

# **Kristallstrukturberechnungen fehlgeordneter organischer Verbindungen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von  
Christian Czech  
aus Darmstadt

Frankfurt 2017  
(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. Martin Grininger

Datum der Disputation:

Für meine Eltern

Andrea und Erwin

und meine Großmütter

Anneliese und Rosel





# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	v
Abbildungsverzeichnis.....	vi
Tabellenverzeichnis.....	viii
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	ix
1 Einleitung .....	1
2 Themenstellung.....	2
3 Theoretische Grundlagen .....	3
3.1 Fehlorderungen in Kristallen.....	3
3.1.1 Typen von kristallographischen Fehlorderungen.....	3
3.2 Folgen von Fehlorderungen auf Röntgenbeugungsdaten.....	5
3.3 Gitterenergie als Kriterium für die Charakterisierung von Fehlorderungsmodellen....	6
3.4 Untersuchung von Fehlorderungen .....	6
3.5 Berechnung von Gitterenergien.....	8
3.5.1 Dreiding-Kraftfeld .....	8
3.5.2 Dichtefunktionaltheorie .....	10
3.6 Auswertung der Gitterenergieminimierungen und Simulation von Beugungsdaten.	16
4 Norleucin.....	19
4.1 Stand der Forschung.....	19
4.1.1 Synthese und Verwendung .....	19
4.1.2 Polymorphie von DL-Norleucin .....	20
4.1.3 Phasenübergang von $\beta$ zu $\alpha$ .....	22
4.2 Ordnungs-Unordnungs-Theorie (order-disorder (OD) theory) .....	25
4.2.1 Polytypen .....	25
4.2.2 Schichtsymmetrie.....	25
4.2.3 Doppelschichten.....	25
4.2.4 Schichtsequenzen und OD-Gruppoid-Symbol.....	25
4.2.5 Stapelsequenzen mit A und B Schichten.....	27
4.3 Details zu den Berechnungen.....	29

4.3.1	Modellbildung .....	29
4.3.2	Kraftfeldberechnungen .....	29
4.3.3	Rechnungen mit dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie .....	30
4.3.4	Validierung des Kraftfelds und der DFT-D2-Methode .....	30
4.4	Experimentelles .....	34
4.5	Ergebnisse .....	36
4.5.1	Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden .....	36
4.5.2	Gitterenergieminimierungen mit DFT-D .....	37
4.5.3	Zum Mechanismus der Phasenumwandlung von der $\beta$ - zur $\alpha$ -Phase .....	39
4.5.4	Statistische Auswertung über die Boltzmann-Verteilung .....	40
4.5.5	Simulation der diffusen Streuung .....	41
4.6	Zusammenfassung .....	43
5	Methionin .....	45
5.1	Synthese und Verwendung .....	45
5.2	Kristallstrukturen von DL-Methionin .....	46
5.3	Details zu den Berechnungen .....	50
5.3.1	Modellbildung .....	50
5.3.2	Kraftfeldberechnungen .....	51
5.3.3	Rechnungen mittels dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie .....	51
5.3.4	Validierung des Kraftfelds und der DFT-D-Methoden .....	52
5.4	Ergebnisse .....	55
5.4.1	Gitterenergieminimierungen mit dem Dreiding-Kraftfeld .....	55
5.4.2	Gitterenergieminimierungen mit dem DFT-D-Ansatz .....	58
5.4.3	Packungseffekte .....	61
5.5	Zusammenfassung .....	64
6	Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III) .....	65
6.1	Verwendung und Synthese .....	65
6.2	Bisherige Arbeiten zur Bestimmung der Kristallstruktur von AlPcCl .....	66
6.3	Kristallisationsexperimente und Versuch der Kristallstrukturlösung .....	68
6.4	Ordnungs-Unordnungs-Theorie .....	69

6.4.1	Struktur eines einzelnen Moleküls .....	69
6.4.2	Struktur einer einzelnen Schicht .....	70
6.4.3	Struktur einer Doppelschicht .....	70
6.4.4	Stapelung der zweiten Doppelschicht (dritte und vierte Einzelschicht) .....	72
6.4.5	OD-Gruppoid-Symbol .....	75
6.5	Details zu den Rechnungen .....	75
6.5.1	Modellbildung .....	75
6.5.2	Kraftfeld-Entwicklung und Validierung.....	81
6.5.3	DFT-D-Rechnungen .....	85
6.6	Ergebnisse .....	86
6.6.1	Gitterenergieminimierungen mit dem Dreiding-Kraftfeld.....	86
6.6.2	Gitterenergieminimierungen mit dem DFT-D-Ansatz .....	88
6.6.3	Statistische Auswertung und Stapelwahrscheinlichkeiten .....	89
6.6.4	Vergleich mit der experimentell gemittelten Struktur.....	90
6.6.5	Simulation der diffusen Streuung .....	92
6.6.6	Packungseffekte .....	93
6.6.7	Hypothetische Polymorphe von AlPcCl .....	94
6.7	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
7	Zusammenfassung.....	96
8	Literaturverzeichnis .....	99
A	Eigene Beiträge .....	107
A.1	DL-Norleucin .....	107
A.2	DL-Methionin.....	107
A.3	AlPcCl .....	107
B	Zusätzliche Daten.....	108
B.1	Kristallographische Daten, Strukturverfeinerung, Atomkoordinaten und Molekülstruktur von DL-Norleucin. ....	108
B.2	Datentabelle.....	110
B.3	Motivwahrscheinlichkeiten und Stapelsequenz des 100-Schichtenmodells von DL-Norleucin. ....	111
B.4	Sublimationsexperimente zu AlPcCl.....	111

B.4.1	1. Versuchsansatz.....	111
B.4.2	2. Versuchsansatz.....	111
B.4.3	3. Versuchsansatz.....	111
B.5	Versuch der Indizierung von AlPcCl .....	112
B.6	Parametrisierung des Dreiding-Kraftfelds für AlPcCl.....	113
B.7	Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen der ersten und dritten Doppelschicht in AlPcCl .....	114
C	Akademische Lehrer.....	116
D	Lebenslauf .....	117
E	Eidesstattliche Erklärung.....	120

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen für ihre Unterstützung jeglicher Art bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

- Professor Dr. Martin U. Schmidt für die interessante Themenstellung, seine Betreuung und Diskussionen,
- Professor Dr. Martin Grininger für das Annehmen der Rolle des Zweitgutachters,
- meinen Korrekturlesern, Dr. Christian Buchsbaum, Dr. Jürgen Glinnemann, Dr. Jacco van de Streek, Dr. Jaroslav Teteruk, Dr. Erwin Czech, der diese Arbeit in Rekordzeit korrekturgelesen hat und Pierre Eisenbrandt,
- Dr. Jürgen Glinnemann für die hervorragende Unterstützung in kristallographischen Fragen,
- Dr. Jaroslav Teteruk für besonders hilfreiche Diskussionen in Sachen Fehlordnung und der Software Materials Studio,
- Dr. Jacco van de Streek, Dr. Kristoffer E. Johansson, Anders Støttrup Larsen und Dr. Marcus Neumann für ihre Hilfe mit den sehr zeitaufwändigen DFT-D-Rechnungen,
- meinen Praktikanten Lena Kalinowsky, Carsten Hamerla und Tianji Ma für ihre Beteiligung an diversen Forschungsprojekten,
- Edith Alig und Dr. Lothar Fink für die Messung der Pulverdiagramme,
- Silke Gumbert und Lukas Tapmeyer für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor,
- erneut Lukas Tapmeyer für die Hilfe bei vielen Computerproblemen und für die sehr hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen,
- Dr. Sonja Hammer für hilfreiche Tipps aller Art und aufmunternden Worte,
- Dr. Jürgen Glinnemann, Dr. Christian Buchsbaum und Carina Schlesinger für die tolle Zusammenarbeit und den Spaß im Praktikum,
- dem gesamten Arbeitskreis Schmidt für die angenehme Arbeitsatmosphäre,
- meiner Freundin Leonie und meiner Familie vor allem für die seelische Unterstützung.

## Abbildungsverzeichnis

4.1: Strichformeln und Atomnummerierungen von L-Norleucin und L-Methionin. ....	19
4.2: Kristallstrukturen von DL-Norleucin. ....	20
4.3: Modelle von DL-Norleucin, erhalten aus der OD-Theorie. ....	28
4.4: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstruktur mit der kraftfeldoptimierten Struktur der $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin. ....	32
4.5: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstruktur mit der DFT-D-optimierten Struktur der $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin. ....	33
4.6: Einkristalle der $\beta$ -Phase von DL-Norleucin. ....	35
4.7: Mögliche Startwege für die Phasenumwandlung von der $\beta$ - zur $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin. ....	39
4.8: Simuliertes und experimentelle Einkristallbeugungsbilder von DL-Norleucin. ....	42
4.9: Vergleich der simulierten Röntgenpulverdiagramme von DL-Norleucin mit experimentellen Daten. ....	43
5.1: Strichformel und Atomnummerierung von L-Methionin. ....	45
5.2: Technische Synthese von DL-Methionin. ....	46
5.3: Kristallstrukturen von DL-Methionin. ....	47
5.4: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstruktur mit den kraftfeldoptimierten Strukturen der $\alpha$ -Phase von DL-Methionin. ....	52
5.5: Vergleich der experimentellen Kristallstruktur mit den DFT-D-optimierten Strukturen der $\alpha$ -Phase von DL-Methionin. ....	54
5.6: CSD-Recherche zur Konformation von endständigen Thiomethyl-Gruppen in Feststoffen. ....	55
6.1: Strichformel von AlPcCl. ....	65
6.2: Synthese von AlPcCl. ....	66
6.3: Kristallstruktur von AlPcCl. ....	67
6.4: Überlagerung der Atompositionen der dritten Schicht und zwei AlPcCl-Molekülen. ....	67
6.5: Röntgenpulverdiagramme des Sublimats und der Ursubstanz von AlPcCl. ....	69
6.6: Anordnung der Moleküle in einer einzelnen Schicht. ....	70
6.7: Doppelschicht der Kristallstruktur von AlPcCl. ....	71
6.8: Zweite Einzelschicht der Kristallstruktur von AlPcCl. ....	72
6.9: Position eines Moleküls der dritten Einzelschicht über einem Molekül der zweiten Einzelschicht. ....	72
6.10: Die vier Möglichkeiten um ein Molekül der dritten Einzelschicht über einem Molekül der zweiten Einzelschicht zu platzieren. ....	73
6.11: Symmetrieelemente, die für den Fall von $v_1$ die erste Doppelschicht mit der zweiten Doppelschicht verknüpfen. ....	74
6.12: Geordnete Modellstruktur '1111'. ....	77

