortsfluktuationen (siehe Tabelle A.1) einfach bewiesen werden, denn die Phenylkohlenstoffe und -wasserstoffe haben in **6g1h** (i) kleinere Ortsfluktuationen und (ii) sind die Intervalle der Ortsfluktuationen kleiner als in **3g1h**.

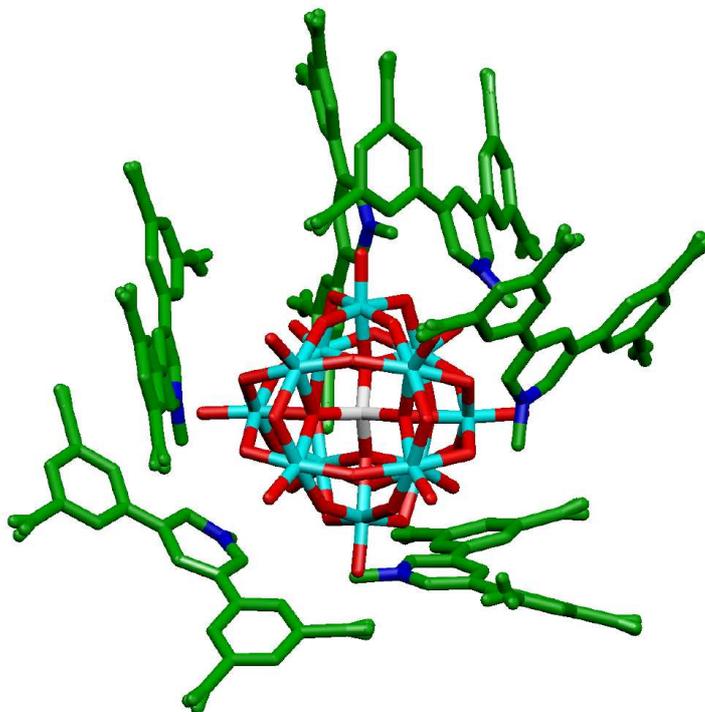
**Dendrizenmodell 6g2h.** Abbildung 8.6(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizenzentren, Abbildung 8.6(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **6g2h**.

Aus sterischen Gründen können die sechs Dendrimerkationen nicht wie im Dendrizenmodell **6g1h** nach Halbräumen getrennt entweder senkrecht oder tangential am Keggin-Ion koordinieren. Stattdessen sind beide Koordinationssituation räumlich dicht benachbart. Zum Teil ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen tangentialer oder senkrechter Koordination im Gegensatz zu den Systemen **3g1h**, **3g2h** und **6g1h** auch nicht mehr möglich. Dies resultiert aus der stärkeren gegenseitigen Verdrillung der im zeitlichen Mittel planaren 3,5-

Abbildung 8.5.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{34}H_{48}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .

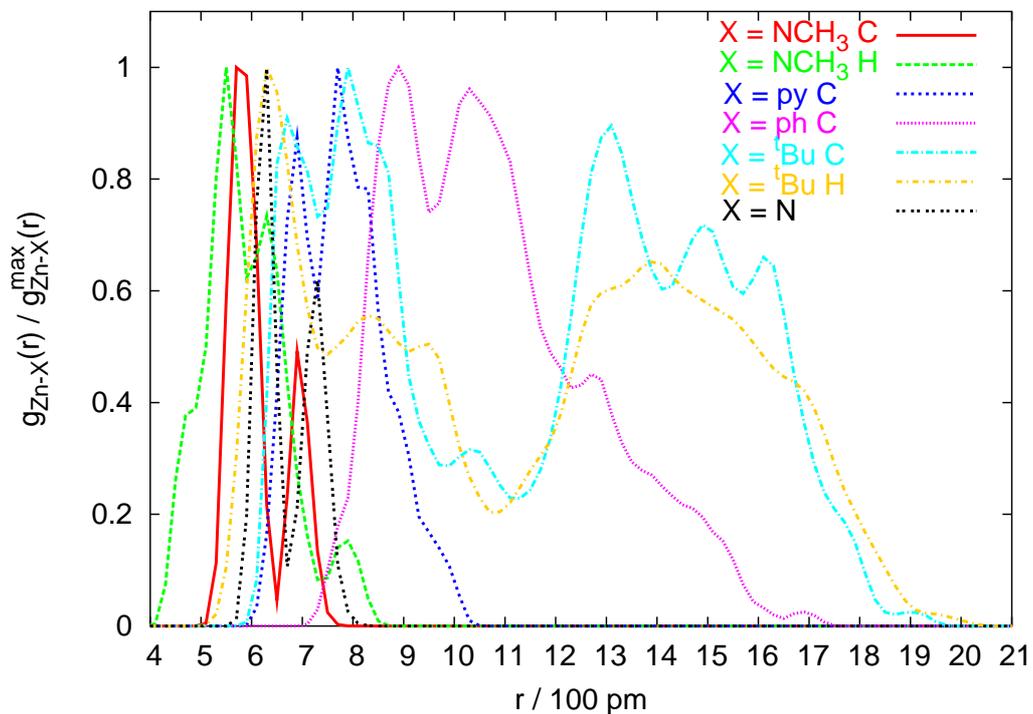


(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.

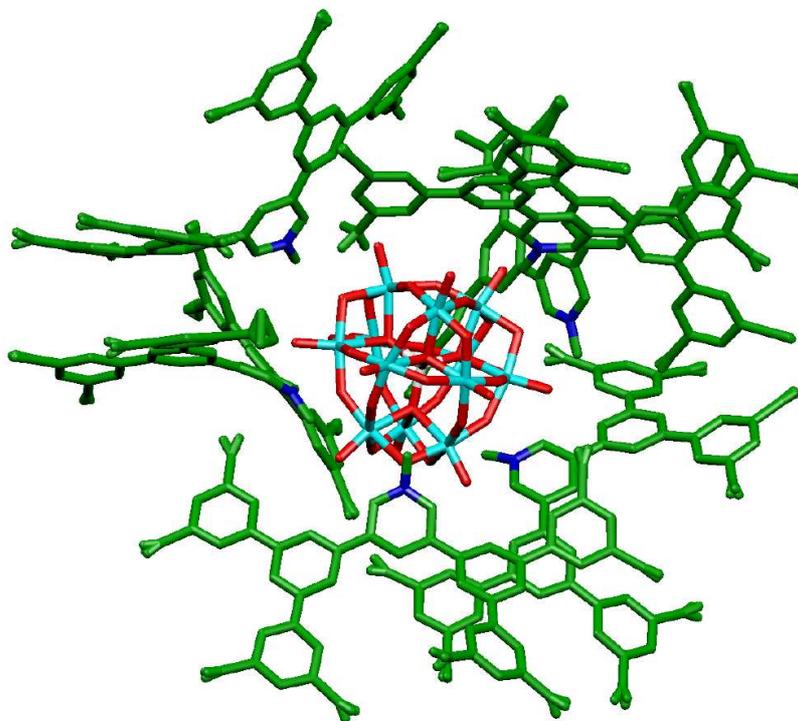


(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

Abbildung 8.6.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{74}H_{96}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$ .



(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.



(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

Bis(phenyl)phenyl-Substituenten eines jeden Dendrimerkations. Im Dendrzymmodell **6g2h** gibt es im Vergleich mit den Verbindungen **3g1h**, **3g2h** und **6g1h** weniger zum Keggin-Ion weisende *tert*-Butylgruppen. Diese bewirken die schon im Dendrzym **3g2h** beschriebene Chelatisierung. Hieraus resultiert das Maximum der  $g_{Zn-H_{tBu}}$ -RDF bei 630 pm. Da für die Chelatisierung das Dendrimerkation eine nahezu planare Konformation annehmen muß, findet sich die Chelatisierung jedoch nur bei zwei der sechs Dendrimeren. Die anderen vier Kationen sind hauptsächlich durch die  $NCH_3$ -Gruppe des Pyridiniums an das Keggin-Ion gebunden. Die vorliegende Koordinationssituation ergibt eine deutliche Strukturierung der Paarverteilungsfunktionen der *tert*-Butylgruppenzentren. Es finden sich in der  $g_{Zn-C_{tBu}}$ -RDF sechs Maxima und in der  $g_{Zn-H_{tBu}}$ -RDF vier. Besonders in letzter ist eine deutliche Lücke in der *tert*-Butylgruppenverteilung zwischen 1000–1200 pm zu erkennen, wo die Paarverteilungsfunktionen auf ein Fünftel ihres Maximalwertes abklingen. Aus der Existenz dieser Lücken und den relativ scharfen Maxima der beiden Paarverteilungsfunktionen kann man schließen, daß die freie Beweglichkeit der 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten relativ gering ist. Hingegen kann man aus dem Zusammenfallen der Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen in Abbildung 8.6(b) und aus der Breite der  $g_{Zn-H_{tBu}}$ -RDF ersehen, daß die *tert*-Butylgruppen frei rotieren können. Die geringe freie Beweglichkeit der 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten läßt sich eindeutig aus den Ortsfluktuationen (siehe Tabelle A.1) der Phenyl- und *tert*-Butylzentren ersehen, die von allen pyrididumbasierten Dendrzymen (**3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g2h**) am kleinsten sind.

Wie in **6g1h** finden sich auch in **6g2h** zwei verschiedene mittlere P–N-Abstände, sichtbar in den zwei Maxima der  $g_{P-N}$ -RDF bei ungefähr 630 und 730 pm. An den  $g_{P-H_{NMe}}$ - und  $g_{P-C_{NMe}}$ -RDF kann man erkennen, daß ein Großteil der Pyridinringe senkrecht zur Oberfläche des Keggin-Ions steht, da das Maximum der  $g_{Zn-H_{NMe}}$ -RDF (550 pm) vor dem Maximum der  $g_{Zn-C_{NMe}}$ -RDF (570 pm) und dieses wiederum vor dem Maximum der  $g_{Zn-N}$ -RDF auftritt.

Den auffälligsten Unterschied zum Dendrzymmodell **6g1h** stellt die parallele Anordnung der 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten verschiedener Dendrimerkationen dar, die durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen der Arylringe thermodynamisch stabilisierend und die Struktur sterisch bestimmend sind. Aus rein geometrischen Gründen tritt hierdurch die Schalenstrukturierung der Phenylkohlenstoffe in der  $g_{P-C_{ph}}$ -Paarverteilungsfunktion nur undeutlich hervor: Statt einer ausgeprägten Struktur, wie sie bei den *tert*-Butylgruppenzentren zu sehen ist, ist die  $g_{P-C_{ph}}$ -RDF bis auf ein lokales Minimum und zwei schwache lokale Maxima bei 1250 und 1710 pm relativ strukturlos.

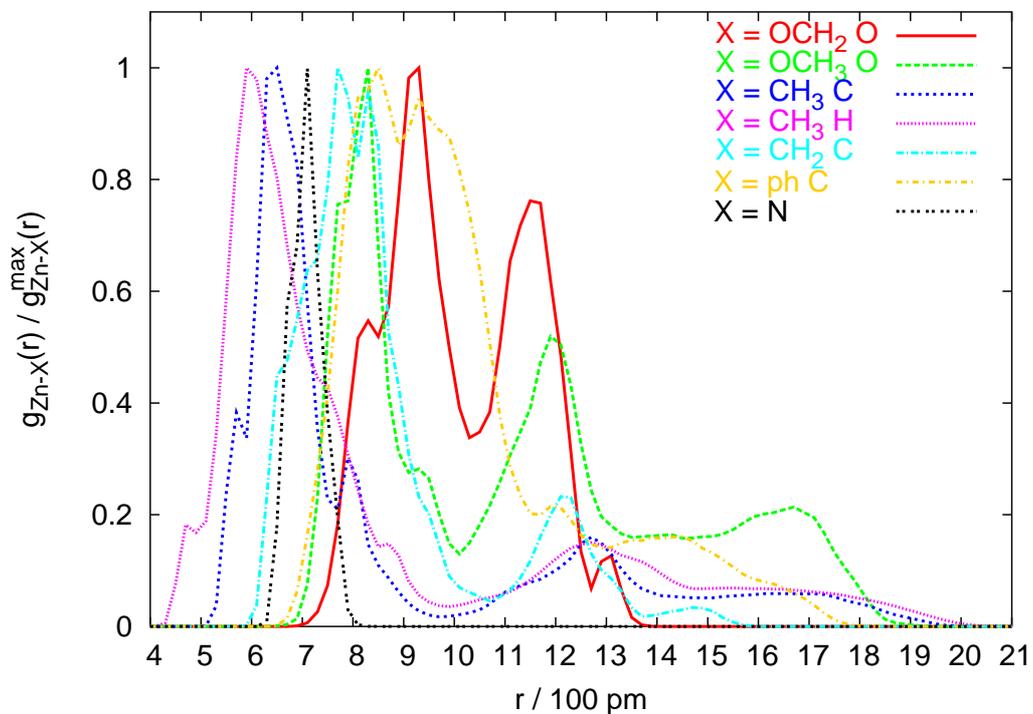
**Dendrzymmodell 6g1w.** Abbildung 8.7(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrzymzentren, Abbildung 8.7(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **6g1w**.

Anders als in **3g1w** hat sich der  $G_0$ -Bereich der Dendrimerkationen signifikant von einer  $C_{2v}$ -symmetrischen Konformation entfernt. Dies ist ein Beweis für die auch in diesem Fall ausreichend lange Simulationsdauer, die eine strukturelle Relaxation aus der Startkonfiguration ermöglicht hat.

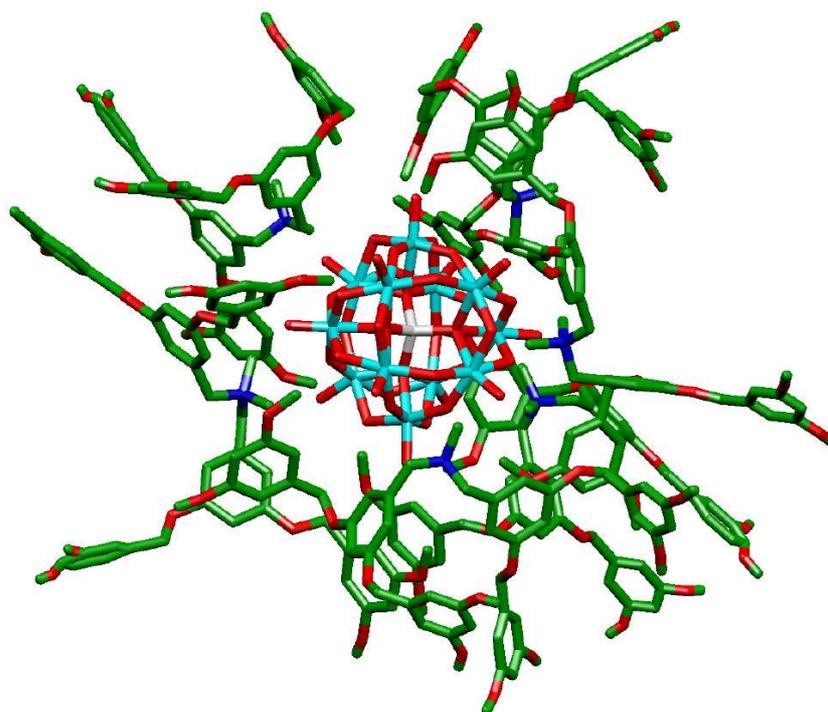
Aus dem Maximum der  $g_{Zn-N}$ -RDF bei 710 pm folgt, daß alle Stickstoffzentren vom Zink (nahezu) gleichweit entfernt sind. Wie im Dendrzymmodell **3g1w** haben sich die Dendrimerkationen so orientiert, daß neben den  $NCH_3$ - auch einige  $NCH_2$ -Wasserstoffe in elektrostatischen Kontakt mit dem Keggin-Ion treten können. Im Falle der  $NCH_3$ -Gruppen

8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.7.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{52}H_{60}NO_{12})_6^- [ZnW_{12}O_{40}]$ .



(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.



(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

ist dies an den Maxima der  $g_{\text{Zn-H}_{\text{NMe}}}$ - und  $g_{\text{Zn-C}_{\text{NMe}}}$ -RDF bei 590 pm bzw. 650 pm erkenntlich. Hingegen bewirken die dem Keggin-Ion nahen  $\text{NCH}_2$ -Gruppen nur eine Schulter der  $g_{\text{Zn-C}_{\text{CH}_2}}$ -RDF bei rund 700 pm. Die Maxima der  $g_{\text{Zn-C}_{\text{Me}}}$ - und  $g_{\text{Zn-H}_{\text{Me}}}$ -RDF werden neben den  $\text{NCH}_3$ -Gruppen auch durch Methoxygruppen verursacht. Die Paarverteilungsfunktionen der  $\text{OCH}_2$ -Gruppen weisen vier Maxima auf, wobei die globalen Maxima der  $g_{\text{Zn-C}_{\text{CH}_2}}$ - und  $g_{\text{Zn-O}_{\text{OCH}_2}}$ -RDF bei 770 bzw. 930 pm liegen. Verglichen mit dem **3g1w** liegt das erste globale Maximum bei 770 pm in **6g1w** 80 pm näher am Keggin-Ion.

Während im zeitlichen Mittel rund ungefähr die eine Hälfte aller Phenylringe der ersten und zweiten Generation vom Keggin-Ion weg ins Chloroform weist, zeigt die andere Hälfte zum Keggin-Ion. Bei den zum Keggin-Ion zeigenden Phenylringen handelt es sich zu ungefähr gleichen Teilen um  $G_1$ - und  $G_2$ -Phenylringe, wobei erstere über ihre Arylwasserstoffe koordinieren und letztere über deren Methoxy-Wasserstoffe. Es erfolgt ausschließlich eine senkrecht auf das Keggin-Ion ausgerichtete Orientierung der Phenylringebene der zum Dodecawolframat weisenden Arylringe. Zwischen den Phenylringen verschiedener Dendrimerkationen bilden sich koplanare Anordnungen, wie sie sich auch in den zeitlich gemittelten Strukturen von z.B. **6g2h** finden. Insgesamt ergibt sich eine nahezu strukturlose Verteilung der Phenylkohlenstoffe.

**Dendrizzymmodell 6g2w.** Abbildung 8.8(a) zeigt radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizzymzentren, Abbildung 8.8(b) die zeitlich gemittelte Gerüststruktur von **6g2w**.

Im Dendrizzymmodell **6g2w** koordinieren im zeitlichen Mittel zwei Dendrimerkationen mit  $\text{NCH}_3$ - und  $\text{NCH}_2$ -Wasserstoffen an das Keggin-Ion, während die restlichen vier Dendrimerkationen ausschließlich über die  $\text{NCH}_3$ -Wasserstoffe koordinieren. Dies führt zu zwei Maxima der  $g_{\text{P-N}}$ -RDF bei 710 und 730 pm. Aus den Maximapositionen der  $g_{\text{Zn-H}_{\text{CH}_3}}$ - und  $g_{\text{Zn-H}_{\text{CH}_2}}$ -RDF bei 630 bzw. 670 pm ist ersichtlich, daß beide Wasserstofftypen nahezu dieselbe Entfernung zum Dodecawolframat haben.

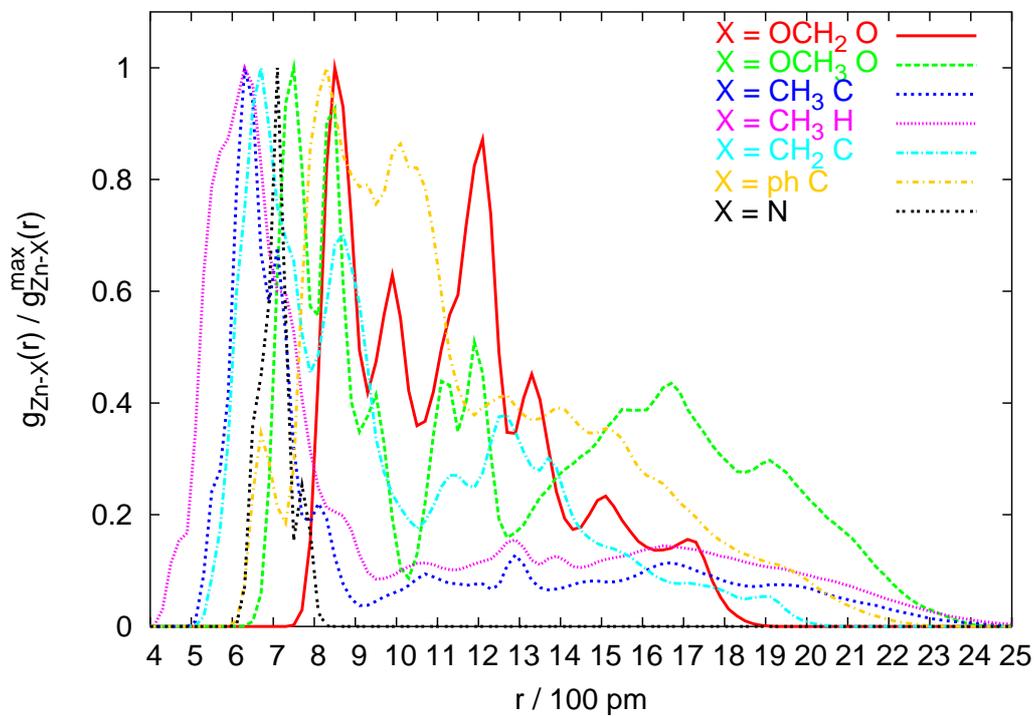
Im zeitlichen Mittel stehen zwei Drittel der  $G_0$ -Phenylringe senkrecht zum Keggin-Ion während der Rest tangential anliegt. Bei den  $G_1$ -Phenylringen findet man ausschließlich eine von **5** weggerichtete Orientierung, wobei eine radialsymmetrische Verteilung beobachtet wird. Etwas weniger als die Hälfte der  $G_2$ -Phenylringe weist zum Keggin-Ion, wobei bis auf einen tangential angeordneten Phenylring alle anderen senkrecht orientiert sind. Diese koordinieren über terminale Methoxygruppen an das Keggin-Ion, wodurch das Maximum der  $g_{\text{Zn-O}_{\text{OCH}_3}}$ -RDF bei 750 pm hervorgerufen wird. Die restlichen Phenylringe weisen vom Keggin-Ion weg und befinden sich in der Peripherie der Dendrizzymschale.

Bei der Verteilung der  $\text{OCH}_2$ -Gruppen findet sich eine stark strukturierte  $g_{\text{Zn-O}_{\text{OCH}_2}}$ -PKF, dies deutet auf eine relativ geringe Bewegungsfreiheit im Inneren der Dendrizzymschale hin, die sicherlich durch die sterische Überfrachtung verursacht wird. Als weiteres Indiz hierfür können die Ortsfluktuationen der  $\text{OCH}_2$ -Sauerstoffe dienen (siehe Tabelle A.2), die im Dendrizzymmodell **6g2w** kleiner als in den anderen Dendrizzymmodellen **3g1w**, **3g2w** oder **6g1w** sind. Interessanterweise ist jedoch die Obergrenze der Ortsfluktuationen rund 60 pm höher als im Dendrizzymmodell **3g1w**. Einige Oxymethylengruppen sind in **6g2w** also beweglicher als in **3g1w**.

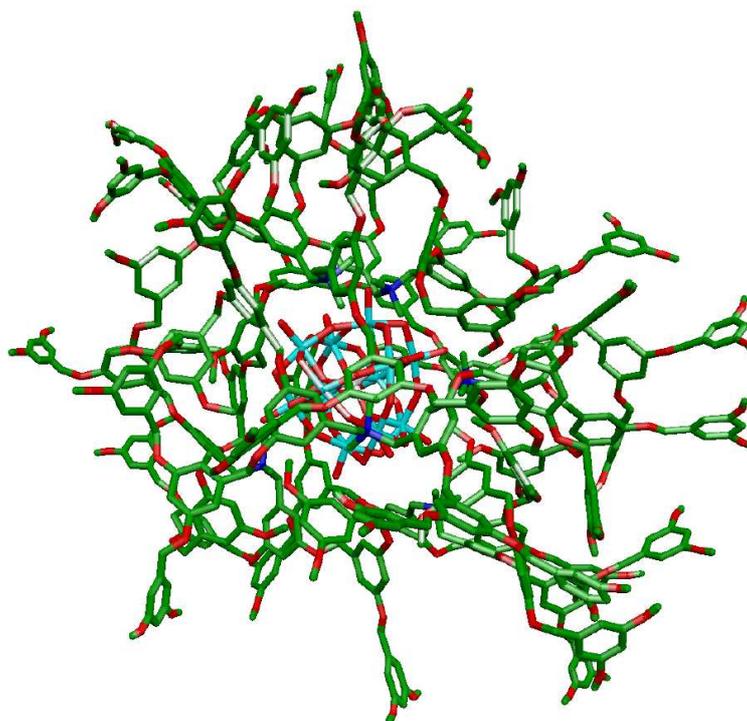
Die sterische Überfrachtung dürfte auch für das Fehlen von koplanaren Phenylringanordnungen, wie sie in den anderen Dendrizzymmodellen gefunden werden, verantwortlich sein. Auch die Paarverteilungsfunktionen der Methoxygruppenzentren, vor allem die  $g_{\text{Zn-O}_{\text{OCH}_3}}$ -PKF, weisen eine stärkere Strukturierung als im analogen Dendrizzymmodell **3g2w** auf.

8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.8.: Radiale Paarverteilungsfunktionen ausgewählter Dendrizymzentren und zeitlich gemittelte Struktur (ohne H-Atome) von  $(C_{116}H_{124}NO_{28})_6^-$   $[ZnW_{12}O_{40}]$ .



(a) Radiale Paarverteilungsfunktionen.



(b) Zeitlich gemittelte Struktur.

