

Berechnungen und Modellierungen von Strukturen und Fehlordnungen organischer Pigmente

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Jaroslav Leonid Teteruk
aus Kiev, Ukraine

Frankfurt 2014

(D30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Karas

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin U. Schmidt

2. Gutachter: Prof. Dr. B. Winkler

Datum der Disputation: 23. April 2015

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich ausdrücklich und ganz herzlich bei:

- Prof. Dr. Martin U. Schmidt für die stets interessante, fördernde und fordernde Themenstellung und Betreuung,
- Prof. Dr. B. Winkler für das Annehmen der Rolle des Zweitgutachters,
- Dr. Jürgen Glinnemann für die unschätzbare wertvolle Unterstützung in allen kristallographischen Fragen und Angelegenheiten,
- Edith Alig und Dr. Lothar Fink für die besten Pulverdiagramme,
- Dr. Marcus Neumann und Dr. Jacco van de Streek für die quantenmechanischen Berechnungen mit GRACE bei zahlreichen Forschungsvorhaben,
- Prof. Dr. Anthony Linden und Prof. Dr. Hans-Beat Bürgi für die internationale Kooperation bei den Arbeiten an Pigment Rot 170,
- Sándor Bekö und Silke Thoms für die (unausweichliche) Hilfe bei allen technischen und experimentellen Angelegenheiten,
- Dr. Sonja Hammer und Dr. Alexandra Wolf für die Hilfe mit Software aller Art,
- Felix Schweighöfer für seine Beteiligung an den Arbeiten an Pigment Rot 170 im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit,
- Christian Czech für seine Beteiligung an diversen Forschungsvorhaben und Projekten im Rahmen seiner Master-Arbeit,
- meinen Praktikanten Daniela Hempler, Florian Müller, Felix Schweighöfer, Tanja Sinke und Ömer Yildiz für ihre Beteiligung an diversen Forschungsvorhaben,
- meinen Korrektoren und Motivatoren, ohne deren unermüdliche Hilfe diese Arbeit nie das Licht der Welt erblickt hätte,
- und überhaupt dem ganzen Arbeitskreis Schmidt;
- und meiner Familie.

Besonderer Dank gilt meinen Studenten.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Inhaltsverzeichnis..... | I |
| Abbildungsverzeichnis..... | V |
| Tabellenverzeichnis..... | VII |
| Abkürzungs- und Symbolverzeichnis..... | IX |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Themenstellung..... | 2 |
| 2 Theoretische Grundlagen..... | 3 |
| 2.1 Typen von Fehlordnungen..... | 3 |
| 2.2 Auswirkungen von Fehlordnung auf Beugungsdaten..... | 4 |
| 2.3 Untersuchungen von Fehlordnungen..... | 5 |
| 2.3.1 Geordnete Modelle..... | 5 |
| 2.3.2 Gitterenergien..... | 6 |
| 2.4 Methoden..... | 7 |
| 2.4.1 Kraftfelder..... | 7 |
| 2.4.2 Atomladungen nach Merz und Kollman..... | 9 |
| 2.4.3 Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektur..... | 10 |
| 2.5 Auswertung der Gitterenergien..... | 11 |
| 2.5.1 Nachbarschaften und Wahrscheinlichkeiten..... | 12 |
| 2.5.2 Boltzmann-Statistik..... | 13 |
| 2.6 Simulation von Beugungsdaten..... | 14 |
| 3 Einzelne Projekte:..... | 15 |
| 3.1 Azulen..... | 15 |
| 3.1.1 Synthese und Eigenschaften..... | 15 |
| 3.1.2 Kristallstruktur und Fehlordnung..... | 16 |
| 3.1.3 Geordnete Modelle..... | 19 |
| 3.1.4 Gitterenergieminimierungen..... | 22 |
| 3.1.5 Interpretation der Gitterenergien und Ausblick..... | 23 |
| 3.2 Perinone..... | 25 |
| 3.2.1 Synthese..... | 25 |
| 3.2.2 Eigenschaften und Verwendung..... | 27 |
| 3.2.3 Orientierungsfehlordnung im <i>cis</i> -Perinon..... | 28 |
| 3.2.4 Theoretische Fehlordnung im <i>trans</i> -Perinon..... | 34 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.5 Mischkristall..... | 37 |
| 3.2.5.1 Experimentelle Kristallstruktur..... | 37 |
| 3.2.5.2 Gitterenergieminimierungen..... | 39 |
| 3.2.5.3 Nachbarschaften..... | 44 |
| 3.2.5.4 Statistische Auswertung..... | 46 |
| 3.2.5.5 Gitterenergieminimierungen an großen Superzellen..... | 49 |
| 3.2.5.6 Auswertung der Nachbarschaften..... | 50 |
| 3.2.5.7 Auswertung der intermolekularen Wechselwirkungen..... | 53 |
| 3.3 Perylen-Tetracarbonsäure-Bisimidazol..... | 57 |
| 3.3.1 Synthese..... | 57 |
| 3.3.2 Eigenschaften und Verwendung..... | 58 |
| 3.3.3 Orientierungsfehlordnung im <i>cis</i> -PTCBI..... | 59 |
| 3.3.4 <i>Trans</i> -PTCBI..... | 65 |
| 3.3.5 PTCBI: Mischkristall..... | 67 |
| 3.3.6 PTCBI: Auswertung der Gitterenergieminimierungen..... | 72 |
| 3.4 Pigment Red 170..... | 75 |
| 3.4.1 Industrielle Synthese und Anwendung..... | 75 |
| 3.4.2 Phasen und Phasenübergänge von P.R. 170..... | 76 |
| 3.4.3 Geordnete α -Phase..... | 78 |
| 3.4.4 Geordnete γ -Phase..... | 80 |
| 3.4.5 Fehlgeordnete β -Phase..... | 81 |
| 3.4.6 Röntgenbeugungsexperimente..... | 83 |
| 3.4.7 Diffuse Streuung und Stapelfehlordnung..... | 84 |
| 3.4.7.1 Vergleich zwischen Pulver- und Einkristalldaten..... | 86 |
| 3.4.8 „Order-disorder“-Theorie..... | 88 |
| 3.4.8.1 Symmetrie der Schicht..... | 89 |
| 3.4.8.2 Anordnungen benachbarter Schichten..... | 90 |
| 3.4.8.3 Symmetrieelemente zwischen den Schichten..... | 91 |
| 3.4.8.4 Stapelsequenzen und Stapelfehlordnung..... | 94 |
| 3.4.8.5 Zu den Besetzungen..... | 97 |
| 3.4.9 Gitterenergieminimierungen..... | 97 |
| 3.4.9.1 Aufbau der geordneten Modelle..... | 98 |
| 3.4.9.2 Methoden und maßgeschneidertes Kraftfeld..... | 99 |
| 3.4.9.3 Einzelmolekül und freie Schicht..... | 101 |
| 3.4.9.4 Zur monoklinen Kristallstruktur..... | 101 |
| 3.4.9.5 Bevorzugte Stapelsequenzen..... | 102 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.9.6 Vergleich mit der α - und der γ -Phase..... | 106 |
| 3.4.10 Nachbarschaften und Auswertung nach Boltzmann..... | 106 |
| 3.4.11 Lokalstruktur und Einfluss der benachbarten Schichten..... | 108 |
| 3.4.12 Simulation von Beugungsdaten..... | 111 |
| 3.5 Septulen..... | 115 |
| 3.5.1 Molekül, Synthese, Konformationen..... | 115 |
| 3.5.2 Gitterenergieminimierungen..... | 117 |
| 3.5.3 Packungseffekt..... | 117 |
| 4 Zusammenfassung..... | 121 |
| 4.1 Azulen..... | 121 |
| 4.2 Perinone..... | 121 |
| 4.3 Perylene..... | 123 |
| 4.4 Pigment Rot 170..... | 124 |
| 4.5 Septulen..... | 124 |
| 5 Anhang..... | 127 |
| 5.1 Danksagung an beteiligte Wissenschaftler..... | 127 |
| 5.1.1 P.O. 43, P.R. 194 und V.R. 14..... | 127 |
| 5.1.2 P.R. 170..... | 127 |
| 5.1.3 PTCBI..... | 127 |
| 5.2 Datentabellen..... | 128 |
| 6 Bibliographie..... | 165 |
| 6.1 Eigene Veröffentlichungen..... | 165 |
| 7 Anmerkungen und Korrekturen..... | 181 |
| 7.1 Theoretische Grundlagen..... | 181 |
| 7.1.1 Typen von Fehlordnungen..... | 181 |
| 7.1.1.1 Statische und dynamische Fehlordnungen..... | 181 |
| 7.1.1.2 Statistische Fehlordnung oder vorhandene Nahordnung..... | 182 |
| 7.1.1.3 Orientierungs- und Positionsfehlordnungen..... | 182 |
| 7.1.1.4 Ein- und zweidimensionale Fehlordnungen..... | 184 |
| 7.1.2 Untersuchungen von Fehlordnungen..... | 185 |
| 7.1.3 Systeme geordneter Modelle..... | 186 |
| 7.1.4 Kraftfeldmethoden..... | 186 |
| 7.1.5 Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektur..... | 187 |
| 7.1.6 Quantifizierung der Gitterenergien..... | 189 |
| 7.2 Mischkristall von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Perinon..... | 191 |

| | |
|---|-----|
| 7.2.1 Auswertung der Nachbarschaften..... | 191 |
| Literaturverzeichnis..... | 194 |
| Eigene Beiträge..... | 201 |
| Lebenslauf..... | 202 |
| Akademische Lehrer..... | 203 |
| Eidesstattliche Erklärung..... | 205 |

Abbildungsverzeichnis

Aus Gründen der einfacheren und übersichtlicheren Darstellung wird in dieser Arbeit auf vereinfachte Struktur-/Lewis-Formeln zurückgegriffen.

| | |
|--|----|
| Abbildung 3.1.1: Azulen in resublimierten Plättchen..... | 15 |
| Abbildung 3.1.2: Azulen: Strukturen nach Kekulé und Clar..... | 16 |
| Abbildung 3.1.3: Kristallstruktur von Azulen..... | 18 |
| Abbildung 3.1.4: Orientierungen des Moleküls von Azulen..... | 20 |
| Abbildung 3.1.5: Auswahl geordneter Modelle der Kristallstruktur von Azulen..... | 21 |
| Abbildung 3.2.1: Synthese der Perinone..... | 26 |
| Abbildung 3.2.2: Pigment Red 194, Pigment Orange 43, Vat Red 14..... | 27 |
| Abbildung 3.2.3: Vermutete Strukturformeln der Perinone in reduzierter Form in Küpe..... | 28 |
| Abbildung 3.2.4: Kristallstruktur von P.R. 194 nach Mizuguchi (2003b)..... | 29 |
| Abbildung 3.2.5: Orientierungen der Moleküle von cis-Perinon..... | 30 |
| Abbildung 3.2.6: Geordnetes Kristallstruktur-Modell der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' C' C$ | 31 |
| Abbildung 3.2.7: P.R. 194: Vergleich der experimentellen Auslenkungsparameter mit berechneten Atompositionen..... | 34 |
| Abbildung 3.2.8: Kristallstruktur von trans-Perinon nach Mizuguchi (2003a)..... | 35 |
| Abbildung 3.2.9: Orientierungen der Moleküle von trans-Perinon..... | 36 |
| Abbildung 3.2.10: Experimentelle Kristallstruktur von V.R. 14..... | 39 |
| Abbildung 3.2.11: Vergleich der Ergebnisse von Kraftfeld-Methoden und quantenmechanischen Rechnungen (DFT-D) mit der experimentellen Kristallstruktur..... | 42 |
| Abbildung 3.2.12: V.R. 14: Reihenfolge der relativen Gitterenergien (DFT-D)..... | 43 |
| Abbildung 3.2.13: Perinone: Nachbarschaft eines Moleküls..... | 45 |
| Abbildung 3.2.14: V.R. 14: Vergleich der experimentellen Auslenkungsparameter mit berechneten Atompositionen..... | 48 |
| Abbildung 3.2.15: Perinone: relative Häufigkeiten der Nachbarschaften..... | 52 |
| Abbildung 3.3.1: Synthese der Isomere von PTCBI..... | 58 |
| Abbildung 3.3.2: PTCBI, Pulver..... | 59 |
| Abbildung 3.3.3: Kristallstruktur von cis-PTCBI nach Mizuguchi (2005b)..... | 61 |
| Abbildung 3.3.4: Moleküle von cis-PTCBI..... | 62 |
| Abbildung 3.3.5: cis-PTCBI: Kristallstrukturmodell $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C C' C'$ | 63 |
| Abbildung 3.3.6: Kristallstruktur von trans-PTCBI nach Mizuguchi (2005a)..... | 65 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 3.3.7: Moleküle von <i>trans</i> -PTCBI in theoretischer Packung..... | 66 |
| Abbildung 3.4.1: Pigment Red 170, C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₄ | 75 |
| Abbildung 3.4.2: Synthese von P.R. 170..... | 76 |
| Abbildung 3.4.3: Röntgenpulverdiagramme der bekannten Phasen von P.R. 170 und ihre Umwandlungen..... | 77 |
| Abbildung 3.4.4: Aufschlammungsexperiment mit einer Mischung aus gleichen Teilen der β - und γ - Phase von P.R. 170..... | 78 |
| Abbildung 3.4.5: Struktur der α -Phase..... | 79 |
| Abbildung 3.4.6: Struktur der γ -Phase von P.R. 170..... | 81 |
| Abbildung 3.4.7: Röntgenpulverdiagramm von β -P.R.170 bei 100 K (Probe II)..... | 84 |
| Abbildung 3.4.8: Modelle der gemittelten Struktur der β -Phase von P.R. 170..... | 86 |
| Abbildung 3.4.9. Röntgenpulverdiagramme im Überblick..... | 88 |
| Abbildung 3.4.10: Symmetrieelemente einer Schicht..... | 89 |
| Abbildung 3.4.11: Lokale und globale Symmetrieelemente in der Stapelsequenz '+ - + -'..... | 93 |
| Abbildung 3.4.12: Lokale und globale Symmetrieelemente in der Stapelsequenz '- + + -'..... | 94 |
| Abbildung 3.4.13: Laterale Positionen der durch Translationsvektoren verbundenen Moleküle in den Modellen 1 (links) und 2 (rechts)..... | 96 |
| Abbildung 3.4.14: Beeinflussung der Schichtgeometrie durch benachbarte Schichten..... | 109 |
| Abbildung 3.4.15: Beeinflussung der Schichtgeometrie durch übernächste Nachbarn bei gleichen nächsten Nachbarn..... | 111 |
| Abbildung 3.4.16: Vergleich der Pulverdiagramme..... | 113 |
| Abbildung 3.4.17: Simulierte und experimentelle Einkristall-Beugungsmuster der β -Phase von P.R. 170: Zonenachse (0 0 1)..... | 114 |
| Abbildung 3.4.18: Simulierte und experimentelle Einkristall-Beugungsmuster der β -Phase von P.R. 170: Zonenachse (0 1 2)..... | 114 |
| Abbildung 3.5.1: Molekülstruktur von Septulen..... | 115 |
| Abbildung 3.5.2: Konformationen von Septulen..... | 116 |
| Abbildung 3.5.3: Septulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen I..... | 118 |
| Abbildung 3.5.4: Septulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen II..... | 119 |
| Abbildung 3.5.5: Septulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen III..... | 120 |
| Abbildung 7.2.1: Perinone: relative Häufigkeiten der Nachbarschaften..... | 192 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tabelle 3.1.1: Azulen: relative Gitterenergien und Wahrscheinlichkeiten..... | 22 |
| Tabelle 3.1.2: Azulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen mit DFT-D..... | 23 |
| Tabelle 3.2.1: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen mit Dreiding-Kraftfeld für cis-Perinon. | 32 |
| Tabelle 3.2.2: Mischkristall der Perinone: Entartungen für $Z = 2$ | 40 |
| Tabelle 3.2.3: Perinone: Nachbarschaft eines Moleküls..... | 46 |
| Tabelle 3.2.4: Relative Gitterenergien und Wahrscheinlichkeiten..... | 47 |
| Tabelle 3.3.1: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für cis-PTCBI..... | 64 |
| Tabelle 3.3.2: PTCBI, Mischkristall: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen..... | 68 |
| Tabelle 3.4.1: Hydrazon-Verbindungen und erhaltene r.m.s.d.-Werte..... | 100 |
| Tabelle 3.4.2: β -P.R. 170: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen..... | 103 |
| Tabelle 3.4.3: β -P.R. 170: Wahrscheinlichkeiten für lokale Motive aus drei Translationsvektoren (4 Schichten)..... | 107 |
| Tabelle 5.2.1. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von Azulen..... | 128 |
| Tabelle 5.2.2. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von P.R. 194..... | 129 |
| Tabelle 5.2.3. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 1..... | 131 |
| Tabelle 5.2.4. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 2..... | 133 |
| Tabelle 5.2.5. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 3..... | 135 |
| Tabelle 5.2.6. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 4..... | 137 |
| Tabelle 5.2.7. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von cis-PTCBI..... | 156 |
| Tabelle 5.2.8. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle des Mischkristalls von PTCBI..... | 158 |
| Tabelle 5.2.9. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von P.R. 170..... | 161 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Bei unüblichen Abkürzungen sind die relevanten Buchstaben unterstrichen.

| | |
|-----------------------------------|--|
| a, b, c | Basisvektoren (Achsen) des direkten Gitters |
| a_0, b_0, c_0 | Basisvektoren (Achsen) des direkten Gitters |
| a', b', c' | veränderte Basisvektoren (Achsen) des direkten Gitters nach einer Transformation der Elementarzelle |
| a, b, c | Länge der Basisvektoren ($a= \mathbf{a} $ usw.) |
| a^*, b^*, c^* | Basisvektoren (Achsen) des reziproken Gitters |
| a_p, b_p, c_p | Projektionen der Basisvektoren des direkten Gitters |
| α, β, γ | Winkel zwischen den Basisvektoren |
| $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ | Winkel zwischen den Basisvektoren des reziproken Gitters |
| α, β, γ usw. | Bezeichnungen der Phasen einer polymorphen Verbindung |
| d | Abstand der Gitternetzebenen |
| d | in Materials Studio 4.4: Parameter der Phasenverschiebung zur Beschreibung des Inversionswinkels im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| <i>et al.</i> | und andere (aus dem Lateinischen „et alii“) |
| ε | in Materials Studio 4.4: Konstante des Coulomb-Gesetzes im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| θ und 2θ | Bragg-Winkel und Beugungswinkel |
| g_i | Entartung eines Zustands (Systems oder Modells) nach Boltzmann |
| $h k l$ | Indices eines Bragg-Reflexes |
| $(h k l)$ | Miller-Indices einer Netzebene / Netzebenenchar |
| λ | Wellenlänge der verwendeten (Röntgen-)Strahlung |
| n | in Materials Studio 4.4: Parameter zur Beschreibung der Periodizität des Torsionswinkels im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |

| | |
|-------------|---|
| p_i | relative Wahrscheinlichkeit eines Zustands in der Boltzmann-Statistik |
| p_{hkl} | Profilfunktion eines berechneten Reflexes |
| ϕ_0 | vorgegebener Bindungswinkel im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| $[u\ v\ w]$ | Indices einer Richtung |
| w_0 | vorgegebener Inversionswinkel im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| x, y, z | fraktionelle Koordinaten |
| A, B, C | Parameter des X-6-Potentials zur Berechnung der van der Waals-Wechselwirkung |
| Abb. | Abbildung |
| B | in Materials Studio 4.4: Parameter der Rotationsbarriere zur Beschreibung des Inversionswinkels im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| BL | <u>B</u> indungsl <u>ä</u> nge |
| BW | <u>B</u> indungsw <u>ü</u> ngel |
| C | in Materials Studio 4.4: Parameter des Coulomb-Gesetzes im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| Cu | Kupfer |
| D_0 | Parameter des 12-6-Potentials zur Berechnung der van der Waals-Wechselwirkung |
| DFT | <u>D</u> ichtef <u>u</u> nk <u>t</u> ional- <u>T</u> heorie (auch aus dem Englischen „density functional theory“) |
| DFT-D | <u>D</u> ichtef <u>u</u> nk <u>t</u> ional- <u>T</u> heorie, <u>d</u> ispersionskorrigiert (auch aus dem Englischen „density functional theory with <u>d</u> ispersion correction“) |
| DO | Fehlordnung (aus dem Englischen „ <u>d</u> is <u>o</u> rd <u>e</u> r“) |
| E | Energie |

| | |
|------------|--|
| ESP | <u>e</u> lektro <u>s</u> tatisches <u>P</u> otential (auch aus dem Englischen „ <u>e</u> lectro <u>s</u> tatic <u>p</u> otential“) |
| EZ | <u>E</u> lementarzelle |
| F_{hkl} | Strukturfaktor |
| GE | <u>G</u> itter <u>e</u> nergie |
| Ge | Germanium |
| HB | Wasserstoffbrückenbindung (aus dem Englischen „hydrogen bond“) |
| HBB | Wasserstoffbrückenbindung (aus dem Englischen „hydrogen-bridge bond“) |
| HF-Methode | Hartree-Fock-Methode |
| IW | <u>I</u> nversions <u>w</u> inkel |
| K_0 | in Materials Studio 4.4: Parameter der Energieterme für Bindungslängen und Bindungswinkel in einem Kraftfeld |
| K_w | in Materials Studio 4.4: Kraftkonstante der Inversion im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| L_{hkl} | Korrektur für Lorentz-Faktor und Polarisierung |
| M_{hkl} | Multiplizität des Reflexes |
| MiKri | <u>M</u> isch <u>k</u> ristall |
| MK | „ <u>M</u> erz- <u>K</u> ollman-Methode“, Verfahren zur Bestimmung von Atomladungen nach Merz et al. (1984) |
| N | Anzahl der Elektronen eines Systems |
| N_i | relative Besetzung eines Zustands in der Boltzmann-Statistik |
| NMP | N-Methyl-2-pyrrolidon C_5H_9NO |
| ODO | Orientierungsfehlordnung (aus dem Englischen „ <u>o</u> rientational <u>d</u> isorder“) |
| OD-Theorie | aus dem Englischen „order-disorder“ |
| O_{hkl} | Korrektur für bevorzugte Orientierungen für einen Reflex |
| PTCBI | Perylen-Tetracarbonsäure-Bisimidazol |

| | |
|-------|---|
| P.O. | Pigment Orange, identisch im Englischen |
| P.R. | Pigment Rot, auch aus dem Englischen „Pigment Red“ |
| P.Y. | Pigment Gelb (aus dem Englischen „Pigment Yellow“) |
| R | allgemeine Gaskonstante |
| R | in Materials Studio 4.4: Abstand zwischen Atomen in Energietermen des Kraftfeldes |
| R_0 | vorgegebener Abstand zwischen gebundenen Atomen im entsprechenden Energieterm des Kraftfeldes |
| RG | Raumgruppe |
| SDO | Stapelfehlordnung (aus dem Englischen „stacking disorder“) |
| T | Temperatur |
| Tab. | Tabelle |
| TMFF | maßgeschneidertes Kraftfeld (aus dem Englischen „tailor-made force-field“) |
| TW | Torsionswinkel |
| V | Volumen der Elementarzelle des direkten Gitters |
| vdW | van der Waals |
| V.R. | Küpenfarbstoff Rot (aus dem Englischen „vat red“) |
| Z | Anzahl der stöchiometrischen Einheiten, meist Moleküle, in der Elementarzelle des direkten Gitters |
| Z' | Anzahl der stöchiometrischen Einheiten, meist Moleküle, in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle des direkten Gitters |

Gesetzt mit Libre Office, Version 4.2.5.2.

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier gemäß ISO 9706.

1 Einleitung

Die Anordnung der Teilchen (Atome, Ionen oder Moleküle) ist entscheidend für die Eigenschaften eines Stoffes im festen Zustand. Dabei unterscheidet man hauptsächlich zwischen amorphen, quasikristallinen und kristallinen Stoffen. Letztere heben sich durch eine im allgemeinen in drei Dimensionen periodische Anordnung der Teilchen hervor. Diese Periodizität wird durch eine räumliche Wiederholungseinheit, die Elementarzelle, und die Anordnung der Teilchen darin, beschrieben. Man nennt die Gesamtheit dieser Informationen die Kristallstruktur des Stoffes. Dabei liefern Methoden der Kristallstrukturbestimmung in der Regel nur eine zeitlich und räumlich gemittelte Kristallstruktur.

Die Verständnis der Eigenschaften eines Stoffes erfordert aber die Kenntnis der Abweichungen von dieser gemittelten Struktur. Ein häufiges Beispiel hierfür sind Fehlorderungen (Welberry, 2005). Fehlorderungen in Molekülkristallen sind dabei vergleichsweise wenig untersucht. Fehlorderungen treten in Molekülkristallen auf zahlreiche Arten auf. Die Voraussetzung dafür ist, dass zwei oder mehr energetisch vergleichbare Anordnungen der Moleküle, mit u.U. unterschiedlichen Konformationen, im Kristallgitter möglich sind.

Es ist daher naheliegend, Fehlorderungen über die Energien der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zu untersuchen und die exakte Anordnung der Moleküle im Festkörper zu beschreiben. Dafür haben sich Gitterenergieminimierungen etabliert. Die Gitterenergie eines Systems wird dabei als Differenz seiner Gesamtenergie und aller Energien einzelner Moleküle definiert und berechnet.

So wurden zahlreiche Fehlorderungen erfolgreich untersucht und erklärt, z.B. die Rotationsfehlordnung der $C_5(CH_3)_5^-$ -Ringe in $(C_5H_5)Fe(C_5(CH_3)_5)$ (Schmidt, 1995), die Orientierungsfehlorderungen ganzer Moleküle wie in Eis oder in $Si[Si(CH_3)_3]_4$ (Dinnebier *et al.*, 1999), Ausrichtungsfehlorderungen wie in $(CH_3)_3SnV(CO)_6$ (Englert, 2000), oder Stapelfehlorderungen in Schichtstrukturen wie in Eniluracil ($C_6N_2O_2H_4$, Price *et al.*, 2008) oder in Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol („Orchideenbenzol“) (Schmidt & Glinnemann, 2012).

1.1 Themenstellung

Diese Arbeit befasst sich v.a. mit der Modellierung von fehlgeordneten Kristallstrukturen einiger Molekülkristalle. Von zentralem Interesse sind dabei die Kristallstrukturen einiger Pigmente. Untersuchungen von Fehlordnungen und Beschreibungen der Lokalstruktur erfolgen mittels Gitterenergieminimierungen.

Gitterenergieminimierungen liefern wichtige Erkenntnisse zur genauen Beschreibung und zu den Ursachen einer Fehlordnung. Außerdem erlauben sie einen Einblick in die Lokalstruktur des fehlgeordneten kristallinen Feststoffs, welche *per definitionem* von der zeitlich und räumlich gemittelten Kristallstruktur abweicht. Mit Kristallstrukturmodellen, welche aus den Gitterenergieminimierungen erhalten werden, kann man bevorzugte lokale Anordnungen von Molekülen sowie die Abhängigkeiten der Konformationen von der Nachbarschaft im Kristall beschreiben.

In dieser Arbeit werden die Modellierungen der Kristallstrukturen folgender Verbindungen und Phasen behandelt:

- Azulen: eine Orientierungsfehlordnung über zwei Orientierungen.
- Pigment Rot 194: eine Orientierungsfehlordnung über zwei Orientierungen.
- Pigment Rot 194, Pigment Orange 43 und deren Mischkristall Küpenfarbstoff Rot 14: Mischkristall zweier Konformationsisomere mit einer Positionsfehlordnung und einer Orientierungsfehlordnung über beide Komponenten.
- Perylen-Tetracarbonsäure-Bisimidazol, *cis*-Isomer: eine Orientierungsfehlordnung über zwei Orientierungen.
- Perylen-Tetracarbonsäure-Bisimidazol, *cis*- und *trans*-Isomer: Mischkristall zweier Konformationsisomere mit einer Positionsfehlordnung und einer Orientierungsfehlordnung über beide Komponenten.
- β -Phase von Pigment Rot 170: Stapelfehlordnung in einer metastabilen Phase.
- Septulen: Konformationsänderung zwischen Gasphase und Festkörper.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Typen von Fehlern

Fehlern als Abweichungen von einer idealen dreidimensionalen Periodizität in der Anordnung der Moleküle können verschiedener Art sein. Die Beschreibung einer Struktur mit Fehlern kann dabei verbessert werden, wenn man ein geeignetes Vielfaches der ursprünglichen Elementarzelle, ggf. mit veränderter Symmetrie, verwendet. Verschwindet die Fehlern, so spricht man von einer geordneten Überstruktur in einer Superzelle. Tatsächlich vorliegende Fehlern werden anhand der beteiligten Teilchen und der bekannten Wechselwirkungen in mehrere Gruppen eingeteilt.

So kann z.B. ein Molekül eine solche Lage im Kristall belegen, welche durch die intermolekularen Wechselwirkungen möglich und sinnvoll ist, deren Lagesymmetrie aber höher ist, als die Konstitution und Konformation des Moleküls tatsächlich zulassen. Damit ergeben sich unterschiedliche Orientierungen des Moleküls. Die Lagesymmetrie wird dann durch eine Überlagerung unterschiedlich orientierter anisotroper Teilchen verwirklicht; die tatsächliche Orientierung eines Moleküls ist in der gemittelten Kristallstruktur nicht mehr feststellbar. Man spricht von einer Orientierungsfehlern. Ein Beispiel dessen wird in § 3.1 für Azulen $C_{10}H_8$ beschrieben.

In einem Kristall können auch zwei oder mehr ähnliche Teilchensorten (als verschiedene Teilchen, Isomere oder Konformere) auftreten und u.U. ihre Positionen in der Elementarzelle tauschen. Die tatsächliche Belegung einer Position ist in der gemittelten Kristallstruktur dann nicht mehr feststellbar. Man spricht von einer Positionsfehlern; solche Feststoffe werden auch als Mischkristalle und im Englischen als feste Lösungen („solid solutions“) bezeichnet. Zwei verwandte organische molekulare Mischkristalle werden in §§ 3.2 und 3.3 behandelt. Diese an keine spezielle Richtung im Kristall gebundenen Fehlern nennt man „dreidimensional“.

Auch können die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall anisotrop ausgeprägt sein. Ist dabei eine Richtung sehr stark bevorzugt, so ordnen sich die Teilchen zu Stäben an, welche in zwei Dimensionen gegeneinander und parallel zueinander leicht verschoben werden können. Man spricht von einer zweidimensionalen Stab-Fehlordnung.

Sind dagegen zwei Richtungen sehr stark bevorzugt, so ordnen sich die Teilchen in Schichten an. Diese Schichten können dann in einer Dimension leicht gegeneinander verschoben werden. Diese Dimension bezeichnet man auch als Stapelrichtung und spricht von einer eindimensionalen Stapelfehlordnung. Ein Beispiel hierfür wird in § 3.4 für Pigment Red 170 $C_{26}H_{22}N_4O_4$ beschrieben.

2.2 Auswirkungen von Fehlordnung auf Beugungsdaten

Fehlordnungen als Abweichungen von der dreidimensionalen Periodizität machen sich experimentell zuerst in Beugungsdaten bemerkbar. Liegt eine Überstruktur vor, so führen die Vervielfachungen der Gitterparameter zu neuen Gitternetzebenen im reziproken Raum und damit zu neuen Reflexen. Diese Reflexe teilen die Strecke zwischen den ursprünglichen Reflexen in einfache Bruchteile und werden als Überstrukturreflexe bezeichnet. Bei einer Fehlordnung kann man nahezu beliebige Vielfache der betroffenen Gitterparameter für eine näherungsweise Überstruktur bzw. für sich wiederholende Motive in der Lokalstruktur einsetzen.

Überstrukturreflexe sind dabei in Einkristallbeugungsdaten wesentlich einfacher zu erkennen als in Pulverbeugungsdaten, da sie hier nicht von unbeteiligten Reflexen überlagert werden. Bei einer echten Fehlordnung erhält man aber statt einem Satz scharfer Überstrukturreflexe die Überlagerung mehrerer solcher Sätze. Setzt man hohe Vielfache eines Gitterparameters ein, z.B. 99 und 100, so entstehen zwischen beteiligten Reflexen 98 Überstrukturreflexe auf je 1/99-tel des Abstands bzw. 99 Überstrukturreflexe auf je 1/100-tel des Abstands. Dies kann nahezu beliebig fortgeführt werden.

Diese schwachen Reflexe überlappen und bilden im Beugungsmuster letztendlich durchgehende diffuse Streifen zwischen den scharfen Bragg-Reflexen der gemittelten Kristallstruktur. Man spricht von diffuser Streuung, welche analog zu Fehlordnungen eindimensional bis dreidimensional sein kann (Massa, 2002, pp. 161-162).

In Röntgenpulverdiagrammen wird ein anderer Effekt beobachtet. Bei einer vorhandenen Nahordnung überlagern die zusätzlichen Reflexe direkt am Bragg-Reflex. Der betroffene Reflex erhält dabei ein anomales Profil. Die Intensität des Reflexes fällt zu höheren 2θ -Werten hin langsam ab (Warren, 1969, pp. 227-232).

2.3 Untersuchungen von Fehlordnungen

2.3.1 Geordnete Modelle

Die Untersuchung einer Fehlordnung mittels Gitterenergieminimierungen erfordert die Aufstellung geordneter Modelle. Dabei wird die Fehlordnung durch den Aufbau vollständiger Moleküle sowie durch die Entfernung überzähliger Atome und Bindungen aufgehoben. Neben der Elementarzelle der gemittelten Kristallstruktur werden auch zusätzliche Elementarzellen und geeignete Superzellen verwendet. Geordnete Modelle stellen innerhalb einer Fehlordnung eine Familie von Polytypen dar. Theoretisch können sie als geordnete Domänen innerhalb des fehlgeordneten Kristalls beschrieben werden.

Dabei kann ein Modell in verschiedenen Elementarzellen und Aufstellungen vorkommen. Alle Aufstellungen eines Modells sind energetisch äquivalent und liefern keine zusätzlichen Erkenntnisse über die Fehlordnung. Man spricht von der Entartung der Modelle. Alle Entartungen eines Modells werden zusammengefasst. Man spricht von einem einzigartigen Modell (im Englischen „unique model“) und seinem Entartungsgrad. Die kombinatorisch errechnete Anzahl aller Möglichkeiten, ein beliebiges geordnetes Modell in einer gegebenen Elementarzelle aufzustellen, wird als Entartungssumme dieser Elementarzelle bezeichnet. Dabei verteilen sich die Aufstellungsmöglichkeiten auf den Satz einzigartiger Modelle gemäß ihrer jeweiligen Entartungen.

Für einen gegebenen Umfang der Untersuchungen und einen damit gegebenen Satz an Elementarzellen können die Modelle auf drei Arten aufgestellt werden.

(1) Am einfachsten ist die Aufstellung geordneter Modelle ausschließlich aus der gemittelten Kristallstruktur durch den Aufbau vollständiger Moleküle. Diese Vorgehensweise garantiert aber weder die Einzigartigkeit der Modelle noch die vollständige Erfassung der möglichen geordneten Strukturen.

(2) Die kombinatorische Methode erfordert keine eingehenden Untersuchungen der Kristallstruktur und erlaubt die Aufstellung vollständiger Modellsätze. Prinzipiell aber wird jedes einzigartige Modell gemäß der jeweiligen Entartung in jeder möglichen Aufstellung und damit mit hoher Redundanz erzeugt.

(3) Nach einer eingehenden Untersuchung der lokalen Symmetrioperationen im Rahmen der „order-disorder“-Theorie (OD-Theorie) können geordnete Modelle anhand der Symmetrie und der Ausmaße von Ordnung und Unordnung aufgestellt werden. Diese Vorgehensweise vermindert die Menge redundanter Modelle, erfordert aber für große Superzellen eine kombinatorische Behandlung der o.g. lokalen Symmetrioperationen.

Werden die Entartungen von vornherein berücksichtigt, so vereinfacht sich der Aufbau eines kombinatorisch vollständigen Modellsatzes auf den Aufbau einzigartiger Modelle. Die Kenntnis der Entartungen ist außerdem nötig, um die Vollständigkeit der Modellsätze über ihre Entartungssummen zu prüfen.

2.3.2 Gitterenergien

Neben dem Vergleich der Ergebnisse von Gitterenergieminimierungen mit experimentellen Strukturen, sowie dem Vergleich von simulierten mit experimentellen Beugungsdaten, stellen die berechneten Gitterenergien das wichtigste Kriterium für die Bewertung der Modelle dar.

In jedem Fall ist die gesamte Gitterenergie ausschlaggebend. Diese Gitterenergie wird als Differenz aus der jeweiligen Gesamtenergie und den entsprechenden Einzelmolekülenergien berechnet. Als Einzelmolekülenergie definiert man hierfür die Energie einer in

Gasphase optimierten Molekülgeometrie, um den Beitrag der Konformationsänderungen zur Gitterenergie zu berücksichtigen.

Für ähnliche Modelle werden meist nicht die absoluten Werte der Gesamt- oder Gitterenergie, sondern relative Energien betrachtet, wofür ein spezieller Bezugspunkt, z.B. das Modell mit der besten Gitterenergie, festgelegt wird. Die Reihenfolge der Energien, auch „Ranking“ genannt, korreliert dabei im Idealfall mit der thermodynamischen Stabilität der Systeme und erlaubt (im Idealfall) Aussagen über z.B. stabile und metastabile Phasen oder Phasenumwandlungen.

Dabei ist zu beachten, dass die berechneten Absolutwerte der Gesamtenergie, und in geringerem Maße der Gitterenergie, vom Niveau der Theorie abhängen; die Reihenfolge der relativen Gitterenergien ist dagegen prinzipiell auch über Methoden hinweg vergleichbar und kann dem Vergleich der Methoden selbst dienen.

2.4 Methoden

2.4.1 Kraftfelder

Als schnelle und zuverlässige Methode haben sich Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldern bewährt. Das in dieser Arbeit verwendete und modifizierte Dreiding-Kraftfeld (Mayo *et al.*, 1990) zählt wegen seiner ursprünglichen Parametrisierung zu empirischen Kraftfeldern und ist u.a. in den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003) und Materials Studio 4.4, Modul Forcite (Accelrys, 2008), implementiert.

In einem Kraftfeld definiert man die Gesamtenergie eines Modells in der Regel als die Summe

$$E_{Gesamt} = \sum E_{BL} + \sum E_{BW} + \sum E_{TW} + \sum E_{IW} + \sum E_{vdW} + \sum E_{Coulomb} + \sum E_{WBB}$$

worin einzelne Energieterme jeweils die Summen aller Energien aller Bindungslängen (BL), Bindungswinkel (BW), Torsionswinkel (TW), Inversionswinkel (IW), van der Waals-Wechselwirkungen (vdW), Coulomb-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbin-

dungen (WBB, im Englischen „hydrogen bonds“ oder „hydrogen-bridge bonds“, kurz HB oder HBB) über das gesamte Modell angeben.

Im Dreiding-Kraftfeld wird die Energie z.B. für die Änderung einer Bindungslänge als Funktion $E = \frac{1}{2} K_0 (R - R_0)^2$ definiert, worin R_0 die vorgegebene Bindungslänge, R die aktuelle Bindungslänge und K_0 die Kraftkonstante der Bindung sind.

Ähnlich gilt $E = \frac{1}{2} K_0 (\varphi - \varphi_0)^2$ für die Energie der Änderung eines Bindungswinkels, worin φ_0 der vorgegebene Bindungswinkel, φ der aktuelle Winkel und K_0 die Kraftkonstante des Bindungswinkels sind.

Für die Energie eines Torsionswinkels gilt $E = \frac{1}{2} B (1 - d \cos(n\varphi))$. Hier ist B der Parameter der Rotationsbarriere, welcher den o.g. Kraftkonstanten entspricht, wobei φ der Torsionswinkel ist. Der Parameter d beschreibt die Phasenverschiebung (und damit den Wert des Torsionswinkels am Minimum) und der Parameter n im Cosinus-Term die Erhöhung der Periodizität, z.B. von 360° auf 120° für eine Methylgruppe.

Für die Energie der Inversion an einem Atom gilt $E = \frac{K_w}{2 \sin^2(w_0)} (\cos w - \cos w_0)^2$ für Atome mit normalerweise nicht planarer Koordination. Für Atome mit normalerweise planarer Koordination wird die Näherung mit dem Term $E = K_w (1 - \cos w)$ verwendet. In beiden Termen sind K_w die Kraftkonstante der Inversion und w der aktuelle Inversionswinkel; w_0 ist der vorgegebene Inversionswinkel.

Die Energie einer van der Waals-Wechselwirkung wird mit dem rechnerisch einfachen 12-6-Potential nach Lennard-Jones mit $E = D_0 [(R_0/R)^{12} - 2(R_0/R)^6]$ mit dem vorgegebenen Abstand R_0 und der Kraftkonstante D_0 , oder mit dem genaueren, aber aufwändigeren X-6-

Potential mit $E = \frac{A}{e^{CR}} - \frac{B}{R^6}$ mit den Parametern A , B und C beschrieben.

Die Energie einer Coulomb-Wechselwirkung wird mit einer zusätzlichen Dämpfung von $1/R$ mit $E = C \frac{q_1 q_2}{\epsilon R^2}$ berechnet. Darin sind q_i die Atomladungen und C sowie ϵ Konstanten des Coulomb-Gesetzes.

Die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung wird mit einem winkelabhängigen 12-10-Potential nach Lennard-Jones mit $E = D_0 \left[5 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 6 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{10} \right] \cos^4(\varphi)$ berechnet. Darin sind ϕ der Winkel zwischen Donor und Akzeptor am Wasserstoffatom, R und R_0 der aktuelle und der vorgegebene Abstand zwischen Donor und Akzeptor, und D_0 die Kraftkonstante.

Die Auswahl aller Parameter für eine Problemstellung wird als Parametrisierung bezeichnet. Neben der empirischen Parametrisierung, z.B. ausgehend von einem großen Satz experimenteller Kristallstrukturen, sind auch manuelle Anpassungen von bekannten Kraftfeldern an vorliegende Probleme möglich, bis hin zur Parametrisierung eines molekülspezifischen Kraftfeldes aus den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen. Solche spezialisierten Kraftfelder werden als maßgeschneiderte Kraftfelder, im Englischen „tailor-made force-fields“, kurz „TMFF“, bezeichnet.

2.4.2 Atomladungen nach Merz und Kollman

Obwohl sich die iterative Methode zur Berechnung der Atomladungen nach Gasteiger und Marsili (1978) sehr gut in Kraftfeldrechnungen bewährt hat, ist sie auf die Wirkung unmittelbar an ein Atom gebundener Atome beschränkt. Außerdem empfahlen schon 1990 die Autoren des Dreiding-Kraftfeldes die Verwendung genauerer Atomladungen.

Als Methode der Wahl wird in dieser Arbeit die Berechnung der Atomladungen durch Anpassung ans elektrostatische Potential (ESP) verwendet. In diesem von Merz, Singh und Kollman (1984) veröffentlichten Verfahren wird das elektrostatische Potential des Moleküls an Punkten eines Punktgitters berechnet. Aus dem Gitter werden nur Punkte verwendet, die sich auf bestimmten Hüllen um das Molekül befinden. Die Form der Hülle erhält man aus der Überlagerung von Kugeln mit dem jeweils zugehörigen van der Waals-

Radius um jedes Atom. Die van der Waals-Radien werden üblicherweise mit den Faktoren von 1,4, 1,6, 1,8 und 2,0 skaliert. Damit wird das elektrostatische Potential des Moleküls durch Potentiale der Punkte auf vier konzentrischen Hüllen genähert beschrieben. Atomladungen werden unter der Einschränkung durch die Gesamtladung, und ggf. durch das Dipolmoment des Moleküls, solange iterativ verändert, bis eine optimale Anpassung an die Potentiale der Punkte erfolgt. Diese Methode ist im Programm Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2004) unter der Bezeichnung „MK“ implementiert.

2.4.3 Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektur

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruht auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem. Der Grundzustand eines Systems mit N Elektronen wird dabei durch eine eindeutige ortsabhängige Elektronendichte $n(\vec{r})$ beschrieben, und alle Eigenschaften des Systems als Funktionale dieser Dichte bestimmt.

Die Rechnungen werden meistens in der Born-Oppenheimer-Näherung durchgeführt. Die Elektronendichte wird als Summe von N voneinander unabhängigen Elektronen-Wellen-

funktionen $n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2$ behandelt. Diese Kohn-Sham-Funktionen genannten Wellenfunktionen $\varphi_j(\vec{r})$ sind voneinander unabhängige Lösungen der Schrödingergleichung in einer effektiven Potentialfunktion: $(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \epsilon_j)\varphi_j(\vec{r}) = 0$. Diese Form der Schrödingergleichung wird als Kohn-Sham-Gleichung bezeichnet.

Die effektive Potentialfunktion, gegeben als $v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r})$, enthält dabei drei Terme. Der erste Term $v(\vec{r})$ gibt das externe Potential (Anziehung der Elektronen durch die Atome) an; der zweite Term (Hartree-Term) gibt die Wechselwirkungen aller Elektronen untereinander an; und der dritte Term $v_{xc}(\vec{r})$ beschreibt das Austausch-Korrelationspotential (im Englischen „exchange-correlation potential“) für die korrekte Behandlung des Systems von N Elektronen. Damit wird das Problem der N Elektronen prinzipiell zum Problem des Austausch-Korrelationspotentials.

Da die effektive Potentialfunktion selbst von der Elektronendichte abhängt, ist eine exakte Lösung nicht möglich; die Kohn-Sham-Gleichungen werden iterativ gelöst. Dabei wird das effektive Potential bestimmt, die Kohn-Sham-Gleichungen werden damit gelöst, aus ihren Lösungen wird ein neues effektives Potential bestimmt, mit dem neuen effektiven Potential werden die Kohn-Sham-Gleichungen wieder gelöst usw. Die iterative Lösung endet, wenn die Wellenfunktionen und das effektive Potential sich nach einem Schritt der Iteration innerhalb einer vorgegebenen Toleranz nicht mehr ändern. Man spricht von einer stabilen selbstkonsistenten Lösung.

Die oben beschriebene Dichtefunktionaltheorie führt allerdings bei ihrer Anwendung auf Molekülkristalle zu systematischen Fehlern in der Energie intermolekularer Wechselwirkungen; die Dispersionskräfte (van der Waals-Kräfte) werden falsch berechnet. Diese Fehler können durch einen zusätzlichen van der Waals-Term für die Energie E_{vdW} ausgeglichen werden. Diese Methode bezeichnet man als dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT-D). Für die Dispersionskorrektur sind heute zahlreiche Terme in verschiedenen Programmen implementiert. Als für Molekülkristalle zuverlässig etablierte sich die von Neumann und Perrin (2005) implementierte Dispersionskorrektur mittels einer Summe der van der Waals-Potentiale. Diese Potentiale v_{t_i, t_j} werden über alle Atompaare (i, j) über alle Gittervektoren \vec{k} unter Ausschluss der Selbstbezüge summiert mit dem Term $E_{vdW} = \sum_i \sum_j \sum_{\vec{k}} ' \frac{1}{2} v_{t_i, t_j}(r_{i, j, \vec{k}})$. Die Gesamtenergie eines Molekülkristalls ergibt sich dann mit $E_{Gesamt} = E_{DFT} + E_{vdW}$.

2.5 Auswertung der Gitterenergien

Unabhängig von der verwendeten Methode der Gitterenergieminimierungen erlaubt die erhaltene Reihenfolge der Gitterenergien der einzelnen Modelle zuallererst qualitative Aussagen zu Stabilitäten und ggf. Übergängen von Phasen.

Üblicherweise werden die Kristallstrukturen bekannter geordneter Phasen und ggf. bekannter Derivate ebenfalls den Gitterenergieminimierungen unterzogen. Die korrekte Wiedergabe bekannter geordneter Strukturen stellt ein maßgebliches Kriterium für die Eignung einer Methode dar. Analog sollte die Sortierung der Modelle nach Gitterenergie die bekannten Stabilitäten und Phasenübergänge reproduzieren.

2.5.1 Nachbarschaften und Wahrscheinlichkeiten

Mit den optimierten geordneten Modellen erhält man verschiedene Näherungen der Lokalstruktur im fehlgeordneten Feststoff. Zur genauen Beschreibung der Lokalstruktur benötigt man die Energien der intermolekularen Wechselwirkungen von Molekülen oder Schichten in Abhängigkeit von ihrer Umgebung. Dafür wird die Gesamtenergie zweier wechselwirkender Moleküle oder Schichten unter Ausschluss anderer Teilchen berechnet, anschließend werden die in § 2.2.2 genannten Einzelmolekülenergien subtrahiert.

In einer einfach zugänglichen Näherung (unter Vernachlässigung der Konformationsenergien für rigide Moleküle oder Schichten) ergibt sich die intermolekulare Energie für Kraftfeldrechnungen direkt durch die Subtraktion aller einzeln zugänglichen intramolekularen Terme von der Gesamtenergie.

Für eine eindimensionale Stapelfehlordnung ist eine genauere Auswertung möglich, welche nicht auf die Wechselwirkungen von jeweils nur zwei benachbarten Schichten beschränkt ist. Unter der Annahme nahezu identischer Schichten wird die Gitterenergie eines Modells als lineare Funktion der Stapelsequenz betrachtet. Jedem endlichen Stapelmotiv wird eine spezifische Energie zugewiesen. Diese ist eine Näherung der tatsächlichen lokalen Energie, allerdings durch die endliche Länge der Motive ungenau. Die Gitterenergie eines Polytypen entspricht dann der Linearkombination der Energien aller im Polytypen vorkommenden endlichen Stapelmotive. Für einen kombinatorisch vollständigen Satz an Polytypen mit gleicher Periodizität der Stapelsequenz, und eine festgelegte Länge der Motive, reduziert sich das Problem der lokalen Energie damit auf ein System linearer Gleichungen. Sinnvollerweise wählt man dabei die Länge des Motivs kleiner als

die Periodizität der Stapelsequenz. Die Gleichungssysteme sind damit überbestimmt: die Zahl endlicher Motive ist dann kleiner als die Zahl möglicher Stapelsequenzen.

Solche überbestimmten Gleichungssysteme besitzen meistens keine analytisch exakte Lösung, können aber mit mathematischen Methoden optimal gelöst werden. Eine optimale Lösung eines solchen Gleichungssystems ist damit der Satz der Energien der endlichen Stapelmotive und entspricht den genäherten lokalen Energien.

Für einen unendlichen fehlgeordneten Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht stellen diese Motive dann besetzbare Zustände dar; ihre Energien entsprechen damit den Energieniveaus der Zustände. Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines solchen Zustandes ist dann die Wahrscheinlichkeit, das zugehörige Motiv im Kristall zu finden.

2.5.2 Boltzmann-Statistik

Die endlichen Stapelmotive bilden damit ein System von Zuständen unterschiedlicher Energie unter thermodynamischen Bedingungen. Die Verhältnisse der Besetzungen dieser Zustände werden aus ihren Energien (und ggf. den Entartungen der Zustände) berechnet.

Für ein beliebiges Paar von Zuständen gilt das Besetzungsverhältnis mit $\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \cdot e^{-\frac{E_i - E_j}{RT}}$,

wo N der relative Besetzungswert, g die Entartung, E die Energie des jeweiligen Zustandes und T die Temperatur des Systems sind.

Durch die Zuweisung eines willkürlichen Besetzungswerts zu einem der Zustände kann man die relativen Besetzungen aller anderen Zustände berechnen. Die Summe dieser Besetzungswerte dient dann als Normierung.

Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Zustands ergibt sich dann als $p_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$ mit

den relativen Besetzungswerten N und den Wahrscheinlichkeiten p .

Näherungsweise kann man die Besetzungsverhältnisse und dann die normierten Wahrscheinlichkeiten auch aus den absoluten oder relativen Gesamtenergien oder den Gitterenergien eines Satzes geordneter Polytypen berechnen. Man erhält aber damit die Wahr-

scheinlichkeiten, jeden Polytypen als eine geordnete Domäne anzutreffen, auch wenn ein solcher Zustand keine Fehlordnung darstellt.

2.6 Simulation von Beugungsdaten

Zur Simulation der Beugungsdaten einer fehlgeordneten Probe müssen die Strukturmodelle sowohl die Fehlordnung als auch die Lokalstruktur beinhalten. Dies wird durch große Superzellen verwirklicht. Verwendet man beispielsweise ein Modell mit 100 Schichten im Vergleich zu einem Modell mit 4 Schichten, so entstehen zwischen den Reflexen in Stapelrichtung statt 3 nun 99 Überstrukturereflexe (auf je 1/100-tel des Abstands). Diese schwachen Reflexe überlappen und bilden im Beugungsmuster letztendlich durchgehende diffuse Streifen zwischen den scharfen Bragg-Reflexen.

Bei der Simulation von Einkristallbeugungsdaten werden die Strukturformfaktoren direkt nach

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

aus den Atomformfaktoren f , den Miller-Indices h , k und l und

den fraktionellen Koordinaten x , y und z berechnet. Die Intensitäten der Reflexe ergeben sich aus den Strukturformfaktoren und Korrekturfunktionen. Pulverbeugungsdaten werden simuliert, indem die Intensität in Abhängigkeit von 2θ berechnet wird. Die Intensität ergibt sich mit $I(2\theta) = \sum_{hkl} p_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl}) M_{hkl} O_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2$ aus den o.g. Strukturformfaktoren F_{hkl} und den Abhängigkeiten von der Multiplizität des Reflexes M_{hkl} , der Korrektur für bevorzugte Orientierungen O_{hkl} , der Korrektur für den Lorentz-Faktor und Polarisierung L_{hkl} und letztendlich von der verwendeten Profildfunktion p_{hkl} . Die fundamentale Bragg-Gleichung $n\lambda = 2d \sin \theta$ verknüpft die Bragg-Winkel und die im realen Raum sowie in der Modellierung intuitiv anschaulichen Abstände der Gitternetzebenen.

Pulverdiagramme und Beugungsmuster für Einkristalle werden mit den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003), Materials Studio 4.4 (Accelrys, 2008) sowie WinXPOW (Stoe & Cie, 2004) simuliert und abgebildet.

3 Einzelne Projekte:

3.1 Azulen

3.1.1 Synthese und Eigenschaften



Abbildung 3.1.1: Azulen in resublimierten Plättchen.

Aufnahme von Ryoji Tanaka. Abgedruckt mit Genehmigung.

Azulen $C_{10}H_8$ ist ein über Jahrzehnte metastabiles Konstitutionsisomer des Naphthalins, welches in feinen in blauen Plättchen kristallisiert (Abb. 3.1.1). Diese auch für Derivate charakteristische Farbe war für Azulen und seine Derivate namensgebend. Obwohl Derivate des Azulens als pharmazeutische Wirkstoffe seit dem XVI. Jh. bekannt sind, erfolgte die Synthese und die Bestätigung der Struktur des Moleküls erst im XX. Jh. In den in Abb. 3.1.2 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen nach Kekulé besitzt das Molekül die Symmetrie C_s . Die typischen Reaktionen legen jedoch eine Betrachtung als Aromat nahe.

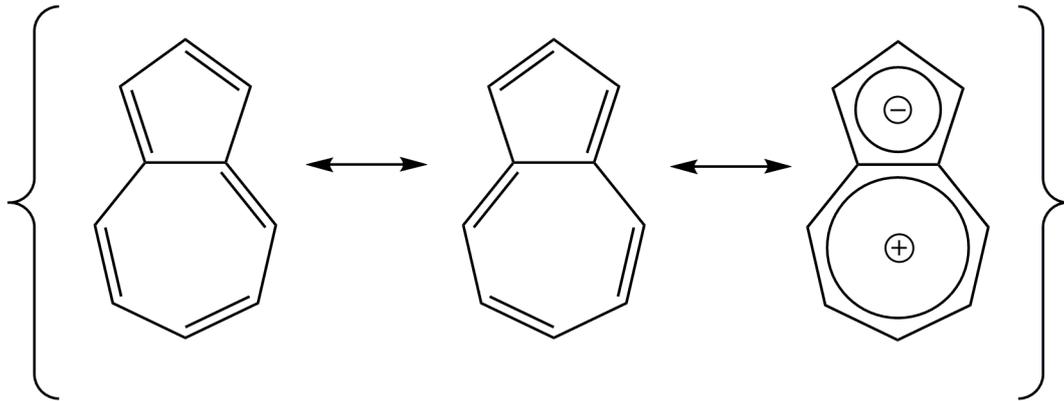


Abbildung 3.1.2: Azulen: Strukturen nach Kekulé und Clar.

Links und Mitte: mesomere Grenzstrukturen nach Kekulé.

Rechts: Struktur als Aromat nach Clar.

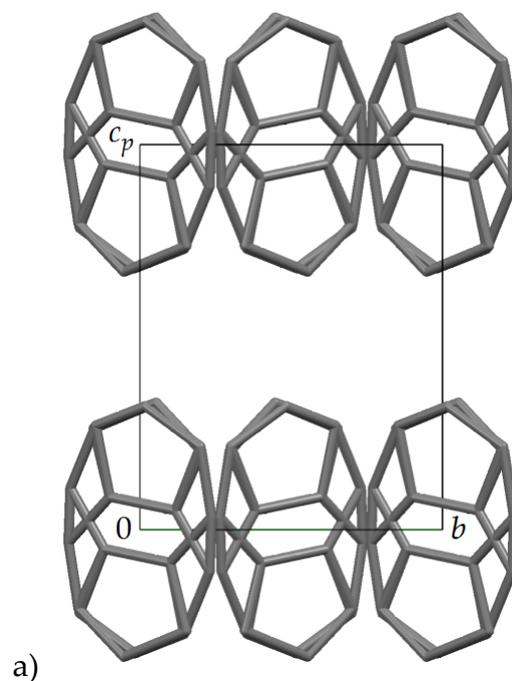
In der Darstellung nach Clar muss dabei formal ein Elektron aus dem Siebenring in den Fünfring übertragen werden, damit die Ringe als Aromaten nach Hückel beschrieben werden können. Damit wird auch das bemerkenswerte Dipolmoment des Moleküls erklärt, welches mit 0,8-1,0 D gemessen wurde (Wheland & Mann, 1949; Anderson & Steckler, 1959; Tobler *et al.*, 1965) und mit einem vergleichbaren Wert aus quantenmechanischen Berechnungen erhalten wurde (Grimme, 1993). In der Überlagerung der Grenzstrukturen zu aromatischen Ringen erhöht sich die Symmetrie des Moleküls zu C_{2v} (bzw. $2\ m\ m$ nach Hermann-Mauguin). Für das isolierte Molekül des Azulens wurde dies mit modernen quantenmechanischen und spektroskopischen Methoden (Kozłowski *et al.*, 1995; Huber *et al.*, 2005) belegt.

3.1.2 Kristallstruktur und Fehlordnung

Bereits 1948 bestimmten Günthard *et al.* (unter Bezug auf Misch & van der Wyk, 1937) die Raumgruppe als $P\ 2_1/a$ mit $Z=2$ und hoben den Widerspruch zwischen der (aus der Raumgruppe resultierenden) Lagesymmetrie des Moleküls $\bar{1}$ und der (aus der Molekülstruktur resultierenden) Punktgruppe $2\ m\ m$ hervor. Die von Günthard vorgeschlagene

Möglichkeit einer Fehlordnung wurde aber zunächst abgelehnt und aufgrund der Morphologie der Azulen-Kristalle (Bernal, 1956) eine geordnete Kristallstruktur in der Raumgruppe $P a$ postuliert (Takeuchi & Pepinsky, 1956). Anhand der ursprünglichen experimentellen Daten ließ sich nur das Vorliegen der Gleitspiegelebene eindeutig erkennen. Obwohl aus heutiger Sicht eine geordnete Struktur in der Raumgruppe $P 2_1$ wegen der Ausrichtung der Dipolmomente der Moleküle intuitiv sinnvoll erscheint, war das Vorliegen der Schraubenachse jedoch nicht eindeutig erkennbar.

Ein Versuch, diese geordnete Kristallstruktur in der Raumgruppe $P a$ unter Verwendung eines vollständigen dreidimensionalen Satzes von Beugungsdaten zu verbessern, führte Robertson *et al.* 1962 jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen. Mit dem Ansatz von Günthard *et al.* aus dem Jahre 1948 erhielten Robertson *et al.* für Azulen eine verbesserte Kristallstruktur. Demnach kristallisiert Azulen in der Raumgruppe $P 2_1/a$ mit $Z = 2$ und $Z' = \frac{1}{2}$ sowie den Gitterparametern $a = 7,884 \text{ \AA}$, $b = 5,988 \text{ \AA}$, $c = 7,84 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 101.55^\circ$. Auf den Inversionszentren liegen dabei überlagerte Moleküle, welche eine Fehlordnung über zwei Orientierungen zeigen (Abb. 3.1.3).



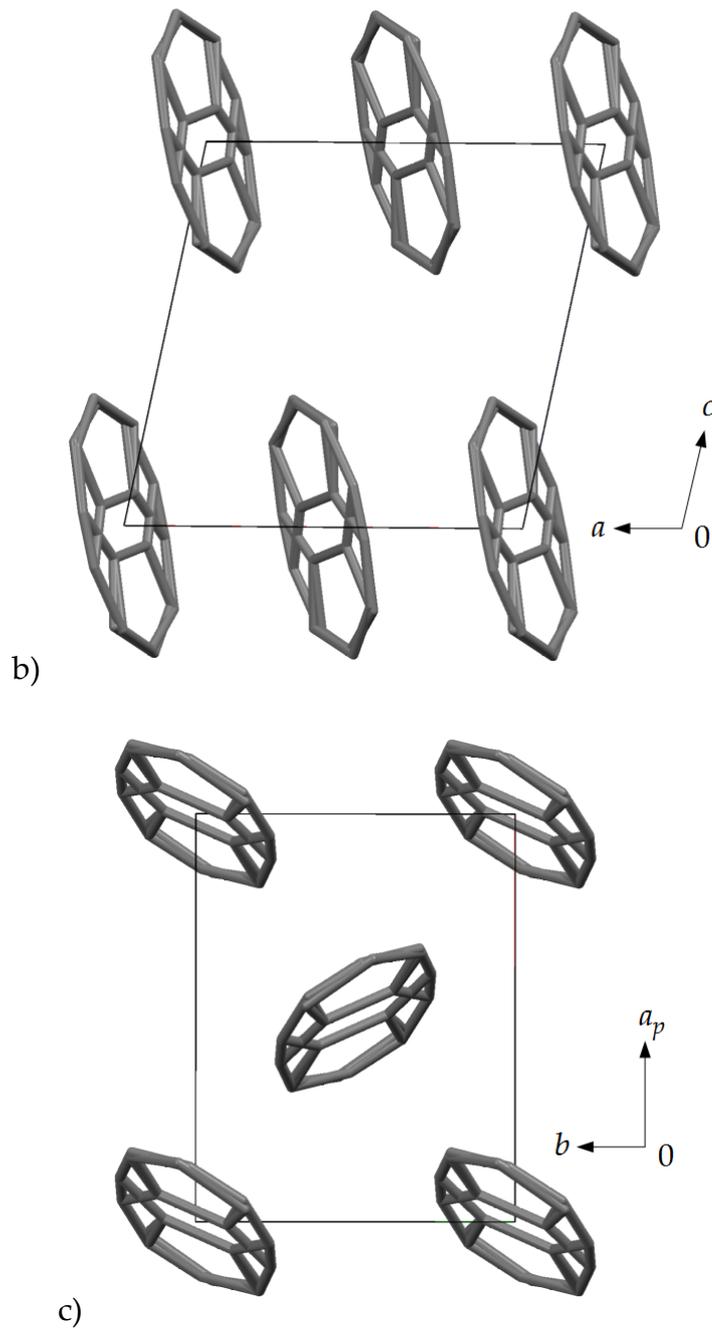


Abbildung 3.1.3: Kristallstruktur von Azulen.

Vereinfachte Darstellung ohne Wasserstoffatome. a) Projektion längs der **a**-Achse;
 b) Projektion längs der **b**-Achse; c) Projektion längs der **c**-Achse.

Die Strukturbestimmung von Robertson *et al.* wurde 1965 von Pawley bestätigt. Die Symmetrie der erkennbar überlagerten Moleküle entspricht der kristallographischen Intuition und der intuitiven Positionierung dieser überlagerten Moleküle auf den Inversions-

zentren. Die Moleküle von Azulen unterscheiden sich in ihrer Orientierung und damit in der Ausrichtung des Dipolmoments.

In beiden möglichen Orientierungen unterscheidet sich die Form des Moleküls dagegen vergleichsweise wenig. Weiterhin bildet das Molekül in beiden Orientierungen keine Wasserstoffbrückenbindungen. Damit erfüllt Azulen die Voraussetzungen für eine klassische Orientierungsfehlordnung (Hörnig *et al.*, 1993).

Innerhalb der Orientierungsfehlordnung ist die Lokalstruktur von besonderem Interesse. So bestimmen z.B. die tatsächlichen Ausrichtungen aller benachbarter Moleküle die Abweichung der Orientierung eines Bezugsmoleküls von einer idealisierten Orientierung. Bräuniger *et al.* beschrieben 2000 diesen Effekt der Lokalstruktur als eine Ausrichtungsfehlordnung, welche von der Orientierungsfehlordnung induziert wird.

3.1.3 Geordnete Modelle

Zur Untersuchung der Orientierungsfehlordnung im Azulen werden Gitterenergieminimierungen durchgeführt. Die Aufstellung der Elementarzelle sowie die Positionen der Moleküle werden für alle Modelle nach Robertson *et al.* (1962) beibehalten, so dass ein Molekül auf dem Ursprung der Elementarzelle positioniert wird. Für die Beschreibung und den Vergleich aller Modelle wird die Projektion längs der **a**-Achse mit **b** nach rechts und **c** nach oben als Standard festgelegt (Abb. 3.1.3 a, Seite 17).

Den Molekülorientierungen werden zur Vereinfachung Namen zugewiesen. Die Orientierung mit dem Fünfring nach oben wird (in Anlehnung an die englischsprachige Literatur) als „up“, kurz „u“, und die Orientierung mit dem Fünfring nach unten als „down“, kurz „d“, bezeichnet (siehe Abb. 3.1.4). Hier und im folgenden seien dabei als gleich oder ungleich ausschließlich diese Orientierungen „up“ und „down“ gemeint. Die tatsächliche Orientierung der Moleküle im Raum, d.h. die Ausrichtung ihrer Ebenen und Hauptachsen, ist nicht gleich, da die Moleküle schräg im Raum liegen (siehe Abb. 3.1.3 c).

In den Modellen werden die Orientierungen der Moleküle von links nach rechts und von oben nach unten abgelesen. Die Parameter der Superzelle werden der Sequenz der Molekülorientierungen vorangestellt.

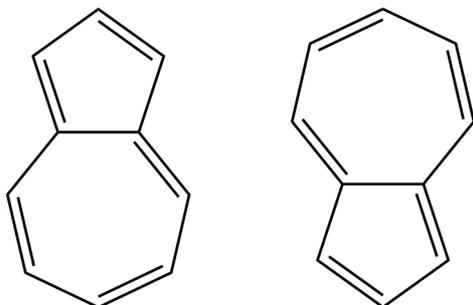


Abbildung 3.1.4: Orientierungen des Moleküls von Azulen.

Standard-Projektion. Links Orientierung „u“, rechts Orientierung „d“.