6.13: Konstruktion von Tripels, die drei aufeinanderfolgende Doppelschichten enthalten.....	78
6.14: DFT-D optimiertes geordnetes Strukturmodell '1212' von AlPcCl.....	78
6.15: Experimentelle Kristallstruktur von Chloro(tetrakis(1,2,5-thiadiazol)porphyrazinato)-aluminium(III).....	79
6.16: DFT-D-optimiertes geordnetes Strukturmodell '1221' von AlPcCl. ....	80
6.17: Kraftfeldoptimierte geordnete Strukturmodelle '1211' und '11221212'. ....	80
6.18: Verwendete Parametrisierung für AlPcCl Anpassung des Dreiding-Kraftfelds. ....	82
6.19: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstrukturen mit kraftfeldoptimierten Strukturen zur Validierung des Kraftfelds. ....	84
6.20: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstrukturen mit kraftfeldoptimierten Strukturen zur Validierung des Kraftfelds. ....	84
6.21: Kraftfeldoptimiertes Modell '12' unter Verwendung von Atomladungen nach Gasteiger und Marsili (1980). ....	87
6.22: Überlagerung der geordneten Strukturmodelle '1212', '2121', '1221' und '2112'. ....	91
6.23: Vergleich der Überlagerungsstruktur aus Abbildung 6.21 mit der experimentell bestimmten Struktur. ....	92
6.24: Simulierte Einkristallbeugungsbilder von AlPcCl. ....	93

## Tabellenverzeichnis

4.1: Kristallographische Daten von DL-Norleucin.....	24
4.2: Optimierte Molekülstrukturen der $\alpha$ - und $\beta$ -Phasen von DL-Norleucin. ....	31
4.3: R.m.s.c.d.-Werte für DL-Norleucin. ....	33
4.4: Relative Energien der Polymorphe von DL-Norleucin. ....	34
4.5: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen an Modellen mit zwei Doppelschichten. ....	36
4.6: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von ausgewählten Modellen mit vier Doppelschichten pro Elementarzelle. ....	38
5.1: Kristallographische Daten von DL-Methionin. ....	49
5.2: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und kraftfeld-, sowie DFT-D- optimierten Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel der $\alpha$ - und $\beta$ -Phase von DL-Methionin. ....	53
5.3: R.m.s.c.d.-Werte für DL-Methionin. ....	55
5.4: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von DL-Methionin an Modellen mit zwei Doppelschichten. ....	56
5.5: Kristallographische Daten ausgewählter DFT-D3-optimierter Modellstrukturen.....	58
5.6: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von Modellen mit zwei Doppelschichten. ...	59
5.7: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von Modellen mit drei Doppelschichten ....	60
5.8: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und DFT-D3-optimierten Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel ausgewählter Modelle von dl-Methionin.....	63
6.1: Fünffach-kordinierte Metall-Phthalocyanin-Systeme und berechnete r.m.s.c.d-Werte... 85	
6.2: Vergleich der Gitterparameter der Modelle '12' und '21' vor und nach der Optimierung..	86
6.3: Kristallographische Daten ausgewählter kraftfeldoptimierter Strukturmodelle.....	87
6.4: Kristallographische Daten ausgewählter geordneter DFT-D-optimierter Modellstrukturen. ....	89



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\alpha, \beta, \gamma$	Bezeichnung der Phasen einer polymorphen Verbindung
$\epsilon_0$	Konstante des Coulomb-Gesetzes
$\epsilon_i$	Orbitalenergien
$\epsilon_{XC}(\rho)$	Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons im gleichförmigen Elektronengas der Dichte
$\theta$	Bindungswinkel
$\theta_0$	vorgegebener Bindungswinkel
$\lambda$	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
$\phi$	Torsionswinkel
$\rho(\vec{r})$	ortsabhängige Elektronendichte
$\psi_i(\vec{r})$	Ein-Elektronen-Wellenfunktion
$a, b, c$	Länge der Basisvektoren
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Basisvektoren des direkten Gitters
$\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$	Basisvektoren der Referenzzelle des direkten Gitters
$\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$	veränderte Basisvektoren (Achsen) des direkten Gitters nach Transformation oder Vervielfachung der Elementarzelle
$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$	Basisvektoren des reziproken Gitters
$A, B, C$	Parameter im Exponential-6-Potential zur Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen
AlPcCl	Chloro(29 <i>H</i> ,31 <i>H</i> -phthalocyaninato)aluminum(III), Aluminiumphthalocyaninchlorid
$B$	Parameter der Rotationsbarriere
BL	Bindungslänge
BW	Bindungswinkel
$C$	Konstante des Coulomb-Gesetzes
$C_6^{ij}$	Dispersionskoeffizient für das Atompaar $ij$
CASTEP	Softwareprogrammpaket (engl. „Cambridge Serial Total Energy Package“)
CSD	Cambridge Structural Database
$d$	Parameter für die Phasenverschiebung
$D_0$	Parameter des Lennard-Jones-12-6-Potentials zur Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. „density functional theory“)
DFT-D	Dichtefunktionaltheorie, dispersionskorrigiert (engl. „density functional theory with dispersion correction“)

DFT-D2	Dichtefunktionaltheorie mit der Dispersionskorrektur nach Grimme (2006)
DFT-D3	Dichtefunktionaltheorie mit der Dispersionskorrektur nach Grimme (2010)
$E$	Energie
$E_{disp}$	Dispersionskorrekturterm nach Grimme (2006)
$E_H[\rho(\vec{r})]$	Energieterm zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung
$E_{KE}$	kinetischer Energieterm von wechselwirkungsfreien Elektronen
$E_{rel}$	relative Energie bezogen auf das energetisch günstigste Modell
$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$	Austausch-Korrelations-Funktional
$f_{damp}(R_{ij})$	Dämpfungsfunktion
$F_{hkl}$	Strukturfaktor
$g, g_i$	Entartungsgrad
GGA	Gradienten-Näherung (engl. „generalized gradient approximation“)
$hkl$	Miller-Indices eines Bragg-Reflexes
$(hkl)$	Miller-Indices einer Netzebene/Netzebenenchar
HB	Wasserstoffbrückenbindung (engl. „hydrogen bond“)
IW	Inversionswinkel
$k$	Boltzmann-Konstante
$k_\theta$	Parameter des Energieterms für Bindungswinkel
$k_B$	Parameter des Energieterms für Bindungslängen
$K_w$	Parameter des Energieterms für die Inversion
LDA	Lokale-Dichte-Näherung (engl. „local density approximation“)
MD	Moleküldynamik
MDO	Maximaler Grad der Ordnung (engl. „maximum degree of order“)
$n$	Parameter zur Beschreibung der Periodizität
$N$	Anzahl der Elektronen im System
$N_{at}$	Anzahl der Atome
NEB	engl. „Nudged elastic band“
$N_i, N_j$	relative Besetzung der Zustände $i$ und $j$ in der Boltzmann-Statistik
OD-Theorie	engl. „order-disorder theory“
$p_i$	relative Wahrscheinlichkeit
PBE	Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof
$q_1, q_2$	Atomladungen
$R$	Abstand zwischen zwei gebundenen Atomen
$R_0$	vorgegebener Abstand zwischen zwei gebundenen Atomen
$R_r$	Summe der atomaren Van-der-Waals-Radien

r.m.s.c.d.	Quadratisches Mittel der Verschiebung aller kartesischen Koordinaten (engl. „root mean square cartesian displacement“)
$s_6$	globaler Skalierungsfaktor
$T$	Temperatur
TPS	engl. „transition path sampling“
TW	Torsionswinkel
$V$	Volumen
$V_{\text{ext}}(\vec{r})$	externes Potential
VCA	Virtuelle Kristallnäherung (engl. virtual crystal approximation)
vdW	van der Waals
$w$	Inversionswinkel
$w_0$	vorgegebener Inversionswinkel
$x, y, z$	fraktionelle Koordinaten
$Z$	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
$Z'$	Anzahl der Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit



---

# 1 Einleitung

Die Kenntnis über die genaue Anordnung von Teilchen - dies können Atome, Ionen oder Moleküle sein - im festen Zustand ist für die Erklärung und Vorhersage der chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers von entscheidender Bedeutung. Die Bestimmung der Kristallstruktur einer festen Phase lässt Schlüsse auf die makroskopischen Eigenschaften zu. Zur Strukturaufklärung dienen in erster Linie experimentelle kristallographische Methoden wie die Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung. Diese liefern in der Regel eine Kristallstruktur, die räumlich und zeitlich gemittelte Atompositionen wiedergibt. Abweichungen von diesem gemittelten Modell können jedoch signifikante Änderungen der Kristalleigenschaften nach sich ziehen. Hierbei spielen Fehlordnungen häufig eine entscheidende Rolle. Fehlordnungen können bei der Kristallstrukturlösung zu ungewünschten Phänomenen führen, wie vergleichsweise schlechte Gütekriterien, chemisch unsinnige Atompositionen oder auffällige Strukturmerkmale (z. B. stark anisotrope atomare Auslenkungsparameter). Diese Phänomene werden jedoch, je nach Art der Fehlordnung, oft unzureichend ausgewertet oder schlicht ignoriert. Das Wissen der Lokalstruktur ist jedoch von entscheidender Bedeutung für das detaillierte Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Fehlordnungen treten dann auf, wenn mehrere energetisch ähnliche Molekülanordnungen oder -konformationen in der Kristallstruktur möglich sind. In dieser Arbeit wurden für die Untersuchung der Fehlordnungen geordnete Modelle der Kristallstruktur diverser organischer Verbindungen aufgebaut und Gitterenergieminimierungsberechnungen durchgeführt. Die Berechnungen der Gitterenergie erlauben eine detaillierte Beschreibung der Fehlordnung und geben Aufschluss über die Entstehung letzterer. Die Gitterenergieminima liefern ebenso die Lokalstrukturen des fehlgeordneten Festkörpers, die in Röntgenbeugungsexperimenten durch die zeitlich und räumlich gemittelte Kristallstruktur oftmals verloren geht. Die Lokalstrukturen beinhalten die molekulare Anordnung im Kristall als auch Konformations- und Orientierungsunterschiede einzelner Moleküle, die aus den Positionen und Orientierungen benachbarter Moleküle resultieren. Die Gesamtheit der geordneten Modelle kann wichtige Erkenntnisse über die Fehlordnung angemessen liefern.