Dies dürfte auch ein Resultat der geringen freien Beweglichkeit der Dendrizymschalenzentren sein. Die Ortsfluktuationen der OCH<sub>3</sub>-Sauerstoffe haben die kleinsten minimalen Fluktuationen von allen Dendrizymmodellen, jedoch sind die maximalen Ortsfluktuationen größer als die des Dendrizymmodells **3g1w**, ganz analog zum Verhalten der OCH<sub>2</sub>-Sauerstoffe.

### 8.6.2. Molekulare Deskriptoren der Substratdurchlässigkeit einer Dendrizymschale

Neben einer experimentellen Bestimmung ist auch eine theoretische Vorhersage und Quantifizierung der Substratspezifität eines Dendrizyms wünschenswert. Solange die Substratspezifität auf einem Größenausschlußeffekt beruht und die chemische Affinität zwischen Dendrizymschale und Substrat vernachlässigbar ist, resultiert die Substratspezifität eines Dendrizyms aus der Substratdurchlässigkeit (Permeabilität) der Dendrizymschale. Denn Reagenz und Substrat müssen für eine chemische Reaktion gleichzeitig oder nachfolgend an/mit dem Dendrizymkern zusammenstoßen. Aus diesem Grund sollte ein Maß der Dendrizymschalen-Permeabilität auch ein Maß der Substratspezifität sein. Für die qualitative und möglicherweise auch quantitative Vorhersage der Substratpermeabilität sollten sich für nahezu sphärische Dendrizymkerne die radialen Paarverteilungsfunktionen der Lösemittelzentren eignen. Denn wenn das van-der-Waals-Volumen der Solvensmoleküle größer oder gleich dem der Substratmoleküle ist, ist der von dem Lösemittel in der Dendrizymschale eingenommene Raum potentiell auch für die Substratmoleküle zugänglich. Ist das van-der-Waals-Volumen der Solvensmoleküle kleiner als das der Substratmoleküle, so ergibt sich zumindest bei Vergleich der Substratpermeabilitäten verschiedener Dendrzyme ein qualitatives Maß der Substratspezifität.

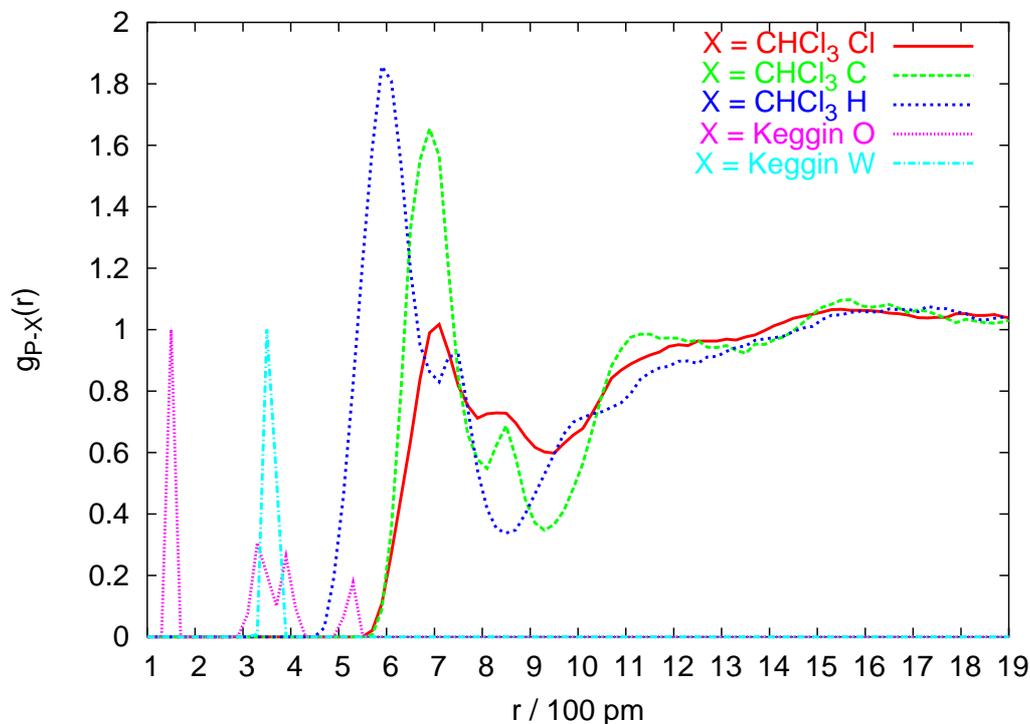
Paarverteilungsfunktionen sind zwar statische, weil zeitlich-gemittelte Größen, dennoch könnte durch die Untersuchung radialer Paarverteilungsfunktionen einzelner Solvensmoleküle auch dynamische Informationen über die Verweilzeit innerhalb der Dendrizymschale und der Transferzeit vom Lösemittel durch die Dendrizymschale zum Dendrizymkern erhalten werden. Allerdings wäre die Varianz der Ergebnisse aufgrund der kleinen Stichprobe vermutlich sehr groß.

Als Deskriptor der Substratdurchlässigkeit der Dendrizymschale eignet sich aus diesen Gründen gut die Chloroformverteilung innerhalb der Simulationsbox, denn das van-der-Waals-Volumen eines Chloroformmoleküls ist vergleichbar mit dem kleinerer Substratmoleküle. Die Chloroformverteilung kann am einfachsten durch radiale Paarverteilungsfunktionen,  $g_{X-El_{CHCl_3}}$  zwischen dem Keggin-Heteroatom  $X = P, Zn$  und den Chloroformelementen  $El = C, H, Cl$ , beschrieben werden. Für jedes System sind diese Funktionen graphisch dargestellt, siehe Abbildungen 8.9–8.12.

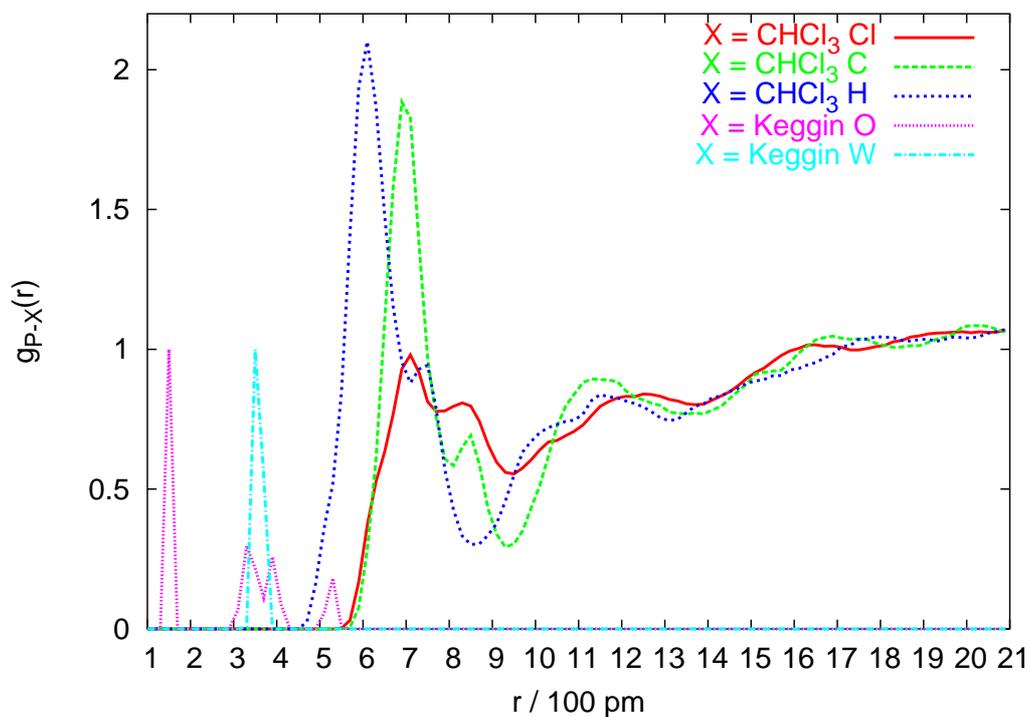
Bei allen hier untersuchten Dendrizymlösungen haben die  $g_{X-El_{CHCl_3}}$ -RDFF qualitativ dieselbe Gestalt: Im Abstandsbereich von 480 pm–1000 pm (Dendrizymkern: **4**) bzw. 510 pm–1100 pm (Dendrizymkern: **5**) vom Keggin-Heteroatom  $X$  wird eine mehr oder minder stark ausgeprägte Strukturierung der entsprechenden radialen Paarverteilungsfunktion gefunden, die aus ein oder zwei, teils globalen (Dendrzyme **10–15**), teils lokalen Maxima (Dendrzyme **16, 17**), sowie dem zweittiefsten<sup>2</sup> Minimum am Ende dieses Intervalls, besteht. Nach diesem Minimum steigen die radialen Paarverteilungsfunktionen unter Ausbildung von weiteren, schwach ausgebildeten Extrema auf den Mittelwert der radialen Paarverteilungsfunktionen

<sup>2</sup>Das globale Minimum einer radialen Paarverteilungsfunktion ist immer bei  $r = 0$  zu finden.

Abbildung 8.9.: Radiale Paarverteilungsfunktionen der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von **3g1h** und **3g2h**. Die RDFF der Dedecawolframatzentren sind nach Gl. (8.5.4) reskaliert.

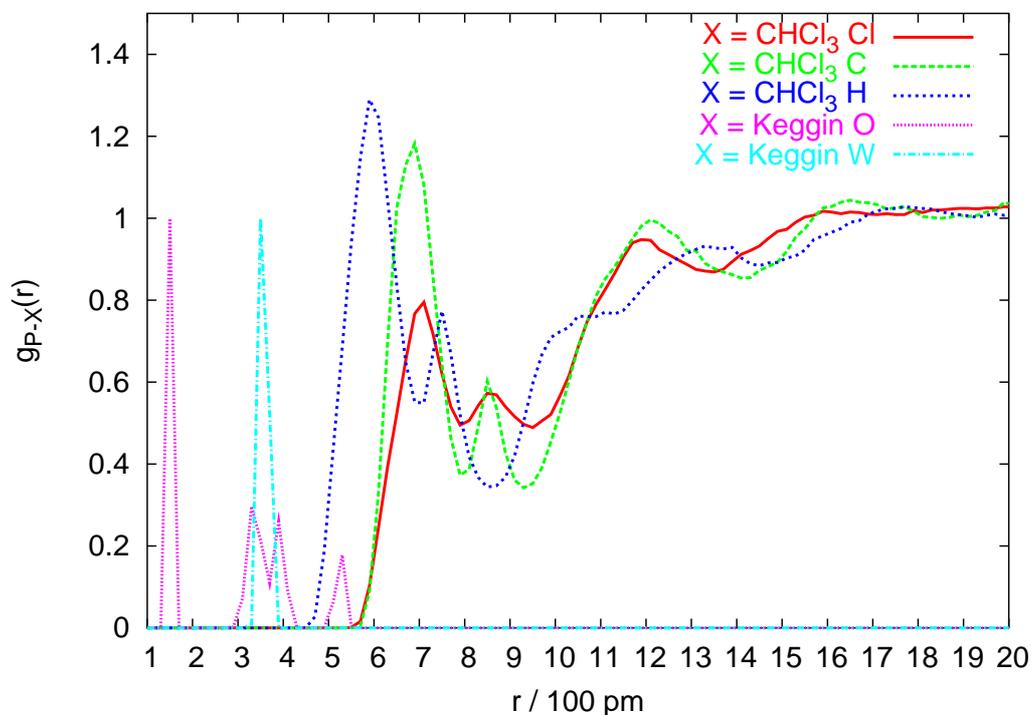


(a) Dendrzymmodell **3g1h**.

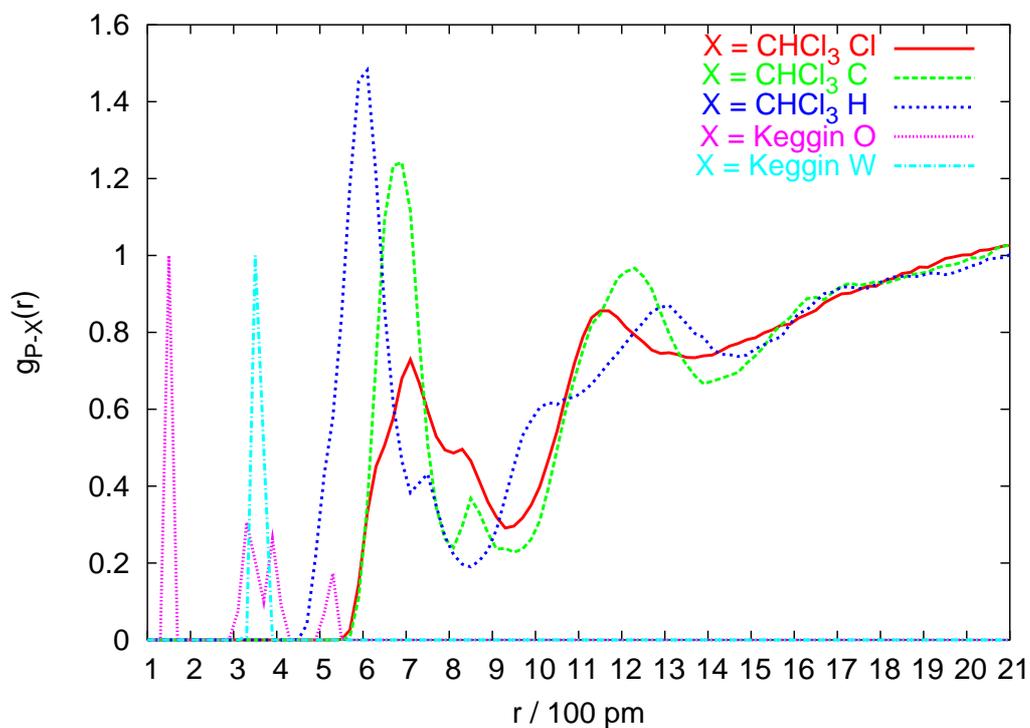


(b) Dendrzymmodell **3g2h**.

Abbildung 8.10.: Radiale Paarverteilungsfunktionen der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von **3g1w** und **3g2w**. Die RDFF der Dedecawolframatzentren sind nach Gl. (8.5.4) reskaliert.

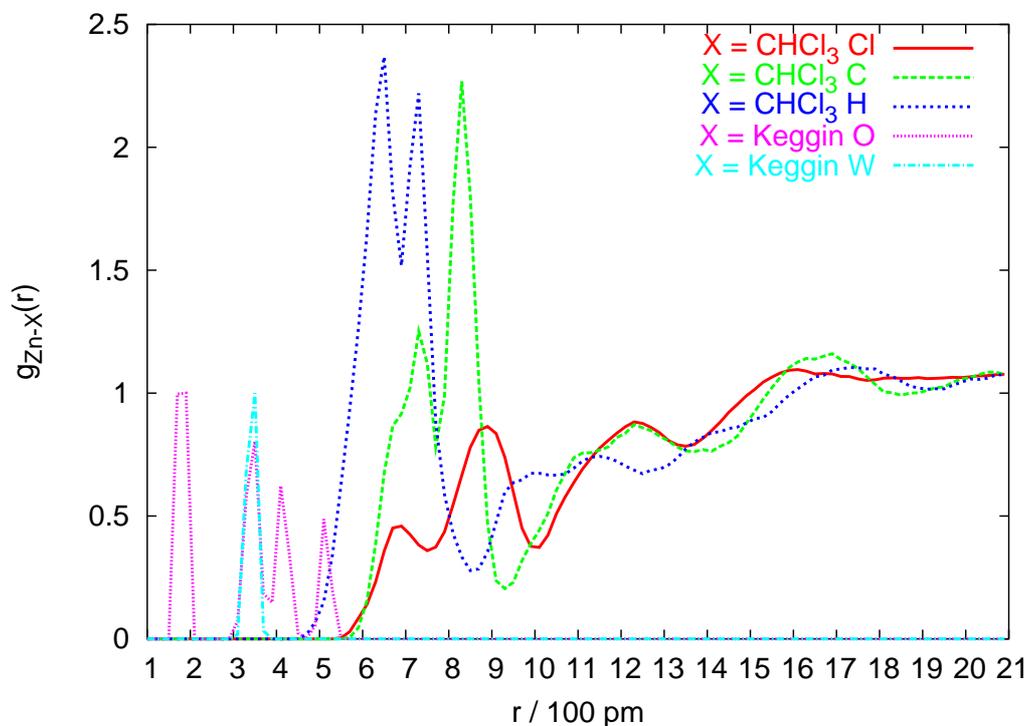


(a) Dendrzymmodell **3g1w**.

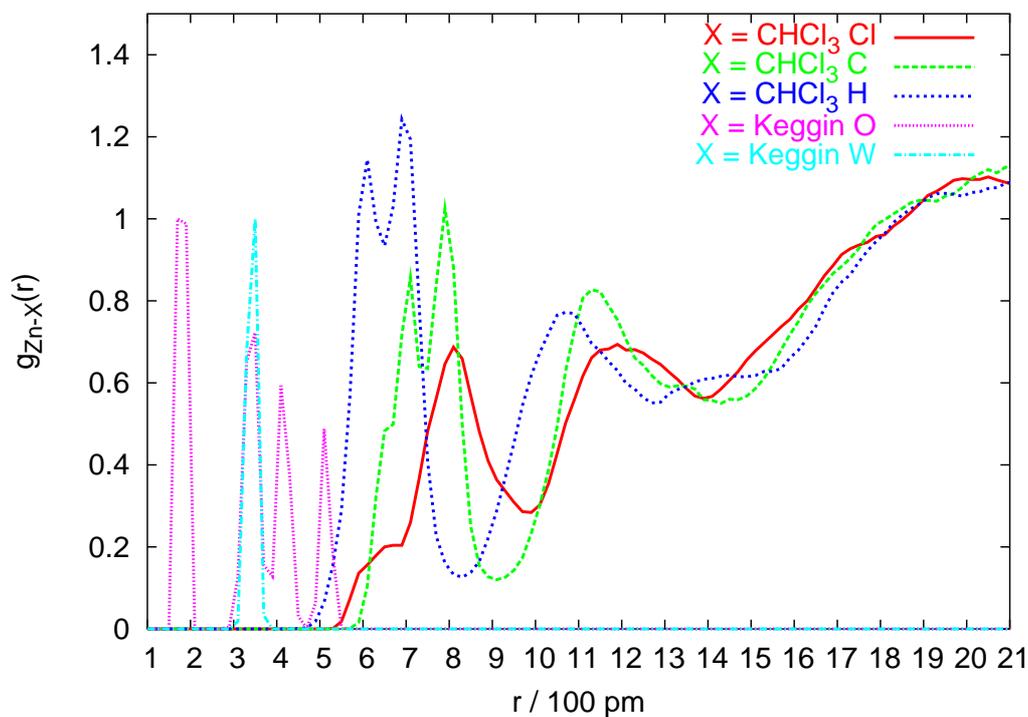


(b) Dendrzymmodell **3g2w**.

Abbildung 8.11.: Radiale Paarverteilungsfunktionen der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von **6g1h** und **6g2h**. Die RDFF der Dedecawolframatzentren sind nach Gl. (8.5.4) reskaliert.

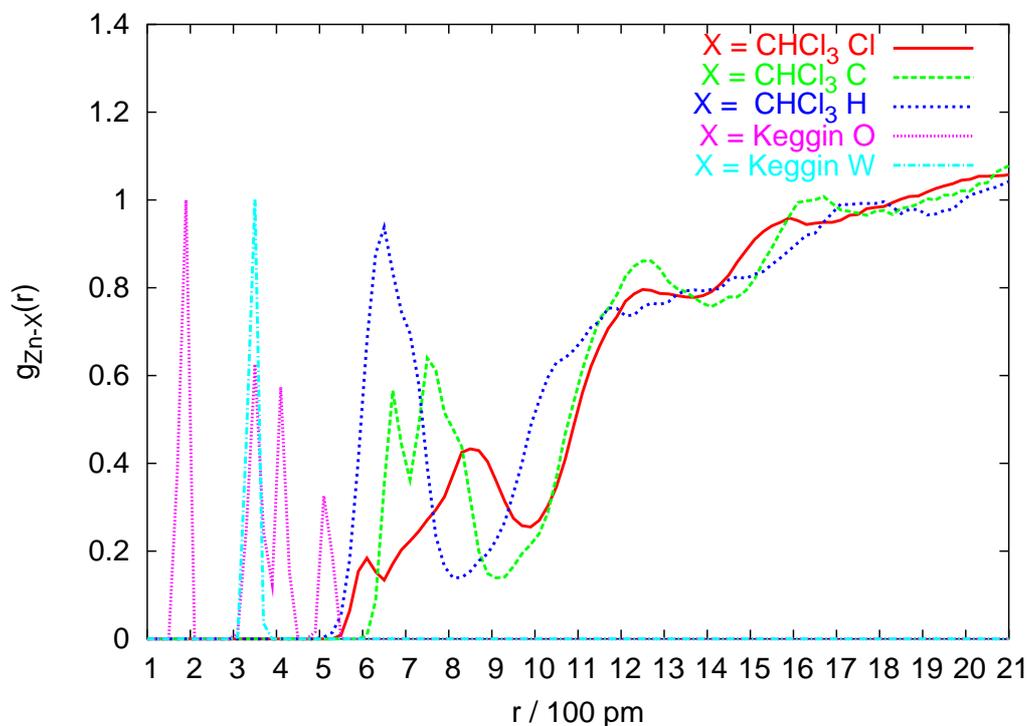


(a) Dendrzymmodell **6g1h**.

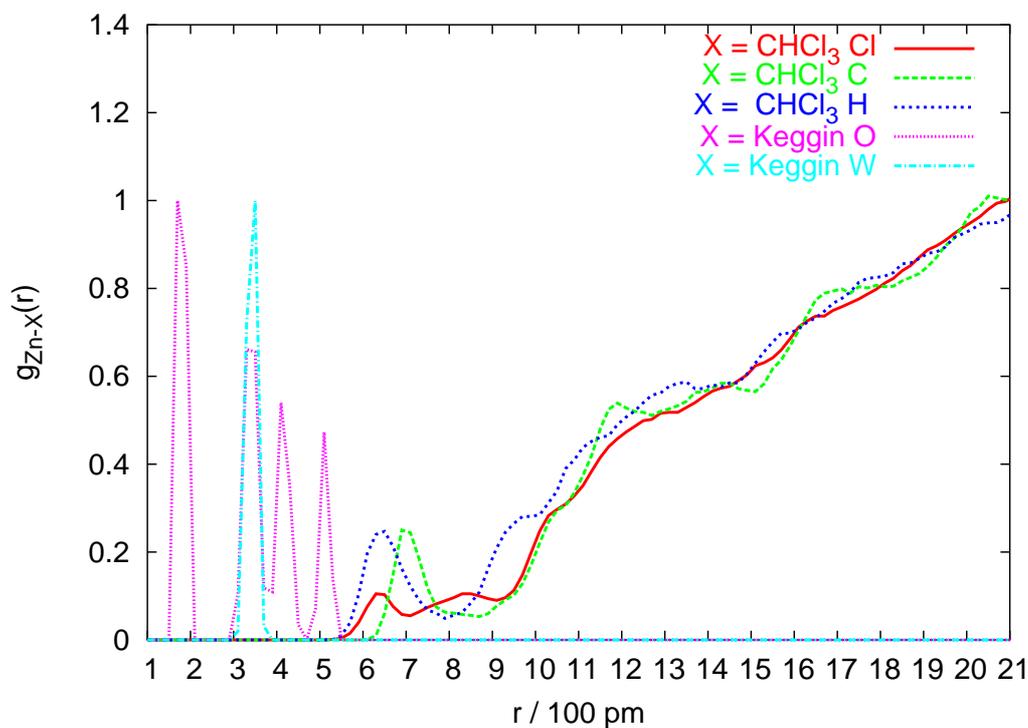


(b) Dendrzymmodell **6g2h**.

Abbildung 8.12.: Radiale Paarverteilungsfunktionen der Chloroform- und Dedecawolframatzentren von **6g1w** und **6g2w**. Die RDFP der Dedecawolframatzentren sind nach Gl. (8.5.4) reskaliert.



(a) Dendrzymmodell **6g1w**.



(b) Dendrzymmodell **6g2w**.

## 8. MD-Simulationen von Dendrizen in Chloroform-Lösung

an. Das Auftreten eines globalen Maximums (des zweittiefsten Minimums) in den  $g_{X-\text{El}_{\text{CHCl}_3}}$ -RDF bedeutet, daß sich in dem entsprechenden Volumenelement winkelmittelt mehr (weniger) Chloroform-Moleküle befinden als im Mittel über die gesamte Simulationsbox. Dies entspricht im Fall eines Maximums einer Solvatation durch Chloroform-Moleküle und im Fall eines Minimums einem Volumenausschluß des Chloroforms durch Dendrizenatome.

Aus den verschiedenen Paarverteilungsfunktionen der Chloroformelemente ergibt sich eindeutig, daß in jeder Dendrizenlösung das Keggin-Ion vom Chloroform höchstwahrscheinlich unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den  $\text{O}_{\mu_i}$ - und  $\text{O}_t$ -Zentren des Keggin-Ions (wobei allerdings erstere seltener genutzt werden) und dem Chloroform-Wasserstoff solvatisiert wird. Denn die Summe (287 pm) aus den van-der-Waals-Radien vom Chloroform-Wasserstoff (119 pm) und  $\text{O}_{\mu_i}$  (168 pm) bzw.  $\text{O}_t$  (166 pm) wird unterschritten:  $\langle d(\text{O}_t-\text{H}_{\text{CHCl}_3}) \rangle = 70 \pm 20$  pm. Daß  $g_{X-\text{H}_{\text{CHCl}_3}}$  noch vor dem Erwartungswert des  $X-\text{O}_t$ -Abstandes einen endlichen, wenn auch geringen Wert annimmt, ist der Beweis, daß auch die  $\text{O}_{\mu_i}$ -Zentren an diesen Wechselwirkungen teilnehmen.