Zunächst werden einfache geordnete Modelle in der experimentellen Elementarzelle anhand von Symmetrieeoperationen aufgebaut. Für zwei Moleküle in der Elementarzelle mit je zwei Orientierungen pro Molekül beträgt die kombinatorische Entartungssumme

$$\sum_{z=2} g_i = 2^2 = 4 .$$

Durch die Anwendung der a -Gleitspiegelebene auf ein ursprüngliches Molekül erhält man ein Modell in der Raumgruppe $P a$. In diesem Modell **Azu_1** haben alle Moleküle die gleiche Orientierung. Je nach Orientierung des ursprünglichen Moleküls kann das Modell **Azu_1** auf zwei Arten, als 'u u' und 'd d' aufgebaut werden; es ist somit zweifach entartet. Durch die Anwendung der 2_1 -Schraubenachse auf ein ursprüngliches Molekül erhält man in der Raumgruppe $P 2_1$ das Modell **Azu_2**, in dem sich die Orientierung der Moleküle in **b**-Richtung abwechselt. Analog zum Modell **Azu_1** ist Modell **Azu_2** mit den Aufbaumöglichkeiten 'u d' und 'd u' zweifach entartet, womit die o.g. kombinatorische Entartungssumme erfüllt ist.

Zur Untersuchung der Nahordnung in **c**-Richtung werden Modelle in Superzellen mit $c' = 2c_0$ und $Z = 4$ erzeugt. Für die auf $z = \frac{1}{2}$ liegenden Moleküle werden dann die Orientie-

rungen „u“ gegen „d“ und vice versa vertauscht. So erhält man aus Modell **Azu_1** das Modell **Azu_3** und aus Modell **Azu_2** analog das Modell **Azu_4** (siehe Abb. 3.1.5).

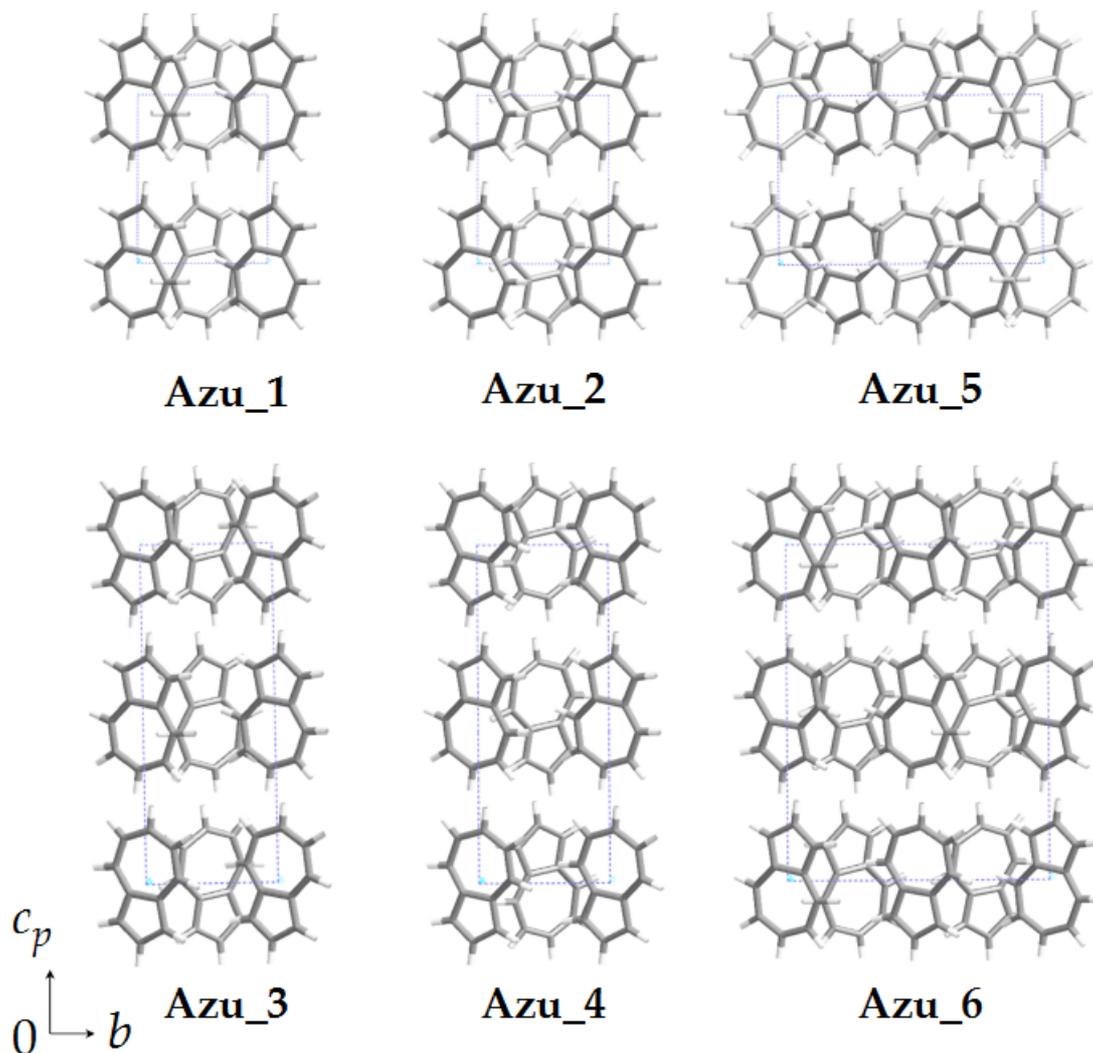


Abbildung 3.1.5: Auswahl geordneter Modelle der Kristallstruktur von Azulen.

Standard-Projektion. Nachbearbeitete Abbildung von M.U. Schmidt.

Weitere Modelle werden in einer Supercelle mit $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ mit $Z = 4$ konstruiert. Mit $Z' = 2$ erhält man aber nicht für jede Auswahl der Orientierungen der Moleküle (und der Symmetrieoperationen) neue Modelle. So entsprechen 'u u u u' oder 'd d d d' dem Modell **Azu_1**, und 'u d u d' oder 'd u d u' entsprechen dem Modell **Azu_2**. Die neue Sequenz der Orientierungen 'u u d d' ergibt das vierfach entartetete Modell **Azu_5**. Aus Modell **Azu_5**

erhält man außerdem durch das für Modelle **Azu_3** und **Azu_4** analoge Vorgehen das Modell **Azu_6** mit $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ und $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ (siehe Abb. 3.1.5).

3.1.4 Gitterenergieminimierungen

Gitterenergieminimierungen wurden mit dem Dreiding-Kraftfeld mit dem 6-12-Potential (Mayo *et al.*, 1990) im Modul Forcite im Programmpaket Cerius² durchgeführt (Accelrys, 2003). Atomladungen wurden im Programmpaket Cerius² im Modul MNDO-ESP ohne Einschränkung der Dipole mit der Methode MK (Besler *et al.*, 1990) berechnet. Die erhaltenen Gitterenergien der Polytypen wurden mit der Boltzmann-Statistik ausgewertet. Die erhaltenen relativen Gitterenergien und die gerundeten relativen Wahrscheinlichkeiten der Polytypen (siehe § 2.5.2) sind in der Tabelle 3.1.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1.1: Azulen: relative Gitterenergien und Wahrscheinlichkeiten.

| Modell | relative Gitterenergie / (kJ/mol) | relative Wahrscheinlichkeit nach Boltzmann / % |
|--------------|-----------------------------------|--|
| Azu_1 | 2,81 | 9,7 |
| Azu_2 | 0,74 | 22,4 |
| Azu_3 | 5,13 | 3,8 |
| Azu_4 | 1,59 | 15,9 |
| Azu_5 | 0,00 | 30,1 |
| Azu_6 | 1,26 | 18,2 |

Weitere Untersuchungen am Azulen wurden auf einem höheren Niveau der Theorie mit Gitterenergieminimierungen auf Basis von DFT-D von A. Wolf, J. van de Streek und M. U. Schmidt durchgeführt (Dittrich *et al.*, in Vorbereitung). Dabei wurden Sequenzen der Molekülorientierungen kombiniert. So kann man z.B. das Modell **D** mit der Sequenz ' $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : u u d d u u$ ' als Kombination der Modelle **B** und **C** mit ihren jeweiligen Sequenzen ' $u d$ ' und ' $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : u u d d$ ' beschreiben. Die Modelle **E**, **F** und **G** wurden von den Modellen **A**, **B** und **C** durch die Verdopplung der Gitterkonstanten \mathbf{c}_0 abgeleitet. Dabei

wurden die Orientierungen der Moleküle auf $z = 0$ umgekehrt. Für das Modell **H** wurden die Sequenzen aus den Modellen **B** und **C** zur Sequenz ' $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$; $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: u u d d u d u d ' kombiniert. Letztendlich wurden Modelle auch in Superzellen mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$ aus den Modellen **B** und **C** aufgebaut. Auch hier wurden die Orientierungen der Hälfte der Moleküle umgekehrt. So erhält man die Modelle **I** und **J** mit den Sequenzen ' $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: u u d d ' und ' $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: u u d d d d u u '. Die Ergebnisse dieser Gitterenergieminimierungen sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt.

Tabelle 3.1.2: Azulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen mit DFT-D.

| Kennzeichnung des Modells für DFT-D | Modell | Superzelle | Raumgruppe | Z | relative Gitterenergie / (kJ/mol) | Entartung g_i |
|-------------------------------------|--------------|---|-------------|---|-----------------------------------|-----------------|
| A | Azu_1 | | $P a$ | 2 | 1,6 | 2 |
| B | Azu_2 | | $P 2_1$ | 2 | 0,03 | 2 |
| C | Azu_5 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ | $P a$ | 4 | 0,15 | 4 |
| D | | $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0$ | $P 1$ | 6 | 0,10 | 6 |
| E | Azu_3 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | $P 2_1/a$ | 4 | 1,64 | 2 |
| F | Azu_4 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | $P 2_1/n$ | 4 | 0,08 | 2 |
| G | Azu_6 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$, $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | $A a$ | 8 | 0,28 | 4 |
| H | | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$, $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | $P 1$ | 8 | 0 | 8 |
| I | | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$ | $P 2_1$ | 4 | 0,83 | 2 |
| J | | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ | $C \bar{1}$ | 8 | 0,14 | 4 |

Daten nach A. Wolf und J. van de Streek.

3.1.5 Interpretation der Gitterenergien und Ausblick

Die Verbesserung der Kraftfeld-Gitterenergie mit „abnehmender“ Ordnung in **b**-Richtung in den Modellen **Azu_1**, **Azu_2** und **Azu_5** zeigt zwar, dass die streng parallele Anordnung der Dipole der Moleküle ungünstig ist, aber auch dass die streng antiparallele

Anordnung nicht die energetisch günstigste ist. Die Gitterenergie verbessert sich mit abnehmender Ordnung; damit ist keine weitreichende Lokalstruktur in **b**-Richtung zu erwarten.

Die Verschlechterung der Gitterenergie mit abnehmender Ordnung in **c**-Richtung lässt dagegen vermuten, dass eine Nahordnung oder bevorzugte Nachbarschaften in diese Richtung vorliegen. Qualitativ erklärt sich der Unterschied zwischen **b**- und **c**-Richtung durch die Ausrichtung der Dipole der Moleküle. Bei vergleichbaren intermolekularen van der Waals-Wechselwirkungen sind die intermolekularen Coulomb-Wechselwirkungen für eine parallele Ausrichtung der Dipole offenbar günstiger. In **c**-Richtung ist damit als Lokalstruktur die bevorzugte parallele Ausrichtung der Dipole zu erwarten.

Überraschenderweise zeigen die Ergebnisse von A. Wolf und J. van de Streek keine Tendenzen zu einer Nahordnung in **c**-Richtung. Die erhaltenen Gitterenergien liegen sehr nah beieinander, innerhalb von 2 kJ/mol. Bei zunehmender Unordnung verbessern sich die Gitterenergien für alle Superzellen. Auf Basis dieser Gitterenergieminimierungen ergibt sich für Azulen eine statistische Fehlordnung. Diese Interpretation wurde durch Beugungsexperimenten an Einkristallen von Azulen im Institut verstärkt, da hierbei keine signifikante diffuse Streuung beobachtet wurde (Bats, 2009).

Von weiterem Interesse ist dabei die Dynamik der statistischen Fehlordnung, welche von Bräuniger *et al.* (2000) beschrieben wurde. So sollte man die Energiebarrieren für Rotationen der Azulen-Moleküle in der Ebene, um die Längs- und Querachse des Moleküls sowie für die Eigendiffusion von Molekülen verschiedener Orientierungen untersuchen.

3.2 Perinone

3.2.1 Synthese

Die isomeren Perinon-Moleküle sind Produkte der Umsetzung der Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure (auch „Tetrasäure“ genannt) oder ihrer Anhydride mit zwei molaren Äquivalenten von *ortho*-Diaminobenzol (Eckert & Greune, 1926; Abb. 3.2.1 oben). Der letzte Ringschluss führt zur Entstehung eines Isomerengemisches aus *cis*- und *trans*-Perinon (Eckert, 1928; Abb. 3.2.1 unten). In der industriellen Synthese werden diese Kondensationen in einem Schritt durchgeführt. Beide Isomere entstehen daher gleichzeitig und werden gemeinsam in einem Feststoff als Mischkristall erhalten.

Das kristalline Syntheseprodukt erscheint als rotes Pulver und wird als „Vat Red 14“ (V.R. 14) bezeichnet (Abb. 3.2.2 c, Seite 27). Als industrielle Methode der Isomerentrennung werden eine fraktionierte Fällung aus konzentrierten Säuren oder eine Extraktion des *cis*-Perinons aus einer Suspension in Ethanol verwendet (Eckert *et al.*, 1931; Eckert & Sieber, 1932). Weiterhin ist die Trennung einer verküpten Lösung der Leuko-Formen beider Isomere (Abb. 3.2.3, Seite 28) durch stufenweise Oxidation bekannt (Golomb & Shalimova, 1965). Das isolierte *cis*-Isomer erscheint als ein blaustichig rotes Pulver und wird als Pigment Red 194 (P.R. 194) bezeichnet (Abb. 3.2.2 a, Seite 27). Das isolierte *trans*-Isomer erhält man als ein leuchtend rotstichig oranges Pulver und wird als Pigment Orange 43 (P.O. 43) bezeichnet (Abb. 3.2.2 b, Seite 27). Das letzte ringoffene Zwischenprodukt (Abb. 3.2.1 mittig) kann theoretisch isoliert werden; seine Eigenschaften und ggf. Verwendung als Pigment oder Farbstoff sind aber bisher nicht veröffentlicht.

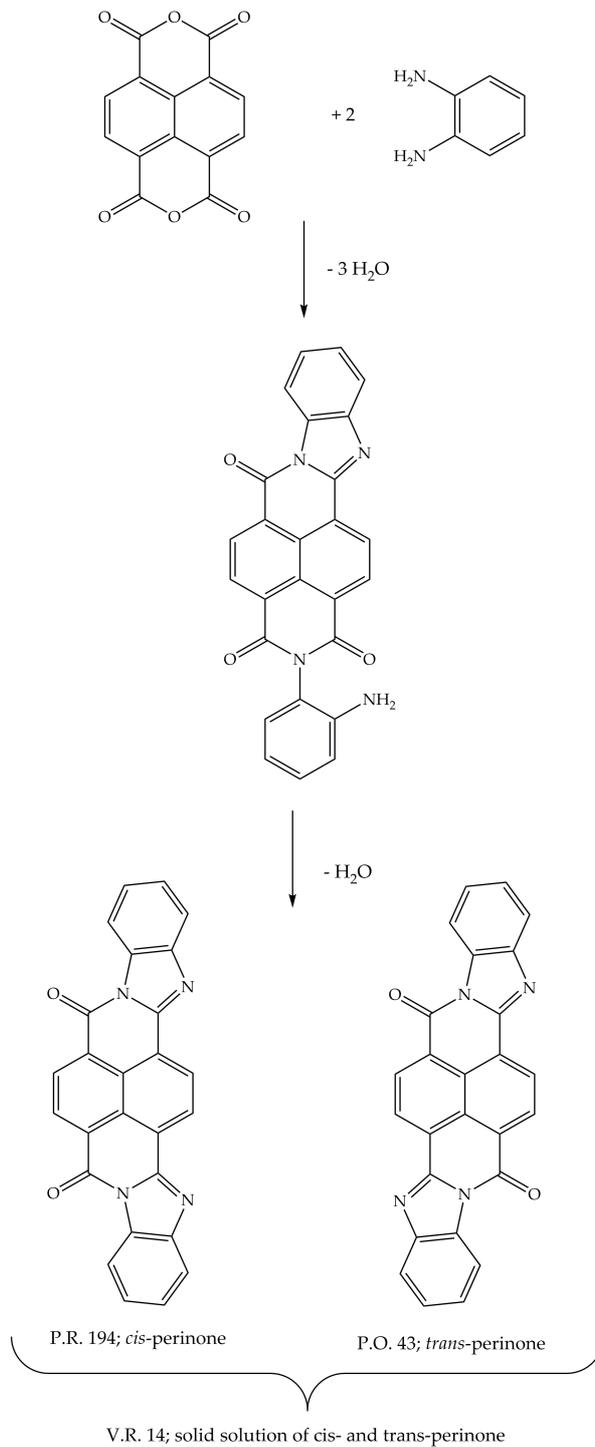


Abbildung 3.2.1: Synthese der Perinone.
 Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

3.2.2 Eigenschaften und Verwendung

Sowohl P.O. 43 als auch P.R. 194 zeichnen sich durch hohe Stabilität gegenüber Licht, Temperatur und Wetter aus und zeigen hohe Echtheiten gegenüber Säuren, Laugen, organischen Lösungsmitteln und Weichmachern bei mittlerer Farbstärke (Herbst & Hunger, 2004). Diese Eigenschaften ermöglichen den Einsatz der Perinon-Pigmente in Kunststoffen, Außenfarben und Spezialtinten. Wegen des stumpfen Farbtons ist P.R. 194 jedoch von wesentlich geringerer industrieller Bedeutung. V.R. 14 wird, ungeachtet sehr guter Eigenschaften, durch preisgünstigere Rot-Pigmente, wie z.B. Pigment Red 254, verdrängt.



Abbildung 3.2.2: Pigment Red 194, Pigment Orange 43, Vat Red 14.

V.R. 14 wird in Küpen als roter Farbstoff eingesetzt. Auch die einzelnen Isomere können verküpt eingesetzt werden (Spietschka *et al.*, 1972). Sie sind als Küpenfarbstoffe jedoch von geringer Bedeutung, die Bezeichnungen als „Vat Red 15“ für P.R. 194 und als „Vat Orange 7“ für P.O. 43 sind unüblich.

Zur Verküpfung werden beide Isomere reduziert und liegen als zweifach geladene Anionen vor. Beide Isomere, sowie der Mischkristall, liegen in Küpe als olivgrüne oxidationsempfindliche Lösungen vor. Die vermuteten Strukturformeln der Molekülonen sind in Abb. 3.2.3 gezeigt. Die Aufklärung der Molekülstrukturen würde allerdings eine Verküpfung in vollständig deuterierten Lösungsmitteln sowie mit vollständig deuterierten Reduktionsmitteln erfordern.

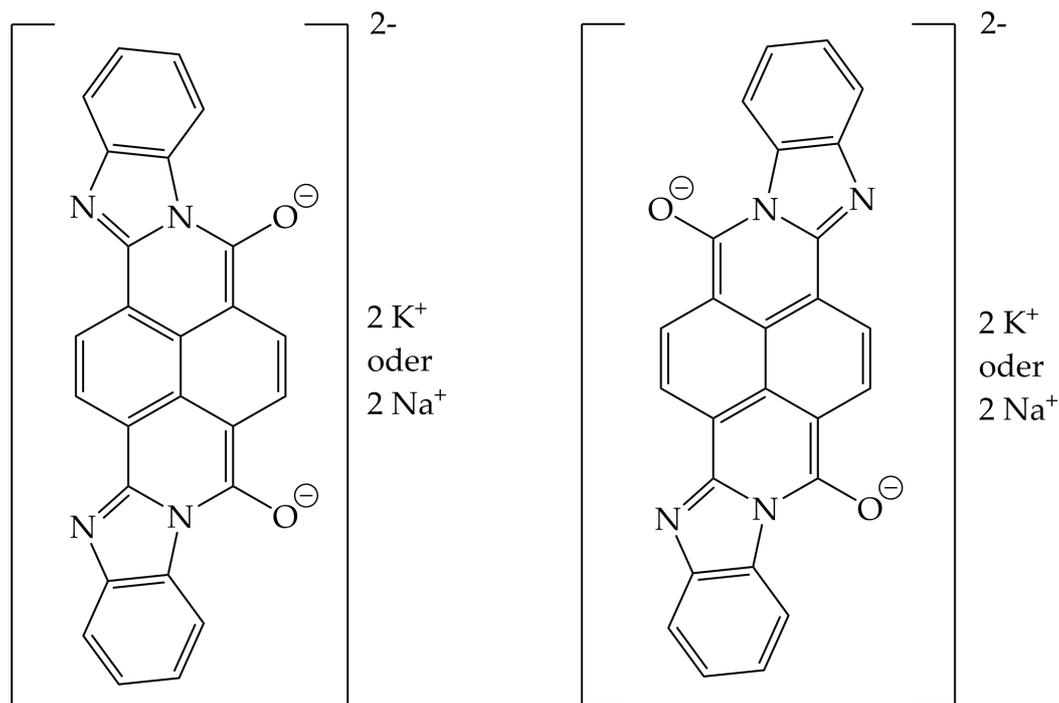


Abbildung 3.2.3: Vermutete Strukturformeln der Perinone in reduzierter Form in Küpe.

3.2.3 Orientierungsfehlordnung im *cis*-Perinon

Die Kristallstruktur von P.R. 194 wurde aus Röntgenbeugungsdaten an Einkristallen bestimmt (Mizuguchi, 2003b). *Cis*-Perinon kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit $Z = 2$ und $Z' = \frac{1}{2}$ mit den Gitterparametern $a = 12,42 \text{ \AA}$, $b = 4,72 \text{ \AA}$, $c = 16,11 \text{ \AA}$ und $\beta = 102,98^\circ$ bei 93 K. Die Moleküle befinden sich auf $(\frac{1}{2}; 0; 0)$ und $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ in der in Abb. 3.2.4 gezeigten Aufstellung der Elementarzelle.

Die Moleküle sind in Stapeln parallel zur **b**-Achse angeordnet. In diesen Stapeln sind die Moleküle leicht gegeneinander versetzt. Weiterhin sind die Moleküle gegen alle Achsen gekippt (Abb. 3.2.4). Die Orientierung der längs der **a**-Achse aufeinander folgenden Stapel ist konstant, alterniert jedoch für längs der **c**-Achse aufeinander folgende Stapel. Dadurch entsteht bei Projektion längs der **c**-Achse ein Jägerzaun-Muster (Abb. 3.2.4 b). Zur Übersichtlichkeit wird daher die Projektion längs der **b**-Achse mit dem Ursprung links unten und der **c**-Achse waagrecht nach rechts (Abb. 3.2.4 a) als Standard für die Darstellung der

Perinone im Rahmen dieser Arbeit festgelegt (vgl. Abb. 3.2.6, Seite 31, Abb. 3.2.7, Seite 34, Abb. 3.2.8 a, Seite 35 usw.). Aus $Z = 2$ und $Z' = \frac{1}{2}$ folgt dabei die Lage der Moleküle auf den Inversionszentren. Ähnlich der im § 3.1.2 beschriebenen Fehlordnung im Azulen ergibt sich ein Widerspruch zwischen der (für *cis*-Perinon eindeutigen) Molekülsymmetrie $m m 2$ und der Lagesymmetrie des Moleküls $\bar{1}$.

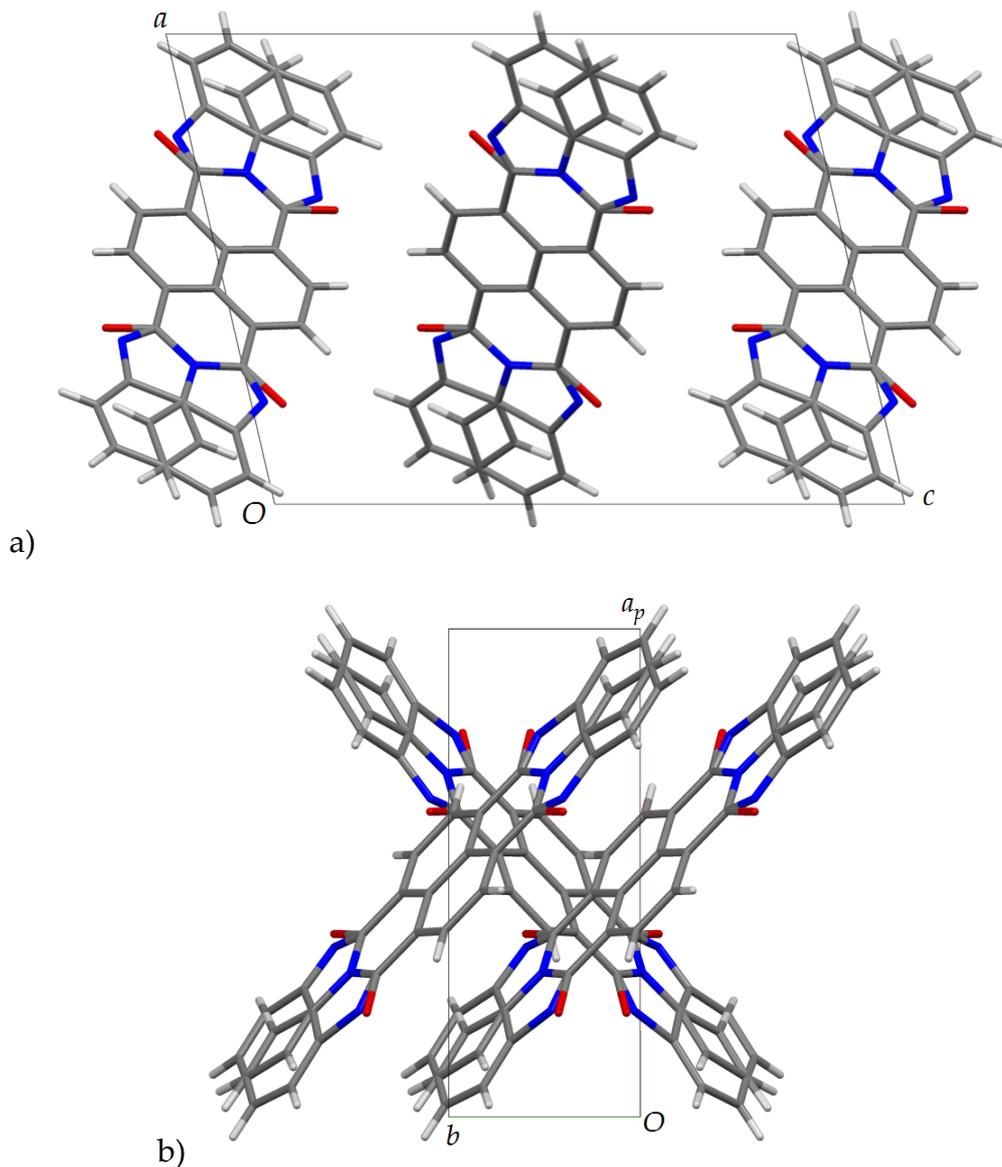


Abbildung 3.2.4: Kristallstruktur von P.R. 194 nach Mizuguchi (2003b).

a) Projektion längs **b**-Achse; b) Projektion längs **c**-Achse mit Jägerzaun-Muster.

Erwartungsgemäß erkennt man, v.a. in der Projektion längs der **b**-Achse, statt einzelner Moleküle jeweils eine Überlagerung von Molekülen auf jeder Position (Abb. 3.2.4), mit u.a. jeweils doppelt vertretenen Atompositionen der endständigen Benzolringe. Das zentrale Kohlenstoffgerüst der Tetrasäure zeigt in beiden Orientierungen die gleiche Position und ist daher geordnet (Abb. 3.2.4 a, Abb. 3.2.5 c). Beide mögliche Orientierungen wurden von Mizuguchi (2003b) erkannt und mit einer Besetzung von jeweils $\frac{1}{2}$ für alle betroffenen Atome beschrieben. Zur Interpretation der Fehlordnung hat Mizuguchi zwei Möglichkeiten der Ausordnung postuliert, welche neben weiteren Kristallstrukturmodellen bei den Gitterenergieminimierungen berücksichtigt wurden.

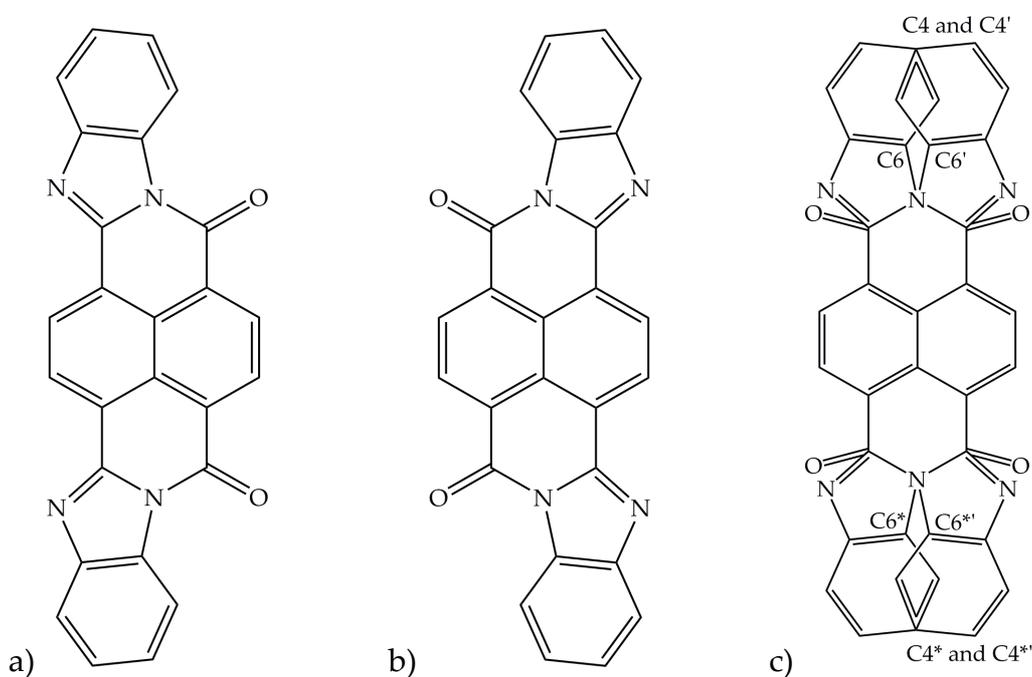


Abbildung 3.2.5: Orientierungen der Moleküle von *cis*-Perinon.

a) Orientierung „C“; b) Orientierung „C'“; c) Überlagerung der Moleküle mit übereinstimmenden Atomen. Abbildungen nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

Den Molekülorientierungen wurden die Bezeichnungen „C“ (Abb. 3.2.5 a) und „C'“ (Abb. 3.2.5 b) zugewiesen. Zur Untersuchung der Fehlordnung wurden die bereits im § 2.2.1 beschriebenen Methoden herangezogen. Analog der Betrachtungen zu Azulen im § 3.1.3 wurden geordnete Kristallstruktur-Modelle in diversen Elementarzellen und unter

Berücksichtigung der Entartungen aufgebaut. Die Sequenzen der Orientierungen der Moleküle sind dabei von links nach rechts und von oben nach unten abzulesen. Für Superzellen der experimentellen Kristallstruktur wird die Aufstellung der Superzelle der Sequenz der Moleküle vorangestellt; \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 und \mathbf{c}_0 bezeichnen für Superzellen jeweils die Gittervektoren der experimentell bestimmten Elementarzelle. So bezeichnet z.B. $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$ eine Superzelle mit Verdopplung der Gitterkonstanten parallel zur \mathbf{a} -Achse (Abb. 3.2.6). Gitterenergieminimierungen wurden mit dem Dreiding-Kraftfeld mit dem 6-12-Potential (Mayo *et al.*, 1990) in den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003) sowie Materials Studio 4.4, Modul Forcite, (Accelrys, 2008) durchgeführt. Atomladungen wurden im Programm Gaussian 03 mit der HF-Methode mit dem Basissatz 6-311G** (Krishnan *et al.*, 1980; Frisch *et al.*, 2004) durch Anpassung ans elektrostatische Potential ohne Einschränkung der Dipole mit der Methode MK (Besler *et al.*, 1990) berechnet. Die erhaltenen Gitterenergien der Polytypen wurden mit der Boltzmann-Statistik ausgewertet.

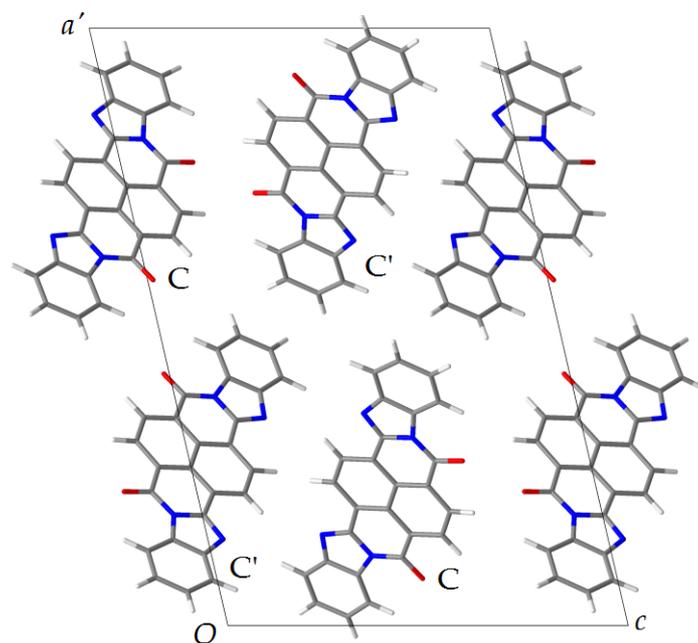


Abbildung 3.2.6: Geordnetes Kristallstruktur-Modell der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' C' C$.

Projektion längs \mathbf{b} -Achse. Moleküle auf $y = -0,02$; $y = 0,48$; $y = 0,05$ und $y = 0,52$.

Raumgruppe $P 2_1/n$. Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

Die beste Gitterenergie wurde für ein Modell in der Superzelle $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$ mit der Sequenz ' C C' C' C ' erhalten (Abb. 3.2.6; Modell Nr. 4 in Tabelle 3.2.1). Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen sind in der Tabelle 3.2.1 sowie Tabelle 5.2.2, Seite 129, für alle Modelle aufgeführt. Die Modelle Nr. 11 sowie Nr. 12 können in ihrer jeweiligen Raumgruppe in Standardaufstellungen mit einem halbierten Zellvolumen und mit jeweils $Z = 4$ überführt werden. Zur Vergleichbarkeit der Gitterparameter werden in Tabelle 5.2.2, Seite 129, die Elementarzellen in den Aufstellungen mit $Z = 8$ angegeben.

Die geordneten Modelle zeigen eine für Kraftfeldrechnungen typische Bandbreite von Gitterenergien und Gitterparametern. In den Superzellen bleiben die Gitterenergien ähnlich, auch für Verdopplungen von einem oder mehreren Gitterparametern. Das in Abb. 3.2.6 gezeigte Modell der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' C' C$ (Nr. 4) repräsentiert dabei eine deutlich bevorzugte Lokalstruktur. Die Modelle Nr. 7, 9 und 12 repräsentieren etwas weniger günstige Lokalstrukturen. Damit sind keine Tendenzen zur bevorzugten Ordnung oder Unordnung in einer oder mehreren Richtungen zu erkennen. Korrelationsreichweiten sind nur in der Größenordnung von 2-3 Elementarzellen zu erwarten. Die Orientierungsfehlordnung in P.R. 194 liegt also nahe an einer statistischen Fehlordnung. Die theoretisch mögliche Dynamik der Fehlordnung sowie theoretische temperaturabhängige Ausordnungen bleiben jedoch ein Gegenstand der zukünftigen Forschung.

Tabelle 3.2.1: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen mit Dreiding-Kraftfeld für *cis*-Perinon.

| Nr. | Sequenz der Moleküle | Z | Raumgruppe | g_i | Gitterenergie / (kJ/mol) | relative Gitterenergie / (kJ/mol) | p_i /% |
|-----|---|---|------------|-------|--------------------------|-----------------------------------|----------|
| 1 | C C | 2 | $P c$ | 2 | -229,608 | 8,241 | 1,22 |
| 2 | C C' | 2 | $P 2_1$ | 2 | -231,924 | 5,924 | 3,11 |
| 3 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C C' C'$ | 4 | $P 2_1/c$ | 2 | -234,445 | 3,403 | 8,61 |
| 4 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' C' C$ | 4 | $P 2_1/n$ | 2 | -237,848 | 0 | 34,00 |

| | | | | | | | |
|----|---|---|-------------|---|----------|--------|-------|
| 5 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C C C'$ | 4 | $P 1$ | 8 | -229,190 | 8,659 | 4,13 |
| 6 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C C' C'$ | 4 | $P c$ | 4 | -233,040 | 4,808 | 9,77 |
| 7 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C C C'$ | 4 | $P 1$ | 8 | -231,762 | 6,086 | 11,66 |
| 8 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C C' C'$ | 4 | $P 2_1$ | 4 | -232,144 | 5,704 | 6,80 |
| 9 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C C C'$ | 4 | $P 1$ | 8 | -231,409 | 6,439 | 10,11 |
| 10 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 ; \mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C C' C' C' C' C C$ | 8 | $C c$ | 4 | -223,655 | 14,193 | 0,22 |
| 11 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 ; \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C C' C' C' C' C C$ | 8 | $P 2_1$ | 4 | -223,848 | 14,000 | 0,24 |
| 12 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 ; \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C C' C' C' C' C C$ | 8 | $P \bar{1}$ | 4 | -233,129 | 4,719 | 10,12 |

Die Verteilung der Atomkoordinaten in geordneten Modellen wurde qualitativ mit den experimentellen Auslenkungsparametern (ADP, im Englischen „atomic displacement parameters“) verglichen. Zu diesem Zweck werden ausgewählte Moleküle aus allen optimierten Kristallstrukturmodellen (inklusive der entarteten Modelle für die Sequenzen 'CC' und 'CC') manuell überlagert. Um ggf. vorliegende Verschiebungen des Ursprungs auszugleichen, werden dabei die Schwerpunkte der Moleküle zu ihrer Positionierung benutzt. Diese Überlagerung von Atomkoordinaten (Abb. 3.2.7 Mitte) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den ungewöhnlichen experimentellen Auslenkungsparametern (Abb. 3.2.7 links). Damit können die ADP als ein zeitlicher und räumlicher Mittelwert der tatsächlichen Orientierungen der Moleküle im Festkörper verstanden werden. Die Gitterenergieminimierung liefern damit eine qualitative Beschreibung der Lokalstruktur. Im Unterschied zu Azulen (Bräuniger *et al.*, 2000) erfolgten jedoch bisher keine Untersuchungen zur möglichen dynamischen Natur der Orientierungsfehlordnung in *cis*-Perinon.

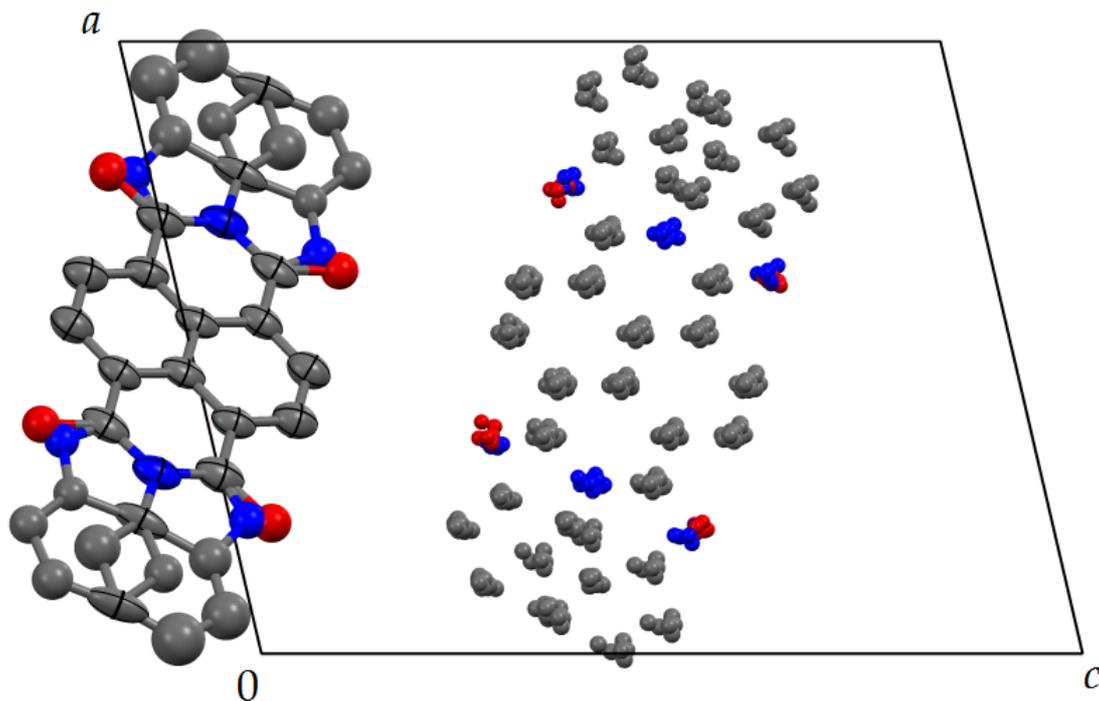


Abbildung 3.2.7: P.R. 194: Vergleich der experimentellen Auslenkungsparameter mit berechneten Atompositionen.

Links: Experimentelle Auslenkungsparameter für P.R. 194 nach Mizuguchi, 2003b.

Mitte: Überlagerung von berechneten Atompositionen aus den Ergebnissen der Gitterenergieminimierungen mit Dreiding-Kraftfeld.

Datensätze und Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

3.2.4 Theoretische Fehlordnung im *trans*-Perinon

Die Kristallstruktur von P.O. 43 (Abb. 3.2.1, Seite 26, und Abb. 3.2.2 b, Seite 27) wurde ursprünglich in den Laboren von Hoechst AG untersucht (Paulus & Kunstmann, 1978), jedoch nicht veröffentlicht. Das Ergebnis wird durch die aus Röntgenbeugungsdaten an Einkristallen bestimmte Struktur (Mizuguchi, 2003a) bestätigt. P.O. 43 kristallisiert isotyp zu P.R. 194 (Abb. 3.2.4, Seite 29) in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 2$ und $Z' = \frac{1}{2}$ mit den Gitterparametern $a = 11,20 \text{ \AA}$, $b = 4,81 \text{ \AA}$, $c = 16,09 \text{ \AA}$ und $\beta = 96,82^\circ$ bei 93 K. Die Moleküle liegen auf $(\frac{1}{2}; 0; 0)$ und $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ in der in Abb. 3.2.8 gezeigten Aufstellung.

Das Molekül von *trans*-Perinon besitzt mit seiner Punktgruppensymmetrie $2/m$ selbst ein Inversionszentrum. Es folgt damit den systematischen Untersuchungen von Punkt- und Raumgruppen von Pidcock *et al.* (2003), denen zufolge Moleküle dieser Punktgruppe sich in fast 90% der Fälle auf Inversionszentren befinden. Die Kristallstruktur ist geordnet.

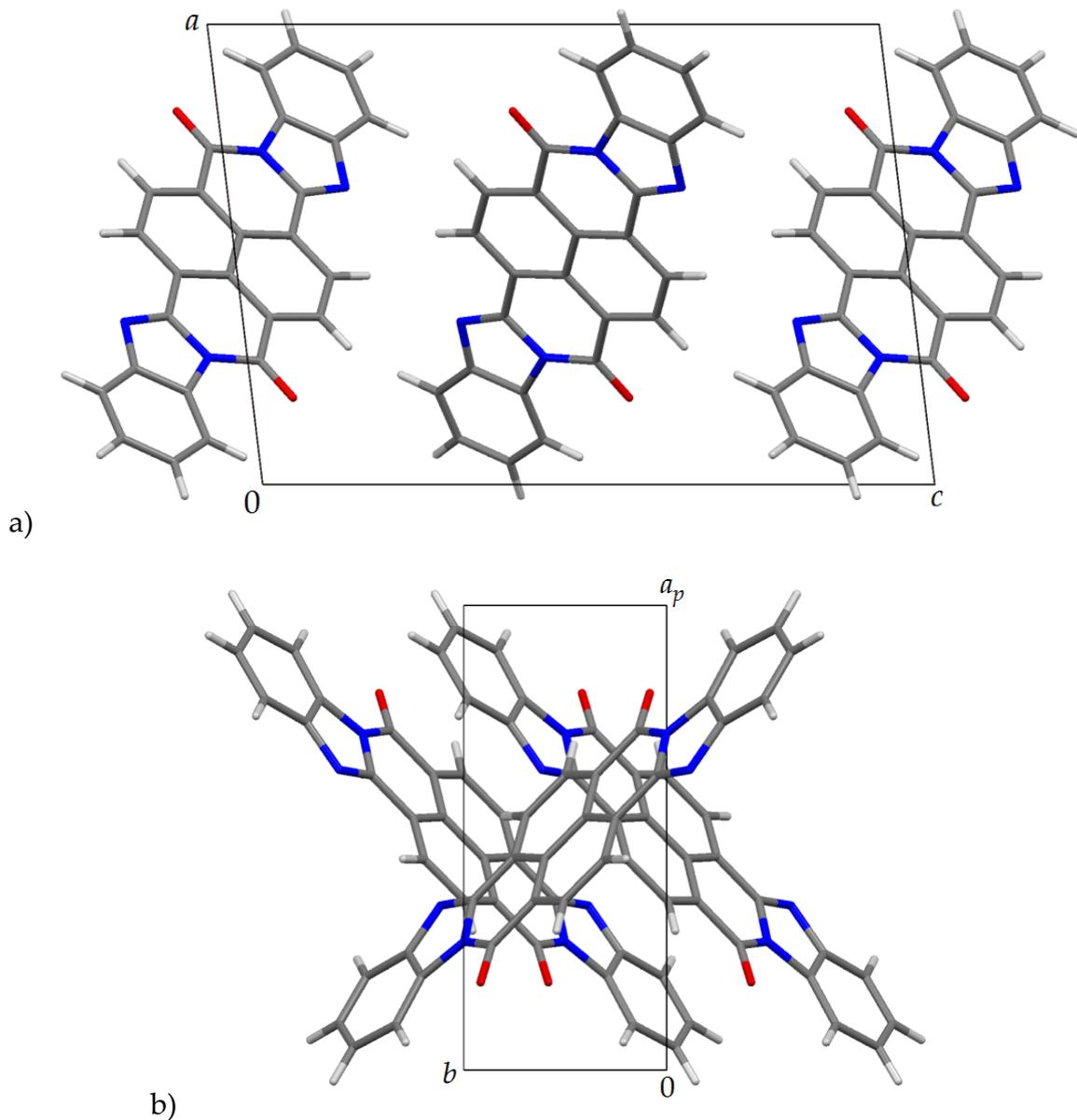


Abbildung 3.2.8: Kristallstruktur von *trans*-Perinon nach Mizuguchi (2003a).

a) Projektion längs **b**-Achse; b) Projektion längs **c**-Achse mit Jägerzaun-Muster.

Als Vorbereitung auf die Behandlung des Mischkristalls V.R. 14 (siehe §§ 3.2.1 und 3.2.5) wurde jedoch für P.O. 43 eine theoretisch mögliche Orientierungsfehlordnung postuliert.

Analog zu P.R. 194 wurde eine mögliche Überlagerung von zwei Orientierungen des Moleküls betrachtet. Der experimentell beobachteten Orientierung wurde die Bezeichnung „ T “ (Abb. 3.2.9 links) zugewiesen, der theoretischen alternativen Orientierung die Bezeichnung „ T' “ (Abb. 3.2.9 rechts).

Analog zu P.R. 194 wurden zunächst Modelle in der experimentellen Elementarzelle mit $Z = 2$ mit den Sequenzen ' T T ', ' T T' ' und ' T' T' ' erzeugt. Hier zeigten die Gitterenergie-minimierungen jedoch eine drastische Verschlechterung beim Einbau der theoretischen Orientierung T' in die Sequenz. Der Übergang von ' T T ' zu ' T T' ' kostet ca. 19 kJ/mol und der Übergang von ' T T' ' zu ' T' T' ' weitere ca. 12 kJ/mol an Gitterenergie bei Optimierungen mit Kraftfeldmethoden. Daher wurde auf die Untersuchungen von Modellen in Superzellen verzichtet. Damit wird die geordnete Struktur von P.O. 43 reproduziert und das Fehlen einer Fehlordnung mit der Spannweite der Gitterenergien erklärt.

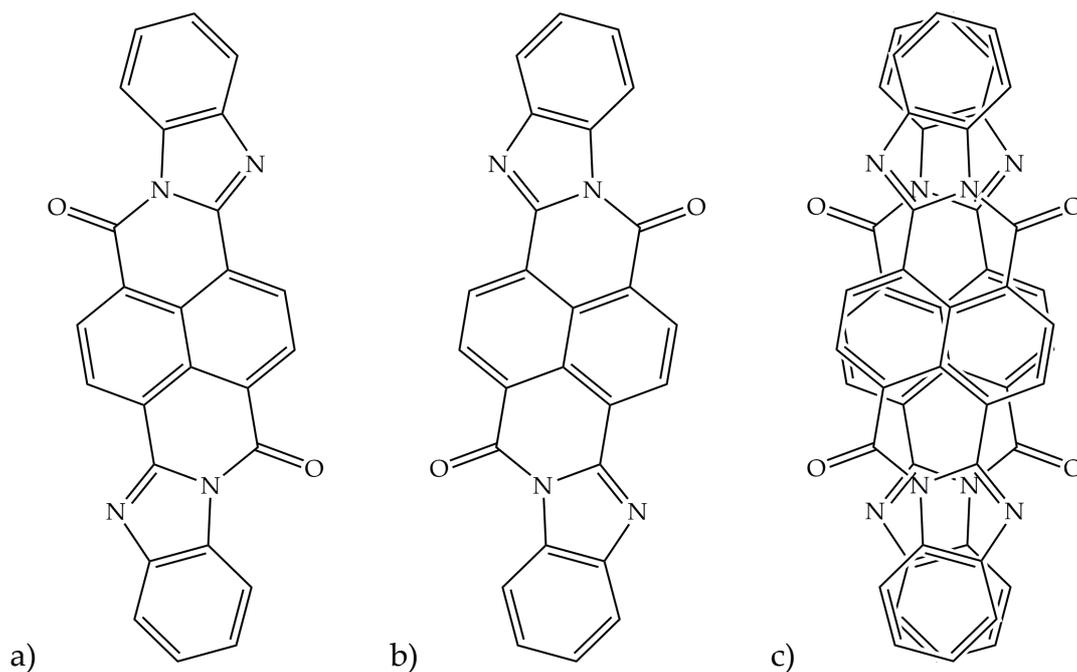


Abbildung 3.2.9: Orientierungen der Moleküle von *trans*-Perinon.

a) Orientierung „ T “; b) Orientierung „ T' “; c) Überlagerung der Moleküle.

Abbildungen nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

In den Ergebnissen der Gitterenergieminimierungen beobachtet man einen neuen Typ der Überlagerung von Molekülen. Im Unterschied zu P.R. 194 wird nicht die Ausrichtung des zentralen Kohlenstoffgerüsts der Tetrasäure, sondern die Ausrichtung der längsten Achse des Moleküls von P.O. 43 in der Überlagerung beibehalten. Dabei gehen die Überlagerungen einiger Atompositionen verloren (vgl. Abb. 3.2.5 c, Seite 30, mit Abb. 3.2.9 c).

3.2.5 Mischkristall

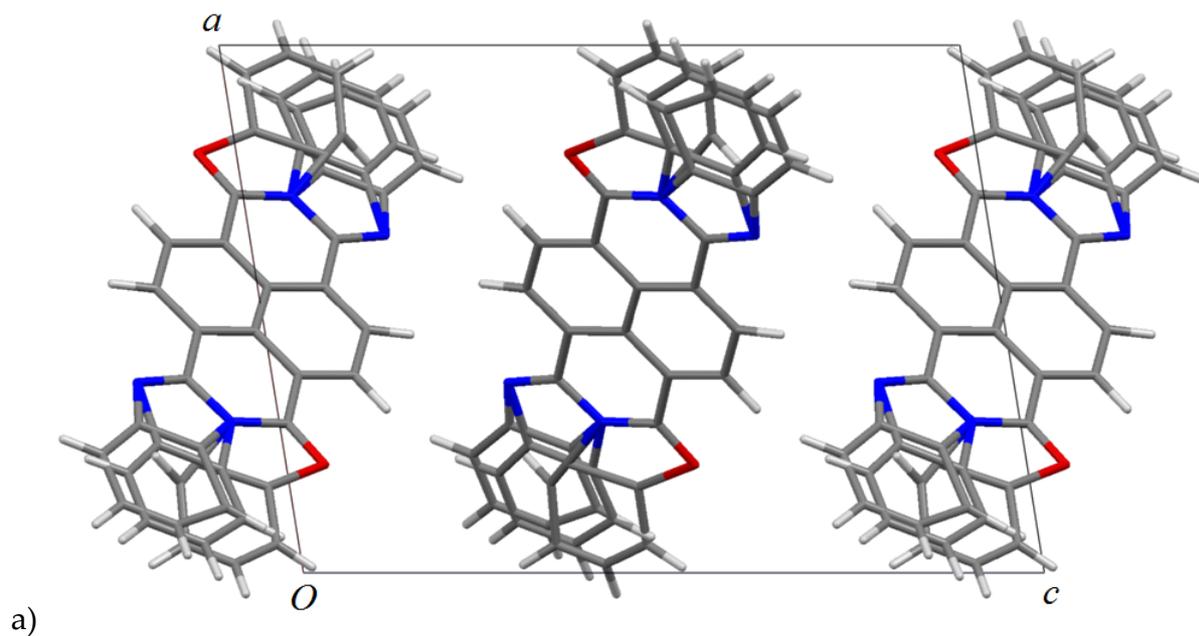
3.2.5.1 Experimentelle Kristallstruktur

Während die Zusammensetzung des Küpenfarbstoffs V.R. 14 aus zwei isomeren Perinonen bereits kurz nach der Entdeckung der Perinon-Pigmente beschrieben wurde (Eckert, 1928), wurden die Kristallstrukturen der Isomere erst 2003 von Mizuguchi bestimmt. Die Charakterisierung von V.R. 14 und die Bestimmung der Kristallstruktur wurden von E. Paulus durchgeführt (Teteruk *et al.*, eingereicht).

V.R. 14 liegt als Mischkristall (im Englischen „solid solution“) vor. Der Mischkristall ist sowohl zu P.O. 43 als auch zu P.R. 194 isotyp. V.R. 14 kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 2$ und $Z' = \frac{1}{2}$ mit den Gitterparametern $a = 11,80 \text{ \AA}$, $b = 4,81 \text{ \AA}$, $c = 16,24 \text{ \AA}$ und $\beta = 99,02^\circ$ bei 293 K. Aufgrund der Zusammensetzung des Mischkristalls aus zwei Isomeren (mit unterschiedlichen Punktgruppensymmetrien der Moleküle) sowie aus der Erfahrung mit der Orientierungsfehlordnung in P.R. 194 war auch in V.R. 14 eine Fehlordnung zu erwarten.

Die Fehlordnung in V.R. 14 ist von zweifacher Natur: für jede besetzbare Position eines Moleküls liegt eine Positionsfehlordnung des *cis*-Isomers gegen das *trans*-Isomer vor. Für jede von einem *cis*-Isomer besetzte Position liegt dann eine Orientierungsfehlordnung über die im § 3.2.3 beschriebenen Orientierungen „C“ und „C'“ vor. Weiterhin muss im Mischkristall für jede von einem *trans*-Isomer besetzte Position eine mögliche Orientierungsfehlordnung über die im § 3.2.4 beschriebenen Orientierungen „T“ und „T'“ betrachtet werden.

Die experimentell bestimmte, zeitlich und räumlich gemittelte Kristallstruktur erscheint zunächst der von P.R. 194 sehr ähnlich (Abb. 3.2.10 a). In der für Perinone gewählten Standard-Projektion längs der **b**-Achse sind oberhalb und unterhalb des geordneten Kohlenstoffgerüsts (der Tetrasäure) die fehlgeordneten endständigen Benzolringe zu erkennen. Überraschenderweise weisen diese Benzolringe nur drei Positionen mit unterschiedlichen Besetzungen auf. So sind die in Abb. 3.2.10 b gelb markierten Ringe zu 54%, die grün markierten Ringe zu 29% und die violett markierten Ringe nur zu 17% besetzt. Mit den Ergebnissen der Gitterenergieminimierungen können diese Besetzungsfaktoren sowie Positionen der Ringe gedeutet werden.



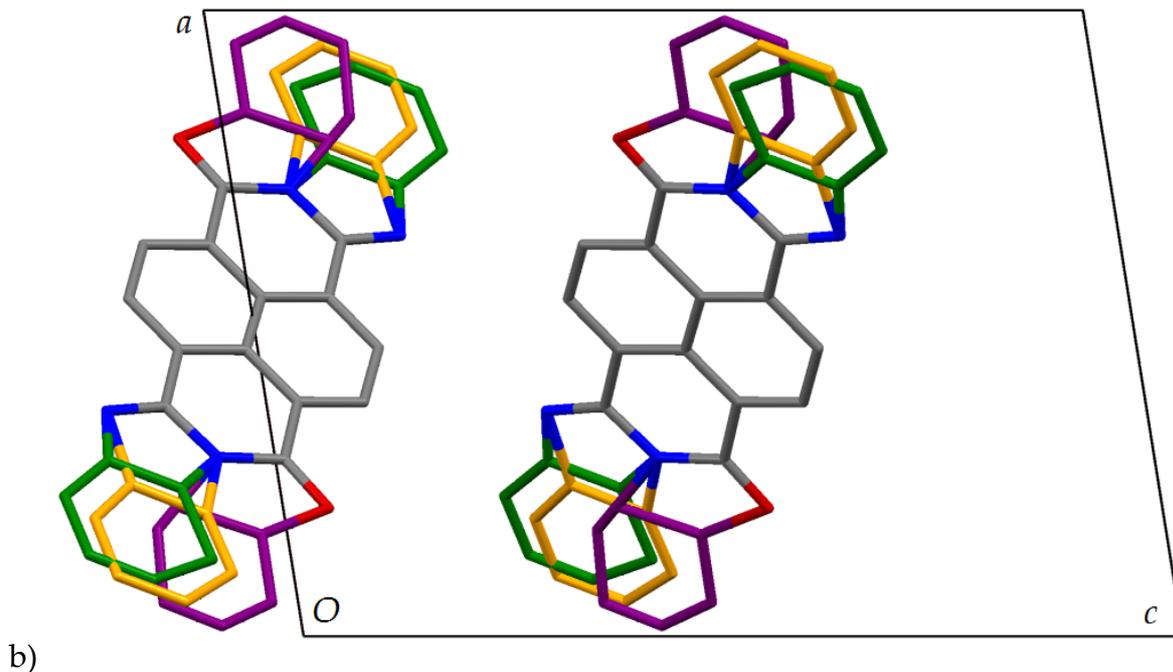


Abbildung 3.2.10: Experimentelle Kristallstruktur von V.R. 14.

Standard-Projektion längs **b**-Achse.

a) vollständige Darstellung; b) farblich hervorgehobene fehlgeordnete Ringe, Moleküle ohne Wasserstoffatome gezeigt. Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

3.2.5.2 Gitterenergieminimierungen

Analog zur im § 3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise für die Orientierungsfehlordnung in P.R. 194 wurden für die Positions- und Orientierungsfehlordnung in V.R. 14 geordnete Modelle unter Berücksichtigung der Entartungen aufgebaut. Wie im § 3.2.5 beschrieben, kann jede Position im Mischkristall mit einem Molekül des *cis*-Isomers in einer der Orientierungen „C“ und „C'“, oder aber mit einem Molekül des *trans*-Isomers in einer Orientierungen „T“ und „T'“ besetzt werden. Aus diesen vier Möglichkeiten werden die Entartungssummen berechnet. Für eine Elementarzelle mit einem Inhalt Z folgt eine Entartungssumme $\sum g_i = 4^Z$, wovon $\sum_{cis} g_i = 2^Z$ auf Strukturmodelle entfallen, die ausschließlich Moleküle von P.R. 194 beinhalten. Analog entfallen $\sum_{trans} g_i = 2^Z$ auf Strukturmodelle, welche ausschließlich Moleküle von P.O. 43 enthalten. Für die experimentelle

Elementarzelle mit $Z = 2$ ergibt sich insgesamt $\sum_{Z=2} g_i = 16$. Die einzelnen Entartungen der Kristallstrukturmodelle innerhalb dieser Entartungssumme sind in der Tabelle 3.2.2 vollständig aufgeführt.

Tabelle 3.2.2: Mischkristall der Perinone: Entartungen für $Z = 2$.

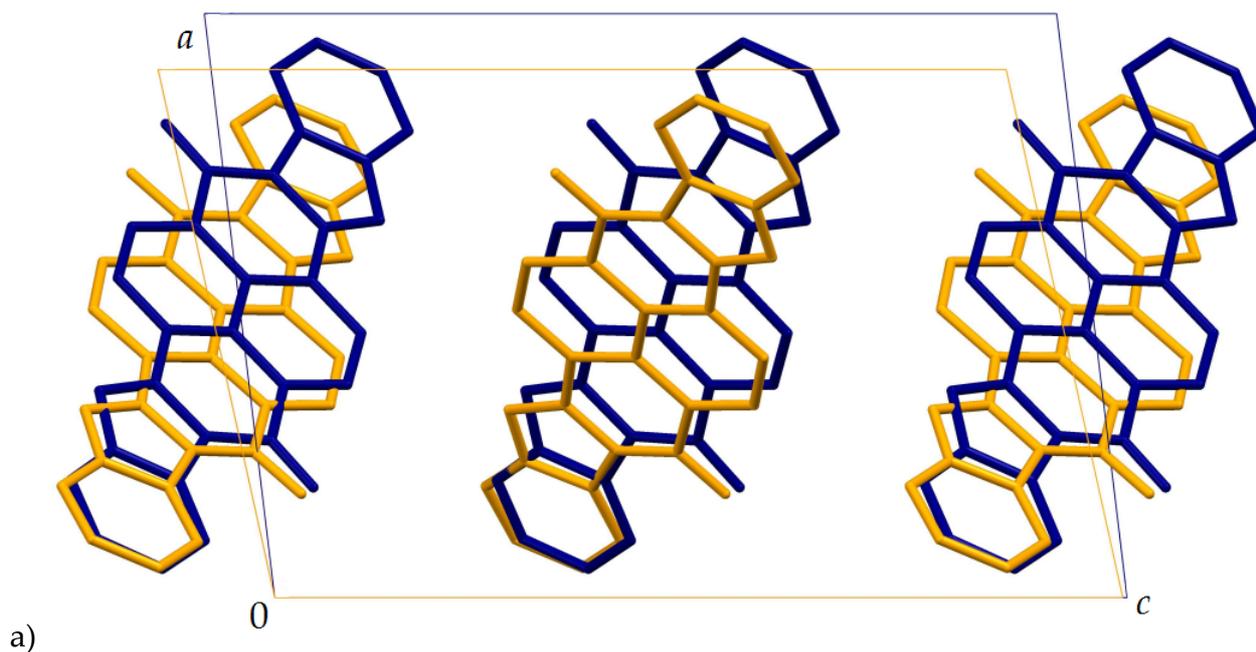
| Bezeichnung | Entartete Modelle | Entartungsgrad g_i |
|-------------|-----------------------------|----------------------|
| C C | C C und C' C' | 2 |
| C C' | C C' und C' C | 2 |
| T T | T T | 1 |
| T T' | T T' und T' T | 2 |
| T' T' | T' T' | 1 |
| C T | C T, C' T, T C und T C' | 4 |
| C T' | C T', C' T', T' C und T' C' | 4 |

Gitterenergieminimierungen wurden zunächst mit dem Dreiding-Kraftfeld mit dem 6-12-Potential (Mayo *et al.*, 1990) in den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003) sowie Materials Studio 4.4, Modul Forcite, (Accelrys, 2008) durchgeführt. Atomladungen wurden im Programm Gaussian 03 mit der HF-Methode mit dem Basissatz 6-311G** (Krishnan *et al.*, 1980; Frisch *et al.*, 2004) durch Anpassung ans elektrostatische Potential ohne Einschränkung der Dipole mit der Methode MK (Besler *et al.*, 1990) berechnet. Alle Optimierungen wurden zuerst mit festen Gitterparametern durchgeführt. Zur endgültigen Optimierung wurden die Gitterparameter freigegeben. Die Kraftfeldrechnungen erlauben qualitative Aussagen über die Lokalstruktur im Mischkristall sowie die näherungsweise Betrachtung von Domänenstrukturen und Nachbarschaften (siehe § 3.2.7) durch den Aufbau und die Optimierung von Modellen in geeigneten Superzellen.

Die mit Kraftfeldmethoden optimierten Strukturmodelle wurden dann Gitterenergieminimierungen mit quantenmechanischen Methoden unterzogen. Diese wurden im Programmpaket GRACE unter intensivster Beteiligung von Dr. J. Van de Streek durchgeführt. Hier sei der Leser aber - am Beispiel des Strukturmodells der Sequenz ' T T ' und

seinem Vergleich zur experimentellen Kristallstruktur von *trans*-Perinon - auf erhebliche Unterschiede in der Genauigkeit der Gitterenergieminimierungen hingewiesen. Die Kraftfeld-Methoden zeigten im Vergleich zu experimentellen Kristallstrukturen eine unzureichende Genauigkeit bei der Wiedergabe der Gitterparameter (Abb. 3.2.11 a). Genauere Ergebnisse werden mit den im § 2.3.3 beschriebenen quantenmechanischen Methoden (DFT-D) erzielt (Abb. 3.2.11 b).

Allerdings wurden die Modelle für quantenmechanische Gitterenergieminimierungen wegen des wesentlich höheren Rechenaufwands auf $Z \leq 4$ beschränkt. Gitterenergien und Gitterparameter entarteter Modelle wurden mit einer höheren Zuverlässigkeit reproduziert. In einem Fall wurde die Entartung von zwei unterschiedlichen Sequenzen der Moleküle, und damit ihre Zugehörigkeit zu ein und demselben Kristallstrukturmodell, erst nach Optimierung mit quantenmechanischen Methoden festgestellt. Dies erfolgte auch durch die Feststellung der Konvergenz der Gitterparameter und der Gitterenergien.