## 2 Themenstellung

Diese Arbeit befasst sich mit der Modellierung von fehlgeordneten und potentiell fehlgeordneten Kristallstrukturen einiger organischer Molekülverbindungen. Von besonderem Interesse sind hierbei die Kristallstrukturen von Aminosäuren. Die Untersuchung der Fehlorderungen und die Beschreibung der Lokalstruktur erfolgten mittels Gitterenergieminimierungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen der folgenden organischen Molekülverbindungen untersucht:

- $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ): Die beiden Phasen dieser Verbindung besitzen eine Stapelfehlordnung, die sich in Einkristallbeugungsexperimenten als eindimensionale diffuse Streuung manifestiert.
- $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Methionin ( $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ): Die beiden Phasen von DL-Methionin sind isotyp zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Norleucin. In den beiden Polymorphen von DL-Methionin liegen die Moleküle in zwei verschiedenen Konformationen vor (*gauche* und *trans*), während die Moleküle in den Kristallstrukturen von DL-Norleucin nur in *trans*-Konformation vorliegen. Außerdem wird für DL-Methionin, trotz der strukturellen und sterischen Ähnlichkeit zu DL-Norleucin keine Stapelfehlordnung oder diffuse Streuung beobachtet.
- Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III) ( $\text{AlPcCl}$ ): Die Kristallstruktur dieser Verbindung enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der Elementarzelle, von denen eines fehlgeordnet ist. Das fehlgeordnete Molekül kann zwei verschiedene Positionen besetzen, was zu einer Stapelfehlordnung führt.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Fehlordnungen in Kristallen

Ein Idealkristall zeichnet sich durch eine regelmäßige, periodische Anordnung seiner Bestandteile in alle drei Raumrichtungen aus<sup>[1]</sup>. Solch ein Idealkristall ist natürlich nur theoretisch existent. Realkristalle weichen schon allein durch ihre Oberflächen von diesem Zustand höchster Ordnung ab. Zusätzlich wird die Regelmäßigkeit der Kristallstruktur durch Baufehler und Fehlordnungen gestört<sup>[1]</sup>. Der Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand ist fließend. Fehlordnungen sind keine Seltenheit. In der Cambridge Structural Database (CSD)<sup>[2]</sup> sind von den über 869.000 eingetragenen Kristallstrukturen mehr als 24 % fehlgeordnet (Stand: 05. Januar 2017). Häufig betrifft die Fehlordnung lediglich kleine Molekülfragmente, zum Beispiel Alkylketten. In selteneren Fällen bezieht sich die Fehlordnung auf ganze Moleküle, die zwei oder mehrere kristallographisch abhängige oder unabhängige Orientierungen oder verschiedene Konformationen einnehmen können. Trotz der vorhandenen Fehlordnung und des Bruchs der vollständigen Periodizität überwiegt oft die Ordnung im Kristall, wodurch die Voraussetzungen für die Beugungsexperimente erfüllt sind<sup>[3]</sup>. Die Strukturlösung und -verfeinerung verläuft dann in der Regel unproblematisch. Die routinemäßige Auswertung von Beugungsintensitäten liefert ein räumliches und zeitliches Mittel aller im Kristall vorkommenden Atompositionen und Molekülorientierungen. Aus der gemittelten Kristallstruktur ergeben sich häufig durch die Fehlordnung, neben problematischen Atompositionen, vergleichsweise schlechte Gütekriterien und stark anisotrope atomare Auslenkungsparameter<sup>[3]</sup>. Letztere kommen dadurch zustande, dass die gängigen Strukturverfeinerungsprogramme versuchen, zwei oder mehrere Atompositionen mit einem einzigen Ellipsoid zu beschreiben. Eine relativ hohe Restelektronendichte, neben fehlgeordneten Atompositionen, ist ebenso ein charakteristisches Merkmal für Fehlordnungen.

In Abschnitt 3.1.1 werden einige Fehlordnungen näher beschrieben.

#### 3.1.1 Typen von kristallographischen Fehlordnungen

Es werden zwischen zwei Typen von kristallographischen Fehlordnungen unterschieden: die Besetzungsfehlordnung und die Lagefehlordnung. Letztere wird zusätzlich in statische (diskrete) und dynamische (kontinuierliche) Fehlordnung unterteilt.

##### 3.1.1.1 Besetzungsfehlordnung

Bei der Besetzungsfehlordnung wird die Ordnung der Kristallstruktur durch eine statistische Besetzung derselben kristallographischen Position durch zwei oder mehr verschiedene Atomtypen (ähnlicher Größe) gestört. Diese Art der Fehlordnung tritt häufig in anorganischen Kristallen auf, wie z. B. in Mineralen, Legierungen und anderen Mischkristallsystemen. Häufig tritt eine Besetzungsfehlordnung in Alumosilicaten (z. B. Zeolithen) auf, in denen Aluminium-

und Siliciumatome auf diese Art fehlgeordnet sind<sup>[3]</sup>. In biologischen Strukturen teilen sich manchmal Wassermoleküle eine Position mit Natrium-, Chlor- oder anderen Ionen<sup>[4]</sup>. Ein deutliches Erkennungsmerkmal für eine Besetzungsfehlordnung sind die anisotropen atomaren Auslenkungsparameter, die häufig zu klein oder zu groß für eine bestimmte Atomsorte erscheinen.

Ein weitverbreiteter Spezialfall der Besetzungsfehlordnung ist die unvollständige Besetzung von Atompositionen oder die (teilweise) Besetzung von Zwischengitterplätzen. Wenn ein Teilchen seinen Platz in der Kristallstruktur verlässt, hinterlässt es eine Leerstelle. Das Teilchen diffundiert dann entweder an die Kristalloberfläche oder besetzt einen Zwischengitterplatz (Frenkel-Defekt). In Molekulkristallen und Zeolithen besetzen Lösungsmittelmoleküle häufig nur teilweise die ihnen zur Verfügung stehenden Positionen.

#### 3.1.1.2 Statische und dynamische Lagefehlordnung

Bei der Lage- oder Positionsfehlordnung besetzt ein Atom, eine Atomgruppe oder ein ganzes Molekül zwei oder mehrere verschiedene Positionen<sup>[1,3]</sup>.

Im Falle einer statischen Fehlordnung nimmt eine Atomgruppe oder ein Molekül zwei oder mehrere energetisch etwa gleichwertige Vorzugspositionen ein. Diese Vorzugspositionen tauchen dann bei der Strukturbestimmung im räumlichen Mittel als separate Atomlagen auf. Dies kann zu chemisch unsinnigen Atomanordnungen führen.

Beispiele für eine statische Fehlordnung sind ein- bzw. zweidimensionale Fehlordnungen. Bei Schichtstrukturen sind die intermolekularen Wechselwirkungen in zwei Raumrichtungen stärker ausgeprägt als in die dritte<sup>[1,3]</sup>. Die beiden Richtungen spannen die Ebene der Schichten auf; die Schichten selbst sind geordnet. In der dritten Richtung sind die intermolekularen Wechselwirkungen schwächer ausgeprägt, sodass die Schichten leicht gegeneinander verschoben und/oder verdreht werden können, und sie in Stapelrichtung meist nur wenige, unterschiedliche Positionen einnehmen können. In diesem Falle spricht man von einer eindimensionalen Stapelfehlordnung, wie sie z. B. in Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol<sup>[5]</sup>, der  $\beta$ -Phase von Pigment Red 170<sup>[6]</sup>, der  $\beta$ -Phase von Molybdäntetrachlorid ( $\text{MoCl}_4$ )<sup>[7]</sup>, der Form II von Aspirin<sup>[8]</sup> oder in Eniluracil<sup>[9]</sup> vorliegt.

Bei einer zweidimensionalen Fehlordnung sind die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in lediglich einer Richtung stark ausgeprägt, sodass sich die Moleküle im Kristall kettenförmig anordnen. In die anderen beiden Richtungen sind die Ketten parallel oder gegeneinander verschoben<sup>[1]</sup>.

Bei der dynamischen Fehlordnung kann dagegen ein Molekül oder eine Molekülgruppe (z. B. eine *tert*-Butylgruppe) statistisch mehrere nahezu energiegleiche Orientierungen bei meist unverändertem Molekülschwerpunkt einnehmen. Das Molekül oder die Molekülgruppe kann dann nahezu beliebig rotieren. Man spricht in diesem Falle von einer Orientierungsfehlordnung. Häufig trifft man solche fehlgeordneten Moleküle auf Lagen mit höherer Punktgruppensymmetrie als ihrer Punktgruppe entspricht<sup>[3]</sup>. Durch das Einnehmen unterschiedlicher



Orientierungen des Moleküls auf derselben Lage, überlagern sich die Atomlagen und täuschen so eine höhere Symmetrie vor<sup>[3]</sup>. Nimmt man eine gemittelte partielle Besetzung der Atomlagen für die unterschiedlich orientierten Moleküle oder Molekülgruppen in den Elementarzellen an, so geht die Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen nicht verloren<sup>[1,3]</sup>. Orientierungsfehlordnungen treten bei nahezu kugelförmigen Molekülen, wie z.B.  $\text{NH}_4^+$ -Kationen<sup>[10]</sup>,  $\text{C}_{60}$ <sup>[11]</sup>,  $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ <sup>[12]</sup>, Pentamethylcyclopentadienyllithium ( $\text{LiCp}^*$ )<sup>[13]</sup> und vielen mehr auf.

Bei ausreichender thermischer Energie ist es den Molekülen oder Molekülgruppen leicht möglich die Energiebarrieren zu überwinden und zwischen den einzelnen Positionen zu wechseln. Durch Entzug der thermischen Energie kann der dynamischen Fehlordnung entgegen gewirkt werden, da die Energiebarrieren schwerer zu überwinden sind. Die beobachteten Rotationen von Molekülen oder Molekülgruppen treten in vielen Fällen dann nicht mehr in Erscheinung, wenn bei der Einkristalluntersuchung die Datensammlung bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt wird<sup>[3,4]</sup>.