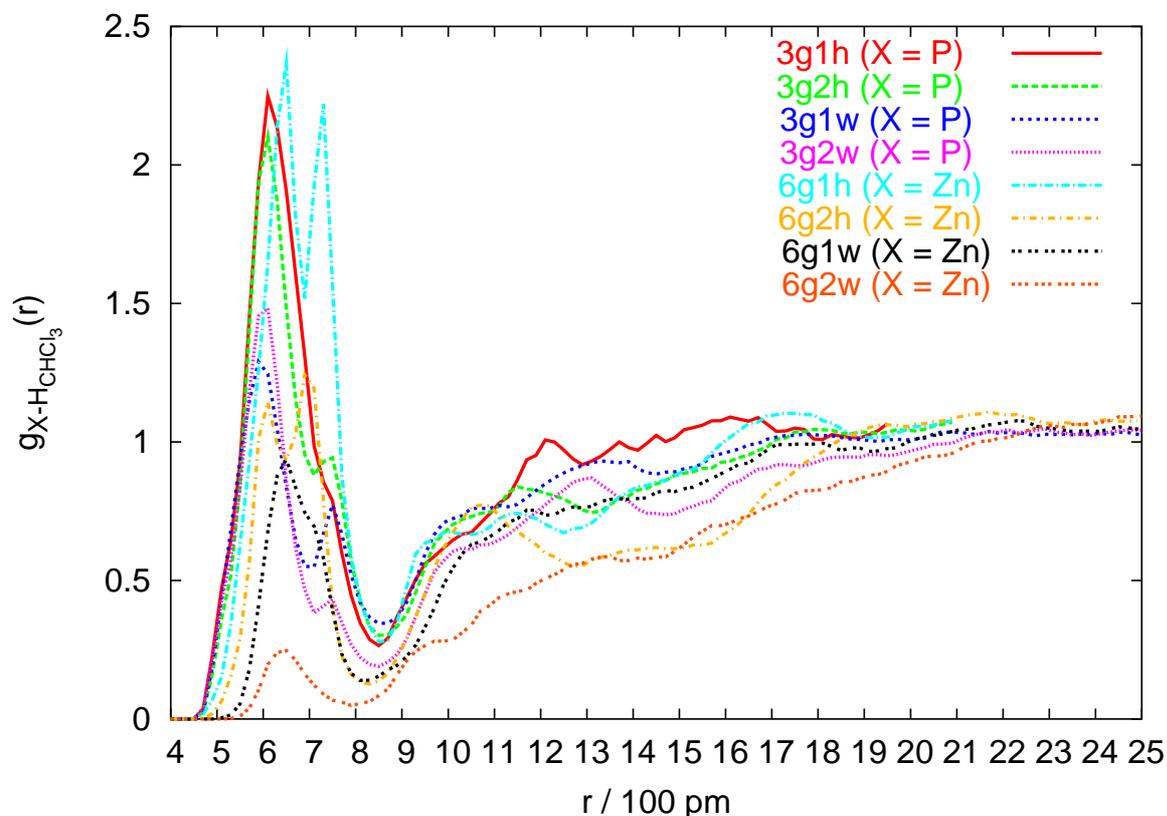
Die zweittiefsten Minima der radialen Chloroformelement-Paarverteilungsfunktionen liegen ungefähr 200 pm hinter dem Abstand, bei dem radiale Paarverteilungsfunktionen zwischen Keggin-Heteroatom und Dendrimerzentren zum ersten Mal einen von Null verschiedenen Wert annehmen, dieser Abstand liegt bei allen Dendrizen bei ungefähr 600 pm. Die globalen Minima entstehen also durch den Ausschluß von Chloroform-Molekülen durch die direkt um das Keggin-Ion vergleichsweise kompakte Dendrizenhülle.

Die lokalen Minima der radialen Paarverteilungsfunktionen der Chloroformelemente im Bereich von 1000–1800 pm werden durch Ausschluß von Chloroform-Molekülen durch die z.T. sehr beweglichen terminalen Gruppen der Dendrizenhülle bewirkt. Diese nehmen aufgrund der endständigen Lage im Vergleich zu den dem Keggin-Ion nähergelegenen Dendrimersegmenten ein größeres mittleres Volumen ein und bewirken somit ein im Vergleich zu den weiter innen gelegenen Dendrimersegmenten einen höheren Chloroform-Ausschluß.

Im folgenden soll auf Details der  $g_{X-\text{H}_{\text{CHCl}_3}}$ -RDF eingegangen werden, um die Permeabilität der Dendrizenhülle bezüglich der Abhängigkeit vom Dendrontyp, von der Dendrimergeneration und von der Koordinationszahl des Keggin-Ions (Anzahl an elektrostatisch gebundenen Dendrimerkationen) zu untersuchen. Diese Analyse beschränkt sich aus folgendem Grund auf die Analyse der  $g_{X-\text{H}_{\text{CHCl}_3}}$ -RDF: Da der Chloroform-Wasserstoff endständig ist und pro Chloroform-Molekül einmal vorkommt, muß bei der Interpretation von Abständen nur der van-der-Waals-Radius des Chloroform-Wasserstoffatoms und des anderen betreffenden Atoms berücksichtigt werden. Unter Permeabilität der Dendrizenhülle soll an dieser Stelle verstanden werden, daß sich Substrat- oder Chloroform-Moleküle dem Dendrizenkern nähern können. Hierbei ist es theoretisch und experimentell unerheblich, ob diese Annäherung eine Diffusion durch Kavitäten der Dendrizenhülle darstellt oder ob die Chloroform- bzw. Substrat-Moleküle direkt zum Dendrizenkern diffundieren können, weil dieser unvollständig von der Dendrizenhülle umschlossen ist. Abbildung 8.13 stellt die  $g_{X-\text{H}_{\text{CHCl}_3}}$ -RDF aller untersuchten Dendrizen-Lösungen zusammen.

Als einfaches (aber winkelmittelt) Maß der Permeabilität der Dendrizenhülle eignet sich die Höhe des globalen Maximums der  $g_{X-\text{H}_{\text{CHCl}_3}}$ -RDF: Je höher das globale Maximum, desto größer die Permeabilität der Dendrizenhülle, da wie oben schon erwähnt das erste Maximum durch Solvatation des Keggin-Ions verursacht wird. Ausgehend hiervon lassen sich folgende Aussagen in einem Vergleich der beiden Dendrimerarten **8b**, **8c** und **9b**, **9c**, treffen.

Abbildung 8.13.: Radiale Paarverteilungsfunktionen der Chloroform-Wasserstoffe aller in dieser Arbeit untersuchten Dendrizymmodelle.



*Einfluß des Dendrimertyps:* Werden Generation und Koordinationszahl des Dendrimers konstant gehalten, kann der Einfluß des Dendrimertyps auf die Permeabilität der Dendrizymschale bestimmt werden. Aus Abbildung 8.13 ergibt sich eindeutig, daß (bei identischer Generation und Koordinationszahl) die Permeabilität der Dendrizyme mit Dendrizymschalen aus **8b** bzw. **8c** (Dendrizymmodelle **3g1w**, **3g2w**, **6g1w** und **6g2w**) geringer ist als derjenigen mit Dendrizymschalen aus **9b** bzw. **9c** (Dendrizymmodelle **3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g1h**). Dies stimmt mit der naiven Erwartung überein, daß die im Vergleich zu den Dendrimern **9b** und **9c** sterisch anspruchsvolleren Dendrimere **8b** und **8c** eine dichtere Dendrizymschale aufbauen. Daß die Dendrizymschale mit Dendrimern auf Basis quartärer Ammoniumkationen bei gleicher Generation und gleicher Koordinationszahl des Keggin-Ions tatsächlich räumlich anspruchsvoller sind, wurde weiter oben anhand der maximalen radialen Ausdehnung gezeigt.

*Einfluß der Koordinationszahl:* Wenn Typ und Generation des Dendrimers konstant gehalten werden, kann der Einfluß der Koordinationszahl des Keggin-Ions auf die Substratdurchlässigkeit der Dendrizymschale untersucht werden. Bei den pyridiniumbasierten Dendrimern der ersten Generation hat das Dendrizym **3g1h** eine geringere Permeabilität als das Dendrizym **6g1h**. Dies ist einfach zu verstehen, wenn die unterschiedlichen Strukturen in Betracht gezogen werden, die weiter oben bereits diskutiert worden sind: Da aufgrund der

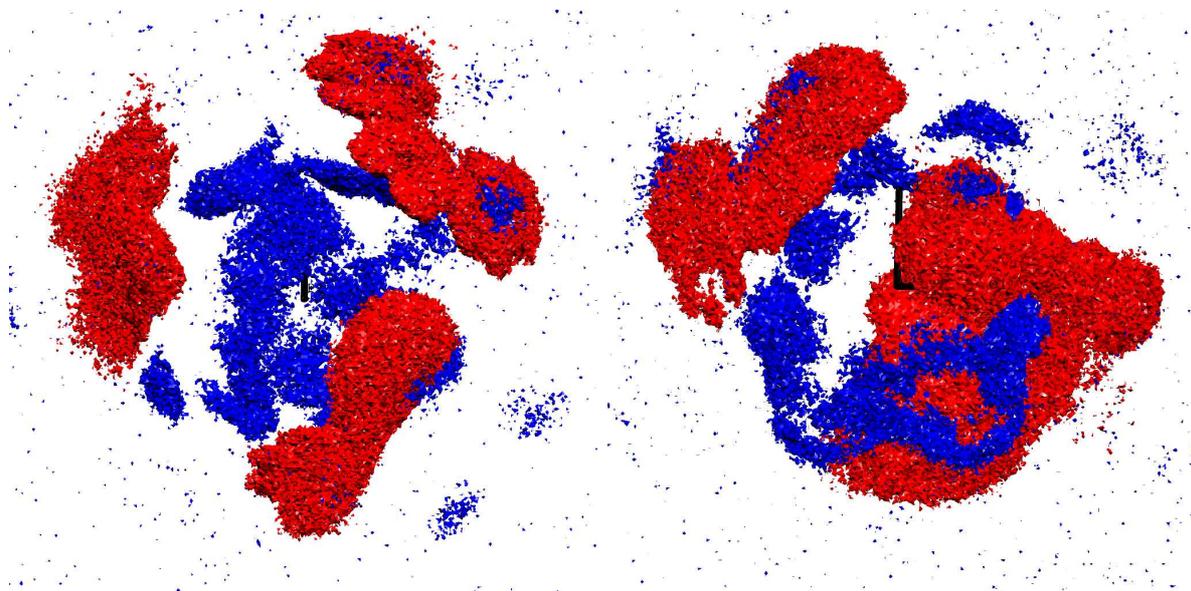
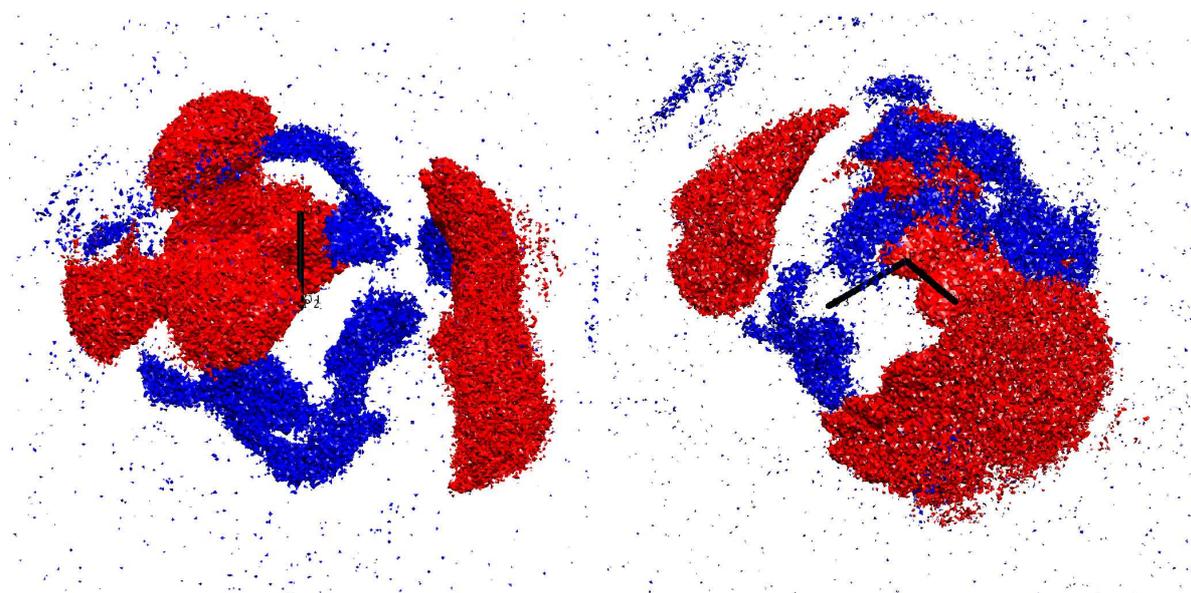
weitestgehend planaren Koordination der Phenylringe im Dendrizen **3g1h** ein großer Teil der Oberfläche des Keggin-Ions dem Chloroform nicht zugänglich ist, bleiben nur die Pole bezüglich der Stickstoff-Phosphor-Ebene übrig. Die Struktur des Dendrizens **6g1h** hingegen bietet nahezu aus jeder Raumrichtung genug Platz für eine Diffusion der Chloroform-Moleküle bis an das Keggin-Ion. In den benzyletherbasierten Dendrizen ist erwartungsgemäß die Permeabilität des **6g1w**-Systems geringer als die des **3g1w**-Systems. Bei den Dendrimeren der zweiten Generation ist das **6g2h**-System weniger chloroform-durchlässig als das **3g2h**-System und das **6g2w**-System undurchdringlicher als das **3g2w**-System. Die aus Dendrimeren der zweiten Generation aufgebauten Dendrizen verhalten sich also der Erwartung entsprechend, daß mit steigender Koordinationszahl des Dendrizenkerns die Permeabilität der Dendrizenschale geringer wird. Wie am Beispiel der Dendrimerer erster Generation zu sehen ist, erweist sich die implizite Annahme, daß die Dendrizenstruktur bei Dendrimeren unterschiedlicher Generation identisch sein sollte, als falsch und somit auch die Hypothese, daß bei niedrigerer Koordinationszahl des Dendrizenkerns die Substratdurchlässigkeit steigen sollte.

*Einfluß der Dendrimergeneration:* Wenn die Koordinationszahl des Keggin-Ions und der Dendrimerentyp konstant gehalten werden, kann der Einfluß der Dendrimergeneration auf die Permeabilität untersucht werden. Ebenfalls erwartungsgemäß sinkt die Permeabilität der Dendrizenschale mit wachsender Generation. Ausnahme hiervon sind die Systeme **3g1w** und **3g2w**, denn das **3g1w**-System ist für das Chloroform schwieriger zu durchdringen als das **3g2w**-System. Da die Systeme **6g1w** und **6g2w** sich entgegengesetzt verhalten, kann der Trend bei den Dendrizen **3g1w** und **3g2w** kein Effekt des Dendronentyps sein, sondern muß in der unterschiedlichen Bewegungsfreiheit der terminalen Gruppen liegen. Vergleicht man die zeitlich gemittelten Strukturen der Dendrizen **3g1w** und **3g2w**, so sollte auch bei diesen beiden Systemen die Permeabilität der Dendrizenschale mit wachsender Generation geringer werden, da in den zeitlich gemittelten Strukturen in **3g1w** wesentlich mehr Keggin-Oberfläche unbedeckt erscheint als in **3g2w**. Diese statische Strukturinformation sagt jedoch nichts über die Beweglichkeit der terminalen Gruppen in den Systemen aus. Diese ist im Dendrizen **3g1w** bedeutend niedriger als im Dendrizen **3g2w**. Dies kann man anhand der in **3g2w** größeren Fluktuationen (siehe Tabelle A.2) der Dendrimerzentren deutlich erkennen. D.h. trotz der höheren Belegung der Keggin-Oberfläche im Dendrizen **3g2w** ergibt sich durch die größere Beweglichkeit der terminalen Gruppen eine höhere Permeabilität, so daß im zeitlichen Mittel mehr Chloroform-Moleküle an den Dendrizenkern diffundieren können als im Dendrizen **3g1w**.

Für den Vergleich der Permeabilitäten aller Dendrizen untereinander (unabhängig von Koordinationszahl des Keggin-Ions, Dendrimerentyp und Dendrimergeneration) ergibt sich folgende Reihenfolge bei Verwendung der Höhe der  $g_{X-H_{CHCl_3}}$ -RDF als Maß der Permeabilität: **6g1h** > **3g1h** > **bf3g2h** > **3g2w** > **3g1w** > **6g2h** > **6g1w** > **6g2w**. Dies entspricht nur in etwa der aufgrund der sterischen Ansprüche der Dendrimerer zu erwartenden Reihenfolge: **3g1h** > **3g2h** > **3g1w** > **3g2w** > **6g1h** > **6g2h** > **6g1w** > **6g2w**.

Die Abbildungen 8.14–8.21 zeigen Isoflächendarstellungen der räumlichen Paarverteilungsfunktionen  $g_{OXO-H_{CHCl_3}}$  und  $g_{OXO-C_{Aryl}}$  aller hier untersuchter Dendrizenmodelle. Aufgrund eines fehlenden Raunggitters in diesen Abbildungen ist lediglich eine qualitative Analyse der räumlichen Paarverteilungsfunktionen möglich. Als Maßstab für Abstände innerhalb der Abbildungen kann jedoch der O–X-Abstand der dargestellten O–X–O-Einheit verwendet werden, die jeweils in den perspektivischen Darstellungen zu erkennen sind.

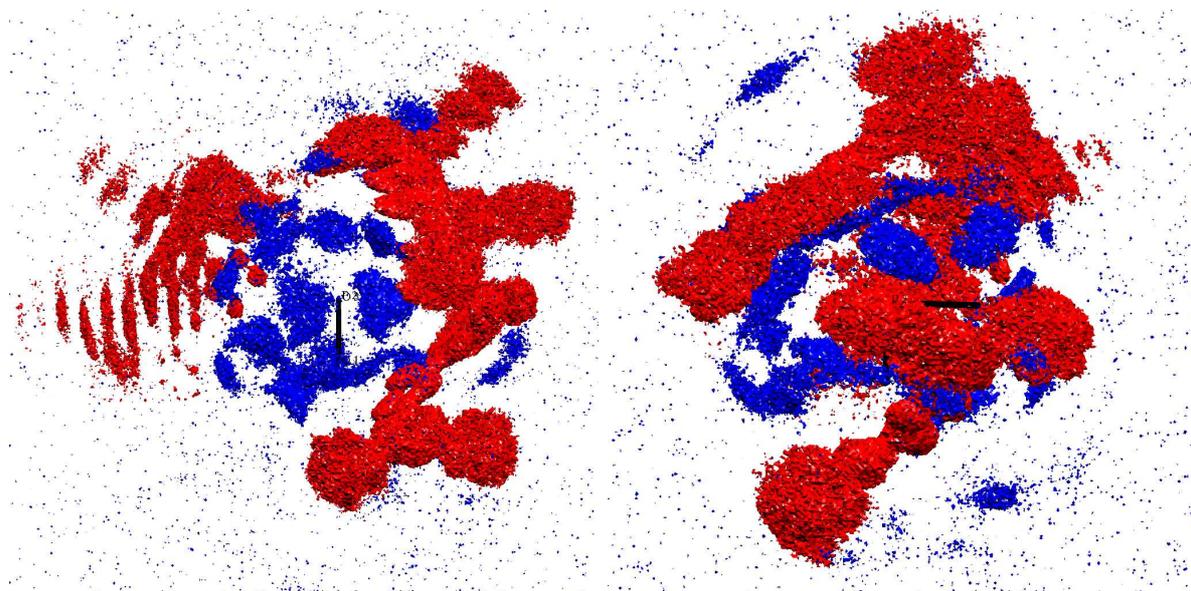
Abbildung 8.14.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OPO-X}}$  des Systems **3g1h** (rot:  $X = \text{C}_{\text{aryl}}$ , Isowert: 50; blau:  $X = \text{H}_{\text{CHCl}_3}$ , Isowert: 8). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–P–O-Gruppierung sichtbar.

(a) Blick entlang  $x$ -Achse.(b) Blick entlang  $y$ -Achse.(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

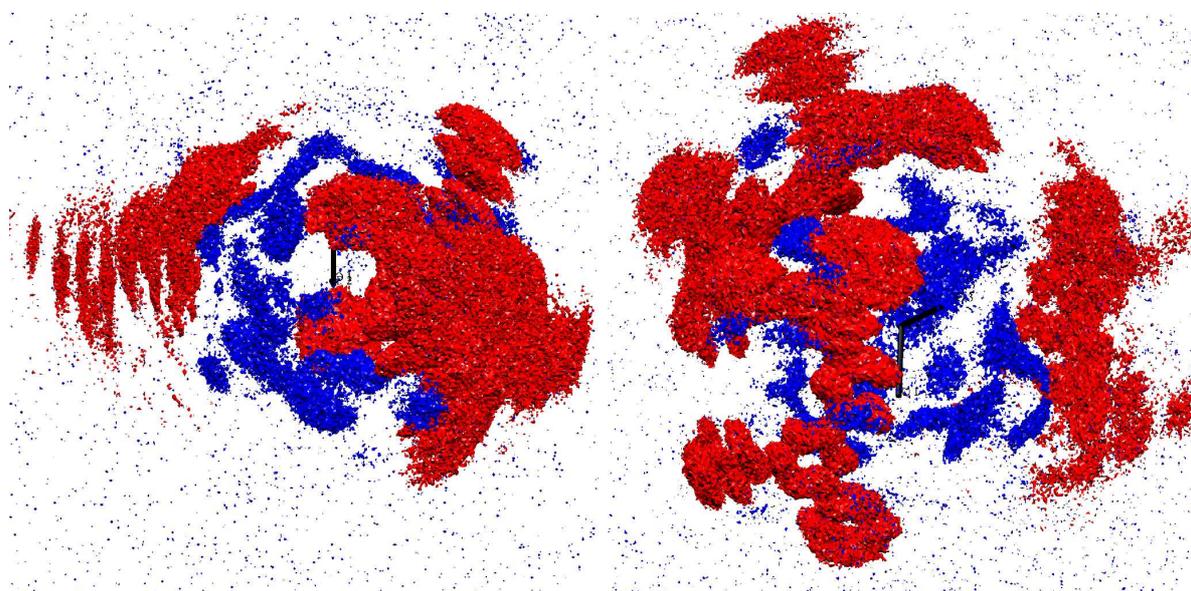
## 8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.15.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OPO-X}}$  des Systems **3g2h** (rot:  $X = \text{C}_{\text{aryl}}$ , Isowert: 70; blau:  $X = \text{H}_{\text{CHCl}_3}$ , Isowert: 9). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–P–O-Gruppierung sichtbar.



(a) Blick entlang  $x$ -Achse.

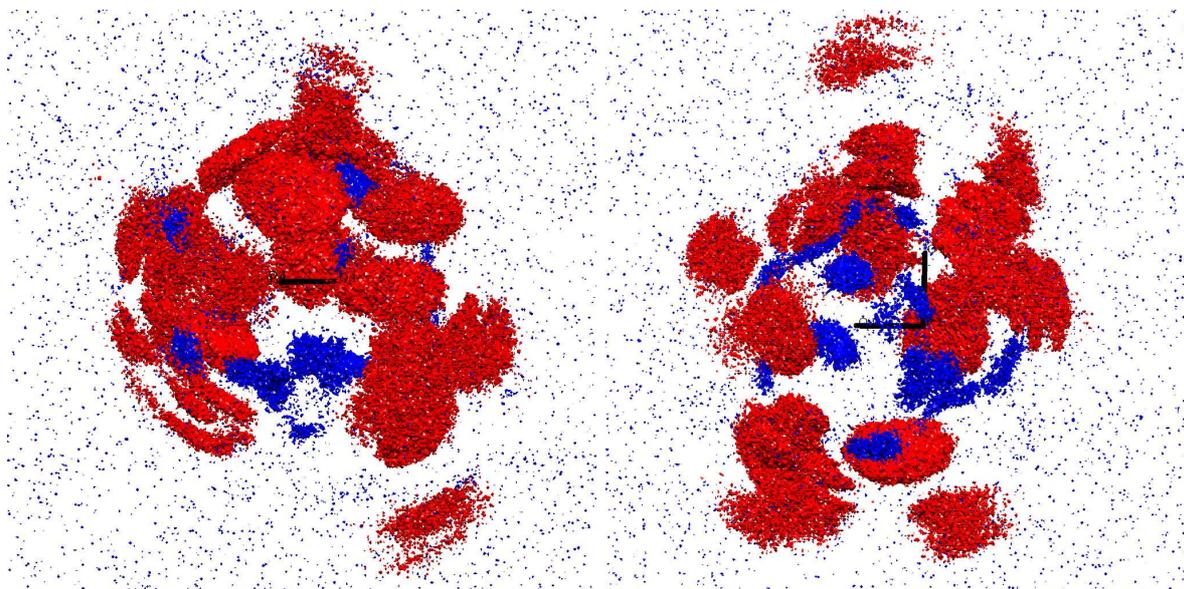
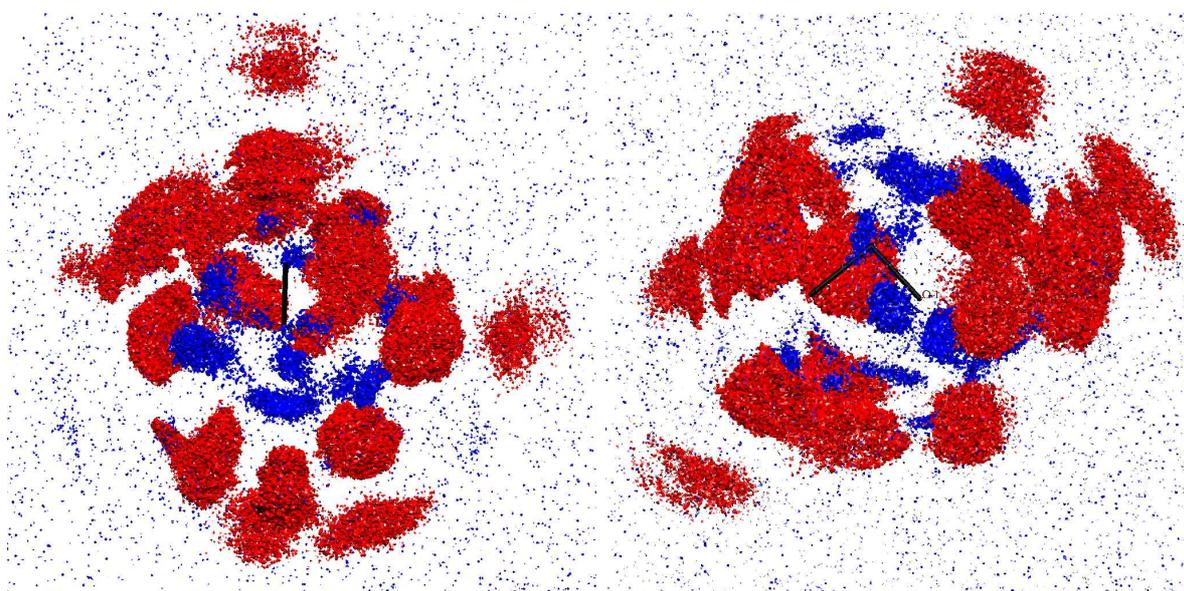
(b) Blick entlang  $y$ -Achse.