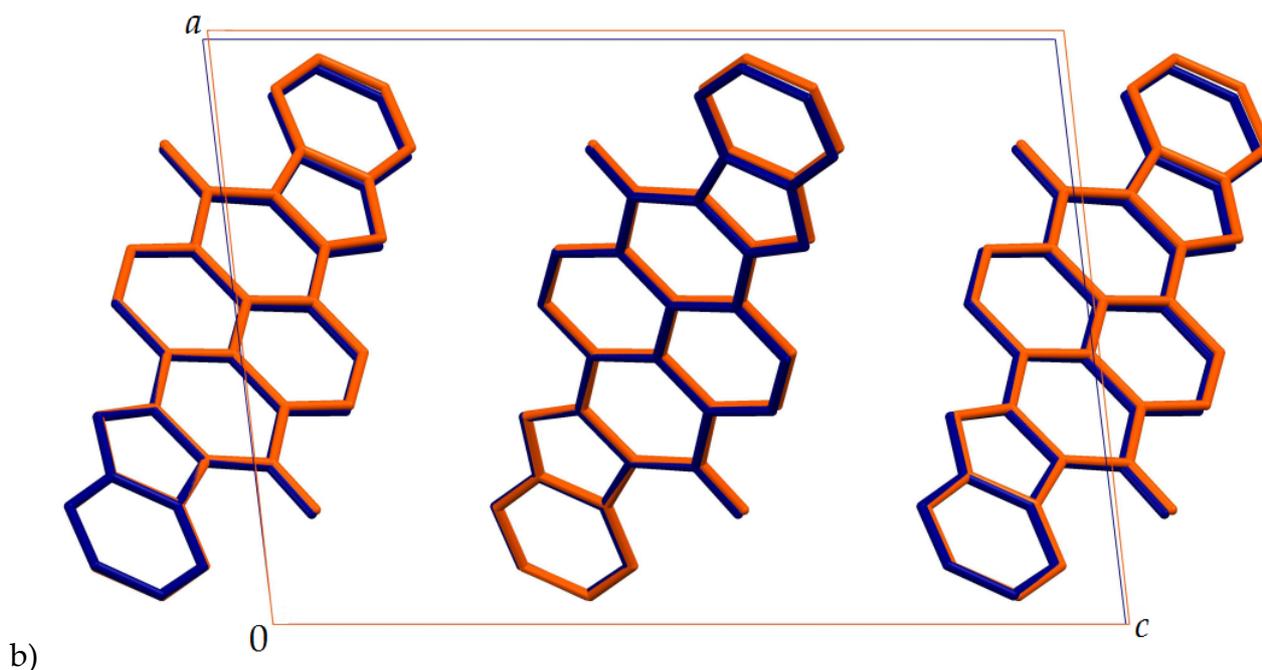


Abbildung 3.2.11: Vergleich der Ergebnisse von Kraftfeld-Methoden und quantenmechanischen Rechnungen (DFT-D) mit der experimentellen Kristallstruktur.

Kristallstrukturmodell der Sequenz ' T T '. Kristallstruktur von *trans*-Perinon nach Mizuguchi, 2003a. a) Ergebnis der Gitterenergie minimierung mit Kraftfeld-Methoden gelb, experimentelle Kristallstruktur blau; b) Ergebnis der quantenmechanischen Gitterenergie minimierung orange, experimentelle Kristallstruktur blau.

Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

In den Ergebnissen der quantenmechanischen Gitterenergie minimierung (siehe Anhang, Tabelle 5.2.3, Seite 131, Tabelle 5.2.4, Seite 133 und Tabelle 5.2.5, Seite 135) setzen sich die in §§ 3.2.3 und 3.2.4 beschriebene Tendenzen fort. Die Änderung der Orientierung eines Moleküls des *cis*-Isomers hat vergleichsweise geringe Auswirkungen auf die Gitterenergie. Die Änderung der Orientierung eines Moleküls des *trans*-Isomers verschlechtert die Gitterenergie dagegen drastisch. Modelle, in denen die Orientierung „ T ' “ (mit oder ohne die energetisch günstigere Orientierung „ T “) vorkommt, sind dabei energetisch stets ungünstig (Abb. 3.2.12).

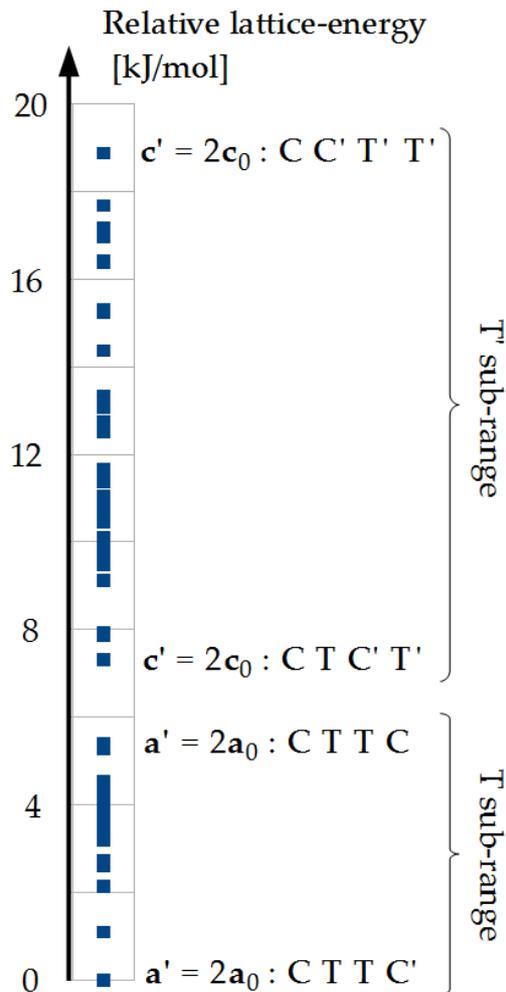


Abbildung 3.2.12: V.R. 14: Reihenfolge der relativen Gitterenergien (DFT-D).

Bereiche T und T'. Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

Die erhaltenen relativen Gitterenergien zeigen eine Bandbreite von ca. 19 kJ/mol. Als Bezugswert dient das energetisch günstigste Modell $a' = 2a_0 : C T T C'$. Der o.g. genannt Bereich mit den Strukturmodellen, in welchen ausschließlich die Orientierung „T“ vertreten ist, endet mit dem Modell $a' = 2a_0 : C T T C$.

Der Bereich weniger günstiger Modelle beginnt mit dem Modell $c' = 2c_0 : C T C' T'$ und endet mit dem Modell $c' = 2c_0 : C C' T' T'$, welches mit der relativen Gitterenergie von ca. 19 kJ/mol als das energetisch ungünstigste Modell erhalten wurde. Alle Modelle, welche die Orientierung „T“ beinhalten, befinden sich hier. Diese Bereiche werden von einer Lücke von ca. 1,9 kJ/mol getrennt.

Wegen der bereits erörterten Entartungen (Tabelle 3.2.2, Seite 40) sind beide Orientierungen des *cis*-Perinons über alle Modelle gleichmäßig verteilt. Weiterhin zeigen Modelle in den Superzellen mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ und $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ keine Präferenz für günstige oder ungünstige Gitterenergien. Damit ist keine Raumrichtung bevorzugt.

3.2.5.3 Nachbarschaften

Für die Betrachtung der Lokalstruktur werden die direkten Nachbarn eines Perinon-Moleküls identifiziert. Dank der isotypen Kristallstrukturen von P.R. 194, P.O. 43 und V.R. 14 gelten diese Überlegungen gleichermaßen für beide Isomere und deren Mischkristall sowie für alle Kristallstrukturmodelle. Die direkte Nachbarschaft eines Moleküls ist stets auf die gleiche Art zu beschreiben. Bedingt durch die planare Gestalt der Moleküle und ihre Position und Orientierung in der Elementarzelle ist die Nachbarschaft deutlich anisotrop. Die Nachbarn zeigen verschiedene Abstände zum Bezugsmolekül. Unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den Nachbarn sind daher hier zu erwarten.

Als Bezugsmolekül wird in einer Elementarzelle, hier z.B. des Modells der Sequenz 'TT', willkürlich das Molekül mit den Koordinaten $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ausgewählt. Die nächsten Nachbarn dieses Moleküls befinden sich im gleichen Stapel längs der **b**-Achse, also auf $(\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Aus der abwechselnden Orientierung der Stapel längs der **c**-Achse, gezeigt in den Abb. 3.2.4 b, Seite 29, und Abb. 3.2.8 b, Seite 35, ergeben sich acht weitere Nachbarn dieses Perinon-Moleküls in den Stapeln bei $(\frac{1}{2}, y, 0)$ (in Standard-Projektion links) sowie $(\frac{1}{2}, y, 1)$ (in Standard-Projektion rechts). Weiter entfernte Paare von Nachbarn befinden sich bei $(1\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$ (in Standard-Projektion oben) und $(-\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$ (in Standard-Projektion unten). Durch die Kippung des Moleküls ergeben sich dabei zwei paare von „diagonal“ zum Bezugsmolekül liegenden Nachbarn, jeweils bei $(1\frac{1}{2}, y, 1)$ (in Standard-Projektion oben rechts) sowie $(-\frac{1}{2}, y, 0)$ (in Standard-Projektion unten links). Insgesamt besitzt ein Perinon-Molekül damit achtzehn Nachbarn; diese sind in der Abb. 3.2.13 durchnummeriert gezeigt und in der Tabelle 3.2.3, Seite 46, vollständig aufgeführt.

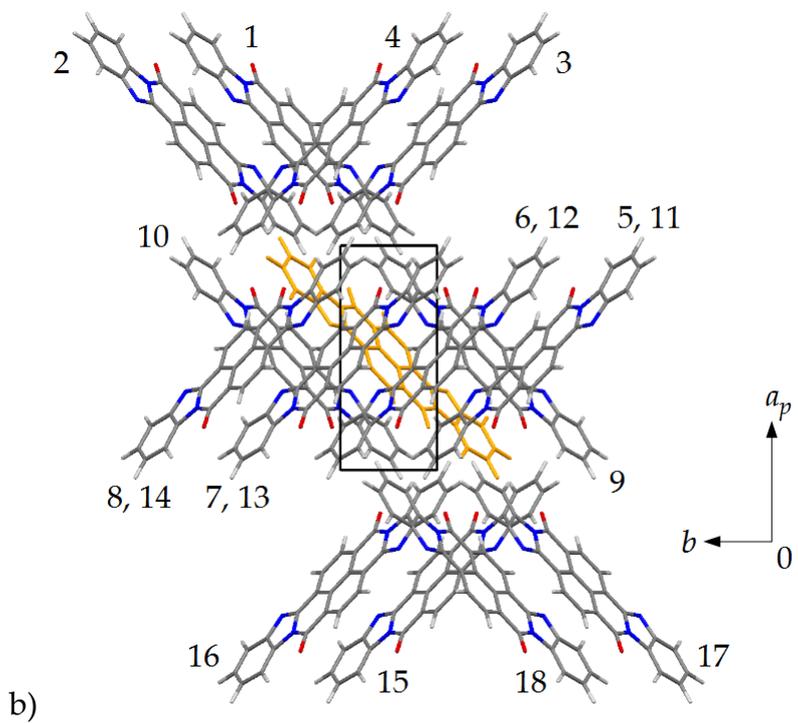
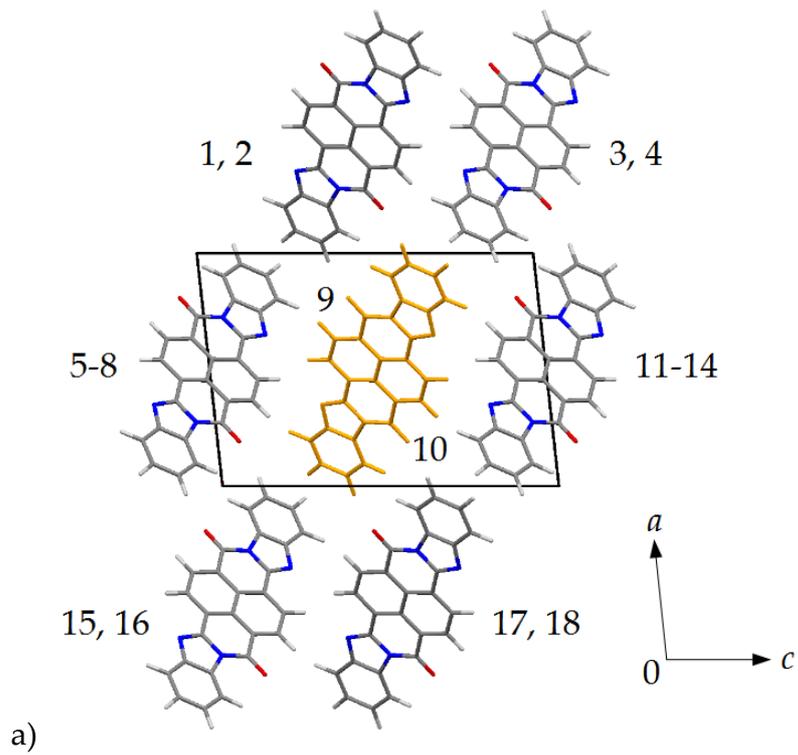


Abbildung 3.2.13: Perinone: Nachbarschaft eines Moleküls.

a) Projektion längs **b**-Achse; b) Projektion längs **c**-Achse.

Kristallstrukturmodell der Sequenz ' T T '. Bezugsmolekül orange hervorgehoben.

Tabelle 3.2.3: Perinone: Nachbarschaft eines Moleküls.

Symmetrieoperationen beziehen sich gleichermaßen auf alle Elementarzellen der experimentellen Kristallstrukturen in der Raumgruppe $P 2_1/c$.

| | Position des Moleküls | Symmetrieoperation |
|--------------------|--|---|
| Bezugs- molekül | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | x, y, z |
| Nachbar | | |
| 1 | $1\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x + 1, y + 1, z$ |
| 2 | $1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x + 1, y + 2, z$ |
| 3 | $1\frac{1}{2}, 0, 1$ | $x + 1, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 4 | $1\frac{1}{2}, 1, 1$ | $x + 1, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 5 | $\frac{1}{2}, -1, 0$ | $x, y - 1\frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ |
| 6 | $\frac{1}{2}, 0, 0$ | $x, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ |
| 7 | $\frac{1}{2}, 1, 0$ | $x, y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ |
| 8 | $\frac{1}{2}, 2, 0$ | $x, y + 1\frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ |
| 9 | $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x, y - 1, z$ |
| 10 | $\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x, y + 1, z$ |
| 11 | $\frac{1}{2}, -1, 1$ | $x, y - 1\frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 12 | $\frac{1}{2}, 0, 1$ | $x, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 13 | $\frac{1}{2}, 1, 1$ | $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 14 | $\frac{1}{2}, 2, 1$ | $x, y + 1\frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 15 | $-\frac{1}{2}, 0, 0$ | $x - 1, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ |
| 16 | $-\frac{1}{2}, 1, 0$ | $x - 1, y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ |
| 17 | $-\frac{1}{2}, -1\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x - 1, y - 2, z$ |
| 18 | $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x - 1, y - 1, z$ |

3.2.5.4 Statistische Auswertung

Aus den Ergebnissen der quantenmechanischen Gitterenergieminimierungen der geordneten Strukturmodelle von V.R. 14 wird die Reihenfolge der relativer Gitterenergien aufgestellt (siehe Abb. 3.2.12, Seite 43). Zur Kontrolle und zum Vergleich mit experimen-

tellen Kristallstrukturen von P.R. 194 sowie P.O. 43 werden quantenmechanische Gitterenergieminimierungen auch an den Modellen der Sequenzen C C , C C' , T T sowie T T' durchgeführt. Im Rahmen der im § 2.4.2 beschriebenen Näherung werden die Modelle von V.R. 14 als ein Satz von Polytypen im Rahmen der Boltzmann-Statistik betrachtet.

Aus der Reihenfolge der relativen Gitterenergien ergeben sich dann die relativen Wahrscheinlichkeiten der Kristallstrukturmodelle. Diese können näherungsweise als die Anteile von geordneten Bereichen einer Lokalstruktur an der gesamten Struktur des Mischkristalls verstanden werden.

Kristallstrukturmodelle mit hohen relativen Wahrscheinlichkeiten (siehe Tabelle 3.2.4) werden zur Beschreibung der Lokalstruktur herangezogen. Die berechneten Positionen und Orientierungen der Moleküle in diesen bevorzugten Modellen sind erwartungsgemäß leicht unterschiedlich.

Tabelle 3.2.4: Relative Gitterenergien und Wahrscheinlichkeiten.

Ausgewählte energetisch günstige Modelle V.R. 14.

| Strukturmodell | Z | g_i | relative Gitterenergie /kJ/mol | p_i /% |
|---|---|-------|--------------------------------|----------|
| C T | 2 | 4 | 4,05 | 4,49 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C C T T | 4 | 8 | 2,62 | 16,01 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C C' T T | 4 | 4 | 3,18 | 6,37 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C' C T T | 4 | 4 | 2,14 | 9,71 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C C' T T | 4 | 8 | 4,55 | 7,35 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C' C' T T | 4 | 4 | 3,77 | 5,03 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C T C' T | 4 | 4 | 2,73 | 7,65 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T C' T | 4 | 4 | 3,51 | 5,59 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T T | 4 | 4 | 1,09 | 14,81 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T T C' | 4 | 4 | 0,00 | 23,01 |

Analog zum Vorgehen für P.R. 194 werden auch hier die ungewöhnlichen experimentellen atomaren Auslenkungsparameter einer Überlagerung von berechneten Positionen und

Orientierungen der Moleküle gegenübergestellt (Abb. 3.2.14). Die stark anisotropen Auslenkungsparameter der Sauerstoff- und Stickstoffatome werden durch die Überlagerung von geringfügig in ihren Ebenen gedrehten Molekülen repräsentiert. Erkennbar ist auch die im § 3.2.6 beschriebene starke Bevorzugung der Orientierung „T“ gegenüber „T'“. So trägt die Ausrichtung der endständigen Benzolringe eines Moleküls von *trans*-Perinon in „T“ zu unterschiedlich stark repräsentierten Häufungen der berechneten Positionen der Atome in Abb. 3.2.14 bei.

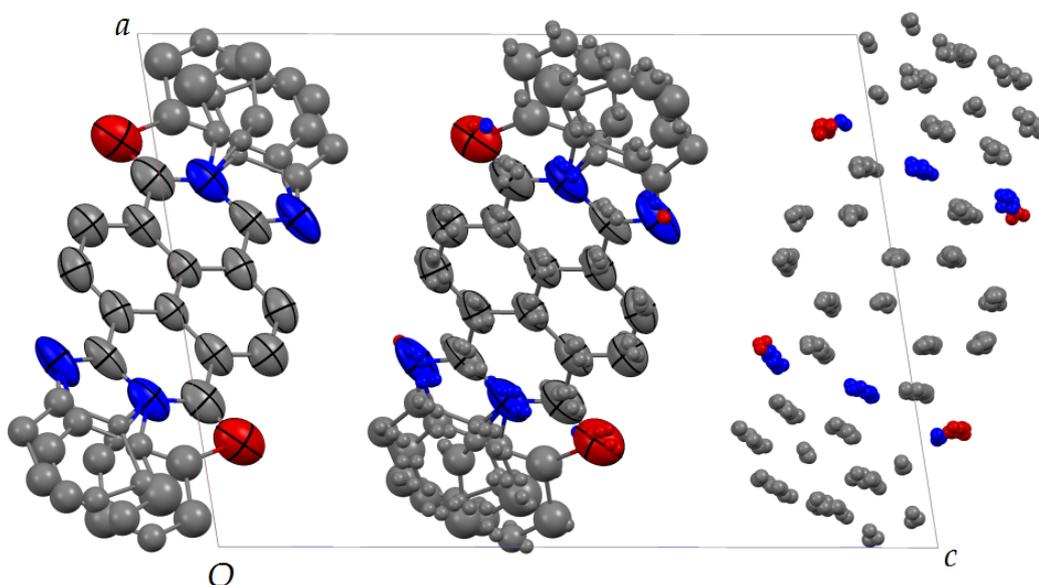


Abbildung 3.2.14: V.R. 14: Vergleich der experimentellen Auslenkungsparameter mit berechneten Atompositionen.

Links: Experimentelle Auslenkungsparameter. Rechts: Überlagerung von berechneten Atompositionen aus den Ergebnissen der quantenmechanischen Gitterenergieminimierungen. Mitte: Überlagerung der experimentellen Auslenkungsparameter und der berechneter Atompositionen. Datensätze und Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

Mit dieser Betrachtung der energetisch günstigen Strukturmodelle können nun auch die in § 3.2.5 beschriebenen Positionen und Besetzungsfaktoren der fehlgeordneten endständigen Benzolringe gedeutet werden. Die Position und Besetzung der gelb markierten Ringe (siehe Abb. 3.2.10 b, Seite 39) werden nach Paulus & Kunstmann (1978) sowie nach

einem Vergleich mit der experimentellen Kristallstruktur von P.O.43 als die Repräsentation der Moleküle von *trans*-Perinon in der Orientierung „ T “ verstanden. Es ist also anzunehmen, dass der Einkristall von V.R. 14 durch die exakten Bedingungen Synthese eine Anreicherung an *trans*-Perinon auf einen Anteil von 54% erfahren hat.

Die verbleibenden 46% der Besetzungsfaktoren hätten sich aber auf die in Abb. 3.2.10 b, Seite 39, grün sowie violett markierten Benzolringe gleichmäßig verteilen sollen, also zu jeweils 23%. Dies folgt aus den Erkenntnissen über die Auswirkungen der Entartungen auf die Vertretung der Orientierungen „ C “ und „ C' “ in allen Lokalstrukturen.

So sollten der violette Ring oben und der grüne Ring unten die Orientierung „ C “ repräsentieren. Analog repräsentieren der grüne Ring oben und der violette Ring unten die Orientierung „ C' “. Die Bedingungen der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 2$ und $Z' = \frac{1}{2}$ sind für die Wiedergabe der Moleküle von *cis*-Perinon allerdings ungenügend.

3.2.5.5 Gitterenergieminimierungen an großen Superzellen

Mit Kraftfeldmethoden sind auch große Superzellen für Gitterenergieminimierungen zugänglich. So wurden exemplarisch Strukturmodelle in Zellen mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ sowie $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ und mit $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$; $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ aufgestellt. Die Sequenzen der Moleküle wurden von denen der energetisch günstigen Modelle mit $Z = 4$ abgeleitet. Erwartungsgemäß wurde im Vergleich zu Ergebnissen der Kraftfeldmethoden eine Verbesserung der Gitterenergie mit dem zunehmenden Grad der Unordnung beobachtet.

Das günstigste Modell wurde mit der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C' T T C' T C C T und einer Gitterenergie von -241,4 kJ/mol erhalten (für absolute Gitterenergien der Perinone siehe Tabelle 3.2.1, Seite 32). Dieses Modell wird als Kombination der Modelle $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T T C' und $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C T T C verstanden.

Weiterhin wurden mit Kraftfeldmethoden Superzellen untersucht, welche die Entstehung von Domänen in einer Raumrichtung annähernd beschreiben. Beispiele solcher Modelle sind $\mathbf{c}' = 4\mathbf{c}_0$: C C' C C' T T T T oder $\mathbf{a}' = 4\mathbf{a}_0$: C C C C T T T T. Die beste absolute Gitter-

energie für ein Modell dieses Typs wurde mit $-240,7$ kJ/mol erhalten. Damit zeigen solche Modelle mit Domänen gegenüber den Modellen mit $Z = 4$ keine Verbesserung. Die Entstehung von Domänen wird daher als möglich, aber ungünstig, angesehen.

Um die Möglichkeiten der Kraftfeldmethoden auszureizen, wurden Modelle mit $Z = 12$ in geeigneten Superzellen erzeugt, z.B. mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0$. Sequenzen der Moleküle wurden ebenfalls von energetisch günstigen Modellen abgeleitet. Jedoch wurden auch hier keine Verbesserungen der Gitterenergie beobachtet.

So zeigen die Kraftfeldrechnungen in einem Bereich von nur 1 kJ/mol eine Palette verschiedenster Modelle in unterschiedlichen Superzellen. Hier beobachtet man: mit $Z = 4$ die Modelle $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C' C T T, $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T T und $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T T C'; mit $Z = 8$ das Modell $\mathbf{a}' = 4\mathbf{a}_0$: C C C C T T T T und zu guter Letzt mit $Z = 12$ das Modell $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0$: C' C' C' T T T T T T C C C. Auch damit ist keine Ausordnung und keine Präferenz für eine Raumrichtung zu beobachten.

3.2.5.6 Auswertung der Nachbarschaften

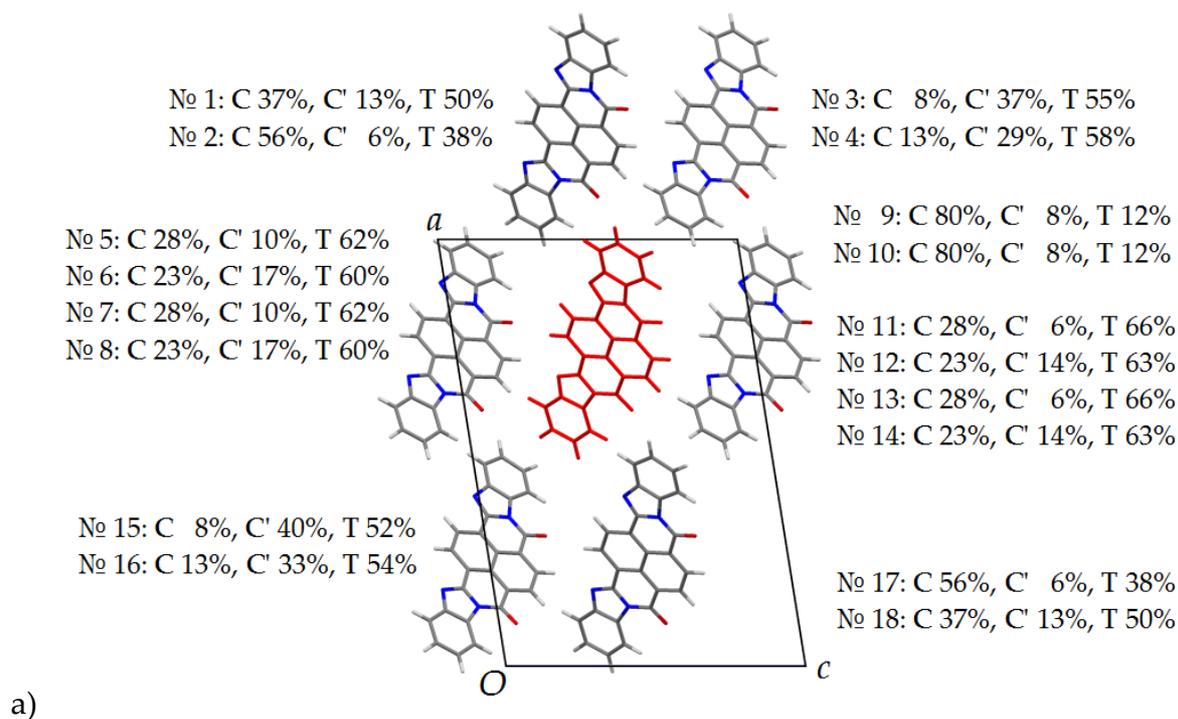
Einen weiteren Ansatz stellt die statistische Auswertung der im § 3.2.7 beschriebenen Energien der intermolekularen Wechselwirkungen (zwischen direkten Nachbarn) dar. Hierfür werden die relativen Gitterenergien als Summen der Energien einzelner Nachbarschaften beschrieben. Diese Energien der Nachbarschaften sind dann zwar unbekannt, bilden aber zusammen mit den Gitterenergien und den Häufigkeiten der Nachbarschaften ein lineares Gleichungssystem. Nach der Optimierung einer hinreichenden Zahl miteinander nicht entarteter Kristallstrukturmodelle erhält man ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem, welches mit Optimierungsmethoden gelöst wird.

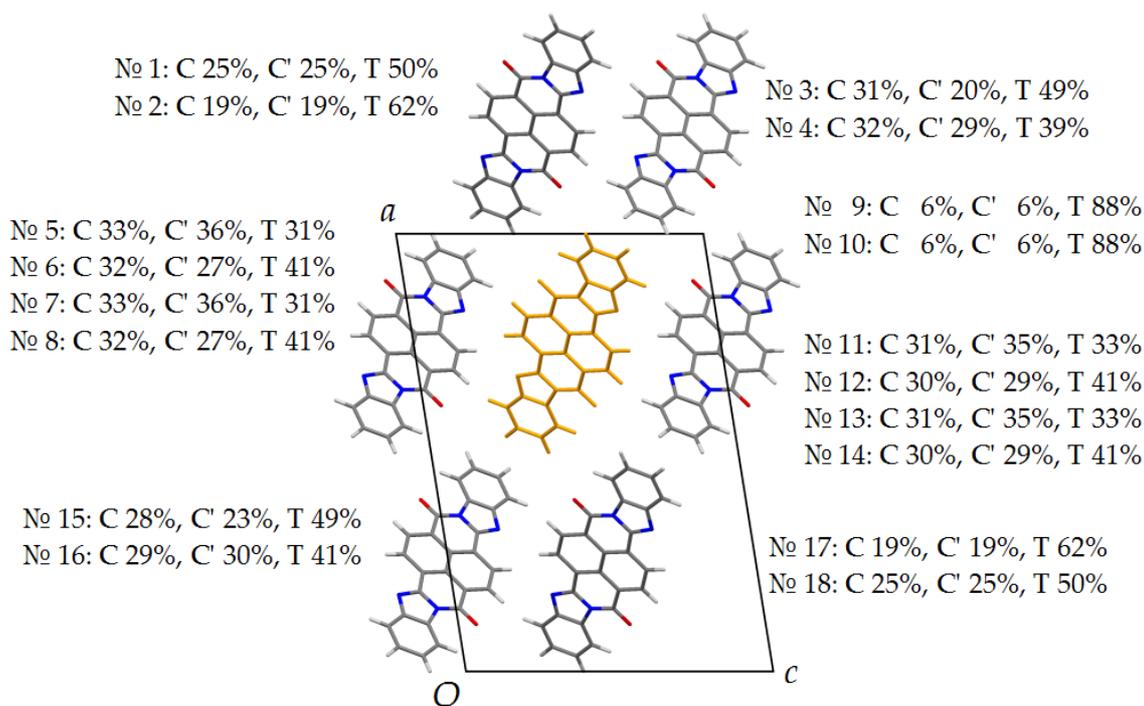
Die klare Anisotropie der Nachbarschaften im Mischkristall V.R. 14 erzwingt aber die Einführung von unbekanntem Gewichtungsfaktoren für die Energien der intermolekularen Wechselwirkungen, abhängig z.B. von der Position und dem Abstand der benachbarten Moleküle. Dadurch versagen Optimierungsmethoden für das überbestimmte Gleichungs-

system. Durch die hohe Zahl teilweise voneinander abhängiger Variablen werden für beliebige Reihenfolgen relativer Gitterenergien scheinbar sinnvolle Lösungen geliefert.

Um dennoch quantitative Aussagen über die Lokalstruktur treffen zu können, greift man auf die im § 2.4.2 beschriebene Näherung zurück und betrachtet die Kristallstrukturmodelle als einen Satz von Polytypen. Für diese Auswertung werden die Ergebnisse der quantenmechanischen Gitterenergieminimierungen herangezogen.

Ein begrenzter Satz von Kristallstrukturmodellen mit hohen relativen Wahrscheinlichkeiten aus den Ergebnissen der quantenmechanischen Gitterenergieminimierungen wird ausgewählt (Tabelle 3.2.4, Seite 47). Darin werden alle Nachbarschaften nach beteiligten Molekülen und Lage der Nachbarn sortiert und systematisch ausgezählt (siehe Anhang, Tabelle 5.2.6, Seite 137). Die Häufigkeiten der Nachbarschaften werden mit den relativen Wahrscheinlichkeiten der Modelle gewichtet und aufsummiert. Damit erhält man die relative Häufigkeit der Moleküle und Orientierungen „ C “, „ C' “ und „ T “ für jede Nachbarschaft. Diese relativen Häufigkeiten dienen als Näherung der Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Molekülpaare in den Nachbarschaften und sind für die Bezugsmoleküle „ C “ und „ T “ in Abb. 3.2.15 a und Abb. 3.2.15 b gezeigt.





b)

Abbildung 3.2.15: Perinone: relative Häufigkeiten der Nachbarschaften.

Zu Bezugsmolekülen und Nachbarn in Superzellen mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0$ siehe § 3.2.7.

a) Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten für *cis*-Perinon; Superzelle des Modells 'C C';

b) Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten für *trans*-Perinon. Superzelle des Modells 'T T'.

Projektion jeweils längs \mathbf{b} -Achse. Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

Die erhaltenen Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten zeigen eine starke Anisotropie, welche ihren Ursprung offensichtlich in der Gestalt und räumlichen Orientierung des Moleküls hat. So werden die stärksten Korrelationen für die Nachbarn Nr. 9 und 10, d.h. Nachbarn längs der \mathbf{b} -Achse, erhalten. Dies ergibt sich intuitiv aus den π - π -Wechselwirkungen der Moleküle in den Stapeln längs dieser Achse. Die Länge der Korrelationen wird auf wenige Elementarzellen geschätzt.

Etwas schwächere Korrelationen werden für die Nachbarn links und rechts, d.h. Nr. 5-8 sowie 11-14 beobachtet. Diese Nachbarn setzen sich selbst zu Stapeln längs der \mathbf{b} -Achse zusammen. Die Stapel wechselwirken längs der \mathbf{c} -Achse. Die Länge der Korrelationen wird auf eine Elementarzelle geschätzt, da die dicht gepackten Stapel sich wohl gegenseitig abzuschirmen vermögen.

Die schwächsten Korrelationen beobachtet man für die Nachbarn direkt und diagonal oberhalb und unterhalb des Bezugsmoleküls, d.h. die Nachbarn Nr. 1-4 und 15-18. Es überrascht kaum, dass dies mit der geringsten Berührungsfläche zwischen Bezugsmolekül und Nachbar einhergeht. Als Kuriosität sei hier die Verteilung der Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten für den Nachbar Nr. 1 für ein *trans*-Perinon genannt. Diese wurden für *trans*-Perinon oder für *cis*-Perinon in beiden Orientierungen mit jeweils 50%, 25% und 25% errechnet und entsprechen damit einer idealisierten stochastischen Verteilung ohne intermolekulare Wechselwirkungen. Die Länge der Korrelationen wird hier als effektiv vernachlässigbar geschätzt, da der Einfluss der oben aufgeführten Nachbarn Nr. 5-14, insbesondere der direkten Nachbarn Nr. 9 und 10, überwiegt.

3.2.5.7 Auswertung der intermolekularen Wechselwirkungen

Die Auswertung der intermolekularen Wechselwirkungen wurde mit Kraftfeldmethoden durchgeführt. Für eine theoretisch vollständige kombinatorische Erfassung der intermolekularen Wechselwirkungen und deren Abhängigkeiten von der gesamten Nachbarschaft müssten rechnerisch für das Bezugsmolekül und für jeden Nachbar alle vier Orientierungen („C“, „C'“, „T“ und „T'“) permutiert werden. Dafür müssten $4^{19} = 2,75 \times 10^{11}$ Kristallstrukturmodelle erzeugt werden. Dies stellt, unabhängig von Vereinfachungen durch Entartungen, leider einen unvermeidbaren Aufwand dar.

Um dennoch Aussagen über die intermolekularen Wechselwirkungen treffen zu können, werden (auf Kosten der ohnehin unerreichbaren kombinatorischen Vollständigkeit) weitere Vereinfachungen getroffen. So wird die Orientierung „T'“ für das *trans*-Perinon aufgrund der Ergebnisse der §§ 3.2.4 und 3.2.6 sowohl als Bezugsmolekül wie auch als möglicher Nachbar vernachlässigt.

Weiterhin kann die Inversionssymmetrie der Molekülposition ausgenutzt werden. Die Anwendung dieser Symmetrie auf ein Molekülpaar mit einem *cis*-Perinon in der Orientierung „C“ als betrachteten Nachbarn erzeugt ein neues Molekülpaar. Im neuen Molekülpaar besitzt der Nachbar aber die Orientierung „C“. Damit müssen als Bezugsmoleküle

nur „C“, „C'“ und „T“ und als Nachbarn nur noch „C“ und „T“ kombinatorisch erfasst werden. Dieser Ansatz wäre mit $3 \times 2^{18} = 786.432$ Modellen theoretisch vollständig. Unabhängig von Vereinfachungen durch Entartungen, Auswahl der Orientierungen und Ausnutzung der Symmetrien stellt eine vollständige kombinatorische Erfassung der Nachbarschaften damit leider einen unvermeidbaren Aufwand dar.

Daher wurden für die Nachbarschaften die Energien der intermolekularen Wechselwirkungen nur qualitativ bestimmt. Drei unterschiedliche Nachbarschaften wurden jeweils um ein Bezugsmolekül des *cis*-Perinons in den Orientierungen „C“ und „C'“ sowie um ein Bezugsmolekül des *trans*-Perinons in der Orientierung „T“ aufgebaut.

Zur Bestimmung der intermolekularen Wechselwirkungen in den Nachbarschaften wäre es wünschenswert, diese Kristallstrukturmodelle in Superzellen mit $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}_0$; $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0$; $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ aufzubauen und zu optimieren, damit alle 18 Nachbarn des Bezugsmoleküls jeweils voneinander unabhängig sind. Leider erfordern die Gitterenergie-minimierungen an diesen Modelle mit $Z = 36$ selbst mit Kraftfeldmethoden einen unverhältnismäßig hohen Rechenaufwand bei schlechter Genauigkeit, so dass keine zuverlässige Auswertung der Nachbarschaften möglich war. Daher wurden die Kristallstrukturmodelle von den zu untersuchenden exemplarischen Nachbarschaften nur in einer verkleinerten Superzelle mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0$ mit $Z = 12$ aufgebaut.

Modelle der Sequenzen 'C C', 'T T' sowie 'C T' und 'T C' wurden in diesen Superzellen durch entsprechende Vervielfachung der Gittervektoren erzeugt. In jeder Superzelle wurde das Bezugsmolekül positioniert. Daraufhin wurden alle 12 Modelle der Nachbarschaften mit den bereits beschriebenen Kraftfeldmethoden mit festen Gitterparametern optimiert. Damit konnten für jedes der 3 möglichen Bezugsmoleküle und jeden möglichen Nachbarn auf jeder Position die Energien der intermolekularen Wechselwirkungen aus jeweils zwei Modellen berechnet werden. Zu diesem Zweck wurden die jeweiligen Paare benachbarter Moleküle extrahiert und deren Gesamtenergie sowie die Einzelmolekülenergien berechnet. Aus den Kraftfeldrechnungen wurden dabei der Coulomb-Anteil und der van der Waals-Anteil der intermolekularen Wechselwirkungen direkt erhalten. Diese

Anteile ergaben sich aus der Differenz zwischen der Gesamtenergie und den Einzelmolekülenergien für jedes Paar benachbarter Moleküle.

Für die nächsten Nachbarn (Nr. 9 und 10) sind die Energien der intermolekularen Wechselwirkungen in allen Modellen der Nachbarschaften sehr ähnlich. Für die Nachbarn in den benachbarten Stapeln längs der *c*-Achse (Nr. 5-8 und 11-14) zeigt sich eine schwache Abhängigkeit der Energie vom Modell, aus welchem die sonst gleich orientierten und positionierten Molekülpaare extrahiert wurden. Diese Abhängigkeit nimmt für die oberen und unteren Nachbarn (Nr. 1, 2, 17 und 18) zu. Letztendlich ist sie für die diagonalen Nachbarn (Nr. 3, 4, 15 und 16) am stärksten.

3.3 Perylen-Tetracarbonsäure-Bisimidazol

3.3.1 Synthese

In der bereits beschriebenen Synthese der Perinone kann die Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure („Tetrasäure“) bzw. deren Anhydrid durch die Perylen-Tetracarbonsäure, eine analoge Carbonsäure mit dem zentralen Gerüst des Perylens, ersetzt werden. Man erhält dann in Analogie zu V.R. 14, dem Mischkristall von P.O. 43 und P.R. 194 (siehe § 3.2), ein Isomerengemisch, welches als PTCBI („perylene tetra carbon-acid bis-imidazole“) bezeichnet wird (Abb. 3.3.1).

Die Isomerentrennung kann sowohl durch Fraktionierung aus Schwefelsäure (Seung, 2010) als auch durch Chromatographie erfolgen (Mizuguchi, 2005a, 2005b). Einkristalle beider Isomere wurden von Mizuguchi durch Sublimation gezüchtet.

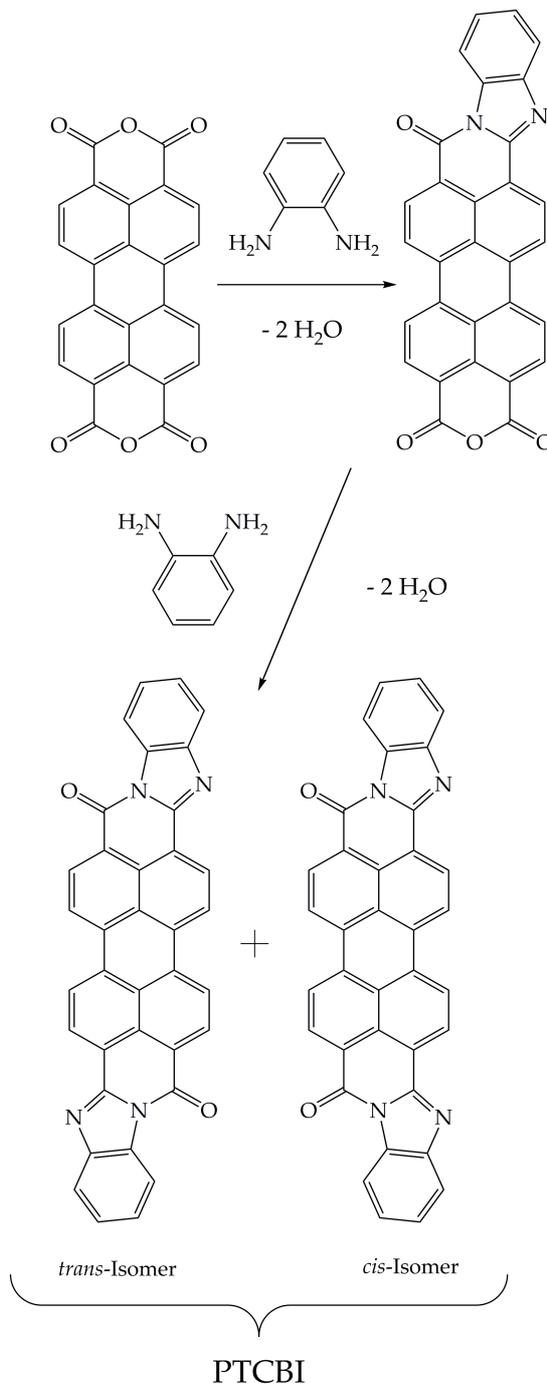


Abbildung 3.3.1: Synthese der Isomere von PTCBI.

3.3.2 Eigenschaften und Verwendung

PTCBI wird aus der Synthese als schwarzes Pulver erhalten (Abb. 3.3.2). Beide Isomere und der Mischkristall zeigen nicht nur eine äußerst niedrige Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, sondern auch eine sehr gute Wetter-, Licht- und Temperatu-

rechtheit (Herbst & Hunger, 2004). Wegen dieser Eigenschaften wird PTCBI als potenzieller Ersatz von Ruß als organisches schwarzes Pigment diskutiert (Mizuguchi & Shimo, 2006). Von wesentlich größerer Bedeutung ist allerdings die Verwendung von PTCBI als organischer Halbleiter. Sowohl die reinen Isomere als auch deren Mischkristalle finden als Bausteine für organische Halbleiter in der Photovoltaik Verwendung, wo sie im Verbund mit Kupfer-Phthalocyanin verbaut werden (Singh et al., 2005). Ähnlich den Perinonen ist auch hier das *trans*-Isomer von größerer technischer Bedeutung. Das *trans*-Isomer zeigt gegenüber dem Mischkristall eine bessere Beständigkeit gegenüber der Photooxidation, wodurch längerlebige Solarzellen gebaut werden können (Seung, 2010).

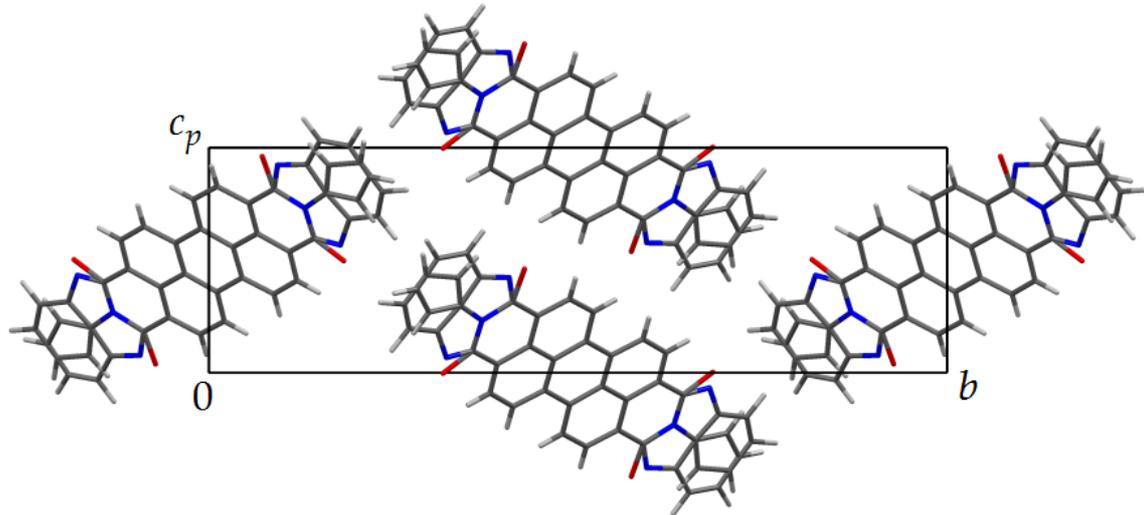


Abbildung 3.3.2: PTCBI, Pulver.

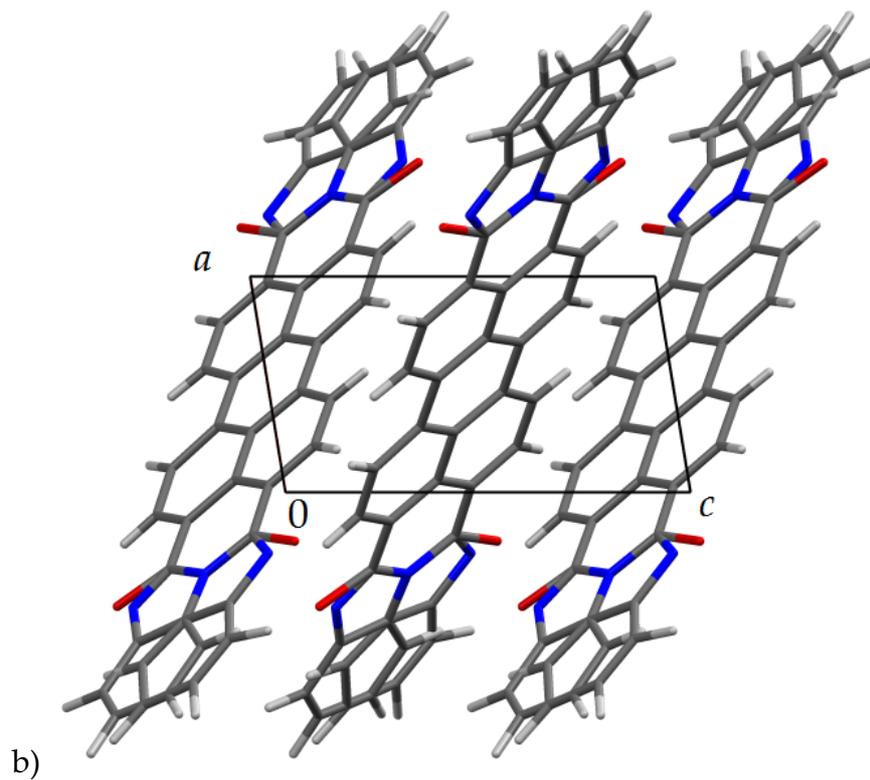
3.3.3 Orientierungsfehlordnung im *cis*-PTCBI

Die zeitlich und räumlich gemittelte Kristallstruktur von *cis*-PTCBI wurde von Mizuguchi aus Röntgenbeugungsdaten an Einkristalldaten bestimmt. Das *cis*-Isomer von PTCBI kristallisiert in Form von schwarzen Nadeln in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 2$ mit den Gitterparametern $a = 4,75 \text{ \AA}$, $b = 28,08 \text{ \AA}$, $c = 8,73 \text{ \AA}$ und $\beta = 99,21^\circ$ bei 93 K (Mizuguchi, 2005b). Die Kristallstruktur ist in Abb. 3.3.3, Seiten 60-61, dargestellt.

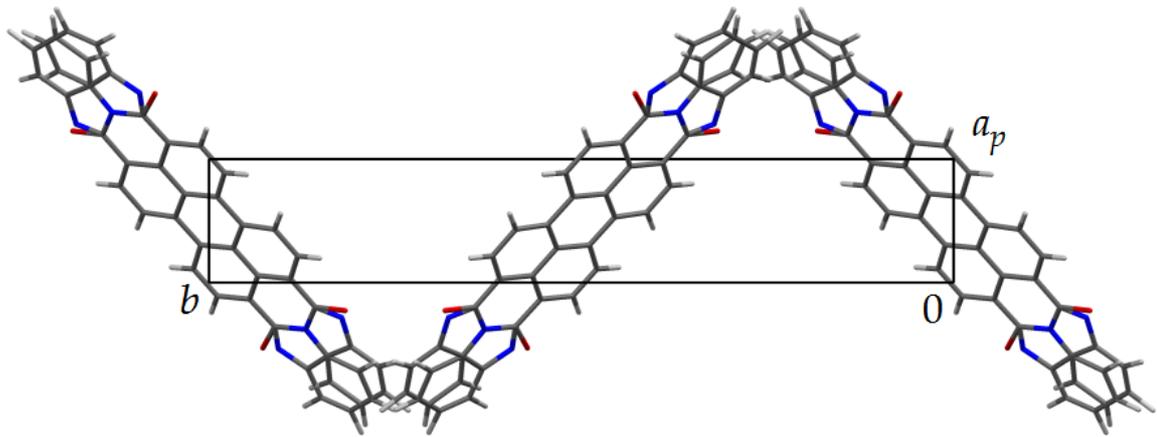
Analog zu P.R. 194 (*cis*-Perinon) stimmt hier die Molekülsymmetrie $m m 2$ mit der Lage-
 symmetrie $\bar{1}$ nicht überein. Auch im *cis*-PTCBI erkennt man eine Überlagerung der
 endständigen Benzolringe als Indiz einer Orientierungsfehlordnung.



a)



b)



c)

Abbildung 3.3.3: Kristallstruktur von *cis*-PTCBI nach Mizuguchi (2005b).

a) Projektion längs **a**-Achse; b) Projektion längs **b**-Achse; c) Projektion längs **c**-Achse.

Die Struktur von *cis*-PTCBI erscheint der von P.R. 194 zwar ähnlich, ist aber nicht isotyp. Die Moleküle sind längs der **a**-Achse versetzt gestapelt und gegen alle Achsen stark gekippt. Stapel gleicher Orientierung sind längs der **c**-Achse angeordnet. Entlang der **b**-Achse alterniert die Orientierung der Stapel. In den Projektionen längs der **a**-Achse und der **c**-Achse erkennt man ein Fischgrat-Muster (Abb. 3.3.3).

Analog zur Vorgehensweise bei P.R. 194 (siehe § 3.2.3) wurden auch für *cis*-PTCBI geordnete Modelle unter Berücksichtigung der Entartungen aufgebaut. Die Projektion längs der **b**-Achse mit dem Ursprung links unten und der **c**-Achse waagrecht nach rechts und der **a**-Achse ungefähr nach oben wurde auch hier als Standard festgelegt. Den beiden möglichen Orientierungen eines Moleküls von *cis*-PTCBI wurden auch hier die Bezeichnungen „C“ und „C'“ zugewiesen (Abb. 3.3.4).

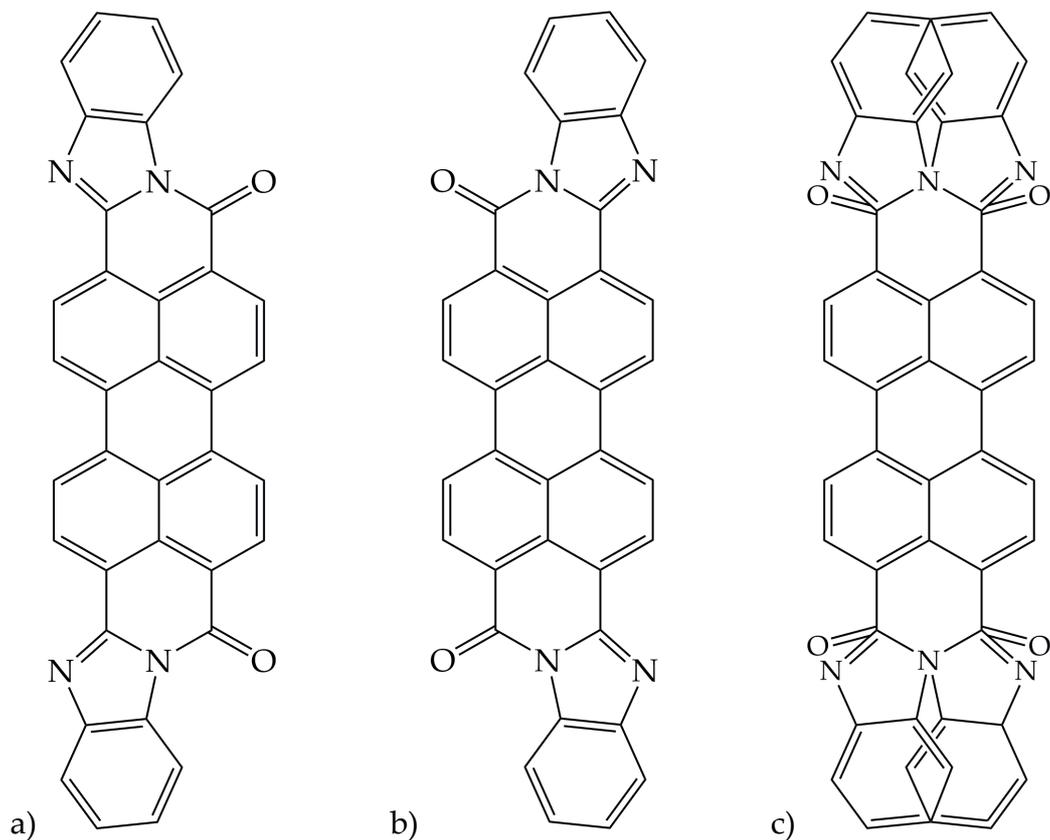


Abbildung 3.3.4: Moleküle von *cis*-PTCBI.

a) Orientierung „ C “; b) Orientierung „ C' “; c) Überlagerung der Moleküle.

Gitterenergieminimierungen wurden mit dem Dreiding-Kraftfeld mit dem 6-12-Potential (Mayo *et al.*, 1990) mit dem Modul Forcite in den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003) sowie Materials Studio 4.4 (Accelrys, 2008) durchgeführt. Atomladungen wurden im Programm Gaussian 03 mit der HF-Methode mit dem Basissatz 6-311G** (Krishnan *et al.*, 1980; Frisch *et al.*, 2004) durch Anpassung ans elektrostatische Potential ohne Einschränkung der Dipole mit der Methode MK (Besler *et al.*, 1990) berechnet. Alle Optimierungen wurden zuerst mit festen Gitterparametern durchgeführt. Zur endgültigen Optimierung wurden die Gitterparameter freigegeben.

Exemplarisch wird das Kristallstrukturmodell mit der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : \text{C C C}' \text{C}'$ (nach Optimierung) in Abb. 3.3.5 gezeigt. Die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen erlauben qualitative Aussagen über die Lokalstruktur im Mischkristall.

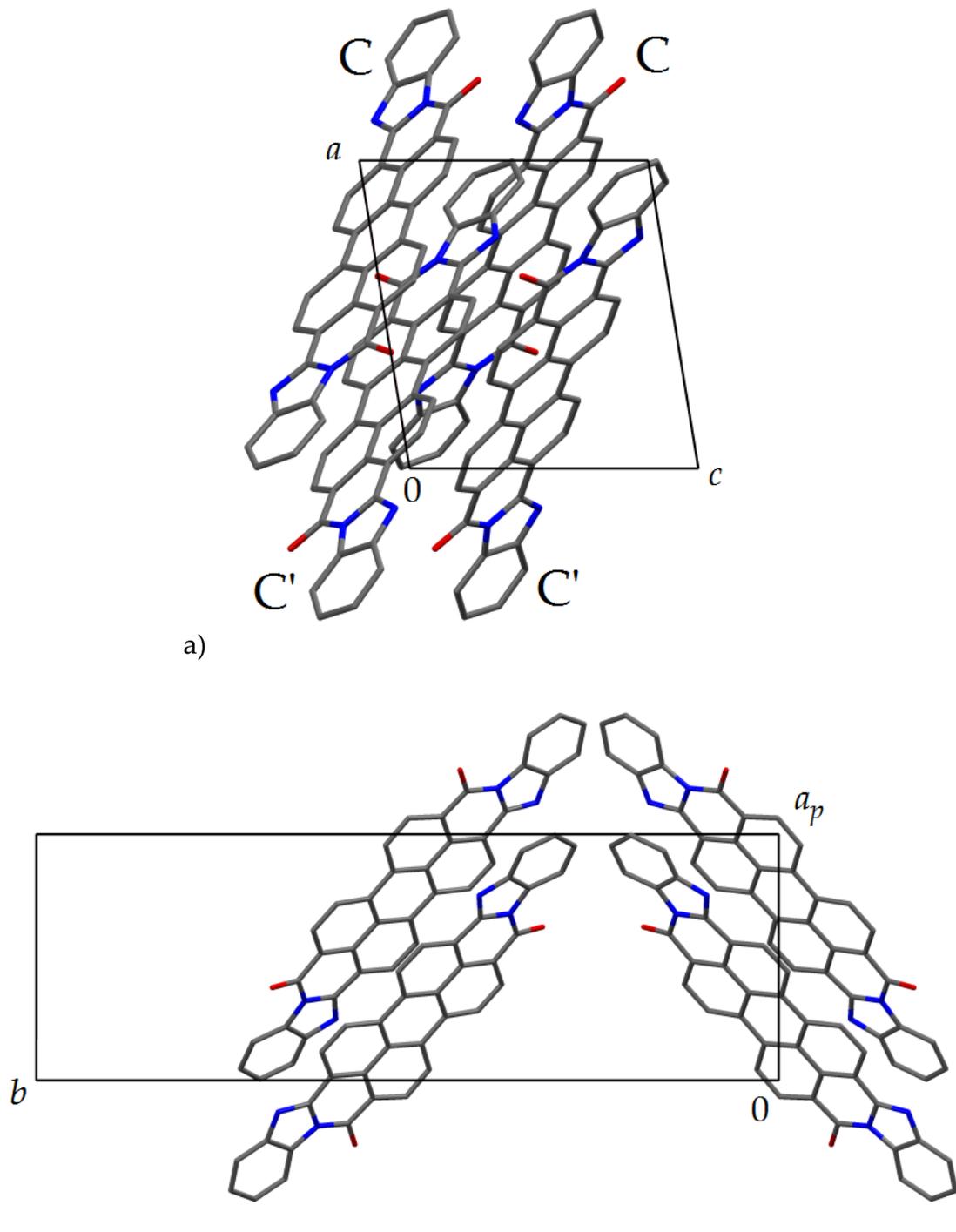


Abbildung 3.3.5: *cis*-PTCBI: Kristallstrukturmodell $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : \text{C C C}' \text{C}'$.

a) Projektion längs **b**-Achse; b) Projektion längs **c**-Achse.

Die Gitterenergien zeigen im Vergleich zu P.R. 194 eine noch schwächere Abhängigkeit von der Struktur auf. Die Kristallstrukturmodelle zeigen eine für Kraftfeldrechnungen recht schmale Bandbreite von Gitterenergien von ca. 6 kJ/mol. Die Ergebnisse der Gitter-

energieminimierungen mit freien Gitterparametern sind für $Z \leq 4$ in der Tabelle 3.3.1 aufgeführt. Vollständige Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt (Tabelle 5.2.7, Seite 156). Die geordneten Modelle zeigen eine für Kraftfeldrechnungen typische Bandbreite von Gitterenergien und Gitterparametern von ca. 8 kJ/mol. Das in Abb. 3.3.5 gezeigte Modell der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C C' C'$ repräsentiert dabei eine geringfügig bevorzugte Lokalstruktur, während Modelle in den Superzellen mit $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ oder $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0$ schlechtere Gitterenergien zeigen. Damit sind, ähnlich zu den Fehlordnungen in P.R. 194 und V.R. 14, die stärksten Korrelationen zwischen den Orientierungen der Moleküle in \mathbf{b} -Richtung zu erwarten. Für alle Modelle werden jedoch ähnliche relative Wahrscheinlichkeiten erhalten, die alle unter 10% betragen. Mit Korrelationsreichweiten von nur 1-2 Elementarzellen und damit einer nahezu statistischen Fehlordnung sind für *cis*-PTCBI daher keine signifikanten Effekte der Lokalstruktur, wie z.B. diffuse Streuung, zu erwarten.

Tabelle 3.3.1: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für *cis*-PTCBI.
Kraftfeldrechnungen mit Dreiding-Kraftfeld.

| Nr. | Sequenz der Moleküle | Z | Raumgruppe | g_i | Gitterenergie / kJ/mol | relative Gitterenergie / kJ/mol |
|--|---|----------|-----------------------------|-------|------------------------|---------------------------------|
| Kristallstruktur nach Mizuguchi | | 2 | $P 2_1/c$ | | | |
| 1 | CC | 2 | $P c$ | 2 | -304,08 | 5,4 |
| 2 | CC' | 2 | $P 2_1$ | 2 | -303,38 | 6,1 |
| 3 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C C' C'$ | 4 | $P 2_1/c$ | 2 | -309,47 | 0 |
| 4 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' C' C$ | 4 | $P 2_1/n$ | 2 | -303,50 | 6,0 |
| 5 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C C C'$ | 4 | $P 1$ | 8 | -304,59 | 4,9 |
| 6 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C C' C'$ | 4 | $P c$ | 4 | -303,59 | 5,9 |
| 7 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C C C'$ | 4 | $P 1$ | 8 | -303,88 | 5,6 |

| | | | | | | |
|---|----------------------------|---|---------|---|---------|-----|
| 8 | $c' = 2c_0 :$ C C C' C' | 4 | $P 2_1$ | 4 | -305,95 | 3,5 |
| 9 | $c' = 2c_0 :$ C C C C' | 4 | $P 1$ | 8 | -304,64 | 4,8 |

3.3.4 *Trans*-PTCBI

Die Kristallstruktur von *trans*-PTCBI wurde von Mizuguchi aus Röntgenbeugungsdaten an Einkristallen bestimmt. Das *trans*-Isomer von PTCBI kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=1$ mit den Gitterparametern $a = 4,73 \text{ \AA}$, $b = 8,28 \text{ \AA}$, $c = 14,69 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,35^\circ$, $\beta = 91,15^\circ$ und $\gamma = 105,83^\circ$ bei 93 K (Abb. 3.3.6; Mizuguchi, 2005b). Die Struktur ist überraschenderweise weder der von *cis*-PTCBI noch mit den Kristallstrukturen der Perinon-Pigmente isotyp. Das Inversionszentrum des Moleküls liegt auf einem Inversionszentrum in der Elementarzelle; die Kristallstruktur ist geordnet.

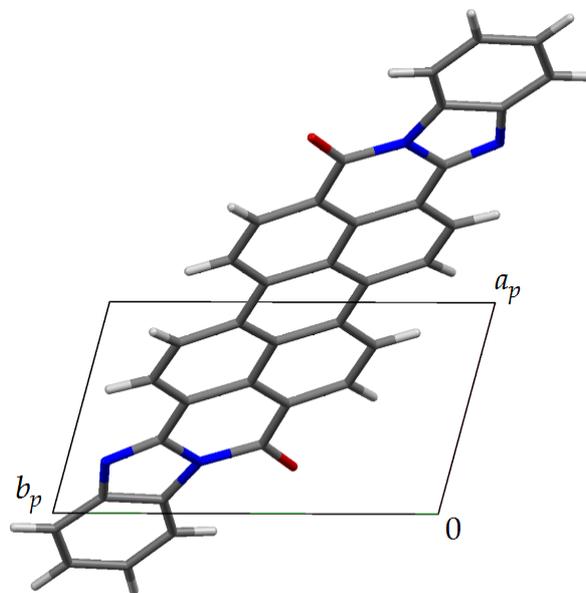


Abbildung 3.3.6: Kristallstruktur von *trans*-PTCBI nach Mizuguchi (2005a).

In der triklinen Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ kann keine theoretische Fehlordnung erzeugt werden, da selbst bei Reduktion der Raumgruppensymmetrie zu $P 1$

keine voneinander unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle vorliegen. Die Moleküle können keine unterschiedlichen Orientierungen besitzen.

Von theoretischem Interesse ist aber die Existenz eines weiteren Polymorphs des *trans*-Isomers. Dieses Polymorph könnte isotyp zum *cis*-Isomer in der Raumgruppe $P 2_1/c$ vorliegen. Analog zur Isotypie von P.R. 194 und P.O. 43 (siehe §§ 3.2.3 und 3.2.4) wäre für eine solche Packung von *trans*-PTCBI die Möglichkeit einer Orientierungsfehlordnung über zwei Orientierungen zu untersuchen. Diese theoretischen Orientierungen des Moleküls von *trans*-PTCBI wurden analog zu denen in P.O. 43 und V.R. 14 gewählt und als „ T “ und „ T' “ benannt (Abb. 3.3.7).

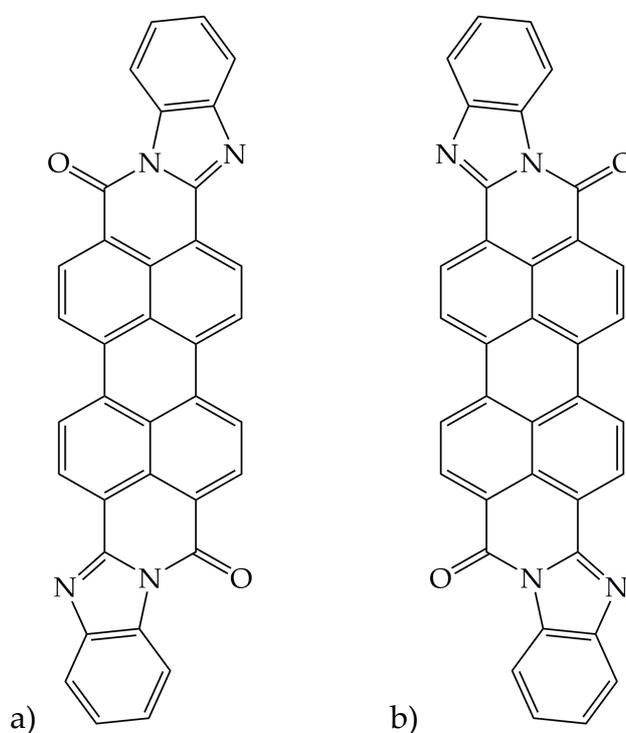


Abbildung 3.3.7: Moleküle von *trans*-PTCBI in theoretischer Packung.

a) Orientierung „ T “; b) Orientierung „ T' “.