### 3.2 Folgen von Fehlordnung auf Röntgenbeugungsdaten

Ein Bruch der Translationssymmetrie auf Grund von Fehlordnung wirkt sich auch auf experimentell gemessene Beugungsdaten aus. Zum Beispiel sind in Mischkristallen eine oder mehrere Atompositionen statistisch von verschiedenen Atomsorten besetzt. Durch langsames Abkühlen kann eine geordnete Verteilung der Atome auf die verschiedenen Plätze entstehen<sup>[14]</sup>. Derartige Kristallstrukturen werden oftmals als „Überstrukturen“ bezeichnet. Das Vorliegen einer Überstruktur führt durch die Vervielfachung von Gitterparametern der ungeordneten Kristallstruktur zu zusätzlichen Bragg-Reflexen mit häufig schwacher Intensität, die zwischen den starken „Hauptstruktur“-Reflexen zu finden sind. Die  $hkl$ -Indizes der sogenannten Überstrukturereflexe sind dann rationale Bruchteile der Indizes der Hauptstrukturereflexe<sup>[3]</sup>. Beispielsweise entsteht für die Verdopplung eines Gitterparameters ein Überstrukturereflex auf der Hälfte des Abstandes zwischen zwei Hauptreflexen; bei einer Vervierfachung eines Gitterparameters entstehen drei Überstrukturereflexe auf je einem Viertel des Abstands. Überstrukturen weisen für gewöhnlich nur kleine Vielfache der betroffenen Gitterparameter auf, während bei Fehlordnungen nahezu jedes beliebige Vielfache der entsprechenden Gitterparameter angewandt werden kann. Durch die Verwendung eines sehr hohen Vielfachen eines Gitterparameters entstehen derart viele Überstrukturereflexe, dass sie auf Grund der hohen Zahl überlappen. In Einkristallbeugungsexperimenten sind dann diffuse Intensitätsstreifen durch die sonst scharfen Bragg-Reflexe zu beobachten. Solche diffuse Streuung kann in allen drei Raumrichtungen auftreten. In Röntgenpulverdaten sind Überstrukturereflexe nicht so einfach zu beobachten. Durch die vorhandene Nahordnung überlagern die Überstrukturereflexe in unmittelbarer Nähe zum eigentlichen Bragg-Reflex. Die Überstruktur äußert sich dann durch ein anomales, unsymmetrisches Reflexprofil, bei dem die Reflexintensität mit zunehmendem

Beugungswinkel „langsam“ abnimmt<sup>[15]</sup>. Solche Reflexprofile sind u. a. in der  $\beta$ -Phase von Pigment Red 170 beobachtet worden<sup>[6]</sup>.

### 3.3 Gitterenergie als Kriterium für die Charakterisierung von Fehlordnungsmodellen

Die Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Daten stellt mitunter das wichtigste Kriterium für die Validierung theoretischer Methoden dar. Dies kann sowohl der Vergleich von experimentellen mit simulierten Beugungsdaten als auch der Vergleich von experimentell bestimmten Kristallstrukturen mit gitterenergieminimierten Strukturmodellen sein. Der berechneten Gitterenergie kommt dabei eine außerordentlich große Bedeutung für die Charakterisierung der Strukturmodelle und der Rechenmethode zu. Die Gitterenergie berechnet sich aus der Differenz der Gesamtenergie des Modellsystems und der Summe der Einzelmolekülenergien. Letztere ist die Energie einer in der Gasphase optimierten Molekülstruktur. Auf diese Weise werden Änderungen in der Molekülkonformation in der Gitterenergie berücksichtigt. Die Gitterenergie wird meist in der Einheit  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro Molekül angegeben. Üblicherweise werden statt der absoluten Energiewerte, die von der verwendeten Methode und den Konvergenzkriterien abhängen, relative Energien für die Auswertungen verwendet. Als Bezugspunkt für die relativen Energien wird häufig das Strukturmodell mit der günstigsten Energie festgelegt. Die Gitterenergie dieses Modells wird auf den Wert  $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  normiert.

Zur Validierung der Berechnungsmethode wird häufig die Gitterenergie von bereits bekannten Polymorphen minimiert. Idealerweise stimmt die energetische Reihenfolge der Polymorphe mit der thermodynamischen Stabilität jener Polymorphe überein. Dies stellt ein wichtiges Kriterium für die Eignung der Methode dar. Dadurch können ebenso Aussagen über die thermodynamischen Stabilitäten und mögliche Phasenübergänge von berechneten Modellen getroffen werden.

Ein weiteres Kriterium für die Validierung der Methode stellt die Abweichung der gitterenergieminimierten Kristallstruktur von der experimentell bestimmten Struktur dar. Diese wird durch das quadratische Mittel der Abweichung aller kartesischen Koordinaten (root mean square cartesian displacement, kurz r.m.s.c.d) nach der Methode von van de Streek und Neumann<sup>[16]</sup> berechnet. Dieser Wert kann für die Richtigkeit einer experimentell bestimmten Kristallstruktur oder zur Validierung der Optimierungsmethode herangezogen werden. Ein r.m.s.c.d-Wert für alle Nicht-Wasserstoffatome über  $0,25 \text{ \AA}$  bei Einkristallbeugungsdaten ( $0,35 \text{ \AA}$  bei Pulverdaten) deutet entweder auf eine falsche experimentell bestimmte Kristallstruktur oder auf das Vorhandensein von interessanten strukturellen Eigenschaften, wie außergewöhnlich große Temperatureffekte, hin<sup>[16]</sup>.

### 3.4 Untersuchung von Fehlordnungen

Für die Untersuchung von Fehlordnungen stehen neben experimentellen auch theoretische Methoden zur Verfügung. Ein theoretischer Ansatz basiert auf der Modellierung von dreidimensional geordneten, periodischen Kristallen. Die Berechnung der Gitterenergie von fehlgeordneten Strukturmodellen ist, auf Grund der chemisch unsinnigen Atomanordnung und

Überlagerung von Atomen, die aus der zeitlich und räumlich gemittelten Kristallstruktur resultieren, schwierig, soll jedoch in dieser Arbeit begangen werden. Zur Beschreibung fehlgeordneter Modellstrukturen können zwei unterschiedliche theoretische Ansätze herangezogen werden.

Der erste Ansatz nutzt die sogenannte „virtuelle Kristallnäherung“ (engl. virtual crystal approximation, VCA)<sup>[17]</sup>, die in der dispersionskorrigierten Dichtefunktionaltheorie (DFT-D, Abschnitt 3.5.2) implementiert ist. Diese Methode erlaubt es, eine gegebene kristallographische Lage in einem fehlgeordneten Kristall mit einem oder mehreren Pseudoatomen zu besetzen und verwendet ein komponentengewichtetes, gemitteltes Potential für die DFT-D-Berechnungen. Diese Pseudoatome besetzen zwar dieselbe kristallographische Lage, wechselwirken aber nicht miteinander<sup>[18,19]</sup>. Mit dieser Methode lassen sich Berechnungen von fehlgeordneten Systemen mit dem gleichen Rechenaufwand wie die entsprechend geordneten Systeme durchführen. Allerdings ignoriert die VCA jede mögliche kurzreichweitige Ordnung und nimmt an, dass jede potentiell fehlgeordnete Lage mit einem Pseudoatom besetzt ist, dessen Verhalten an die tatsächlichen Atomsorten angenähert ist. Außerdem werden die lokalen Wechselwirkungen und Verzerrungen um die Pseudoatome vernachlässigt, wodurch keine detaillierten Informationen über die fehlgeordnete Kristallstruktur erhalten wird<sup>[20]</sup>. Das VCA-Schema wurde bereits erfolgreich unter anderem für die Untersuchungen der Fehlordnungen in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>,  $\text{BiScO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ <sup>[21]</sup> und der unterschiedlichen Al/Si-Verteilungen in Hollandit und Gehlenit<sup>[18]</sup> angewandt.

Bei dem zweiten, „direkten“ Ansatz wird die Fehlordnung im Kristall durch das Aufstellen von sogenannten „Superzellen“ untersucht, die eine oder mehrere fehlgeordnete Konfigurationen beinhalten<sup>[19]</sup>. Es werden dazu geordnete Strukturmodelle aufgestellt, deren Gesamtheit die Fehlordnung angemessen beschreibt. Die Fehlordnung geht in den einzelnen geordneten Modellen durch das Entfernen überschüssiger Atome und den Aufbau vollständiger Moleküle allerdings verloren. Beim Aufbau dieser geordneten Modelle müssen deren Elementarzellen nicht zwangsläufig der Elementarzelle der gemittelten Kristallstruktur entsprechen. Es können Modelle mit verschiedenen Elementarzellen aufgestellt werden. Superzellen liefern möglichst große repräsentative Ausschnitte des zu untersuchenden Kristalls. Durch eine periodische Aneinanderreihung solcher Superzellen können die Wechselwirkungen und die Lokalstruktur innerhalb des fehlgeordneten Kristalls berücksichtigt werden. Bei ausreichender Größe der Superzellen können sehr ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Originalsystem erhalten werden.

Grundsätzlich kann ein Strukturmodell in verschiedenen Aufstellungen und Elementarzellen modelliert werden. Sind zwei oder mehr verschiedene Aufstellungen eines einzelnen Modells energetisch äquivalent, dann sind diese Modelle entartet. Die Summe aller entarteten Modelle legt den Entartungsgrad fest. Da die Berechnung von entarteten Modellen stets die gleiche Energie liefert, ist es für die Untersuchung der Fehlordnung ausreichend, nur ein entartetes

Modell zu berechnen. Entartete Modelle liefern keinen neuen Erkenntnisgewinn über die Fehlordnung im Festkörper. Die Berechnung einer Vielzahl geordneter Modelle und Superzellen führen zudem zu einem sehr großen Rechenaufwand. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass der Gebrauch von periodischen Superzellen eine unrealistische langreichweitige Ordnung einführen kann<sup>[18]</sup>. Darüber hinaus ist es schwierig zu quantifizieren, wie viele geordnete Modelle nötig sind, um eine Fehlordnung ausreichend zu beschreiben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der eben beschriebene „direkte“ Ansatz zur Untersuchung von fehlgeordneten Kristallen verwendet, da die in Molekülkristallen so wichtige Lokalstruktur für eine realistische Beschreibung der Fehlordnung nicht verloren geht.