(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

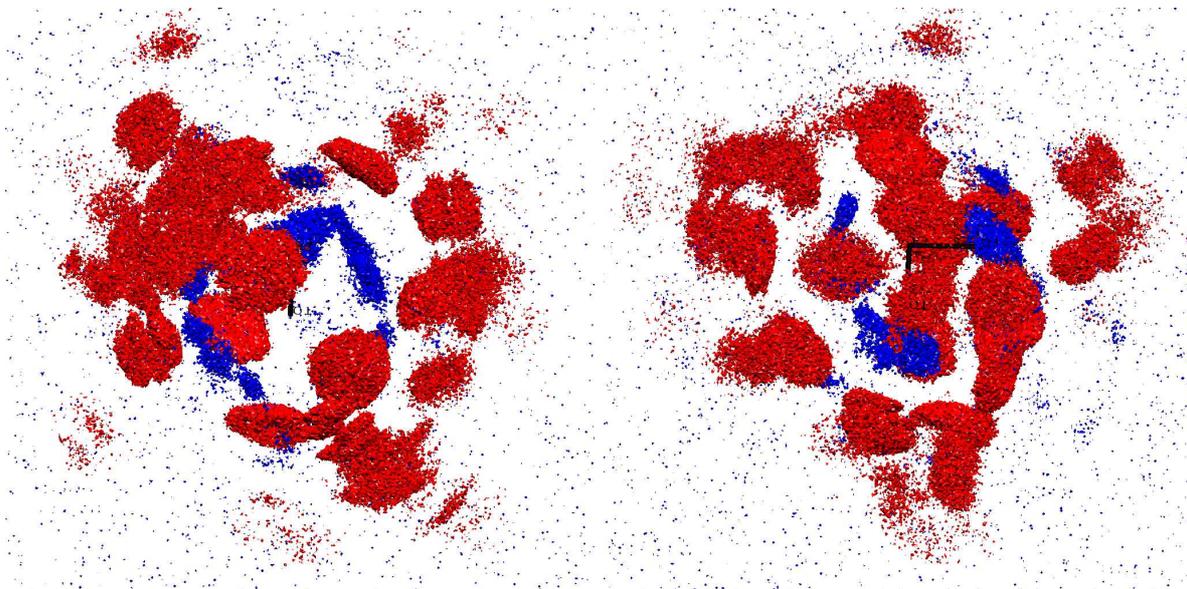
Abbildung 8.16.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OPO-X}}$  des Systems **3g1w** (rot: X = C<sub>aryl</sub>, Isowert: 120; blau: X = H<sub>CHCl<sub>3</sub></sub>, Isowert: 10). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–P–O-Gruppierung sichtbar.

(a) Blick entlang  $x$ -Achse.(b) Blick entlang  $y$ -Achse.(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

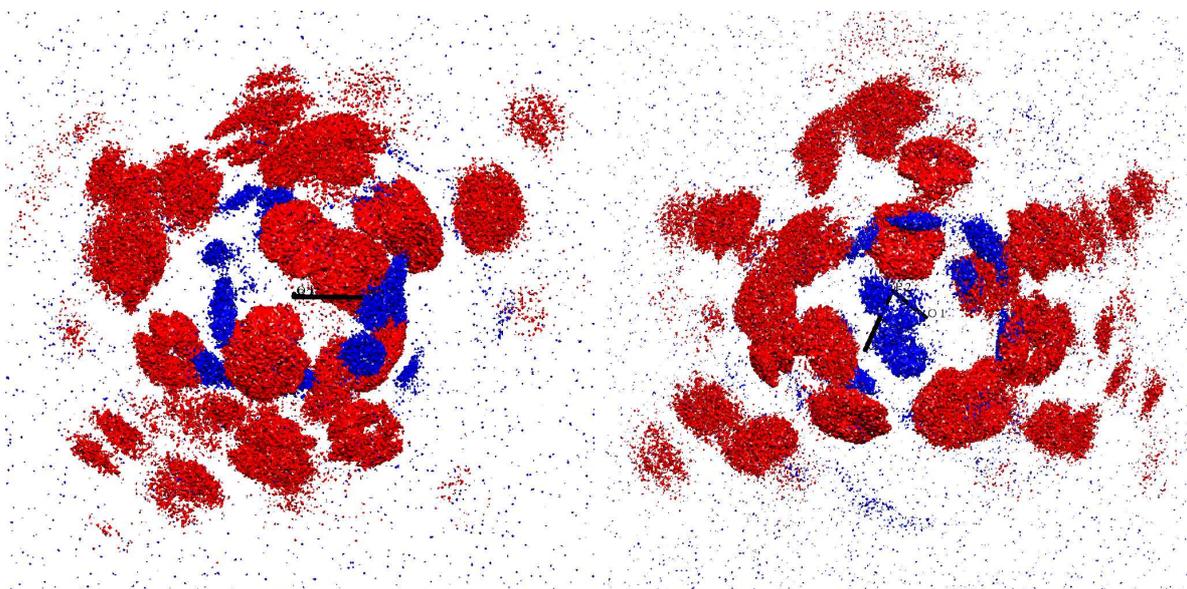
## 8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.17.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OPO-X}}$  des Systems **3g2w** (rot:  $X = \text{C}_{\text{aryl}}$ , Isowert: 100; blau:  $X = \text{H}_{\text{CHCl}_3}$ , Isowert: 12). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–P–O-Gruppierung sichtbar.



(a) Blick entlang  $x$ -Achse.

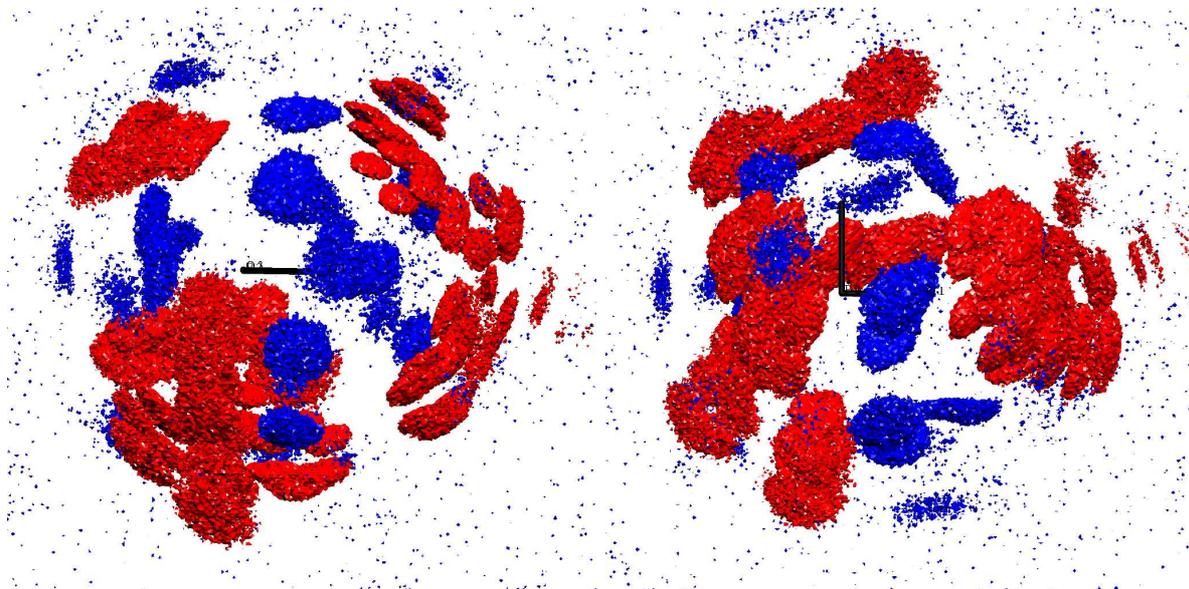
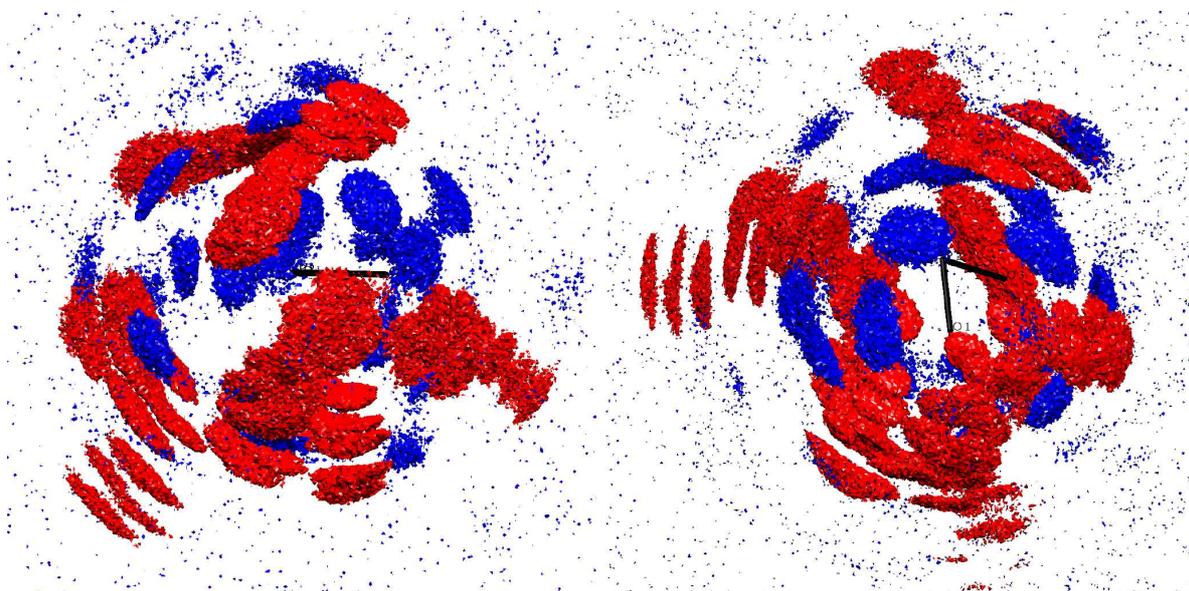
(b) Blick entlang  $y$ -Achse.



(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

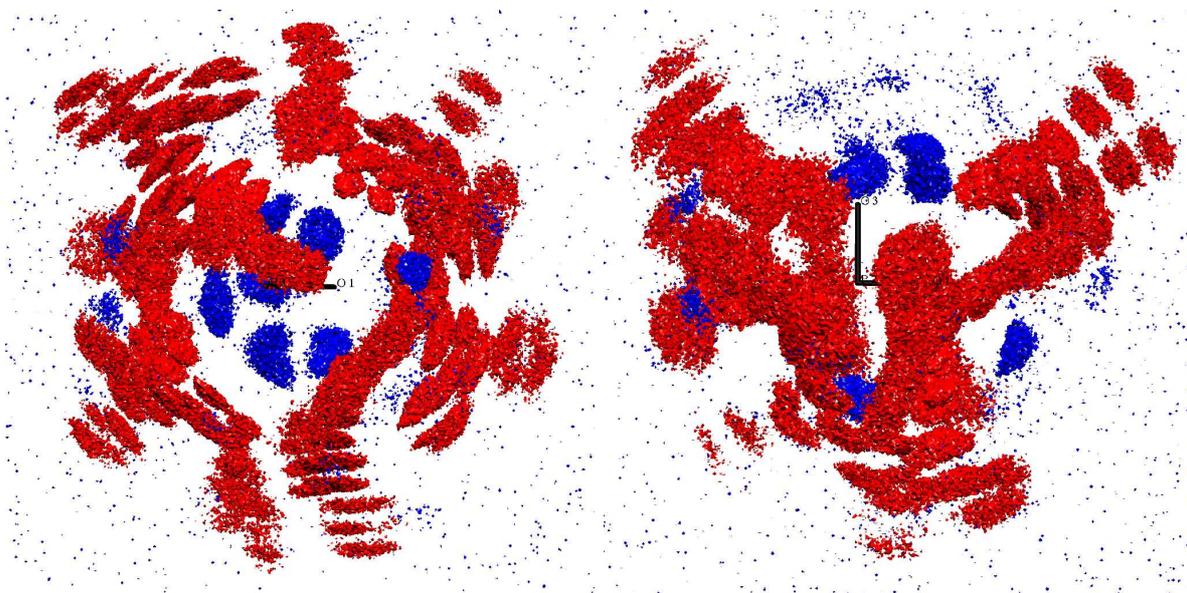
Abbildung 8.18.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{OZnO-X}$  des Systems **6g1h** (rot:  $X = C_{\text{aryl}}$ , Isowert: 100.; blau:  $X = H_{\text{CHCl}_3}$ , Isowert: 8). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–Zn–O-Gruppierung sichtbar.

(a) Blick entlang  $x$ -Achse.(b) Blick entlang  $y$ -Achse.(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

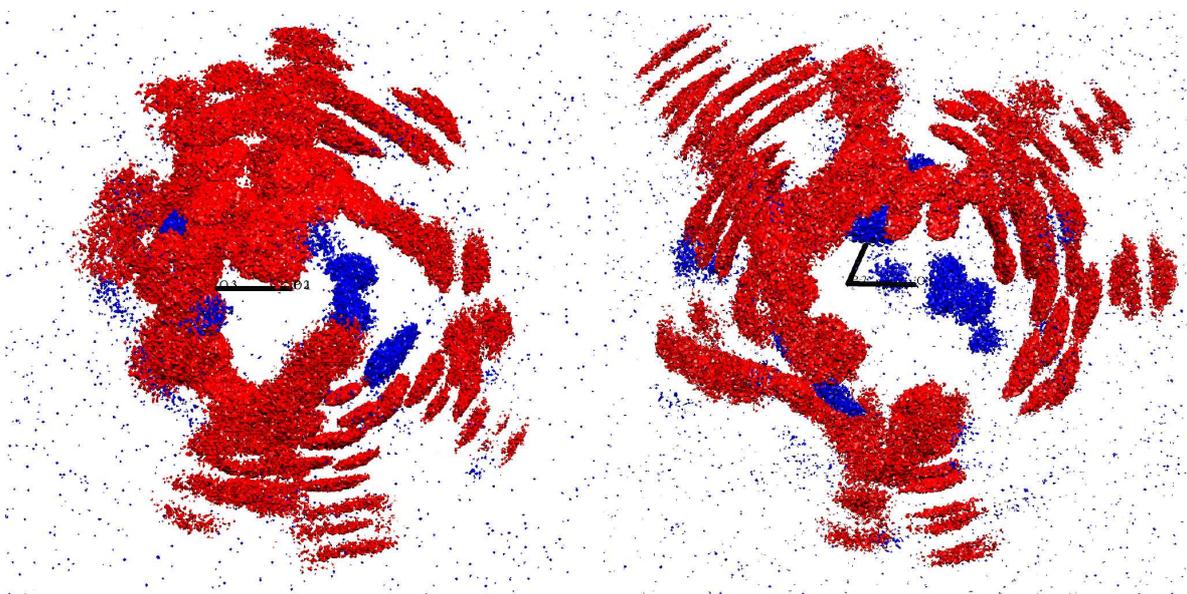
## 8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.19.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OZnO-X}}$  des Systems **6g2h** (rot: X = C<sub>aryl</sub>, Isowert: 100; blau: X = H<sub>CHCl<sub>3</sub></sub>, Isowert: 12). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–Zn–O-Gruppierung sichtbar.



(a) Blick entlang  $x$ -Achse.

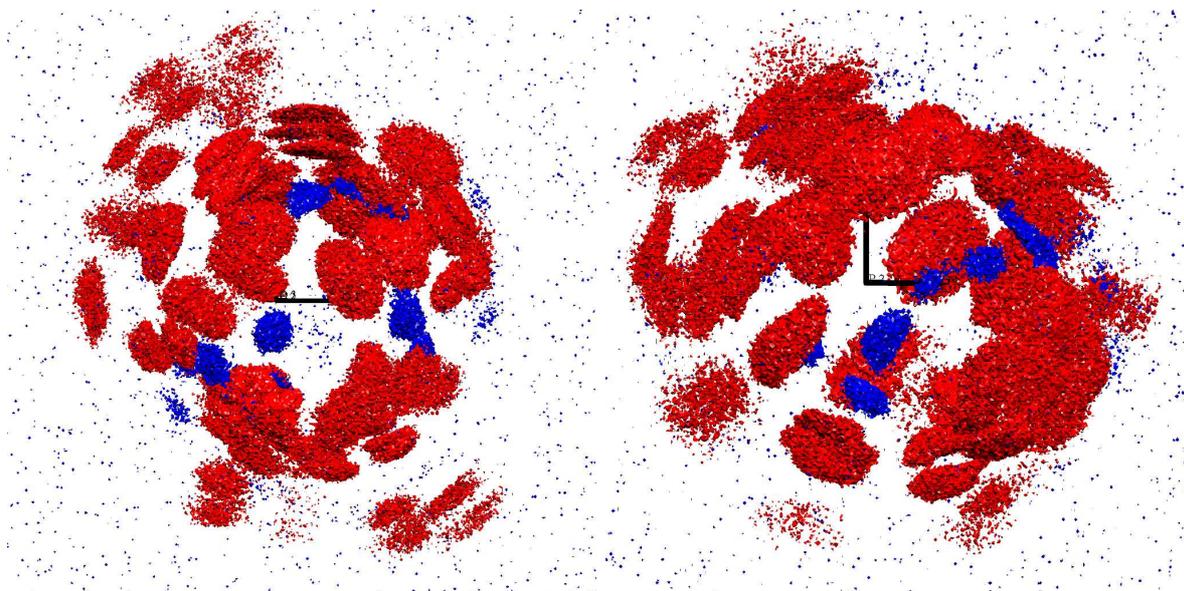
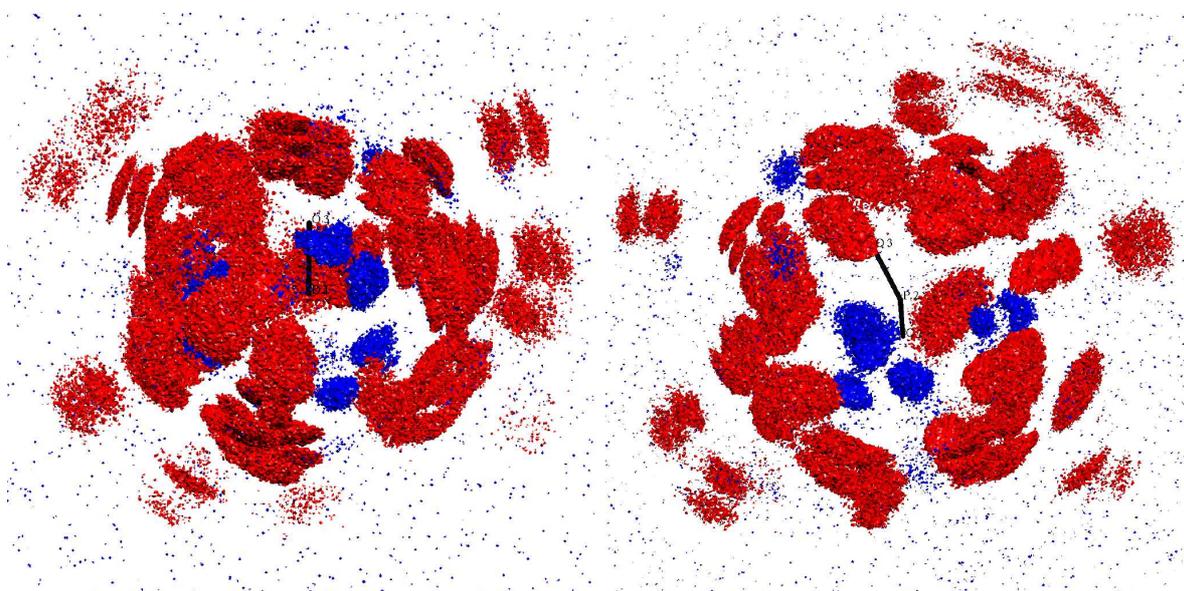
(b) Blick entlang  $y$ -Achse.



(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

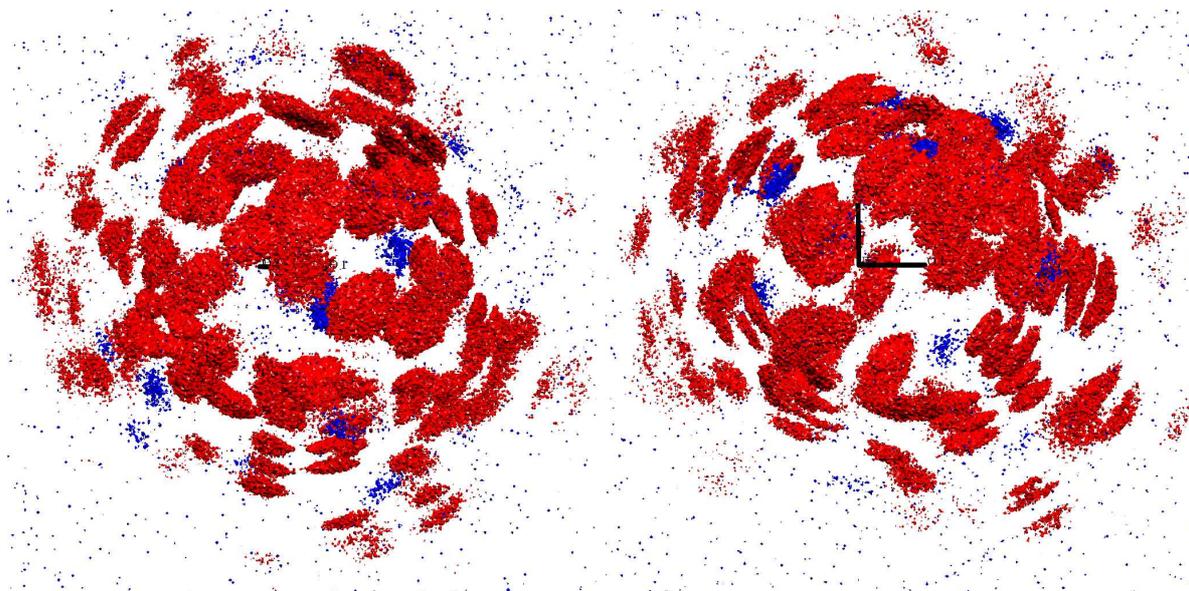
Abbildung 8.20.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{OZnO-X}$  des Systems **6g1w** (rot:  $X = C_{aryl}$ , Isowert: 100; blau:  $X = H_{CHCl_3}$ , Isowert: 11). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–Zn–O-Gruppierung sichtbar.

(a) Blick entlang  $x$ -Achse.(b) Blick entlang  $y$ -Achse.(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

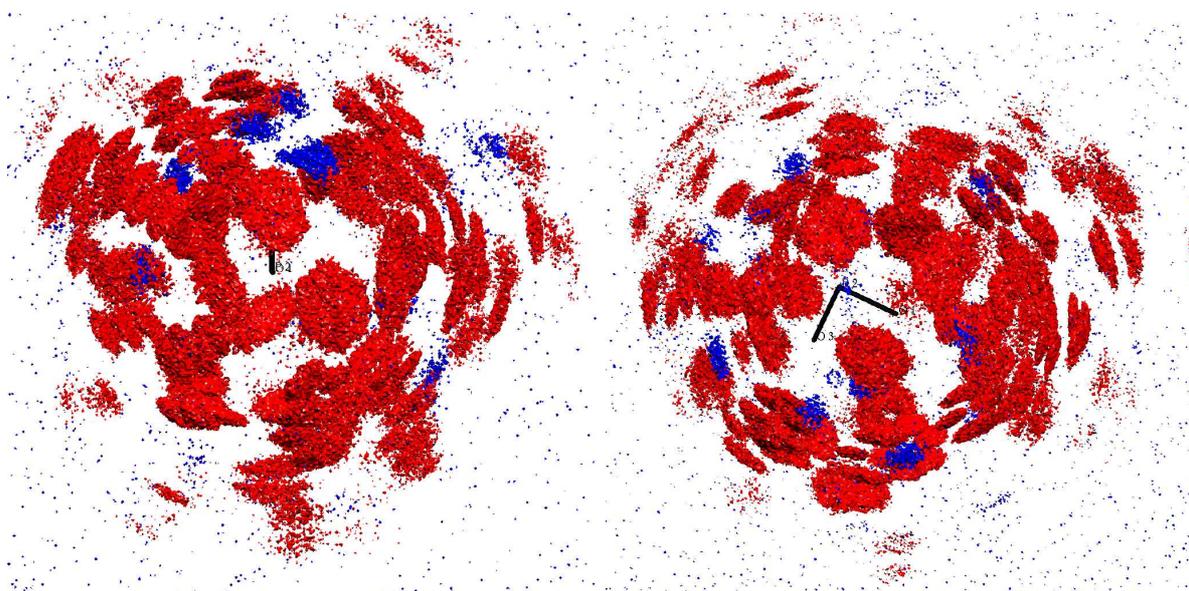
## 8. MD-Simulationen von Dendrizymen in Chloroform-Lösung

Abbildung 8.21.: Isoflächendarstellung räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OZnO-X}}$  des Systems **6g2w**. (rot: X = C<sub>aryl</sub>, Isowert: 70; blau: X = H<sub>CHCl<sub>3</sub></sub>, Isowert: 12). In Abbildung (d) ist die für das lokale Koordinatensystem verwendete O–Zn–O-Gruppierung sichtbar.