Ausgehend von den geordneten Modellen von *cis*-PTCBI wurden Modelle des o.g. theoretischen Polymorphs von *trans*-PTCBI aufgestellt. Wegen der unterschiedlichen Punktgruppen der Isomere von PTCBI ergaben sich hier für $Z = 2$ drei geordnete Modelle mit den Sequenzen ' T T ', ' T T' ' und ' T' T' '. Für diese Modelle, sowie für ein Modell der expe-

rimentellen Kristallstruktur, wurden Gitterenergieminimierungen mit den üblichen Methoden durchgeführt. Dabei ergab sich für die experimentelle Struktur ein Vorteil in der Gitterenergie von ca. 3,5 kJ/mol gegenüber dem monoklinen Modell der Sequenz ' T T ' in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Das postulierte (zum *cis*-Isomer isotype) Polymorph ist damit zwar nicht ausgeschlossen, aber als eine eigenständige Form wenig wahrscheinlich. Weitere Gitterenergieminimierungen zeigten, dass ähnlich zu P.O. 43 keine Orientierungsfehlordnung für dieses Polymorph von *trans*-PTCBI zu erwarten sei. Die Modelle mit den Sequenzen ' T' T' ' und ' T T' ' zeigen gegenüber dem Modell der Sequenz ' T T ' um jeweils etwa 7 und 13 kJ/mol schlechtere Gitterenergien.

3.3.5 PTCBI: Mischkristall

Für den PTCBI-Mischkristall ist noch keine Kristallstruktur veröffentlicht. Daher wurden zunächst Röntgenpulverdiagramme des PTCBI-Mischkristalls und der einzelnen Isomere von PTCBI qualitativ verglichen. Weiterhin wurden Anpassungen von geordneten Strukturmodellen aus §§ 3.3.3 und 3.3.4 an Röntgenpulverdiagramme des PTCBI-Mischkristalls mit dem Programmpaket FIDEL (Habermehl *et al.*, 2014) durchgeführt. Daraus wurde die Isotypie der unbekanntenen Struktur des PTCBI-Mischkristalls zum *cis*-Isomer sowie zum Strukturmodell ' T T ' abgeleitet.

In Analogie zu V.R. 14, dem Mischkristall der Perinon-Pigmente (siehe § 3.2), werden daher in dieser Arbeit für den PTCBI-Mischkristall die Raumgruppe $P 2_1/c$ und eine Positionsfehlordnung über beide Isomere an jeder Position in der Elementarzelle postuliert. Ausgehend von den Ergebnissen der §§ 3.2.3, 3.2.8, 3.3.3 und 3.3.4 wird für den PTCBI-Mischkristall auch eine Orientierungsfehlordnung erwartet. Diese betrifft die Orientierungen „ C “ und „ C' “ für die Moleküle von *cis*-PTCBI sowie die Orientierungen „ T “ und „ T' “ für die Moleküle von *trans*-PTCBI auf allen Positionen.

Die Vorgehensweise ist analog der für den Mischkristall V.R. 14, wie im § 3.2.6 beschrieben. Da für den PTCBI-Mischkristall allerdings keine Elementarzelle einer zeitlich und räumlich gemittelten Struktur bisher bekannt ist, wurden geeignete Superzellen

ausgehend von der Elementarzelle der isotypen Kristallstruktur von *cis*-PTCBI erzeugt. Geordnete Kristallstrukturmodelle wurden in diesen Elementarzellen unter Berücksichtigung der Entartungen systematisch für $Z \leq 4$ aufgestellt.

Gitterenergieminimierungen wurden mit dem Dreiding-Kraftfeld mit dem 6-12-Potential (Mayo *et al.*, 1990) mit dem Modul Forcite in den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003) sowie Materials Studio 4.4 (Accelrys, 2008) durchgeführt. Atomladungen wurden im Programm Gaussian 03 mit der HF-Methode mit dem Basissatz 6-311G** (Krishnan *et al.*, 1980; Frisch *et al.*, 2004) durch Anpassung ans elektrostatische Potential ohne Einschränkung der Dipole mit der Methode MK (Besler *et al.*, 1990) berechnet. Alle Optimierungen wurden zuerst mit festen Gitterparametern durchgeführt. Im zweiten Schritt der Gitterenergieminimierung wurden für jedes Kristallstrukturmodell die Gitterparameter freigegeben. Hierbei ergaben sich z.T. unvollständige Konvergenzen bei den Optimierungen von miteinander entarteten Aufstellungen des gleichen Modells. In solchen Fällen wurde für das Modell die günstigste der berechneten Gitterenergien gewertet und bei der Auswertung berücksichtigt.

Die beste Gitterenergie wurde für ein Modell in der Superzelle $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$ mit der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T T erhalten (Tabelle 3.3.2, Modell Nr. 13). Relative Gitterenergien wurden auf dieses Modell bezogen errechnet. Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen sind in der Tabelle 3.3.2 sowie in der Tabelle 5.2.8, Seite 158 (siehe Anhang) aufgeführt.

Tabelle 3.3.2: PTCBI, Mischkristall: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen.

Rechnungen mit Dreiding-Kraftfeld.

| Nr. | Sequenz der Moleküle | Raumgruppe | Z | Z' | Gitterenergie / kJ/mol | relative Gitterenergie / kJ/mol |
|-----|---|------------|---|----|------------------------|---------------------------------|
| 1 | C T | P 1 | 2 | 2 | -305,19 | 5,45 |
| 2 | C T' | P 1 | 2 | 2 | -306,59 | 4,05 |
| 3 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T C T' | P 1 | 4 | 4 | -306,63 | 4,02 |

| | | | | | | |
|----|---|-------------|---|---|---------|------|
| 4 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T' C' T' | $P \bar{1}$ | 4 | 2 | -307,27 | 3,37 |
| 5 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T C' T' | $P 1$ | 4 | 4 | -308,04 | 2,60 |
| 6 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T C' T | $P \bar{1}$ | 4 | 2 | -306,42 | 4,22 |
| 7 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T T C | $P n$ | 4 | 2 | -306,07 | 4,57 |
| 8 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T T C' | $P 2_1$ | 4 | 2 | -307,56 | 3,08 |
| 9 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T T' C' | $P 1$ | 4 | 4 | -306,95 | 3,69 |
| 10 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T' T' C' | $P 2_1$ | 4 | 2 | -308,01 | 2,63 |
| 11 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T' T' C | $P n$ | 4 | 2 | -306,97 | 3,67 |
| 12 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C T' T C | $P 1$ | 4 | 4 | -305,58 | 5,06 |
| 13 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C C T T | $P c$ | 4 | 2 | -310,64 | 0,00 |
| 14 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C C T T' | $P 1$ | 4 | 4 | -306,35 | 4,29 |
| 15 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C C T' T' | $P c$ | 4 | 2 | -309,58 | 1,06 |
| 16 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C C' T T | $P 2_1$ | 4 | 2 | -306,77 | 3,87 |
| 17 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C C' T T' | $P 1$ | 4 | 4 | -304,77 | 5,88 |
| 18 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 :$ C C' T' T' | $P 2_1$ | 4 | 2 | -307,52 | 3,12 |
| 19 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C T T | $P c$ | 4 | 2 | -302,61 | 8,03 |
| 20 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C T T' | $P 1$ | 4 | 4 | -304,46 | 6,18 |

| | | | | | | |
|----|--|---------------|---|---|---------|------|
| 21 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C T' T' | P_c | 4 | 2 | -306,55 | 4,09 |
| 22 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C' T T | P_{2_1} | 4 | 2 | -305,41 | 5,23 |
| 23 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C' T T' | P_1 | 4 | 2 | -304,06 | 6,58 |
| 24 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C' T' T | P_1 | 4 | 4 | -304,64 | 6,00 |
| 25 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C C' T' T' | P_{2_1} | 4 | 2 | -306,70 | 3,94 |
| 26 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C' C' T T | P_c | 4 | 2 | -305,22 | 5,42 |
| 27 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C' C' T' T | P_1 | 4 | 4 | -304,59 | 6,06 |
| 28 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C' C' T' T' | P_c | 4 | 2 | -307,23 | 3,41 |
| 29 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C T C T' | P_1 | 4 | 4 | -304,74 | 5,90 |
| 30 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C T C' T | $P_{\bar{1}}$ | 4 | 2 | -305,16 | 5,48 |
| 31 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C T C' T' | P_1 | 4 | 4 | -304,08 | 6,56 |
| 32 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C T' C' T | P_1 | 4 | 4 | -305,34 | 5,30 |
| 33 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 :$ C T' C' T' | $P_{\bar{1}}$ | 4 | 2 | -306,50 | 4,14 |
| 34 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C T T | P_c | 4 | 2 | -308,25 | 2,39 |
| 35 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C T T' | P_1 | 4 | 4 | -306,51 | 4,13 |
| 36 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C T' T | P_1 | 4 | 4 | -306,60 | 4,04 |
| 37 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C T' T' | P_c | 4 | 2 | -309,55 | 1,09 |

| | | | | | | |
|----|---|-------------|---|---|---------|------|
| 38 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C' T T | $P 2_1$ | 4 | 2 | -310,30 | 0,34 |
| 39 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C' T T' | $P 1$ | 4 | 4 | -306,82 | 3,82 |
| 40 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C C' T' T' | $P 2_1$ | 4 | 2 | -310,41 | 0,23 |
| 41 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C' C T T | $P 2_1$ | 4 | 2 | -306,84 | 3,80 |
| 42 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C' C T T' | $P 1$ | 4 | 4 | -305,35 | 5,29 |
| 43 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C' C T' T' | $P 2_1$ | 4 | 2 | -307,90 | 2,75 |
| 44 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C T C' T | $P \bar{1}$ | 4 | 2 | -309,23 | 1,41 |
| 45 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C T C' T' | $P 1$ | 4 | 4 | -309,58 | 1,06 |
| 46 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C T C T' | $P 1$ | 4 | 4 | -307,25 | 3,39 |
| 47 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C T' C' T | $P 1$ | 4 | 4 | -307,01 | 3,63 |
| 48 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 :$ C T' C' T' | $P \bar{1}$ | 4 | 2 | -307,46 | 3,18 |

Analog zur Vorgehensweise für V.R. 14 (siehe § 3.2.5.5) wurden auch für den PTCBI-Mischkristall auch Modelle in vergrößerten Superzellen mit $4 < Z \leq 8$ erzeugt. Hierbei wurden aber keine Verbesserungen der Gitterenergie bei gleichzeitiger Verschlechterung der Konvergenzen beobachtet. Auf eine vollständige Aufstellung dieser Modelle, die zeitaufwändigen Gitterenergieminimierung und die Auflistung der unvollständigen Ergebnisse wurde daher verzichtet.

Die Kristallstrukturmodelle zeigen eine für Kraftfeldrechnungen übliche Bandbreite in den relativen Gitterenergien von ca. 8 kJ/mol, in welcher die Modelle recht nah nebeneinander anzutreffen sind. So folgen dem o.g. günstigsten Modell die Modelle $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C' T' T'$ und $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C' T T$ mit relativen Gitterenergien von nur jeweils 0,23

und 0,34 kJ/mol. Innerhalb dieser Bandbreite an Gitterenergien sind aber die Superzellen ungleichmäßig verteilt. Die Modelle in den Superzellen mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$ zeigen relative Gitterenergien zwischen 0 und 5,5 kJ/mol. Die relativen Gitterenergien der Modelle in den Superzellen mit $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ sind vergleichbar und liegen zwischen 0,2 und 5,3 kJ/mol. Für Modelle in den Superzellen mit $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ ergeben sich dagegen relative Gitterenergien zwischen 3,4 und 8,0 kJ/mol, während nur in diesen Superzellen Moleküle verschiedener Isomere bzw. mit unterschiedlichen Orientierungen in \mathbf{b} -Richtung benachbart vorliegen. In dieser Richtung werden also Moleküle des gleichen Isomers und in gleicher Orientierung als Nachbarn bevorzugt, während in der \mathbf{a} - \mathbf{c} -Ebene keine bevorzugte Anordnung der Moleküle erkennbar ist.

Analog zu V.R. 14 und zum fehlgeordneten *cis*-PTCBI zeigt die Orientierung der Moleküle von *cis*-PTCBI keinen merklichen Einfluss auf die Gitterenergie. Im Unterschied zu V.R. 14 ergibt sich aber keine eindeutige Korrelation zwischen den Orientierungen der Moleküle von *trans*-PTCBI und der Gitterenergie. Modelle mit unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle von *trans*-PTCBI, wie z.B. $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T T'$ oder $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T' T$, zeigen tendenziell ungünstigere Gitterenergien als ähnliche Modelle mit untereinander gleichen Orientierungen von *trans*-PTCBI, wie z.B. $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T T$ oder $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T' T'$. In solchen Gruppen ähnlicher Modelle beinhalten die energetisch günstigen oft nur die Orientierung „T'“, auch wenn dies für die energetisch günstigsten Modelle nicht zutrifft.

3.3.6 PTCBI: Auswertung der Gitterenergieminimierungen

Auch für *cis*-PTCBI und für den PTCBI-Mischkristall wurden, wie im § 2.4.2 beschrieben, die geordneten Kristallstrukturmodelle als eine Familie von Polytypen beschrieben, um die Auswertung mit der Boltzmann-Statistik zu unternehmen.

Alle 30 geordneten Kristallstrukturmodelle von *cis*-PTCBI besitzen ähnliche Gitterenergien und relative Wahrscheinlichkeiten von jeweils unter 10%. Unter diesen Modellen zeigen nur 5 eine relative Wahrscheinlichkeit von über 5%. Kein Modell lässt sich als bevorzugte lokale Anordnung der Moleküle angeben. Damit zeigen die Orientierungen einzelner

Moleküle nur sehr geringen Einfluss auf die Gitterenergie und die relative Wahrscheinlichkeit eines Modells. Folglich ist die Orientierungsfehlordnung als nahezu statistisch zu beschreiben. Im Vergleich zu P.R. 194 werden die Wechselwirkungen der Moleküle in *cis*-PTCBI wesentlich stärker durch die Wechselwirkungen der geordneten zentralen Kohlenstoffgerüste der Perylen-Tetracarbonsäure bestimmt.

Ähnlich dem *cis*-PTCBI wurde für kein geordnetes Modell des PTCBI-Mischkristalls eine relative Wahrscheinlichkeit über 10% erhalten. Unter den geordneten Kristallstrukturmodellen zeigen nur vier eine relative Wahrscheinlichkeit über 5%. Auch für den PTCBI-Mischkristall lässt sich damit kein Modell als bevorzugte lokale Anordnung der Moleküle angeben. Außer der bevorzugten Nachbarn in **b**-Richtung finden sich zwischen Molekülorientierungen und Gitterenergien keine eindeutigen Korrelationen. Auch hier werden die intermolekularen Wechselwirkungen entscheidend durch die Wechselwirkungen der geordneten zentralen Kohlenstoffgerüste der Perylen-Tetracarbonsäure bestimmt. Daher wird für den PTCBI-Mischkristall eine nahezu statistische Positions- und Orientierungsfehlordnung erwartet.

3.4 Pigment Red 170

3.4.1 Industrielle Synthese und Anwendung

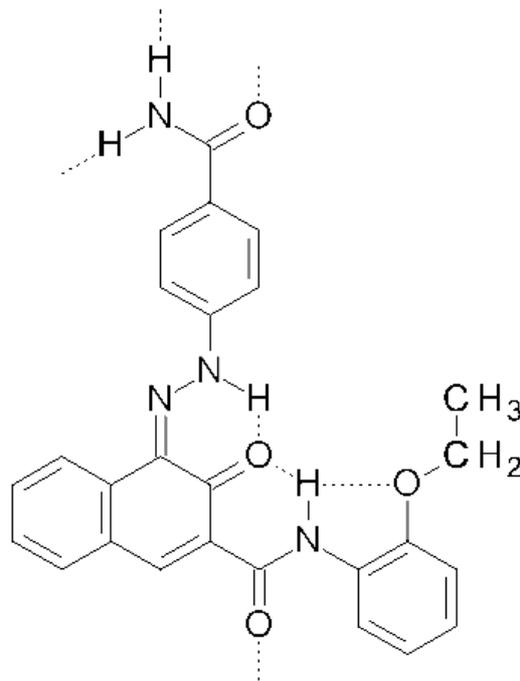


Abbildung 3.4.1: Pigment Red 170, $C_{26}H_{22}N_4O_4$.

Hydrazon-Tautomer. Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

Pigment Rot 170 (im Englischen „Pigment Red 170“, kurz P.R. 170, Abb. 3.4.1) ist ein industriell hergestelltes Pigment, welches zur Färbung von Lacken und Kunststoffen benutzt wird. Wie für Hydrazon-Pigmente üblich, erfolgt die Synthese durch Diazotierung und Kupplung in Wasser (Abb. 3.4.2 links). Dabei entsteht das Pigment in der Diazo-Form, welche für diese Klasse der Pigmente ursprünglich namensgebend war (Abb. 3.4.2 Mitte). Wie die überwiegende Mehrheit der Diazo-Pigmente, tautomerisiert jedoch auch P.R. 170. So liegt P.R. 170 im Festkörper als Hydrazon-Tautomer vor, und sollte daher als Hydrazon-Pigment bezeichnet werden (Abb. 3.4.2 rechts).

Aus der Synthese erhält man P.R. 170 allerdings als ein braunes schlecht kristallines Pulver, welches als die α -Phase bezeichnet wird. Vor der industriellen Anwendung bedarf dieses Pigment daher noch einer Aufarbeitung.

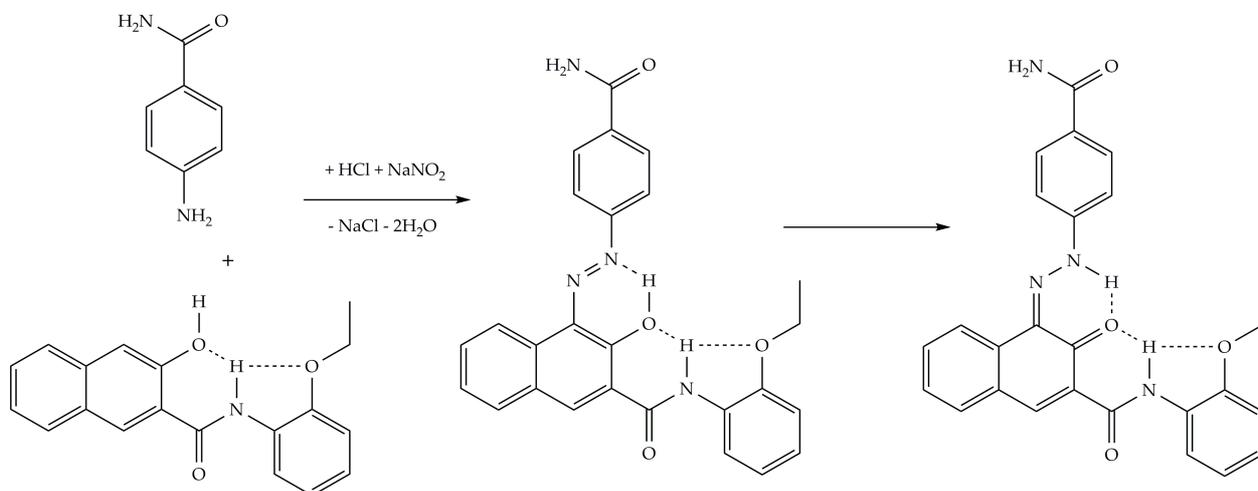


Abbildung 3.4.2: Synthese von P.R. 170.

Links: Edukte vor Diazotierung und Kupplung. Mitte: Diazo-Tautomer von P.R. 170.

Rechts: Hydrazon-Tautomer von P.R. 170 (Form im Festkörper).

3.4.2 Phasen und Phasenübergänge von P.R. 170

Von Schmidt *et al.* (2006) wurden bereits die von der α -Phase ausgehenden Phasenumwandlungen beschrieben (Abb. 3.4.3, Teteruk *et al.*, 2014). Diese sind von technischer Bedeutung und liefern die β - und die γ -Phase als intensiv rote mäßig bis gut kristalline Pulver. Daneben wurde mit Unterstützung von S. Bekö im Arbeitskreis ein Aufschlammungsexperiment zur Phasenumwandlung durchgeführt. Eine Mischung aus gleichen Teilen der β - und der γ -Phase wurde in NMP bei ca. 150 °C zur Aufschlammung gebracht (im Englischen „slurry experiment“). Nach einem Tag wurde nach Auswertung des Röntgenpulverdiagramms eine weitgehende Umwandlung der Probe zur γ -Phase beobachtet. Nach einer Woche erfolgte eine nahezu quantitative Umwandlung der gesamten Probe zur γ -Phase (Abb. 3.4.4, Seite 78).

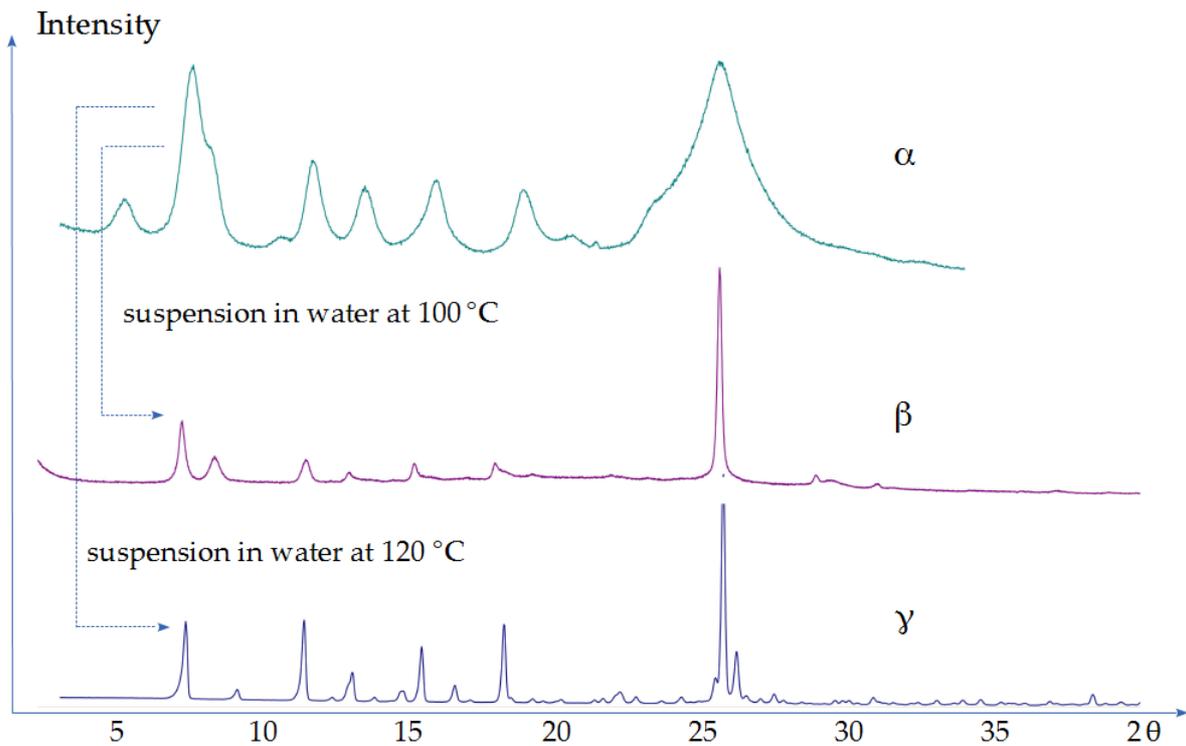


Abbildung 3.4.3: Röntgenpulverdiagramme der bekannten Phasen von P.R. 170 und ihre Umwandlungen.

Röntgenpulverdiagramme der α - und β -Phase wurden mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) aufgenommen. Röntgenpulverdiagramm der γ -Phase wurde mit WinXPow simuliert. Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

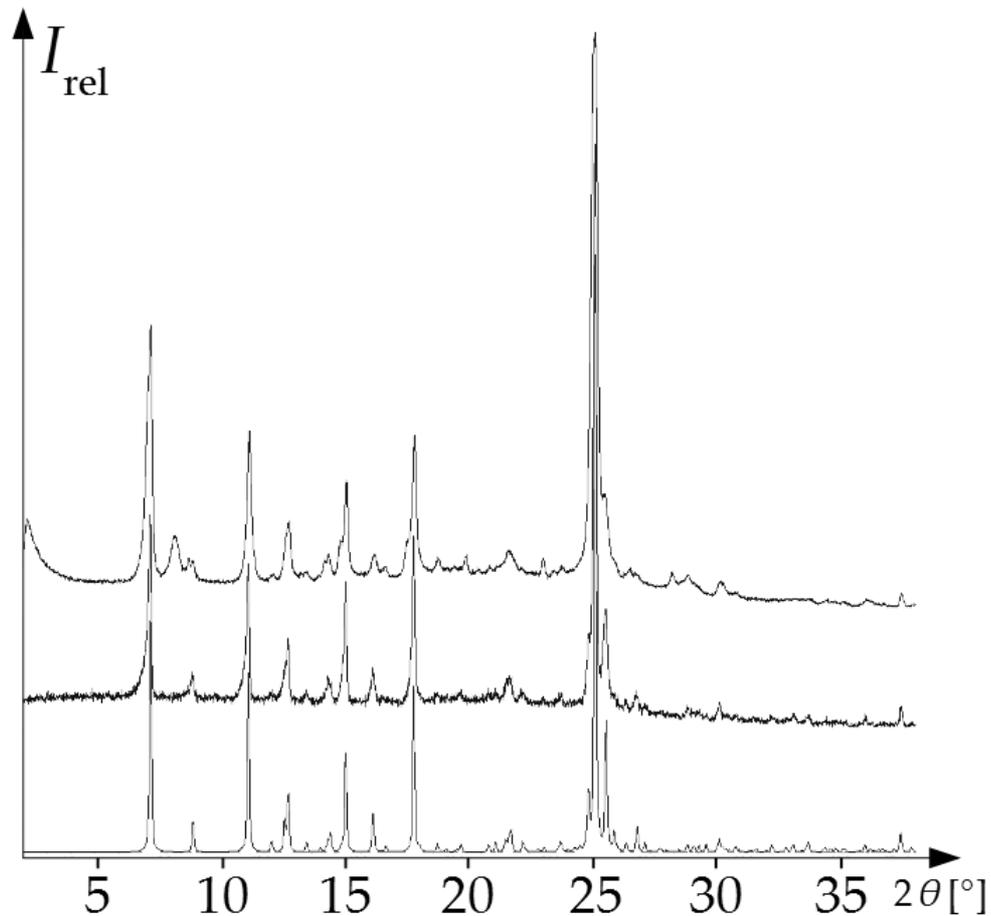


Abbildung 3.4.4: Aufschlammungsexperiment mit einer Mischung aus gleichen Teilen der β - und γ -Phase von P.R. 170.

Oben: Mischung der Phasen vor der Aufschlammung. Mitte: Probe nach 7 Tagen. Unten: simuliertes Röntgenpulverdiagramm der γ -Phase. Röntgenpulverdiagramme wurden mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) aufgenommen.

Das Röntgenpulverdiagramm der γ -Phase wurde mit WinXPow simuliert.

3.4.3 Geordnete α -Phase

Die Struktur der α -Phase wurde von Schmidt *et al.* (2006) aus Röntgenbeugungsdaten (unter Einbeziehung von Strukturmodellen aus Gitterenergieminimierungen) bestimmt. Die α -Phase kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit $Z = 4$ mit den Gitterparametern $a = 23,96 \text{ \AA}$, $b = 23,23 \text{ \AA}$, $c = 3,887 \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die Struktur ist geordnet. Bei Projektion längs der **a**-Achse zeigt sich ein Fischgrätzmuster (Abb. 3.4.5 a). Die Mole-

küle sind in einem dreidimensionalen Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft (Abb. 3.4.5 a, b). Dabei zeigt sich eine ungewöhnliche Torsion der endständigen Amid-Gruppe bezüglich des Phenyl-Rings in allen Molekülen. Längs der *c*-Achse sind die Moleküle in Helices angeordnet, wobei die Achsen der Helices mit den zweizähligen Schraubenachsen übereinstimmen (Abb. 3.4.5 b).

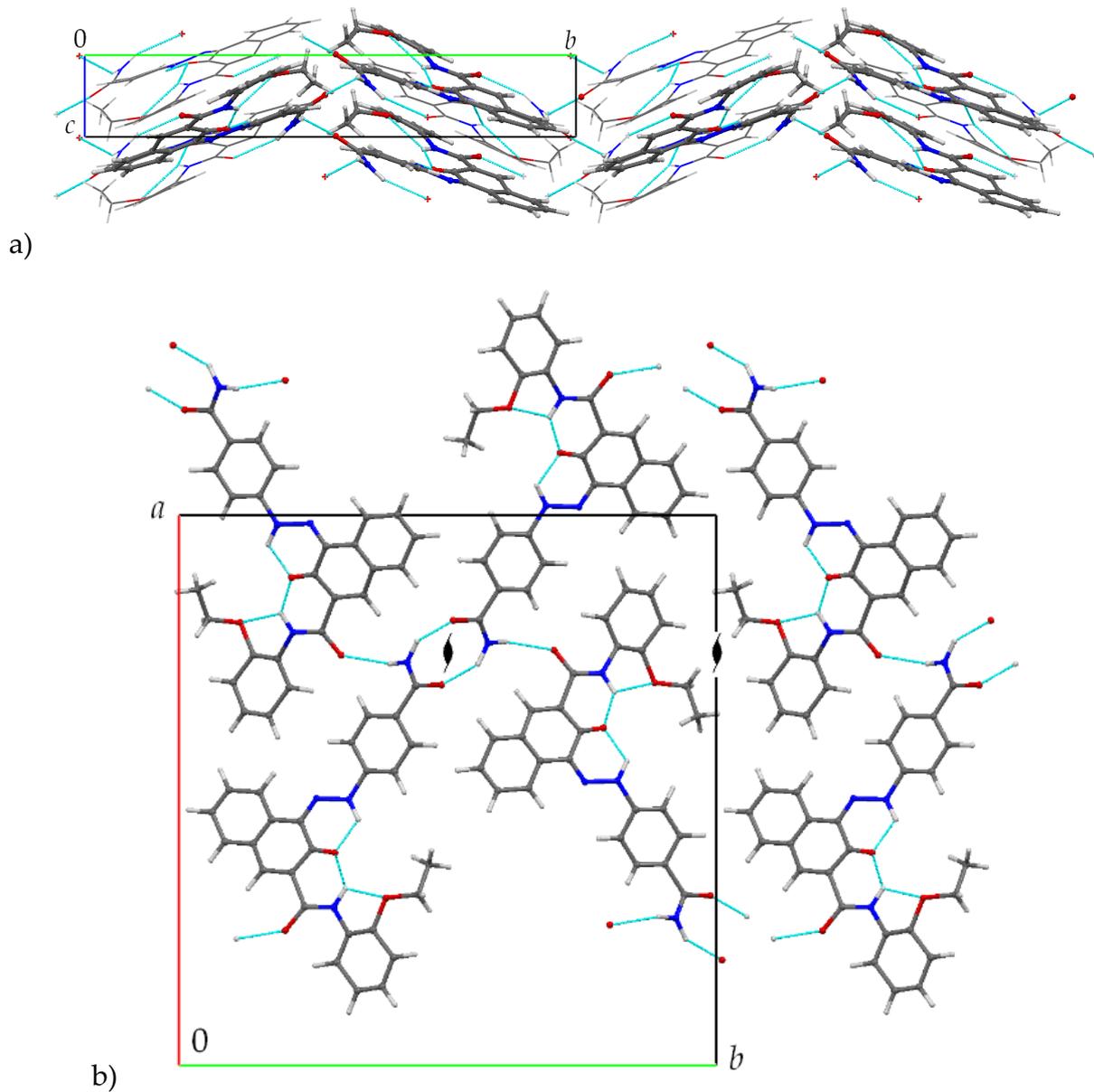


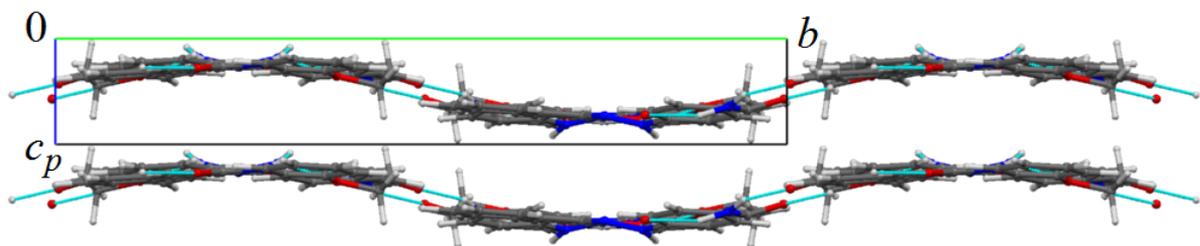
Abbildung 3.4.5: Struktur der α -Phase.

a) Projektion längs der *a*-Achse; b) Projektion längs der *c*-Achse.

Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.4.4 Geordnete γ -Phase

Durch Erhitzen des Pulvers der α -Phase in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. in NMP auf $150\text{ }^\circ\text{C}$, erfolgt die Umwandlung in die γ -Phase, welche als rotes gut kristallines Pulver anfällt. Die γ -Phase kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $Z = 4$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Bei Raumtemperatur sind die Gitterparameter $a = 10,82\text{ \AA}$, $b = 24,17\text{ \AA}$, $c = 8,36\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 100,58^\circ$. Die Struktur ist geordnet, die Moleküle liegen in gewellten Schichten. Die Schichten verlaufen dabei parallel zu $(3\ 0\ \bar{1})$. Durch eine Transformation der Elementarzelle mit $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + 3\mathbf{c}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ und $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ erhält man eine vereinfachte, aber auch übersichtlichere Aufstellung, in welcher diese Schichten zur $(0\ 0\ 1)$ -Ebene parallel sind (Abb. 3.4.6 a). Die Raumgruppe ändert sich dabei zu $P2_1/a$ mit $Z = 4$, während aus der ursprünglichen n -Gleitspiegelebene eine a -Gleitspiegelebene hervorgeht. Gitterparameter ändern sich entsprechend zu $a = 25,43\text{ \AA}$, $b = 24,17\text{ \AA}$, $c = 8,362\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ mit $\beta = 24,73^\circ$. Innerhalb der Schichten sind die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. In der Schicht befinden sich Inversionszentren (Abb. 3.4.5 b, als schwarze Kreise dargestellt). Die Topologie dieses zweidimensionalen Netzwerks in den Schichten der γ -Phase ähnelt der Projektion der Topologie der α -Phase längs deren \mathbf{c} -Achse (vergleiche Abb. 3.4.6 b und Abb. 3.4.5 b). Den Inversionszentren entsprechen topologisch die Schraubenachsen parallel zur \mathbf{c} -Achse in der α -Phase.



a)

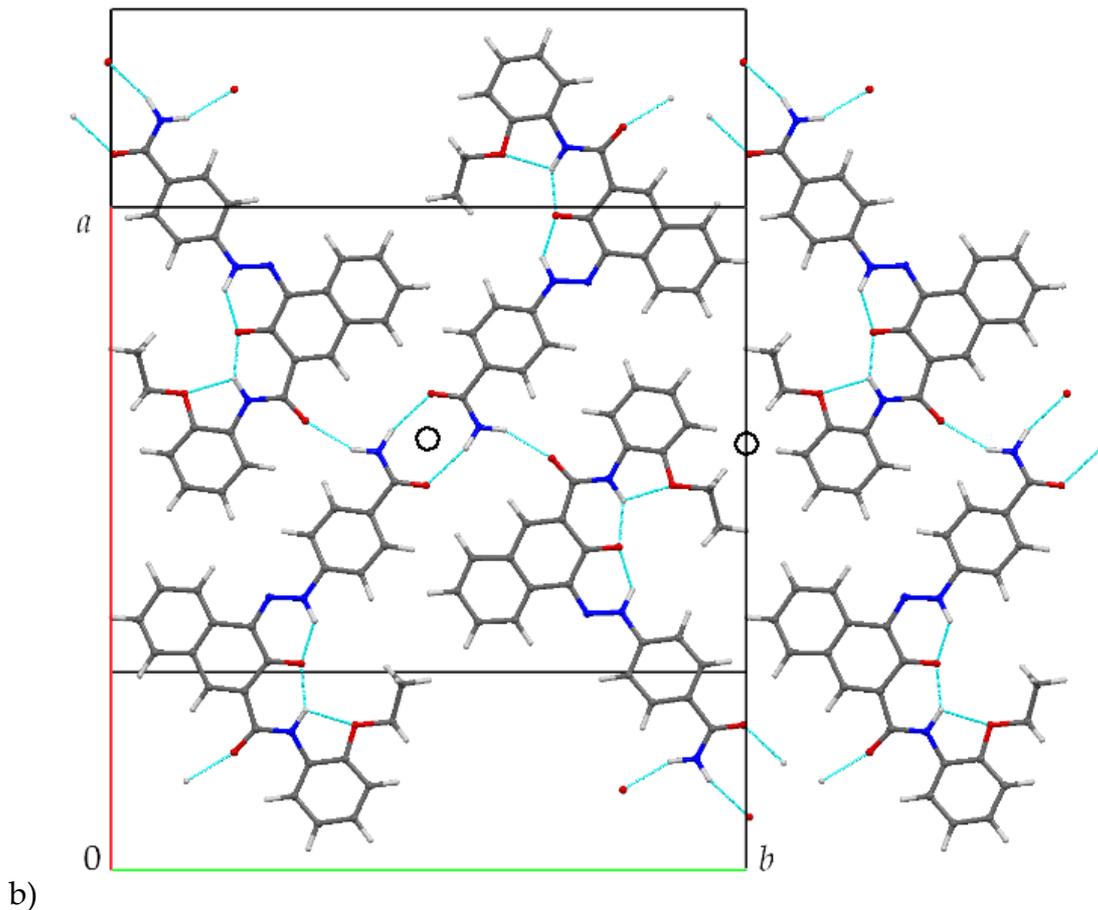


Abbildung 3.4.6: Struktur der γ -Phase von P.R. 170.

Vereinfachte Aufstellung nach § 3.4.4. a) Projektion längs der **a**-Achse; b) Projektion auf die **a-b**-Ebene. Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.4.5 Fehlgeordnete β -Phase

Die β -Phase von P.R. 170 kann auf mehreren Wegen dargestellt werden. Die industrielle Darstellung erfolgt durch Erhitzen der α -Phase in Wasser auf 100 °C und liefert ein kristallines rotes Pulver. Diese Synthese wird im Tonnen-Maßstab durchgeführt. Geringe Mengen des industriellen Produkts wurden mit Elektronenbeugungsmethoden von T. Gorelik untersucht (Charge F5RK Lot 47410, Probe I). Die beobachtete diffuse Streuung in Form paralleler Stäbe zeigt eine starke Ähnlichkeit mit den Beobachtungen von Warshamange *et al.* (2014) an Einkristallen. Das auf dem industriellen Wege erhältliche Pigment stellt also ebenfalls die fehlgeordnete β -Phase dar.

Besser kristalline Proben wurden im Labor-Maßstab erhalten. Im Arbeitskreis wurde P.R. 170 synthetisiert und in der α -Phase erhalten. Der Presskuchen der α -Phase wurde in einer Mischung aus 10% Wasser und 90% Isobutanol auf ca. 140 °C bei ca. 2,8 bar erhitzt und über 20 Stunden so temperiert. Das gut kristalline Pulver wurde der Röntgenpulverdiffraktometrie unterzogen (siehe § 3.4.6; Probe II).

Durch Umkristallisation von 1,0 g Rohprodukt (α -Phase) mit 0,2 g Impfkristallen in NMP bei über 200 °C wurden von S. Bekö im Arbeitskreis Einkristalle erhalten. Die Einkristalle wurden abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet (Probe III). Diese Einkristalle dienten Warshamanage *et al.* (2014) zur Bestimmung der gemittelten Kristallstruktur.

Erste Einkristalle der β -Phase wurden in den Laboren der Hoechst AG schon ca. 1999 aus Nitrobenzol gezüchtet. Mit einem CCD-Detektor wurde starke diffuse Streuung mit parallelen Stäben beobachtet, was auf eine eindimensionale Fehlordnung hinwies. Diese diffuse Streuung erschwerte die Auswertung erheblich. Es gelang zwar die Indizierung für eine Elementarzelle mit $Z = 8$ und die Feststellung einer Schichtstruktur; die Struktur konnte jedoch nicht gelöst werden. (Schmidt, 2012).

Christie (2002) stellte auf der Tagung „Colorchem'02“ ein Strukturmodell vor, das aus der Auswertung der Beugungsdaten mit einem Punktdetektor erhalten wurde. In einer Elementarzelle mit $a = 12,156 \text{ \AA}$, $b = 24,713 \text{ \AA}$, $c = 14,464 \text{ \AA}$, $\beta = 104.63^\circ$ mit der Raumgruppe $P2_1/n$, und $Z = 8$, $Z' = 2$ lag eine Schichtstruktur vor. Durch die Verwendung eines Punktdetektors hätte jedoch die diffuse Streuung leicht übersehen werden können.

Das Pulverdiagramm der β -Phase (Abb. 3.4.7, Seite 84) konnte nicht direkt indiziert werden; eine unmittelbare Strukturlösung war nicht möglich. Nichtsdestotrotz wurde im Arbeitskreis der Versuch unternommen, mit den Programmen FlexCryst und CRYSCA Strukturmodelle durch Kristallstrukturvorhersage und Gitterenergieminimierungen in diversen Raumgruppen mit freien Gitterparametern zu entwickeln. Diese Methode war bei der α -Phase bereits erfolgreich von Schmidt *et al.* (2006) angewendet worden, obwohl das Pulverdiagramm der α -Phase nur teilweise indiziert war (a^* , b^* , γ^* waren bekannt; c^* , α^* , β^* waren unbekannt; für Details siehe Schmidt *et al.*, 2006).

Die Kristallstrukturvorhersage führte für die β -Phase jedoch nicht zum Erfolg, da keines der berechneten Pulverdiagramme dem experimentellen entsprach. Auch die Versuche einer Rietveld-Verfeinerung auf Basis von Strukturmodellen aus den Ergebnissen der Kristallstrukturvorhersage scheiterten.

Das bei der α -Phase erfolgreiche Verfahren der Strukturbestimmung durch Vergleich mit isostrukturellen Derivaten scheiterte ebenfalls. Für alle erprobten Derivate wurden keine Phasen gefunden, welche zur β -Phase von P.R. 170 isostrukturell wären. Auch für Mischkristalle von P.R. 170 mit seinen Derivaten wurde keine Phase beobachtet, welche der β -Phase von P.R. 170 isostrukturell wäre.

3.4.6 Röntgenbeugungsexperimente

Röntgenpulverdiagramme der Probe II (siehe § 3.4.5) wurden von L. Fink und E. Alig auf dem STOE STADI-P Diffraktometer des Arbeitskreises aufgenommen, ausgestattet mit einem primären Ge (1 1 1)-Monochromator und einem linearen positionsempfindlichen Detektor. Alle Pulverdiagramme der Probe II wurden mit Cu $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) in Transmission aufgenommen. Mit allen Proben wurden zur Kontrolle der Phase Kurzmessungen durchgeführt. Zum Vergleich mit Einkristalldaten von Warshamanage *et al.* (2014) wurde eine Langzeitmessung bei 100 K über 24 Stunden durchgeführt (Abb. 3.4.7).

Temperaturabhängige Messreihen zeigten, dass keine Umwandlung der β -Phase zwischen Raumtemperatur und 100 K stattfindet. Langzeitmessungen haben ebenfalls gezeigt, dass keine Phasenumwandlungen oder Strahlenschäden am Material nach 24 h auftreten.

Im Röntgenpulverdiagramm der Langzeitmessung der β -Phase von P.R.170 sind bis 39° in 2θ neun relativ scharfe Reflexe ($2\theta = 7,19^\circ$, $2\theta = 8,32^\circ$, $2\theta = 11,5^\circ$, $2\theta = 12,9^\circ$, $2\theta = 15,2^\circ$, $2\theta = 17,9^\circ$, $2\theta = 26,2^\circ$, $2\theta = 28,95^\circ$ und $2\theta = 31,0^\circ$) und sechs breite Reflexe ($2\theta = 17,2^\circ$, $2\theta = 19,2^\circ$, $2\theta = 21,95^\circ$, $2\theta = 23,3^\circ$, $2\theta = 25,35^\circ$ und $2\theta = 30,0^\circ$) zu erkennen (Abb. 3.4.7).

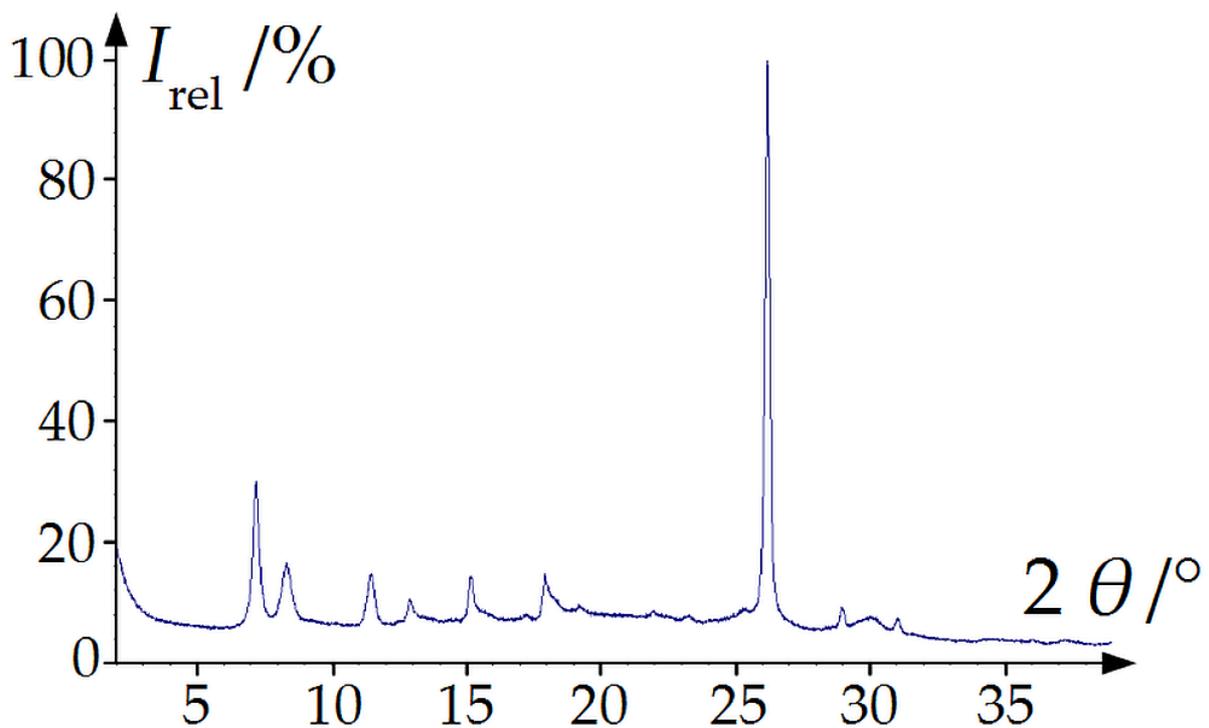


Abbildung 3.4.7: Röntgenpulverdiagramm von β -P.R.170 bei 100 K (Probe II).

Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

Der scharfe Reflex bei $2\theta = 26,2^\circ$ entspricht dem Abstand $d = 3,4 \text{ \AA}$, welcher charakteristisch für die Stapelhöhe organischer aromatischer Verbindungen ist. Dieser Abstand von $3,4 \text{ \AA}$ entspricht dem Doppelten des van der Waals-Radius des Kohlenstoffs, welcher $1,7 \text{ \AA}$ beträgt. Die scharfen Reflexe bei $2\theta = 12,9^\circ$, $2\theta = 15,2^\circ$ und $2\theta = 17,9^\circ$ zeigen ungewöhnliche asymmetrische Reflexprofile mit einer langsamen Abnahme der Intensität zu höheren 2θ -Werten. Derartige Profile sind bei Vorliegen diffuser Streuung aufgrund vorhandener Nahordnung charakteristisch (Warren, 1969, pp. 227-232).

3.4.7 Diffuse Streuung und Stapelfehlordnung

Bei den Untersuchungen von Einkristallen der β -Phase von P.R. 170 (siehe § 3.4.5, Probe III) beobachteten Warshamanage *et al.* (2014) diffuse Streuung in Form von parallelen Stäben. Dies wurde von T. Gorelik (siehe Teteruk *et al.*, 2014, sowie § 3.4.5, Probe I) durch

Elektronenbeugungsmethoden bestätigt. Dies ist für eine eindimensionale Fehlordnung mit vorhandener Nahordnung charakteristisch.

Warshamanage *et al.* (2014) erhielten durch die Auswertung der vollständigen Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen (inklusive der diffusen Streuung) zwei Modelle der gemittelten Struktur. Beide Modelle wurden in einer monoklinen Elementarzelle mit $a = 14,4 \text{ \AA}$, $b = 24,8 \text{ \AA}$, $c = 25,0 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109,8^\circ$, $V \approx 8400 \text{ \AA}^3$, $Z = 16$ aufgestellt. Die Aufstellung wurde hier so gewählt, dass die diffuse Stäbe längs \mathbf{a}^* verlaufen. Modell 1 besitzt die Raumgruppe $B12_1/g1$ (welche eine unkonventionelle Aufstellung der Raumgruppe $P2_1/c$ darstellt) mit $Z' = 2$; Model 2 ist in $P12_1/a1$ (eine Nichtstandardaufstellung von $P2_1/c$) aufgestellt, jedoch mit $Z' = 4$. Beide Modelle haben jeweils 4 Schichten in der Elementarzelle. Im Modell 1 sind alle Schichten Symmetrie-abhängig. In jeder Schicht sind die Moleküle über zwei Positionen mit ca. 93% und 7% Besetzung verteilt. Das Strukturmodell unter Vernachlässigung der Nebenbesetzung ist in Abb. 3.4.8 a gezeigt.

Modell 2 enthält zwei symmetrieunabhängige Typen von Schichten: vollständig geordnete Schichten bei $x = 0, \frac{1}{2}, 1$; sowie fehlgeordnete Schichten bei $x = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. In den fehlgeordneten Schichten sind die Moleküle über zwei Positionen mit den Besetzungen von ca. 65% und 35% verteilt. Das Strukturmodell unter Vernachlässigung der Nebenbesetzung ist in Abb. 3.4.8 b gezeigt.

Alle Schichten in beiden Modellen zeigen dabei die gleiche Topographie der Wasserstoffbrückenbindungen und sind auf den ersten Blick nahezu identisch. Die o.g. Modelle unterscheiden sich vor allem in der Auswahl kristallographischer und nicht-kristallographischer Symmetrieelemente. Die starke diffuse Streuung zeigt jedoch, dass beide Modelle die Lokalstruktur der Stapelfehlordnung nur näherungsweise beschreiben können. Die Lokalstruktur wurde daher mit weitreichenden Gitterenergieminimierungen an geordneten Modellen untersucht.

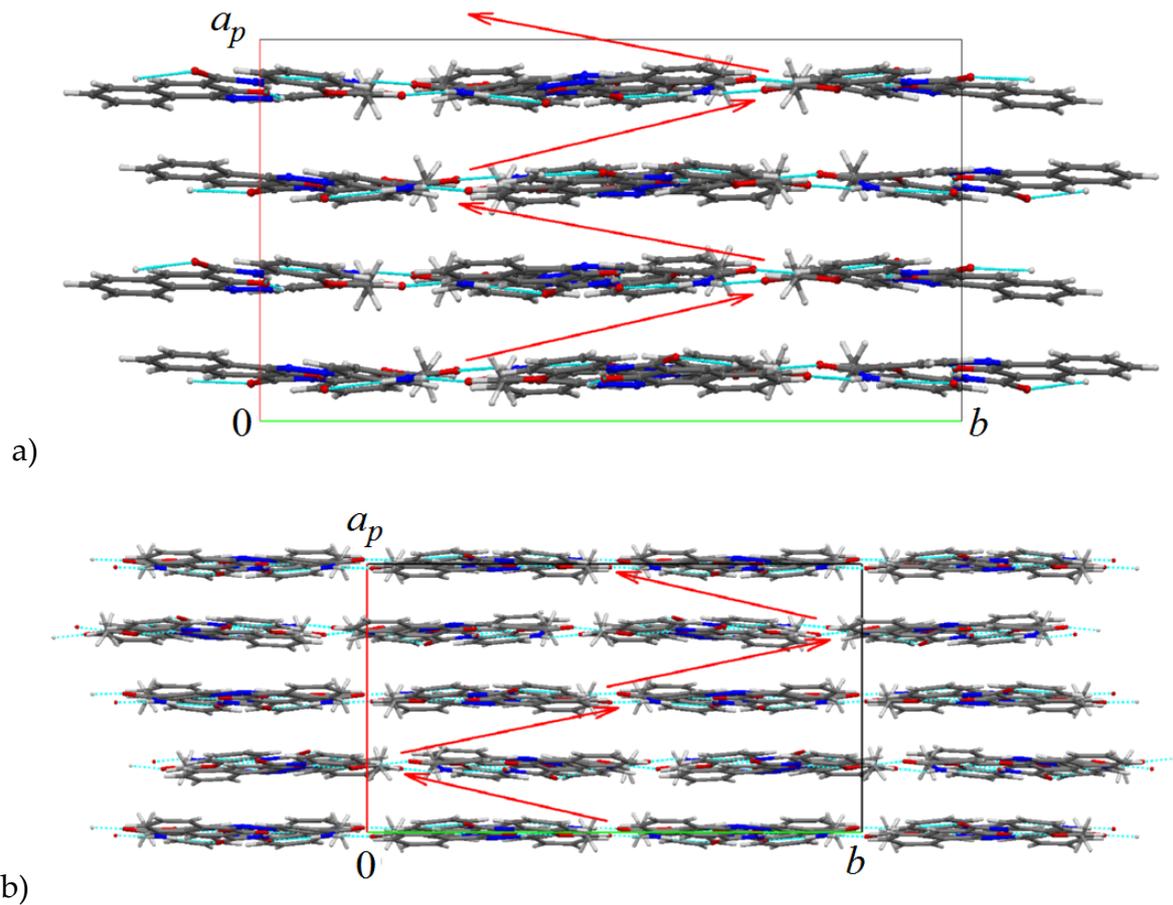


Abbildung 3.4.8: Modelle der gemittelten Struktur der β -Phase von P.R. 170.

Projektion längs der c -Achse. a) Modell 1; b) Modell 2. Rote Pfeile markieren Translationsvektoren zwischen den Schichten. Abbildungen nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.4.7.1 Vergleich zwischen Pulver- und Einkristalldaten

Ein Pulverdiagramm der gemittelten Kristallstruktur wurde durch sphärische Integration der vollständigen Einkristalldaten (inklusive der diffusen Streuung) errechnet. Dieses Pulverdiagramm zeigt eine akzeptable Übereinstimmung mit dem experimentellen Pulverdiagramm, was auf eine grundsätzliche Übereinstimmung der Kristallstrukturen im kristallinen Pulver (Probe II) und im Einkristall (Probe III) hinweist (Abb. 3.4.9, Seite 88). Auch für Modelle der gemittelten Kristallstruktur wurden Pulverdiagramme simuliert. Diese zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die Modelle 1 und 2 unterscheiden sich hauptsächlich im Reflex bei $2\theta = 13^\circ$, welcher mit $(2\ 0\ 0)$ indiziert bzw. simuliert wird.

Zusätzlich wurde ein Strukturmodell aus 100 Schichten mit zufälliger Schichtenabfolge konstruiert und sein Pulverdiagramm errechnet. Dieses Diagramm zeigt jedoch deutlich zusätzliche Reflexe (markiert mit Pfeilen in Abb. 3.4.9), was erneut auf eine vorhandene Nahordnung hindeutet.

Die geringe Anzahl zuverlässiger Reflexe im experimentellen Pulverdiagramm erklärt auch das Scheitern der Indizierungen. Im Nachhinein betrachtet, wäre die Indizierung einer Elementarzelle mit 4200 \AA^3 Volumen mit $Z' = 2$ aus nur 15 Reflexen kaum glaubwürdig gewesen. Auch übliche Strukturlösungsmethoden wären an einer Lösung mit zwei unabhängigen Molekülen mit diesem Pulverdiagramm wohl gescheitert.

In der Kristallstrukturvorhersage wäre Modell **2** mit $Z' = 4$ und $V \approx 8400 \text{ \AA}^3$ wohl kaum erreichbar gewesen. Für das Modell **1** wäre in einer Aufstellung mit $a = 7,2 \text{ \AA}$, $b = 24,8 \text{ \AA}$, $c = 25,0 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109,8^\circ$, $V \approx 4200 \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$ das hohe Zellvolumen allein theoretisch kein Hindernis. Auf ihrem derzeitigen Stand der Technik wären die Vorhersagen für zwei unabhängige Moleküle u.U. sogar konvergiert.

Ähnlich zu Gitterenergieminimierungen (siehe § 3.4.9.2) wäre aber zu erwarten, dass dabei nur Strukturmodelle erzeugt würden, welche den (ggf. veränderten) Strukturen der α - oder der γ -Phase von P.R. 170 entsprächen.

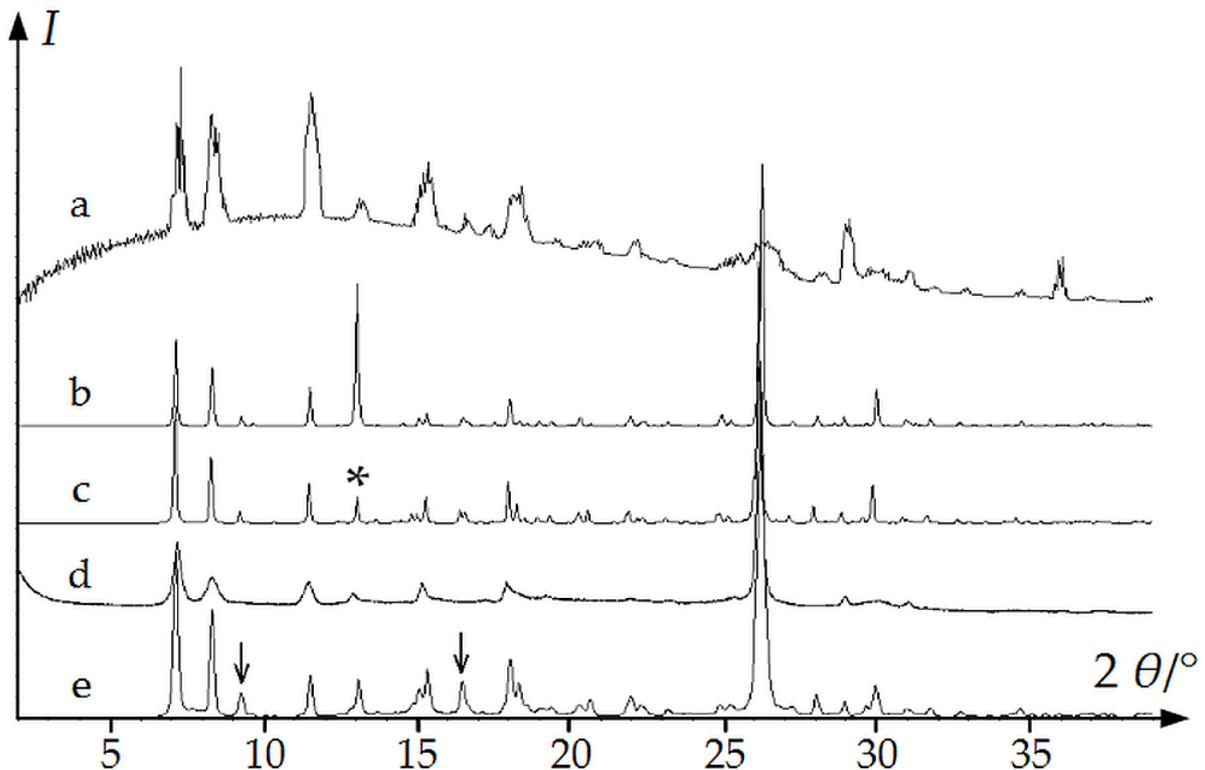


Abbildung 3.4.9. Röntgenpulverdiagramme im Überblick.

- a) Pulverdiagramm, errechnet durch sphärische Integration für Probe III;
- b) Simuliertes Diagramm für Modell 2;
- c) Simuliertes Diagramm für Modell 1; * markiert den Reflex (2 0 0);
- d) Experimentelles Röntgenpulverdiagramm der Probe II;
- e) Simuliertes Diagramm des 100-Schichten-Modells mit zufälliger Schichtenabfolge. Im experimentellen Pulverdiagramm nicht vorhandene Reflexe sind mit Pfeilen markiert.

Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.4.8 „Order-disorder“-Theorie

Die Untersuchungen zur OD-Theorie wurden von Dr. J. Glinnemann durchgeführt.

In der β -Phase von P.R. 170 können die unterschiedlichen Stapelsequenzen als Polytypen beschrieben werden. Aufeinander folgende Schichten sind durch verschiedene Symmetrioperationen verknüpft, was sowohl geordnete als auch fehlgeordnete unendlichen Stapelsequenzen erlaubt. Für die Stapelfehlordnung wird daher die OD-Theorie angewendet,

womit die Gesamtheit der Stapelsequenzen als eine Familie von OD-Strukturen bezeichnet wird (Dornberger-Schiff & Fichtner, 1972; Ferraris *et al.*, 2008).

3.4.8.1 Symmetrie der Schicht

Eine Schicht in der β -Phase von P.R. 170 lässt sich in der Elementarzelle mit $b = 24.755 \text{ \AA}$, $c = 24.974 \text{ \AA}$ und $\alpha = 90^\circ$ beschreiben. Diese Elementarzelle enthält vier durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Moleküle und ist beinahe, aber nicht völlig, planar.

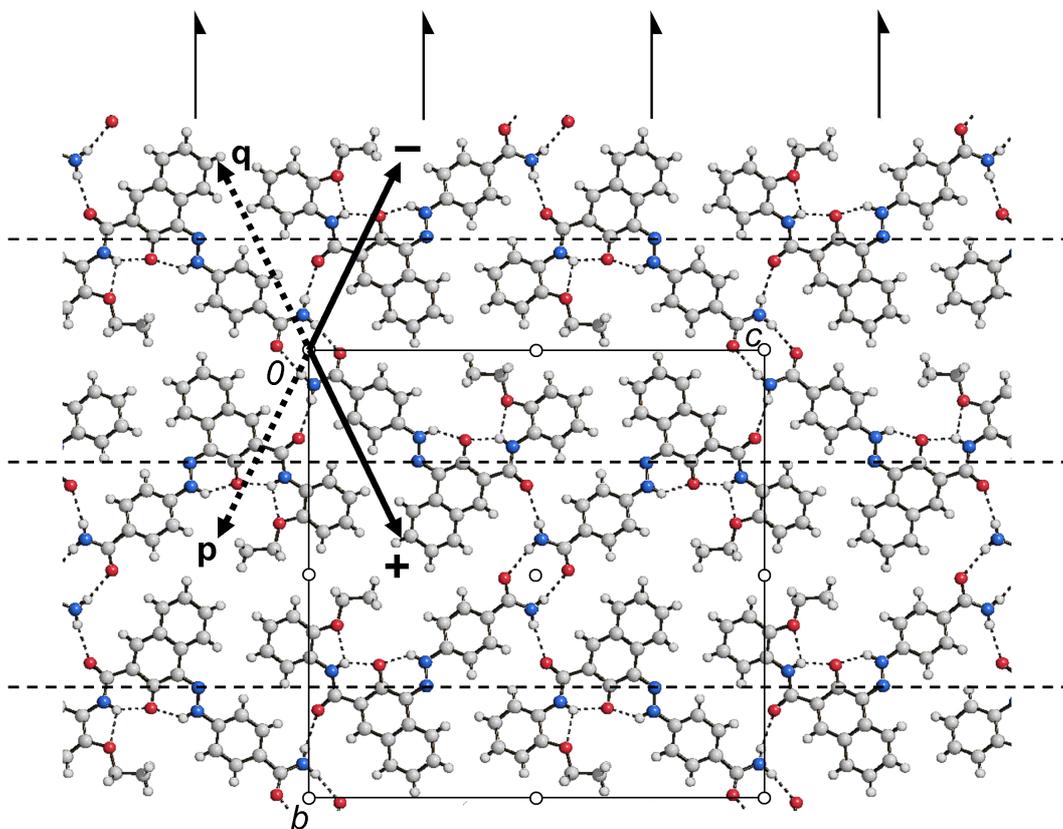


Abbildung 3.4.10: Symmetrieelemente einer Schicht.

Projektion auf die Schichtebene. Die Vektoren '+' und '-' stellen mögliche Translationsvektoren zur nächsten Schicht dar.

Zusätzliche Vektoren 'p' und 'q' werden im folgenden diskutiert.

Abbildung von M.U. Schmidt nach Teteruk *et al.*, 2014.

Innerhalb der Schicht verbinden Inversionszentren, 2_1 -Schraubenachsen parallel zu \mathbf{b} sowie c -Gleitspiegelebenen senkrecht zu \mathbf{b} die Moleküle (Abb. 3.4.10). Das Schichtgruppensymbol ist damit $p12_1/c1$, eine Nichtstandardaufstellung von $p2_1/b11$ (№ 17) (Kopský & Litvin, 2002). Wären die Schichten völlig planar, dann wäre das Symbol $p2/m2_1/c2_1/b$, eine Nichtstandardaufstellung von $p2_1/b2_1/a2/m$ (№ 44), und die Ebenengruppe wäre $p2gg$. Schichten mit gleicher Topologie der Wasserstoffbrückenbindungen, aber mit stärkeren Abweichungen von der Planarität, finden sich in der γ -Phase ($b = 24.17 \text{ \AA}$, $c = 25.43 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$).

3.4.8.2 Anordnungen benachbarter Schichten

Die Schichten sind längs der \mathbf{a} -Achse gestapelt. Die jeweils nächste Schicht ergibt sich durch den Translationsvektor $(\frac{1}{4}, t_y, \frac{1}{4})$ (bezogen auf die Gitterparameter der Modelle der gemittelten Struktur) mit $t_y = +0,421$ oder $-0,421$. Im folgenden werden der Vektor $(\frac{1}{4}, +0,421, \frac{1}{4})$ als '+' bezeichnet, und der Vektor $(\frac{1}{4}, -0,421, \frac{1}{4})$ als '-' bezeichnet (siehe Abb. 3.4.10). Alle Stapelsequenzen beschreibt man damit sinnvollerweise stets nur durch die Abfolge ihrer Translationsvektoren.

Wären die Schichten exakt planar, dann kämen zwei weitere Möglichkeiten für die Positionierung der nächsten Schicht in Betracht. Neben den Vektoren '+' und '-' mit ihrer Translationskomponente in Richtung $+\mathbf{c}$ ergäben sich dann die Vektoren 'p' und 'q' mit der Translationskomponente in Richtung $-\mathbf{c}$ (siehe Abb. 3.4.10).