## 3.5 Berechnung von Gitterenergien

Für die Modellierung von molekularen Kristallstrukturen haben sich in erster Linie, neben empirischen Methoden (Kraftfeld-Methoden) auf Grundlage der klassischen Theorie nach Newton, auch quantenchemische *Ab-initio*-Methoden etabliert. Je nach Art und Größe des zu untersuchenden Systems sind die beiden Ansätze verschieden gut geeignet<sup>[22,23]</sup>.

Kraftfeld-Methoden erlauben es, auf Grund der geringen benötigten Rechenzeit und -leistung, große molekulare Systeme, z. B. Proteine, zu untersuchen. Mit diesem Ansatz lassen sich Atompositionen und Gitterenergien berechnen; er ist aber ungeeignet, um chemische Reaktionen zu beschreiben, da während der Berechnung keine Bindungen gebrochen oder geknüpft werden können<sup>[22–24]</sup>.

*Ab-initio*-Methoden liefern deutlich genauere Ergebnisse, und mit ihnen lassen sich chemische Reaktionen berechnen. Wegen des großen Rechenaufwandes ist dieser Ansatz jedoch nur für kleinere, molekulare Systeme geeignet<sup>[22]</sup>. In dieser Arbeit wurden vorrangig Kraftfeld-Methoden angewandt, um die Vielzahl von Modellen in vertretbarem Rechenaufwand zu bewältigen. Zur genaueren Bestimmung der Gitterenergien mit dem DFT-D-Ansatz wurden die aus den Kraftfeldrechnungen energetisch bevorzugten Modelle verwendet und optimiert.

### 3.5.1 Dreiding-Kraftfeld

Das in dieser Arbeit verwendete Dreiding-Kraftfeld<sup>[25]</sup> hat sich für organische Molekülkristalle bewährt und ist u. a. in den Programmpaketen Cerius<sup>2[26]</sup> und Materials Studio 4.4 im Modul Forcite<sup>[27]</sup> implementiert.

Allgemein wird mit Kraftfeldmethoden die potentielle Energie  $E$  für ein beliebiges Modell aus der Summe von Einzelenergietermen berechnet

$$E = \sum E_{BL} + \sum E_{BW} + \sum E_{TW} + \sum E_{IW} + \sum E_{vdW} + \sum E_{Coulomb} + \sum E_{HB}, \quad (3.1)$$

wobei sich die Beiträge der Energieterme jeweils aus den Summen der Energien der Bindungslängen ( $E_{BL}$ ), Bindungswinkel ( $E_{BW}$ ), Torsionswinkel ( $E_{TW}$ ), Inversionswinkel ( $E_{IW}$ ), Van-der-Waals-Wechselwirkungen ( $E_{vdW}$ ), elektrostatischen Kräfte ( $E_{Coulomb}$ ) und Wasserstoffbrückenbindungen ( $E_{HB}$ ) zusammensetzen. Die Energie für die Bindungslänge zwischen zwei Atomen A und B wird im Dreiding-Kraftfeld durch ein harmonisches Potential der Form

$$E_{BL} = \frac{1}{2} k_B (R - R_0)^2 \quad (3.2)$$

definiert. Dabei ist  $k_B$  die Kraftkonstante der Bindungslänge,  $R$  die momentane Bindungslänge zwischen den Atomen A und B, und  $R_0$  die im Kraftfeld vorgegebene Gleichgewichtsbindungs-länge. Analog gilt für die Energie des Bindungswinkels zwischen zwei Bindungen AB und BC

$$E_{BW} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (3.3)$$

worin  $k_\theta$  die Kraftkonstante des Bindungswinkels,  $\theta$  der momentane Bindungswinkel zwischen den Bindungen AB und BC, und  $\theta_0$  der im Kraftfeld vorgegebene Gleichgewichtswinkel ist. Die Energie der Torsionswinkel wird durch den Term

$$E_{TW} = \frac{1}{2} B (1 - d \cos(n\phi)) \quad (3.4)$$

gegeben. Dabei ist  $B$  die Rotationsbarriere; der Parameter  $d$  beschreibt den Phasenfaktor,  $n$  die Periodizität und  $\phi$  den Torsionswinkel, der von den Atomen A, B, C und D aufgespannt wird. Bei pyramidalen Molekülen, in denen ein Atom dreifach koordiniert ist, wie beispielsweise in  $\text{NH}_3$ , kann es zum „Umklappen“ des Moleküls kommen. Dabei verlagert das Atom seine Position von der einen Seite der Ebene auf die andere Seite. Dieser Vorgang wird als Inversion bezeichnet. Zur Beschreibung der Energie solch einer Inversion wird folgender Term verwendet:

$$E_{IW} = \frac{K_w}{2 \sin^2(w_0)} (\cos w - \cos w_0)^2. \quad (3.5)$$

Für planare Systeme wird der Term

$$E_{IW} = K_w (1 - \cos w) \quad (3.6)$$

verwendet. In beiden Fällen ist  $K_w$  eine Kraftkonstante,  $w_0$  bzw.  $w$  ist der im Kraftfeld vorgegebene bzw. momentane Inversionswinkel.

Zur Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen wird sehr häufig entweder das Lennard-Jones-(12,6)-Potential verwendet

$$E_{\text{vdW}} = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right], \quad (3.7)$$

worin  $D_0$  das Minimum der Potentialfunktion,  $R_0$  die vorgegebene Gleichgewichts-Bindungs-länge und  $R$  die momentane Bindungslänge zwischen den Atomen A und B ist, oder das etwas rechenzeitintensivere, aber genauere Exponential-6-Potential

$$E_{\text{vdW}} = \frac{A}{e^{CR}} - \frac{B}{R^6} \quad (3.8)$$

mit den Parametern A, B und C. Die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung berechnet sich aus

$$E_{\text{Coulomb}} = C \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0 R^2}, \quad (3.9)$$

wobei  $q_1$  und  $q_2$  Atomladungen und  $C$  sowie  $\varepsilon_0$  Konstanten (des Coulomb-Gesetzes) sind. Die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung wird durch ein winkelabhängiges Lennard-Jones-Potential mit

$$E_{\text{HB}} = D_0 \left[ 5 \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 6 \left( \frac{R_0}{R} \right)^{10} \right] \cos^4(\phi) \quad (3.10)$$

berechnet. Darin sind  $\phi$  der Winkel zwischen Donor und Akzeptor,  $R_0$  der Gleichgewichtsabstand bzw.  $R$  der momentane Abstand zwischen Donor und Akzeptor, und  $D_0$  eine Kraftkonstante.

### 3.5.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist ein Verfahren, das zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Viel-Elektronen-Systemen verwendet wird. Sie zeichnet sich durch geringeren Rechenaufwand und kürzere Rechenzeiten bei etwa gleicher Genauigkeit im Vergleich zu Post-Hartree-Fock-Rechnungen aus. Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Theorie, die die vollständige  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion berechnet, berechnet die DFT die vollständige Elektronenenergie und die Gesamtelektronendichteverteilung<sup>[22]</sup>. Die Grundidee der DFT besteht darin, dass es eine Beziehung zwischen der Elektronenenergie und der Gesamtelektronendichteverteilung gibt. Die DFT basiert auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen von 1964<sup>[28]</sup>. Demnach werden die Grundzustandsenergie und weitere Eigenschaften eines Viel-Elektronen-Systems eindeutig durch eine ortsabhängige Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  definiert. Dies führt zu einer deutlichen Vereinfachung, da die Beschreibung des  $N$ -Elektronen-Systems nur noch von drei Variablen, statt von  $3N$  Variablen (für die Wellenfunktion) abhängig ist<sup>[29]</sup>. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass die wahre Grundzustandsdichte  $\rho_0(\vec{r})$  die niedrigste Energie  $E_0$  liefert

$$E_0[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})] . \quad (3.11)$$

Die Variation der Elektronendichte liefert also stets eine Energie, die größer oder gleich der wahren Grundzustandsenergie  $E_0$  ist<sup>[22,29]</sup>.

Das Energie-Funktional wird als Summe zweier Terme dargestellt

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] , \quad (3.12)$$

worin der erste Term aus der Wechselwirkung der Elektronen mit einem externen Potential  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  hervorgeht, meist bedingt durch die Coulomb-Wechselwirkungen mit den Atomkernen. Der zweite Term  $F[\rho(\vec{r})]$  ist die Summe der kinetischen Energie der Elektronen und des Beitrages der Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Das Minimum des Energiewerts entspricht der exakten Grundzustandselektronendichte.

Eine praktisch implementierbare mathematische Formulierung des Hohenberg-Kohn-Theorems stellten Kohn und Sham (1965) auf<sup>[30]</sup>. Kohn und Sham beschrieben die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  des Systems als Summe von  $N$  Ein-Elektronen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\vec{r})$ , die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 . \quad (3.13)$$

Das Einsetzen dieses Ausdrucks für die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  und die Anwendung des Variationsprinzips führt zu den Ein-Elektronen-Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \left( \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} \right) + \int \frac{\rho(\vec{r})}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] \right) \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) , \quad (3.14)$$

worin  $\varepsilon_i$  die Orbitalenergien sind und  $V_{xc}$  das Austausch-Korrelations-Funktional ist, das mit der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$  über folgenden Ausdruck verknüpft ist:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \left( \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right) . \quad (3.15)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen können iterativ durch ein selbstkonsistentes Verfahren gelöst werden<sup>[22]</sup>. Die Schwierigkeit in Gl. (3.12) ist, dass die Funktion  $F[\rho(\vec{r})]$  nicht bekannt ist. Zur Lösung des Problems schlugen Kohn und Sham vor,  $F[\rho(\vec{r})]$  als Summe dreier Terme zu betrachten:

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{KE}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] . \quad (3.16)$$

Dabei ist  $E_{KE}[\rho(\vec{r})]$  definiert als die kinetische Energie eines Systems von wechselwirkungsfreien Elektronen mit derselben Dichte  $\rho(\vec{r})$  wie das reale System

$$E_{KE}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (3.17)$$

Die kinetische Energie des realen Systems wird durch die kinetische Energie des fiktiven Kohn-Sham-Systems relativ gut beschrieben. Die Differenz der beiden Energien wird in das Austausch-Korrelationsenergie-Funktional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  verlagert<sup>[22]</sup>.

Die Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkungsenergie wird durch den Hartree-Term  $E_H[\rho(\vec{r})]$  beschrieben. Dabei wird die elektrostatische Energie durch die klassische Wechselwirkung zweier Ladungsdichten beschrieben. Die Summation aller möglichen wechselwirkenden Paare liefert:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (3.18)$$

Die Selbstenergiekorrektur wird, wie die Differenz der beiden kinetischen Energien, im Austausch-Korrelations-Funktional berücksichtigt<sup>[22]</sup>.