(a) Blick entlang  $x$ -Achse.

(b) Blick entlang  $y$ -Achse.



(c) Blick entlang  $z$ -Achse.

(d) Perspektivische Ansicht.

Aus den Abbildungen 8.14–8.21 geht deutlich hervor, daß sich hohe Chloroform-Konzentrationen immer dort befinden, wo keine Arylkohlenstoffe sind. Dies bedeutet, daß sich in keinem der untersuchten Dendrizymmodelle Kavitäten innerhalb der Dendrizymschale, zumindest für Substrate mit dem van-der-Waals-Volumen von Chloroform, finden lassen. Denn diese würden sich in den Isoflächendarstellungen durch blaufarbige Bereiche (Chloroform-Wasserstoffe) *innerhalb* rotfarbiger Bereiche (Dendrimer-Arylkohlenstoffe) zeigen. Dies wird auch in der sterisch sehr anspruchsvollen Dendrizymschale des Dendrizymmodells **6g2w**, bei dem am ehesten eine Ausbildung von Hohlräumen in der Dendrizymschale zu erwarten ist, nicht beobachtet. Dieser Befund spricht, zumindest bei den hier untersuchten Dendrimergenerationen und -typen, gegen die Existenz von Kavitäten in der Dendrizymschale. Vielmehr können Chloroform-Moleküle und somit auch Substratmoleküle entsprechender Größe immer dort an das Dodecawolframat gelangen, wo die Keggin-Oberfläche durch die Dendrizymschale unvollständig abgeschirmt wird.

Aus einem Vergleich der in den verschiedenen Dendrizymmodellen vom Chloroform eingenommenen Raumbereiche mittels der räumlichen Paarverteilungsfunktionen ergibt sich, daß die Dendrizymschalen-Permeabilität durch die Höhe des globalen Maximums der radialen Paarverteilungsfunktionen der Chloroform-Elemente qualitativ richtig eingeschätzt wird. Dies unterstreicht die Verwendbarkeit der radialen Paarverteilungsfunktionen der Chloroform-Elemente  $g_{X-E_{\text{CHCl}_3}}(r)$  als molekularer Deskriptor der Dendrizymschalen-Permeabilität.

Die von Volkmer *et al.* [22] beschriebenen Hohlräume und Kanäle der Dendrizymschale eines mit dem Dendrimer **9b** eingekapselten Wells–Dawson-Derivats sind höchstwahrscheinlich Resultate der im Vakuum vorgenommenen MD-Simulationen dieses Systems. Da im Vakuum die thermodynamisch günstige Solvation der terminalen Dendronensegmente entfällt, ist eine elektrostatische Wechselwirkung dieser Dendronensegmente mit dem Dendrizymkern günstiger. Hierdurch werden möglichst geringe Abstände aller Dendrimerzentren von der Polyoxometallat-Oberfläche favorisiert, wodurch eine die gesamte Polyoxometallat-Oberfläche bedeckende, aber dennoch Kavitäten aufweisende Dendrizymschale erzeugt wird.

### 8.6.3. Diffusionskoeffizienten

Neben Paarverteilungsfunktionen wurden auch Translations-Diffusionskoeffizienten der Dendzyme und Selbstdiffusionskoeffizienten des Chloroforms bestimmt. Während die Bestimmung der letzteren vernünftige Werte liefert, da die Simulationsdauer ausreichend lang, die Boxdimensionen und die Anzahl der Chloroformmoleküle hinreichend groß sind, um statistisch und physikalisch signifikante Aussagen zu ermöglichen, ist dies bei der Bestimmung des Dendzym-Diffusionskoeffizienten nicht der Fall. Denn für eine statistisch fundierte Bestimmung des Translations-Diffusionskoeffizienten der Dendzym-Ionenkomplexe sind die verwendeten Simulationsboxen zu klein, da die radiale Ausdehnung der Dendzyme (siehe Tabelle 8.3) und die Abmessungen der Simulationsboxen (siehe Tabelle 8.2) dieselbe Größenordnung haben. Hierdurch ist eine realistische Translation aufgrund der periodischen Randbedingungen unmöglich. Die Korrelationskoeffizienten in der Bestimmung der Dendzym-Diffusionskoeffizienten sind deshalb weitaus kleiner als 1.00. Im folgenden werden deshalb nur die Selbstdiffusionskoeffizienten des Chloroforms aufgeführt, siehe Tabelle 8.4.

Tabelle 8.4.: Nach Gl. (3.50) berechnete Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  von Chloroform (gemittelt über alle Chloroform-Moleküle) bei 300 K und 1 bar für die Dendzym-Lösungen **10–16** und korrespondierende Korrelationskoeffizienten  $r$ . Die Fehlerabschätzung in  $D$  beruht auf den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für Chloroform-Kohlenstoff und Chloroform-Wasserstoff.

System	$D$ $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r$
<b>10</b>	$1.57 \pm 0.1$	0.999
<b>11</b>	$1.58 \pm 0.1$	0.999
<b>12</b>	$1.36 \pm 0.1$	0.999
<b>13</b>	$1.32 \pm 0.1$	1.000
<b>14</b>	$1.23 \pm 0.1$	0.999
<b>15</b>	$1.43 \pm 0.1$	0.999
<b>16</b>	$1.42 \pm 0.1$	1.000
<b>17</b>	$1.45 \pm 0.1$	1.000

Für alle Systeme liegen die erhaltenen Chloroform-Diffusionskoeffizienten in einem erstaunlichen kleinen Intervall von  $1.23\text{--}1.58 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dies ist etwa nur die Hälfte des Wertes für reines Chloroform (allerdings bei einer etwas niedrigeren Temperatur von 298 K). Eine Abnahme der Selbstdiffusionskoeffizienten bei Anwesenheit von Teilchen mit relativ großem hydrodynamischen Radius, die zudem noch Kontakt-Ionenkomplexe sind, ist zu erwarten. Denn durch die elektrostatische Wechselwirkung der (von den Dendrimerkationen gebildeten) positiv geladenen Dendzym-Außenseite mit den Chloroformmolekülen wird bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ihre mittlere freie Weglänge gegenüber reinem Chloroform kleiner. Auch die im Vergleich zu einem Chloroformmolekül große Ausdehnung des Dendzyms wird die mittlere freie Weglänge der Chloroformmoleküle verringern. Beide Effekte zusammen sollten also den  $\text{CHCl}_3$ -Selbstdiffusionskoeffizienten erniedrigen. Diese Erwartung wird durch die Simulationsdaten bestätigt. Unerwartet ist hingegen, daß die doch recht unterschiedlichen Ausdehnungen der verschiedenen Dendzyme (zwischen 14.3 nm und 24.5 nm, siehe Tabelle 8.3) einen nur sehr kleinen Effekt ausüben. Mithin

scheint die Veränderung des elektrostatischen Potentials einen deutlich stärkeren Effekt auf den Diffusionskoeffizienten auszuüben als der hydrodynamische Radius der Dendrizyme.

Da die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten zwischen den einzelnen Systemen eine Größenordnung kleiner als die Genauigkeit verschiedener Meßmethoden für Diffusionskoeffizienten sind (siehe Kapitel 7), würde man in entsprechenden Experimenten zwar einen Unterschied zwischen reinem Chloroform und einer chloroformischen Dendrizymlösung feststellen, jedoch nicht zwischen verschiedenen Dendrizymen unterscheiden können. Somit eignen sich Diffusionskoeffizienten sehr wahrscheinlich nicht zur experimentellen Validation der MD-Simulationen.

## 8.7. Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse aus MD-Simulationen (bei 300 K und 1 bar) der in Chloroform gelösten Dendrizymmodelle **3g1h–6g2w** (dendrimer-eingekapselter Keggin-Ionen), sollten (i) atomistisch detaillierte Informationen über die konformative Flexibilität der Dendrizymschale liefern und (ii) dienen der Suche nach molekularen Deskriptoren der Substratdurchlässigkeit (Permeabilität) der Dendrizymschale. Mit diesen Informationen sollten die in experimentellen Untersuchungen festgestellte Substratselektivität eines dendrimer-eingekapselten Derivats des Wells–Dawson-Ions besser verstanden und Vorhersagen bezüglich der Abhängigkeit der Substratselektivität von Dendrimertyp und -generation getroffen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

### Konformative Dynamik

Bezüglich der Dendrimerkoordination an das Keggin-Ion existieren bei einer Koordination über die stickstoffhaltigen Gruppen hohe Energiebarrieren. Deshalb muß eine thermodynamisch günstige Startkonfiguration in MD-Simulationen vorgegeben werden. Die Dendrizymmodelle sind unter den Simulationsbedingungen stabile Kontakt-Ionenkomplexe.

Alle hier untersuchten Dendrizymmodelle bilden unter den Simulationsbedingungen von 300 K und 1 bar in Chloroform die in Abschnitt 8.1.3 postulierten Mischungen der relativen Orientierung von Dendrimer und Polyoxometallat.

In allen untersuchten Dendrizymmodellen koordinieren die Dendrimere neben den  $\text{NCH}_3$ -Gruppen auch über evtl. vorhandene  $\text{NCH}_2$ -,  $\text{OCH}_3$ - und  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen. Eine Koordination über Arylwasserstoffe wird nur ausnahmsweise (im Dendrizymmodell **6g1w**) beobachtet. Da die Distanzen zwischen den Sauerstoffen des Keggin-Ions und den Wasserstoffen dieser Gruppen in allen Fällen kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, können diese Wechselwirkungen als Wasserstoff-Brückenbindungen interpretiert werden. Diese Wasserstoff-Brückenbindungen behindern jedoch nicht die freie Beweglichkeit der koordinierten terminalen Gruppen. Dies ist aus der Breite der Paarverteilungsfunktionen und den Ortsfluktuationen der entsprechenden Atomtypen ersichtlich.

Die Orientierung der Arylringebenen bezüglich des Keggin-Ions hängt von der Anzahl koordinierter Dendrimerkationen, der Dendrimergeneration und der Generation der Phenylringe ab. Während in Dendrizymen mit drei Dendrimern erster Generation eine tangentiale Arylringorientierung vorherrscht, findet sich in Dendrizymen mit sechs Dendrimern zweiter Generation nahezu ausschließlich eine senkrechte Orientierung. Letztere wird durch Koor-

dination terminaler  $\text{OCH}_3$ - bzw.  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen hervorgerufen bzw. stabilisiert, erstere hingegen durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Dodecawolframat-Sauerstoffen und Arylkohlenstoffen. Elektrostatische Gründe scheiden aufgrund negativer Partialladungen der Dodecawolframat-Sauerstoffe und Arylkohlenstoffe auf. Die Phenylringe erster Generation in Dendrimeren zweiter Generation weisen eine zufällige Orientierung ohne erkennbare Vorzugsrichtung aus. Bei allen Dendrizymmodellen weist gut die Hälfte der terminalen Phenylringe ins Chloroform. Ist um das Keggin-Ion ausreichend Platz, bilden sich koplanare Arylringanordnungen, die durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Arylkohlenstoffen hervorgerufen werden.

Erwartungsgemäß sind die pyridinium-basierten Dendrimere **3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g2h** relativ steif. Dies äußert sich im zeitlichen Mittel in der Planarität der 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten, sowie in nahezu koplanaren Anordnungen verschiedener 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten eines Dendrimers. Eine Verdrillung innerhalb eines 3,5-Bis(phenyl)phenyl-Substituenten ist in den zeitlich gemittelten Strukturen nicht zu erkennen. Die zeitlich gemittelten Strukturen ähneln relativ stark den untersuchten Gasphasen-Konformationen (dies ist aber nicht auf eine zu kurze Simulationsdauer zurückzuführen). Hingegen finden sich bei den benzylether-basierten Dendrimeren **3g1w**, **3g2w**, **6g1w** und **6g2w** deutliche Abweichungen der zeitlich gemittelten Strukturen von den in Kapitel 5 vorgestellten Konformationen.

### Substratselektivität

Als molekularer Deskriptor der Substratpermeabilität der Dendrizymschale eignen sich für sphärische Dendrizymkerne radiale Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{X-HCHCl}_3}$ . Obwohl diese winkelmittelt sind, werden die Permeabilitäten richtig beurteilt, wie sich durch einen qualitativen Vergleich mit den räumlichen Paarverteilungsfunktionen  $g_{\text{OPO-HCHCl}_3}$  der verschiedenen Dendrizymmodelle ergibt. Wird die Höhe des globalen Maximums der  $g_{\text{X-HCHCl}_3}$ -RDF als Maß der Substratpermeabilität verwendet, können bezüglich deren Abhängigkeit von Dendrimertyp, Dendrimergeneration und Koordinationszahl des Keggin-Ions folgende Aussagen getroffen werden.

Bei identischer Dendrimergeneration und Koordinationszahl des Keggin-Ions ist die Permeabilität in den Dendrizymmodellen **3g1w**, **3g2w**, **6g1w** und **6g2w** geringer als in den Dendrizymmodellen **3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g2h**.

Bei identischem Dendrimertyp und identischer Dendrimergeneration hängt die Permeabilität von der Koordinationszahl des Keggin-Ions ab: Mit steigender Koordinationszahl des Keggin-Ions nimmt bei den benzylether-basierten Dendrizymen die Permeabilität mit steigender Dendrimergeneration ab, ebenso in den Dendrizymen mit pyridinium-basierten Dendrimeren zweiter Generation. Hingegen ist die Permeabilität beim Dendrizymmodell **3g1h** kleiner als die des Dendrizymmodells **6g1h**.

Bei identischer Koordinationszahl und identischem Dendrimertyp sinkt die Permeabilität der Dendrizymschale mit wachsender Dendrimergeneration.

Ausgehend von diesen Resultaten kann die experimentell beobachtete Substratselektivität (bei Vernachlässigung thermodynamischer Effekte) rein kinetisch als Größenausschlußeffekt interpretiert werden. Dieser wird dadurch verursacht, daß voluminösere Substratmoleküle nicht an die von der Dendrizymschale unbedeckten Bereiche des Dendrizymkerns diffundieren und dort reagieren können. Die für das Wells-Dawson-Derivat beobachtete Inaktivität des auf dem Dendrimer **9c**-basierten Dendrizyms kann gut an den sterisch überfrachteten Dendrizymschalen der Dendrizymmodelle **3g2w** bzw. **6g2w** nachvollzogen

werden. Besonderes letzteres zeigt einen sehr niedriges Maximum der radialen Paarverteilungsfunktion für Chloroform-Wasserstoff, so daß eine Diffusion eines Substrats an den Dendrzymkern sehr unwahrscheinlich ist.

Zusammenfassend kann man die Parametrisierung und Simulationsmethodik als hinreichend genau für die Untersuchung statischer und dynamischer Eigenschaften von dendrimer-eingekapselten Polyoxowolframaten in Chloroform-Lösung betrachten. Dies ergibt sich nicht nur durch die Validation der Parametrisierung der Komponenten (Polyoxowolframate, Dendrimerkationen, Lösemittel), sondern auch durch die eingesetzten Interpretationsmethoden (mittleres Verschiebungsquadrat, Ortsfluktuationen, radiale und räumliche Paarverteilungsfunktionen) für die aufgezeichneten Trajektorien und der damit gewonnen thermodynamischen Erwartungswerte meßbarer Größen (Translations-Diffusionskoeffizienten, radiale Paarverteilungsfunktionen).

## 8. MD-Simulationen von Dendrizen in Chloroform-Lösung

## 9. Zusammenfassung

Werden katalytisch aktive Heteropolyoxometallate mit einer Hülle aus organischen amphiphilen Dendrimerkationen eingekleidet, so können sogenannte Dendrzyme entstehen. Das eingekapselte Heteropolyoxometallat wird im folgenden als Dendrzymkern, die Dendrimerhülle als Dendrzymuschale bezeichnet. Bei geeigneter Dendrzymuschale können sich Dendrzyme als substratselektive Katalysatoren verhalten, wobei die Dendrzymuschale die katalytische Aktivität nicht verringert. Experimentelle Untersuchungen von Volkmer *et al.* zeigten diese Substratselektivität in der katalytischen Epoxidierung eines Alkengemisches mit einem Derivat des Wells–Dawson-Ions als Dendrzymkern. Zum Verständnis dieser Substratselektivität des Dendrzymes sind von Volkmer *et al.* erste einfache Molekulardynamik-Simulationen für ein Dendrzymmodellsystem (bestehend aus dem verwendeten Dendrimer des eingesetzten Dendrzymes und einem zum experimentell eingesetzten Heteropolyoxowolframats isostrukturellen Zink-Derivat des Wells–Dawson-Ions) durchgeführt worden. Dabei wurde das Polyoxowolframats in seiner Struktur und Lage innerhalb der Simulationszelle fixiert, da keine Kraftfeld-Parameter von ausreichender Qualität zur Verfügung standen. Für die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen wurden Mulliken-Partialladungen verwendet. Bei den Molekulardynamik-Simulationen handelte es sich um Gasphasen-Simulationen im Vakuum. Im Gegensatz hierzu fanden die experimentellen Untersuchungen in einem polaren, aprotischen Lösemittel statt. Aus den Resultaten dieser Gasphasen-Simulationen wurde die beobachtete Substratselektivität als ein Größenausschlußeffekt der Dendrzymuschale interpretiert, da sich in dieser Spalten und Kavitäten finden lassen. Deren Volumen und Verteilungen, so die Vermutung, könnten dann zu unterschiedlicher Diffusion bis an den Dendrzymkern führen.

In dieser Arbeit wurden die Molekulardynamik-Simulationen folgendermaßen verbessert: (a) Das Heteropolyoxowolframats konnte sich frei in der Simulationszelle bewegen und auch dessen intramolekulare Freiheitsgrade waren aktiv. Um dieses zu ermöglichen, mußte ein Kraftfeld für Heteropolyoxowolframats parametrisiert werden. (b) Anstelle der Mulliken-Ladungen wurden an das MEP<sup>1</sup> angepaßte Partialladungen verwendet, um die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Polyoxometallat und Dendrimerkationen möglichst realistisch darstellen zu können. (c) In den Molekulardynamik-Simulationen wurden Lösungen der Dendrzymmodelle in aprotischen, polaren Lösemittel simuliert. Neben diesen methodologischen Verbesserungen wurde der Einfluß des Dendrimertyps, der Dendrimergeneration und der Dendrimeranzahl in der Dendrzymuschale auf die Substratselektivität untersucht.

Obwohl schon Ergebnisse von Kohn–Sham-Dichtefunktional-Rechnungen an Heteropolyoxowolframats publiziert wurden, sind die zur Entwicklung eines Heteropolyoxowolframats-Kraftfelds notwendigen Daten (Gleichgewichtsstrukturen, Normalschwingungsfrequenzen und korrespondierende Kraftkonstanten, Elektronendichteverteilungen) nicht vollständig zugänglich bzw. mit signifikant unterschiedlichen Methoden erhalten worden. Aus diesem Grund wurden auf dem B3LYP/SBKJC+(*d, f*)-Niveau folgende Verbindungen untersucht:

---

<sup>1</sup>MEP: Molekulares elektrostatische Potential

## 9. Zusammenfassung

- das Hexawolframat (Lindqvist-Ion) **2**,
- das  $\alpha$ -Dodecawolframatophosphat ( $\alpha$ -Keggin-Ion) **4**,
- das  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat **5**,
- das  $\alpha$ -Octadecawolframatodiphosphat ( $\alpha$ -Wells–Dawson-Ion) **6** und
- das Triacontawolframatopentaphosphat (Preyssler-Ion) **7**.

Für alle diese Verbindungen wurden Strukturoptimierungen durchgeführt und an das MEP angepaßte RESP-Partialladungen bestimmt, für **2** und **4** wurden desweiteren harmonische Normalschwingungsanalysen (einschließlich der Berechnung von IR- und Raman-Intensitäten) durchgeführt. Zusätzlich wurden für **2** vertikale Anregungsenergien aus einer TDDFT-Rechnung ermittelt.

Bei dem Vergleich der bisherigen theoretischen Arbeiten mit den experimentellen Untersuchungen fällt eine Diskrepanz auf: Während in bisherigen theoretischen Arbeiten die Molybdänhomologen des jeweiligen Polyoxometallat-Strukturtyps dieselbe Punktgruppe und nahezu identische Gleichgewichtsstruktur-Parameter wie die Wolframverbindungen aufweisen, ist in den experimentellen Arbeiten (Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Neutronenbeugungen) immer eine deutliche Abweichung der Molybdänverbindungen von den in den Wolframverbindungen realisierten maximal-möglichen Symmetrien beobachtet worden. Aus diesem Grund wurden auch das Hexamolybdat und das  $\alpha$ -Dodecamolybdatophosphat in einer Dichtefunktional/Basissatz/Rumpfpotential-Vergleichsstudie durch Berechnung von Gleichgewichtsstrukturen, harmonischen Normalschwingungen und im Falle des Hexamolybdates auch von vertikalen Anregungsenergien aus einer TDDFT-Rechnung untersucht.

Die in dieser Arbeit auf dem B3LYP/SBKJC+( $d, f$ )-Niveau erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen der Hexametallate, der  $\alpha$ -Dodecametallatophosphate, des  $\alpha$ -Octadecawolframatodiphosphats und des Triacontawolframatopentaphosphats und die harmonischen Schwingungsfrequenzen der Hexametallate und der  $\alpha$ -Dodecametallatophosphate stimmen gut mit experimentellen Daten überein. (Für das ebenfalls untersuchte  $\alpha$ -Dodecawolframatozinkat konnten keine experimentellen Strukturparameter gefunden werden.) Bezüglich der Festkörperstrukturen wird eine winkeltreue Aufweitung von 1–2 % der Kernabstände gefunden. Die im Falle der Molybdänspezies der Lindqvist- und der  $\alpha$ -Keggin-Struktur aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bekannten Symmetrierniedrigungen (relativ zu den Wolframhomologen) konnten in der vorliegenden Arbeit reproduziert werden. Als Ursache werden Festkörpereffekte, Unterschiede in der Elektronendichteverteilung oder atomare „Größeneffekte“ ausgeschlossen. Stattdessen wird ein Pseudo-Jahn–Teller-Effekt als Ursache postuliert und durch berechnete Singulett-Anregungsenergien untermauert (wenn auch nicht bewiesen). Für die Hexametallate wird die Genauigkeit dieser Singulett-Anregungsenergien durch einen Vergleich theoretischer und experimenteller Anregungsenergien des niedrigsten sichtbaren Singulett-Übergangs bestätigt. Bei den harmonischen Schwingungsfrequenzen finden sich bezüglich des Experiments meistens zu hohe Schwingungsfrequenzen. Signifikante Abweichungen (mehr als  $30\text{ cm}^{-1}$ ) lassen sich in allen Fällen vermutlich auf Kopplung quasientarteter Moden zurückführen. Dies wird durch die berechneten IR- und Raman-Intensitäten gestützt.

Durch die Untersuchung der Elektronendichteverteilung konnten die Wechselwirkungen zwischen dem (den) Heteroatom(en) (formalen Anionen) und dem Metall–Sauerstoff-Käfig

(formal neutral) in den Polyoxometallaten als Donor–Akzeptor-Wechselwirkung interpretiert werden. Diese Interpretation steht im Gegensatz zu denen anderer Arbeiten, welche eine rein elektrostatische Wechselwirkung vom Zentralion ohne Ladungsabfluß in den peripheren Metall–Sauerstoff-Käfig postulierten. Die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung wird desweiteren durch eine in den kanonischen Kohn–Sham-Orbitalen feststellbare kovalente Wechselwirkung zwischen den inneren Sauerstoffzentren und Zentren des Metall–Sauerstoff-Käfigs bestätigt.

Aus den Kohn–Sham-DFT-Ergebnissen wurde für die Polyoxowolframate ein Heteropolyoxowolframat-Kraftfeld gewonnen. Die mit diesem Kraftfeld erhältlichen Gleichgewichtsstrukturen von **4**, **5** und **6** zeigen vernachlässigbar geringe Abweichungen von den DFT-Gleichgewichtsstrukturen. Hingegen weichen die Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen der anderen hier untersuchten Polyoxowolframate z.T. deutlich von den KS-DFT-Gleichgewichtsstrukturen ab. Dies liegt an den teilweise über weite Bereiche variierenden Gleichgewichtsstruktur-Parametern, die eine Kraftfeld-Parametrisierung erschweren, z.T. auch an fehlenden Kopplungstermen im verwendeten Kraftfeld-Energieausdruck. Die Kraftfeld-Normalschwingungsfrequenzen des  $\alpha$ -Dodecawolframatophosphats stehen in guter Übereinstimmung mit den KS-DFT-Normalschwingungsfrequenzen.