Betrachtet man nur zwei direkt benachbarte und exakt planare Schichten, so besitzen die vier Anordnungen '+', '-', 'p' und 'q' die gleiche Energie. Allerdings wird die Packung effizienter, wenn die Schichten nicht exakt planar sind, wodurch auch die Vektoren 'p' und 'q' nicht mehr zu den Vektoren '+' und '-' äquivalent sind. Strukturmodelle, welche ausschließlich mit den Vektoren '+' und '-' aufgebaut werden, sind dabei energetisch äquivalent zu Strukturmodellen, welche ausschließlich mit den Vektoren 'p' und 'q' aufgebaut werden. Ein Übergang von einem Paar dieser Vektoren zum anderen ist jedoch mit über 8 kJ/mol energetisch ungünstig, wie z.B. durch den Vergleich der Sequenz '+ + - - p p q q'

gegen die Sequenz '+ + - - + + - -' gefunden. Daher entfallen weitere Betrachtungen der Vektoren '**p**' und '**q**'. Auch im Experiment werden sie nicht beobachtet.

Im o.b. Modell 1, aus Einkristalldaten abgeleitet, wäre außerdem eine Anordnung von zwei benachbarten Schichten auf Position der Nebenbesetzung möglich. Das erfordert einen Translationsvektor mit der Translationskomponente von $t_y = 3 \cdot 0,421 = 1,263$, was der Regel $t_y = \pm 0,421$ widerspricht. So ist die Sequenz '11' um 10,3 kJ/mol schlechter als '99'. Der Einbau von '...11...' als Fragment in andere Sequenzen ist ähnlich ungünstig: so ist die Sequenz '991199' schlechter als '991919' um 2,13 kJ/mol, bezogen auf 6 Schichten bedeutet dies einen Energieverlust von 12,8 kJ/mol für den Einbau des '...11...'-Fragments. Ähnliche Werte ergeben sich mit 10,8 kJ/mol für das '...11...'-Fragment in '99119999' verglichen mit '91999199', und 14,1 kJ/mol für '9911' verglichen mit '9191'. Daher wird auch dieses Fragment nicht weiter betrachtet.

Mit der Beschränkung auf die Translationsvektoren '+' und '-' ist damit eine einfache Anwendung der OD-Theorie möglich.

3.4.8.3 Symmetrieelemente zwischen den Schichten

Die Kombination des Translationsvektors ($\frac{1}{4}; \pm 0,421; \frac{1}{4}$) mit den Symmetrieelementen der Schichtgruppe $p 1 2_1/c 1$ ergibt drei zusätzliche Symmetrieelemente zwischen den Schichten (siehe Abb. 3.4.11, Seite 93, und Abb. 3.4.12, Seite 94).

(1) Die Kombination der Translation mit den Inversionszentren ergibt Inversionszentren zwischen den Schichten.

(2) Die Kombination der Translation mit den c-Gleitpiegelebenen ergibt die g-Gleitpiegelebenen senkrecht zu b mit dem Gleitvektor $+\frac{1}{4}(\mathbf{a} - \mathbf{c})$.

Mit der Schichtdicke in Stapelrichtung $\mathbf{a}_0 = \mathbf{a}/4$, beträgt der Gleitvektor im Sinne der OD-Theorie $\mathbf{a}_0 - \frac{1}{4}\mathbf{c}$.

(3) Die Kombination der Translation mit den 2_1 -Schraubenachsen in der Schicht ergibt zweizählige Schraubenachsen parallel zu b mit einem fraktionellen Schraubungsvektor von $\pm 0,079 \mathbf{b}$.

Wenn die Komponente t_y in **b**-Richtung genau $\frac{1}{2}$ statt $\pm 0,421$ betragen würde, würden sich die lokalen Schraubenachsen zu globalen zweizähligen Achsen wandeln, die Struktur wäre mit $Z = 8$, $Z' = 1$ in der Raumgruppe $C 1 2/c 1$ geordnet und alle Moleküle wären symmetrieäquivalent. Mit der Translationskomponente von $\pm 0,421$ können jedoch nicht alle lokalen Symmetrieelemente in die kristallographische Symmetrie aufgenommen werden. Dies gilt für alle Stapelsequenzen.

In der Schreibweise der OD-Theorie bezeichnet man eine Gleitspiegelebene als $n_{r,s}$. Für die gegebenen Gleitspiegelebenen senkrecht zu **b** mit \mathbf{a}_0 als Nichttranslationsvektor beträgt

die Gleitkomponente $s \frac{\mathbf{a}_0}{2} + r \frac{\mathbf{c}}{2}$. Das Symbol ergibt sich dann zu $n_{-\frac{1}{2},2}$. Zweizählige Schrau-

benachsen parallel zu **b** werden mit 2_t bezeichnet, wobei der Schraubungsvektor $t \frac{\mathbf{b}}{2}$

beträgt. Damit ergibt sich das Symbol $2_{\pm 0,158}$.

Das Gruppoid-Symbol gibt in der ersten Zeile die Schichtgruppe an. In der 2. und ggf. 3. Zeile folgen die Symmetrieeoperationen zwischen den Schichten. Die Stapelrichtung wird mit (1) angegeben (Dornberger-Schiff, 1956). Damit ergibt sich das Gruppoid-Symbol für die β -Phase von Pigment Rot 170 als

$$P \ (1) \ \frac{2_1}{c} \ 1$$

$$\left\{ (1) \ \frac{2_{\pm 0,158}}{n_{-\frac{1}{2},2}} \ 1 \right\}$$

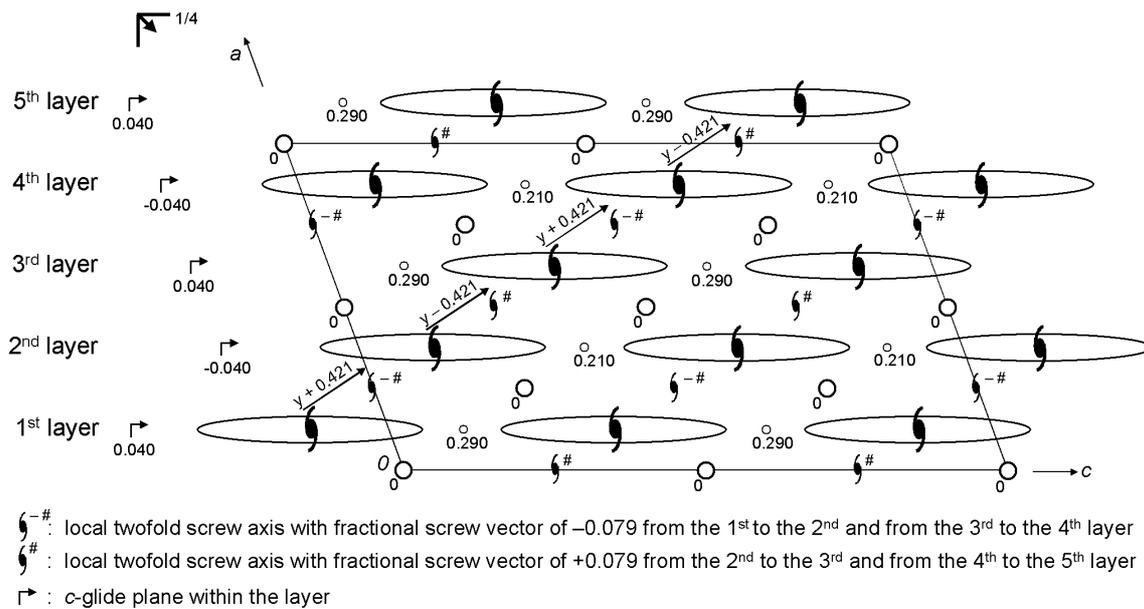


Abbildung 3.4.11: Lokale und globale Symmetrieelemente in der Stapelsequenz '+ - + -'. Raumgruppe $B 2_1/g$, Sequenz der Hauptbesetzungen im Modell 1. Projektion längs $[0 1 0]$.

Moleküle als Ellipsen skizziert. Die Zahlen geben die y -Koordinaten der Symmetrieelemente an. Die diagonale Gleitspiegelebene bei $y = 1/4$ ist eine g -Gleitspiegelebene mit einem Translationsvektor von $(1/4, 0, -1/4)$.

Abbildung von M.U. Schmidt nach Teteruk *et al.*, 2014.

Im Modell 1 sind die B -Zentrierung, die 2_1 -Schraubenachsen in den Schichten, die Inversionszentren zwischen den Schichten und die g -Gleitspiegelebenen kristallographische Symmetrieelemente. Im Modell 2 werden dagegen die Inversionszentren in der 1. und 3. Schicht beibehalten, und die 2_1 -Schraubenachsen in der 2. und 4. Schicht. Dabei sind die Modelle weder Überstruktur noch Unterstruktur voneinander. So sind z.B. die globalen Inversionszentren im Modell 1 zwischen den Schichten, im Modell 2 in den Schichten. Daher liegen die Schichten selbst im Modell 1 auf $x = 1/8, 3/8, 5/8$ und $7/8$; im Modell 2 hingegen auf $x = 0, 1/4, 1/2$ und $3/4$.

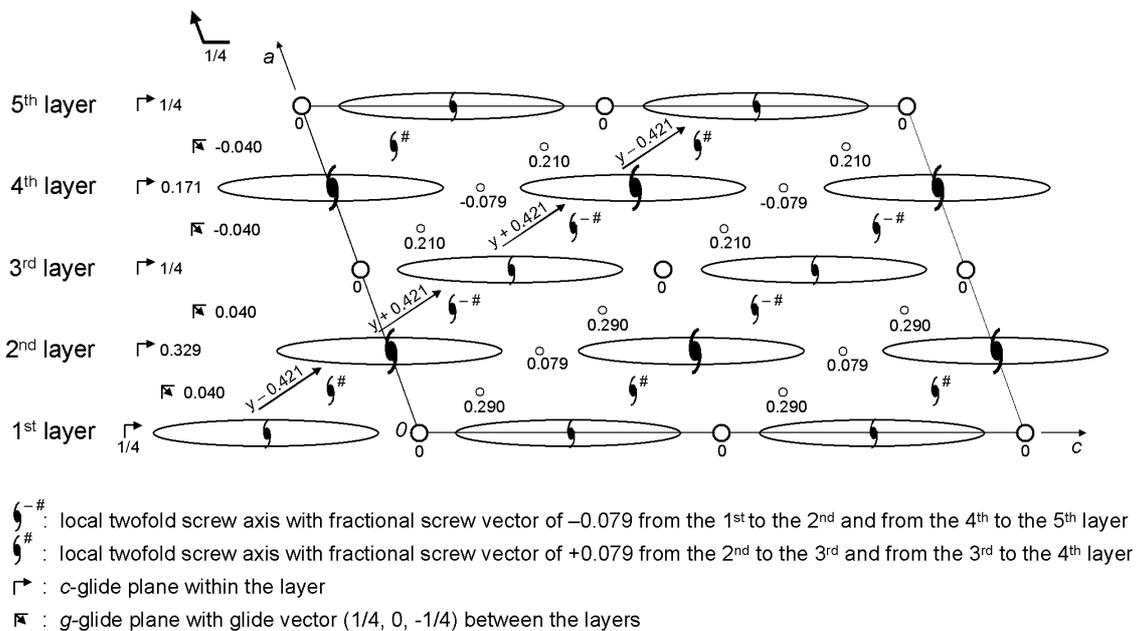


Abbildung 3.4.12: Lokale und globale Symmetrieelemente in der Stapelsequenz '- + + -'.

Raumgruppe $P 2_1/a$, Positionen der Vollbesetzung und Hauptbesetzung im Modell 2.

Projektion längs $[0 1 0]$. Moleküle als Ellipsen skizziert. Die Zahlen geben die y -Koordinaten der Symmetrieelemente an. Die diagonalen Gleitspiegelebenen bei $y = 0.04$ und $y = -0.04$ sind g -Gleitspiegelebenen mit einem Translationsvektor von $(1/4, 0, -1/4)$.

Abbildung von M.U. Schmidt nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.4.8.4 Stapelsequenzen und Stapelfehlordnung

Im Folgenden werden alle Stapelsequenzen über die Abfolge der Translationsvektoren gekennzeichnet (vgl. Abb. 3.4.13, Seite 96). So beschreibt z.B. die Sequenz '+ -' ein periodisches geordnetes Modell, in welchem die zweite Schicht gegenüber der ersten um den Vektor '+' verschoben ist, und die dritte Schicht um den Vektor '-' gegenüber der zweiten Schicht. Die dritte Schicht ist dabei erste Schicht der nächsten Elementarzelle; die Elementarzelle dieses Modells ist zwei Schichten hoch mit $Z = 8$.

Durch wiederholte Anwendung nur eines Translationsvektors, hier z.B. '+', gelangt man zur Sequenz '++' bzw. '++++'. Daraus folgt eine trikline Elementarzelle mit nur einer Schicht mit $a = 6,373 \text{ \AA}$, $b = 24,755 \text{ \AA}$, $c = 24,974 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 37,965^\circ$ und $\gamma = 107,944^\circ$ in

der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$, $Z' = 2$. Experimentell ist diese Struktur allerdings weder in Pulverdiagrammen noch als Domäne in Einkristalldaten gefunden worden.

Durch die wiederholte Anwendung der g -Gleitspiegelebene ergibt sich die Stapelsequenz ' $\dots + - + - + - \dots$ ', welche der Sequenz aller Hauptbesetzungen ' $\dots 9999 \dots$ ' im Modell 1 entspricht. Im Modell 2 entspricht dies der Stapelsequenz 'voll - 0.65 - voll - 0.35' oder kurz ' $\dots f6f3 \dots$ ' (mit „f“ für „full“) Diese mit nur einem Symmetrieelement realisierten Sequenzen werden in der OD-Theorie als Strukturen maximaler Ordnung („maximum degree of order“, kurz MDO) bezeichnet (Dornberger-Schiff, 1982).

Die periodische Sequenz ' $\dots - + + - - + + - \dots$ ', welche den Vollbesetzungen und Hauptbesetzungen im Modell 2 und der Sequenz '9199' im Modell 1 entspricht, erfordert jedoch mindestens zwei Symmetrieelemente. Damit gehört sie nicht zu den MDO-Strukturen.

Bei der Aufstellung periodischer geordneter Modelle muss aber beachtet werden, dass z.B. die Sequenz '9199' auch als 'f6f6' oder '- + + -' angegeben werden kann. Die Notation über Translationsvektoren ist von der Anfangsposition unabhängig und wird daher bevorzugt. Außerdem ist zu beachten, dass die Wahl der ersten Schicht bei periodischen Modellen prinzipiell beliebig ist: die Sequenz ' $\dots - + + - - + + - \dots$ ' kann als '+ + - -', '+ - - +' oder '- - + +' aufgestellt werden. Diese äquivalenten Modelle werden als entartet bezeichnet; das Modell '- + + -' hat damit eine Entartung $g_i = 4$. Analog gilt im Modell 1 die Entartung von '9199', '9919', '9991' und '1999' miteinander; im Modell B gilt dies für 'f6f6', '6f6f' (beginnend mit der 2. Schicht), 'f3f3' und '3f3f' (beginnend mit der 2. Schicht). Die Entartung ist von der gewählten Beschreibung unabhängig. Dabei ist die Beschreibung von 'f6f6' als „f6“ im Modell 2 nicht sinnvoll, da hier die 3. und 4. Schicht keine Translationskopien der 1. und 2. Schicht sind.

Kombinatorisch ergibt sich, dass für n Schichten 2^n Modelle existieren. Berücksichtigt man nun die Entartungen, so ist die Anzahl unabhängiger Modelle kleiner. Die Summe aller Entartungen für eine gegebene Anzahl Schichten bleibt aber 2^n und wird als Kontrollgröße, die Entartungssumme, geführt.

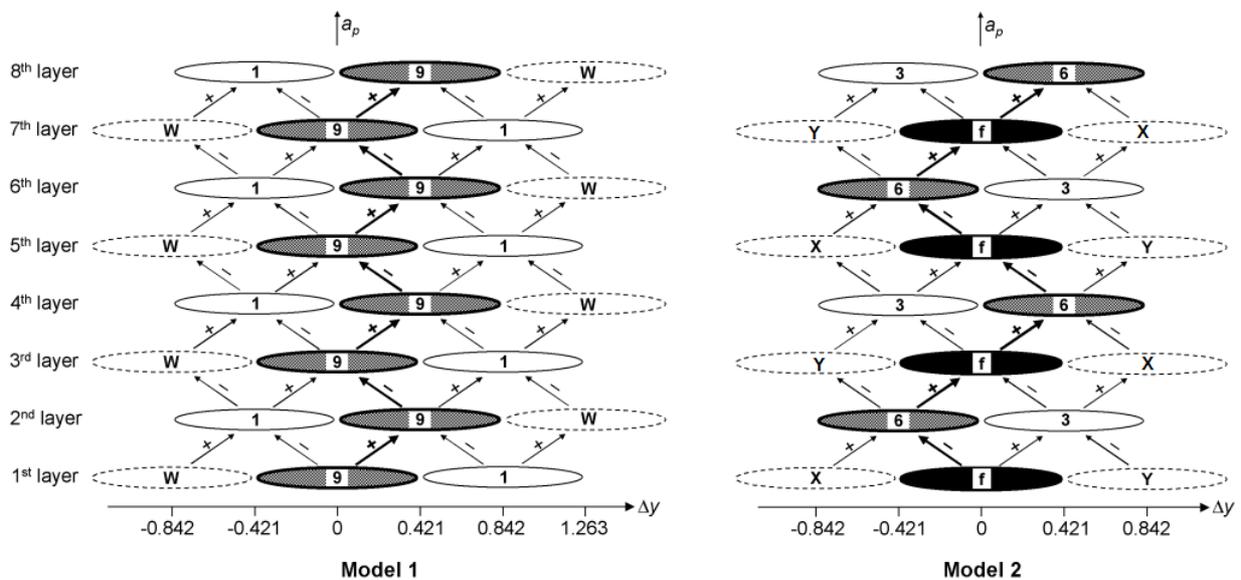


Abbildung 3.4.13: Laterale Positionen der durch Translationsvektoren verbundenen Moleküle in den Modellen **1** (links) und **2** (rechts).

Projektion längs $[0\ 0\ 1]$. '+' und '-' beschreiben die Translation von $t_y = +0,421$ oder $-0,421$.

Die Symbole f, 9, 6, 3, 1 beschreiben die experimentellen Besetzungen von jeweils 1,00 (voll), 0,93, 0,65, 0,35 und 0,07. Die zusätzlichen Positionen X und Y werden mit sehr niedrigen Besetzungen beobachtet. Abbildung von M.U. Schmidt nach Teteruk *et al.*, 2014.

Wenn die erste Translation '+' ist, kann darauf '+' oder '-' folgen, was entweder zu '++' führen, mit einer gesamten Translation von $\Delta y = 2 \times 0,421 = 0,842$, oder zu '+-' mit einer gesamten Translation von $\Delta y = 0$. Die so erhaltenen Positionen der Moleküle sind um $0,842\ b$ entfernt, was durch die Periodizität der Schicht einem Abstand von $\Delta y = -0,158$ gleichkommt. Dies ist exakt der Abstand der Haupt- und Nebenposition der Moleküle in fehlgeordneten Schichten in beiden Modellen **1** und **2**.

Offensichtlich enthalten die Modelle nicht nur ihre primären Sequenzen ('+ - + -' für **1** und '- + + -' für **2**), sondern auch Abschnitte anderer Sequenzen, inklusive der Sequenzen unter Einbeziehung zusätzlichen Positionen, wie z.B. '+++---', '+++---' oder '++++-----'. Dies führt zu zusätzlichen Positionen mit Verschiebungen um Vielfache von $\pm 0,421\ b$. Die zusätzlichen Positionen W, X und Y sind in Abb. 3.4.13 gezeigt. Während X und Y experimentell beobachtet wurden, kann die Position W im Modell **1** selbst aus Einkristalldaten mit Sicherheit weder belegt noch widerlegt werden (Warshamanage *et al.*, 2013).

Notwendigkeit, auch große Strukturmodelle, z.B. mit 12 Schichten und 2688 unabhängigen Atomen in einer Elementarzelle von ca. 29.000 \AA^3 Volumen, zu berücksichtigen, verhindert heutzutage einen zügigen Einsatz von quantenmechanischen Methoden wie der dispersionskorrigierten Dichtefunktional-Theorie. Daher wurde für Pigment Rot 170 und ähnliche Hydrazone ein maßgeschneidertes Kraftfeld entwickelt.

3.4.9.1 Aufbau der geordneten Modelle

Zum Aufbau der Modelle wurde die bekannte Elementarzelle der gemittelten Kristallstruktur gewählt. Die Schichten liegen parallel zur (1 0 0)-Ebene, die Richtungen **b** und **c** beschreiben die Translationssymmetrie der Schichten und **a** beschreibt die Stapelrichtung. Die Standardzelle mit den Gitterparametern $a = 7,2 \text{ \AA}$, $b = 24,8 \text{ \AA}$, $c = 25,0 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 109,8^\circ$ fasst zwei Schichten. Für größere Modelle werden Superzellen durch entsprechende Vervielfachung von a erzeugt.

Die Stapelsequenzen wurden auf mehreren Wegen erzeugt:

a) ausgehend von Modell 1 wird für jede Schicht für ein Molekül die Position entweder auf Hauptbesetzung oder auf Nebenbesetzung ausgewählt. Das festgelegte Molekül legt dann die Positionen aller Moleküle seiner Schicht fest und die gesamte Schicht liegt dann auf „9“, auf „1“ oder auf der Zusatzposition „P“. Für zwei Schichten ergeben sich 4 Modelle, nämlich '99', '91', '19' und '11', wobei '91' und '19' miteinander entartet sind. Die Zahl geordneter Modelle und die Komplexität der Entartungen steigen mit der Größe der Elementarzelle und der Anzahl der Schichten.

b) ausgehend von Modell 2 wird für alle fehlgeordneten Schichten analog wie in a) verfahren; man erhält Schichten auf den Positionen „6“ oder „3“. Geordnete Schichten werden für einfache Modelle unverändert auf „f“ übernommen, für komplexere Modelle werden auch Schichten auf den Zusatzpositionen „X“ und „Y“ eingebaut.

c) ausgehend von den lokalen Symmetrieelementen werden Modelle durch die Abfolge der Translationsvektoren '+' und '-' aufgebaut. Dabei werden neben Modellen aus a) und b) weitere monokline und außerdem triklin Modelle erzeugt.

Dabei gilt anzumerken, dass durch die Auswahl der besetzten Positionen in a) und b) geordnete Modelle erzeugt werden können, welche neue Translationsvektoren beinhalten und durch die Methode c) nicht erfasst werden. Diese Modelle werden gesondert diskutiert in § 3.4.9.5.

3.4.9.2 Methoden und maßgeschneidertes Kraftfeld

Alle Gitterenergieminimierungen wurden mit Kraftfeldmethoden im Modul Forcite im Programm Materials Studio 4.4 (Accelrys, 2008) mit dem o.g. maßgeschneiderten Kraftfeld auf Basis des Dreiding-Kraftfelds (Mayo *et al.*, 1990) durchgeführt. Die Anpassungen des Kraftfelds beinhalten die Implementierung der 6-exp-Potentiale für van der Waals-Wechselwirkungen statt der üblichen 6-12-Potentiale, wie von den Entwicklern des Kraftfelds empfohlen (Mayo *et al.*, 1990). Atomladungen wurden im Programm Gaussian 03 mit dem Basissatz 6-311G** (Krishnan *et al.*, 1980; Frisch *et al.*, 2004) durch Anpassung ans elektrostatische Potential mit Einschränkung der Dipole durch das Dipolmoment des Moleküls mit den Methoden MK (Besler *et al.*, 1990) sowie CHelpG (Breneman & Wiberg, 1990) errechnet. Durch Gitterenergieminimierungen an den bekannten geordneten Phasen von P.R. 170 und einfachen geordneten Modellen der β -Phase ergab sich, dass die Ladungen nach der MK-Methode für P.R. 170 besser geeignet sind, da mit ihnen die Schichtgeometrie korrekt reproduziert wurde.

Anpassungen am Kraftfeld wurden vorgenommen, um die Beschreibung und Handhabung der im ursprünglichen Dreiding-Kraftfeld nicht implementierten Hydrazon-Gruppe zu verbessern sowie die Handhabung der aromatischen Aminogruppen und Amide zu verbessern. Der Parameter (X – N_R – C_R – X), welcher den Torsionswinkel um eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in einem konjugierten System beschreibt, wurde von 25 auf 30 kcal/mol erhöht. Neue Parameter wurden für die Hydrazon-Gruppe eingeführt: der Torsionsparameter (N_R – N_R – C_R – C_R), welcher den Torsionswinkel um die Bindung der Hydrazon-Gruppe ans aromatische Gerüst beschreibt, wurde mit 35 kcal/mol und einer Periodizität von 180° eingeführt. Ein Winkelparameter (C_R – C_R – N_R),

welcher den Bindungswinkel zwischen dem aromatischen Gerüst und der Aromat-Hydrazon-Bindung beschreibt, wurde mit $150 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ mit dem Standardwert von 120° eingeführt. Die erhaltene Parametrisierung wurde an einigen Hydrazon-Verbindungen mit bekannten Kristallstrukturen, wie aus der CSD-Datenbank entnommen, erprobt. Die Gitterenergieminimierungen haben dabei sowohl die Konformationen der Moleküle als auch die Kristallstrukturen gut reproduziert, inklusive der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und der Orientierungen und Packungen der Moleküle. Die Ergebnisse wurden durch die „root mean square deviation“ (r.m.s.d.) nach van de Streek & Neumann, 2010, quantifiziert (siehe Tabelle 3.4.1).

Tabelle 3.4.1: Hydrazon-Verbindungen und erhaltene r.m.s.d.-Werte.

| Verbindung (CSD-Eintrag) | Veröffentlicht | r.m.s.d. |
|--------------------------|--------------------------------|----------|
| ANACMO | Kobelt <i>et al.</i> , 1972 | 0,270 |
| CABWAE | Yatsenko <i>et al.</i> , 2001 | 0,162 |
| CICCUN | Schmidt <i>et al.</i> , 2006 | 0,249 |
| CIPGMR10 | Paulus, 1982 | 0,140 |
| MNIPZN | Whitaker, 1978 a | 0,093 |
| OLOCAT | Chang <i>et al.</i> , 2003 | 0,114 |
| UJIGAW | Das & Biswas, 2010 | 0,124 |
| VEHXIP | Gridunova <i>et al.</i> , 1989 | 0,115 |
| VEHXOV | Gridunova <i>et al.</i> , 1989 | 0,119 |

Damit war die Eignung des maßgeschneiderten Kraftfelds für die zu untersuchende Stapelfehlordnung gezeigt. Während der Gitterenergieminimierungen wurde mehrfach die experimentell bekannte Phasenumwandlung zur γ -Phase teilweise oder vollständig beobachtet. Dies wurde an der Wanderung der Moleküle längs der **b**-Achse und an der Ausbildung gewellter Schichten festgestellt. Um diesen Effekt zu unterbinden, wurden Gitterparameter fixiert, mehrere miteinander entartete Modelle unabhängig voneinander optimiert sowie mehrstufige Optimierungen mit teilweiser Fixierung der Atompositionen

auf der ersten Stufe durchgeführt. Alle Atompositionen wurden letztendlich frei optimiert und alle Moleküle als vollständig flexibel behandelt.

3.4.9.3 Einzelmolekül und freie Schicht

Die Molekülgeometrie aus Einkristalldaten wird durch Kraftfeldrechnungen gut reproduziert und zeigt eine ähnlich gute Übereinstimmung mit der Molekülgeometrie aus quantenmechanischen Rechnungen, was die Tauglichkeit des maßgeschneiderten Kraftfelds bestätigt.

Daraufhin wurde eine isolierte periodische Schicht in vacuo optimiert, was zu Gitterparametern von $b = 18,55 \text{ \AA}$; $c = 25,28 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,083^\circ$ führte. Dabei erhielt man eine Schichtgeometrie und Topographie, welche der stabilsten γ -Phase am meisten ähneln, während die Topographie der Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit der β - als auch mit der γ -Phase übereinstimmt. Die Moleküle bilden auch in der freien Schicht Dimere über die Amid-Gruppen; jede Amid-Gruppe ist über den am Dimer unbeteiligten Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Peptid-Gruppe eines weiteren Moleküls verbunden. Die Moleküle sind gegen die Ebene der Schicht gekippt und ausgelenkt, die resultierende Schicht ist kompakter und gewellt. Damit ist gezeigt, dass die Schichtgeometrie der β -Phase durch die Wechselwirkungen der Schichten untereinander zustande kommt. Im Vergleich zur γ -Phase zeigt die β -Phase also einen ausgeprägten Packungseffekt.

3.4.9.4 Zur monoklinen Kristallstruktur

Bei der kombinatorischen Erzeugung von Sequenzen erhält man gleichermaßen monokline wie trikline Strukturen. Kennzeichnend für monokline Strukturen ist die gleiche Anzahl der Translationsvektoren '+' und '-' darin.

Zieht man nun die Entartungen hinzu, so sind alle monoklinen Strukturen stets mit monoklinen Strukturen entartet, und trikline mit triklinen. Dabei folgt aus der Symmetrie der Translationsvektoren '+' und '-' selbst, dass für jede trikline Struktur eine mit ihr entartete

ebenso triklone Struktur existiert, die durch systematische Vertauschung der Translationsvektoren erzeugt wird, z.B. '+ + + +' und '- - - -'. Für den Gitterparameter γ solcher Paare gilt $\gamma(' + + + +') = 180^\circ - \gamma(' - - - -')$. Bei der statistischen Auswertung der Nachbarschaften tragen sie zu gleichen Anteilen analog miteinander entarteter Nachbarschaften dazu. Daraus folgt, dass für jede beliebige endliche Abfolge von Translationsvektoren im unendlichen Kristall die Wahrscheinlichkeit gleich groß ist, eine mit ihr durch Vertauschung aller Translationsvektoren entartete Abfolge anzutreffen. Im unendlichen Kristall ist die Anzahl der Translationsvektoren '+' und '-' gleich und die resultierende Translation längs **b** gleich Null. Die gemittelte Struktur ist dadurch monoklin.

3.4.9.5 Bevorzugte Stapelsequenzen

Gitterenergieminimierungen zeigen, dass für 4-Schichten-Modelle die Sequenz '- + + -' (= '9199') am günstigsten ist. Diese Sequenz kann durch Positionen auf Vollbesetzung und Hauptbesetzung im Modell 2, Sequenz 'f6f6'. Die entsprechend verdoppelte Sequenz '- + + - - + + -' ist die energetisch günstigste für 8-Schichten-Modelle. Für 12-Schichten-Modelle fanden wir unerwarteterweise, dass die weniger geordnete Sequenz '+ - + - + - + + - + - -' um 0,04 kJ/mol günstiger ist. In einem Bereich von 0,5 kJ/mol findet sich eine Vielzahl anderer Sequenzen, die sich aus den Motiven '- + -' und '+ + -' ergeben. Die geordnete Sequenz '+ - + -' (= 'f3f6'), welche der Hauptbesetzung im Modell 1 entspricht, ist nur 0,87 kJ/mol ungünstiger als '- + + -' (= 'f6f6'). Die hohe Zahl energetisch eng beieinander liegender möglicher Sequenzen, die nahtlos ineinander übergehen können, manifestiert sich in der Stapelfehlordnung.

Tabelle 3.4.2: β -P.R. 170: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen.

Relative Gitterenergien sind in kJ/mol angegeben; Bezugswert ist die Gitterenergie der Sequenz '++'. Zur Notation der Sequenzen siehe § 3.4.9.1. Entartungen g_i geben die Anzahl der symmetrieäquivalenten Möglichkeiten für den Aufbau einer Struktur für eine gegebene Anzahl Schichten an.

| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | Relative Energie kJ/mol |
|------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|
| 2-Schichten-Modelle (Z = 8) | | | | | |
| ++ | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +- | 99 | | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| | | Entartungssumme: | | 4 | |
| 4-Schichten-Modelle (Z = 16) | | | | | |
| ++++ | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +++- | | | $P \bar{1}, Z = 16$ | 8 | -1,53 |
| + - + - | 9999 | f3f6 | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| - + + - | 9199 | f6f6 | $P 2_1/a, Z = 16$ | 4 | -2,05 |
| | | Entartungssumme: | | 16 | |
| 6-Schichten-Modelle (Z = 24) | | | | | |

| ++++++ | | | $P\bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|
| +++++- | | | $P\bar{1}, Z = 24$ | 12 | -1,21 |
| ++++-- | | | $P\bar{1}, Z = 24$ | 12 | -1,42 |
| +++--+ | | | $P\bar{1}, Z = 24$ | 12 | -1,42 ^{a)} |
| ++-+- | | | $P\bar{1}, Z = 12$ | 12 | -1,46 |
| +--+- | 999999 | | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| -+-+- | 919199 | | $P 2_1, Z = 24$ | 6 | -1,65 |
| -++++- | 919919 | | $P 2_1, Z = 24$ | 6 | -1,30 |
| | | Entartungssumme: | | 64 | |
| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | Relative Energie kJ/mol |
| ausgewählte 8-Schichten-Modelle (Z = 32) | | | | | |
| +++++++ | | | $P\bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +++++++- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -0,99 |
| +++++++-- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,23 |
| +--+- | 99999999 | f3f6f3f6 | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| -+-+- | 91999199 | f6f6f6f6 | $P 2_1/a, Z = 16$ | 4 | -2,05 |
| ++++----- | P1991991 | X6f6Y3f3 | $P 2_1, Z = 32$ | 8 | -1,41 |
| ausgewählte 10-Schichten-Modelle (Z = 40) | | | | | |

| | | | | | |
|---|--------------|--------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|
| +++++ | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| + - - + - - + - - | 9999999999 | | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| - + + - + - - + - - | 9199999999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,80 |
| ausgewählte 12-Schichten-Modelle (Z = 48) | | | | | |
| +++++ | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +++++ | | | $P \bar{1}, Z = 48$ | 24 | -0,73 |
| + - - + - - + - - | 999999999999 | f3f6f3f6f3f6 | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| - + + - - + + - - + + - | 919991999199 | f6f6f6f6f6f6 | $P 2_1/a, Z = 16$ | 4 | -2,05 |
| + - - + - - + - - | 999999991919 | f6f3f6f3f6f6 | $P 2_1, Z = 48$ | 24 | -2,09 ^{a)} |
| + - - + - - + - - | 999999999919 | f6f3f6f3f6f6 | $P 2_1, Z = 48$ | 24 | -1,71 |
| Geordnete Phasen von P.R. 170 | | | | | |
| | | | Raumgruppe | Relative Energie kJ/mol | |
| α -phase | | | $P 2_1 2_1 2_1, Z = 4$ | | 0,85 |
| γ -phase | | | $P 2_1/c, Z = 4$ | | -7,72 |

a) Ergebnisse mehrstufiger Gitterenergieminimierungen.

3.4.9.6 Vergleich mit der α - und der γ -Phase

Gitterenergieminimierungen wurden auch für die α - und die γ -Phase durchgeführt. Die erhaltenen Gitterenergien stimmen mit den experimentell beobachteten Stabilitäten und Phasenumwandlungen gut überein. So besitzt die α -Phase die schlechteste und die γ -Phase die beste Gitterenergie. Die Energien der geordneten Modelle der β -Phase befinden sich zwischen den beiden (siehe Tabelle 3.4.2, Seite 103).

Die α -Phase (Schmidt *et al.*, 2006) unterscheidet sich von den Schichtstrukturen der anderen Phasen durch das dreidimensionale Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese fixieren die Moleküle und erlauben keine Fehlordnung, erzwingen allerdings eine wesentlich stärkere Änderung der Molekülkonformation.

Die γ -Phase (Schmidt *et al.*, 2006) zeigt eine der β -Phase ähnliche Schichtstruktur. Durch die in **b**-Richtung gewellten Schichten erfolgt ihre Stapelung ohne eine Translation in **b**-Richtung. Variationen in der Translationskomponente in **c**-Richtung sind theoretisch möglich. Gitterenergieminimierungen mit systematisch erprobten Translationsvektoren haben jedoch gezeigt, dass die modifizierten Modelle entweder zur ursprünglichen γ -Phase konvergieren oder drastische Verschlechterungen der Gitterenergie zur Folge haben, z.T. mit stark verzerrter Schichtgeometrie oder Verlust der Schichtstruktur.

3.4.10 Nachbarschaften und Auswertung nach Boltzmann

Als Vereinfachung nehmen wir an, dass die Energie einer Schicht oder eines Paares direkt benachbarter Schichten von ihren Nachbarn in einem endlichen Abstand bestimmt wird. Dadurch lässt sich eine Schicht oder ein festgelegtes Schichtenpaar als Mittelpunkt eines endlichen Stapelmotivs betrachten. Für diese Stapelmotive nehmen wir an, dass sie näherungsweise additiv zur Gitterenergie beitragen. Damit setzt sich die Gitterenergie aus einer von der Modellgröße abhängigen Zahl von Summanden zusammen. Die Anzahl der möglichen Motive selbst wird kombinatorisch bestimmt, wobei für Motive ähnliche Überlegungen zu Entartungen gelten wie für periodische Sequenzen.

Aus der Annahme der Additivität für Stapelmotive folgt, dass die Energien der Stapelmotive, die Gitterenergien und die Häufigkeiten der Motive in den geordneten Strukturmodellen ein lineares Gleichungssystem bilden. Da die Anzahl der Modelle dabei größer als die Anzahl der Motive ist, ist das Gleichungssystem überdefiniert und muss über eine Optimierungsmethode gelöst werden. Man erhält damit optimal genäherte Energien der Motive. Diese können mittels der Boltzmann-Statistik ausgewertet werden.

Aus den Energien der Motive erhält man über die Besetzungsverhältnisse ihre Wahrscheinlichkeiten. Diese Wahrscheinlichkeiten beschreiben damit die relative Häufigkeit einer bestimmten endlichen Nachbarschaft für ein bestimmtes Bezugselement. Damit erfolgt die Beschreibung der Lokalstruktur.

Die Wahrscheinlichkeiten sind in Tabelle 3.4.3 aufgeführt.

Tabelle 3.4.3: β -P.R. 170: Wahrscheinlichkeiten für lokale Motive aus drei Translationsvektoren (4 Schichten).

- a) entwickelt aus dem kombinatorisch vollständigen Satz der 4-Schichten-Modelle
- b) entwickelt aus dem kombinatorisch vollständigen Satz der 6-Schichten-Modelle
- c) entwickelt aus dem kombinatorisch vollständigen Satz der 8-Schichten-Modelle

a)

| Berechnet aus den 4-Schichten-Modellen | | | |
|--|-------------------|----------------------|-------------------------------|
| Motiv | Energie in kJ/mol | Entartung des Motivs | Wahrscheinlichkeit des Motivs |
| +++ | -0,04 | 2 | 0,1380 |
| ++-=-++ | -2,12 | 4 | 0,6405 |
| --+ | -1,21 | 2 | 0,2215 |

b)

| Berechnet aus den 6-Schichten-Modellen | | | |
|--|-------------------|----------------------|-------------------------------|
| Motiv | Energie in kJ/mol | Entartung des Motivs | Wahrscheinlichkeit des Motivs |

| | | | |
|--------|-------|---|--------|
| +++ | -0,18 | 2 | 0,1527 |
| ++--++ | -1,92 | 4 | 0,6161 |
| -- | -1,21 | 2 | 0,2312 |

c)

| Berechnet aus den 8-Schichten-Modellen | | | |
|--|-------------------|----------------------|-------------------------------|
| Motiv | Energie in kJ/mol | Entartung des Motivs | Wahrscheinlichkeit des Motivs |
| +++ | -0,39 | 2 | 0,1528 |
| ++--++ | -2,12 | 4 | 0,6143 |
| -- | -1,43 | 2 | 0,2329 |

Die Wahrscheinlichkeiten der Motive sind von der Größe der Strukturmodelle abhängig, aber in guter Übereinstimmung zueinander. Mit der Größe der Modelle steigen nicht nur die nötige Menge besagter unabhängiger Modelle und der Aufwand ihrer Gitterenergie-minimierungen, sondern auch die Genauigkeit der Methode.

3.4.11 Lokalstruktur und Einfluss der benachbarten Schichten

Innerhalb einer Schicht bestimmen van der Waals-Wechselwirkungen, Coulomb-Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindungen die Geometrie. Durch den Beitrag der Wasserstoffbrückenbindungen ist diese sehr rigide. Bewegung oder Rotation der Moleküle bezüglich der Schicht sind kaum möglich. Dagegen sind geringe Abweichungen der Molekülebene von der Schichtebene mit nur geringen Verlusten an Energie verbunden, wie von der Optimierung der freien Schicht und vom Vergleich mit der γ -Phase her bekannt.

Gitterenergieminimierungen zeigen, dass die Schichtgeometrie von der Anordnung der benachbarten Schichten sowie der übernächsten Nachbarn beeinflusst wird. Beispielsweise sei hier eine Schicht mit übereinander liegenden Nachbarn im Motiv '+ -' mit einer Schicht mit versetzt liegenden Nachbarn im Motiv '+ +' verglichen. Die Geometrien dieser

Schichten zeigen geringen Abweichungen voneinander, mit dem größten Atomabstand von 0,32 Å und einem r.m.s.d.-Wert von 0,157 Å (siehe Abb. 3.4.14).

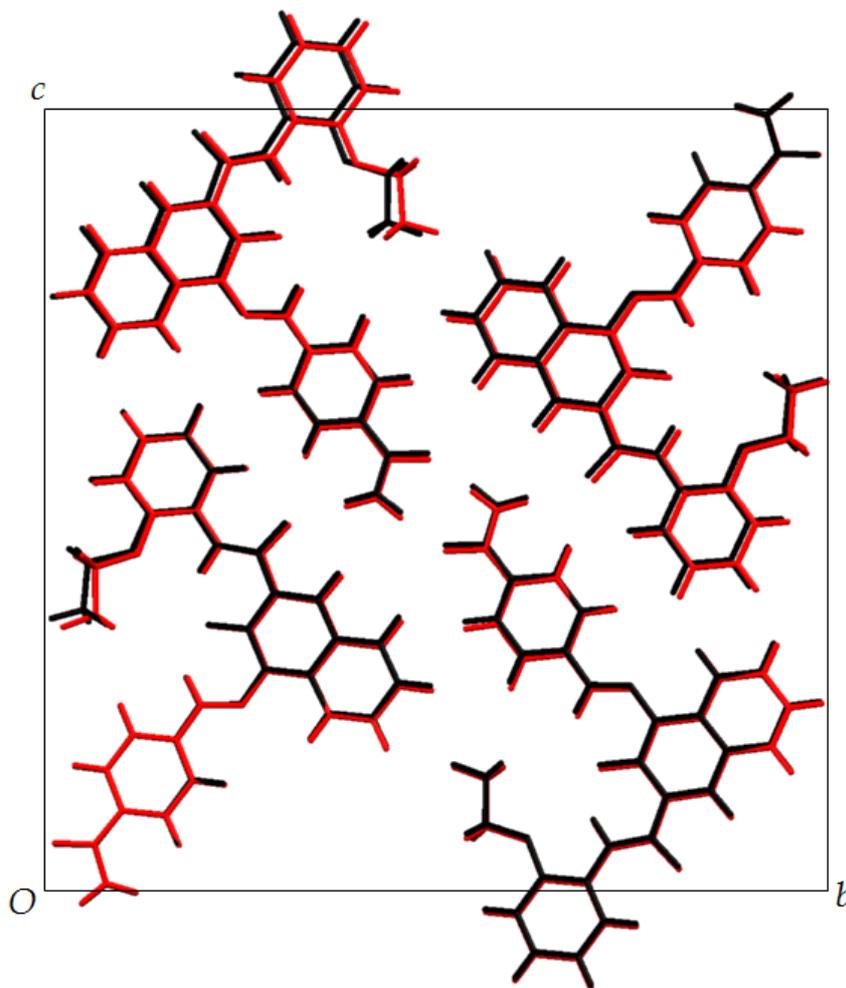


Abbildung 3.4.14: Beeinflussung der Schichtgeometrie durch benachbarte Schichten.

Rot: Schicht mit übereinander liegenden Nachbarn im Motiv '+ -'.

Schwarz: Schicht mit versetzt liegenden Nachbarn im Motiv '+ +'.

Entspricht den Motiven 999 und 991 im Modell 1. Projektion längs \mathbf{a}^* .

Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

Die hohe Ähnlichkeit der Schichtgeometrien bei unterschiedlichen Nachbarn erklärt das Fehlen von auffälligen „anisotropic displacement parameters“ (ADP) in Einkristalldaten.

Die obere wie die untere übernächste Schicht können gegenüber der Bezugsschicht 1) um die Translationsvektoren '+' und '-' jeweils einmal verschoben sein, was $\Delta y = 0b$ ergibt; 2) um einen der Translationsvektoren '+' oder '-' zweimal verschoben sein, was $\Delta y = \pm 0,842b$ ergibt. Die Wechselwirkungen zu übernächsten Nachbarn sind dabei maßgeblich von der Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen. Diese wurden mit dem maßgeschneiderten Kraftfeld einzeln berechnet. Für den o.g. Fall 1) mit $\Delta y = 0b$ sind, abhängig von der weiteren Umgebung, die Wechselwirkungen einer Schicht zu übernächster Schicht für den Coulomb-Anteil um 0,6-0,9 kJ/mol und für den van der Waals-Anteil um etwa 0.15 kJ/mol günstiger. Die Wechselwirkungen zeigen hier ebenso einen Einfluss auf die Schichtgeometrie. Für diesen Einfluss der übernächsten Nachbarn werden hier beispielsweise die übereinander liegenden Nachbarn oberhalb und unterhalb der jeweils nächsten Nachbarn im Motiv '+-' genannt, also die Motive '-+-+' und '++--' miteinander verglichen. Die Geometrien der zentralen Schichten im Motiv zeigen hier geringere Abweichungen voneinander als es für unterschiedliche nächste Nachbarn der Fall war mit dem größten Atomabstand von 0,28 Å und einem r.m.s.d.-Wert von 0,128 Å (siehe Abb. 3.4.15).

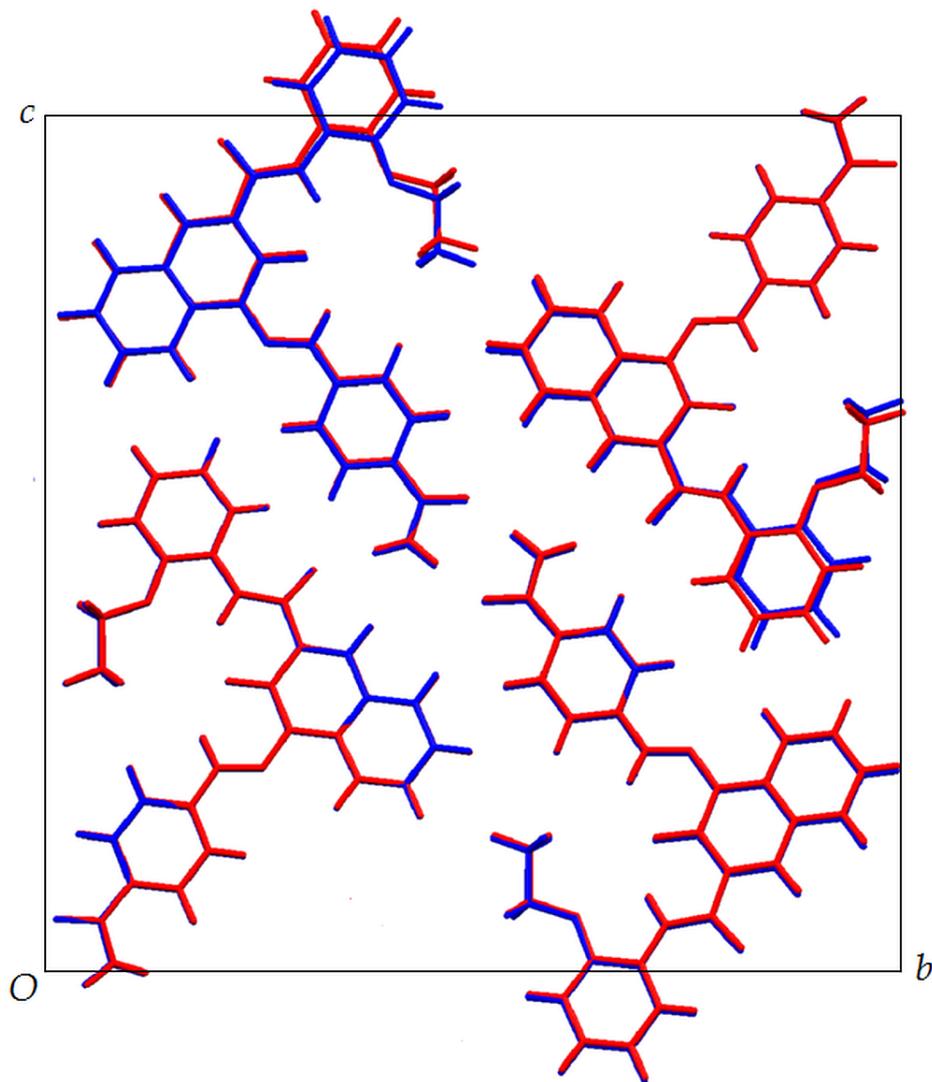


Abbildung 3.4.15: Beeinflussung der Schichtgeometrie durch übernächste Nachbarn bei gleichen nächsten Nachbarn.

Rot: zentrale Schicht im Motiv '- + - +'. Blau: zentrale Schicht im Motiv '+ + - -'.

Entspricht den Motiven 99999 und 19991 im Modell 1. Projektion längs \mathbf{a}^* .

Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.4.12 Simulation von Beugungsdaten

Beugungsmuster für fehlgeordnete Strukturen können mithilfe sehr großer Supercellen erfolgreich reproduziert werden. Die Strukturen werden üblicherweise unter Benutzung von bereits optimierten Strukturen aus kleinen Supercellen aufgebaut. Für 100-Schichten-Modelle von P.R. 170 wurden dementsprechend 10-Schichten-Modelle optimiert. Bei

hinreichender Größe der Superzelle kann die Geometrie einzelner Schichten dabei sowohl gemittelt bzw. aus Einkristalldaten übernommen werden wie auch aus optimierten Strukturen übernommen werden, da ihr Einfluss gegenüber der zu simulierenden diffusen Streuung vernachlässigbar ist.

Zuerst wurde ein 100-Schichten-Modell mit zufälliger Stapelsequenz erzeugt, indem 100 Schichten gemäß den Besetzungen zufällig auf die Positionen „9“ und „1“ verteilt wurden. Das Modell wurde um eine Schicht auf der Zusatzposition „P“ erweitert. Durch den Aufbau allein anhand der Positionen ergab sich eine zufällige Stapelsequenz. Mit diesem Modell wurden ein Pulverdiagramm und Einkristall-Beugungsmuster simuliert.

Das Pulverdiagramm erscheint auf den ersten Blick dem experimentellen ähnlich, besitzt jedoch zusätzliche Reflexe bei 9.5° und 16.5° in 2θ (siehe Abb. 3.4.16, markiert mit Pfeilen). Da auch die Reflexprofile nicht sauber wiedergegeben werden, ist die gesamte Übereinstimmung schlecht. Ein Modell zufälliger Stapelsequenz scheint wenig geeignet zur Beschreibung der Stapelfehlordnung.

Daher wurde ein neues 100-Schichten-Modell unter Berücksichtigung der Lokalstruktur aufgebaut. Hierfür wurden die Wahrscheinlichkeiten der Stapelmotive aus § 3.4.10.2 herangezogen. Dafür wurde jeder Translationsvektor in der Stapelsequenz in Abhängigkeit von den vorherigen Vektoren gemäß den Wahrscheinlichkeiten der Motive „gewürfelt“, bis die Häufigkeiten der Motive den Ergebnissen der statistischen Auswertung der Gitterenergieminimierungen entsprachen. Die erhaltene Stapelsequenz wurde so normiert, dass das Strukturmodell monoklin war. Für dieses Modell wurden ein Pulverdiagramm und Einkristall-Beugungsmuster simuliert. Das Pulverdiagramm zeigt eine wesentlich verbesserte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dabei werden nicht nur die Reflexlagen und Intensitäten, sondern auch die ungewöhnlichen Reflexprofile gut reproduziert (Abb. 3.4.16).

Bei der Simulation von Einkristall-Beugungsmustern nutzt man die Verschmelzung der Überstrukturreflexe zur Simulation der diffusen Streuung. Bei den 100-Schichten-Modellen werden zwischen Paaren von Bragg-Reflexen jeweils 99 solcher Überstruktur-

flexe erzeugt. Da die Fehlordnung eindimensional längs der **a**-Achse vorliegt, entstehen damit diffuse Stäbe längs **a*** im reziproken Raum.

Vergleicht man nur die 100-Schichten-Modelle miteinander und mit experimentellen Daten, so wird ersichtlich, dass auch eine rein zufällige Stapelsequenz Beugungsmuster mit diffuser Streuung zu erzeugen vermag. In Zonen starker diffuser Streuung ist der Effekt der Lokalstruktur zwar schwerer zu erkennen (Abb. 3.4.17), dennoch vorhanden. In anderen Zonen (Abb. 3.4.18) wird deutlich sichtbar, dass mit zufälliger Stapelsequenz erzeugte Beugungsmuster die experimentellen nicht sauber reproduzieren. In den Abb. 3.4.17 sowie 3.4.18 sind z.T. überschüssige Reflexe und scharfe Reflexe anstelle der experimentell beobachteten Auslöschungen zu erkennen. Die Übereinstimmung wird wesentlich verbessert durch die Berücksichtigung der Lokalstruktur.

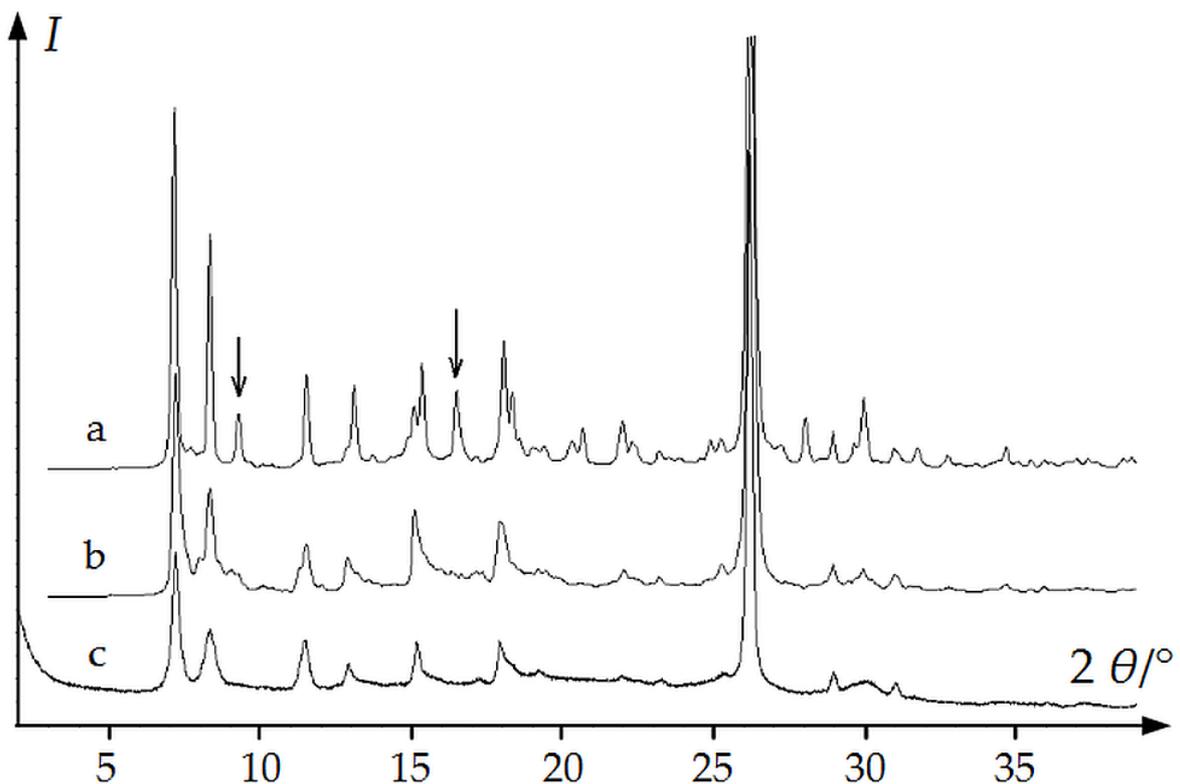


Abbildung 3.4.16: Vergleich der Pulverdiagramme.

- a) simuliertes Pulverdiagramm für ein 100-Schichten-Modell mit zufällige Stapelsequenz
- b) simuliertes Pulverdiagramm für ein 100-Schichten-Modell mit Lokalstruktur
- c) experimentelles Pulverdiagramm bei 100 K.

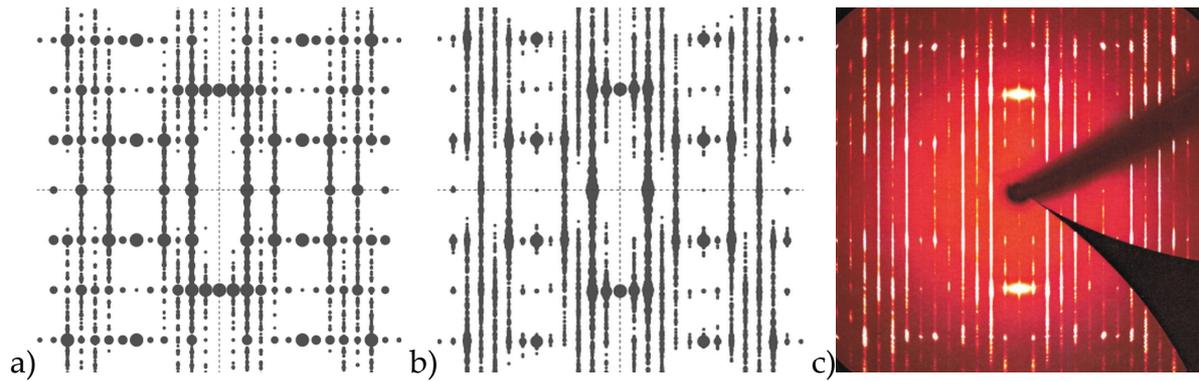


Abbildung 3.4.17: Simulierte und experimentelle Einkristall-Beugungsmuster der β -Phase von P.R. 170: Zonenachse (0 0 1).

a) Simuliertes Beugungsmuster für zufällige Stapelsequenz;

b) Simuliertes Beugungsmuster für Stapelsequenz mit Lokalstruktur;

c) experimentelles Beugungsmuster. Achsen: a^* senkrecht, b^* waagrecht. Reflexintensität wird in simulierten Beugungsmustern mit der Größe der Punkte dargestellt. Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

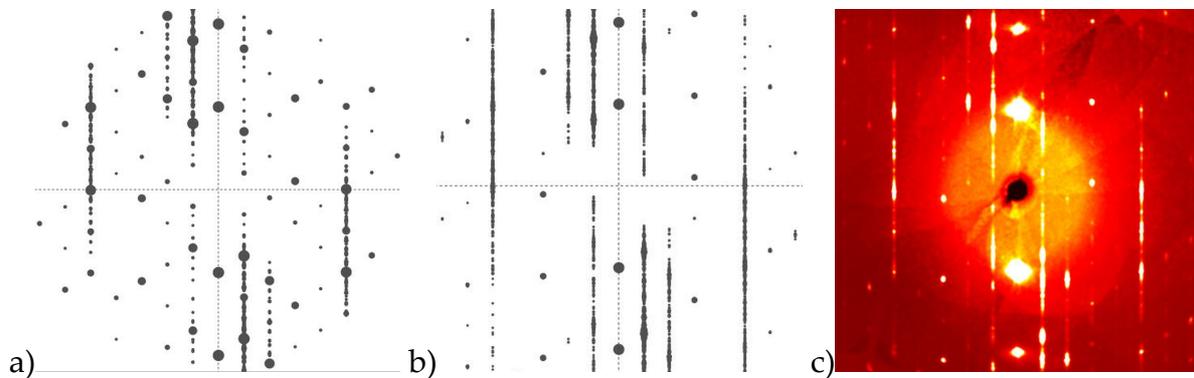


Abbildung 3.4.18: Simulierte und experimentelle Einkristall-Beugungsmuster der β -Phase von P.R. 170: Zonenachse (0 1 2).

a) Simuliertes Beugungsmuster für zufällige Stapelsequenz;

b) Simuliertes Beugungsmuster für Stapelsequenz mit Lokalstruktur;

c) experimentelles Beugungsmuster.

Achse a^* senkrecht. Reflexintensität wird in simulierten Beugungsmustern mit der Größe der Punkte dargestellt. Abbildung nach Teteruk *et al.*, 2014.

3.5 Septulen

3.5.1 Molekül, Synthese, Konformationen

Septulen, ein Vertreter der Annulene, ist wegen seiner siebenzähligen Symmetrie im Vergleich der Bindungsmodelle von Kekulé und Clar von besonderem Interesse (Abb. 3.5.1). Seine Eigenschaften ähneln trotz ungleicher Bindungsmuster denen vom sechszähligen Annulen, dem Kekulen (Kumar *et al.*, 2012).

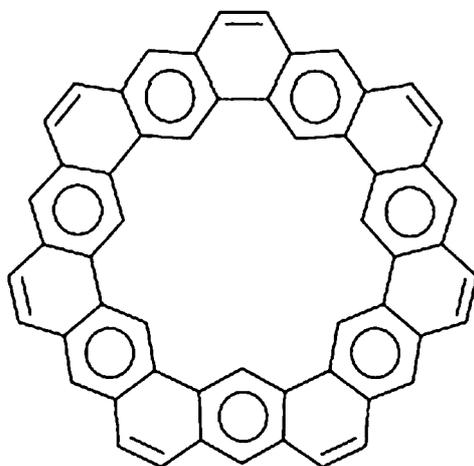


Abbildung 3.5.1: Molekülstruktur von Septulen.

Septulen mit aromatischen Ringen nach Clar.

Abbildung nach Kumar *et al.*, 2012.

Die Synthese erfolgt durch einen Ringschluss durch Metathese („ring closing metathesis“, RCM) aus einem derivatisierten Zyklohepta-*m*-phenylen, welches neben anderen Oligomeren bei der Polymerisation eines spezifischen deuterierten Monomers anfällt (Kumar *et al.*, 2012). Durch geeignete Reaktionsbedingungen wird dabei die Polymerisation unter Anreicherung der ringförmigen Oligomere geführt. Nach Aufarbeitung in z.B. THF erhielten Kumar *et al.* Septulen als beständige gelbe Kristalle.

Für das Septulen wurde mit quantenmechanischen Methoden eine optimale Konformation berechnet (Abb. 3.5.2 b). Weiterhin wurde die Kristallstruktur des Septulens durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen bestimmt (Kumar *et al.*, 2012). Überraschenderweise wurde im Festkörper eine abweichende Konformation beobachtet (Abb. 3.5.2 a).

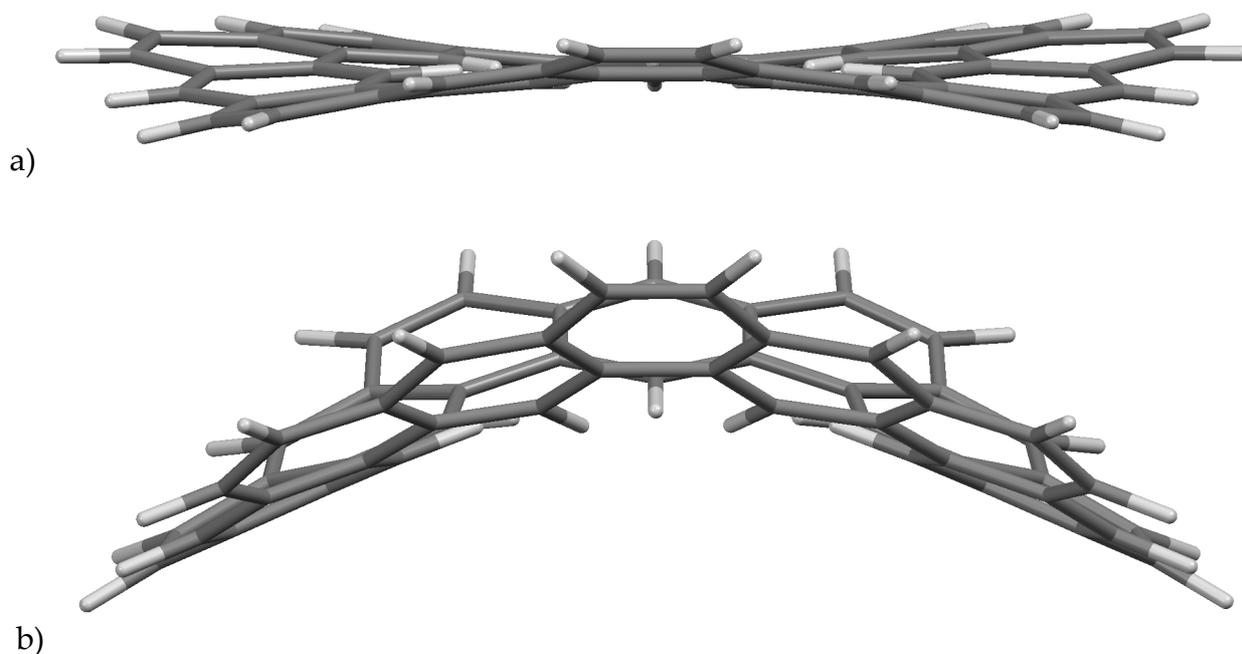


Abbildung 3.5.2: Konformationen von Septulen.

a) Konformation im Festkörper; b) Konformation aus quantenmechanischen Rechnungen.

Septulen zeigt im Festkörper eine flache Konformation, während aus den quantenmechanischen Berechnungen eine sattelförmige Konformation erhalten wurde. Das beobachtete Packungsmuster entspricht dem von Kekulen in einer Fischgrät-Struktur. Die Bindungslängen unterstützen dabei das Modell von Clar, welches das Septulen als ein System von lokalisierten aromatischen Ringen beschreibt (Abb. 3.5.1; Kumar *et al.*, 2012).

3.5.2 Gitterenergieminimierungen

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Konformationen von Septulen wurden Gitterenergieminimierungen in Materials Studio 4.4, Modul Forcite (Accelrys, 2008), mit dem Kraftfeld Dreiding mit dem 6-12-Potential (Mayo *et al.*, 1990) durchgeführt.

Atomladungen wurden mit dem Gasteiger-Algorithmus (Gasteiger & Marsili, 1978) zugewiesen; Coulomb-Wechselwirkungen und van der Waals-Wechselwirkungen mit der Ewald-Summation errechnet. Die Kohlenstoffgerüste in den zu untersuchenden Konformationen des Septulens wurden dabei zunächst als starr gehandhabt; in späteren Rechnungen wurden die Moleküle als vollständig flexibel behandelt. Die Elementarzellen wurden vor den Gitterenergieminimierungen ggf. vergrößert. Zur unabhängigen Positionierung der Moleküle wurden die Rechnungen in Materials Studio 4.4 in der Raumgruppe *P* 1 unter gleichzeitiger Optimierung der Gitterparameter durchgeführt. Für die in § 3.5.1 beschriebenen Konformationen wurden mit den o.g. Kraftfeldrechnungen die Einzelmolekülenergien berechnet. Für jedes Modell wurde die Gitterenergie als Differenz der gesamten Energie und der Einzelmolekülenergie der zugehörigen Konformation errechnet. Für die Konformationen von Septulen zeigen die Einzelmolekülenergien aus Kraftfeldrechnungen dabei eine ähnliche Differenz wie die Ergebnisse von quantenmechanischen Berechnungen der Einzelmolekülenergie. Die Konformationsänderung bedeutet einen Verlust an Energie. Die Einzelmolekülenergien der Konformationen unterscheiden sich nach quantenmechanischen Berechnungen um ca. 5,8 kcal/mol (Kumar *et al.*, 2012) und nach Kraftfeldrechnungen um ca. 6,9 kcal/mol.