Das Hinzufügen des Terms für die Elektron-Kern-Wechselwirkung zu den Gln. (3.17) und (3.18) führt zur vollständigen mathematischen Beschreibung der Energie des  $N$ -Elektronensystems innerhalb des Kohn-Sham-Systems

$$\begin{aligned}
 E[\rho(\vec{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \\
 & - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}.
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Mit diesem Ausdruck kann das Austausch-Korrelationsenergie-Funktional  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  definiert werden. Es enthält neben den Austausch- und Korrelations-Beiträgen auch die Korrekturen der kinetischen Energie und der Selbstenergie. Das Austausch-Korrelations-Funktional enthält somit alle unbekannt Anteile. Die genaue mathematische Beschreibung dieses Funktionals ist nach wie vor unbekannt<sup>[22]</sup>. Die Lösung des Problems liegt in der Verwendung von Näherungen des Austausch-Korrelations-Funktional, die erstaunlich gute Ergebnisse erzielen. Eine sehr einfache Näherung ist die Lokale-Dichte-Näherung (local density approximation, LDA), die von Kohn und Sham eingeführt wurde<sup>[30]</sup>, die auf einem Modell eines homogenen Elektronengases basiert. Bei einem idealen Elektronengas wird angenommen, dass die Elektronendichte über den gesamten Raum konstant ist<sup>[22,31]</sup>. Die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{XC}$  wird durch Integration über den gesamten Raum erhalten:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \tag{3.20}$$

$\varepsilon_{XC}(\rho)$  ist hierbei die Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons in dem gleichförmigen Elektronengas der Dichte  $\rho$ . Die Näherung der LDA besteht darin, dass auch für eine inhomogene Elektronenverteilung mit der Dichte  $\rho$  der Austausch-Korrelations-Energie  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  am Ort  $\vec{r}$  jener Wert zugewiesen wird, den sie hätte, wenn das System ein homogenes Elektronengas mit der gleichen Dichte  $\rho$  wäre. Diese Annahme ist in der Realität falsch, da die Ladungsdichte um ein Atom nicht gleichförmig ist<sup>[31]</sup>. Trotz des offensichtlichen Fehlers liefert die LDA in vielen Anwendungen gute Ergebnisse. Um die räumliche Variation der Dichte  $\rho$  zu berücksichtigen, wurden Funktionale entwickelt, die die Abhängigkeit der Austausch-Korrelations-Energie  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  vom Gradienten der Dichte enthalten. Diese Funktionale werden innerhalb der sogenannten Gradienten-Näherungen (generalized-gradient approximation, GGA) zusammengefasst. Die GGA führen bei der Berechnung der Bindungs- und Dissoziationsenergien zu genaueren Ergebnissen<sup>[31]</sup>. Beispiele für Gradienten-Näherungen sind das Perdew-Wang-Funktional (PW91)<sup>[32]</sup>, das in dieser Arbeit verwendete Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE)<sup>[33]</sup>, das von Zhang und Yang überarbeitete PBE-Funktional revPBE<sup>[34]</sup>, und das WC-Funktional nach Wu und Cohen<sup>[35]</sup>. Obwohl die Anwendung von LDA und GGA für viele Systeme gute Ergebnisse liefert, bleibt das Finden eines akkuraten und universell anwendbaren Funktionals eine große Herausforderung der DFT<sup>[31]</sup>.

Durch die DFT ist es nicht mehr nötig die vollständige Schrödingergleichung für ein Viel-Elektronen-System zu lösen. Bestimmte Observable des Viel-Teilchen-Problems können in äquivalenten Observablen in ein effektives Ein-Teilchen-Problem abgebildet werden.



### 3.5.2.1 Plane-waves, $k$ -Punkte und Grenzenergie

In Kristallen sind die Atome in einem regelmäßigen, sich wiederholenden Gitter angeordnet (Elementarzelle); das Modellsystem ist dadurch unendlich groß. Für diese Modellsysteme muss eine unendliche Anzahl von nicht-wechselwirkenden Elektronen, die sich in einem statischen Potential von einer unendlichen Anzahl von Atomkernen oder Ionen bewegen, betrachtet werden<sup>[36]</sup>. Dies stellt eine große Herausforderung dar. Neben der Berechnung je einer Wellenfunktion für jedes der unendlichen Zahl von Elektronen im System, erfordert der Basissatz die Erweiterung jeder Wellenfunktion ins Unendliche, da jede elektronische Wellenfunktion sich über den gesamten Kristall erstreckt<sup>[36]</sup>. Die Lösung dieses Problems ist die Durchführung von Berechnungen periodischer Systeme und die Anwendung des Bloch-Theorems<sup>[37]</sup> auf die elektronischen Wellenfunktionen. Nach dem Bloch-Theorem kann in einem periodischen Feststoff (Kristall) jede elektronische Wellenfunktion als Produkt eines zellperiodischen und eines wellenförmigen Teils geschrieben werden

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})}, \quad (3.21)$$

wobei  $u_i$  eine periodische Funktion mit der gleichen Periodizität wie der Kristall, und  $\vec{k}$  ein Punkt des reziproken Raumes ist, der mit der Periodizität von  $u_i(\vec{r})$  übereinstimmt<sup>[36]</sup>. Der zellperiodische Teil der Wellenfunktion kann unter Verwendung eines Basissatzes, der aus einem diskreten Satz von Plane-waves (ebenen Wellen) besteht, erweitert werden, wobei die Wellenvektoren der Plane-waves Gittervektoren im reziproken Raum des Kristalls sind:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{(i\vec{G}\cdot\vec{r})} \quad (3.22)$$

Der reziproke Gittervektor  $\vec{G}$  ist definiert durch

$$\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m \quad (3.23)$$

für alle  $\vec{l}$ , wobei  $\vec{l}$  der Gittervektor des Kristalls und  $m$  eine ganze Zahl ist. Jede Ein-Elektronen-Wellenfunktion kann daher als Summe von Plane-waves formuliert werden

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{(i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r})}. \quad (3.24)$$

Elektronische Zustände sind nur an  $k$ -Punkten erlaubt, die durch die für den Festkörper geltenden Randbedingungen bestimmt werden. Die Dichte der erlaubten  $k$ -Punkte ist proportional zum Volumen des Festkörpers. Die unendliche Zahl der Elektronen im Festkörper wird durch die unendliche Zahl von  $k$ -Punkten bestimmt<sup>[36]</sup>. Das Bloch-Theorem ändert das Problem der Berechnung einer unendlichen Zahl von Wellenfunktionen zu einem Problem der Berechnung einer endlichen Zahl von Wellenfunktionen bei einer unendlichen Zahl von  $k$ -Punkten. Dabei tragen die besetzten Zustände an jedem  $k$ -Punkt zum elektronischen Potential im Festkörper in solch einer Weise zu, dass im Prinzip eine unendliche Zahl von Rechnungen notwendig ist, um das elektronische Potential zu berechnen<sup>[36]</sup>. Diesem Problem kann durch eine Näherung entgegen gewirkt werden. Denn die elektronischen Wellenfunktionen bei  $k$ -

Punkten, die dicht beieinander liegen, sind nahezu gleich. Es ist daher möglich die elektronischen Wellenfunktionen eines Raums von  $k$ -Punkten durch die Wellenfunktionen an einem einzigen  $k$ -Punkt darzustellen. In diesem Fall ist für die elektronischen Zustände nur eine endliche Zahl von  $k$ -Punkten erforderlich, um das elektronische Potential zu berechnen und um somit die Gesamtenergie des Festkörpers zu bestimmen<sup>[36]</sup>.

Die Größe des Fehlers in der Gesamtenergie auf Grund dieser genäherten  $k$ -Punkt-Sammlung kann immer reduziert werden, indem ein dichter Satz von  $k$ -Punkten verwendet wird. Die Konvergenz der berechneten Gesamtenergie wird dann erreicht, wenn bei steigender Dichte der  $k$ -Punkte der Fehler auf Grund der  $k$ -Punkt-Sammlung gegen Null strebt. Grundsätzlich kann ein konvergiertes elektronisches Potential und die Gesamtenergie immer dann erhalten werden, wenn genügend Rechenzeit zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen mit einem ausreichend dichten Satz von  $k$ -Punkten zur Verfügung steht<sup>[36]</sup>.

Das Bloch-Theorem besagt, dass die elektronischen Wellenfunktionen bei jedem  $k$ -Punkt in Form eines diskreten Basissatzes von Plane-waves erweitert werden kann. Im Prinzip ist ein unendlicher Basissatz von Plane-waves erforderlich um die elektronischen Wellenfunktionen zu erweitern. Allerdings sind die Koeffizienten  $c_{i,k+G}$  mit kleiner kinetischer Energie wichtiger als solche mit großer kinetischer Energie. Deshalb kann der Plane-wave-Basissatz abgeschnitten werden, um nur Plane-waves einzuschließen, deren kinetische Energien geringer sind als eine vorgegebene Grenzenergie (cutoff energy)<sup>[36]</sup>.

Die Einführung einer Grenzenergie für den Plane-wave-Basissatz erzeugt einen endlichen Basissatz. Allerdings führt die Kürzung des Plane-wave-Basissatzes bei einer endlichen Grenzenergie zu einem Fehler in der berechneten Gesamtenergie. Durch Erhöhung des Grenzenergiewertes lässt sich dieser Fehler jedoch verringern. Grundsätzlich sollte der Wert der Grenzenergie solange erhöht werden, bis die berechnete Gesamtenergie konvergiert<sup>[36]</sup>.

#### 3.5.2.2 Pseudopotentiale

Normalerweise sind die Valenzelektronen eines Atoms oder Moleküls von großem Interesse, da diese hauptsächlich für die chemische Bindung und die meisten physikalischen Eigenschaften verantwortlich sind. Kernnahe Elektronen werden von der atomaren Umgebung nur wenig beeinflusst. Es ist daher üblich nur die Valenzelektronen in den Berechnungen zu berücksichtigen und die kernnahen Elektronen mit dem Atomkern zusammenzufassen<sup>[22,36]</sup>.