Es wurden in den MD-Simulationen Dendrimere erster ( $C_{52}H_{60}NO_{12}^+$  **8b**,  $C_{34}H_{48}N^+$  **9b**) und zweiter ( $C_{116}H_{124}NO_{28}^+$  **8c**,  $C_{74}H_{96}N^+$  **9c**) Generation eingesetzt. Die Dendrimere **8b** und **8c** basieren auf dem Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-Ion, die Dendrimere **9b** und **9c** auf dem *N*-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-Ion. Zur Bestimmung an das MEP angepaßter Partiaalladungen und zur Validation des eingesetzten Kraftfelds (generalized AMBER force field, GAFF) wurden für ausgewählte Konformationen der Dendrimere erster und zweiter Generation Strukturoptimierungen und zusätzlich für die Dendrimere erster Generation harmonische Normalschwingungsanalysen auf dem B3LYP/SBKJC(*d*)-Niveau durchgeführt. Bei den Dendrimern **9b** und **9c** ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den KS-DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen, während bei den Verbindungen **8b** und **8c** ein Kraftfeld-Parameter verbessert werden mußte und die Übereinstimmung zwischen den KS-DFT- und Kraftfeld-Gleichgewichtsstrukturen nur noch als befriedigend bezeichnet werden kann. Die Schwingungsfrequenzen aus den KS-DFT- und Kraftfeld-Normalschwingungsanalysen der Dendrimere erster Generation stimmen im Frequenzbereich von 0–1700  $cm^{-1}$  sehr gut überein, während bei den darüberliegenden Schwingungen größere Abweichungen der Schwingungsfrequenzen gefunden werden. Allerdings sind die Abweichungen der Molekülstruktur und der Normalschwingungsfrequenzen nicht sonderlich bedeutsam, da die hier die wichtigen strukturellen Aspekte nur in einem sehr untergeordnetem Maße von diesen Mängeln betroffen sind.

In den MD-Simulationen dieser Arbeit wurde Chloroform als Lösemittel für die untersuchten Dendrizymmodelle eingesetzt. Zur Validation des verwendeten Chloroform-Kraftfelds (Teil des AMBER-Programms) wurden MD-Simulationen im *NVE*-Ensemble bei SATP-Bedingungen durchgeführt. Der aus den erhaltenen Trajektorien berechnete Selbstdiffusionskoeffizient und die erhaltenen radialen Paarverteilungsfunktionen stehen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen bzw. anderen theoretischen Ergebnissen.

## 9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Keggin-Ionen **4** und **5** als Dendrzymkerne verwendet und folgende Dendrzymmodelle in chloroformischer Lösung (im *NVE*-Ensemble bei 300 K und 1 bar) untersucht:

- $(C_{34}H_{48}N)_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g1h**),
- $(C_{74}H_{96}N)_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g2h**),
- $(C_{52}H_{60}NO_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g1w**),
- $(C_{116}H_{124}NO_{28})_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g2w**),
- $(C_{34}H_{48}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g1h**),
- $(C_{74}H_{96}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g2h**),
- $(C_{52}H_{60}NO_{12})_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g1w**) und
- $(C_{116}H_{124}NO_{28})_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g2w**).

Aus den erhaltenen Trajektorien der Molekulardynamik-Simulationen wurden radiale und räumliche Paarverteilungsfunktionen, Ortsfluktuationen und Translations-Diffusionskoeffizienten berechnet. Aus diesen Daten lassen sich folgende qualitative Aussagen bezüglich der konformativen Dynamik und der Substratselektivität (Permeabilität) der Dendrimerhülle treffen:

Bezüglich der Dendrimerkoordination an das Keggin-Ion existieren bei einer Koordination über die stickstoffhaltigen Gruppen hohe Energiebarrieren. Deshalb muß eine thermodynamisch günstige Startkonfiguration in MD-Simulationen vorgegeben werden. Die Dendrzymmodelle sind unter den Simulationsbedingungen stabile Kontakt-Ionenkomplexe.

In allen untersuchten Dendrzymmodellen koordinieren die Dendrimerer neben den  $NCH_3$ -Gruppen auch über evtl. vorhandene  $NCH_2$ -,  $OCH_3$ - und  $C(CH_3)_3$ -Gruppen. Da die Distanzen zwischen den Wasserstoffen dieser Gruppen und den Sauerstoffen des Keggin-Ions in allen Fällen kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, können diese Wechselwirkungen als Wasserstoff-Brückenbindungen interpretiert werden. Die freie Beweglichkeit der koordinierten terminalen Gruppen der Dendrimeren werden dadurch aber nicht behindert.

Die Orientierung der Arylringebenen bezüglich des Keggin-Ions hängt von der Anzahl koordinierter Dendrimerkationen, der Dendrimergeneration und der Generation der Phenylringe ab. Während in Dendrzymen mit drei Dendrimeren erster Generation eine tangentiale Arylringorientierung vorherrscht, findet sich in Dendrzymen mit sechs Dendrimeren zweiter Generation nahezu ausschließlich eine senkrechte (normale) Orientierung. Letztere wird durch Koordination terminaler  $OCH_3$ - bzw.  $C(CH_3)_3$ -Gruppen hervorgerufen bzw. stabilisiert, erstere hingegen durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Dodecawolframat-Sauerstoffen und Arylkohlenstoffen. Elektrostatische Gründe scheiden aufgrund negativer Partialladungen der Dodecawolframat-Sauerstoffe und Arylkohlenstoffe aus. Die Phenylringe erster Generation in Dendrimeren zweiter Generation weisen eine zufällige Orientierung ohne erkennbare Vorzugsrichtung auf. Bei allen Dendrzymmodellen weist gut die Hälfte der terminalen Phenylringe ins Chloroform. Ist um das Keggin-Ion ausreichend Platz, bilden sich koplanare Arylringanordnungen, die durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Arylkohlenstoffen hervorgerufen werden.

Als molekularer Deskriptor der Substratpermeabilität der Dendrizymschale eignen sich radiale Paarverteilungsfunktionen  $g_{X-H_{CHCl_3}}(r)$  ( $X = P, Zn$  als dem Heteroatom der Keggin-Ionen **4** und **5**). Obwohl dies winkelgemittelte Größen sind, werden die Permeabilitäten richtig beurteilt, wie sich durch einen qualitativen Vergleich räumlicher Paarverteilungsfunktionen  $g_{OXO-H_{CHCl_3}}(\mathbf{r})$  der verschiedenen Dendrizymmodelle ergibt. Wird das globale Maximum der Funktion  $g_{X-H_{CHCl_3}}(r)$  als Maß der Substratpermeabilität verwendet, können bezüglich deren Abhängigkeit von Dendrimerotyp, Dendrimergeneration und Koordinationszahl des Keggin-Ions folgende Aussagen getroffen werden:

- Bei identischer Dendrimergeneration und Koordinationszahl des Keggin-Ions ist die Permeabilität in den Dendrizymmodellen **3g1w**, **3g2w**, **6g1w** und **6g2w** geringer als in den Dendrizymmodellen **3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g2h**.
- Bei identischem Dendrimerotyp und identischer Dendrimergeneration hängt die Permeabilität von der Koordinationszahl des Keggin-Ions ab: Mit steigender Koordinationszahl des Keggin-Ions nimmt bei den benzylether-basierten Dendrizymen die Permeabilität mit steigender Dendrimergeneration ab, ebenso bei den pyrdinium-basierten Dendrimeren zweiter Generation. Hingegen ist die Permeabilität des Dendrizermodells **3g1h** kleiner als die des Dendrizermodells **6g1h**.
- Bei identischer Koordinationszahl und identischem Dendrimerotyp sinkt die Permeabilität mit wachsender Dendrimergeneration.

Die experimentell gefundene Substratspezifität von dendrimer-eingekapselten Polyoxometallaten für Epoxidierungen von Alkengemischen ergibt sich höchstwahrscheinlich durch die in Lösung auftretenden unbedeckten Bereiche des Polyoxometallat-Kerns, und nicht wie zuerst angenommen auch durch Hohlräume in der Dendrimerhülle. Das vom verwendeten Dendrimer abhängige Ausmaß dieser freien Oberfläche bestimmt aufgrund eines Größenausschlußeffekts die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion zwischen Oxidationsmittel, Substrat und katalytisch aktivem Polyoxometallat.

## 9. Zusammenfassung

## 10. Summary

The encapsulation of heteropolyoxometalates, which are catalytically active in redox reactions, with organic amphiphilic dendrimeric cations leads to so called dendrzymes. In the following we will call the heteropolyoxometalates the dendrzyme core, and the dendrimers the dendrzyme shell. Dendrzymes may be substrate selective catalysts, if the dendrzyme shell is well chosen. The catalytic activity is not decreased by the encapsulation. Experimental studies by Volkmer *et al.* showed the substrate selectivity of dendrzymes in epoxidation reactions of an alkene mixture catalyzed by a derivative of the Wells–Dawson ion. To understand the observed substrate selectivity Volkmer *et al.* performed molecular dynamics (MD) simulations of a dendrzyme model (built from the experimentally used dendrimer and an isostructural zinc derivative of the heteropolyoxometalate). In these simulations the polyoxotungstate had a fixed position in the simulation box and also its internal degrees of freedom were fixed, because of the lack of reasonable force field parameters. For the electrostatic interactions between the ions Mulliken charges were used. In contrast to the experimental studies, which have been performed in a polar aprotic solvent, the MD simulations have been performed in the vacuum. From the MD simulations it was reasoned that the observed substrate selectivity is a result of a size exclusion effect, because of the observed structure of the dendrzyme shell, which showed cavities and channels. Their distribution and volume would lead to substrate specific diffusion to the dendrzyme core.

In this work the MD simulations of Volkmer *et al.* were improved in the following manner: (a) The heteropolyoxometalate was free in all degrees of freedom. For that purpose a force field for heteropolyoxotungstates was parameterized. (b) The Mulliken charges were substituted by charges, which have been fitted to reproduce the molecular electrostatic potential (MEP). The later led to a more realistic electrostatic interaction between the core and the shell of a dendrzyme than the Mulliken charges. (c) In the MD simulations solutions of dendrzymes were simulated. Apart from this methodological improvements the effect of the dendrimer type, the dendrimer generation, and the number of dendrimers in the dendrzyme shell on the substrate selectivity were studied.

Although Kohn–Sham DFT calculations on heteropolyoxometalates are available in the literature, the data required for a full parameterization of a heteropolyoxotungstate force field (equilibrium structures, normal mode frequencies, corresponding force constants, and electron density distributions) were not complete accessible, or obtained with significantly different methods. Because of that the following compounds have been studied on the B3LYP/SBKJC+(*d, f*) level:

- the hexatungstate (Lindqvist ion) **2**,
- the  $\alpha$ -dodecatungstatophosphate ( $\alpha$ -Keggin ion) **4**,
- the  $\alpha$ -dodecatungstatozincate **5**,
- the  $\alpha$ -octadecatungstatodiphosphate ( $\alpha$ -Wells–Dawson ion) **6**, and
- the triacontatungstatopentaphosphate (Preyssler ion) **7**.

## 10. Summary

For all of these compounds equilibrium structures, and MEP reproducing RESP charges have been obtained, for **2** and **4** harmonic normal mode analyses (including IR and Raman intensities) were performed. In addition, for **2** vertical excitation energies from a TDDFT single point calculation have been obtained.

If one compares the previous theoretical studies with the experimental studies of heteropolyoxometalates one finds a discrepancy: in all previous studies the molybdenum homologues of a specific polyoxometalate structure type had the same point group, and nearly identical equilibrium structure parameters compared to the respective tungsten compounds. In contrast to that, all experimental studies (XRD, ND) showed a significant deviation from the highest possible point group, observed for the tungsten compounds. To examine this discrepancy between theory and experiment, also the hexamolybdate and the  $\alpha$ -dodecamolybdatophosphate have been examined as well in a density functional/basis set/effective core potential comparison study by calculating equilibrium structure, and performing harmonic normal mode analysis. For the hexamolybdate also vertical excitation energies from a TDDFT single point calculation have been obtained.

On the B3LYP/SBKJC+(*d, f*) level the obtained equilibrium structures of the hexametalates, of the  $\alpha$ -dodecametalatophosphates, of the  $\alpha$ -octadecatungstatodiphosphate, and of the triacontatungstatopentaphosphate, and the harmonic normal mode frequencies of the hexametalates, and the  $\alpha$ -dodecametalatophosphates agree very well with the experimental values. (For **4** no experimental data were found in the literature.) With respect to the solid state structures an isoangular elongation of 1–2 % of the internuclear distances was found. The experimentally known lower symmetrical structures for the hexamolybdate, and the  $\alpha$ -dodecamolybdatophosphate could also be reproduced. As a reason for the lower symmetry of the molybdenum compounds solid state effects, differences in the electron density distribution, and 'atomic size effects' could be rejected. Instead we propose a pseudo Jahn–Teller effect, which is suggested (but not proven) by the calculated vertical excitation energies. The accuracy of the calculated vertical excitation energies in the case of the hexametalates was proven by comparison with the excitation energies of the experimentally known, lowest visible singlet transition. The calculated harmonic normal mode frequencies are often higher than the experimental ones. Significant deviations between experimental and theoretically predicted vibration frequencies probably result from couplings of pseudo degenerate modes. This is also indicated by the calculated IR and Raman intensities.

The examination of the electron density distribution led to a donor–acceptor model of the interaction between the encapsulated heteroatom(s) (formally anions) and the metal–oxygen cage (formally neutral). This agrees with the view of Bridgeman for the Lindqvist ions, but disagrees with the view of Maestre *et al.* for the Keggin ions. The latter assumes no charge exchange, but only a polarization between the heteroatoms and the metal–oxygen cage. The donor–acceptor model of this work is verified by covalent interactions between interior oxygen centers and centers of the metal–oxygen cage, visible in the canonical Kohn–Sham orbitals.

From the data of the Kohn–Sham DFT calculations a heteropolyoxometalate force field was parameterized. Calculated equilibrium structures of **4**, **5**, and **6** with this force field show negligible deviations from the DFT equilibrium structures. For the other examined polyoxotungstates the force field equilibrium structures deviate much more from the DFT ones. Two reasons for this are the (partly) widely varying equilibrium structure parameters and missing coupling terms in the used force field energy formula. The force field harmonic

normal modes of the  $\alpha$ -dodecatungstatophosphate agree quite well with the KS-DFT normal mode frequencies.

In the MD simulations dendrimers of the first ( $C_{52}H_{60}NO_{12}^+$  **8b**,  $C_{34}H_{48}N^+$  **9b**) and second generation ( $C_{116}H_{124}NO_{28}^+$  **8c**,  $C_{74}H_{96}N^+$  **9c**) were studied. The dendrimers **8b** and **8c** are based on the Bis- $\{3,5\}$ -bis- $\{3,5\}$ -(dimethoxy)benzyl-oxy]benzyl}-dimethylammonium ion, the dendrimers **9b** and **9c** are based on the *N*-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium ion. For the validation of the dendrimer force field (generalized AMBER force field, GAFF) and for the calculation of associated RESP charges equilibrium structures of the dendrimers of first and second generation have been calculated on the B3LYP/SBKJC(*d*) level. In addition, harmonic normal modes of the dendrimers of the first generation have been calculated (B3LYP/SBKJC(*d*) level). We found good agreement between the KS-DFT and force field equilibrium structures for the compounds **9b** and **9c**. But for the KD-DFT and force field equilibrium structures of the compounds **8b** and **8c** (even after slight reparametrization) the differences are larger. For the harmonic normal modes in the range of 0–1700  $\text{cm}^{-1}$  we found good agreement between the two methods, but for the higher lying frequencies (up to 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) the frequencies of the force field normal mode analyses deviate more from the DFT normal mode frequencies. We think, however, that the deviations of molecular structure and normal mode frequencies are not that important, since the relevant structural aspects of the dendrzyme shell are only negligibly affected by these errors.

In the MD simulations of this work chloroform was used as a solvent for the examined dendrzyme models. To validate the used AMBER force field of chloroform, a simulation in the *NVE* ensemble at SATP conditions was performed. From the trajectory the selfdiffusion coefficient and several radial distribution functions were calculated. The results were in good agreement with known experimental results and results from other simulations.

We examined in this work not the Wells–Dawson type heteropolyoxometalate used by Volkmer *et al.*, but instead we used the Keggin ions **4** und **5** as dendrzyme cores. The following dendrzyme models have been simulated in chloroformic solution (in the *NVE* ensemble at 300 K and 1 bar):

- $(C_{34}H_{48}N)_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g1h**),
- $(C_{74}H_{96}N)_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g2h**),
- $(C_{52}H_{60}NO_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g1w**),
- $(C_{116}H_{124}NO_{28})_3[PW_{12}O_{40}]$  (**3g2w**),
- $(C_{34}H_{48}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g1h**),
- $(C_{74}H_{96}N)_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g2h**),
- $(C_{52}H_{60}NO_{12})_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g1w**), and
- $(C_{116}H_{124}NO_{28})_6[ZnW_{12}O_{40}]$  (**6g2w**).

From the obtained trajectories of the MD simulations radial und spatial distribution functions, spatial fluctuations, and translational diffusion coefficients were calculated. The following results with respect to the conformational dynamics, and the substrate selectivity (permeability) of the dendrzyme shell were obtained:

## 10. Summary

The coordination of the dendrimer cations with their nitrogen containing groups to the Keggin ions has high energy barriers. Therefore a thermodynamically favorable start configuration has to be preselected. The dendrzyme models form stable contact ion clusters under the simulation conditions.

In all cases examined here, the dendrimers coordinate not only with the  $\text{NCH}_3$  groups but also with possibly existing  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ , and  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  groups. Since the distances between the hydrogens of these groups and the oxygens from the Keggin ion are significantly smaller than the sum of the corresponding van der Waals radii, these interactions may be interpreted as hydrogen bonds. These interactions do not hinder the free mobility of the coordinating terminals groups.

The orientation of aryl ring planes with respect to the Keggin ion depends on the number of coordinated dendrimer cations, the dendrimer generation, and the generation of the coordinated phenyl groups. In dendrzymes with three first generation dendrimers a tangential orientation, in dendrzymes with six second generation dendrimers a vertical (normal) orientation predominates. The latter is caused or rather stabilized by coordination of terminal  $\text{OCH}_3$  and  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  groups, while the former is stabilized by attractive van der Waals interactions between the oxygens of the Keggin ion and aryl ring carbons. Attractive Coulomb interactions between these two types of centers is impossible, because both have negative partial charges. The phenyl groups of generation one in dendrimers of second generation show a random orientation with no preferred orientation direction. In all dendrzyme models examined here nearly one half of the terminal phenyl groups is directed towards the bulk chloroform. If there is enough space around the Keggin ion the aryl rings build coplanar arrangements, which are caused by attractive van der Waals interactions between the aryl carbons.

As molecular descriptors of the substrate permeability of the dendrzyme shell radial distribution functions  $g_{\text{X-HCHCl}_3}(r)$ ,  $\text{X} = \text{P}, \text{Zn}$ , proved to be useful. Although these quantities are angle averaged, permeabilities are correctly described. This is shown by qualitative comparison of the spatial distribution functions  $g_{\text{OXO-HCHCl}_3}(\mathbf{r})$  of different dendrzyme models. If the global maximum of the radial distribution function  $g_{\text{X-HCHCl}_3}(r)$  is chosen as a measure of the substrate permeability the following results for its dependence on dendrimer type, dendrimer generation, and number of dendrimers in the dendrzyme shell are obtained:

- At constant dendrimer generation and number of dendrimers in the dendrzyme shell, the permeability of the dendrzyme models **3g1w**, **3g2w**, **6g1w**, and **6g2w** (based on quaternary ammonium ions) are lower than that of the dendrzyme models **3g1h**, **3g2h**, **6g1h**, and **6g2h** (based on pyridinium ions).
- If the dendrimer type is constant, and if the dendrimer generation is identical, the substrate permeability depends on the number of dendrimers in the dendrzyme shell: if the latter is increased the permeability decreases for benzyl ether based dendrzymes. The same is true for the pyridinium based dendrzymes of the second generation, but for the dendrzyme model **3g1h** the substrate permeability is lower than that of **6g1h**.
- If the number of dendrimers in the dendrzyme shell, and the dendrimer type is identical, the permeability of the dendrzyme shell decreases with increasing dendrimer generation.

The experimentally demonstrated substrate permeability of dendrimer-encapsulated polyoxometalates in epoxidation reactions of alkene mixtures results most probably from vari-

ations in the fraction of the uncovered polyoxometalate surface and not, as proposed by Volkmer *et al.*, from cavities and channels in the dendrzyme shell. The uncovered amount of the polyoxometalate surface depends, of course, on the dendrimer(s) and determines the probability of a reaction between oxidizing agent, substrate, and catalytically active polyoxometalate by a size exclusion effect.

## 10. Summary

# A. Anhänge

## A.1. Berechnung eines Torsionspotentials aus einer Torsionskraftkonstanten

Als Kraftfeldparameter der Torsionsenergie braucht man neben Periodizität und Phasen-Offset die Potentialhöhe des Torsionspotentials. Da in den käfigartigen Polyoxowolframaten die Veränderung eines Torsionswinkels gleichzeitig auch Kernabstände und Winkel deformiert, kann das Torsionspotential nicht durch einen entsprechenden Hyperflächenscan ermittelt werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Energiebarriere der w-o1-w-o2-Torsion aus der Kraftkonstanten der Normalschwingung  $\nu_{13}$  von **4** abgeschätzt.

Ausgangspunkt ist ein Torsionspotential  $f(x)$  mit vorzugebender Periodizität  $n$  (im vorliegenden Fall  $n = 2$ ), einem aus Bequemlichkeit auf Null gesetzten Phasen-Offset und der unbekanntem Potentialhöhe  $a$ :

$$f(x) = -a \cos(nx). \quad (\text{A.1})$$

Die unbekanntem Potentialhöhe wird aus dem Funktionswert am Schnittpunkt der Schmiegeparabeln zweier benachbarter Minima des Torsionspotentials abgeschätzt. Schmiegeparabeln werden deshalb verwendet, weil deren Krümmungen durch die zu verwendende Kraftkonstante der (aus einer *harmonischen* Normalschwingungsanalyse stammenden) Torsionsschwingung gegeben sind. Das Torsionspotential wird hierzu in eine Taylor-Reihe bis zum quadratischen Glied entwickelt:

$$f(x) \approx -a + \frac{1}{2}an^2x^2. \quad (\text{A.2})$$

Zwei benachbarte Schmiegeparabeln des Torsionspotentials schneiden sich bei  $x = \frac{2\pi}{n}$ , wobei der Funktionswert am Schnittpunkt

$$f\left(\frac{2\pi}{n}\right) = \frac{\pi^2}{2} - a \quad (\text{A.3})$$

ist. Der relative Fehler als das Verhältnis von wahrer Potentialhöhe  $a$  und abgeschätzter Potentialhöhe  $\frac{\pi^2}{2} - a$  ist  $\frac{\pi^2}{2} - 1 \approx 3.935$ . Division der Kraftkonstante der Torsionsschwingung durch diesen Faktor und eine Einheitenumrechnung (von der Kraftkonstanten-Einheit in die gewünschte Energieeinheit) liefert die gesuchte Potentialhöhe.

## A.2. Ortsfluktuationen ausgewählter Zentren der untersuchten Dendrizzymmodelle

Tabelle A.1.: Ortsfluktuationen (in 100 pm) ausgewählter Zentren der *N*-Methyl-3,5-bis(*tert*-butyl)pyridinium-basierten Dendrizzymmodelle **3g1h**, **3g2h**, **6g1h** und **6g2h**.

System	N	C <sub>NMe</sub>	H <sub>NMe</sub>	C <sub>ph</sub>	H <sub>ph</sub>	C <sub>py</sub>	H <sub>py</sub>	C <sub>tBu</sub>	H <sub>tBu</sub>
<b>3g1h</b>	2.3–6.4	2.4–6.1	2.5–6.2	2.9–9.8	2.9–10.5	2.4–7.5	2.4–8.2	3.5–10.8	4.2–11.2
<b>3g2h</b>	2.0–3.2	2.2–3.4	2.3–3.6	1.9–5.2	1.9–5.5	1.9–3.4	2.0–3.5	2.2–6.0	2.7–6.3
<b>6g1h</b>	1.9–4.2	1.9–4.2	2.1–4.3	1.9–5.4	1.9–5.4	1.8–4.5	1.8–4.7	2.1–6.3	2.5–6.7
<b>6g2h</b>	2.1–2.8	2.1–2.7	2.1–3.0	1.7–4.2	1.7–4.4	1.9–3.2	1.9–3.3	1.9–4.7	2.0–5.4

Tabelle A.2.: Ortsfluktuationen (in 100 pm) ausgewählter Zentren der Bis-{3,5-bis-[3,5-(dimethoxy)benzyloxy]benzyl}-dimethylammonium-basierten Dendrizzymmodelle **3g1w**, **3g2w**, **6g1w** und **6g2w**.