3.5.3 Packungseffekt

Aus der Optimierung der experimentellen Kristallstruktur mit der starren experimentellen Konformation wurde eine Gitterenergie von -369,93 kJ/mol erhalten. Die Struktur verblieb dabei nahezu unverändert (Abb. 3.5.3).

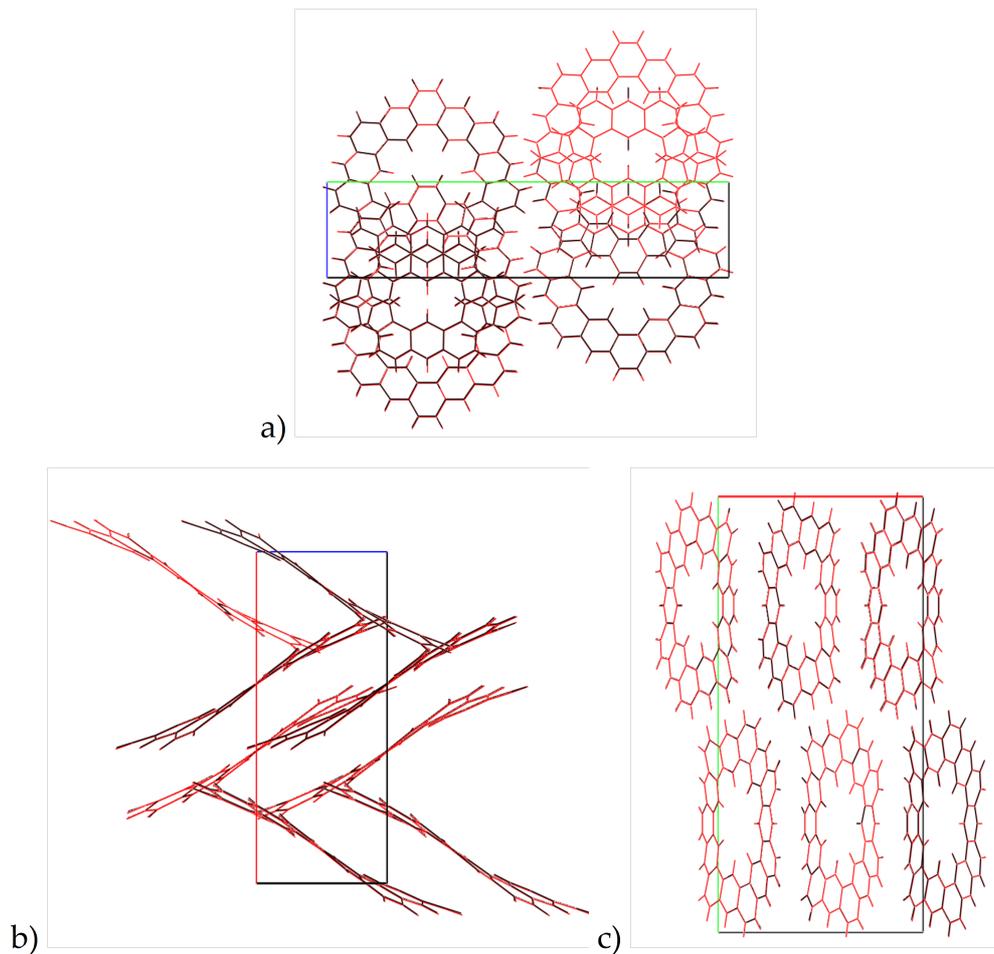


Abbildung 3.5.3: Septulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen I.

Vergleich der experimentellen Kristallstruktur (schwarz) mit den Ergebnissen der Optimierung für die starre experimentelle Konformation (rot). a) Projektion längs **a**. b) Projektion längs **b**. c) Projektion längs **c**.

Ersetzte man jedoch die Moleküle in der experimentellen Kristallstruktur durch starre Moleküle mit der quantenmechanisch optimierten Konformation, so hatte dies drastische Verzerrungen der Packung zur Folge, wobei sich die Gitterenergie auf $-343,04$ kJ/mol verschlechterte (Abb. 3.5.4).

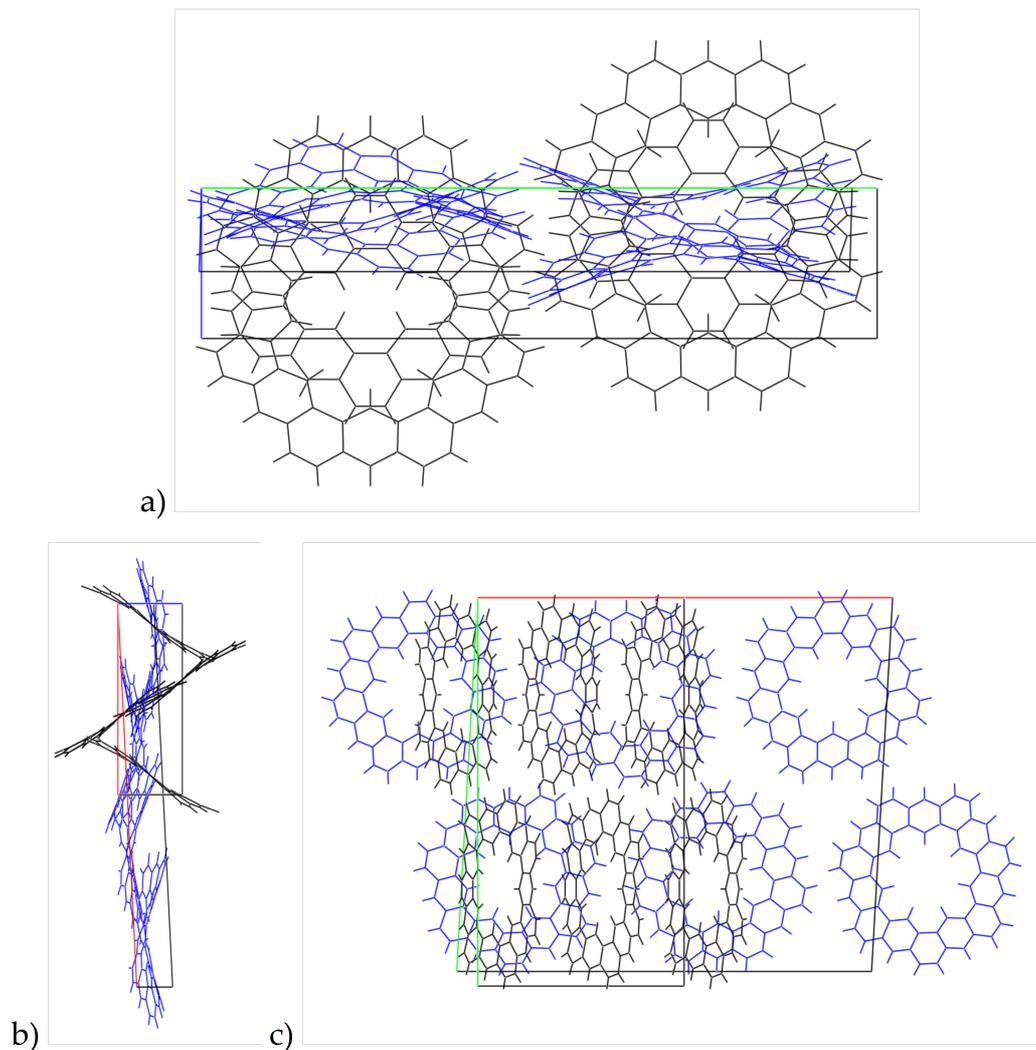


Abbildung 3.5.4: Septulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen II.

Vergleich der experimentellen Kristallstruktur (schwarz) mit dem besten Ergebnis der Gitterenergieminimierungen für die starre quantenmechanisch optimierte Konformation (blau). a) Projektion längs **a**. b) Projektion längs **b**. c) Projektion längs **c**.

Wurden die Moleküle als flexibel behandelt, so konvergierten die Optimierungen für beide Konformationen zur experimentellen Kristallstruktur und zur experimentellen Konformation mit einer leicht verbesserten Gitterenergie von $-370,39$ kJ/mol, wobei minimale Unterschiede in der Molekülgeometrie zur experimentellen Struktur beobachtet wurden. Die Gitterparameter wurden nur sehr wenig verändert (Abb. 3.5.5).

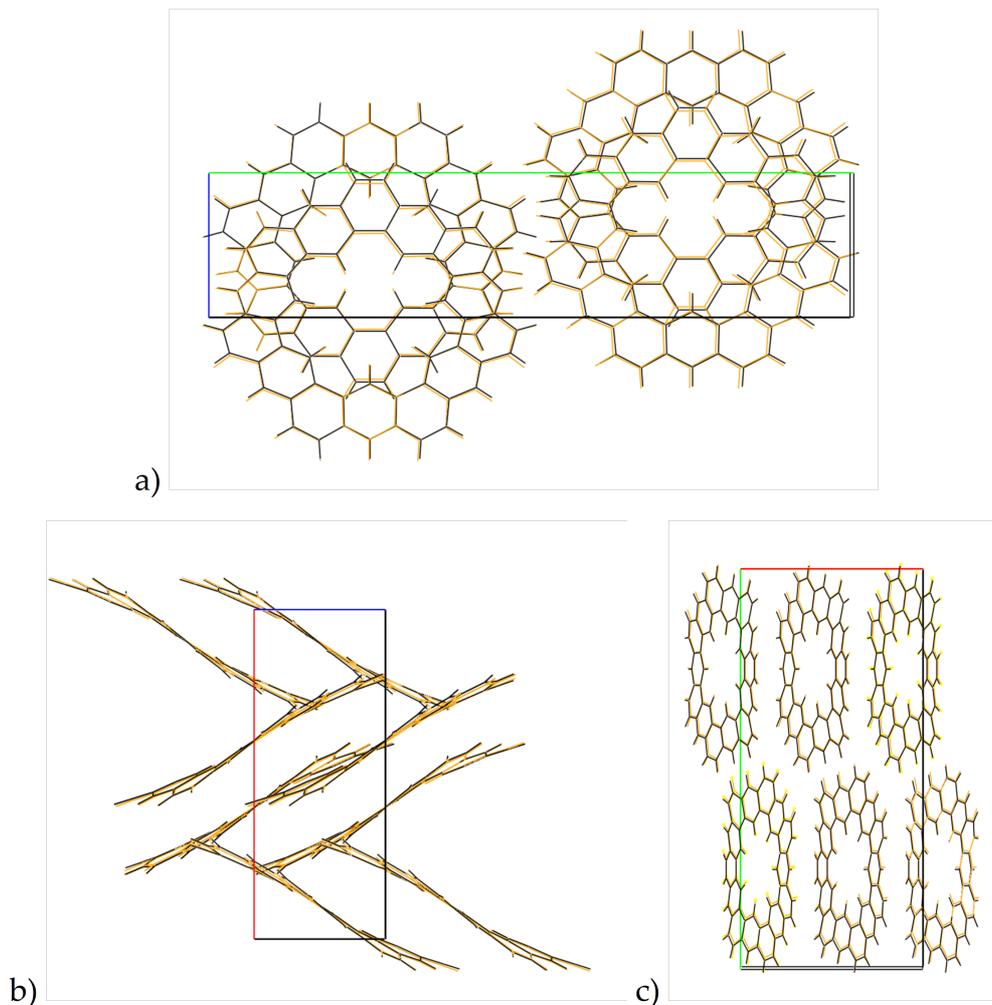


Abbildung 3.5.5: Septulen: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen III.

Vergleich der experimentellen Kristallstruktur (schwarz) mit den Ergebnissen der Optimierung für flexible Moleküle (orange). a) Projektion längs **a**. b) Projektion längs **b**. c) Projektion längs **c**.

Für die quantenmechanisch optimierte Konformation wurde daraufhin von P. Mörschel eine Kristallstrukturvorhersage mit dem Programm CRYSCA durchgeführt, wobei allerdings keine energetisch günstige Packung gefunden wurde. Damit stellten wir fest, dass der Verlust an Energie durch Konformationsänderung durch die günstigere Packung und damit durch den Gewinn an Gitterenergie wettgemacht wird – es handelt sich um einen Packungseffekt.

4 Zusammenfassung

4.1 Azulen

Für die Orientierungsfehlordnung im Azulen werden mit Kraftfeld-Methoden sowie mit quantenmechanischen Methoden an einem Satz geordneter Kristallstrukturmodelle Gitterenergieminimierung durchgeführt. Diese Modelle zeigen sehr ähnliche Gitterenergien. Eine signifikante Nahordnung ist daher nicht zu erkennen. Die Umkehrung der Orientierung einzelner Moleküle hat einen nur geringen Einfluss auf die Gitterenergie. Durch den Aufbau von Modellen mit komplexeren Sequenzen der Molekülorientierungen kann dabei die Gitterenergie verbessert werden. Damit sind die Orientierungen der Moleküle kaum voneinander abhängig. Es liegt eine statistische Orientierungsfehlordnung vor.

Die Beschreibung der Lokalstruktur im Azulen umfasst die exakten Positionen und Orientierungen der Moleküle. Die Auslenkungsparameter in der experimentellen Kristallstruktur wurden von M.U. Schmidt durch die Überlagerung der berechneten Atompositionen gut reproduziert (Dittrich *et al.*, in Vorbereitung).

4.2 Perinone

Für das *cis*-Isomer (P.R. 194), das *trans*-Isomer (P.O. 43) und den Mischkristall (V.R. 14) der Perinone werden geordnete Kristallstrukturmodelle aufgestellt. An diesen Modellen werden Gitterenergieminimierung mit Kraftfeld-Methoden sowie quantenmechanischen Methoden durchgeführt.

In der Orientierungsfehlordnung von P.R. 194 zeigen sich dabei kurze Korrelationsreichweiten für alle Richtungen. Die Umkehrung der Orientierung einzelner Moleküle bringt keine zwingende Verschlechterung der Gitterenergie mit sich. Das Modell der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' C' C$ entspricht einem energetisch bevorzugten Packungsmuster. Die Lokal-

struktur lässt sich über die leichten Variationen der exakten Positionen und Orientierungen der Moleküle in den geordneten Kristallstrukturmodellen beschreiben. Die Auslenkungsparameter in der experimentellen Kristallstruktur werden durch die Überlagerung dieser Variationen gut reproduziert.

In den Ergebnissen der Gitterenergieoptimierungen der Kristallstrukturmodelle von *trans*-Perinon sind dagegen keine Hinweise auf eine Fehlordnung zu erkennen. Die Struktur erscheint vollständig geordnet. Die Umkehrung der Orientierung einzelner Moleküle bringt hier eine drastische Verschlechterung der Gitterenergie mit sich.

Beim Küpenfarbstoff V.R. 14 handelt es sich um einen Mischkristall der beiden Isomere, in welchem neben einer Positionsfehlordnung auch eine Orientierungsfehlordnung vorliegt. Aus quantenmechanischen Gitterenergieoptimierungen ergeben sich zwei getrennte Bandbreiten der Gitterenergie für geordnete Kristallstrukturmodelle. Die Trennung erfolgt an der Orientierung der Moleküle des *trans*-Isomers. Analog zur Kristallstruktur von P.O. 43 selbst sind Modelle mit der Orientierung „ T ' “ stets ungünstig. Das Modell der Sequenz $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : \text{C T T C}'$ entspricht einem energetisch bevorzugten Packungsmuster.

Geringfügige Unterschiede in den exakten Positionen und Orientierungen der Moleküle in den geordneten Kristallstrukturmodellen dienen auch im Mischkristall zur Beschreibung der Lokalstruktur. Die experimentell erhaltenen ungewöhnlichen Auslenkungsparameter und Positionen der Atome werden durch die Überlagerung von berechneten Atompositionen aus energetisch günstiger Kristallstrukturmodellen gut reproduzieren.

Die Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten werden über eine statistische Auswertung der Häufigkeiten einzelner Nachbarschaften genähert beschrieben. Die Präferenzen für bevorzugte Motive sind stark anisotrop. Für die Nachbarn in **a**-Richtung sind die Korrelationen zwischen den Isomeren und Molekülorientierungen am schwächsten; die Moleküle zeigen in diese Richtung fast keinen Einfluss aufeinander. Für die **c**-Richtung nehmen die Korrelationen zu; die Moleküle beeinflussen die Wahrscheinlichkeiten, andere Moleküle anzutreffen. Für die **b**-Richtung ergeben sich letztendlich die stärksten Korrelationen zwischen den Isomeren und deren Orientierungen, so dass die Wahrscheinlichkeit am höchsten ist, in diese Richtung geordnete Stapel anzutreffen.

Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mit Kraftfeldmethoden qualitativ charakterisiert. Für die Nachbarn in **a**-Richtung hängen die intermolekularen Wechselwirkungen maßgeblich vom Strukturmodell ab und sind am schwächsten. Diese Wechselwirkungen nehmen für die Nachbarn in **c**-Richtung zu. Für die Nachbarn in **b**-Richtung sind die intermolekularen Wechselwirkungen am stärksten.

4.3 Perylene

Im *cis*-Isomer von PTCBI beobachtet man eine dem P.R. 194 ähnliche Orientierungsfehlordnung. Anhand von Gitterenergieminimierungen werden keine wesentlichen Korrelationen zwischen den Orientierungen einzelner Moleküle gefunden. Daher wird eine statistische Fehlordnung angenommen.

Für das *trans*-Isomer von PTCBI werden Modelle einer theoretischen, zum *cis*-Isomer isotypen und ggf. fehlgeordneten polymorphen Form aufgestellt. Gitterenergieminimierungen zeigen, dass dieser theoretische Polymorph von *trans*-PTCBI als eigenständige, jedoch energetisch ungünstige, geordnete Phase in der Raumgruppe $P 2_1/c$ möglich ist.

Für den PTCBI-Mischkristall wird aus der Auswertung von Röntgenpulverdiagrammen eine zum *cis*-Isomer ebenfalls isotype Struktur abgeleitet. Für diese Struktur wird eine dem V.R. 14 ähnliche Positions- und Orientierungsfehlordnung untersucht. Hier zeigen die Ergebnisse der Gitterenergieminimierung deutliche Unterschiede zu V.R. 14. In der statistischen Auswertung nach Boltzmann zeigen alle Modelle vergleichbare und gleichzeitig sehr niedrige relative Wahrscheinlichkeiten. Für die Lokalstruktur sind keine klaren Präferenzen für bestimmte Motive erkennbar. Damit wird im PTCBI-Mischkristall eine nahezu statistische Fehlordnung erwartet, in welcher die Orientierungen einzelner Moleküle nahezu unabhängig voneinander sind.

Die Wechselwirkungen der geordneten zentralen Kohlenstoffgerüste der Perylen-Tetracarbonsäure bestimmen die Packung in *cis*-PTCBI und im PTCBI-Mischkristall.

4.4 Pigment Rot 170

Die Struktur der β -Phase von Pigment Rot 170 besteht aus geordneten Schichten. Die Translationsvektoren zwischen den Schichten können dabei zwei verschiedene Komponenten in \mathbf{b} -Richtung haben: $t_y = +0,421$ oder $t_y = -0,421$. Die Abfolge der Translationsvektoren ist dabei weder periodisch noch völlig zufällig.

Zahleiche Gitterenergieminimierungen an kombinatorisch vollständigen Sätzen geordneter Modelle werden mit einem maßgeschneiderten Kraftfeld durchgeführt. Erhaltene Gitterenergien zeigen, dass die Lokalstruktur durch bevorzugte Stapelsequenzen beschrieben werden kann. Dabei beeinflussen die nächsten und übernächsten Nachbarn die Energie und die Geometrie einer einzelnen Schicht.

Relative Wahrscheinlichkeiten für endliche lokale Motive werden mit der Boltzmann-Statistik berechnet. So tritt das Motiv $++-$ (oder eine seiner entarteten Formen) mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 61,4 % auf, während das Motiv $-+-$ (oder eine seiner entarteten Formen) mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 23,3 % wesentlich seltener erscheint. Das Motiv $+++$ (oder eine seiner entarteten Formen) ist mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 15,3 % jedoch am seltensten. Mit diesen relativen Wahrscheinlichkeiten werden Strukturmodelle in großen Superzellen mit bis zu 100 aufeinanderfolgenden Schichten aufgebaut. Diese Modelle werden für die Simulation der Röntgenbeugungsdaten verwendet. Damit werden Pulverbeugungsdaten wie Einkristallbeugungsdaten gut reproduziert, inklusive der diffusen Streuung.

Damit können Gitterenergieminimierungen an geordneten Modellen die Stapelfehlordnung und die diffuse Streuung in der β -Phase von Pigment Rot 170 erklären.

4.5 Septulen

Für Septulen wurden Unterschiede in der Konformation der Moleküle zwischen der Gasphase und dem Festkörper beobachtet. Berechnungen der Einzelmolekülenergien für

diese Konformationen sowie Gitterenergieminimierungen mit rigiden und mit flexiblen Molekülen werden durchgeführt. Die Konformationsänderung zwischen Gasphase und Festkörper bringt einen Verlust an Energie von ca. 24,1 kJ/mol mit. Dieser Verlust wird durch die günstigere Packung, und damit durch den Gewinn an Gitterenergie von ca. 27,4 kJ/mol wettgemacht. Ähnlich günstige Gitterenergien konnten für die Gasphasen-Konformation nicht gefunden werden.

Für Septulen wird die Änderung der Konformation durch intermolekulare Wechselwirkungen herbeigeführt, so dass eine energetisch günstige Packung entsteht. Es handelt sich um einen klassischen Packungseffekt.

5 Anhang

5.1 Danksagung an beteiligte Wissenschaftler

5.1.1 P.O. 43, P.R. 194 und V.R. 14

Synthesen, Fällungen, Experimente in Küpen und Kristallisationen wurden mit Unterstützung von Silke Thoms (Goethe-Universität, Frankfurt am Main) durchgeführt. Quantenmechanische Gitterenergieminimierungen wurden von Marcus Neumann und Jacco van de Streek (AvMatSim, Freiburg) durchgeführt. An den Gitterenergieminimierungen und der Auswertung der Nachbarschaften beteiligte sich Daniela Hempler (Goethe-Universität, Frankfurt).

5.1.2 P.R. 170

Synthesen und Kristallisationen wurden von Frank Becker und Tina Simon (beide: Clariant GmbH, Frankfurt am Main), Sándor Bekö und Max Hützler (beide: Goethe-Universität, Frankfurt am Main) durchgeführt. Erste Einkristall-Beugungsmuster wurden 1999 auf einem Labor-Diffraktometer mit rotierender Anode und CCD-Detektor von Harald Schweizer und Winfried Heyse (Hoechst Marion Roussel, Frankfurt am Main) durchgeführt. An den Gitterenergieminimierungen beteiligten sich Christian Czech, Felix Schweighöfer und Ömer Yildiz (alle: Goethe-Universität, Frankfurt).

5.1.3 PTCBI

An den Gitterenergieminimierungen beteiligten sich Tanja Sinke und Florian Müller (beide: Goethe-Universität, Frankfurt).

5.2 Datentabellen

Tabelle 5.2.1. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von Azulen.

| Nr. des Modells | Raumgruppe | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | α | β | γ | Superzelle | Z | Gitterenergie / (kJ/mol) | relative Gitterenergie / (kJ/mol) | N_i | $p_i / \%$ |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|---------------|-----------|--|----------|--|-----------------------------------|-------|------------|
| | | / Å | | | / ° | | | | | | | | |
| | $P 2_1/a$ | 7,88 | 5,99 | 7,84 | 90 | 101,55 | 90 | | 2 | experimentelle Kristallstruktur | | | |
| 1 | $P a^*$ | 7,64 | 6,2 | 7,83 | 86,83 | 100,72 | 89,08 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ | 2 | -69,605 | 2,814 | 0,32 | 9,68 |
| 2 | $P 2_1$ | 7,81 | 6,09 | 7,68 | 90 | 98,88 | 90 | | 2 | -71,681 | 0,737 | 0,74 | 22,37 |
| 3 | $P 2_1/a^*$ | 7,55 | 6,21 | 15,78 | 87,22 | 102,08 | 89,14 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | 4 | -67,287 | 5,132 | 0,13 | 3,80 |
| 4 | $P 2_1/n$ | 7,87 | 6,04 | 15,48 | 90 | 98,78 | 90 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | 4 | -70,831 | 1,587 | 0,53 | 15,88 |
| 5 | $P a$ | 7,82 | 12,1 | 7,66 | 90 | 98,53 | 90 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$ | 4 | -72,418 | 0,000 | 1,00 | 30,12 |
| 6 | $A a$ | 7,84 | 12,06 | 15,41 | 90 | 98,71 | 90 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 ;$ $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$ | 8 | -71,164 | 1,255 | 0,60 | 18,15 |

* : Raumgruppe abgeleitet aus der Sequenz der Orientierungen der Moleküle nach Erzeugung des Modells. Aufstellung und Gitterenergieminimierung in P 1. Verlust der erwarteten Symmetrie nach der Gitterenergieminimierung.

Tabelle 5.2.2. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von P.R. 194.

| Nr. | Sequenz der Moleküle | Z | Raumgruppe | g_i | a | b | c | α | β | γ | Gitterenergie / (kJ/mol) | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |
|--|---|----------|-----------------------------|-------|--------------|-------------|--------------|-----------|---------------|-----------|--------------------------|-----------------------------------|
| | | | | | / Å | | | / ° | | | | |
| Kristallstruktur nach Mizuguchi | | 2 | $P 2_1/c$ | | 12,42 | 4,72 | 16,11 | 90 | 102,98 | 90 | | |
| 1 | CC | 2 | $P c$ | 2 | 11,46 | 5,23 | 16,53 | 90 | 106,84 | 90 | -229,608 | 8,24 |
| 2 | CC' | 2 | $P 2_1$ | 2 | 11,91 | 5,00 | 16,32 | 90 | 105,78 | 90 | -231,924 | 5,92 |
| 3 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C C' C' | 4 | $P 2_1/c$ | 2 | 20,83 | 5,76 | 16,24 | 90 | 109,68 | 90 | -234,445 | 3,40 |
| 4 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C' C' C | 4 | $P 2_1/n$ | 2 | 19,95 | 5,08 | 17,52 | 90 | 91,085 | 90 | -237,848 | 0,00 |
| 5 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C C C' | 4 | $P 1$ | 8 | 20,53 | 5,10 | 17,69 | 89,42 | 96,34 | 90,63 | -229,190 | 8,66 |
| 6 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C C C' C' | 4 | $P c$ | 4 | 11,39 | 10,51 | 16,43 | 90 | 107,42 | 90 | -233,040 | 4,81 |
| 7 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C C C C' | 4 | $P 1$ | 8 | 11,48 | 10,43 | 16,44 | 89,73 | 107,10 | 90,11 | -231,762 | 6,09 |
| 8 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C C C' C' | 4 | $P 2_1$ | 4 | 11,49 | 5,19 | 32,84 | 90 | 106,39 | 90 | -232,144 | 5,70 |
| 9 | $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C C C C' | 4 | $P 1$ | 8 | 11,59 | 5,15 | 32,83 | 89,93 | 106,39 | 90,03 | -231,409 | 6,44 |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|--|---|---------------|---|-------|-------|-------|-------|--------|-------|----------|-------|
| 10 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0; \mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0;$ C C C' C' C' C' C C | 8 | P_c | 4 | 25,38 | 10,32 | 16,50 | 90 | 112,39 | 90 | -223,655 | 14,19 |
| 11 | $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0; \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0;$ C C C' C' C' C' C C | 8 | P_{2_1} | 4 | 26,10 | 4,92 | 33,10 | 90 | 110,12 | 90 | -223,848 | 14,00 |
| 12 | $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0; \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0;$ C C C' C' C' C' C C | 8 | $P_{\bar{1}}$ | 4 | 11,37 | 10,56 | 32,82 | 90,34 | 107,67 | 89,44 | -233,129 | 4,72 |

Tabelle 5.2.3. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 1.

Zellen mit $Z = 2$ und Superzellen mit $Z = 4$ mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$.

| Modell | Energie / (kcal/Atom) | a | b | c | α | β | γ | Entartung g_i | relative Gitter- energie / (kJ/mol) | relative Wahr- scheinlich- keit / % |
|--|--------------------------|-------|------|-------|----------|---------|----------|--------------------|--|--|
| | | / Å | | | / ° | | | | | |
| C T' | -172,7677941 | 12,69 | 4,82 | 15,88 | 87,32 | 103,61 | 93,57 | 4 | 15,23 | 0,08 |
| C T | -172,8285694 | 12,15 | 4,77 | 16,05 | 89,33 | 99,64 | 89,83 | 4 | 4,05 | 7,39 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C' T' T' | -172,7825184 | 22,18 | 4,8 | 17,58 | 90 | 94,67 | 90 | 4 | 12,52 | 0,24 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C' T T' | -172,7795283 | 23,95 | 4,75 | 16,37 | 89,47 | 97,73 | 91,03 | 8 | 13,07 | 0,39 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C' T T | -172,8271285 | 23,83 | 4,75 | 16,07 | 90 | 96,33 | 90 | 4 | 4,31 | 6,64 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T' T' | -172,7872024 | 22,19 | 4,74 | 17,48 | 90 | 88,5 | 90 | 4 | 11,66 | 0,34 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T' T | -172,8009753 | 24,65 | 4,79 | 15,96 | 91,6 | 101,21 | 87,65 | 8 | 9,12 | 1,9 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T T | -172,8446321 | 23,79 | 4,78 | 16,15 | 90 | 99,29 | 90 | 4 | 1,1 | 24,33 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T' T' C' | -172,7613482 | 23,45 | 4,78 | 16,91 | 90 | 99,88 | 90 | 4 | 16,41 | 0,05 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T' T' C | -172,7780862 | 22,02 | 4,84 | 17,5 | 90 | 94,98 | 90 | 4 | 13,33 | 0,17 |

| | | | | | | | | | | |
|--|--------------|-------|------|-------|-------|--------|-------|---|-------|-------|
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T' T C}'$ | -172,7966603 | 23,91 | 4,75 | 16,52 | 92,35 | 99,48 | 87,82 | 8 | 9,92 | 1,38 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T T' C}$ | -172,7989901 | 23,5 | 4,79 | 16,66 | 81,52 | 93,91 | 95,27 | 8 | 9,49 | 1,64 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T T C}$ | -172,8211221 | 24,5 | 4,77 | 15,92 | 90 | 99,89 | 90 | 4 | 5,42 | 4,25 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T T C}'$ | -172,8505683 | 24,07 | 4,75 | 15,99 | 90 | 99,97 | 90 | 4 | 0 | 37,81 |
| | | | | | | | | | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C' T C' T}'$ | -172,8076809 | 25,23 | 4,73 | 15,95 | 90,1 | 102,75 | 89,87 | 8 | 7,89 | 3,13 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T' C' T}'$ | -172,7584318 | 24,5 | 4,75 | 16,34 | 92,92 | 99,35 | 87,75 | 4 | 16,95 | 0,04 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T' C' T}$ | -172,7926071 | 24,81 | 4,76 | 15,88 | 89,64 | 96,03 | 88,68 | 8 | 10,66 | 1,02 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0: \text{C T C' T}$ | -172,8314985 | 23,96 | 4,75 | 16,66 | 82,33 | 98,31 | 93,92 | 4 | 3,51 | 9,18 |

Tabelle 5.2.4. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 2.

Zellen mit $Z = 2$ und Superzellen mit $Z = 4$ mit $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$.

| Modell | Energie / (kcal/Atom) | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | α | β | γ | Entartung g_i | relative Gitter- energie / (kJ/mol) | relative Wahr- scheinlich- keit / % |
|--|--------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|--------------------|--|--|
| | | / Å | | | / ° | | | | | |
| C T' | -172,7677941 | 12,69 | 4,82 | 15,88 | 87,32 | 103,61 | 93,57 | 4 | 15,23 | 0,16 |
| C T | -172,8285694 | 12,15 | 4,77 | 16,05 | 89,33 | 99,64 | 89,83 | 4 | 4,05 | 14,48 |
| b' = 2b₀ : C T' C' T' | -172,7812449 | 12,66 | 9,54 | 16,46 | 98,48 | 104,04 | 84,82 | 4 | 12,75 | 0,43 |
| b' = 2b₀ : C T' C' T | -172,7887113 | 12,96 | 9,34 | 16,35 | 94,78 | 103,98 | 86,78 | 4 | 11,38 | 0,75 |
| b' = 2b₀ : C T C' T' | -172,7922037 | 12,67 | 9,49 | 16,08 | 92,84 | 103,13 | 87,54 | 4 | 10,74 | 0,97 |
| b' = 2b₀ : C T C' T | -172,8357260 | 11,64 | 9,5 | 16,71 | 83,39 | 96,83 | 93,59 | 4 | 2,73 | 24,62 |
| b' = 2b₀ : C T C T' | -172,7879514 | 12,58 | 9,55 | 16,05 | 92,34 | 102,53 | 87,84 | 8 | 11,52 | 1,42 |
| b' = 2b₀ : C' C' T' T' | -172,7545073 | 12,52 | 9,83 | 16,13 | 90 | 105,68 | 90 | 4 | 17,67 | 0,06 |
| b' = 2b₀ : C' C' T T | -172,8300712 | 11,93 | 9,61 | 16,22 | 90 | 99,67 | 90 | 4 | 3,77 | 16,18 |
| b' = 2b₀ : C' C' T T' | -172,7938192 | 12,56 | 9,49 | 16,47 | 97,18 | 102,24 | 85,86 | 8 | 10,44 | 2,19 |

| | | | | | | | | | | |
|---|--------------|-------|------|-------|-------|--------|-------|---|-------|-------|
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C' T' T$ | -172,7964797 | 12,55 | 9,51 | 16,48 | 82,49 | 102,49 | 94,49 | 8 | 9,95 | 2,67 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C' T' T'$ | -172,7614789 | 12,74 | 9,65 | 16,06 | 89,02 | 105,4 | 90,72 | 8 | 16,39 | 0,2 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C' T T$ | -172,8258542 | 12,13 | 9,54 | 16,16 | 89,91 | 100,35 | 90,1 | 8 | 4,55 | 23,67 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C' T T'$ | -172,7876331 | 12,57 | 9,58 | 16,06 | 92,77 | 103,18 | 88,58 | 8 | 11,58 | 1,39 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C T' T$ | -172,7920637 | 12,49 | 9,52 | 16,46 | 82,74 | 102,12 | 94,26 | 8 | 10,76 | 1,93 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C T' T'$ | -172,7572460 | 12,59 | 9,75 | 16,09 | 90 | 105,31 | 90 | 4 | 17,17 | 0,07 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0: C C T T$ | -172,8218669 | 12,17 | 9,52 | 16,26 | 90 | 100,38 | 90 | 4 | 5,28 | 8,8 |

Tabelle 5.2.5. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 3.

Zellen mit $Z = 2$ und Superzellen mit $Z = 4$ mit $c' = 2c_0$.

| Modell | Energie / (kcal/Atom) | a | b | c | α | β | γ | Entartung g_i | relative Gitter- energie / (kJ/mol) | relative Wahr- scheinlich- keit / % |
|--------------------------|--------------------------|-------|------|-------|----------|---------|----------|--------------------|--|--|
| | | / Å | | | / ° | | | | | |
| C T' | -172,7677941 | 12,69 | 4,82 | 15,88 | 87,32 | 103,61 | 93,57 | 4 | 15,23 | 0,1 |
| C T | -172,8285694 | 12,15 | 4,77 | 16,05 | 89,33 | 99,64 | 89,83 | 4 | 4,05 | 9,01 |
| $c' = 2c_0$: C' C T' T' | -172,7724792 | 12,03 | 4,81 | 32,61 | 90 | 98,04 | 90 | 4 | 14,37 | 0,14 |
| $c' = 2c_0$: C' C T T' | -172,8073907 | 12,38 | 4,78 | 31,86 | 87,89 | 101,19 | 92,58 | 8 | 7,94 | 3,74 |
| $c' = 2c_0$: C' C T T | -172,8389398 | 12,11 | 4,77 | 31,79 | 90 | 99,46 | 90 | 4 | 2,14 | 19,46 |
| $c' = 2c_0$: C C' T' T' | -172,7479607 | 12,14 | 4,77 | 32,71 | 90 | 96,76 | 90 | 4 | 18,88 | 0,02 |
| $c' = 2c_0$: C C' T T' | -172,7904459 | 12,62 | 4,77 | 31,92 | 91,45 | 102,74 | 89,73 | 8 | 11,06 | 1,06 |
| $c' = 2c_0$: C C' T T | -172,8332593 | 12,2 | 4,74 | 32,17 | 90 | 100,3 | 90 | 4 | 3,19 | 12,77 |
| $c' = 2c_0$: C C T' T' | -172,7578128 | 12,02 | 4,81 | 32,83 | 90,12 | 97,2 | 89,86 | 8 | 17,06 | 0,09 |
| $c' = 2c_0$: C C T' T | -172,7981732 | 12,28 | 4,79 | 32,22 | 91,22 | 101,32 | 88,12 | 8 | 9,64 | 1,89 |
| $c' = 2c_0$: C C T T' | -172,7923493 | 12,35 | 4,78 | 31,97 | 88,71 | 100,64 | 91,91 | 8 | 10,71 | 1,23 |

| | | | | | | | | | | |
|---|--------------|-------|------|-------|-------|--------|-------|---|-------|-------|
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0: C C T T$ | -172,8363412 | 11,87 | 4,77 | 32,68 | 86,24 | 97,82 | 92,07 | 8 | 2,62 | 32,1 |
| | | | | | | | | | | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0: C T' C' T'$ | -172,7672857 | 12,69 | 4,82 | 31,85 | 88,29 | 103,8 | 92,57 | 4 | 15,32 | 0,1 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0: C T' C' T'$ | -172,8078563 | 12,42 | 4,79 | 32,22 | 87,81 | 102,75 | 91,91 | 4 | 7,86 | 1,94 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0: C T C' T'$ | -172,8107913 | 12,44 | 4,78 | 31,87 | 95,12 | 101,15 | 86,02 | 4 | 7,32 | 2,41 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0: C T C' T'$ | -172,8328469 | 12,28 | 4,76 | 31,83 | 89,94 | 100,01 | 89,39 | 4 | 3,26 | 12,38 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0: C T C T'$ | -172,7956205 | 12,33 | 4,78 | 32,19 | 89,3 | 101,86 | 90,6 | 8 | 10,11 | 1,56 |

Tabelle 5.2.6. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von V.R. 14. Teil 4.

Statistische Auswertung der Nachbarschaften.

| Modell | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | α | β | γ | <i>Z</i> | <i>g_i</i> | relative Gitterenergie / (kJ/mol) | relative Wahrscheinlichkeit / % |
|---|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | / Å | | | / ° | | | | | | |
| C T | 12,15 | 4,77 | 16,05 | 89,33 | 99,64 | 89,83 | 2 | 4 | 4,046 | 4,49 |
| c' = 2 c ₀ : C C T T | 11,87 | 4,77 | 32,68 | 86,24 | 97,82 | 92,07 | 4 | 8 | 2,617 | 16,01 |
| c' = 2 c ₀ : C C' T T | 12,2 | 4,74 | 32,17 | 90 | 100,3 | 90 | 4 | 4 | 3,183 | 6,37 |
| c' = 2 c ₀ : C' C T T | 12,11 | 4,77 | 31,79 | 90 | 99,46 | 90 | 4 | 4 | 2,139 | 9,71 |
| b' = 2 b ₀ : C C' T T | 12,13 | 9,54 | 16,16 | 89,91 | 100,35 | 90,1 | 4 | 8 | 4,545 | 7,35 |
| b' = 2 b ₀ : C' C' T T | 11,93 | 9,61 | 16,22 | 90 | 99,67 | 90 | 4 | 4 | 3,770 | 5,03 |
| b' = 2 b ₀ : C T C' T | 11,64 | 9,5 | 16,71 | 83,39 | 96,83 | 93,59 | 4 | 4 | 2,730 | 7,65 |
| a' = 2 a ₀ : C T C' T | 23,96 | 4,75 | 16,66 | 82,33 | 98,31 | 93,92 | 4 | 4 | 3,507 | 5,59 |
| a' = 2 a ₀ : C C T T | 23,79 | 4,78 | 16,15 | 90 | 99,29 | 90 | 4 | 4 | 1,092 | 14,81 |
| a' = 2 a ₀ : C T T C' | 24,07 | 4,75 | 15,99 | 90 | 99,97 | 90 | 4 | 4 | 0,000 | 23,01 |

Für die Auswertung der Nachbarschaften werden zehn Strukturmodelle mit den höchsten relativen Wahrscheinlichkeiten herangezogen.

Zur Vereinfachung wurde die Summe der relativen Wahrscheinlichkeiten für diese Modelle auf 1 normiert.

| Nachbar | 1 | | | Position | | $x + 1, y + 1$ | | | |
|--|--------------|------|-------|----------|-------|----------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | 0,5 | | | | | 1,0 | | 0,5 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 9,14 | 3,31 | 12,55 | 12,55 | 12,55 | 24,9 | 3,31 | 9,14 | 12,55 |
| Wahrscheinlichkeiten | 36,6 | 13,2 | 50,2 | 25,1 | 25,1 | 49,8 | 13,2 | 36,6 | 50,2 |

| Nachbar | 2 | | | Position | | $x + 1, y + 2$ | | | |
|--|--------------|-----|------|----------|------|----------------|-----|-------|------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | 0,5 | | | | | 1,0 | | 0,5 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 14,15 | 1,4 | 9,45 | 9,45 | 9,45 | 31,09 | 1,4 | 14,15 | 9,45 |
| Wahrscheinlichkeiten | 56,6 | 5,6 | 37,8 | 18,9 | 18,9 | 62,2 | 5,6 | 56,6 | 37,8 |

| Nachbar | 3 | | | Position | | $x + 1, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | | | |
|--|--------------|------|-------|----------|-------|---|-------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| Anteilsummen | 2 | 9,18 | 13,82 | 15,41 | 10,14 | 24,46 | 10,02 | 3,26 | 11,73 |
| Wahrscheinlichkeiten | 8,0 | 36,7 | 55,3 | 30,8 | 20,3 | 48,9 | 40,1 | 13,0 | 46,9 |

| Nachbar | 4 | | | Position | | $x + 1, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|------|----------|-------|---|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | 2,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| Anteilsummen | 3,26 | 7,34 | 14,4 | 15,99 | 14,48 | 19,52 | 8,18 | 2 | 14,82 |
| Wahrscheinlichkeiten | 13,0 | 29,4 | 57,6 | 32,0 | 29,0 | 39,0 | 32,7 | 8,0 | 59,3 |

| Nachbar | 5 | | | Position | | $y - 1\frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|-------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | 2,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 6,96 | 2,43 | 15,61 | 16,45 | 18,13 | 15,42 | 1,59 | 5,7 | 17,71 |
| Wahrscheinlichkeiten | 27,8 | 9,7 | 62,5 | 32,9 | 36,3 | 30,8 | 6,4 | 22,8 | 70,8 |

| Nachbar | 6 | | | Position | | $y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 5,7 | 4,26 | 15,03 | 15,87 | 13,78 | 20,36 | 3,43 | 6,96 | 14,61 |
| Wahrscheinlichkeiten | 22,8 | 17,1 | 60,1 | 31,7 | 27,6 | 40,7 | 13,7 | 27,8 | 58,4 |

| Nachbar | 7 | | | Position | | $y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | 2,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 6,96 | 2,43 | 15,61 | 16,45 | 18,13 | 15,42 | 1,59 | 5,7 | 17,71 |
| Wahrscheinlichkeiten | 27,8 | 9,7 | 62,5 | 32,9 | 36,3 | 30,8 | 6,4 | 22,8 | 70,8 |

| Nachbar | 8 | | | Position | | $y + 1\frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|-------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 5,7 | 4,26 | 15,03 | 15,87 | 13,78 | 20,36 | 3,43 | 6,96 | 14,61 |
| Wahrscheinlichkeiten | 22,8 | 17,1 | 60,1 | 31,7 | 27,6 | 40,7 | 13,7 | 27,8 | 58,4 |

| Nachbar | 9 | | | Position | | y - 1 | | | |
|----------------------|--------------|------|------|----------|------|-------|------|------|------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | 0,5 | | | | | 1,0 | | 0,5 | |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| Anteilsummen | 20 | 1,91 | 3,09 | 3,09 | 3,09 | 43,81 | 1,91 | 20 | 3,09 |
| Wahrscheinlichkeiten | 80,0 | 7,6 | 12,4 | 6,2 | 6,2 | 87,6 | 7,6 | 80,0 | 12,4 |

| Nachbar | 10 | | | Position | | $y + 1$ | | | |
|----------------------|--------------|------|------|----------|------|---------|------|------|------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | 0,5 | | | | | 1,0 | | 0,5 | |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| Anteilsummen | 20 | 1,91 | 3,09 | 3,09 | 3,09 | 43,81 | 1,91 | 20 | 3,09 |
| Wahrscheinlichkeiten | 80,0 | 7,6 | 12,4 | 6,2 | 6,2 | 87,6 | 7,6 | 80,0 | 12,4 |

| Nachbar | 11 | | | Position | | $y - 1\frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|-------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | 1,0 | 1,0 | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: CTT C' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 6,96 | 1,59 | 16,45 | 15,61 | 17,71 | 16,68 | 2,43 | 5,7 | 16,87 |
| Wahrscheinlichkeiten | 27,8 | 6,4 | 65,8 | 31,2 | 35,4 | 33,4 | 9,7 | 22,8 | 67,5 |

| Nachbar | 12 | | | Position | | $y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 5,7 | 3,43 | 15,87 | 15,03 | 14,61 | 20,36 | 4,26 | 6,96 | 13,78 |
| Wahrscheinlichkeiten | 22,8 | 13,7 | 63,5 | 30,1 | 29,2 | 40,7 | 17,1 | 27,8 | 55,1 |

| Nachbar | 13 | | | Position | | $y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | 1,0 | 1,0 | | | 1,0 |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 6,96 | 1,59 | 16,45 | 15,61 | 17,71 | 16,68 | 2,43 | 5,7 | 16,87 |
| Wahrscheinlichkeiten | 27,8 | 6,4 | 65,8 | 31,2 | 35,4 | 33,4 | 9,7 | 22,8 | 67,5 |

| Nachbar | 14 | | | Position | | $y + 1\frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | | | |
|----------------------|--------------|------|-------|----------|-------|-------------------------------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $c' = 2c_0$: CC'TT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $c' = 2c_0$: C'CTT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: CC'TT | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $b' = 2b_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | |
| $b' = 2b_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $a' = 2a_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $a' = 2a_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 5,7 | 3,43 | 15,87 | 15,03 | 14,61 | 20,36 | 4,26 | 6,96 | 13,78 |
| Wahrscheinlichkeiten | 22,8 | 13,7 | 63,5 | 30,1 | 29,2 | 40,7 | 17,1 | 27,8 | 55,1 |

| Nachbar | 15 | | | Position | | $x - 1, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ | | | |
|--|--------------|-------|-------|----------|-------|---|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| Anteilsummen | 2 | 10,02 | 12,98 | 13,82 | 11,73 | 24,46 | 9,18 | 3,26 | 12,56 |
| Wahrscheinlichkeiten | 8,0 | 40,1 | 51,9 | 27,6 | 23,5 | 48,9 | 36,7 | 13,0 | 50,2 |

| Nachbar | 16 | | | Position | | $x - 1, y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ | | | |
|--|--------------|------|-------|----------|-------|---|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | | | 1,0 | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | | 1,0 | | 1,0 | | 1,0 | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | 1,0 | 1,0 | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| Anteilsummen | 3,26 | 8,18 | 13,56 | 14,4 | 14,82 | 20,78 | 7,34 | 2 | 15,66 |
| Wahrscheinlichkeiten | 13,0 | 32,7 | 54,3 | 28,8 | 29,6 | 41,6 | 29,4 | 8,0 | 62,6 |

| Nachbar | 17 | | | Position | | $x - 1, y - 2$ | | | |
|--|--------------|-----|------|----------|------|----------------|-----|-------|------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | 0,5 | | | | | 1,0 | | 0,5 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 14,15 | 1,4 | 9,45 | 9,45 | 9,45 | 31,09 | 1,4 | 14,15 | 9,45 |
| Wahrscheinlichkeiten | 56,6 | 5,6 | 37,8 | 18,9 | 18,9 | 62,2 | 5,6 | 56,6 | 37,8 |

| Nachbar | 18 | | | Position | | $x - 1, y - 1$ | | | |
|--|--------------|------|-------|----------|-------|----------------|------|------|-------|
| Molekülpaare | CC | CC' | CT | TC | TC' | TT | C'C | C'C' | C'T |
| Strukturen | Häufigkeiten | | | | | | | | |
| CT | 0,5 | | | | | 1,0 | | 0,5 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CCTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: CC'TT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0$: C'CTT | 1,0 | | | | | 2,0 | | 1,0 | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CC'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: C'C'TT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CTC'T | | 1,0 | | | | 2,0 | 1,0 | | |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: CCTT | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C'TTC' | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | | 1,0 |
| Anteilsummen | 9,14 | 3,31 | 12,55 | 12,55 | 12,55 | 24,9 | 3,31 | 9,14 | 12,55 |
| Wahrscheinlichkeiten | 36,6 | 13,2 | 50,2 | 25,1 | 25,1 | 49,8 | 13,2 | 36,6 | 50,2 |

Tabelle 5.2.7. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von *cis*-PTCBI.

| Modell und Sequenz der Moleküle | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | α | β | γ | <i>Z</i> | relative Gitterenergie / (kJ/mol) | <i>g_i</i> | <i>p_i</i> / % |
|--|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| | / Å | | | / ° | | | | | | |
| | 4,75 | 28,08 | 8,73 | 90,00 | 99,21 | 90,00 | 2 | experimentelle Kristallstruktur | | |
| C C' | 4,59 | 27,17 | 9,96 | 90,00 | 104,23 | 90,00 | 2 | 6,09 | 2 | 0,51 |
| C C | 4,53 | 26,79 | 10,20 | 90,00 | 105,37 | 90,00 | 2 | 5,39 | 2 | 0,67 |
| a' = 2 a ₀ : C C' C' C | 9,14 | 27,52 | 9,87 | 90,00 | 105,81 | 90,00 | 4 | 5,97 | 2 | 0,53 |
| a' = 2 a ₀ : C C C' C' | 9,43 | 26,79 | 9,70 | 90,00 | 105,31 | 90,00 | 4 | 0 | 2 | 5,93 |
| a' = 2 a ₀ : C C C C' | 9,20 | 27,12 | 9,90 | 89,71 | 104,74 | 90,40 | 4 | 4,88 | 8 | 3,31 |
| b' = 2 b ₀ : C C C C' | 4,54 | 54,03 | 10,10 | 90,74 | 104,79 | 89,27 | 4 | 5,59 | 8 | 2,49 |
| b' = 2 b ₀ : C C C' C' | 4,56 | 54,05 | 10,06 | 90,00 | 104,70 | 90,00 | 4 | 5,88 | 4 | 1,11 |
| c' = 2 c ₀ : C C C' C' | 4,64 | 26,60 | 20,16 | 90,00 | 106,84 | 90,00 | 4 | 3,52 | 4 | 2,87 |
| c' = 2 c ₀ : C C C C' | 4,57 | 26,79 | 20,36 | 89,68 | 106,44 | 90,29 | 4 | 4,83 | 8 | 3,38 |
| a' = 3 a ₀ : C' C C' C C C | 13,81 | 27,19 | 9,85 | 89,51 | 103,99 | 90,50 | 6 | 5,52 | 12 | 3,83 |
| a' = 3 a ₀ : C' C C' C C C' | 13,74 | 27,76 | 9,71 | 90,00 | 103,64 | 90,00 | 6 | 7,78 | 6 | 0,77 |

| | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|-------|---|------|----|------|
| $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}_0 : C' C C C C C$ | 13,74 | 27,07 | 9,94 | 89,20 | 104,42 | 90,79 | 6 | 5,23 | 12 | 4,31 |
| $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}_0 : C' C C C C C'$ | 13,86 | 27,52 | 9,67 | 89,99 | 103,69 | 90,07 | 6 | 6,43 | 12 | 2,66 |
| $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}_0 : C' C C' C' C C$ | 13,94 | 27,22 | 9,68 | 90,00 | 103,63 | 90,00 | 6 | 3,77 | 6 | 3,89 |
| $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}_0 : C' C C C C' C'$ | 14,06 | 27,21 | 9,60 | 90,00 | 103,65 | 90,00 | 6 | 3,79 | 6 | 3,85 |
| $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}_0 : C C C' C' C C$ | 14,05 | 27,06 | 9,63 | 90,00 | 103,66 | 90,00 | 6 | 2,23 | 6 | 7,25 |
| $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : C C C' C C' C$ | 4,56 | 81,22 | 10,05 | 90,49 | 104,59 | 89,52 | 6 | 5,77 | 12 | 3,46 |
| $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : C C C' C C' C'$ | 4,56 | 81,22 | 10,04 | 90,49 | 104,57 | 89,51 | 6 | 5,83 | 12 | 3,39 |
| $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : C C C' C C C$ | 4,53 | 80,87 | 10,15 | 89,99 | 104,99 | 90,01 | 6 | 5,4 | 12 | 4,02 |
| $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : C C C' C C C'$ | 4,57 | 81,22 | 10,03 | 90,00 | 104,55 | 90,00 | 6 | 5,99 | 6 | 1,59 |
| $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : C C C' C' C' C$ | 4,53 | 80,89 | 10,14 | 90,00 | 104,95 | 90,00 | 6 | 5,43 | 6 | 1,99 |
| $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0 : C C C C C' C'$ | 4,53 | 80,86 | 10,14 | 90,01 | 104,98 | 89,99 | 6 | 5,41 | 6 | 2,00 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C C C' C C' C$ | 4,55 | 27,22 | 29,99 | 89,60 | 104,78 | 90,47 | 6 | 5,18 | 12 | 4,41 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C C C' C' C C'$ | 4,59 | 26,80 | 30,40 | 90,00 | 106,26 | 90,00 | 6 | 5,07 | 6 | 2,30 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C' C C C C C$ | 4,52 | 27,17 | 30,22 | 90,17 | 105,20 | 89,98 | 6 | 4,58 | 12 | 5,60 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C C' C C C' C$ | 4,56 | 26,89 | 30,58 | 90,00 | 106,63 | 90,00 | 6 | 5,22 | 6 | 2,17 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C C C C' C' C'$ | 4,48 | 27,50 | 29,78 | 90,00 | 104,68 | 90,00 | 6 | 1,64 | 6 | 9,17 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C C C C C' C'$ | 4,55 | 27,19 | 29,86 | 89,71 | 105,11 | 90,45 | 6 | 3,23 | 12 | 9,65 |
| $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}_0 : C C C' C C' C'$ | 4,59 | 26,90 | 30,25 | 90,00 | 106,30 | 90,00 | 6 | 4,51 | 6 | 2,88 |

Tabelle 5.2.8. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle des Mischkristalls von PTCBI.

| Modell und Sequenz der Moleküle | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | α | β | γ | g_i | relative Gitter- energie / (kJ/mol) | p_i / % |
|--|----------|----------|----------|----------|---------|----------|-------|---|-----------|
| | / Å | | | / ° | | | | | |
| C T | 4,84 | 27,7 | 9,01 | 89,61 | 100,15 | 90,42 | 4 | 5,45 | 0,66 |
| C T' | 4,7 | 26,19 | 10,23 | 90,87 | 107,51 | 88,85 | 4 | 4,05 | 1,16 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T C T' | 9,34 | 27,13 | 9,65 | 90,21 | 103,18 | 89,36 | 8 | 4,02 | 2,35 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T' C' T' | 9,47 | 26,5 | 10,02 | 90,53 | 107,79 | 89,12 | 4 | 3,37 | 1,52 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T C' T' | 9,38 | 27,24 | 9,58 | 90,1 | 104,1 | 89,58 | 8 | 2,60 | 4,14 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T C' T | 9,61 | 27,44 | 9,13 | 89,26 | 101,43 | 91,09 | 4 | 4,22 | 1,08 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T T C | 9,65 | 27,81 | 8,97 | 90 | 100,76 | 90 | 4 | 4,57 | 0,94 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T T C' | 9,6 | 27,53 | 9,09 | 90 | 100,62 | 90 | 4 | 3,08 | 1,71 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T T' C' | 9,4 | 26,99 | 9,67 | 89,4 | 103,96 | 90,92 | 8 | 3,69 | 2,67 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T' T' C' | 9,38 | 26,59 | 10,04 | 90 | 107,08 | 90 | 4 | 2,63 | 2,05 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T' T' C | 9,38 | 26,51 | 10,11 | 90 | 107,69 | 90 | 4 | 3,67 | 1,35 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C T' T C | 9,33 | 27,09 | 9,72 | 90,8 | 104,1 | 88,83 | 8 | 5,06 | 1,54 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T T | 11,36 | 25,34 | 8,71 | 90 | 110,58 | 90 | 4 | 0,00 | 5,92 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$: C C T T' | 9,41 | 27,19 | 9,57 | 90,75 | 103,57 | 88,89 | 8 | 4,29 | 2,10 |

| | | | | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|--------|-------|---|------|------|
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C T' T'$ | 9,44 | 26,25 | 10,07 | 90 | 107,37 | 90 | 4 | 1,06 | 3,86 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' T T$ | 9,49 | 27,48 | 9,21 | 90 | 100,2 | 90 | 4 | 3,87 | 1,24 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' T' T'$ | 9,31 | 27,45 | 9,63 | 90,75 | 103,47 | 89,05 | 8 | 5,88 | 1,11 |
| $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0 : C C' T' T'$ | 9,37 | 26,58 | 10,08 | 90 | 107,42 | 90 | 4 | 3,12 | 1,68 |
| | | | | | | | | | |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C T T$ | 4,75 | 56,16 | 8,73 | 90 | 99,21 | 90 | 4 | 8,03 | 0,23 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C T T'$ | 4,63 | 54,08 | 9,85 | 90,12 | 104,03 | 89,53 | 8 | 6,18 | 0,98 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C T' T'$ | 4,7 | 52,33 | 10,24 | 90 | 107,56 | 90 | 4 | 4,09 | 1,14 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T T$ | 4,86 | 55,38 | 8,98 | 90,13 | 100,34 | 89,96 | 8 | 5,23 | 1,44 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T T'$ | 4,68 | 54,17 | 9,75 | 90,61 | 103,64 | 89,04 | 8 | 6,58 | 0,83 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T' T$ | 4,61 | 54,14 | 9,87 | 89,86 | 104,07 | 90,39 | 8 | 6,00 | 1,05 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C C' T' T'$ | 4,7 | 52,37 | 10,24 | 89,96 | 107,54 | 89,98 | 8 | 3,94 | 2,41 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C' C' T T$ | 4,79 | 55,43 | 9,09 | 90,48 | 99,98 | 89,51 | 4 | 5,42 | 0,67 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C' C' T' T$ | 4,59 | 54,08 | 9,93 | 90 | 104,14 | 90,22 | 8 | 6,06 | 1,03 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C' C' T' T'$ | 4,68 | 52,03 | 10,32 | 90 | 107,88 | 90 | 4 | 3,41 | 1,50 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C T C T'$ | 4,6 | 54,09 | 9,9 | 89,69 | 104,11 | 90,28 | 8 | 5,90 | 1,10 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C T C' T$ | 4,85 | 55,39 | 9 | 89,66 | 100,2 | 90,37 | 4 | 5,48 | 0,65 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C T C' T'$ | 4,68 | 54,14 | 9,75 | 90,11 | 103,64 | 89,67 | 4 | 6,56 | 0,42 |
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C T' C' T$ | 4,53 | 53,98 | 10,05 | 91,46 | 104,65 | 88,56 | 4 | 5,30 | 0,70 |

| | | | | | | | | | |
|--|------|-------|-------|-------|--------|-------|---|------|------|
| $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}_0 : C T' C' T'$ | 4,7 | 52,37 | 10,23 | 90,87 | 107,51 | 88,84 | 4 | 4,14 | 1,12 |
| | | | | | | | | | |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C T T$ | 4,86 | 28,68 | 17,41 | 90,24 | 104,27 | 90,04 | 8 | 2,39 | 4,51 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C T T'$ | 4,75 | 27,3 | 18,93 | 90,55 | 103,88 | 89,04 | 8 | 4,13 | 2,24 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C T' T$ | 4,63 | 26,74 | 20,13 | 88,97 | 106,7 | 91,19 | 8 | 4,04 | 2,32 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C T' T'$ | 4,68 | 26,34 | 20,29 | 89,85 | 107,93 | 89,79 | 8 | 1,09 | 7,62 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C' T T$ | 4,75 | 29,23 | 17,39 | 90 | 103,67 | 90 | 4 | 0,34 | 5,17 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C' T T'$ | 4,67 | 26,71 | 19,97 | 90,96 | 106,47 | 88,72 | 8 | 3,82 | 2,54 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C C' T' T'$ | 4,64 | 26,59 | 20,24 | 90 | 107,59 | 90 | 4 | 0,23 | 5,39 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C' C T T$ | 4,69 | 27,64 | 18,58 | 90 | 100,4 | 90 | 4 | 3,80 | 1,28 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C' C T T'$ | 4,64 | 27,25 | 19,45 | 90,45 | 103,58 | 89,18 | 8 | 5,29 | 1,40 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C' C T' T'$ | 4,7 | 26,43 | 20,28 | 90 | 107,83 | 90 | 4 | 2,75 | 1,96 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C T C' T$ | 4,82 | 29,61 | 17,12 | 90,12 | 105,78 | 89,01 | 4 | 1,41 | 3,35 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C T C' T'$ | 4,81 | 27,41 | 18,43 | 89,51 | 103,36 | 89,83 | 4 | 1,06 | 3,86 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C T C T'$ | 4,65 | 27,27 | 19,31 | 89,82 | 103,53 | 89,35 | 8 | 3,39 | 3,02 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C T' C' T$ | 4,6 | 27,04 | 20 | 89,31 | 106,26 | 89,94 | 4 | 3,63 | 1,37 |
| $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}_0 : C T' C' T'$ | 4,72 | 26,31 | 20,33 | 90,45 | 108,24 | 89,26 | 4 | 3,18 | 1,64 |

Tabelle 5.2.9. Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen für geordnete Kristallstrukturmodelle von P.R. 170.

Bezugswert ist die Gitterenergie des Modells mit der Sequenz '++'. Zur Notation der Sequenzen siehe § 3.4.9.1. Entartungen g_i geben die Anzahl der symmetrieäquivalenten Möglichkeiten für den Aufbau einer Struktur für eine gegebene Anzahl Schichten an.

| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 2-Schichten-Modelle ($Z = 8$) | | | | | |
| ++ | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +- | 99 | | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| | | Entartungssumme: | | 4 | |
| 4-Schichten-Modelle ($Z = 16$) | | | | | |
| ++++ | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +++- | | | $P \bar{1}, Z = 16$ | 8 | -1,53 |
| +-+- | 9999 | f3f6 | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| -++- | 9199 | f6f6 | $P 2_1/a, Z = 16$ | 4 | -2,05 |
| | | Entartungssumme: | | 16 | |
| 6-Schichten-Modelle ($Z = 24$) | | | | | |
| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |

| ++++++ | | | $P\bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
|------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| +++++- | | | $P\bar{1}, Z = 24$ | 12 | -1,21 |
| ++++-- | | | $P\bar{1}, Z = 24$ | 12 | -1,42 |
| +++-+- | | | $P\bar{1}, Z = 24$ | 12 | -1,42 ^{a)} |
| +-+ +- | | | $P\bar{1}, Z = 12$ | 12 | -1,46 |
| + - - + - | 999999 | | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| - + - + - | 919199 | | $P 2_1, Z = 24$ | 6 | -1,65 |
| - + + + - - | 919919 | | $P 2_1, Z = 24$ | 6 | -1,30 |
| | | | Entartungssumme: | 64 | |
| 8-Schichten-Modelle (Z = 32) | | | | | |
| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |
| ++++++ | | | $P\bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| ++++++- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -0,99 |
| +++++-- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,23 |
| ++++-+- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,45 |
| +++-+++ | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 8 | -1,53 |
| +++++--- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,28 |
| ++++-+-- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,56 |
| ++++--+- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,8 |

| +++--+--- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,67 |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| +++--++- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,66 |
| ++-++-+- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,6 |
| +++--++- | | | $P\bar{1}, Z = 32$ | 16 | -1,56 |
| +--+--+-- | 99999999 | f3f6f3f6 | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| -++--++- | 91999199 | f6f6f6f6 | $P 2_1/a, Z = 16$ | 4 | -2,05 |
| -++-+-+-- | 91999999 | f6f6f3f6 | $P 2_1, Z = 32$ | 16 | -1,7 |
| -+-++-+- | 91919999 | f6f3f3f6 | $P 2_1, Z = 32$ | 8 | -1,99 |
| -++++--+- | 91991999 | f6f6Y3f6 | $P 2_1, Z = 32$ | 16 | -1,74 |
| + - + + + - - - | 99991W19 | X6Y3f3f3 | $P 2_1, Z = 32$ | 16 | -1,51 |
| ++++----- | W1991991 | X6f6Y3f3 | $P 2_1, Z = 32$ | 8 | -1,41 |
| Entartungssumme: | | | | 256 | |
| ausgewählte 10-Schichten-Modelle (Z = 40) | | | | | |
| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |
| +++++++++ | | | $P\bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| +--+--+--+-- | 9999999999 | | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| -++-+-+--+-- | 9199999999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,80 |
| -++++--+-+-- | 9199199999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,69 |
| -++--++-+--+-- | 9199919999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,95 |

| - + + + - - - + + - | 9199199199 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,47 |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| - + - + - + + - + - | 919191 9999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,57 |
| - + - + + - - + + - | 9191991999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -2,13 |
| - + - + + - - + + - | 9191999199 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,95 |
| - - + - + + + - + - | 91W1W19999 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -1,48 |
| - - + - + - + + + - | 91W1W1W199 | | $P 2_1, Z = 40$ | 10 | -2,78 |
| ausgewählte 12-Schichten-Modelle (Z = 48) | | | | | |
| Stapelsequenz | Sequenz in Modell 1 | Sequenz in Modell 2 | Symmetrie des Modells | Entartung g_i | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |
| + + + + + + + + + + | | | $P \bar{1}, Z = 4$ | 2 | 0 |
| + + + + + + + + + - | | | $P \bar{1}, Z = 48$ | 24 | -0,73 |
| + - + - + - + - + - + - | 999999999999 | f3f6f3f6f3f6 | $P 2_1/n, Z = 8$ | 2 | -1,17 |
| - + + - - + + - - + + - | 919991999199 | f6f6f6f6f6f6 | $P 2_1/a, Z = 16$ | 4 | -2,05 |
| + - + - + - + + - + - - | 999999991919 | f6f3f6f3f3f6 | $P 2_1, Z = 48$ | 24 | -2,09 ^{a)} |
| + - + - + - + - + + - - | 999999999919 | f6f3f6f3f6f6 | $P 2_1, Z = 48$ | 24 | -1,71 |
| Geordnete Phasen von P.R. 170 | | | | | |
| α -phase | | | Raumgruppe | | relative Gitterenergie / (kJ/mol) |
| | | | $P 2_12_12_1, Z = 4$ | | 0,85 |
| γ -phase | | | $P 2_1/c, Z = 4$ | | -7,72 |

6 Bibliographie

6.1 Eigene Veröffentlichungen

[Reproduced with permission of the International Union of Crystallography](#)

research papers



Acta Crystallographica Section B
Structural Science,
Crystal Engineering
and Materials

ISSN 2052-5206

Jaroslav L. Teteruk,^a Jürgen
Glinnemann,^a Tatiana E.
Gorelik,^b Anthony Linden^c and
Martin U. Schmidt^{a*}

^aInstitut für Anorganische und Analytische
Chemie, Goethe-Universität, Max-von-Laue-
Strasse 7, D-60438 Frankfurt am Main,
Germany, ^bInstitut für Physikalische Chemie,
Gutenberg-Universität, Weldenweg 11, D-
55128 Mainz, Germany, and ^cDepartment of
Chemistry, University of Zurich, Winterthurer-
strasse 190, CH-8057 Zurich, Switzerland

Correspondence e-mail:
m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de

Explanation of the stacking disorder in the β -phase of Pigment Red 170

The β -phase of Pigment Red 170, $C_{26}H_{22}N_4O_4$, which is used industrially for the colouration of plastics, crystallizes in a layer structure with stacking disorder. The disorder is characterized by a lateral translational shift between the layers with a component t_y of either +0.421 or -0.421. Order-disorder (OD) theory is used to derive the possible stacking sequences. Extensive lattice-energy minimizations were carried out on a large set of structural models with different stacking sequences, containing up to 2688 atoms. These calculations were used to determine the actual local structures and to derive the stacking probabilities. It is shown that local structures and energies depend not only on the arrangement of neighbouring layers, but also next-neighbouring layers. Large models with 100 layers were constructed according to the derived stacking probabilities. The diffraction patterns simulated from those models are in good agreement with the experimental single-crystal and powder diffraction patterns. Electron diffraction investigation on a nanocrystalline industrial sample revealed the same disorder. Hence the lattice-energy minimizations are able to explain the disorder and the diffuse scattering.