Ein möglicher Nachteil Valenzelektronenwellenfunktionen mit Plane-wavebasissätzen zu beschreiben ist, dass nahe am Atomkern die Wellenfunktionen der Valenzelektronen sehr schnell oszillieren, da deren Wellenfunktionen zu den Wellenfunktionen der kernnahen Elektronen orthogonal stehen müssen. Dies führt zu einer großen kinetischen Energie. Um dieses Verhalten zu modellieren, ist eine große Anzahl von Wellenfunktionen nötig, was zu einer sehr langen Rechenzeit führt<sup>[22,36]</sup>.

Eine verbreitete Möglichkeit, um dieses Problem zu lösen, ist die kernnahen Elektronen und das starke Coulomb-Potential durch ein weiches, sogenanntes Pseudopotential zu ersetzen.

Ein Pseudopotential ist eine Potentialfunktion, die Wellenfunktionen mit der gleichen Form wie die wahre Wellenfunktion außerhalb des Kernbereichs gibt, jedoch mit weniger Knoten innerhalb des Kernbereichs. Dadurch wird die Zahl der Terme, die für die Plan-wave-Erweiterung der Wellenfunktionen benötigt wird, reduziert und dadurch auch die Rechenzeit.

### 3.5.2.3 Dispersionskorrektur

Die Behandlung von intermolekularen Wechselwirkungen, besonders Dispersionskräfte (Van-der-Waals-Wechselwirkungen), kommt in der eben beschriebenen Dichtefunktionaltheorie eine besondere Bedeutung zu<sup>[38]</sup>. Die Implementierung dieser Wechselwirkungen in die DFT stellt auf Grund der erforderlichen Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional ein Problem dar. Langreichweitige Dispersionskräfte werden durch die verwendeten Dichtefunktionale nicht beschrieben<sup>[39]</sup>. Ein einfacher Lösungsansatz dieses Problems ist die Einführung empirischer attraktiver  $\frac{C_6}{R^6}$ -Terme zwischen allen Atompaaaren, die die Van-der-Waals-Wechselwirkungen näherungsweise beschreiben. Die Verwendung solcher Terme in Verbindung mit der DFT wird dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT-D) genannt. Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich aus:

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} . \quad (3.25)$$

Die Dichtefunktionale liefern asymptotisch nicht die richtige  $\frac{C_6}{R^6}$ -Abhängigkeit der Dispersionswechselwirkungsenergie auf den interatomaren Abstand  $R$ . Stattdessen fällt die durch die Dichtefunktionale asymptotische Dispersionswechselwirkungsenergie exponentiell ab<sup>[38]</sup>. Die Verwendung von empirischen Dispersionskorrekturtermen wirkt dem Problem entgegen<sup>[39–43]</sup>. Grimme<sup>[39]</sup> führte im Jahr 2006 folgenden empirischen Dispersionskorrekturterm ein

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) , \quad (3.26)$$

wobei  $N_{\text{at}}$  die Zahl der Atome,  $C_6^{ij}$  der Dispersionskoeffizient für das Atompaar  $ij$ ,  $s_6$  ein globaler Skalierungsfaktor und  $R_{ij}$  der Abstand zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  ist. Die atomaren Dispersionskoeffizienten sind empirische Parameter, die lediglich vom Atomtyp abhängen und nicht auf Änderungen der elektronischen Umgebung eines Atoms reagieren<sup>[44]</sup>. Um das Zusammenfallen zweier Atome geringen Abstands zu vermeiden, muss eine Dämpfungsfunktion  $f_{\text{dmp}}(R_{ij})$  eingefügt werden (3.27), in der  $R_r$  die Summe der atomaren Van-der-Waals-Radien und  $d$  die Steilheit der Dämpfungsfunktion ist<sup>[39,41]</sup>

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} , \quad (3.27)$$

Im Laufe der Zeit sind eine Reihe von Korrekturtermen entwickelt worden<sup>[39–43]</sup>.

Der DFT-D-Ansatz ist im Softwareprogrammpaket CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)<sup>[45]</sup> implementiert. CASTEP nutzt die Kombination eines Basissatzes ebener Wellen

(plane-waves) und Pseudopotentialen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Gitterenergieminimierungen mit dem DFT-D-Ansatz unter Verwendung von CASTEP durchgeführt. Für alle Berechnungen wurde für das Austausch-Korrelations-Funktional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) verwendet. In CASTEP (Akademische Version 6.1) ist die Dispersionskorrektur nach Grimme<sup>[39]</sup> (DFT-D2) implementiert.

### 3.6 Auswertung der Gitterenergieminimierungen und Simulation von Beugungsdaten

Ein einziges gitterenergieminimiertes geordnetes Strukturmodell enthält kaum Informationen des fehlgeordneten Feststoffs. Nur die Gesamtheit aller geordneten Modelle beschreibt die Fehlordnung im Festkörper in angemessener Weise. Die Optimierung der geordneten Modelle liefert die Lokalstruktur im Festkörper.

In dieser Arbeit werden die Stapelfehlorderungen von DL-Norleucin, DL-Methionin und AlPcCl untersucht. Für die Stapelsequenzen der verwendeten geordneten Modellstrukturen wird angenommen, dass die Energien additiv sind, d. h. die Energie einer gegebenen Schicht ist nur von den Wechselwirkungen der benachbarten Schichten abhängig. Solche charakteristischen, endlichen Sequenzen werden als Stapelmotive definiert. Die maximale Zahl von möglichen Motiven für eine gegebene Motivilänge wird kombinatorisch bestimmt. Dabei ist die Summe von symmetrieunabhängigen Motiven durch Symmetriebedingungen begrenzt. Die Energie eines Modells einer gegebenen Stapelsequenz kann als Summe solcher Motive beschrieben werden. Die Gitterenergie kann unter der Annahme nahezu identischer Schichten als lineare Funktion der Stapelsequenz betrachtet werden. Die Gitterenergie entspricht dann einer Linearkombination der Energien der einzelnen in der Stapelsequenz auftretenden Stapelmotive. Die Länge des Motivs wird üblicherweise kleiner als die Periodizität der Stapelsequenz gewählt. Diese Motive stellen dann im fehlgeordneten Kristall Besetzungszustände dar, wobei deren Energien den Energien dieser besetzbaren Zustände entsprechen. Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung (Gl. (3.28)) werden für beliebige Paare Besetzungsverhältnisse aus deren Energien und ihren Entartungen berechnet. Dabei sind  $N$  der relative Besetzungswert,  $g$  die Entartung,  $E$  die Energie des entsprechenden Zustands,  $R$  die Konstante für ideale Gase und  $T$  die Temperatur des Systems. Einem der Zustände wird ein willkürlicher Besetzungswert zugeordnet, woraus sich die Besetzungen aller anderen Zustände in Relation ergeben. Als Normierung dient die Summe aller Besetzungswerte.

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{\frac{E_j - E_i}{RT}} \quad (3.28)$$

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit  $p_i$  einer Besetzung des jeweiligen Zustands erfolgt dann über

$$p_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (3.29)$$

wobei  $N$  die relativen Besetzungswerte sind. Die Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  beschreiben die relative Häufigkeit, ein entsprechendes Motiv in der Stapelsequenz des fehlgeordneten Kristalls zu finden.

Für die Simulation von Röntgenbeugungsdaten einer fehlgeordneten Kristallstruktur können Modelle mit großer Superzelle verwendet werden<sup>[6]</sup>. Diese großen Modelle müssen neben der eigentlichen Fehlordnung auch die Lokalstruktur enthalten. Die erhaltenen simulierten Beugungsdaten können dann mit experimentell bestimmten Daten verglichen werden.

Im Falle von Stapelfehlern kann mit Hilfe von Modellen mit großer Superzelle diffuse Streuung simuliert werden. Die Verwendung von Superzellen liefert je nach Modellgröße eine entsprechende Anzahl von Überstrukturreflexen, die zwischen zwei scharfen Bragg-Reflexen liegen. Beispielsweise entsteht bei der Verwendung eines Modells mit zwei Schichten ein Überstrukturreflex zwischen zwei scharfen Bragg-Reflexen. Dieser kann freilich nicht als diffuser Streifen angesehen werden. Allerdings liefert ein Modell mit 50 Schichten 49 Überstrukturreflexe. Die Überlappung dieser schwachen Überstrukturreflexe stellt dann im simulierten Einkristallbeugungsbild die diffuse Streuung dar.

Bei der Simulation von Einkristallbeugungsdaten werden die Reflexintensitäten aus den Strukturformfaktoren  $F_{hkl}$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (3.30)$$

berechnet. Die Strukturformfaktoren berechnen sich wiederum aus den Atomformfaktoren  $f$ , den Miller'schen Indizes  $h$ ,  $k$ ,  $l$  und den fraktionellen Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Die Einkristallbeugungsdaten wurden mit dem Softwareprogramm *SingleCrystal*<sup>TM</sup><sup>[46]</sup>, Röntgenpulverdiagramme der gitterenergieminimierten Modelle wurden mit dem Softwareprogramm *WinXPOW*<sup>[47]</sup> simuliert.



## 4 Norleucin

### 4.1 Stand der Forschung

#### 4.1.1 Synthese und Verwendung

Norleucin (2-Aminohexansäure,  $C_6H_{13}NO_2$ , Abbildung 4.1) ist ein Konstitutionsisomer der essentiellen Aminosäure Leucin, zählt selbst allerdings nicht zu den kanonischen Aminosäuren. Norleucin wird also nicht durch den universellen genetischen Code sequenziert. Obwohl Norleucin keinen großtechnischen Nutzen hat, ist es auf Grund seiner strukturellen und sterischen Ähnlichkeit zur essentiellen Aminosäure Methionin (Abbildung 4.1) von besonderem Interesse. Beispielsweise kann in Proteinen Methionin durch Norleucin substituiert werden, um die Rolle von Methionin für die Proteinstruktur und -funktion zu untersuchen<sup>[48]</sup>.