System	N	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>Me</sub>	H <sub>Me</sub>	C <sub>CH<sub>2</sub></sub>	H <sub>CH<sub>2</sub></sub>	C <sub>ph</sub>	H <sub>ph</sub>
<b>3g1w</b>	2.9–3.3	2.9–4.0	2.8–6.1	2.8–6.6	2.8–7.0	2.9–4.3	2.9–4.7	2.6–5.5	2.7–6.0
<b>3g2w</b>	2.7–5.0	2.6–6.9	2.5–9.9	2.6–10.4	2.7–10.7	2.6–7.5	2.6–7.8	2.4–9.4	2.4–9.9
<b>6g1w</b>	1.8–4.8	2.6–6.3	2.6–8.9	1.8–9.5	1.9–9.9	1.9–7.6	1.9–6.8	2.0–8.2	2.2–8.6
<b>6g2w</b>	1.6–2.2	1.6–4.6	1.6–7.3	1.5–7.9	1.7–8.2	1.6–4.9	1.5–5.2	1.5–6.7	1.5–7.4

### A.3. Kartesische Koordinaten, Atomtypen und Partiaalladungen der Dendrimere

#### A.3.1. $C_{33}H_{48}N^+$

Z	x	y	z	Typ	q / e
6	-1.158658	-0.617081	1.243620	ca	0.005383
6	-2.411947	-1.277632	1.190750	ca	-0.105079
6	-0.550423	-0.287397	0.000000	ca	-0.005614
6	-0.536133	-0.280546	2.557243	ca	0.118605
7	-3.001562	-1.581729	0.000000	na	0.235146
6	-1.158658	-0.617081	-1.243620	ca	0.005383
6	0.869857	-0.373712	2.713793	ca	-0.283779
6	-1.352802	0.134731	3.650343	ca	-0.283779
1	-2.946576	-1.586595	2.088857	h4	0.164526
1	0.388525	0.268526	0.000000	ha	0.125428
6	-2.411947	-1.277632	-1.190750	ca	-0.105079
6	-0.536133	-0.280546	-2.557243	ca	0.118605
6	-4.339994	-2.247877	0.000000	c3	-0.491629
6	1.487322	-0.060872	3.956072	ca	0.055070
6	-0.772954	0.461280	4.899140	ca	0.055070
1	1.477886	-0.723468	1.876669	ha	0.142592
1	-2.427643	0.243450	3.501088	ha	0.142592
6	0.869857	-0.373712	-2.713793	ca	-0.283779
6	-1.352802	0.134731	-3.650343	ca	-0.283779
6	0.644576	0.350693	5.020410	ca	-0.277093
6	-1.610954	0.936832	6.110984	c3	0.630823
6	3.023782	-0.190248	4.104477	c3	0.630823
1	-2.946576	-1.586595	-2.088857	h4	0.164526
1	-5.127714	-1.479332	0.000000	h1	0.208137
1	-4.427529	-2.875913	-0.895806	h1	0.208137
1	-4.427529	-2.875913	0.895806	h1	0.208137
6	1.487322	-0.060872	-3.956072	ca	0.055070
6	-0.772954	0.461280	-4.899140	ca	0.055070
6	-3.129587	0.989235	5.796575	c3	-0.612975
6	3.519398	0.207779	5.519963	c3	-0.612975
1	1.477886	-0.723468	-1.876669	ha	0.142592
1	-2.427643	0.243450	-3.501088	ha	0.142592
1	1.099142	0.597514	5.978928	ha	0.157506
6	-1.149767	2.366503	6.525619	c3	-0.612975
6	3.720484	0.739369	3.066070	c3	-0.612975
6	-1.394446	-0.044793	7.301924	c3	-0.612975
6	3.440379	-1.668446	3.839757	c3	-0.612975
6	0.644576	0.350693	-5.020410	ca	-0.277093
6	-1.610954	0.936832	-6.110984	c3	0.630823

## A. Anhänge

6	3.023782	-0.190248	-4.104477	c3	0.630823
1	-3.678800	1.327331	6.690393	hc	0.154485
1	4.615781	0.102152	5.566863	hc	0.154485
1	-1.301800	3.087872	5.703984	hc	0.154485
1	-0.083178	2.391666	6.802940	hc	0.154485
1	-1.730181	2.713743	7.397903	hc	0.154485
1	-3.528956	-0.003275	5.522692	hc	0.154485
1	-3.359922	1.698782	4.982923	hc	0.154485
1	3.450482	1.796325	3.233701	hc	0.154485
1	3.445410	0.480954	2.029234	hc	0.154485
1	4.817172	0.649154	3.151301	hc	0.154485
1	3.093007	-0.439974	6.304746	hc	0.154485
1	3.278781	1.256926	5.762622	hc	0.154485
1	-0.336294	-0.100205	7.605543	hc	0.154485
1	-1.724465	-1.065888	7.042287	hc	0.154485
1	-1.975647	0.290072	8.178494	hc	0.154485
1	3.152660	-2.005563	2.829443	hc	0.154485
1	2.970330	-2.350512	4.569103	hc	0.154485
1	4.535363	-1.775818	3.928281	hc	0.154485
6	-3.129587	0.989235	-5.796575	c3	-0.612975
6	3.519398	0.207779	-5.519963	c3	-0.612975
1	1.099142	0.597514	-5.978928	ha	0.157506
6	-1.394446	-0.044793	-7.301924	c3	-0.612975
6	3.440379	-1.668446	-3.839757	c3	-0.612975
6	-1.149767	2.366503	-6.525619	c3	-0.612975
6	3.720484	0.739369	-3.066070	c3	-0.612975
1	-3.678800	1.327331	-6.690393	hc	0.154485
1	4.615781	0.102152	-5.566863	hc	0.154485
1	-1.724465	-1.065888	-7.042287	hc	0.154485
1	-0.336294	-0.100205	-7.605543	hc	0.154485
1	-1.975647	0.290072	-8.178494	hc	0.154485
1	-3.359922	1.698782	-4.982923	hc	0.154485
1	-3.528956	-0.003275	-5.522692	hc	0.154485
1	2.970330	-2.350512	-4.569103	hc	0.154485
1	3.152660	-2.005563	-2.829443	hc	0.154485
1	4.535363	-1.775818	-3.928281	hc	0.154485
1	3.278781	1.256926	-5.762622	hc	0.154485
1	3.093007	-0.439974	-6.304746	hc	0.154485
1	-0.083178	2.391666	-6.802940	hc	0.154485
1	-1.301800	3.087872	-5.703984	hc	0.154485
1	-1.730181	2.713743	-7.397903	hc	0.154485
1	3.445410	0.480954	-2.029234	hc	0.154485
1	3.450482	1.796325	-3.233701	hc	0.154485
1	4.817172	0.649154	-3.151301	hc	0.154485

A.3.2.  $C_{74}H_{96}N^+$ 

Z	x	y	z	Typ	q / e
6	2.051164	1.235791	0.000000	ca	0.126462
6	3.461678	1.190327	0.000000	ca	-0.185676
6	1.352320	-0.000147	0.000000	ca	-0.103658
6	1.349765	2.563027	0.000000	ca	0.083949
7	4.134338	0.002451	0.000000	na	0.306543
6	2.054372	-1.237071	0.000000	ca	0.126462
6	1.039277	3.188741	1.233382	ca	-0.244500
6	1.039277	3.188741	-1.233382	ca	-0.244500
1	0.259568	-0.001379	0.000000	ha	0.149863
6	3.462229	-1.188227	0.000000	ca	-0.185676
6	1.353528	-2.564405	0.000000	ca	0.083949
6	5.629562	-0.018829	0.000000	c3	-0.632068
6	0.395962	4.460458	1.246270	ca	0.060950
6	0.395962	4.460458	-1.246270	ca	0.060950
1	1.312583	2.709222	2.176226	ha	0.124473
1	1.312583	2.709222	-2.176226	ha	0.124473
6	1.042116	-3.189544	1.233388	ca	-0.244500
6	1.042116	-3.189544	-1.233388	ca	-0.244500
6	0.080102	5.070273	0.000000	ca	-0.130599
6	0.050810	5.131087	2.541617	ca	0.126699
6	0.050810	5.131087	-2.541617	ca	0.126699
1	4.073543	-2.092369	0.000000	h4	0.183634
1	5.983004	-0.540030	0.901379	h1	0.251057
1	5.983004	-0.540030	-0.901379	h1	0.251057
1	6.001856	1.012713	0.000000	h1	0.251057
6	0.397243	-4.460478	1.246267	ca	0.060950
6	0.397243	-4.460478	-1.246267	ca	0.060950
6	-0.434052	4.370814	3.639701	ca	-0.282333
6	-0.434052	4.370814	-3.639701	ca	-0.282333
6	0.206577	6.535985	2.683234	ca	-0.282333
6	0.206577	6.535985	-2.683234	ca	-0.282333
1	1.315890	-2.710296	2.176233	ha	0.124473
1	1.315890	-2.710296	-2.176233	ha	0.124473
1	-0.462410	6.017431	0.000000	ha	0.112708
6	0.080629	-5.069902	0.000000	ca	-0.130599
6	0.051579	-5.130797	2.541633	ca	0.126699
6	0.051579	-5.130797	-2.541633	ca	0.126699
6	-0.766434	4.989352	4.872976	ca	0.038190
6	-0.766434	4.989352	-4.872976	ca	0.038190
6	-0.111997	7.192868	3.900229	ca	0.038190
6	-0.111997	7.192868	-3.900229	ca	0.038190
1	-0.583154	3.296464	3.509432	ha	0.143083
1	-0.583154	3.296464	-3.509432	ha	0.143083

## A. Anhänge

1	0.604876	7.106940	1.841810	ha	0.143083
1	0.604876	7.106940	-1.841810	ha	0.143083
6	0.205709	-6.535891	2.683114	ca	-0.282333
6	0.205709	-6.535891	-2.683114	ca	-0.282333
6	-0.432169	-4.370026	3.639872	ca	-0.282333
6	-0.432169	-4.370026	-3.639872	ca	-0.282333
6	-0.595148	6.397947	4.976835	ca	-0.291474
6	-0.595148	6.397947	-4.976835	ca	-0.291474
6	0.083204	8.725684	4.018981	c3	0.674421
6	0.083204	8.725684	-4.018981	c3	0.674421
6	-1.314416	4.129591	6.040396	c3	0.674421
6	-1.314416	4.129591	-6.040396	c3	0.674421
1	-0.463006	-6.016415	0.000000	ha	0.112708
6	-0.113443	-7.192488	3.900115	ca	0.038190
6	-0.113443	-7.192488	-3.900115	ca	0.038190
6	-0.765077	-4.988260	4.873158	ca	0.038190
6	-0.765077	-4.988260	-4.873158	ca	0.038190
6	-0.274896	3.027995	6.405252	c3	-0.633989
6	-0.274896	3.027995	-6.405252	c3	-0.633989
6	-1.596244	4.965276	7.317408	c3	-0.633989
6	-1.596244	4.965276	-7.317408	c3	-0.633989
6	-0.329043	9.274366	5.410893	c3	-0.633989
6	-0.329043	9.274366	-5.410893	c3	-0.633989
6	1.584445	9.072939	3.786849	c3	-0.633989
6	1.584445	9.072939	-3.786849	c3	-0.633989
6	-2.647759	3.454641	5.598975	c3	-0.633989
6	-2.647759	3.454641	-5.598975	c3	-0.633989
6	-0.784803	9.441329	2.941022	c3	-0.633989
6	-0.784803	9.441329	-2.941022	c3	-0.633989
1	-0.845239	6.886779	5.915249	ha	0.132315
1	-0.845239	6.886779	-5.915249	ha	0.132315
6	-0.595451	-6.397068	4.976868	ca	-0.291474
6	-0.595451	-6.397068	-4.976868	ca	-0.291474
6	0.079961	-8.725548	4.018708	c3	0.674421
6	0.079961	-8.725548	-4.018708	c3	0.674421
6	-1.311760	-4.127923	6.040765	c3	0.674421
6	-1.311760	-4.127923	-6.040765	c3	0.674421
1	0.679434	3.476848	6.731823	hc	0.154725
1	0.679434	3.476848	-6.731823	hc	0.154725
1	-0.060323	2.365943	5.549235	hc	0.154725
1	-0.060323	2.365943	-5.549235	hc	0.154725
1	-0.656671	2.398397	7.228573	hc	0.154725
1	-0.656671	2.398397	-7.228573	hc	0.154725
1	-2.360890	5.740779	7.142131	hc	0.154725
1	-2.360890	5.740779	-7.142131	hc	0.154725
1	-0.684595	5.456025	7.698948	hc	0.154725

A.3. Kartesische Koordinaten, Atomtypen und Partialladungen der Dendrimere

1	-0.684595	5.456025	-7.698948	hc	0.154725
1	-1.974804	4.303448	8.114539	hc	0.154725
1	-1.974804	4.303448	-8.114539	hc	0.154725
1	0.275612	8.836297	6.223277	hc	0.154725
1	0.275612	8.836297	-6.223277	hc	0.154725
1	-1.394071	9.086351	5.629508	hc	0.154725
1	-1.394071	9.086351	-5.629508	hc	0.154725
1	-0.174311	10.366093	5.436306	hc	0.154725
1	-0.174311	10.366093	-5.436306	hc	0.154725
1	1.934388	8.744283	2.793921	hc	0.154725
1	1.934388	8.744283	-2.793921	hc	0.154725
1	2.224153	8.589575	4.545760	hc	0.154725
1	2.224153	8.589575	-4.545760	hc	0.154725
1	1.739328	10.164462	3.853451	hc	0.154725
1	1.739328	10.164462	-3.853451	hc	0.154725
1	-2.509912	2.811229	4.713790	hc	0.154725
1	-2.509912	2.811229	-4.713790	hc	0.154725
1	-3.409144	4.212522	5.346074	hc	0.154725
1	-3.409144	4.212522	-5.346074	hc	0.154725
1	-3.047777	2.826015	6.414523	hc	0.154725
1	-3.047777	2.826015	-6.414523	hc	0.154725
1	-1.856757	9.221277	3.085661	hc	0.154725
1	-1.856757	9.221277	-3.085661	hc	0.154725
1	-0.512872	9.128295	1.919031	hc	0.154725
1	-0.512872	9.128295	-1.919031	hc	0.154725
1	-0.647932	10.535368	3.004066	hc	0.154725
1	-0.647932	10.535368	-3.004066	hc	0.154725
6	1.580720	-9.074589	3.786134	c3	-0.633989
6	1.580720	-9.074589	-3.786134	c3	-0.633989
6	-0.332559	-9.273839	5.410697	c3	-0.633989
6	-0.332559	-9.273839	-5.410697	c3	-0.633989
6	-0.789207	-9.440051	2.940924	c3	-0.633989
6	-0.789207	-9.440051	-2.940924	c3	-0.633989
6	-1.594838	-4.963467	7.317604	c3	-0.633989
6	-1.594838	-4.963467	-7.317604	c3	-0.633989
6	-0.270556	-3.027977	6.405799	c3	-0.633989
6	-0.270556	-3.027977	-6.405799	c3	-0.633989
6	-2.644095	-3.450852	5.599527	c3	-0.633989
6	-2.644095	-3.450852	-5.599527	c3	-0.633989
1	2.221213	-8.592075	4.544924	hc	0.154725
1	2.221213	-8.592075	-4.544924	hc	0.154725
1	1.930799	-8.746268	2.793143	hc	0.154725
1	1.930799	-8.746268	-2.793143	hc	0.154725
1	1.734302	-10.166302	3.852593	hc	0.154725
1	1.734302	-10.166302	-3.852593	hc	0.154725
1	-1.397330	-9.084684	5.629576	hc	0.154725

## A. Anhänge

1	-1.397330	-9.084684	-5.629576	hc	0.154725
1	0.272764	-8.836461	6.222960	hc	0.154725
1	0.272764	-8.836461	-6.222960	hc	0.154725
1	-0.179008	-10.365733	5.436028	hc	0.154725
1	-0.179008	-10.365733	-5.436028	hc	0.154725
1	-0.517204	-9.127223	1.918887	hc	0.154725
1	-0.517204	-9.127223	-1.918887	hc	0.154725
1	-1.860861	-9.218762	3.085900	hc	0.154725
1	-1.860861	-9.218762	-3.085900	hc	0.154725
1	-0.653597	-10.534255	3.003806	hc	0.154725
1	-0.653597	-10.534255	-3.003806	hc	0.154725
1	-0.683924	-5.455606	7.699103	hc	0.154725
1	-0.683924	-5.455606	-7.699103	hc	0.154725
1	-2.360585	-5.737836	7.142117	hc	0.154725
1	-2.360585	-5.737836	-7.142117	hc	0.154725
1	-1.972482	-4.301274	8.114863	hc	0.154725
1	-1.972482	-4.301274	-8.114863	hc	0.154725
1	-0.055002	-2.366085	5.549902	hc	0.154725
1	-0.055002	-2.366085	-5.549902	hc	0.154725
1	0.683094	-3.478360	6.732253	hc	0.154725
1	0.683094	-3.478360	-6.732253	hc	0.154725
1	-0.651329	-2.397955	7.229258	hc	0.154725
1	-0.651329	-2.397955	-7.229258	hc	0.154725
1	-3.406624	-4.207511	5.346417	hc	0.154725
1	-3.406624	-4.207511	-5.346417	hc	0.154725
1	-2.505299	-2.807373	4.714535	hc	0.154725
1	-2.505299	-2.807373	-4.714535	hc	0.154725
1	-3.043154	-2.821863	6.415261	hc	0.154725
1	-3.043154	-2.821863	-6.415261	hc	0.154725
1	0.603171	-7.107254	1.841572	ha	0.143083
1	0.603171	-7.107254	-1.841572	ha	0.143083
1	-0.580017	-3.295490	3.509733	ha	0.143083
1	-0.580017	-3.295490	-3.509733	ha	0.143083
1	-0.845939	-6.885667	5.915299	ha	0.132315
1	-0.845939	-6.885667	-5.915299	ha	0.132315
1	4.066527	2.098059	0.000000	h4	0.183634

**A.3.3. C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>NO<sub>12</sub><sup>+</sup>**

Z	x	y	z	Typ	q / e
6	-1.158658	-0.617081	1.243620	ca	0.005383
6	-2.411947	-1.277632	1.190750	ca	-0.105079
6	-0.550423	-0.287397	0.000000	ca	-0.005614
6	-0.536133	-0.280546	2.557243	ca	0.118605
7	-3.001562	-1.581729	0.000000	na	0.235146
6	-1.158658	-0.617081	-1.243620	ca	0.005383
6	0.869857	-0.373712	2.713793	ca	-0.283779
6	-1.352802	0.134731	3.650343	ca	-0.283779
1	-2.946576	-1.586595	2.088857	h4	0.164526
1	0.388525	0.268526	0.000000	ha	0.125428
6	-2.411947	-1.277632	-1.190750	ca	-0.105079
6	-0.536133	-0.280546	-2.557243	ca	0.118605
6	-4.339994	-2.247877	0.000000	c3	-0.491629
6	1.487322	-0.060872	3.956072	ca	0.055070
6	-0.772954	0.461280	4.899140	ca	0.055070
1	1.477886	-0.723468	1.876669	ha	0.142592
1	-2.427643	0.243450	3.501088	ha	0.142592
6	0.869857	-0.373712	-2.713793	ca	-0.283779
6	-1.352802	0.134731	-3.650343	ca	-0.283779
6	0.644576	0.350693	5.020410	ca	-0.277093
6	-1.610954	0.936832	6.110984	c3	0.630823
6	3.023782	-0.190248	4.104477	c3	0.630823
1	-2.946576	-1.586595	-2.088857	h4	0.164526
1	-5.127714	-1.479332	0.000000	h1	0.208137
1	-4.427529	-2.875913	-0.895806	h1	0.208137
1	-4.427529	-2.875913	0.895806	h1	0.208137
6	1.487322	-0.060872	-3.956072	ca	0.055070
6	-0.772954	0.461280	-4.899140	ca	0.055070
6	-3.129587	0.989235	5.796575	c3	-0.612975
6	3.519398	0.207779	5.519963	c3	-0.612975
1	1.477886	-0.723468	-1.876669	ha	0.142592
1	-2.427643	0.243450	-3.501088	ha	0.142592
1	1.099142	0.597514	5.978928	ha	0.157506
6	-1.149767	2.366503	6.525619	c3	-0.612975
6	3.720484	0.739369	3.066070	c3	-0.612975
6	-1.394446	-0.044793	7.301924	c3	-0.612975
6	3.440379	-1.668446	3.839757	c3	-0.612975
6	0.644576	0.350693	-5.020410	ca	-0.277093
6	-1.610954	0.936832	-6.110984	c3	0.630823
6	3.023782	-0.190248	-4.104477	c3	0.630823
1	-3.678800	1.327331	6.690393	hc	0.154485
1	4.615781	0.102152	5.566863	hc	0.154485
1	-1.301800	3.087872	5.703984	hc	0.154485

## A. Anhänge

1	-0.083178	2.391666	6.802940	hc	0.154485
1	-1.730181	2.713743	7.397903	hc	0.154485
1	-3.528956	-0.003275	5.522692	hc	0.154485
1	-3.359922	1.698782	4.982923	hc	0.154485
1	3.450482	1.796325	3.233701	hc	0.154485
1	3.445410	0.480954	2.029234	hc	0.154485
1	4.817172	0.649154	3.151301	hc	0.154485
1	3.093007	-0.439974	6.304746	hc	0.154485
1	3.278781	1.256926	5.762622	hc	0.154485
1	-0.336294	-0.100205	7.605543	hc	0.154485
1	-1.724465	-1.065888	7.042287	hc	0.154485
1	-1.975647	0.290072	8.178494	hc	0.154485
1	3.152660	-2.005563	2.829443	hc	0.154485
1	2.970330	-2.350512	4.569103	hc	0.154485
1	4.535363	-1.775818	3.928281	hc	0.154485
6	-3.129587	0.989235	-5.796575	c3	-0.612975
6	3.519398	0.207779	-5.519963	c3	-0.612975
1	1.099142	0.597514	-5.978928	ha	0.157506
6	-1.394446	-0.044793	-7.301924	c3	-0.612975
6	3.440379	-1.668446	-3.839757	c3	-0.612975
6	-1.149767	2.366503	-6.525619	c3	-0.612975
6	3.720484	0.739369	-3.066070	c3	-0.612975
1	-3.678800	1.327331	-6.690393	hc	0.154485
1	4.615781	0.102152	-5.566863	hc	0.154485
1	-1.724465	-1.065888	-7.042287	hc	0.154485
1	-0.336294	-0.100205	-7.605543	hc	0.154485
1	-1.975647	0.290072	-8.178494	hc	0.154485
1	-3.359922	1.698782	-4.982923	hc	0.154485
1	-3.528956	-0.003275	-5.522692	hc	0.154485
1	2.970330	-2.350512	-4.569103	hc	0.154485
1	3.152660	-2.005563	-2.829443	hc	0.154485
1	4.535363	-1.775818	-3.928281	hc	0.154485
1	3.278781	1.256926	-5.762622	hc	0.154485
1	3.093007	-0.439974	-6.304746	hc	0.154485
1	-0.083178	2.391666	-6.802940	hc	0.154485
1	-1.301800	3.087872	-5.703984	hc	0.154485
1	-1.730181	2.713743	-7.397903	hc	0.154485
1	3.445410	0.480954	-2.029234	hc	0.154485
1	3.450482	1.796325	-3.233701	hc	0.154485
1	4.817172	0.649154	-3.151301	hc	0.154485

**A.3.4. C<sub>116</sub>H<sub>124</sub>NO<sub>28</sub><sup>+</sup>**

Z	x	y	z	Typ	q / e
6	-8.173670	7.931136	4.755381	ca	-0.542946
6	-8.560542	8.715942	3.640800	ca	0.265479
6	-9.440554	9.813612	3.798058	ca	-0.542946
6	-9.947712	10.122794	5.088142	ca	0.475822
6	-9.572259	9.352665	6.223428	ca	-0.448965
6	-8.678918	8.257950	6.039291	ca	0.475822
6	-8.081420	8.353666	2.239804	c3	0.089389
8	-6.685986	7.997355	2.290213	os	-0.311894
6	-6.080939	7.583754	1.129170	ca	0.396844
6	-4.710567	7.234367	1.246151	ca	-0.452600
6	-4.004507	6.799069	0.097508	ca	0.148175
6	-4.646535	6.715395	-1.161503	ca	-0.452600
6	-6.016891	7.073656	-1.270278	ca	0.396844
6	-6.745744	7.511145	-0.129002	ca	-0.332341
6	-2.540226	6.416863	0.219907	c3	0.055615
8	-2.462579	5.064157	0.756492	os	-0.272237
6	-1.229806	4.530848	0.996467	ca	0.415937
6	-1.232967	3.239578	1.595183	ca	-0.572969
6	0.000000	2.599694	1.880231	ca	0.476611
6	1.232967	3.239578	1.595183	ca	-0.572969
6	1.229806	4.530848	0.996467	ca	0.415937
6	0.000000	5.181882	0.690664	ca	-0.365755
6	0.000000	1.245206	2.568299	c3	-0.469946
7	0.000000	0.000000	1.629465	n4	0.378698
6	-1.232216	0.000000	0.751371	c3	-0.329582
8	2.462579	5.064157	0.756492	os	-0.272237
6	2.540226	6.416863	0.219907	c3	0.055615
6	4.004507	6.799069	0.097508	ca	0.148175
6	4.646535	6.715395	-1.161503	ca	-0.452600
6	6.016891	7.073656	-1.270278	ca	0.396844
6	6.745744	7.511145	-0.129002	ca	-0.332341
6	6.080939	7.583754	1.129170	ca	0.396844
6	4.710567	7.234367	1.246151	ca	-0.452600
8	6.553863	6.974126	-2.530088	os	-0.311894
6	7.943249	7.310174	-2.703052	c3	0.089389
6	8.343839	7.083268	-4.156785	ca	0.265479
6	9.274766	7.970713	-4.749101	ca	-0.542946
6	9.711919	7.738153	-6.079766	ca	0.475822
6	9.215899	6.634976	-6.828574	ca	-0.448965
6	8.273854	5.762198	-6.212070	ca	0.475822
6	7.837039	5.975461	-4.879754	ca	-0.542946
8	6.685986	7.997355	2.290213	os	-0.311894
6	8.081420	8.353666	2.239804	c3	0.089389