Received 19 April 2013
Accepted 20 November 2013

Dedicated to Harald
Schweitzer on the occasion
of his 60th birthday

1. Introduction

A crystal structure can be described by an average model representing a time and space average of the atomic positions. This description, however, becomes insufficient when the deviations from the average model have a significant effect on the properties of the material (Welberry, 2005). Disorder can occur in molecular crystals if two or more energetically similar arrangements or conformations of the molecules exist. Insight into the origin of the disorder can be achieved by lattice-energy calculations. These calculations also give detailed information on the local structure, *i.e.* the preferred local arrangements of molecules and the distortions of the individual molecules caused by the positions and orientations of neighbouring molecules. Lattice-energy calculations have been used to explain various types of disorder, including the rotational disorder of molecular fragments like $C_5(CH_3)_5^-$ rings in $(C_5H_5)Fe(C_5(CH_3)_5)$ (Schmidt, 1995), the orientational disorder of entire molecules, *e.g.* in ice, in SF_6 (Dove & Pawley, 1984; Dove *et al.*, 2002) or in $Si[Si(CH_3)_3]_4$ (Dinnebier *et al.*, 1999), the head-to-tail disorder of molecules, *e.g.* of $(CH_3)_3SnV(CO)_6$ (Englert, 2000), or the stacking disorder in layered structures, as in eniluracil (Price *et al.*, 2008) or in tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzene (Schmidt & Glinnemann, 2012).

Here we use lattice-energy minimizations to explain the severe stacking disorder in the layer structure of the β -polymorph of Pigment Red 170.

© 2014 International Union of Crystallography

296 doi:10.1107/S2052520613031636

Acta Cryst. (2014). B70, 296–305

Pigment Red 170 (P.R. 170, see Fig. 1) is an industrially produced organic pigment used for the colouration of lacquers and plastics (Herbst & Hunger, 2004). The pigment is synthesized in water yielding a nanocrystalline α -phase. Heating a suspension of the α -phase in water at ~ 3 bar to 403 K yields the γ -phase (Ribka, 1970). The crystal structures of the α - and γ -phases were determined from X-ray powder diffraction data using the results of lattice-energy minimizations (Schmidt *et al.*, 2006; see Fig. S1 in the supporting information¹). The α -phase exhibits an ordered herringbone packing in the space group $P2_12_12_1$ (No. 19), $Z = 4$, with a three-dimensional hydrogen-bond network. The γ -phase forms an ordered structure with wavy layers in $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 4$.

The nanocrystalline β -phase, which is mainly used for the colouration of plastics, is industrially produced by heating an aqueous suspension of the α -phase to 373 K. Single crystals of the β -phase were obtained by recrystallization from *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at 473 K. The X-ray single-crystal diffraction pattern of these crystals consists of Bragg reflections and strong diffuse streaks through the Bragg reflections. The diffuse scattering is also evident from X-ray powder diffraction (XRPD) data and electron diffraction (ED) data (see §3.1). Evaluation of only the Bragg reflections in the X-ray single-crystal data leads to the average structure (Warshamanage *et al.*, 2014). Two models were developed, both having a monoclinic unit cell with $a = 14.4$ Å, $b = 24.8$ Å, $c = 25.0$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.8^\circ$, $V = 8392$ Å³, $Z = 16$ at 100 K (Fig. S2). In this unit cell, model **1** contains an unconventional glide plane with the glide part of $(\mathbf{a} - \mathbf{c})/4$, denoted by the general glide symbol g (Fischer & Koch, 2011). This yields the space group $B12_1/g1$ (which is an unconventional setting of $P12_1/c1$) with $Z' = 2$ (Fig. S2a). This unconventional setting was chosen in order to describe both models with the same lattice parameters. Model **2** is described in space group $P12_1/a1$ (which is a non-standard setting of $P12_1/c1$) with $Z' = 4$ (Fig. S2b). In both models the molecules are arranged in almost planar layers parallel to (100). The unit cell contains four layers consisting of four molecules each. In model **1** the molecules are distributed over two positions in the layer, with occupancies of ~ 93 and $\sim 7\%$. Model **2**, which gives a slightly worse fit to the data, contains two symmetry-independent types of layers. Every second layer is ordered; the other layers consist of molecules in two different positions with occupancies of ~ 65 and $\sim 35\%$.

The strong diffuse streaks parallel to \mathbf{a}^* show that both models are only approximations. The actual structure exhibits a stacking disorder. The stacking of the layers is neither periodic nor fully random. Apparently the structure exhibits a preferred local ordering, but this local ordering is difficult to extract from the diffraction data.

In the following we use order–disorder (OD) theory to derive the local symmetry and the possible stacking sequences. Lattice-energy minimizations are performed on a variety of

structures with different stacking sequences to reveal the actual local structures and the stacking probabilities. In order to explain the diffuse scattering, large structures with up to 100 layers are constructed according to the stacking probabilities; their diffraction patterns are simulated and compared with the experimental diffraction patterns (including the diffuse scattering). Recently, this approach was successfully applied to explain the stacking disorder and the diffuse scattering of tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzene (Schmidt & Glinnemann, 2012). Additionally, we describe the ED and XRPD investigations.

2. Experimental and theoretical procedures

2.1. Synthesis and crystallization

Sample (I): About 1 ton of P.R. 170 was industrially synthesized by azo-coupling in water with subsequent heating of the pigment suspension with additives in water to 373 K, as described by Ribka (1966; Example 4). The resulting nanocrystalline α -phase was transformed into the β -phase by heating in suspension to 373 K. In order to prove that the crystal structure of the industrially produced material corresponds with that of the single crystals of Sample III, a very small portion of the industrial product was used for electron diffraction without further treatment (samples from Novperm Red F5RK Lot 47410).

Sample (II): To improve the crystallinity, the synthesis was repeated on a lab scale without any additives; the press-cake of the α -phase was suspended in a mixture of 90% *iso*-butanol and 10% water, and stirred at ~ 4 bar to 413 K for 20 h. The resulting powder of the β -phase was used for X-ray powder diffraction.

Sample (III): Single crystals of the β -phase were obtained by recrystallization from *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at ~ 473 K and used for the X-ray single-crystal analysis of the

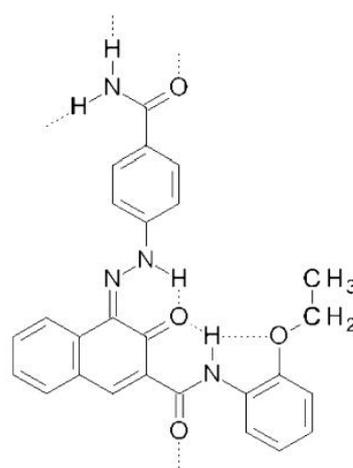


Figure 1
The molecule of P.R. 170, $C_{26}H_{22}N_4O_4$, with intra- and intermolecular hydrogen bonds shown as dotted lines.

¹ Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: OG5063).

average structure, as described in the preceding paper (see Warshamanage *et al.*, 2014).

2.2. Electron microscopy and electron diffraction

Sample (I) was prepared for TEM investigations by suspending the pigment in *n*-hexane using an ultrasonic bath. A drop of the suspension was placed onto a holey carbon-film-coated copper grid and dried under vacuum. TEM investigations were performed with a TECNAI F30 transmission electron microscope equipped with a field emission gun operating at 300 kV. Electron diffraction data were collected using a high-tilt tomography holder (FISCHIONE) within a $\pm 60^\circ$ tilt range with a tilt step of 1° . The diffraction data were recorded on a 1k GATAN CCD camera.

Electron diffraction zonal patterns were collected in nano-diffraction mode using a $10\ \mu\text{m}$ C2 condenser aperture; automated diffraction tomography (ADT) data were collected using the dedicated acquisition module (Kolb *et al.*, 2007). ADT data were processed using the *ADT3D* software (NANOMEGAS, Belgium).

The crystals degraded under electron irradiation. The rate of the degradation was measured using a set of subsequently acquired electron diffraction patterns (Kolb *et al.*, 2010). The characteristic dose of the material was estimated to be $120\ \text{e}^- \text{\AA}^{-2}$ ($1/e$ fall off of total Bragg reflection intensity). Consequently, the TEM work was done using a $3\ \text{e}^- \text{\AA}^{-2} \text{s}^{-1}$ dose rate, which allowed 40 s exposure of the material until the $1/e$ decay was reached.

2.3. X-ray powder diffraction

X-ray diffraction was performed in transmission mode on a Stoe Stadi-P diffractometer, equipped with a primary Ge (1 1 1) monochromator and a linear position-sensitive detector. $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406\ \text{\AA}$) radiation was used. The sample was kept in a capillary. The measurements were performed at 100 K in order to be consistent with the single-crystal diffraction experiments of Warshamanage *et al.* (2014).

2.4. Lattice-energy minimizations

2.4.1. Model building. Lattice-energy minimizations were performed on ordered model structures with correspondingly large unit cells. All models were constructed in a reference cell with the starting parameters $a = 7.2\ \text{\AA}$ (or multiples of it), $b = 24.8\ \text{\AA}$, $c = 25.0\ \text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta = 109.8^\circ$ with the stacking direction **a**. The molecular layers were parallel to the (1 0 0) plane, and contained four molecules per layer unit cell.

The stacking sequences were different for all models. Three approaches were used to set up the model structures:

(a) Starting from model **1** and choosing for each layer either the atomic positions with 93% occupancy or the positions with 7% occupancy.

(b) Starting from model **2**; the fully occupied layers are taken without modification. For each disordered layer one of the positions with either 65% occupancy or 35% occupancy is chosen.

(c) Building the structure layer-by-layer using the local symmetry elements (see §3.2.3). The resulting sequences include not only all models derived by approaches (a) and (b), but also combinations of (a) and (b) as well as additional monoclinic and triclinic structures not covered by models **1** and **2**.

2.4.2. Lattice-energy minimizations. The calculations were performed using the program suite *Materials Studio* (Accelrys, 2008), using a Dreiding force-field (Mayo *et al.*, 1990) with tailor-made modifications concerning the intramolecular force-field parameters in order to improve the calculated molecular geometry, especially for the hydrazone group (for details see the supporting information). The van der Waals interactions were calculated not by the usually applied 6-12 potentials, but by the 6-exp potentials recommended by the developers of the force-field (Mayo *et al.*, 1990). Atomic charges were obtained from *ab initio* calculations with the 6-311G** function set (McLean & Chandler, 1980) using the program *GAUSSIAN03* (Frisch *et al.*, 2004), with a subsequent fit to the electrostatic potential (details are given in the supporting information). During the lattice-energy minimizations the lattice parameters were kept fixed to prevent changes in the layer stacking during optimization and to avoid a transition into the more stable γ -phase structure. All atomic positions were optimized and all molecules were treated as flexible throughout. All energies are given in kJ mol^{-1} .

2.4.3. Simulation of diffraction patterns and diffuse scattering. The models obtained and probabilities of the local stacking patterns, derived using the Boltzmann distribution, are used to simulate single-crystal X-ray diffraction patterns using the program suite *Cerius2* (Accelrys, 2003). The diffuse scattering was simulated by calculating single-crystal diffraction patterns of structural models with correspondingly large unit cells (*e.g.* 100 layers). X-ray powder diffraction patterns were calculated with the software *WinXPOW* (Stoe & Cie, 2004).

3. Results and discussion

3.1. Electron microscopy, electron diffraction and X-ray powder diffraction

3.1.1. Electron microscopy and electron diffraction. The industrially produced nanocrystalline powder of β -P.R. 170 [Sample (I)] consists of elongated crystals with a length of 100–200 nm. The crystals all look alike and have a relatively narrow size distribution. Higher magnification images showed that the crystals tend to have a rectangular shape, but rounded edges between the facets (see the supporting information, Fig. S5a).

Electron diffraction patterns exhibit sharp reflection spots together with diffuse streaks. Three-dimensional diffraction data reconstructed from ADT data show streaks of diffuse scattering extending along one direction throughout the reciprocal space. In order to remain consistent with the previously defined unit cell, **a*** was assigned parallel to the diffuse scattering direction (Fig. 2).

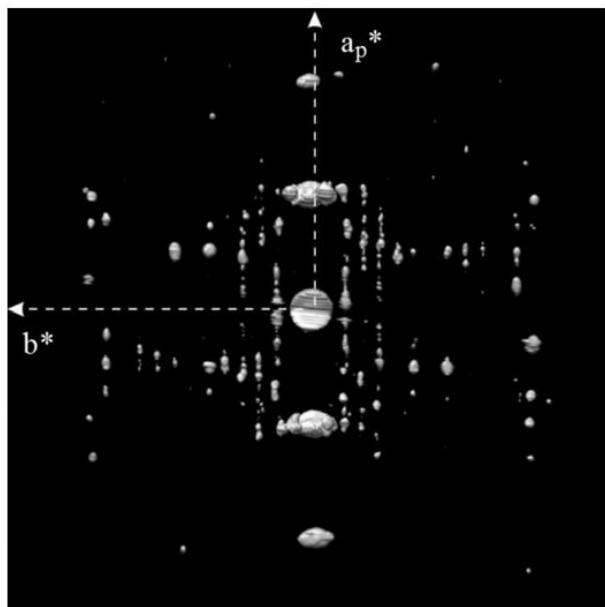


Figure 2
Projection of three-dimensional ED data reconstructed from ADT data. Direction of view c^* .

Most crystals were oriented with the a axis more or less parallel to the carbon film, *i.e.* perpendicular to the electron beam. Thus, the diffuse streaks could be directly recorded in the electron diffraction. A projection showing the diffuse streaks is presented in Fig. 2. The four strongest reflections are the $4\ 0\ 0$, $8\ 0\ 0$, $\bar{4}\ 0\ 0$ and $8\ 0\ 0$ reflections, which correspond to the layer stacking of the molecules. The electron diffraction data show similar features to those observed in the single-crystal X-ray analysis. This proves that the stacking disorder is present not only in the single crystals grown from solvents, but also in the industrial product used for the colouration of plastics.

3.1.2. X-ray powder diffraction. The experimental X-ray powder diffraction patterns of the nanocrystalline industrial product [Sample (I)] and of the powder sample with improved crystallinity [Sample (II)] correspond to the powder diffraction pattern calculated directly from the raw single-crystal diffraction data of the recrystallized sample (III) (see the supporting information). Temperature-dependent X-ray powder diffraction confirmed that the β -phase does not undergo a phase transition between room temperature and 100 K (the temperature of the X-ray single-crystal analysis by Warshamanage *et al.*, 2014).

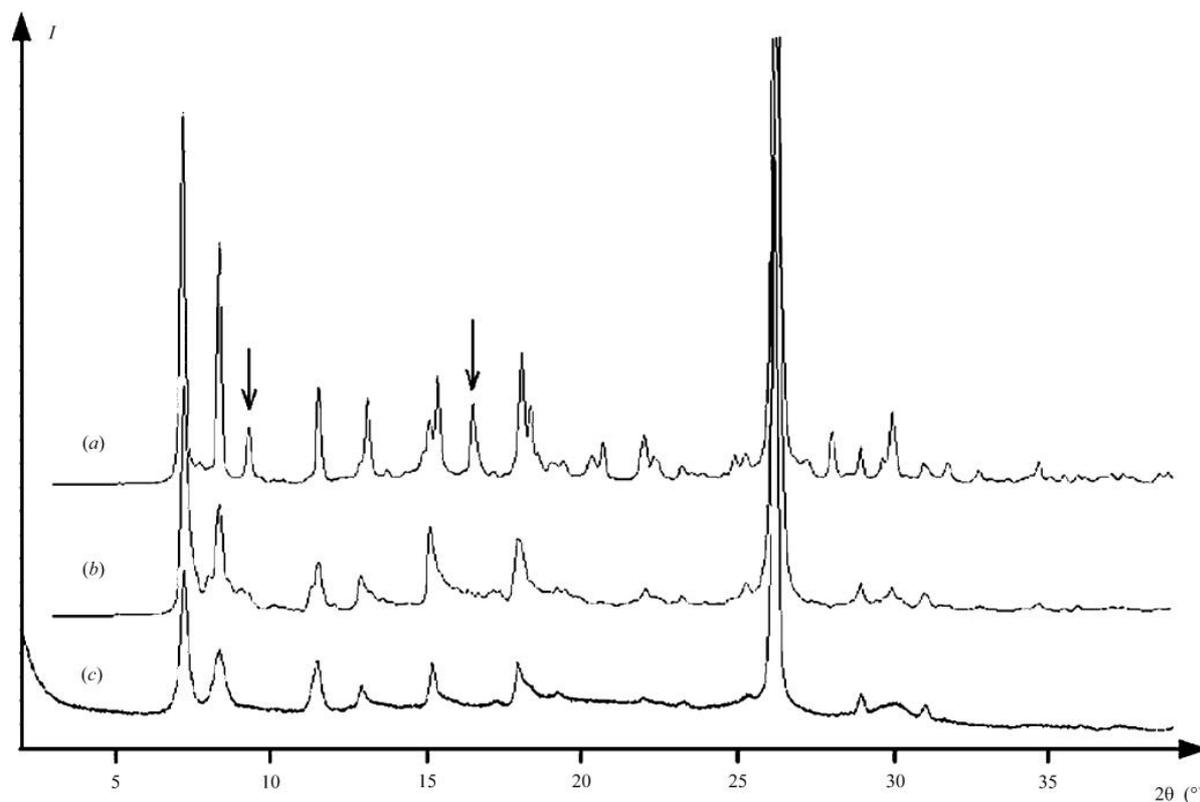


Figure 3
X-ray powder diffraction patterns ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). For details see §3.4. From top to bottom: (a) simulated pattern from a hundred-layer structure with a fully random sequence; (b) simulated pattern from a hundred-layer structure constructed according to local structure; (c) experimental diffraction pattern, recorded at 100 K. The arrows in (a) denote reflections absent in the experimental pattern.

The powder pattern of the β -phase shows nine relatively sharp and six broad reflections (Fig. 3c). The strong sharp reflection at $2\theta = 26.2^\circ$ corresponds to $d = 3.4 \text{ \AA}$ which is typical for the layer stacking distance of aromatic compounds and is in good agreement with the value of 1.7 \AA for the van der Waals radius of carbon. The reflections at $2\theta = 12.9^\circ$, $2\theta = 15.2^\circ$ and $2\theta = 17.9^\circ$ show a strange shape with an unusual tail to higher diffraction angles. Such reflection profiles are typically due to diffuse scattering caused by short-range order (Warren, 1969). These reflection profiles could be explained by lattice-energy minimizations.

3.2. Order–disorder (OD) theory

In the β -phase of P.R. 170 different stacking sequences of equivalent layers should be described as a case of polytypism. Adjacent layers in this structure can be connected by equivalent symmetry operations described in §§3.2.2 and 3.2.3, which permit ordered and disordered infinite layer sequences. The whole set of stacking sequences is called a family of OD structures (Dornberger-Schiff & Fichtner, 1972). A recent account of the OD theory of polytypic structures is given by Ferraris *et al.* (2008).

3.2.1. Layer symmetry. A single layer can be described with a unit cell with lattice parameters of $b = 24.755 \text{ \AA}$, $c = 24.974 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$. This unit-cell contains four molecules, which are connected by hydrogen bonds. The layer is almost, but not exactly, planar.

Within the layer the molecules are symmetry-related by inversion centres, 2_1 screw axes parallel to \mathbf{b} and c -glide planes perpendicular to \mathbf{b} (Fig. 4). Thus, the layer group symbol is $p12_1/c1$, which is a non-standard setting of $p2_1/b11$ (No. 17) (Kopský & Litvin, 2002). If the layers were exactly planar, the layer group would be $p2/m2_1/c2_1/b$, a non-standard setting of $p2_1/b2_1/a2/m$ (No. 44), and the plane group would be $p2gg$. Layers with the same hydrogen-bond pattern, but stronger deviations from planarity, are found in the γ -phase ($b = 24.17 \text{ \AA}$, $c = 25.43 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$).

3.2.2. Layer arrangement. The layers are stacked along \mathbf{a} . The next layer is generated from the first layer by translation along the vector $(\frac{1}{4}, t_y, \frac{1}{4})$ (referring to the lattice parameters of the average structure models) with $t_y = +0.421$ or -0.421 . The $(\frac{1}{4}, +0.421, \frac{1}{4})$ vector is denoted in the following as ‘+’, while the $(\frac{1}{4}, -0.421, \frac{1}{4})$ vector is denoted as ‘-’, see Fig. 4. In the following we will denote all stacking sequences by their translational shift vectors.

If the layers were exactly planar, there would be two further possibilities for stacking a second layer on top of a given one. Apart from the vectors ‘+’ and ‘-’ with a translational component in the $+\mathbf{c}$ direction, the shift could occur in the $-\mathbf{c}$ direction, leading to vectors ‘p’ and ‘q’, see Fig. 4.

If only two layers are considered, and the layers were exactly planar, the four arrangements ‘+’, ‘-’, ‘p’ and ‘q’ would have the same energy. However, the packing becomes more efficient when the layers deviate from planarity. Due to this distortion, the vectors ‘p’ and ‘q’ become inequivalent to the vectors ‘+’ and ‘-’. Structures containing only the vectors ‘+’ and ‘-’ are energetically as favourable as the corresponding structures containing only the vectors ‘p’ and ‘q’, but a transition from ‘+’ and ‘-’ to ‘p’ and ‘q’ costs more than 8 kJ mol^{-1} , as revealed by test calculations, *e.g.* of the sequences ‘+ + - - p p q q’ versus ‘+ + - - + + - -’. Hence the vectors ‘p’ and ‘q’ could be disregarded. They are also not observed experimentally.

The experimental model **1**, derived from single-crystal data, would permit that the molecules on two subsequent layers are all situated at the minor occupied positions (*cf.* Fig. 7a; positions denoted as ‘1’). This would result in an interlayer shift of $t_y = 3 \times 0.421 = 1.263$, which is inconsistent with the stacking rule of $t_y = \pm 0.421$. This arrangement is energetically very unfavourable (see the supporting information). Hence the sequences containing ‘...11...’ fragments will be disregarded.

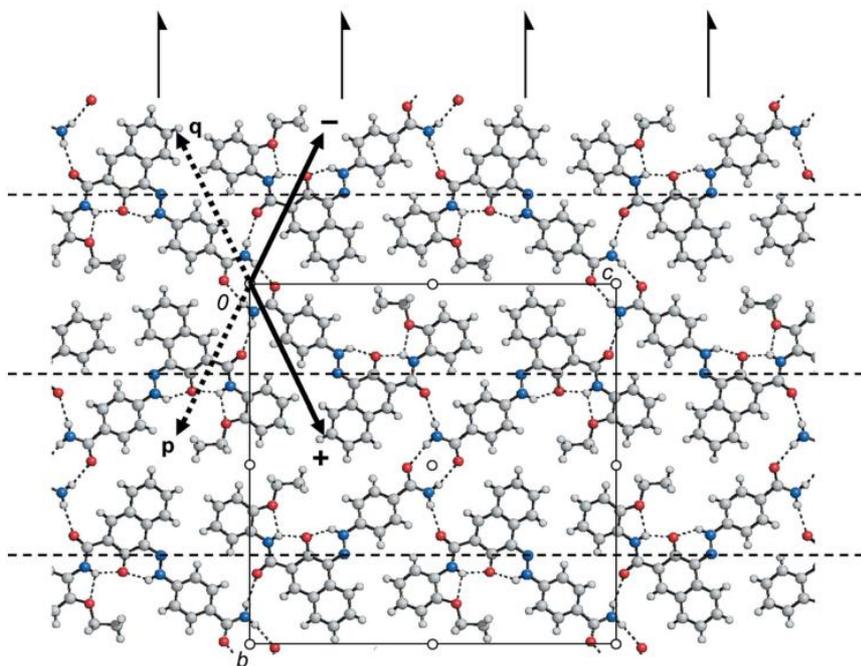


Figure 4

An individual layer and its symmetry elements viewed perpendicular to the layer. The vectors ‘+’ and ‘-’ represent the possible translational shift vectors to a subsequent layer. For an explanation of vectors ‘p’ and ‘q’ see §3.2.2.

The exclusive consideration of the translation vectors '+’ and '-’ permits an easy application of the order–disorder (OD) theory.

3.2.3. Symmetry elements between neighbouring layers.

The combination of the translation vector $(\frac{1}{4}, \pm 0.421, \frac{1}{4})$ with the symmetry elements of the layer group $p12_1/c1$ results in three additional symmetry elements (see Figs. 5 and 6).

(1) A combination of translation and inversion generates inversion centres between the layers.

(2) A combination of translation and *c*-glide planes results in *g*-glide planes perpendicular to **b** with a glide vector $+\frac{1}{4}(\mathbf{a} - \mathbf{c})$. Since the layer thickness in **a** direction is $\mathbf{a}_0 = \mathbf{a}/4$, the glide vector equals $\mathbf{a}_0 - \frac{1}{4}\mathbf{c}$.

(3) A combination of translation with the 2_1 axes within the layer yields twofold screw axes parallel to **b** with a fractional screw vector of $\pm 0.079\mathbf{b}$.

If the t_y component in the **b** direction was $t_y = 0.50$ instead of ± 0.421 , the local screw axes would become global twofold axes, the structure would be ordered, and would have the space group $C12/c1$ with $Z = 8$, $Z' = 1$, with all molecules being symmetry-equivalent. Yet the translational component is ± 0.421 ; consequently, not all local symmetry elements can be incorporated into the crystallographic symmetry; the others remain as local symmetry elements. This holds for all stacking sequences.

In the notation of the OD theory, any glide plane is denoted as $n_{r,s}$. For glide planes perpendicular to **b** and with \mathbf{a}_0 as the non-translational vector, the translational component equals $s\frac{\mathbf{a}_0}{2} + r\frac{\mathbf{c}}{2}$. For the present *g*-glide plane this results in the symbol $n_{-1/2,2}$. A twofold screw axis parallel to **b** may be denoted as 2_t with a screw vector of $t\frac{\mathbf{b}}{2}$. For the present twofold screw axes this results in the symbol $2_{\pm 0.158}$.

The OD groupoid family symbol gives the layer symmetry in the first line and the interlayer symmetry operations in the following one or two lines. The stacking direction is denoted as (1) (Dornberger-Schiff, 1956). Consequently, the groupoid family symbol of the β -phase of P.R. 170 is

$$P \quad (1) \quad \begin{matrix} 2_1 & 1 \\ \{ (1) \frac{2_{\pm 0.158}}{n_{-1/2,2}} & 1 \}. \end{matrix}$$

3.2.4. Stacking and stacking disorder. Repeated application of the '+’ shift results in a triclinic structure with sequence '+ + + +' with lattice parameters of $a = 6.373 \text{ \AA}$, $b = 24.755 \text{ \AA}$, $c = 24.974 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ (fixed due to the layer symmetry), $\beta = 37.965^\circ$ and $\gamma = 107.944^\circ$, in the space group $P\bar{1}$, $Z = 4$, $Z' = 2$. This structure is not

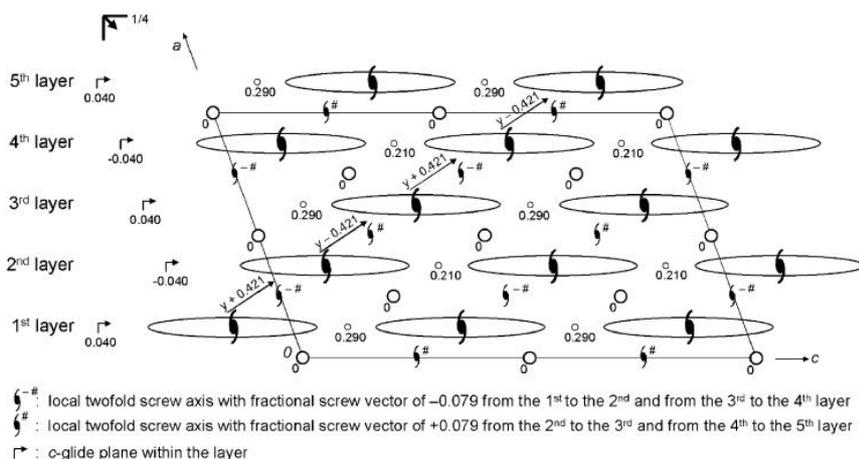


Figure 5 Local and global symmetry elements in the stacking sequence '+ - + -', which corresponds to the major occupied positions in model 1. Direction of view $[0\ 1\ 0]$. Molecules are sketched as ellipses. The space group is $B2_1/g$. The numbers denote the *y* coordinates of the symmetry elements. The diagonal glide plane at $y = \frac{1}{4}$ is a *g*-glide plane with a translational vector of $(\frac{1}{4}, 0, -\frac{1}{4})$. The *B*-centring, the inversion centres at $y = 0$, the diagonal *g*-glide planes at $\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$, and the screw axes within the layers are global symmetry elements. All other symmetry elements are local symmetry elements.

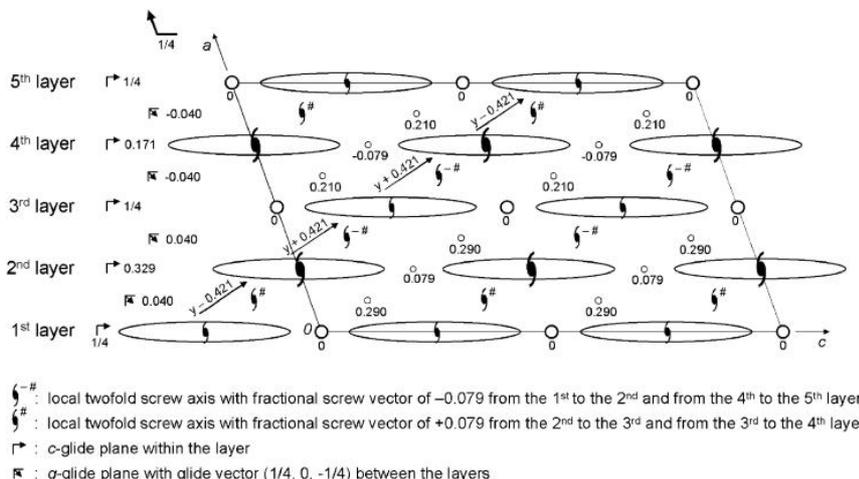


Figure 6 Local and global symmetry elements in the stacking sequence '- + + -', which corresponds to the full and major occupied positions in model 2. Direction of view $[0\ 1\ 0]$. Molecules are sketched as ellipses. The space group is $P2_1/a$. The numbers denote the *y* coordinates of the symmetry elements. The diagonal glide planes at $y = 0.040$ and $y = -0.040$ are *g*-glide planes with a translational component of $(\frac{1}{4}, 0, -\frac{1}{4})$. The inversion centres in the first, third and fifth layer, the screw axes in the second and fourth layer and the *a*-glide planes at $\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ are global symmetry elements. All other symmetry elements are local symmetry elements.

observed experimentally, neither in the hundreds of recorded powder diagrams of different samples of P.R. 170, nor as a domain in the single-crystal diffraction patterns.

Repeated application of the *g*-glide planes results in the periodic sequence '+ - + -', which corresponds to the major occupied molecular positions of model 1 (Fig. 7*a*) and to the sequence 'full - 0.35 - full - 0.65' occupied positions in model 2 (Fig. 7*b*). This sequence can be described in space group $B12_1/g1$, $Z = 16$, $Z' = 2$, which is a non-standard setting of $P2_1/c$. Both structures '+ + + +' and '+ - + -' have a maximum degree of order (MDO; Dornberger-Schiff, 1982).

The sequence '- + + - - + + -' (Fig. 7, right) can be described in space group $P2_1/a$, $Z = 16$, $Z' = 4$, and corresponds to model 2, if only the full (1.00) and major (0.65) occupied positions are selected. This sequence is not a MDO structure since it requires at least two different symmetry operations.

Sequences with a higher number of repeating '+' or repeating '-' shifts are theoretically possible, e.g. '+ + + + - - - -'. They lead to positions which are shifted by multiples of ± 0.421 against the starting positions. These additional positions are marked by 'W', 'X' and 'Y' in Fig. 7. Positions X and Y were observed experimentally with very low occupancies. Shadows in the difference Fourier map for model 1 might be indicative of the existence of low-occupancy sites at position W, but this could not be confirmed or excluded conclusively, even during the subgroup analysis carried out by Warshamane *et al.* (2014).

Note that all these periodic structures are only approximate models of the actual structure. Actually, the crystal is built by a non-periodic sequence of '+' and '-' translations.

The preferred local arrangements are calculated by means of lattice-energy minimizations.

3.3. Lattice-energy minimizations

3.3.1. Single layer. A lattice-energy minimization of a single layer *in vacuo* results in the tilting of molecules against the layer plane, similar to what is seen for the α - and γ -phases. The pattern of hydrogen bonds remains unchanged. This shows that the experimentally and theoretically observed planar layer geometry is a result of packing effects, *i.e.* of the interactions with the neighbouring layers.

3.3.2. Preferred stacking sequences. Lattice-energy minimizations were made with periodic models containing up to 12 layers (Table 1).

All models can be set up in different ways, e.g. '+ +' is symmetry-equivalent to '- -', and '- + + -' is symmetry-equivalent to '+ + - -', '+ - - + +' and '- - + +'. Correspondingly, the model '+ +' has a degeneracy $g_i = 2$, and the model '- + + -' has $g_i = 4$ *etc.*

Within the 4-layer models the sequence '- + + -' is energetically the best one. The reason might be sought in the fine details of the layer geometry and in long-range Coulomb and van der Waals interactions between next-neighbouring layers. It is this '- + + -' sequence which is formed by the experimental model 2, if only the major occupied positions (or only the minor occupied positions) are chosen in addition to the fully occupied positions. The '- + + -' structure is still the most favourable one among all 8-layer models, but not among the 12-layer models. Interestingly, the best energy of the 12-layer models is not found for one of the simple stacking motifs,

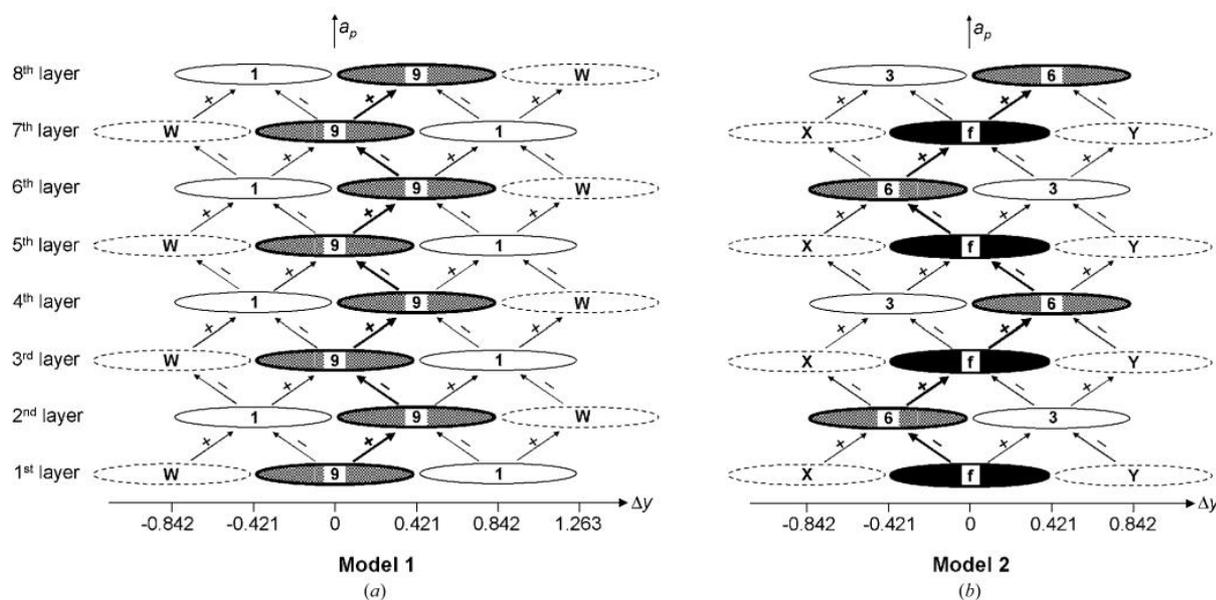


Figure 7

Lateral positions of the molecules in (a) model 1 and (b) model 2. Direction of view [0 0 1]. Only molecules related by translation are drawn. '+' and '-' denote a shift by $t_y = +0.421$ and -0.421 , respectively. Symbols f, 9, 6, 3 and 1 denote the experimentally determined occupancies of 1.00 (full), 0.93, 0.65, 0.35 and 0.07, respectively. Symbols W, X and Y denote additional positions. For example, the periodic sequence '9199' corresponds to 'f6f6' and '- + + -'.

Table 1
Results of the lattice-energy minimizations.

Energies are given in kJ mol^{-1} relative to the ‘+ +’ sequence. For the notation of the sequences see the text. g_i denotes the degeneracy (i.e. the number of symmetry-equivalent possibilities of each model for a given number of layers).

| Stacking sequence | Sequence in model 1 | Sequence in model 2 | Symmetry of the model | Degeneracy g_i | Relative energy (kJ mol^{-1}) |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------|--|
| 2-layer models ($Z = 8$) | | | | | |
| ++ | | | $P\bar{1}$, $Z = 4$ | 2 | 0 |
| +- | 99 | | $P2_1/n$, $Z = 8$ | 2 | -1.17 |
| | | | Degeneracy sum: 4 | | |
| 4-layer models ($Z = 16$) | | | | | |
| ++++ | | | $P\bar{1}$, $Z = 4$ | 2 | 0 |
| +++- | | | $P\bar{1}$, $Z = 16$ | 8 | -1.53 |
| + - + - | 9999 | f3f6 | $P2_1/n$, $Z = 8$ | 2 | -1.17 |
| - + + - | 9199 | f6f6 | $P2_1/a$, $Z = 16$ | 4 | -2.05 |
| | | | Degeneracy sum: 16 | | |
| 6-layer models ($Z = 24$) | | | | | |
| ++++++ | | | $P\bar{1}$, $Z = 4$ | 2 | 0 |
| +++++- | | | $P\bar{1}$, $Z = 24$ | 12 | -1.21 |
| ++++-- | | | $P\bar{1}$, $Z = 24$ | 12 | -1.42 |
| +++-+- | | | $P\bar{1}$, $Z = 24$ | 12 | -1.42 |
| ++-+-+ | | | $P\bar{1}$, $Z = 12$ | 12 | -1.46 |
| + - + - + - | 999999 | | $P2_1/n$, $Z = 8$ | 2 | -1.17 |
| - + - + - + | 919199 | | $P2_1$, $Z = 24$ | 6 | -1.65 |
| - + + - - - | 919919 | | $P2_1/a$, $Z = 24$ | 6 | -1.30 |
| | 919919 | | Degeneracy sum: 64 | | |
| Selected 8-layer models ($Z = 32$) | | | | | |
| +++++++- | | | $P\bar{1}$, $Z = 4$ | 2 | 0 |
| ++++++-- | | | $P\bar{1}$, $Z = 32$ | 16 | -0.99 |
| +++++--- | | | $P\bar{1}$, $Z = 32$ | 16 | -1.23 |
| + - + - + - + - | 99999999 | f3f6f3f6 | $P2_1/n$, $Z = 8$ | 2 | -1.17 |
| - + + - - + + - | 91999199 | f6f6f6f6 | $P2_1/a$, $Z = 16$ | 4 | -2.05 |
| ++++- - - - | W1991991 | x6f6y3f3 | $P2_1/a$, $Z = 32$ | 8 | -1.41 |
| Selected 10-layer models ($Z = 40$) | | | | | |
| +++++++- | | | $P\bar{1}$, $Z = 4$ | 2 | 0 |
| + - + - + - + - + - | 9999999999 | | $P2_1/n$, $Z = 8$ | 2 | -1.17 |
| - + - + - + - + - + | 9199999999 | | $P2_1$, $Z = 40$ | 10 | -1.80 |
| Selected 12-layer models ($Z = 48$) | | | | | |
| +++++++- | | | $P\bar{1}$, $Z = 4$ | 2 | 0 |
| ++++++-- | | | $P\bar{1}$, $Z = 48$ | 24 | -0.73 |
| + - + - + - + - + - | 999999999999 | f3f6f3f6f3f6 | $P2_1/n$, $Z = 8$ | 2 | -1.17 |
| - + - + - + - + - + | 919991999199 | f6f6f6f6f6f6 | $P2_1/a$, $Z = 16$ | 4 | -2.05 |
| + - + - + - + - + - | 999999991919 | f3f6f3f6Y3Y6 | $P2_1$, $Z = 48$ | 24 | -2.09 |
| + - + - + - + - + - | 9999999991919 | f3f6f3f6f3Y6 | $P2_1$, $Z = 48$ | 24 | -1.71 |

but for a structure with the quite irregular sequence ‘+ - + - + - + - + -’, which is by the insignificant amount of 0.04 kJ mol^{-1} more favourable than the sequence ‘- + + -’. Comparable energies are also found in other sequences containing a mixture of ‘+ -’ and ‘- + + -’ motifs. These sequences differ from each other in energy by less than 0.5 kJ mol^{-1} ; except that the pure ‘+ -’ sequence is $\sim 0.87 \text{ kJ mol}^{-1}$ less favourable than the pure ‘- + + -’ sequence. The high number of energetically similar structures causes the disorder, which is experimentally observed as diffuse streaks.

3.3.3. Influence of neighbouring and next-neighbouring layers. The hydrogen-bond topology and the overall arrangement of molecules is identical in all layers. The geometry of a given layer depends slightly on the position of neighbouring and next-neighbouring layers. For example, the atomic positions of the central layer in the sequences **999** and **199** differ from each other by an r.m.s. value of only 0.157 \AA ; the largest difference is 0.32 \AA . The influence of the next-

neighbouring layer is also not negligible: the atomic positions of the central layer in **99999** and **19991** differ only by 0.128 \AA (r.m.s.d.), with a maximum deviation of 0.28 \AA . The layers interact through van der Waals and Coulombic interactions. The interactions between next-neighbouring layers consist of two parts: (a) conveyed by the neighbouring layer; (b) direct through-space van der Waals and Coulombic interactions. Both parts vary by $\sim 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ depending on the sequence (see the supporting information for details).

The fact that all layers have a similar geometry is proven by the single-crystal data: larger deviations of the atomic positions would lead to split atoms or strongly anisotropic displacement parameters (ADPs) in the average structure. However, these features are absent in the average structure models of β -P.R. 170.

3.3.4. Local stacking probabilities.

From the energies of the periodic models, given in Table 1, one can calculate the probability of finding a specific stacking pattern in a non-periodic infinite stacking (e.g. four subsequent layers in a ‘... + + - ...’ stacking pattern; for details see the supporting information). For 4-layer patterns, these probabilities are 15% for ‘... + + + ...’ or ‘... - - - ...’, 23% for ‘... - + - ...’ or ‘... + - + ...’ and 62% for the remaining patterns (‘... + + - ...’, ‘... - - + ...’, ‘... + - - ...’ or ‘... - + + ...’).

These probabilities can be used for building large structural models with e.g. 100 layers (see next section).

3.4. Large sequences; simulation of the diffuse scattering

Diffraction patterns for disordered structures can successfully be simulated from models with large supercells. For this purpose medium-sized structures with up to 10 layers (2240 atoms) were fully optimized. Larger structures were then constructed by overlapping pre-optimized fragments. The molecular geometry was either taken from the lattice-energy calculation results or from the X-ray data; both approaches resulted in visually identical diffraction patterns.

Figs. 8(a) and 9(a) show simulated single-crystal diffraction patterns of a model containing 100 layers with a purely random layer sequence. Comparison with experimental diffraction patterns (Figs. 8c and 9c) reveals that this model of a fully statistical disorder does not account for the observed

diffraction patterns. Obviously, a purely random stacking is not an appropriate model for the stacking disorder.

As an improved representation of the β -phase of P.R. 170, a new hundred-layer model was constructed according to the calculated local structure, including deviations from the average structure and the derived stacking probabilities. This model yields the diffraction patterns given in Figs. 8(b) and 9(b). They show a vastly improved agreement with the experimental single-crystal diffraction patterns. While all patterns show strong diffuse streaks parallel to the \mathbf{a}^* axis, the approach with models that take the local structure into account reproduces further features of the experimental diffraction patterns.

Similarly, the experimental X-ray powder diffraction pattern is not very well reproduced by the hundred-layer model with a random stacking sequence. The simulated

powder pattern shows notable additional reflections at $\sim 9.5^\circ$ and $\sim 16.5^\circ$ in 2θ , as indicated by arrows in Fig. 3(a), and does not reproduce reflection profiles well.

The improved model built according to the local stacking probabilities yields much better results (Fig. 3b). The simulations even reproduce the anomalous reflection profiles with tails to higher 2θ angles, which are caused by the diffuse scattering.

Hence, even for the simulation of powder diffraction patterns, the local structure must be taken into account.

4. Conclusion

The structure of the β -phase of P.R. 170 consists of ordered layers. Subsequent layers are shifted against each other by $(\frac{1}{4},$

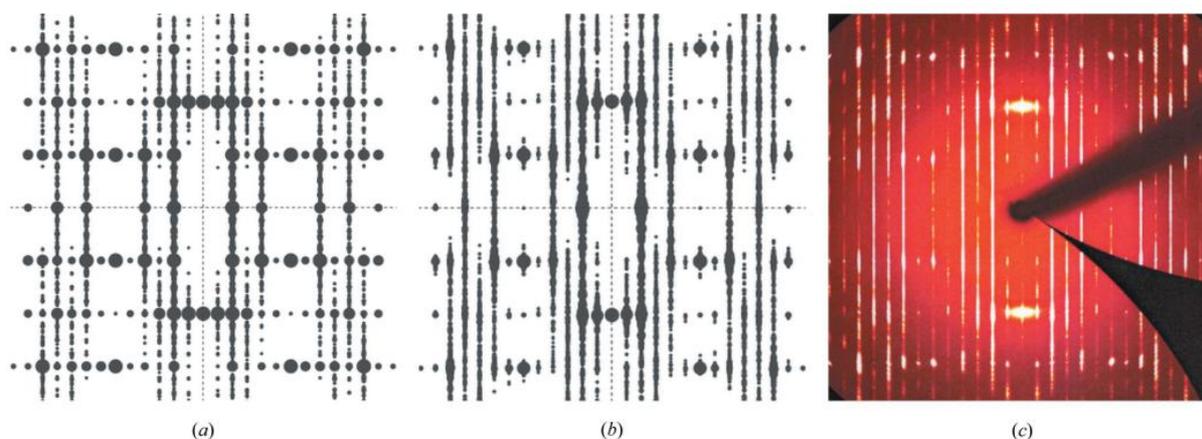


Figure 8
Simulated and experimental single-crystal diffraction patterns. Zone axis [001]. Reciprocal-lattice layer $hk0$, $h00$ vertical, $0k0$ horizontal. In the simulated patterns, the intensity is represented by the size of the circles. (a) Simulated pattern from a hundred-layer structure with fully randomized stacking; (b) simulated pattern from a hundred-layer structure featuring the determined local stacking probabilities; (c) experimental diffraction pattern.

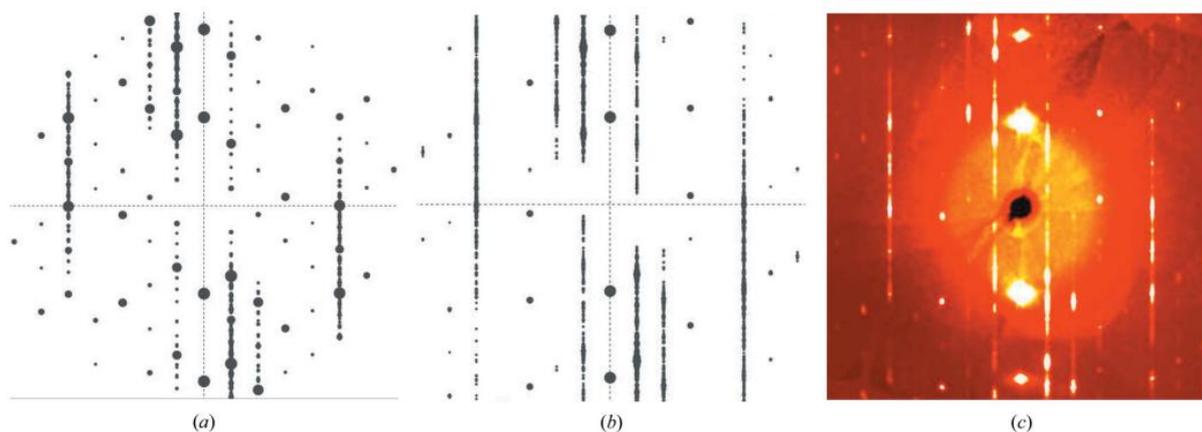


Figure 9
Simulated and experimental single-crystal diffraction patterns. Zone axis [012], $h00$ vertical. In the simulated patterns, the intensity is represented by the size of the circles. (a) Simulated pattern from a hundred-layer structure with fully randomized stacking; (b) simulated pattern from a hundred-layer structure featuring the determined local stacking probabilities; (c) experimental diffraction pattern.

$t_y, \frac{1}{4})$ with $t_y = +0.421$ or $t_y = -0.421$. The sequence of these stacking vectors is neither periodic nor purely random. The electron diffraction patterns show that this disorder is also present in the nanocrystalline industrial product.

Numerous lattice-energy minimizations were performed on ordered models using a customized force field. Lattice energies obtained by this method show that the structure exhibits a local ordering with preferred sequences. The arrangements of neighbouring and next-neighbouring layers influence the energy and the geometry of the layers.

Local stacking probabilities were calculated by Boltzmann statistics. Using these probabilities, long stacking sequences were constructed, resulting in large supercell models. These models are used for simulations of diffraction patterns, which reproduce the experimental single-crystal X-ray diffraction patterns well, including the diffuse scattering. Also the experimental powder diffraction pattern was reproduced well.

Hence, the lattice-energy minimizations explain the stacking disorder and the diffuse scattering in the β -phase of P.R. 170.

The first inquiry to determine the crystal structure of the β -phase of P.R. 170 was posed to one of the authors (M. U. Schmidt) by Walter Deucker and Hans-Joachim Metz from Hoechst AG in 1994. Syntheses and crystallizations were done by Frank Becker and Tina Simon (both from Clariant GmbH, Frankfurt am Main), Sándor Bekö and Max Hützler (both from Goethe University, Frankfurt am Main). Preliminary electron diffraction investigations were carried out in 2000 by Hans Klee (Clariant GmbH, Frankfurt) and later by Gerhard Miehe (Technical University Darmstadt). The first single-crystal X-ray diffraction experiments, using a laboratory diffractometer with rotating anode and CCD detector, were done in 1999 by Harald Schweitzer and Winfried Heyse (Hoechst Marion Roussel, Frankfurt am Main). Lattice-energy minimizations were partly performed by Christian Czech, Felix Schweighöfer and Ömer Yildiz (all from Goethe-University, Frankfurt). We thank Hans-Beat Bürgi (University of Bern) for cooperation and discussions.

References

Accelrys (2003). *Cerius²*. Accelrys Ltd, Cambridge, England.

- Accelrys (2008). *Materials Studio Release Notes*. Accelrys Software Inc., San Diego, USA.
- Dinnebier, R. E., Dollase, W. A., Helluy, X., Kümmerlen, J., Sebald, A., Schmidt, M. U., Pagola, S., Stephens, P. W. & van Smaalen, S. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 1014–1029.
- Dornberger-Schiff, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 593–601.
- Dornberger-Schiff, K. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 483–491.
- Dornberger-Schiff, K. & Fichtner, K. (1972). *Krist. Tech.* **7**, 1035–1056.
- Dove, M. T. & Pawley, G. S. (1984). *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 6581–6599.
- Dove, M. T., Tucker, M. G. & Keen, D. A. (2002). *Eur. J. Mineral.* **14**, 331–348.
- Englert, U. (2000). *Adv. Mol. Struct. Res.* **6**, 49–74.
- Ferraris, G., Makovicky, E. & Merlino, S. (2008). *Crystallography of Modular Materials*, pp. 127–206. Oxford University Press.
- Fischer, W. & Koch, E. (2011). *International Tables for Crystallography*, Vol. A. *Space-Group Symmetry*, pp. 810–811. Chester: International Union of Crystallography.
- Frisch, M. J. *et al.* (2004). *GAUSSIAN03*, Revision B.01. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA.
- Herbst, W. & Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments*, pp. 284–287. Weinheim: Wiley-VCH.
- Kolb, U., Gorelik, T., Kübel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. (2007). *Ultramicroscopy*, **107**, 507–513.
- Kolb, U., Gorelik, T. E., Mugnaioli, E. & Stewart, A. (2010). *Polymer Rev.* **50**, 385–409.
- Kopský, V. & Litvin, D. B. (2002). *International Tables for Crystallography*, Vol. E, pp. 256–310. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Mayo, S. L., Olafson, B. D. & Goddard III, W. A. (1990). *J. Phys. Chem.* **94**, 8897–8909.
- McLean, A. D. & Chandler, G. S. (1980). *J. Chem. Phys.* **72**, 5639–5648.
- Price, S. L., Copley, R. C. B., Barnett, S. A., Karamertzanis, P. G., Harris, K. D. M., Kariuki, B. M., Xu, M., Nickels, E. A. & Lancaster, R. W. (2008). *Cryst. Growth Des.* **8**, 3474–3481.
- Ribka, J. (1966). German Patent DE 1228731.
- Ribka, J. (1970). German Patent DE 2043482.
- Schmidt, M. U. (1995). Dissertation. RWTH Aachen, Germany.
- Schmidt, M. U. & Glinnemann, J. (2012). *Z. Kristallogr.* **227**, 805–817.
- Schmidt, M. U., Hofmann, D. W. M., Buchsbaum, C. & Metz, H. J. (2006). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1313–1317.
- Stoe & Cie (2004). *Stoe Win XPOW*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- Warren, B. E. (1969). *X-ray Diffraction*, pp. 227–245. New York: Dover Publications, Inc.
- Warshamanage, R., Bürgi, H.-B., Schmidt, M. U. & Linden, A. (2014). *Acta Cryst.* **B70**, 283–295.
- Welberry, T. R. (2005). *Z. Kristallogr.* **220**, 993.

Kekulene



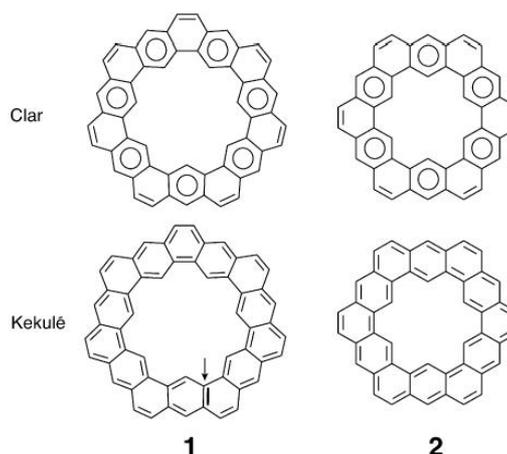
Septulene: The Heptagonal Homologue of Kekulene**

Bharat Kumar, Ruth L. Viboh, Margel C. Bonifacio, William B. Thompson, Jonathan C. Buttrick, Babe C. Westlake, Min-Soo Kim, Robert W. Zoellner, Sergey A. Varganov, Philipp Mörschel, Jaroslav Teteruk, Martin U. Schmidt, and Benjamin T. King*

Dedicated to Professor Robert G. Bergman on the occasion of his 70th birthday

Staab and Diederich defined cycloarenes as comprising annelated benzene rings that form a macrocycle with inward-pointing C–H bonds.^[1] Their synthesis and characterization of kekulene, the prototypical cycloarene,^[1–4] answered a long-standing and fundamental question about arenes and the nature of aromaticity: do π electrons move throughout the entire system, as hypothesized by Pauling,^[5] or do they remain localized in rings, as predicted by McWheeny^[6] and described phenomenologically by Clar.^[7] The chemical shift of the inner protons of **2** gave the answer. Pauling's model suggested that kekulene **2** should behave as concentric annulenes (Scheme 1 bottom right), and that the inner protons ought to be strongly shielded, as in [18]annulene.^[8] The localized model, as embodied by Clar's aromatic sextets, suggests that the ring currents arise from localized rings (Figure 1 top right), and that the inner protons should be deshielded, as in benzene. Experiments showed that the inner protons are deshielded and resonate at $\delta > 7$ ppm. This deshielding demonstrates that electrons do not move freely about the entire molecule, but are instead localized into individual rings, just as in benzene.

We report the synthesis and properties of kekulene's seven-sided cousin septulene (**1**), and find that its properties reinforce the conclusions above and open some new questions.



Scheme 1. Septulene **1** and kekulene **2**. The unique radial double bond in the Kekulé structure of **1** is indicated.

The properties of **1** are strikingly similar to those of **2**, even though their Kekulé structures (Scheme 1 bottom) are fundamentally different. This difference arises from the odd number of C atoms in both the inner and outer annuli of **1**, which necessitates a radial double bond in the Kekulé structure. It also follows that **1** is non-alternant. The remarkable similarity between **1** and **2**, despite their fundamentally different Kekulé structures, dispels the notion that a consideration of a few Kekulé structures provides much insight into the chemistry of condensed arenes.^[9]

The only previously known cycloarenes were **2** and its hexaaza analogue.^[10] Some computational^[11] and synthetic studies^[12] towards **1** have appeared in dissertations, but otherwise **1** appears to have escaped attention.

The scarcity of known cycloarenes is offset by the abundance of schemes for their nomenclature. The current schemes either assume a graphene lattice, which excludes **1**, or fail to convey the structure of the molecule. We agree with the assertion by Staab and Diederich that, "The naming of (**2**) as a polycyclic system according to the IUPAC rules on nomenclature leads to an extraordinarily complicated name which does not give any direct information about the structure and symmetry of the molecule".^[1] We propose the following solution: To handle the general case of cycloarenes, we adopt the corannulene nomenclature developed by Agranat et al.,^[13] in which the name for kekulene (**2**) is

[*] B. Kumar, R. L. Viboh, M. C. Bonifacio, W. B. Thompson, J. C. Buttrick, B. C. Westlake, M.-S. Kim, Prof. B. T. King
Department of Chemistry, University of Nevada, Reno
Reno, NV 89557 (USA)
E-mail: king@chem.unr.edu

Prof. S. A. Varganov
Department of Chemistry, University of Nevada, Reno
Reno, NV 89557 (USA)

Prof. R. W. Zoellner
Department of Chemistry, Humboldt State University
One Harpst Street, Arcata, California 95521-8299 (USA)

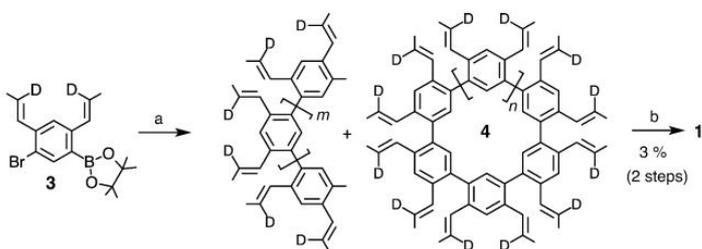
P. Mörschel, J. Teteruk, Prof. Dr. M. U. Schmidt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Goethe-Universität
Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt am Main (Germany)

[**] This work was supported by the US-NSF (CHE-0957702). We thank Dr. S. M. Spain and Dr. J. L. Dallas (NSF DBI-0722538) for assistance with spectroscopy, and Profs. A. D. Schlüter, K. K. Baldrige, and H. B. Bürgi for useful suggestions.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201203266>.

corannulene [6²,6¹,6²,6¹,6²,6¹,6²,6¹,6²,6¹,6²,6¹], where the superscript numbers designate the number of carbon atoms of the small ring that are on the periphery of the molecule and are not shared by any other small rings. In this case, all the small rings are six-membered, hence the twelve sixes. The numbering of the small rings begins with the ring that contains the carbon atom that is designated C1 when the molecule is drawn in standard orientation.^[14] Although not given by Agranat et al., the trivial systematic name for **2** may be abbreviated as “corannulene[(6²,6¹)₆]”, where the subscript six clearly indicates the sixfold repeat unit. Thus, **1** becomes “corannulene[(6²,6¹)₇]”, with the sevenfold repeat unit clearly indicated.

The key to our synthesis of **1** was to introduce seven olefinic phenanthrene bridges onto the cyclohepta-*m*-phenylene framework (Scheme 2) by ring-closing metathesis



Scheme 2. a) Pd{P(*p*-tol)}₃]₂, K₂CO₃, THF/H₂O, b) Grubbs 2nd generation catalyst, 1,2,4-trichlorobenzene, toluene, 70 °C (4, n=2).

(RCM) of pendant olefins.^[15–17] The cyclohepta-*m*-phenylene was produced in low yield as a by-product in the polymerization of monomer **3**, which was designed to have two features that would simplify the analysis and handling: 1) Methyl groups help suppress the spontaneous vinylic polymerization and cross-linking that plagued the simple vinyl system, and 2) deuterium provided a spectroscopic handle for the RCM reaction: the disappearance of the C–D stretch in the infrared spectrum enabled the course of the RCM to be monitored in the complicated mixture.

Monomer **3** was synthesized in five steps on 25 g scale (see the Supporting Information). Deuterium was introduced at the β-vinyl positions using the Wittig reagent derived from the deuterated salt CH₃CD₂PPh₃Br, which was easily prepared at low cost.^[18]

The polymerization of **3** under standard Suzuki conditions^[19–21] gave a mixture of polymers typically having about 100 repeat units and a polydispersity index (PDI) of 1.98, as determined by gel-permeation chromatography versus polystyrene standards. MALDI-TOF analysis suggested that some macrocycles were also present. By performing the polymerization under dilute conditions, we were able to increase the fraction of macrocycles formed. Although the cyclohexameric precursor to kekulene (**2**) could be detected by mass spectrometry, the cycloheptameric precursor (**4**) to septulene was the dominant product. The reason for the preferential formation of heptamer **4** over the hexamer is unclear.

Simple purification through silica gel gave a mixture of open-chain polymers and cyclic oligomers. This unfractionated polycondensation product^[22] was treated with the metathesis catalyst. By monitoring the disappearance of the C–D stretch in the IR spectrum, we optimized the RCM reaction to push it to near completion.^[23] Septulene (**1**) crystallized from THF during workup and was purified by HPLC.

Similar to **2**, **1** is also insoluble in common organic solvents. It dissolves slightly in 1,2-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene (ca. 1 mg/20 mL at 100 °C). The melting point of **1** is >500 °C. This behavior is similar to that of **2**. Septulene (**1**) is stable, and no decomposition was observed when stored at room temperature under air for several months. Septulene (**1**) crystallizes from 1,2-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene as yellow crystals having a light-green fluorescence.

The optical absorbance spectrum of **1** is similar to that of **2**,^[4] with the same three transitions (λ_{max} 339 nm, log ε 4.90; 365 (sh), 4.45; 396, 4.04; Figure 1) just slightly red-shifted from those of **2** (λ_{max} 326 nm, log ε 4.93; 347 (sh), 4.74; 388, 4.22).^[3] The fluorescence spectrum of **1** shows bands at 453, 466, 486, and 517 nm, which are remarkably similar to those observed for **2** at 453, 468, 483, and 513 nm (± 5 nm).^[4]

The NMR spectroscopic properties of **1** and **2** are also similar. The ¹H NMR spectrum of **1** in [D₄]1,2-dichlorobenzene (referenced to tetramethylsilane) showed three singlets at 7.86, 8.36, and 10.19 ppm in the ratio 2:1:1 (Figure 2). The chemical shifts of **2** are 7.94, 8.37, and

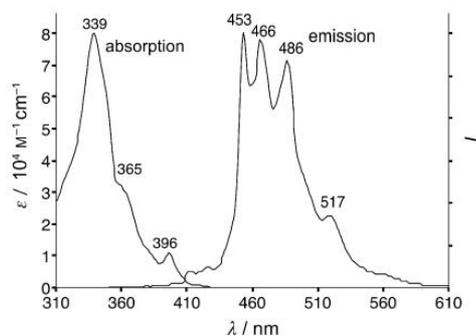


Figure 1. UV/Vis absorption and fluorescence spectrum of **1**.

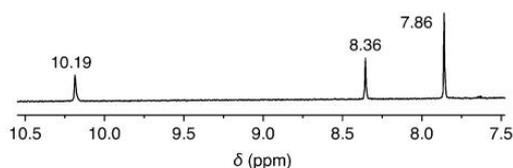


Figure 2. ¹H NMR spectrum of **1**.

10.45 ppm, also in a 2:1:1 ratio. The chemical shifts of **1** and **2** cannot be directly compared because the spectrum of **1** was measured in $[D_4]1,2$ -dichlorobenzene and that of **2** was measured in $[D_3]1,2,4$ -trichlorobenzene. To support the assertion that the chemical shifts of **1** and **2** are quite similar, and to aid in the assignment, we calculated the chemical shifts of **1** (the saddle-shaped minimum, averaged over apparent D_{7h} symmetry) as 8.37 (outer vinyl), 8.5 (outer aryl), and 10.31 (inner). For **2**, we calculated similar chemical shifts of 8.37, 8.79, and 10.05 ppm; thus the calculated NMR spectra of **1** and **2** are essentially the same.

In 1978, Staab and Diederich described the acquisition of the ^1H NMR spectrum of **2** as “extraordinarily difficult.”^[3] Their high standard compelled us to record the ^{13}C NMR spectrum of **1**, an experiment that required 14 h on a high-field NMR spectrometer (800 MHz for ^1H , 200 MHz for ^{13}C) equipped with a cryoprobe. $[\text{D}]\text{Bromoform}$ was used to avoid interfering solvent resonances. Five signals were evident at $\delta = 131.7$, 130.4, 129.8, 128.2, and 118.0 ppm, which are in reasonable agreement with the calculated (B3LYP/6-31G(d)) values of $\delta = 134.0$, 133.4, 131.3, 129.7, and 122.3.

Nucleus independent chemical shifts (NICS-1)^[24] are widely used to quantify ring currents. The NICS-1 values for the benzenoid rings of **1** and **2** (−11.3 and −11.5 ppm) match those of the benzenoid rings of phenanthrene (−11.0) and benzene (−10.5). The NICS-1 values for the olefinic ring in **1** and **2** (−5.8 and −6.3 ppm) indicate ring currents smaller than that of the olefinic ring of phenanthrene (−8.1 ppm). These NICS values are in full accordance with Clar’s picture of aromatic sextets, and suggest that the olefinic bonds in **1** and **2** are even more pronounced than in phenanthrene.

X-ray diffraction analysis established the structure of **1** (Figure 3).^[25] We were surprised that **1** is not saddle-shaped in the crystal, as predicted by gas-phase density functional theory (DFT) calculations (see below), but rather has a chair-type conformation.^[26] Nonetheless, it is not flat: the root-mean-square deviation (RMS) of carbon atoms of **1** from the least-squares plane passing through all 56 carbon atoms is 0.285 Å (Figure 3). As in kekulene, the bond lengths are in full agreement with Clar’s representation, and six unique types of bonds can be identified. Indeed, the average bond lengths in **1** and **2** are essentially identical (Figure 4).

The similarity between **1** and **2** even extends to their crystal packing. Both **1** and **2** form slipped stacks arranged in a herringbone pattern. The side-by-side comparison (Figure 5) of the packing diagrams of **1** with those reported for **2** compels us to discuss the packing of **1** in the same terms used to describe the packing of **2**.^[2] The average molecular plane forms an angle of 27.3° with the stacking axis, which is parallel to the *b* axis. Stacked molecules are slipped by 5.86 Å, and the interplanar spacing is 3.19 Å. The herringbone

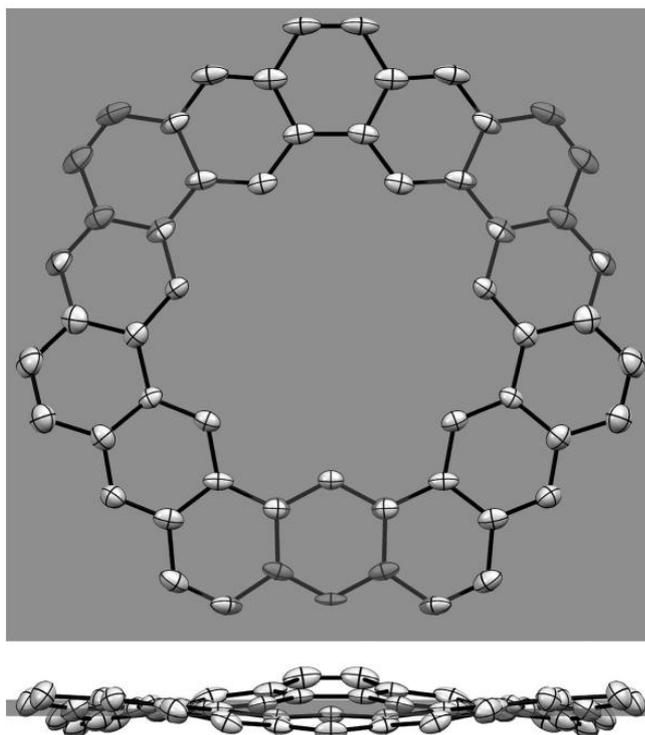


Figure 3. The conformation of **1** in the solid state viewed from the top and the side. The least-squares molecular plane is shown in translucent gray, and thus atoms behind this plane appear gray. Atomic displacement parameters are drawn at 50% probability and H atoms are omitted.

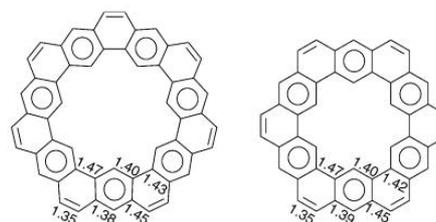


Figure 4. Unique C–C bonds lengths of **1** and **2**.

angle—the inclination of molecules in adjacent stacks—is 54.5°.^[27] For **2**, molecules form an angle 42.9° with the stacking axis, adjacent stacks are slipped by 3.12 Å, the interplanar spacing is 3.35 Å, and the herringbone angle is 86°.

Gas-phase DFT calculations usually predict the correct crystallographic conformation of distorted polyaromatic hydrocarbons (PAHs), but they fail for **1**. The solid-state chair conformation of **1** could not be located in unconstrained gas-phase calculations, but we could model the chair conformation by fixing the distance from the mean molecular plane for seven atoms. We also considered the planar D_{7h} , saddle C_{2v} , and saddle C_2 conformations. The energies calculated by several DFT methods (Table 1) are in agree-

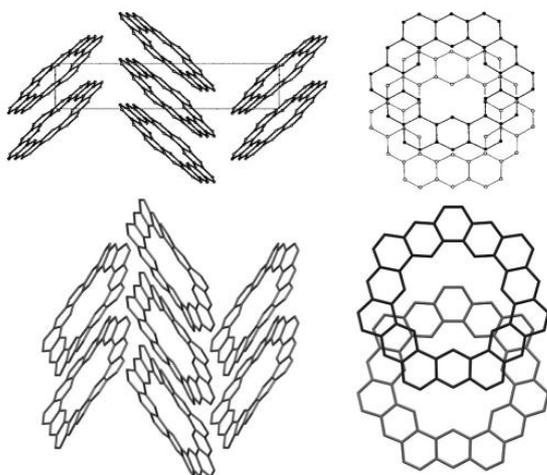


Figure 5. The crystal packing of **1** (bottom) and **2** (top).^[28]

Table 1: Energies (kcal mol⁻¹) of various conformations of **1**.^[30]

| | B3LYP 6-31G(d) | B3LYP 6-311G (2d,p) | B3LYP 6-311G (2df,2pd) | B97D 6-31G(d) | M06-2X 6-31G(d) |
|----------|-------------------|---------------------------|------------------------------|------------------|--------------------|
| chair | 5.4 | 5.6 | 5.5 | 5.8 | 5.8 |
| D_{7h} | 4.5 | 4.9 | 4.8 | 5.3 | 5.2 |
| C_s | 0.1 | nd ^[a] | nd | 0.1 | 0.1 |
| C_2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[a] nd = not determined.

ment, and show that the saddle structures are lowest in energy and the planar D_{7h} and chair-shaped structures are about 5–6 kcal mol⁻¹ higher in energy. So why does septulene adopt a chair conformation in the solid state instead of its lower-energy saddle conformation?

The answer to this question is evident from lattice-energy calculations using force fields.^[29] If one replaces the chair conformation in the experimental crystal structure by a saddle conformation and optimizes the lattice with fixed molecular geometry, the lattice is drastically distorted. The resulting packing has a lower density and an unfavorable lattice energy (see the Supporting Information). Similar to DFT methods, the force-field methods used favor a saddle conformation in the gas phase. However, a full optimization from the saddle conformation in the crystal packing leads back to the experimental structure with molecules in a chair conformation. These calculations demonstrate that the preference in the crystal for the chair conformation is a packing effect.

To investigate whether a saddle-type molecule can crystallize with a different molecular arrangement we performed a global crystal structure prediction with molecules in C_s and C_2 conformations.^[31] The calculations were carried out with fixed molecular geometries in various space groups with free lattice parameters, starting from more than 300 000 random crystal packing arrangements (details are given in the Supporting Information). The energetically best resulting structures were compared with the experimental structure

optimized under the same conditions. All the hypothetical structures with molecules in C_s and C_2 conformations have less favorable packing arrangements. Their density is at least 4.6% (C_s conformation) or 5.5% (C_2 conformation) lower than the density of the optimized experimental structure. The intermolecular energy is worse by at least 4.3 kcal mol⁻¹, which is on the same order as the difference in the intramolecular energies calculated by DFT. While we could not rule out the existence of another polymorph that favors the saddle conformer, the saddle geometry does not allow for good, dense packing with low lattice energy.

The curvature of **1** invites a discussion of strain. Assuming that **1**, similar to **2**,^[32–34] does not enjoy any unusual aromatic stabilization, we can define the strain energy of **1** by the simple homodesmotic reaction 7(**2**)→6(**1**), which gives a strain energy of only 9.8 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G(d)) for the gas-phase C_2 structure. This amounts to only about 0.2 kcal mol⁻¹ C atom⁻¹—about the same intrinsic strain as in the gauche conformation of butane. This strain is incorporated in the RCM steps of the synthesis. Homodesmotic reactions (B3LYP/6-31G(d)) based on the lowest energy conformations^[35] of the various intermediates and 2,2'-dipropenylbiphenyl show that the first three RCM steps reduce strain by about 9 kcal mol⁻¹ and the last four steps increase strain by about 14 kcal mol⁻¹. The energy released in creation of an aromatic ring (ca. 28 kcal mol⁻¹)^[15] in each RCM step more than compensates for the strain built up in any step.

The undulating structure of **1** gives rise to vibrations similar to the “Mexican wave” cheer in sport stadiums,^[36] where spectators stand and sit in response to their neighbor, thereby generating a wave that rotates around a stadium. For the chair conformation of **1**, this motion is a pseudorotation^[37] that occurs on a flat potential energy surface. The C_s and C_2 gas-phase minima (B3LYP/6-31G(d)) lie on the pseudorotation coordinate and, because of the fourteen-fold symmetry of the potential energy surface (sevenfold rotation and a twofold reflection), are interconverted by a motion of less than 13° along the pseudorotation coordinate. These minima are isoenergetic within 0.1 kcal mol⁻¹.^[38] The proximity of these minima on the pseudorotation coordinate and their energetic similarity hints at a low energy barrier.

The “Mexican wave” vibrational modes are remarkably low in energy (2 cm⁻¹ for the C_2 minimum and 4 cm⁻¹ for the C_s minimum). These frequencies are comparable to the uncertainty of the calculations. We therefore attempted to locate a transition state for the pseudorotation. Geometrical interpolation between the superimposed C_2 and C_s conformations provided a set of structures that lie on the pseudorotation trajectory. DFT calculations at points along this trajectory reveal that the surface is flat (the calculated barrier was 0.05 kcal mol⁻¹). The energy barrier to pseudorotation is less than the uncertainty of the calculations. Similar to cyclopentane,^[39] **1** is a free pseudorotor. Not surprisingly, a closely related pseudorotation is manifest in [7]circulene.^[40]

In conclusion, septulene was prepared by a sevenfold RCM reaction. Its conformational behavior is unusual: Two saddle-shaped conformers were identified by gas-phase calculations, and a chair-type conformer was observed in the crystal structure. The two saddle-shaped conformers inter-

convert through a vanishingly small energy barrier, thus making **1** a free pseudorotor. The chair conformation that is observed in the crystal structure is not a gas-phase minimum, but exists as a result of packing forces.

The electronic and structural properties of **1** are essentially the same as those of **2**. This similarity follows from their Clar structures. The similarity does not—and indeed cannot—follow from their Kekulé structures, which fundamentally differ, by virtue of their inner and outer annuli having an odd or even number of atoms. Septulene (**1**) unequivocally demonstrates that Clar structures, not Kekulé structures, should be used to represent bonding in polycyclic aromatic molecules.

The conclusion that Clar structures are the correct way to represent bonding in PAHs has not permeated popular chemical thinking. Most textbook authors avoid circles in aromatic rings altogether, an expedient work-around that deprives the student of this simple and useful model. Indeed, Carey and Sundberg draw kekulene **2** as concentric annulenes,^[41] even though the main lesson from kekulene was that the concentric annulene model was wrong. In other textbooks, circles are drawn willy-nilly, simply to indicate that a ring is “aromatic” in some ill-defined sense, thus compounding the suffering student’s confusion. We recommend that chemists treat circles in rings with the same respect and care that they give to doubly barbed, curly arrows.

To close, we note the irony that molecules named in honor of August Kekulé have diminished the utility of a bonding model also named in his honor.

Received: April 27, 2012

Revised: September 9, 2012

Published online: October 12, 2012

Keywords: aromaticity · fused-ring systems · kekulenes · macrocycles · metathesis

- [1] H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [2] H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3504–3512.
- [3] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374.
- [4] C. Krieger, F. Diederich, D. Schweitzer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 733–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 699–701.
- [5] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 673–677.
- [6] R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **1951**, *64*, 921–930.
- [7] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [8] J.-M. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2177–2186.
- [9] This conclusion is not new. Herndon discusses this point and demonstrates the utility of considering all Kekulé structures in: W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2404–2406.
- [10] A. Tatibouéut, R. Hancock, M. Demeunynck, J. Lhomme, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1238–1239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1190–1191.
- [11] Z. E. Katsamanis, PhD thesis, Stony-Brook University (NY), **2005**.
- [12] L. Zhou, PhD thesis, Stony-Brook University (NY), **2006**.
- [13] I. Agranat, B. A. Hess, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1399–1407.
- [14] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (Recommendations 1993)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1993**.
- [15] M. C. Bonifacio, C. R. Robertson, J. Y. Jung, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522–8526.
- [16] A. Iuliano, P. Piccioli, D. Febbri, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3711–3714.
- [17] S. K. Collins, A. Grandbois, M. P. Vachon, J. Côté, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2989–2992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2923–2926.
- [18] M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1964**, 3219–3233.
- [19] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 1533–1556.
- [20] V. Hensel, K. Lützow, J. Jacob, K. Gessler, W. Saenger, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2768–2770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2654–2656.
- [21] R. Kandre, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1661–1665.
- [22] MALDI-TOF MS of the Suzuki polycondensation mixture suggested the formation of macrocycles, from the cycloheptamer to the cyclododecamer, with abundances decreasing with size.
- [23] We note that the exhaustive RCM of the polymers should afford helicene polymers.
- [24] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [25] X-ray data for septulene were collected on a Bruker APEX CCD area detector with graphite-monochromated Mo_{Kα} X-ray source. The data were processed using SADABS (BRUKER, 2002) and structure was solved by direct methods (SHELXTL-97). The structure was refined on *F*² using full-matrix least-squares (SHELXTL-97). Crystal data for septulene: C₅₆H₂₈; *M*_r = 700.78, orthorhombic, *a* = 16.056(16), *b* = 30.14(3), *c* = 6.675(7), *V* = 3230(6) Å³, *T* = 100 K, space group *Pnma* (no. 62), *Z* = 4, ρ = 1.445 g cm⁻³, 64919 reflections collected, 2897 unique (*R*_{int} = 0.153) which were used in all calculations. Data completeness 100%, GOF = 0.902. The final *R*₁ and *wR*₂ (*F*²) were 0.0762 (*I* > 2σ(*I*)) and 0.1225 (all data). CCDC 878569 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [26] We use Mislow’s definition of conformation, “a particular geometry of the molecule”, not the myopic IUPAC definition, “the spatial arrangement of the atoms affording distinction between stereoisomers which can be interconverted by rotations about formally single bonds”: K. M. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, Dover Publications, Mineola, NY, **2002**; *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the “Gold Book”; Eds.: A. D. McNaught, A. Wilkinson), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**; XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. DOI: 10.1351/goldbook.
- [27] For both **1** and **2**, crystallographic symmetry ensures that the herringbone angles are simply twice the inclination from the stacking axis.
- [28] The top figure (copyright 1983 Wiley) is used with permission.
- [29] DREIDING force field (S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909) within the program suite Materials Studio (Materials Studio, Release 4.4, Accelrys Software Inc., San Diego, **2008**).
- [30] These relative energies were obtained with a restricted version of DFT as implemented in GAMESS suite of programs: M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput.*

- Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363; “Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later”: M. S. Gordon, M. W. Schmidt in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years* (Eds.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria), Elsevier, Amsterdam, **2005**, pp. 1167–1189.
- [31] Program CRYSCA (M. U. Schmidt, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2077–2082), using the DREIDING force field for intermolecular interactions.
- [32] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 865–868.
- [33] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2548–2551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2383–2386.
- [34] C. Jerzy, O’C. Peter, F. D. Eugene, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1086–1089.
- [35] Omega 2.3.2, Openeye Scientific Software, Santa Fe, New Mexico (USA), **2008**.
- [36] I. Farkas, D. Helbing, T. Vicsek, *Nature* **2002**, *419*, 131–132.
- [37] H. L. Strauss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 301–328.
- [38] The relative energies (0.02 kcal mol⁻¹) were obtained with restricted version of DFT and 6-31G(d) basis set as implemented in Gaussian suite of programs.
- [39] W. Cui, F. Li, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2943–2951.
- [40] M. Shen, I. S. Ignatyev, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3212–3216.
- [41] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2000**, p. 523.
-

7 Anmerkungen und Korrekturen

7.1 Theoretische Grundlagen

7.1.1 Typen von Fehlordnungen

Fehlordnungen können dann in Molekülkristallen auftreten, wenn im Kristallgitter mehrere energetisch ähnliche, jedoch geometrisch unterschiedliche Anordnungen von Molekülen (oder ihren Fragmenten) möglich sind. Dies geschieht häufig; von den in der "Cambridge Structural Database" hinterlegten 750000 Strukturen enthalten mehr als 150000 Fehlordnungen (Bruno *et al.*, 2002; Cambridge Crystallographic Data Centre, 2014).

7.1.1.1 Statische und dynamische Fehlordnungen

Fehlordnungen als Abweichungen von einer idealen dreidimensionalen Periodizität in der Anordnung der Moleküle können verschiedener Art sein. Von besonderer Bedeutung ist dabei die zeitliche Beschreibung. Dabei ist zu beachten, dass Beugungsexperimente und dynamische Vorgänge im Kristall auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Für die Zeitskala von Beugungsexperimenten wurden 1983 noch ca. 10^5 - 10^6 s angegeben (Bürgi & Dunitz, 1983) und können heute ca. 10^2 - 10^3 s geschätzt werden. Für dynamische Prozesse auf dem Niveau der Moleküle wurde die Zeitskala von ca. 10^{-12} s angegeben (Bürgi & Dunitz, 1983); und für die in § 3.1 dieser Arbeit behandelte Fehlordnung in Azulen wurden beispielsweise relevante dynamische Effekte auf einer Zeitskala von ca. 10^{-5} s gefunden (Bräuniger *et al.*, 2000).

Damit kann die tatsächliche Struktur einerseits (im Zeitrahmen der Untersuchungen) weitgehend unveränderlich sein; man spricht von einer statischen Fehlordnung. Andererseits können die relevanten Teilchen oder Fragmente ihre Orientierungen oder Positionen innerhalb des Festkörpers über die Dauer der Beugungsexperimente auch ständig wech-

seln; man spricht von einer dynamischen Fehlordnung. Durch die zeitliche Mittelung in den Beugungsexperimenten ist diese Unterscheidung keineswegs trivial. Beugungsexperimente bei tiefen Temperaturen sind hier die etablierte Methode. Man nutzt hierbei, dass dynamische Fehlordnungen, stark verallgemeinert gesagt, temperaturabhängig sind (Bräuniger et al., 2000; Kirchner, 2002) und sich mit sinkender Temperatur zu statischen Fehlordnungen bzw. zu geordneten Strukturen umwandeln (Kovalev, 2010).

7.1.1.2 Statistische Fehlordnung oder vorhandene Nahordnung

So stellt das Ausmaß der "Unordnung" ein wichtiges Kriterium dar. Es wird zwischen statistischen Fehlordnungen und Fehlordnungen mit vorhandener Nahordnung unterschieden. Im statistischen Fall sind die Positionen oder Orientierungen der Teilchen im Festkörper völlig zufällig; die "Unordnung" ist maximal. Dies tritt ein, wenn Wechselwirkungen zwischen den Teilchen von diesen Positionen und Orientierungen effektiv unabhängig sind. Im Falle einer vorhandenen Nahordnung treten dagegen unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf. Für ein ausgewähltes und in Position und / oder Orientierung festgelegtes Molekül können dann Aussagen über seine Nachbarn und die Reichweite seines Einflusses auf die Nachbarn getroffen werden. Die ausgeprägt anisotrope Nahordnung in V.R. 14 wurde in § 3.2 behandelt; die Nahordnung der Schichten in der β -Phase von P.R. 170 wurde in § 3.4 behandelt.

7.1.1.3 Orientierungs- und Positionsfehlordnungen

Ein Molekül (oder Molekülion) kann eine solche Position im Kristall belegen, dass mehrere Orientierungen des Moleküls (oder eines Fragments dessen) möglich sind. Dies kann durch eine höhere Lagesymmetrie gegeben sein, als Konstitution oder Konformation des Moleküls tatsächlich zulassen. Man spricht von einer Pseudosymmetrie, da durch die Lagesymmetrie unterschiedliche Orientierungen des Moleküls auf der Position überlappen. Dabei muss die Form der van der Waals-Oberfläche des Moleküls der

Pseudosymmetrie gehorchen. Außerdem darf das Molekül entweder keine spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen eingehen (wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen), oder diese Wechselwirkungen müssen innerhalb der Pseudosymmetrie von der Orientierung unabhängig sein (Hörnig *et al.*, 1993). Eine solche Überlagerung unterschiedlicher Orientierungen kann auch auf einer kristallographischen allgemeinen Lage auftreten. Dies wird als eine Orientierungsfehlordnung bezeichnet. Orientierungsfehlordnungen betreffen oftmals Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Toluol; auch werden sie für hoch symmetrische oder durch Pseudosymmetrie ungefähr kugelförmige Moleküle wie z.B. C_{60} (Heiney *et al.*, 1991; David *et al.*, 1992) oder $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ (Dinnebier *et al.*, 1999) beobachtet.

In zylinderförmigen Molekülen kann sich eine Orientierungsfehlordnung durch die Rotation um die lange Achse des Moleküls ergeben. Dies wurde für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OEt})_2\text{O}\}\text{Cr}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OEt})_2\text{O}\}\text{Ni}(\text{C}_4\text{Me}_4)][\text{PF}_6]$ beobachtet, welche sich auf einer 4_2 -Achse befinden, obwohl die Moleküle selbst keine zweifachen Drehachsen besitzen (Hörnig *et al.*, 1993).

Die Pseudosymmetrie kann auch durch die Rotation eines Moleküls um 180° um eine Achse erzeugt werden. Dies ist z.B. für *trans*-Stilben (Bernstein & Mirsky, 1978), 4-Cyano-4'-iodobiphenyl (Britton & Gleason, 1991), $(\text{CH}_3)_3\text{SnV}(\text{CO})_6$ (Englert, 2000), Eniluracil (Copley *et al.*, 2008), *para*-Chloronitrobenzol (Thomas, Cole & Wilson, 2008) und 4-Cyano-4'-chlorostilbene (Mariaca *et al.*, 2009) der Fall. In dieser Arbeit wurde in § 3.1 für Azulen C_{10}H_8 eine solche Orientierungsfehlordnung beschrieben.

In einem Kristall können auch zwei oder mehr ähnliche Moleküle auftreten und u.U. ihre Positionen in der Elementarzelle tauschen. Die tatsächliche Belegung einer Position ist in der gemittelten Kristallstruktur dann nicht mehr feststellbar. Man spricht von einer Positionsfehlordnung; solche Feststoffe werden auch als Mischkristalle und im Englischen als feste Lösungen („solid solutions“) bezeichnet. Die Stöchiometrie eines solchen Mischkristalls kann durch den teilweisen bis sogar vollständigen Austausch einer Komponente variabel sein; man spricht von Mischkristallreihen. Die Positionsfehlordnungen können

dabei nur einzelne Teilchen, z.B. nur die Anionen eines Salzes, betreffen. So sind die Kationen in Annit (Redhammer *et al.*, 2000) und Phlogopit (Redhammer & Roth, 2002) geordnet, während sie in der entsprechenden Mischkristallreihe, auch Biotit-Mischkristallreihe genannt (Brigatti *et al.*, 2000), fehlgeordnet sind. Die Anionen sind in allen drei hier genannten Beispielen jedoch fehlgeordnet.

Dabei können Orientierungs- und Positionsfehlordnungen gleichzeitig auftreten (Ramos *et al.*, 1997). Zwei verwandte organische molekulare Mischkristalle, in welchen solche gemischten Fehlordnungen vorliegen, wurden in dieser Arbeit in §§ 3.2 und 3.3 behandelt. Kennzeichnend für diese Fehlordnungen ist, dass sie an keine spezielle Richtung im Kristall gebunden sind und daher als „dreidimensional“ bezeichnet werden.

7.1.1.4 Ein- und zweidimensionale Fehlordnungen

Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall können auch anisotrop ausgeprägt sein. Sind die Wechselwirkungen nur entlang einer Richtung stark, so ordnen sich die Teilchen zu Stäben an, welche in zwei Dimensionen gegeneinander oder parallel zueinander leicht verschoben werden können. Man spricht von einer zweidimensionalen Stab-Fehlordnung, wie sie z.B. in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (Kaiser, 2014) beschrieben wurde.

Sind dagegen zwei Richtungen sehr stark bevorzugt, so ordnen sich die Teilchen in Schichten an, wobei die bevorzugten Richtungen die Ebenen der Schichten aufspannen. Diese Schichten können dann in einer Dimension leicht gegeneinander verschoben werden. Diese Dimension bezeichnet man auch als Stapelrichtung und spricht von einer eindimensionalen Stapelfehlordnung, wie sie z.B. in Graphit (dem klassischen Beispiel für eindimensionale Fehlordnungen; Schwarz *et al.*, 2004) und Tris(bicyclo[2.1.1]hexen)benzol ("Orchideenbenzol", Bürgi *et al.*, 2005; Schmidt & Glinnemann, 2012) vorliegt. In dieser Arbeit wurde in § 3.4 die Stapelfehlordnung in der β -Phase von Pigment Red 170 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ (Teteruk *et al.*, 2014) detailliert untersucht.

7.1.2 Untersuchungen von Fehlordnungen

Fehlordnungen können primär durch die sorgfältige Auswertung ungewöhnlicher Beugungsdaten untersucht werden (siehe z.B. Welberry, 2004, 2005; Bürgi *et al.*, 2005). Diese liefert zunächst eine Beschreibung der zeitlich und räumlich gemittelten Kristallstruktur, welche die Grundlage für Modellierungen bildet.

Um die Komplexität der Problemstellung zu verringern, können Fehlordnungen auf mathematische Modelle abgebildet werden. Für (magnetische) Fehlordnungen ist das anisotrope Modell nach Ising unter Berücksichtigung nächster und übernächster Nachbarn etabliert (Axial-Next-Nearest-Neighbor-Ising [ANNNI] Modell; Selke, 1988). Für die in § 3.4 betrachtete eindimensionale Stapelfehlordnung (in der β -Phase von P.R. 170) wäre dieses "Mapping" von Interesse, um damit eine organische Schichtstruktur mit flexiblen Schichten aus einzelnen flexiblen Molekülen zu untersuchen.

Daneben können auch Methoden der Kristallstrukturvorhersage Modelle zur Beschreibung einer Fehlordnung liefern, wie für Eniluracil (Copley *et al.*, 2008) beschrieben. So können strukturell und energetisch zueinander sehr ähnliche Modelle nicht nur als Polymorphe, sondern auch als Ordnungsvarianten innerhalb einer möglichen Fehlordnung zur Interpretation entsprechender Beugungsdaten herangezogen werden.

Mit diesen Methoden ist der Ansatz der Anwendung von Molekulardynamik eng verwandt. Hierbei wird ein System simuliert, welches i.d.R. in einem großen Volumen eine entsprechende Zahl Teilchen umfasst und die Änderungen der simulierten Lokalstruktur abhängig von der Zeit beschreibt (Rapaport, 2004). Dabei können auch Beugungsdaten simuliert werden und durch deren Anpassung an experimentelle Daten Modelle für einen Ausschnitt des fehlgeordneten Kristalls erhalten werden.

In § 3.4.2 wurde der Phasenübergang zwischen einer fehlgeordneten und einer geordneten Phase (β - und γ -Phase von P.R. 170) beschrieben. Weiterhin ist für P.R. 194 der Phasenübergang zu einer β -Phase beschrieben (Spietschka *et al.*, 1972), wobei die Kristallstruktur dieser Phase bisher nicht veröffentlicht wurde. Für die Untersuchung von solchen Phasenübergängen zwischen fehlgeordneten und (für P.R. 194 möglicherweise) geordneten

Phasen ist die Aufstellung eines Ordnungsparameters denkbar. Der Phasenübergang wäre beispielsweise mit den o.g. Methoden der Molekulardynamik zu beschreiben.

7.1.3 Systeme geordneter Modelle

Nach der grundsätzlichen Beschreibung einer Fehlordnung können zunächst zufällig erzeugte Modelle aufgestellt werden. Dieser "brute force"-Ansatz erlaubt allerdings keine quantitative Beschreibung der Fehlordnung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher stets die Beschreibung einer Fehlordnung über kombinatorisch vollständige Systeme geordneter Modelle bevorzugt. Dafür wird die Systemgröße über die Größe der betrachteten Superzellen und damit die Anzahl der Moleküle sowie das Volumen der Superzelle festgelegt. Alle diesen geordneten Modelle einer Fehlordnung stellen damit Kopien eines Systems dar, in welchen die Temperatur, Teilchenzahl und Volumen konstant sind. Diese werden als ein kanonisches Ensemble (Engel & Reid, 2006, pp. 924-925) interpretiert.

Die Untersuchungen von Fehlordnungen über die systematische Aufstellung und Optimierung geeigneter geordneter Modelle wurden in §§ 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben (Schmidt, 1995; Englert, 2000; Welberry, 2004; Schmidt & Glinnemann, 2012; Teteruk *et al.*, 2014). Aus Gitterenergieminimierungen erhaltene Modelle liefern dabei Einblicke in die Lokalstruktur, d.h. in die bevorzugten Nachbarschaften. Aus den optimierten Modellen werden Beschreibungen der Verzerrungen der Moleküle sowie der Abweichungen von der zeitlich und räumlich gemittelten Struktur (in Abhängigkeit von der tatsächlichen Anordnung der benachbarten Moleküle) erhalten.

7.1.4 Kraftfeldmethoden

Als schnelle und zuverlässige Methode haben sich Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldern bewährt. Das in dieser Arbeit verwendete und modifizierte Dreiding-Kraftfeld (Mayo *et al.*, 1990) zählt wegen seiner ursprünglichen Parametrisierung zu empirischen Kraftfeldern und ist u.a. in den Programmpaketen Cerius² (Accelrys, 2003) und Mate-

rials Studio 4.4, Modul Forcite (Accelrys, 2008), implementiert. In dieser Arbeit wurden in § 2.4.1 die Kraftfeldterme nach der Implementierung im Programmpaket Materials Studio 4.4 (Accelrys, 2008) aufgeführt.

Das Dreiding-Kraftfeld wurde durch die systematische Optimierung von Geometrien der Einzelmoleküle sowie von Kristallstrukturen an 76 ausgewählten Verbindungen validiert (Mayo *et al.*, 1990). Dabei wurde neben der breiten Anwendbarkeit für verschiedenste Verbindungen (auf Kosten der Genauigkeit) auch eine mit möglichst wenigen Konstanten auskommende Parametrisierung aufgestellt, welche für weitere Elemente und neue funktionelle Gruppen leicht erweitert werden kann.

Die Einfachheit der Methode erlaubte im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung der im Programmpaket Materials Studio 4.4, Modul Forcite (Accelrys, 2008) für Kraftfelder implementierten Kriterien für höchste Reproduzierbarkeit. Dadurch entfielen sog. Konvergenzstudien, d.h. Untersuchungen zur Veränderung der Ergebnisse von Gitterenergieminimierung mit steigender Genauigkeit der Berechnungen. Für detaillierte fallspezifische Untersuchungen sollten hierarchisch höhere Methoden implementiert werden (Mayo *et al.*, 1990). Dies wird mit dem Einsatz heutiger maßgeschneiderter Kraftfelder (Neumann, 2008) erreicht.

Für nicht spezialisierte Kraftfelder, wie die o.g. Implementierung von Dreiding, ist nach der Vergleichsuntersuchung von Gundertofto *et al.* (1996) für Gitterenergieminimierungen allgemein ein Fehler von mehr als 1 kcal/mol anzunehmen.

7.1.5 Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektur

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruht auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem. Der Grundzustand eines Systems mit N Elektronen wird dabei durch eine eindeutige ortsabhängige Elektronendichte $n(\vec{r})$ beschrieben, und alle Eigenschaften des Systems als Funktionale dieser Dichte bestimmt (Hohenberg & Kohn, 1964).

Die Rechnungen werden in der Born-Oppenheimer-Näherung durchgeführt. Die Elektronendichte wird als Summe von N voneinander unabhängigen Elektronen-Wellenfunk-

tionen $n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2$ behandelt. Diese Kohn-Sham-Funktionen genannten Wellenfunktionen $\varphi_j(\vec{r})$ sind voneinander unabhängige Lösungen der Schrödingergleichung in einer effektiven Potentialfunktion: $(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \epsilon_j)\varphi_j(\vec{r}) = 0$. Diese Form der Schrödingergleichung wird als Kohn-Sham-Gleichung bezeichnet (Kohn & Sham, 1965).

Die effektive Potentialfunktion, gegeben als $v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r})$, enthält dabei drei Terme. Der erste Term $v(\vec{r})$ gibt das externe Potential (Anziehung der Elektronen durch die Atome) an; der zweite Term (Hartree-Term) gibt die Wechselwirkungen aller Elektronen untereinander an; und der dritte Term $v_{xc}(\vec{r})$ beschreibt das Austausch-Korrelationspotential (im Englischen „exchange-correlation potential“) für die korrekte Behandlung des Systems von N Elektronen. Damit wird das Problem der N Elektronen prinzipiell zum Problem des Austausch-Korrelationspotentials.

Die Energie lässt sich damit als $E_{DFT}(\rho) = T_0(\rho) + \int v_{ext}\rho + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$ beschreiben (Becke, 2014), worin $T_0(\rho)$ die kinetische Energie, $\int v_{ext}\rho$ die Energie des externen Potentials, $J(\rho)$ die Coulomb-Energie und $E_{xc}(\rho)$ die Energie des Austausch-Korrelationspotential sind.

Die oben sowie in § 2.4.3 beschriebene Dichtefunktionaltheorie führt allerdings bei ihrer Anwendung auf Molekülkristalle zu systematischen Fehlern (Becke, 2014) in der Energie intermolekularer Wechselwirkungen; die Dispersionskräfte (van der Waals-Kräfte) werden falsch berechnet. Diese Fehler können durch einen zusätzlichen van der Waals-Term für die Energie E_{vdW} ausgeglichen werden. Diese Methode bezeichnet man als dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT-D). Die Gesamtenergie eines Molekülkristalls ergibt sich dann mit $E_{Gesamt} = E_{DFT} + E_{vdW}$.

Der DFT-D Ansatz wurde im Programmpaket GRACE implementiert (van de Streek & Neumann, 2010). Darin wird das Programmpaket VASP (Kresse & Hafner, 1993, 1994; Kresse & Furthmüller, 1996a, 1996b) für die Berechnung der reinen DFT-Energie benutzt. Dabei wurde für das Austausch-Korrelationspotential das Funktional Perdew-Wang-91

("PW91" nach Wang & Perdew, 1991; Perdew *et al.*, 1992) inzwischen durch das genauere Funktional Perdew-Burke-Ernzerhof abgelöst ("PBE" nach Perdew *et al.*, 1996) abgelöst. Während der "reine" DFT-Anteil der Rechnungen mathematisch exakt ist (Becke, 2014), wurden die Austausch-Korrelationspotentiale durch Vergleiche der Ergebnisse sowohl mit experimentellen Werten als auch mit anderen Berechnungsmethoden validiert (Perdew *et al.*, 1992; Perdew *et al.*, 1996).

Weiterhin wurde im Programmpaket GRACE (van de Streek & Neumann, 2010) die semiempirische Dispersionskorrektur (Wu & Yang, 2002) mittels einer Summe der van der Waals-Potentiale (Neumann & Perrin, 2005) implementiert. Diese Potentiale v_{t_i, t_j} werden über alle Atompaaire (i, j) über alle Gittervektoren \vec{k} unter Ausschluss der

Selbstbezüge summiert mit dem Term $E_{vdw} = \sum_i \sum_j \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} v_{t_i, t_j}(r_{i, j, \vec{k}})$. Diese

Dispersionskorrektur wurde inzwischen durch die *ab initio* parametrisierte und validierte Korrektur D3 abgelöst wurde (Grimme *et al.*, 2010). Die als Hybrid-Methode bezeichnete DFT-D hat dabei an den Validierungen und Optimierungen zahlreichen Kristallstrukturen (van de Streek & Neumann, 2010, 2014) ihre Gültigkeit bewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für Gitterenergie minimierungen Parameter übernommen, welche sich z.B. durch die Reproduktion weitläufiger Kristallstrukturvorhersagen (Day *et al.*, 2005; Day *et al.*, 2009) etabliert hatten. Auf Konvergenzstudien über die DFT-D speziell für polytype und fehlgeordnete Systeme wurde daher verzichtet.

In der Implementierung im Programmpaket GRACE nach Neumann & Perrin (2005) wird für Methode DFT-D für Polymorphe ein Fehler von ca. 0,1 kcal/mol angegeben. Damit wird die Genauigkeit gegenüber den in § 7.1.4 beschriebenen Kraftfeldmethoden um etwa eine Größenordnung verbessert.

7.1.6 Quantifizierung der Gitterenergien

Die statistische Auswertung von Gitterenergien erfolgt über die in § 2.5.2 erwähnte Boltzmann-Verteilung (Engel & Reid, 2006, pp. 899-917) und erlaubt die anschließende

Berechnung von Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten zur quantitativen Beschreibung der Lokalstruktur, wie für V.R. 14 in § 3.2.5 und für β -P.R. 170 in § 3.4.10 beschrieben.

Die letztendliche Bestätigung einer berechneten Lokalstruktur erfolgt durch die Simulation von Beugungsdaten. Dies wurde, ausgehend von ausreichend großen Modellen mit implementierter Lokalstruktur, für die eindimensionale Stapelfehlordnung in β -P.R. 170 durchgeführt (siehe § 3.4.12). Für die dreidimensionale Positions- und Orientierungsfehlordnung in V.R. 14 werden diese Simulationen noch angestrebt.

Mittels der in § 7.1.3 genannten Interpretation als kanonisches Ensemble können aus den Gitterenergien außerdem makroskopische thermodynamische Größen für ein fehlgeordnetes System näherungsweise berechnet werden.

7.2 Mischkristall von *cis*- und *trans*-Perinon

7.2.1 Auswertung der Nachbarschaften

Ein begrenzter Satz von Kristallstrukturmodellen mit hohen relativen Wahrscheinlichkeiten wurde aus den Ergebnissen der quantenmechanischen Gitterenergieminimierungen ausgewählt (Tabelle 3.2.4, Seite 47). Darin wurden alle Nachbarschaften nach beteiligten Molekülen und Lage der Nachbarn sortiert und systematisch ausgezählt (siehe Anhang, Tabelle 5.2.6, Seite 137). Die Häufigkeiten der Nachbarschaften wurden mit den relativen Wahrscheinlichkeiten der Modelle für 293 K gewichtet aufsummiert. Damit wurde die relative Häufigkeit der Moleküle und Orientierungen „ C “, „ C' “ und „ T “ für jede Nachbarschaft erhalten. Diese relativen Häufigkeiten dienen als Näherung der Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Molekülpaare in den Nachbarschaften und sind für die Bezugsmoleküle „ C “ und „ T “ jeweils in Abb. 7.2.1 a und Abb. 7.2.1 b gezeigt.

Die erhaltenen Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten zeigen eine starke Anisotropie. Die stärksten Korrelationen wurden für die Nachbarn № 9 und 10 beobachtet, d.h. für die Nachbarn im Stapel der Moleküle längs der **b**-Achse. Moleküle des *trans*-Isomers werden stark bevorzugt von je zwei *trans*-Molekülen koordiniert; *cis*-Moleküle bevorzugen die Koordination durch *cis*-Moleküle in gleicher Orientierung. Offenbar ist die π -Stapelung der Perinone dann optimal, wenn gleiche Moleküle in gleicher Orientierung aufeinander folgen. Die berechnete Korrelationslänge in Richtung [0 1 0] beträgt ca. 12 Moleküle für ein *cis*-Molekül und ca. 30 Moleküle für ein *trans*-Molekül.

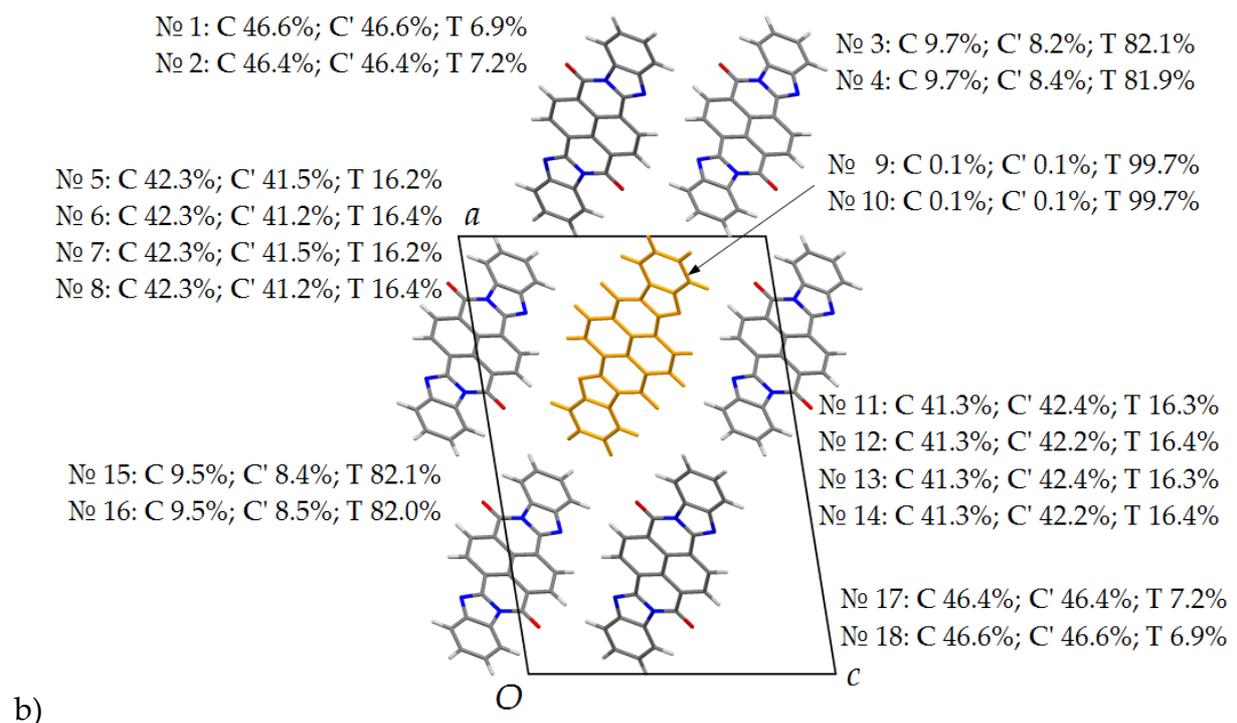
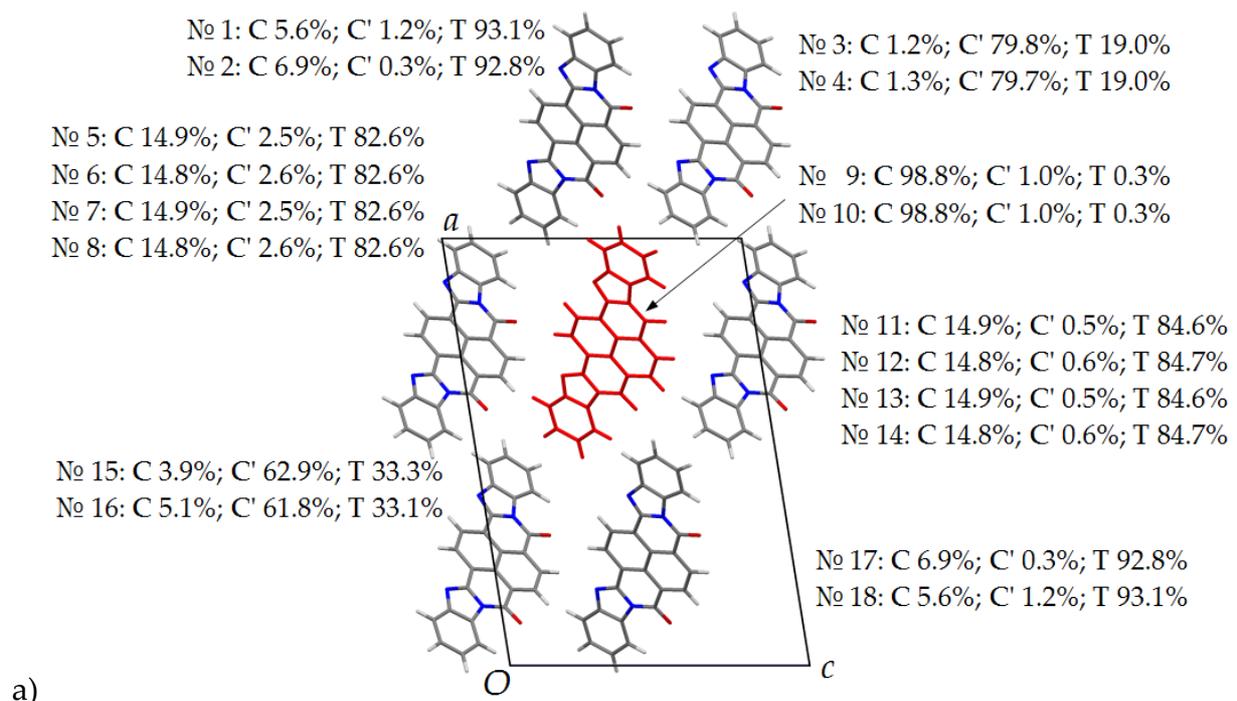


Abbildung 7.2.1: Perinone: relative Häufigkeiten der Nachbarschaften.

Zu Bezugsmolekülen und Nachbarn in Superzellen mit $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}_0$; $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}_0$ siehe § 3.2.7.

- a) Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten für *cis*-Perinon; Superzelle des Modells ' C C ' ;
 b) Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten für *trans*-Perinon. Superzelle des Modells ' T T ' .

Projektion jeweils längs \mathbf{b} -Achse. Abbildung nach Teteruk *et al.*, eingereicht.

In der **c**-Richtung, d.h für die Nachbarn № 5-8 und № 11-14, sind die Korrelationen schwächer und betreffen nur die Moleküle im nächsten Stapel. Auf einen Stapel von *cis*-Molekülen folgt bevorzugt ein Stapel von *trans*-Molekülen und seltener ein Stapel von *cis*-Molekülen gleicher Orientierung; ein Stapel von *cis*-Molekülen in der jeweils anderen Orientierung ist unwahrscheinlich. Auf einen Stapel von *trans*-Molekülen folgt dagegen wahrscheinlicher ein Stapel von *cis*-Molekülen in beliebiger Orientierung als ein weiterer Stapel von *trans*-Molekülen; allerdings ist die Bevorzugung weniger stark ausgeprägt. Die Korrelationen sind ähnlich für die **a**-Richtung (Nachbarn № 1, 2, 17 und 18). Damit sind die Korrelationslängen für die **a**-, **c**- oder die diagonalen Richtungen nicht weiter als auf 1-2 Moleküle zu schätzen.

Da die Korrelationslänge in **b**-Richtung wesentlich höher ist, wird für den Einkristall strukturierte diffuse Streuung erwartet. Diese sollte in Ebenen parallel zu (0 1 0) auftreten, welche durch alle Bragg-Reflexe verlaufen. Die diffuse Streuung sollte schwach sein, da sie einer Verschiebung von nur vier Kohlenstoffatomen um 1-3 Å entspricht.

Literaturverzeichnis

Accelrys (2003). Cerius², *Accelrys Ltd.*, 334 Cambridge Science Park, Cambridge CB4 0WN, England.

Accelrys (2008). Materials Studio 4.4 Release Notes, *Accelrys Software Inc.*, San Diego, USA.

Anderson, A. G. & Steckler, B. M. (1959). *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4941-4946.

Bats, J. W. (2009). *Goethe-Universität Frankfurt*, interner Bericht, 15.05.2009.

Becke, A. D. (2014). *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A301-1-18A301-18.

Bernal, J. D. (1956). *Nature, Lond.*, **178**, 40.

Bernstein, J. & Mirsky, K. (1978). *Acta Cryst. A*, **34**, 161-165.

Besler, B. H., Merz, Jr. K. M. & Kollman, P. A. (1990). *J. Comp. Chem.*, **11**, 431-39.

Bräuniger, T., Poupko, R. & Luz, Z., Gutsche, P., Meinel, C., Zimmermann, H. & Haeberlen, U. (2000). *J. Chem. Phys.*, **112**, 10858-10870.

Breneman, C. M. & Wiberg, K. B. (1990). *J. Comp. Chem.*, **11**, 361-373.

Brigatti, M. F., Frigieri, P., Ghezzi, C. & Poppi, L. (2000). *American Mineral.*, **85**, 436-448.

Britton, D. & Gleason, W. B. (1991). *Acta Cryst. C*, **47**, 2127-2131.

Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B*, **58**, 389-397.

Buchsbaum, C. (2011). Dissertation, *Goethe-Universität Frankfurt*, Frankfurt am Main.

Bürgi, H.-B. & Dunitz, J. D. (1983). *Acc. Chem. Res.*, **16**, 153-161.

Bürgi, H.-B., Hostettler, M., Birkedal, H. & Schwarzenbach, D. (2005). *Z. Kristallogr.*, **220**, 1066-1075.

CambridgeSoft (2007): *Chem Draw 13.0*, CambridgeSoft Corporation, Cambridge, England.

Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). (2014). Press release, Cambridge, U.K and Piscataway, NJ, USA, 12.12.2014,

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/NewsandEvents/News/pages/NewsItem.aspx?newsid=36>

Chang, C.-H., Christie, R. M. & Rosair, G. M. (2003). *Acta Cryst. C*, **59**, o556-o558.

Christie, R. M. (2002). Presentation on the Colorchem'02, 9th international conference on dyes and pigments, 12-16 May 2002, Špindlerův Mlýn, Czech Republic.

- Copley, R. C. B., Barnett, S. A., Karamertzanis, P. G., Harris, K. D. M., Kariuki, B. M., Xu, M., Nickels, E. A., Lancaster, R. W. & Price, S. L. (2008). *Crystal Growth & Design*, **8**, 3474–3481.
- Czech, C., Hammer, S. M., Bonn, B. & Schmidt, M. U. (2011). *Atmos. Environ.*, **45**, 687-693.
- Das, P. & Biswas, A. N., (2010). *J. Chem. Cryst.*, **40**, 1167-1169.
- David, W. I. F., Ibberson, R. M., Dennis, T. J. S., Hare, J. P. & Prassides, K. (1992). *Europhys. Lett.*, **18**, 219-225.
- Day, G. M., Motherwell, W. D. S., Ammon, H. L., Boerrigter, S. X. M., Della Valle, R. G., Venuti, E., Dzyabchenko, A., Dunitz, J. D., Schweizer, B., van Eijck, B. P., Erk, P., Facelli, J. C., Bazterra, V. E., Ferraro, M. B., Hofmann, D. W. M., Leusen, F. J. J., Liang, C., Pantelides, C. C., Karamertzanis, P. G., Price, S. L., Lewis, T. C., Nowell, H., Torrisi, A., Scheraga, H. A., Arnautova, Y. A., Schmidt, M. U. and Verwer, P. (2005). *Acta Cryst. B*, **61**, 511-527.
- Day, G. M., Cooper, T. G., Cruz-Cabeza, A. J., Hejczyk, K. E., Ammon, H. L., Boerrigter, S. X. M., Tan, J. S., Della Valle, R. G., Venuti, E., Jose, J., Gadre, S. R., Desiraju, G. R., Thakur, T. S., van Eijck, B. P., Facelli, J. C., Bazterra, V. E., Ferraro, M. B., Hofmann, D. W. M., Neumann, M. A., Leusen, F. J. J., Kendrick, J., Price, S. L., Misquitta, A. J., Karamertzanis, P. G., Welch, G. W. A., Scheraga, H. A., Arnautova, Y. A., Schmidt, M. U., van de Streek, J., Wolf, A. K. and Schweizer, B. (2009). *Acta Cryst. B*, **65**, 107-125.
- Dietz, E., Kapaun, G. & Schiessler, S. (1990). *Hoechst AG*, EP 0367067 A2.
- Dinnebier, R. E., Dollase, W. A., Helluy, X., Kümmerlen, J., Sebald, A., Schmidt, M. U., Pagola, S., Stephens, P. W. & van Smaalen, S. (1999). *Acta Cryst. B*, **55**, 1014-1029.
- Dittrich, B., Bürgi, H.-B., Spackman, M. A., Meindl, K., Henn, J., Macchi, P., Schmidt, M. U. & Fabbiani, F. P. A. *Acta Cryst. B*, in Vorbereitung.
- Eckert, W. (1928). *I. G. Farbenindustrie AG*, DE 456236.
- Eckert, W. & Greune, H. (1926). *I. G. Farbenindustrie AG*, DE 430632.
- Eckert, W., Greune, H. & Eichholz, W. (1931). *I. G. Farbenindustrie AG*, DE 536911.
- Eckert, W. & Sieber, H. (1932). *I. G. Farbenindustrie AG*, DE 567210.
- Engel, T. & Reid, P. *Physikalische Chemie*, 1st edition, Pearson Education Deutschland GmbH, München, BRD, 2006.
- Englert, U. (2000). *Advances in Molecular Structure Research*, **6**, 49-74.
- Frisch, M. J., Pople, J. A. & Binkley, J. S. (1984). *J. Chem. Phys.*, **80**, 3265-3269.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A. Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. & Pople, J. A. (2004). Gaussian 03, Revision B.01, *Gaussian Inc.*, Wallingford CT, 2004.

Gasteiger, J. & Marsili, M. (1980), *Tetrahedron*, **36**, 3219-3222.

Golomb, L. M. & Shalimova, G. V. (1965). *Lehka promyslovist'*, **4**, 50-54.

Gridunova, G. V., Ezhkova, Z. I., Shklover, V. E., Struchkov, Yu. T., Sycheva, E. D., Lisitsyna, E. S. & Grigor'eva, L. P. (1989). *Russ. J. Org. Chem.*, **25**, 583-591.

Günthard, H. H., Plattner, P. A. & Brandenberger, E. (1948). *Experientia*, **4**, 425-426.

Gundertofte, K., Liljefors, T., Norrby, P.-O. & Pettersson, I. (1996). *J. Computational Chem.*, **17**, 429-449.

Habermehl, S., Mörschel, P., Eisenbrandt, P., Hammer, S. M. & Schmidt, M. U. (2014). *Acta Cryst. B*, **70**, 347-359.

Heiney, P. A., Fischer, J. E., McGhie, A. R., Romanow, W. J., Denenstein, A. M., McCauley Jr., J. P., Smith, A. B. III & Cox, D. E. (1991). *Physical Review Letters*, **66**, 2911-2914.

Herbst, W., Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 3rd edition. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, BRD, 2004.

Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev.*, **136**, B864-B871.

Hörnig, A., Kölle, U., Schmidt, M. U., Herberich, G. E. & Englert, U. (1993). *Acta Chimica Hungarica - Models in Chemistry*, **130**, 405-414.

Huber, S., Grassi, G. & Bauder, A. (2005). *Molecular Physics*, **103**, 1395-1409.

Kaiser, M. (2014). Dissertation, *Technische Universität Dresden*, Dresden.

Kirchner, M. (2002). Dissertation, *Universität Duisburg-Essen*, Essen.

- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965) *Phys. Rev.*, **140**, A1133-A1137.
- Kobelt, D., Paulus, E. F. & Kunstmann, W. (1972). *Acta Cryst. B*, **28**, 1319-1324.
- Kobelt, D., Paulus, E. F. & Kunstmann, W. (1974). *Z. Kristallogr.*, **139**, 15-32.
- Kolb, U., Gorelik, T. E., Kübel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. (2007). *Ultramicroscopy*, **107**, 507-513.
- Kolb, U., Gorelik, T. E., Mugnaioli, E. & Stewart, A. (2010). *Polymer Rev.*, **50**, 385-409.
- Kovalev, O. (2010). Dissertation, *Ruhr-Universität Bochum*, Bochum.
- Kozlowski, P. M., Rauhut, G. & Pulay, P. (1995). *J. Chem. Phys.*, **103**, 5650-5661.
- Kresse, G. & Hafner, J. (1993). *Phys. Rev. B*, **47**, 558-561.
- Kresse, G. & Hafner, J. (1994). *Phys. Rev. B*, **49**, 14251-14269.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996a). *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15-50.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996b). *Phys. Rev. B*, **54**, 11169-11186.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. & Pople, J. A. (1980). *J. Chem. Phys.*, **72**, 650-654.
- Kumar, B., Viboh, R. L., Bonifacio, M. C., Thompson, W. B., Buttrick, J. C., Westlake, B. C., Kim, M.-S., Zoellner, R. W., Varganov, S. A., Moerschel, P., Teteruk, J. L., Schmidt, M. U. & King, B. T. (2012). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 12795-12800.
- Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., Wood, P.A. (2008). *J. Appl. Cryst.*, **41**, 466-470.
- Mariaca, R., Labat, G., Behrnd, N.-R., Bonin, M., Helbling, F., Eggli, P., Couderc, G., Neels, A., Stoeckli-Evans, H. & Hulliger, J. (2009). *J. Fluorine Chem.*, **130**, 175-196.
- Massa, W. (2002). *Kristallstrukturbestimmung*, pp. 161-162, B. G. Teubner, Stuttgart / Leipzig / Wiesbaden, BRD.
- Mayo, S. L., Olafson, B. D. & Goddard III, W. A. (1990). *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897-8909.
- Mizuguchi, J. (2003 a). *Z. Kristallogr. NCS*, **218**, 137-138.
- Mizuguchi, J. (2003 b). *Z. Kristallogr. NCS*, **218**, 139-140.
- Mizuguchi, J. (2004). *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8926-8930.
- Mizuguchi, J. (2005a). *Acta Cryst. E*, **61**, o1066-o1067.

- Mizuguchi, J. (2005b). *Acta Cryst. E*, **61**, o1064–o1065.
- Mizuguchi, J., Shimo, N. (2006). *J. Imaging Science and Technology*, **50**, 115-121.
- Neumann, M. A. (2008). *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9810–9829.
- Neumann, M. A. & Perrin, M.-A. (2005). *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15531-15541.
- Paulus, E. F. & Kunstmann, W. (1978). *Hoechst AG*, Internal report 265 III.3, October 11th, 1978.
- Paulus, E. F. (1982). *Z. Kristallogr.*, **160**, 235-243.
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996) *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. (1992). *Phys. Rev. B*, **46**, 6671-6687.
- Pidcock, E., Motherwell, W. D. S. & Cole, J.C. (2003). *Acta Cryst. B*, **59**, 634-640.
- Ramos, M. A., Vieira, S., Bermejo, F. J., Dawidowski, J., Fischer, H. E., Schober, H., González, M. A., Loong, C. K. & Price, D. L. (1997). *Physical Review Letters*, **78**, 82-85.
- Rapaport, D. C. (2004). *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Redhammer, G. J., Beran, A., Schneider, J., Amthauer, G. & Lottermoser, W. (2000). *American Mineral.*, **85**, 449-465.
- Redhammer, G. J. & Roth, G. (2002). *American Mineral.*, **87**, 1464-1476.
- Ribka, J. (1966). *Farbwerke Hoechst AG*, DE 1228731.
- Robertson, J. M., Shearer, H. M. M., Sim, G. A. & Watson, D. G. (1962). *Acta Cryst.*, **15**, 1-8.
- Schmidt, M. U. *Kristallstrukturberechnungen metallorganischer Molekülverbindungen*, Shaker Verlag, Aachen, BRD, 1995.
- Schmidt, M. U. (2012). *Goethe-Universität Frankfurt*, Interne Einweisung zu P.R. 170.
- Schmidt, M. U., Buchsbaum, C., Schnorr, J. M., Hofmann, D. W. M. & Ermrich, M. (2007). *Z. Kristallogr.*, **222**, 30-33.
- Schmidt, M. U. & Glinnemann, J. (2012). *Z. Kristallogr.*, **227**, 805-817.
- Schmidt, M.U., Hofmann, D.W.M., Buchsbaum, C. & Metz, H.J. (2006). *Angew. Chem.* **118**, 1335-1340, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1313-1317.
- Schwarz, J. A., Contescu, C. I. & Putyera, K. (2004). *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and*

- Nanotechnology*, Volume 1, pp. 476-478, CRC Press, Boca Raton, USA.
- Selke, W. (1988). *Physics Reports*, **170**, 213-264.
- Seung, B. R. (2010). Dissertation, *Stanford University*, Stanford.
- Singh, V. P., Singh, R. S., Parthasarathy, B., Aguilera, A., Anthony, J. & Payne, M. (2005). *Applied Physics Letters*, **86**, 0821061-0821063.
- Spietschka, E., Landler, J. & Wagner, D. A. (1972). *Farbwerke Hoechst AG*, DE 2039465.
- Stoe & Cie (2004). Stoe Win XPOW, *Stoe & Cie GmbH*, Darmstadt, Germany.
- Takeuchi, Y. & Pepinsky, R. (1956). *Science*, **124**, 126.
- Teteruk, J. L., Glinnemann, J., Gorelik, T. E., Linden, A. & Schmidt, M. U. (2014). *Acta Cryst. B.*, **70**, 296-305.
- Teteruk, J. L., Glinnemann, J., van de Streek, J., Johansson, K. E. & Schmidt, M. U. (2015). *Acta Cryst. B*, eingereicht.
- Thomas, L. H., Cole, J. M. & Wilson, C. C. (2008). *Acta Cryst. C*, **64**, o296-o302.
- Tobler, H. J., Bauder, A., & Günthard, H. H. (1965). *J. Molecular Spectroscopy*, **18**, 239-346.
- van de Streek, J. & Neumann, M. A. (2010). *Acta Cryst. B*, **66**, 544-558.
- van de Streek, J. & Neumann, M. A. (2014). *Acta Cryst. B*, **70**, 1020-1032.
- Wang, Y. & Perdew, J. P. (1991). *Phys. Rev. B*, **44**, 13298-13307.
- Warren, B. E. (1969). *X-Ray Diffraction*, pp. 227-232, *New York: Dover Publications, Inc.*, New York, USA.
- Warshamanage, R., Bürgi, H.-B., Schmidt, M. U. & Linden, A. (2014). *Acta Cryst. B.*, **70**, 283-295.
- Welberry, T. R. *Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder. IUCr Monographs on Crystallography 16*, *Oxford University Press*, Oxford, 2004.
- Welberry, T. R. (2005). *Z. Kristallogr.*, **220**, 993.
- Wheland, G. W. & Mann, D. E. (1949). *J. Chem. Phys.*, **17**, 264-268.
- Whitaker, A. (1978 a). *Z. Kristallogr.*, **147**, 99-112.
- Whitaker, A. (1978 b). *Z. Kristallogr.*, **146**, 173-184.
- Wolf, A. K., Brühne, S., Kühne, J., Brüning, J., Hu, C., Bolte, M., Bats, J. W., Wagner, T.,

Bürgi, H.-B., Glinnemann, J., Schmidt, M. U. (2007). *15. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie*, Bremen, Deutschland.

Wolf, A. K., Glinnemann, J., Schmidt, M. U. & Köhler, J. (2006). *European Crystallographic Meeting 23*, Leuven, Belgium.

Wu, Q. & Yang, W. (2002). *J. Chem. Phys.*, **116**, 515-524.

Yatsenko, A. V., Paseshnichenko, K. A., Chernyshev, V. V., Schenk, H. (2001). *Acta Cryst. E*, **57**, o1152-o1153.

Eigene Beiträge

Azulen:

Aufstellung der geordneten Modelle, Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden, qualitative Auswertung der Kraftfeldrechnungen.

Literaturstelle: Dittrich *et al.*, in Vorbereitung.

Perinone: Pigment Rot 194, Pigment Orange 43, Küpenfarbstoff Rot 14:

Aufstellung der geordneten Modelle, Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden, quantitative Auswertung der Kraftfeldrechnungen und der quantenmechanischen Rechnungen, Auswertung der Nachbarschaften und der Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten

Literaturstelle: Teteruk *et al.*, eingereicht.

Perylene: *cis*-PTCBI, *trans*-PTCBI und PTCBI-Mischkristall:

Aufstellung der geordneten Modelle, Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden, statistische Auswertung der Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen

Pigment Rot 170, β -Phase:

Aufstellung der geordneten Modelle, Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden, quantitative Auswertung der Kraftfeldrechnungen, Auswertung der Nachbarschaften, Simulation der Beugungsdaten

Literaturstelle: Teteruk *et al.*, 2014.

Septulen:

Aufstellung der Modelle aus verschiedenen Konformationen, Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden, Packungseffekt

Kumar *et al.*, 2012.

Lebenslauf

| | | |
|-------------------|----------------------------------|--|
| Vater | Leonid Teteruk | |
| Mutter | Yevgeniya Shtrafun | |
| Geburtsdatum | 03.08.1984 | |
| Geburtsort | Kiev, Ukraine, (ehemalige UdSSR) | |
| Schulbildung | 01.09.1991 | Einschulung in Schule № 51, Kiew |
| vor Einwanderung | 01.09.1997 | Schulwechsel zu Schule № 171, Kiew |
| Einwanderung | 26.07.1998 | nach Frankfurt am Main |
| Schulbildung | ab 08.1998 | Gymnasium Herderschule FFM |
| nach Einwanderung | 06.2004 | Abschluss des Gymnasiums Herderschule |
| Immatrikulation | 01.10.2004 | Beginn des Studiums im Fach Chemie (Diplom), Goethe-Universität FFM |
| Einbürgerung | 04.2006 | Erwerb der deutschen Staatsbürgerschaft |
| Zwischenprüfung | 08.2006 | im Fach Chemie (Diplom) |
| Hauptprüfung | 06.2009 | im Fach Chemie (Diplom) |
| Diplomarbeit | 07.2009-02.2010 | im Fach Chemie mit dem Titel: „Berechnungen von Fehlordnungen organischer Rot-Pigmente“ |
| Promotion | ab 03.2010 | Promotion zum Thema: „Berechnungen und Modellierungen von Strukturen und Fehlordnungen organischer Pigmente“ |
| Disputation | 23.04.2015 | |

Akademische Lehrer

Physik:

Prof. Dr. W. Aßmus

Mathematik:

Prof. Dr. G. Stock

Anorganische Chemie:

Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. M. Wagner

Organische Chemie:

Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. H. Schwalbe

Physikalische Chemie:

Prof. Dr. B. Brutschy, Dr. P. Pickel

Pharmazeutische Chemie:

Prof. Dr. M. Schubert-Zsilavec, Prof. Dr. D. Steinhilber

Kristallographie:

Prof. Dr. M. U. Schmidt, Dr. J. Glinnemann, Dr. L. Fink

Eingeschränkte Sachkunde nach § 5 der ChemVO:

Prof. Dr. C. Jochum

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der genannten Literatur und der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Frankfurt am Main, den

.....

Jaroslav Teteruk