## A. Anhänge

6	8.560542	8.715942	3.640800	ca	0.265479
6	8.173670	7.931136	4.755381	ca	-0.542946
6	8.678918	8.257950	6.039291	ca	0.475822
6	9.572259	9.352665	6.223428	ca	-0.448965
6	9.947712	10.122794	5.088142	ca	0.475822
6	9.440554	9.813612	3.798058	ca	-0.542946
8	-6.553863	6.974126	-2.530088	os	-0.311894
6	-7.943249	7.310174	-2.703052	c3	0.089389
6	-8.343839	7.083268	-4.156785	ca	0.265479
6	-7.837039	5.975461	-4.879754	ca	-0.542946
6	-8.273854	5.762198	-6.212070	ca	0.475822
6	-9.215899	6.634976	-6.828574	ca	-0.448965
6	-9.711919	7.738153	-6.079766	ca	0.475822
6	-9.274766	7.970713	-4.749101	ca	-0.542946
8	10.619716	8.649382	-6.569432	os	-0.315923
6	11.085420	8.483042	-7.912556	c3	-0.068158
8	7.725982	4.666841	-6.844186	os	-0.315923
6	8.122870	4.398804	-8.192168	c3	-0.068158
8	8.247409	7.448163	7.067330	os	-0.315923
6	8.721711	7.725509	8.388481	c3	-0.068158
8	10.798615	11.203017	5.143050	os	-0.315923
6	11.330611	11.578848	6.417623	c3	-0.068158
8	-7.725982	4.666841	-6.844186	os	-0.315923
6	-8.122870	4.398804	-8.192168	c3	-0.068158
8	-10.619716	8.649382	-6.569432	os	-0.315923
6	-11.085420	8.483042	-7.912556	c3	-0.068158
8	-10.798615	11.203017	5.143050	os	-0.315923
6	-11.330611	11.578848	6.417623	c3	-0.068158
8	-8.247409	7.448163	7.067330	os	-0.315923
6	-8.721711	7.725509	8.388481	c3	-0.068158
6	1.232216	0.000000	0.751371	c3	-0.329582
6	0.000000	-1.245206	2.568299	c3	-0.469946
1	-0.894035	-1.124028	3.196379	hx	0.192447
6	0.000000	-2.599694	1.880231	ca	0.476611
6	1.232967	-3.239578	1.595183	ca	-0.572969
6	1.229806	-4.530848	0.996467	ca	0.415937
6	0.000000	-5.181882	0.690664	ca	-0.365755
6	-1.229806	-4.530848	0.996467	ca	0.415937
6	-1.232967	-3.239578	1.595183	ca	-0.572969
8	2.462579	-5.064157	0.756492	os	-0.272237
6	2.540226	-6.416863	0.219907	c3	0.055615
6	4.004507	-6.799069	0.097508	ca	0.148175
6	4.710567	-7.234367	1.246151	ca	-0.452600
6	6.080939	-7.583754	1.129170	ca	0.396844
6	6.745744	-7.511145	-0.129002	ca	-0.332341
6	6.016891	-7.073656	-1.270278	ca	0.396844

### A.3. Kartesische Koordinaten, Atomtypen und Partialladungen der Dendrimere

6	4.646535	-6.715395	-1.161503	ca	-0.452600
8	-2.462579	-5.064157	0.756492	os	-0.272237
6	-2.540226	-6.416863	0.219907	c3	0.055615
6	-4.004507	-6.799069	0.097508	ca	0.148175
6	-4.646535	-6.715395	-1.161503	ca	-0.452600
6	-6.016891	-7.073656	-1.270278	ca	0.396844
6	-6.745744	-7.511145	-0.129002	ca	-0.332341
6	-6.080939	-7.583754	1.129170	ca	0.396844
6	-4.710567	-7.234367	1.246151	ca	-0.452600
8	6.685986	-7.997355	2.290213	os	-0.311894
6	8.081420	-8.353666	2.239804	c3	0.089389
6	8.560542	-8.715942	3.640800	ca	0.265479
6	9.440554	-9.813612	3.798058	ca	-0.542946
6	9.947712	-10.122794	5.088142	ca	0.475822
6	9.572259	-9.352665	6.223428	ca	-0.448965
6	8.678918	-8.257950	6.039291	ca	0.475822
6	8.173670	-7.931136	4.755381	ca	-0.542946
8	6.553863	-6.974126	-2.530088	os	-0.311894
6	7.943249	-7.310174	-2.703052	c3	0.089389
6	8.343839	-7.083268	-4.156785	ca	0.265479
6	7.837039	-5.975461	-4.879754	ca	-0.542946
6	8.273854	-5.762198	-6.212070	ca	0.475822
6	9.215899	-6.634976	-6.828574	ca	-0.448965
6	9.711919	-7.738153	-6.079766	ca	0.475822
6	9.274766	-7.970713	-4.749101	ca	-0.542946
8	-6.553863	-6.974126	-2.530088	os	-0.311894
6	-7.943249	-7.310174	-2.703052	c3	0.089389
6	-8.343839	-7.083268	-4.156785	ca	0.265479
6	-9.274766	-7.970713	-4.749101	ca	-0.542946
6	-9.711919	-7.738153	-6.079766	ca	0.475822
6	-9.215899	-6.634976	-6.828574	ca	-0.448965
6	-8.273854	-5.762198	-6.212070	ca	0.475822
6	-7.837039	-5.975461	-4.879754	ca	-0.542946
8	-6.685986	-7.997355	2.290213	os	-0.311894
6	-8.081420	-8.353666	2.239804	c3	0.089389
6	-8.560542	-8.715942	3.640800	ca	0.265479
6	-8.173670	-7.931136	4.755381	ca	-0.542946
6	-8.678918	-8.257950	6.039291	ca	0.475822
6	-9.572259	-9.352665	6.223428	ca	-0.448965
6	-9.947712	-10.122794	5.088142	ca	0.475822
6	-9.440554	-9.813612	3.798058	ca	-0.542946
8	7.725982	-4.666841	-6.844186	os	-0.315923
6	8.122870	-4.398804	-8.192168	c3	-0.068158
8	10.619716	-8.649382	-6.569432	os	-0.315923
6	11.085420	-8.483042	-7.912556	c3	-0.068158
8	10.798615	-11.203017	5.143050	os	-0.315923

## A. Anhänge

6	11.330611	-11.578848	6.417623	c3	-0.068158
8	8.247409	-7.448163	7.067330	os	-0.315923
6	8.721711	-7.725509	8.388481	c3	-0.068158
8	-10.619716	-8.649382	-6.569432	os	-0.315923
6	-11.085420	-8.483042	-7.912556	c3	-0.068158
8	-7.725982	-4.666841	-6.844186	os	-0.315923
6	-8.122870	-4.398804	-8.192168	c3	-0.068158
8	-8.247409	-7.448163	7.067330	os	-0.315923
6	-8.721711	-7.725509	8.388481	c3	-0.068158
8	-10.798615	-11.203017	5.143050	os	-0.315923
6	-11.330611	-11.578848	6.417623	c3	-0.068158
1	1.221690	0.903173	0.129626	hx	0.153870
1	2.125286	0.000000	1.391921	hx	0.153870
1	1.221690	-0.903173	0.129626	hx	0.153870
1	0.894035	-1.124028	3.196379	hx	0.192447
1	-0.894035	1.124028	3.196379	hx	0.192447
1	0.894035	1.124028	3.196379	hx	0.192447
1	-2.125286	0.000000	1.391921	hx	0.153870
1	-1.221690	0.903173	0.129626	hx	0.153870
1	-1.221690	-0.903173	0.129626	hx	0.153870
1	2.194125	-2.786228	1.848022	ha	0.202071
1	0.000000	-6.168683	0.235846	ha	0.109284
1	-2.194125	-2.786228	1.848022	ha	0.202071
1	-2.194125	2.786228	1.848022	ha	0.202071
1	0.000000	6.168683	0.235846	ha	0.109284
1	2.194125	2.786228	1.848022	ha	0.202071
1	2.009542	-7.098816	0.908203	h1	0.083265
1	2.046868	-6.441454	-0.767625	h1	0.083265
1	-2.046868	-6.441454	-0.767625	h1	0.083265
1	-2.009542	-7.098816	0.908203	h1	0.083265
1	2.046868	6.441454	-0.767625	h1	0.083265
1	2.009542	7.098816	0.908203	h1	0.083265
1	-2.009542	7.098816	0.908203	h1	0.083265
1	-2.046868	6.441454	-0.767625	h1	0.083265
1	4.226162	-7.308981	2.222093	ha	0.199064
1	7.790548	-7.796164	-0.217673	ha	0.078404
1	4.112870	-6.387210	-2.056138	ha	0.199064
1	-4.112870	-6.387210	-2.056138	ha	0.199064
1	-7.790548	-7.796164	-0.217673	ha	0.078404
1	-4.226162	-7.308981	2.222093	ha	0.199064
1	4.112870	6.387210	-2.056138	ha	0.199064
1	7.790548	7.796164	-0.217673	ha	0.078404
1	4.226162	7.308981	2.222093	ha	0.199064
1	-4.226162	7.308981	2.222093	ha	0.199064
1	-7.790548	7.796164	-0.217673	ha	0.078404
1	-4.112870	6.387210	-2.056138	ha	0.199064

A.3. Kartesische Koordinaten, Atomtypen und Partialladungen der Dendrimere

1	-8.115014	-8.365896	-2.423455	h1	0.073325
1	-8.553789	-6.669771	-2.035557	h1	0.073325
1	-8.658266	-7.491230	1.850695	h1	0.073325
1	-8.228867	-9.208830	1.555040	h1	0.073325
1	8.228867	-9.208830	1.555040	h1	0.073325
1	8.658266	-7.491230	1.850695	h1	0.073325
1	8.553789	-6.669771	-2.035557	h1	0.073325
1	8.115014	-8.365896	-2.423455	h1	0.073325
1	8.115014	8.365896	-2.423455	h1	0.073325
1	8.553789	6.669771	-2.035557	h1	0.073325
1	8.658266	7.491230	1.850695	h1	0.073325
1	8.228867	9.208830	1.555040	h1	0.073325
1	-8.228867	9.208830	1.555040	h1	0.073325
1	-8.658266	7.491230	1.850695	h1	0.073325
1	-8.553789	6.669771	-2.035557	h1	0.073325
1	-8.115014	8.365896	-2.423455	h1	0.073325
1	7.109864	-5.293338	-4.438360	ha	0.198615
1	9.546328	-6.464554	-7.850355	ha	0.175602
1	9.665952	-8.836886	-4.210294	ha	0.198615
1	9.739586	-10.436021	2.951537	ha	0.198615
1	9.956552	-9.596588	7.210912	ha	0.175602
1	7.485914	-7.091489	4.648259	ha	0.198615
1	-9.665952	-8.836886	-4.210294	ha	0.198615
1	-9.546328	-6.464554	-7.850355	ha	0.175602
1	-7.109864	-5.293338	-4.438360	ha	0.198615
1	-7.485914	-7.091489	4.648259	ha	0.198615
1	-9.956552	-9.596588	7.210912	ha	0.175602
1	-9.739586	-10.436021	2.951537	ha	0.198615
1	9.665952	8.836886	-4.210294	ha	0.198615
1	9.546328	6.464554	-7.850355	ha	0.175602
1	7.109864	5.293338	-4.438360	ha	0.198615
1	7.485914	7.091489	4.648259	ha	0.198615
1	9.956552	9.596588	7.210912	ha	0.175602
1	9.739586	10.436021	2.951537	ha	0.198615
1	-7.109864	5.293338	-4.438360	ha	0.198615
1	-9.546328	6.464554	-7.850355	ha	0.175602
1	-9.665952	8.836886	-4.210294	ha	0.198615
1	-9.739586	10.436021	2.951537	ha	0.198615
1	-9.956552	9.596588	7.210912	ha	0.175602
1	-7.485914	7.091489	4.648259	ha	0.198615
1	11.970661	12.452829	6.231829	h1	0.085317
1	10.526193	11.858795	7.123689	h1	0.085317
1	11.940652	10.766379	6.855591	h1	0.085317
1	8.259739	6.970369	9.040331	h1	0.085317
1	9.822715	7.635269	8.450390	h1	0.085317
1	8.414897	8.733852	8.724884	h1	0.085317

## A. Anhänge

1	-11.970661	12.452829	6.231829	h1	0.085317
1	-11.940652	10.766379	6.855591	h1	0.085317
1	-10.526193	11.858795	7.123689	h1	0.085317
1	-8.259739	6.970369	9.040331	h1	0.085317
1	-8.414897	8.733852	8.724884	h1	0.085317
1	-9.822715	7.635269	8.450390	h1	0.085317
1	-11.787161	9.309432	-8.093322	h1	0.085317
1	-10.253038	8.545406	-8.638691	h1	0.085317
1	-11.615334	7.520136	-8.039564	h1	0.085317
1	-7.572622	3.496703	-8.495713	h1	0.085317
1	-9.209673	4.203377	-8.262969	h1	0.085317
1	-7.853958	5.233614	-8.866647	h1	0.085317
1	11.787161	9.309432	-8.093322	h1	0.085317
1	11.615334	7.520136	-8.039564	h1	0.085317
1	10.253038	8.545406	-8.638691	h1	0.085317
1	7.572622	3.496703	-8.495713	h1	0.085317
1	7.853958	5.233614	-8.866647	h1	0.085317
1	9.209673	4.203377	-8.262969	h1	0.085317
1	8.259739	-6.970369	9.040331	h1	0.085317
1	8.414897	-8.733852	8.724884	h1	0.085317
1	9.822715	-7.635269	8.450390	h1	0.085317
1	11.970661	-12.452829	6.231829	h1	0.085317
1	11.940652	-10.766379	6.855591	h1	0.085317
1	10.526193	-11.858795	7.123689	h1	0.085317
1	11.787161	-9.309432	-8.093322	h1	0.085317
1	10.253038	-8.545406	-8.638691	h1	0.085317
1	11.615334	-7.520136	-8.039564	h1	0.085317
1	7.572622	-3.496703	-8.495713	h1	0.085317
1	9.209673	-4.203377	-8.262969	h1	0.085317
1	7.853958	-5.233614	-8.866647	h1	0.085317
1	-11.787161	-9.309432	-8.093322	h1	0.085317
1	-11.615334	-7.520136	-8.039564	h1	0.085317
1	-10.253038	-8.545406	-8.638691	h1	0.085317
1	-7.572622	-3.496703	-8.495713	h1	0.085317
1	-7.853958	-5.233614	-8.866647	h1	0.085317
1	-9.209673	-4.203377	-8.262969	h1	0.085317
1	-11.970661	-12.452829	6.231829	h1	0.085317
1	-10.526193	-11.858795	7.123689	h1	0.085317
1	-11.940652	-10.766379	6.855591	h1	0.085317
1	-8.259739	-6.970369	9.040331	h1	0.085317
1	-9.822715	-7.635269	8.450390	h1	0.085317
1	-8.414897	-8.733852	8.724884	h1	0.085317

## A.4. Amber-Chloroform-Kraftfeld

Tabelle A.3.: Parameter bindender Wechselwirkungen des AMBER-Chloroform-Kraftfelds für den Energieausdruck Gleichung (3.1).

Atomtyp- kombination	$K_r$ 0.1 cal/m <sup>2</sup>	$r_{eq}$ pm
c-h	340.0	110.0
c-cl	232.4	175.8
	$K_\Phi$ kcal/Grad <sup>2</sup>	$\Phi_{eq}$ Grad
h-c-cl	38.1	107.68
cl-c-cl	77.7	111.30

Tabelle A.4.: Lennard-Jones-Parameter und RESP-Ladungen des AMBER-Chloroform-Kraftfelds für den Energieausdruck Gleichung (3.1).

Element	$\epsilon$ kcal	$\sigma$ pm	$q_{RESP}$ $e$
H	0.1094	190.80	0.2659
C	0.3250	200.00	-0.3847
Cl	0.0157	118.70	0.0396



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chem. unserer Zeit* **1981**, *15*, 37–45.
- [2] G. Emig, *Chem. unserer Zeit* **1987**, *21*, 128–137.
- [3] B. König, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 136–142.
- [4] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
- [5] Spezialausgabe, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 1–371.
- [6] R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 317–370.
- [7] D. Volkmer, B. Krebs, D. G. Kurth, D. Andrae, **2002**, *Entwicklung von katalytisch aktiven Dendrizymen (= Polyoxometallate in dendritisch verzweigten Amphiphilhüllen) mit enzymanalogenem Struktur-Wirkungsprofil*, DFG-Antrag.
- [8] R. Ben-Daniel, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8788–8789.
- [9] M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252–7259.
- [10] R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 169–183.
- [11] M. Dahren, R. Neumann, *Nature* **1997**, *388*, 353–355.
- [12] R. Neumann, A. M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 169–180.
- [13] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5066–5074.
- [14] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5509–5510.
- [15] R. Neumann, A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5753–5760.
- [16] X. Zhang, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 418–419.
- [17] T. M. Anderson, X. Zhang, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2477–2488.
- [18] X. Zhang, M. T. Pope, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 201–208.
- [19] X. Zhang, K. Sasaki, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4809–4816.
- [20] A. M. Khenkin, C. L. Hill, *Mendeleev Commun.* **1993**, *4*, 140–142.

- [21] R. Neumann, A. M. Khenkin, *Chem. Commun.* **1998**, pp. 1967–1968.
- [22] D. Volkmer, B. Breidenkötter, J. Tellenbröcker, P. Kögerler, D. G. Kurth, P. Lehmann, H. Schnablegger, D. Schwahn, M. Piepenbrink, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10489–10496.
- [23] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, **1999**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [24] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214–218.
- [25] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [26] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, **1997**, Oxford University Press, Oxford.
- [27] B. G. Johnson, M. J. Fisch, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7429–7442.
- [28] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1979**, *13*, 225–289.
- [29] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 895–910.
- [30] J. Almlöf, in B. O. Roos (Ed.), *Lecture Notes in Chemistry II*, **1994**, pp. 1–90, Springer, Berlin.
- [31] V. R. Saunders, I. H. Hiller, *I. Jour. Quantum Chem.* **1973**, *7*, 699–705.
- [32] A. Rabuck, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 695–700.
- [33] G. Chaban, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 88–95.
- [34] P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 556–560.
- [35] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, **1990**, Dover, Mineola, New York.
- [36] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, **2001**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [37] N. C. Handy, in B. O. Roos (Ed.), *Lecture Notes in Chemistry II*, **1994**, pp. 91–124, Springer, Berlin.
- [38] R. G. Parr, W. Wang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, **1989**, Oxford University Press, New York.
- [39] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [40] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [41] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [42] R. van Leeuwen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **1994**, *49*, 2421–2431.
- [43] D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10180–10189.

- [44] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1344–1352.
- [45] B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3140–3142.
- [46] B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *529*, 37–40.
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN03, *Revision C.02*, **2004**, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [48] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids. Vol. 4: The self-consistent field for molecules and solids*, **1974**, McGraw-Hill, New York.
- [49] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [50] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [51] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [52] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [53] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- [54] M. E. Casida, in D. P. Chong (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, **1995**, pp. 156–193, World Scientific, Singapore.
- [55] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, in C. Fiolhais, F. Nogueira, M. A. L. Marques (Eds.), *A Primer in Density-Functional Theory*, **2003**, pp. 144–184, Springer, Berlin.
- [56] N. L. Doltsinis, in J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx (Eds.), *Computational Nanoscience: Do it Yourself!*, **2006**, pp. 357–373, John von Neumann Institute for Computing, Jülich.
- [57] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [58] R. E. Stratmann, G. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.
- [59] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.

- [60] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- [61] M. Dolg, in J. Grotendorst (Ed.), *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, **2000**, pp. 479–508, John von Neumann Institute for Computing, Jülich.
- [62] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [63] W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026–6033.
- [64] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612–630.
- [65] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [66] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [67] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, in H. F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry. Vol. 3*, **1976**, pp. 1–28, Plenum, New York.
- [68] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [69] H. Nakano, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7983–7992.
- [70] H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 372–378.
- [71] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [72] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 869–926.
- [73] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [74] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, **1987**, Oxford University Press, Oxford.
- [75] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Heinzinger, *Molekulardynamik*, **1995**, vieweg, Wiesbaden.
- [76] A. R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*, **2001**, Prentice Hall, Harlow.
- [77] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNota, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- [78] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577–8593.
- [79] U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- [80] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269–10280.

- [81] G. H. Findenegg, *Statistische Thermodynamik*, **1985**, Steinkopff, Darmstadt.
- [82] T. Tönsing, 2001, *Aufbau eines klassenbasierten Programmpaketes zur Molekulardynamischen Simulation von Gelen am Beispiel des N-Isopropylacrylamid Hydrogels*, Ph.D. Thesis, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.
- [83] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, **1994**, Oxford University Press, Oxford.
- [84] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, **1983**, Springer, Berlin.
- [85] M. T. Pope, A. Müller (Eds.), *Polyoxometalates. From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, **1994**, Kluwer, Dordrecht.
- [86] R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 317–370.
- [87] L. C. W. B. and D. C. Glick, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 3.
- [88] M. T. Pope, A. Müller (Eds.), *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications*, **2001**, Kluwer, Dordrecht.
- [89] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope (Eds.), *Polyoxometalate Molecular Science*, **2003**, NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 98, Kluwer, Dordrecht.
- [90] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 3.1, **2001**, University of Wisconsin, Madison.
- [91] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 124–124.
- [92] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1761–1770.
- [93] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 143–159.
- [94] H. d'Amour, R. Allmann, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1976**, *143*, 1–13.
- [95] X. López, C. Bo, J.-M. Poblet, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2634–2638.
- [96] P. Dahlstrom, J. Zubieta, B. Neaves, J. R. Dilworth, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 463–469.
- [97] H. Liu, L. Xu, X.-Y. Huang, W.-D. Chen, J.-S. Huang, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **1995**, *14*, 78–82.
- [98] S. Hoppe, J. L. Stark, K. H. Whitmire, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 68–70.
- [99] K. H. Tytko, *Struct. Bonding (Berlin)* **1999**, *93*, 67–127.
- [100] R. Mattes, H. Bierbüsse, J. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 230–242.
- [101] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, M. Fouassier, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 30–35.

- [102] R. I. Buckley, R. J. H. Clark, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 167–218.
- [103] J. Fuchs, W. Freiwald, H. Hartl, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34*, 1764–1770.
- [104] M. I. Khan, S. Cevik, R. J. Doedens, Q. Chen, S. Li, C. J. O'Connor, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 69–75.
- [105] T. Ozeki, K. Kusaka, N. Honma, Y. Nakamura, S. Nakamura, S. Oike, N. Yasuda, H. Imura, H. Uekusa, M. Isshiki, C. Katayama, Y. Ohashi, *Chem. Lett.* **2001**, *8*, 804–805.
- [106] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3794–3797.
- [107] A. J. Bridgeman, *Chem. Phys.* **2003**, *287*, 55–69.
- [108] Y.-R. Guo, Q.-J. Pan, Y.-D. Wei, Z.-H. Li, X. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *676*, 55–64.
- [109] J. M. Maestre, X. López, C. Bo, J.-M. Poblet, N. Casañ-Pastor, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749–3758.
- [110] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 207–216.
- [111] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 598–605.
- [112] G. M. Brown, M.-R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, *33*, 1038–1046.
- [113] R. Contant, R. Thouvenot, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 41–50.
- [114] H. d'Amour, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *32*, 729–740.
- [115] M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2008–2010.
- [116] J. F. Garvey, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1115–1118.
- [117] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalkar, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2662–2669.
- [118] R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1164–1175.
- [119] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1252–1254.
- [120] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4947–4955.
- [121] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067–1114.
- [122] J. Li, *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 137–163.
- [123] A. Proust, R. Thouvenot, S.-G. Roh, J. K. Yoo, P. Gouzerh, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4106–4112.

- [124] T. R. Mohs, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 9–10.
- [125] X. López, C. Nieto-Draghi, C. Bo, J. B. Avalos, J. M. Poblet, *J. Chem. Soc. A* **2005**, *109*, 1216–1222.
- [126] D. A. Case, D. A. Pearlman, J. W. Caldwell, T. E. Cheatham III, J. Wang, W. S. Ross, C. L. Simmerling, T. A. Darden, K. M. Merz, R. V. Stanton, A. L. Cheng, J. J. Vincent, M. Crowley, V. Tsui, H. Gohlke, R. J. Radmer, Y. Duan, J. Pitera, I. Massova, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner, P. A. Kollman, *AMBER 7*, **2002**, University of California, San Fransisco.
- [127] T. A. Halgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7827–7843.
- [128] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. unserer Zeit* **1996**, *30*, 75–85.
- [129] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic molecules*, **1996**, VCH, Weinheim.
- [130] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [131] H. Horn, H. Weiss, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1058–1064.
- [132] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [133] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- [134] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [135] F. X. Prielmeier, H.-D. Lüdemann, *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 593–604.
- [136] M. Claessens, P. Fiasse, O. Fabre, D. Zimmermann, J. Reisse, *Nouveau Journal de Chimie* **1984**, *6*, 357–363.
- [137] D. E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5416–5420.
- [138] H. Böhm, R. Ahlrichs, *Mol. Phys.* **1985**, *54*, 1261–1274.
- [139] W. Dietz, K. Heinzinger, *Berichte der Bunsengesellschaft* **1985**, *89*, 968–977.
- [140] H. Bertagnolli, K. Goller, H. Zweier, *Berichte der Bunsengesellschaft* **1995**, *99*, 1168–1178.
- [141] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition*, **1977**, Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio.
- [142] B. Fabry, *Chem. unserer Zeit* **1991**, *25*, 214–222.
- [143] H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 76–86.

- [144] D. G. Kurth, D. Volkmer, in M. T. Pope, A. Müller (Eds.), *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications*, **2001**, pp. 301–318, Kluwer, Dordrecht.
- [145] D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller, A. Duchesne, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 385–393.