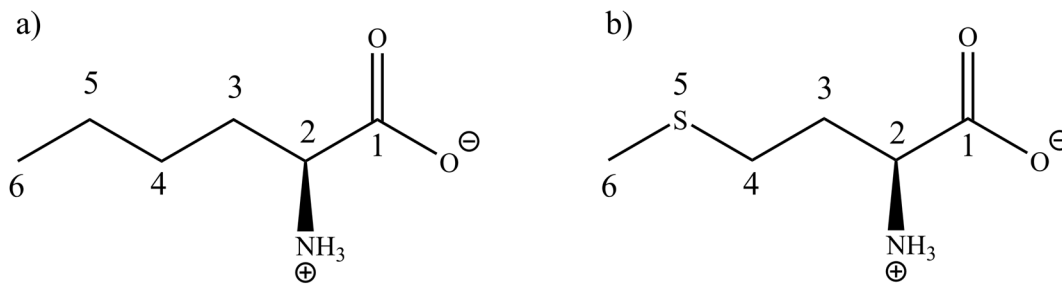


Abbildung 4.1: Strichformeln und Atomnummerierungen von a) L-Norleucin und b) L-Methionin.

DL-Norleucin kann aus racemischer 2-Bromhexansäure durch Umsetzung mit Ammoniak bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  synthetisiert werden. Das racemische Reaktionsprodukt fällt mit 65%iger Ausbeute an<sup>[49]</sup>.

DL-Norleucin kristallisiert in drei Phasen:  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ <sup>[50–52]</sup>. Mit steigender Temperatur durchläuft die Verbindung temperaturabhängige reversible Phasenumwandlungen  $\beta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$ , weshalb Norleucin häufig als Testsystem zur Untersuchung von Phasenumwandlungen herangezogen wird<sup>[53–57]</sup>. Bei Temperaturen unter 120 K ist die  $\beta$ -Phase stabil und geht bei Temperaturen zwischen 120 K und Raumtemperatur mit großer Hysterese in die  $\alpha$ -Phase über. Der Phasenübergang ist kinetisch gehindert; sowohl die Kristallgröße als auch die Kristallqualität beeinflussen die Umwandlungsgeschwindigkeit<sup>[55]</sup>. Die Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - zur  $\gamma$ -Phase (Hochtemperaturphase) verläuft schnell, vollständig reversibel, ohne Hysterese und tritt bei Temperaturen von 390–391 K auf<sup>[55,57,58]</sup>.

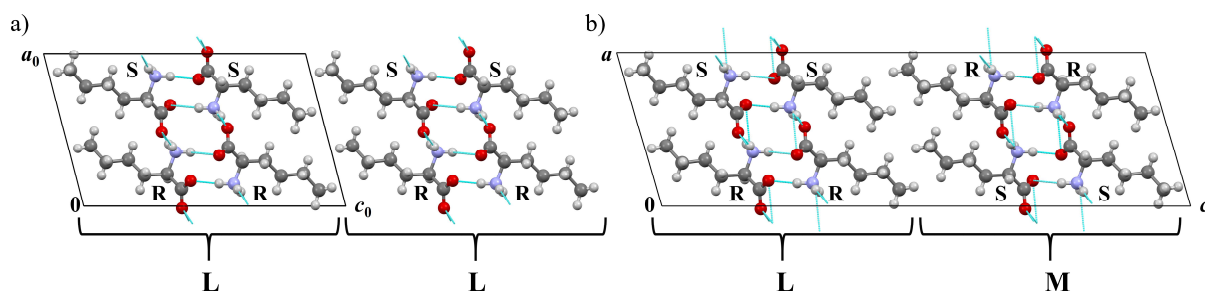


Abbildung 4.2: Experimentelle Kristallstrukturen von DL-Norleucin. a)  $\alpha$ -Norleucin mit der Stapelsequenz LL<sup>[59]</sup>, b)  $\beta$ -Norleucin mit der Stapelsequenz LM. Blickrichtung entlang [010]. Die Buchstaben R und S bezeichnen die absolute Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms C2.

#### 4.1.2 Polymorphie von DL-Norleucin

Die ersten Untersuchungen der Kristallstruktur von DL-Norleucin wurden von Mathieson (1953)<sup>[50]</sup> veröffentlicht. Die bei Raumtemperatur untersuchten Kristalle liegen in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Zellparametern  $a = 9,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,74 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,56 \text{ \AA}$  und  $\beta = 104,5^\circ$  vor. Im Gegensatz zur Gasphase liegen die Moleküle im Festkörper zwitterionisch vor. Benachbarte Moleküle sind über drei N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammonium- ( $-\text{NH}_3^+$ ) und den Carboxylat-Gruppen ( $-\text{COO}^-$ ) miteinander zu Doppelschichten entlang [001] verknüpft (Abbildung 4.2a). Angrenzende Doppelschichten werden nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammen gehalten. Nach dem Klassifizierungssystem von Görbitz *et al.* (2009)<sup>[60]</sup> entspricht das Wasserstoffbrückennetzwerk dem Typ LD-DL/I. Die Anordnung der Moleküle im Festkörper kommt sehr häufig bei racemischen Aminosäuren vor und wurde beispielsweise auch für DL-Isoleucin<sup>[61]</sup>, DL-Norvalin<sup>[62]</sup>, DL-Methionin<sup>[63]</sup> und DL- $\alpha$ -Aminobuttersäure<sup>[64]</sup> beobachtet.

Mathieson<sup>[63]</sup> entdeckte 1952 für die natürliche Aminosäure DL-Methionin zwei Polymorphe ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase, Abschnitt 5.2). Beide Polymorphe bilden das gleiche Wasserstoffbrückennetzwerk wie DL-Norleucin. Die  $\alpha$ -Phasen beider Verbindungen weisen das gleiche Packungsmuster, die gleiche Raumgruppe ( $P2_1/a$ ) und sehr ähnliche Gitterparameter auf. Die  $\beta$ -Phase von DL-Methionin besteht aus den gleichen Doppelschichten wie in der  $\alpha$ -Phase. Die beiden Polymorphe unterscheiden sich aber in der Stapelsequenz der Doppelschichten, woraus sich für die  $\beta$ -Phase die Raumgruppe  $I2/a$  mit  $a' = a$ ,  $b' = b$ ,  $c' = 2c$  ergibt. In der  $\alpha$ -Phase werden aufeinander folgende Doppelschichten durch eine Translation um  $c$ , in der  $\beta$ -Phase um  $a'/2 + b'/2 + c'/2$  erzeugt. Die daraus resultierende Stapelsequenz für die  $\alpha$ -Phase wird mit L-L-L-L (Abbildung 4.2a), für die  $\beta$ -Phase mit L-M-L-M bezeichnet (Abbildung 4.2b). Auf Grund dieser Beobachtungen zu DL-Methionin postulierte Mathieson (1953)<sup>[50]</sup> die Existenz eines zweiten Polymorphs ( $\beta$ -Phase) von DL-Norleucin, das isostrukturell zur  $\beta$ -Phase von DL-Methionin sei und ebenfalls die Stapelsequenz L-M-L-M haben sollte. In den Kristallisationsexperimenten konnte Mathieson (1953)<sup>[50]</sup> aber keine Kristalle einer solchen Phase erhalten. Stattdessen zeigten einige Kristalle von DL-Norleucin diffuse Streifen parallel zu  $c^*$



durch die Reflexe mit den Bedingungen  $h + k = 2n + 1$ . Diffuse Streifen, die ausschließlich parallel zu  $c^*$  verlaufen, zeigen, dass die Kristallstruktur in der  $(a, b)$ -Ebene geordnet, aber entlang der  $c$ -Richtung fehlgeordnet ist. Die Moleküle sind innerhalb einer Doppelschicht geordnet, die Stapelung der Doppelschichten ist aber fehlgeordnet. Dies deutet auf eine Stapelfehlordnung von DL-Norleucin hin. Die Intensitätenverteilung in der diffusen Streuung variierte von Kristall zu Kristall. Da die Beugungsmuster Überstrukturreflexe mit  $c^{*'} = \frac{1}{4}c^*$  enthielten, stellte Mathieson 1953<sup>[50]</sup> verschiedene Modelle mit  $c'' = 4c$  auf und schlug L-L-M-M oder L-L-L-M als die in den einzelnen Kristallen überwiegend vorkommenden Stapelsequenzen vor. Obwohl die Arbeiten von Mathieson schon mehr als 60 Jahren zurückliegen, wurden bis heute keine detaillierten Untersuchungen der Stapelfehlordnung durchgeführt, weder experimentell (z. B. durch quantitative Evaluierung der diffusen Streuung), noch theoretisch.

Harding *et al.*<sup>[59]</sup> bestimmten 1995 die Kristallstruktur der  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin bei 296 K neu. Dazu wurde, wie es zu dieser Zeit Stand der Technik war, ein Diffraktometer mit Punktdetektor verwendet, was die Beobachtung von diffuser Streuung allerdings schwierig macht. Dementsprechend wurden diffuse Streuung oder Fehlorderungen nicht berücksichtigt. Dieselben Autoren nahmen mittels Synchrotronstrahlung Laue-Beugungsbilder von der  $\alpha$ -Phase über einen Temperaturbereich von 298–391 K auf. Bei einer Temperatur von 298 K beobachteten die Autoren in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Mathieson (1953)<sup>[50]</sup> diffuse Streifen parallel zu  $c^*$ , auch wenn die Laue-Beugungsbilder nicht die von Mathieson postulierten Überstrukturreflexe mit  $c^{*'} = \frac{1}{4}c^*$  zeigten. Mit zunehmender Temperatur bis 373 K schwächten sich die diffusen Streifen deutlich ab und es blieben nur die Reflexe der  $\alpha$ -Phase zurück. Daraus folgt, dass sich die Fehlordnung in der  $\alpha$ -Phase bei höheren Temperaturen verringert.

Die Kristallstruktur der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin wurde bei einer Temperatur von 120 K von Dahlus & Görbitz (1996)<sup>[51]</sup> bestimmt. Die  $\beta$ -Phase kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit den Zellparametern  $a = 31,067(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,717(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,851(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,37(2)^\circ$ . Zur besseren Vergleichbarkeit mit der  $\alpha$ -Phase kann die  $\beta$ -Phase durch Zelltransformation mit  $a' = -c$ ,  $b' = b$ ,  $c' = a + b$  mit den Zellparametern  $a = 9,851(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,717(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 32,366(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 106,35(2)^\circ$  überführt werden. Als Raumgruppensymbol ergibt sich dabei  $I2/a$ . Die von Harding *et al.*<sup>[59]</sup> bestimmten Gitterparameter und Atomkoordinaten stimmen mit denen in der von Mathieson (1953)<sup>[50]</sup> vorgeschlagenen  $\beta$ -Phase gut überein, wodurch die vorgeschlagene Stapelsequenz L-M-L-M bestätigt wurde. Dahlus & Görbitz (1996)<sup>[51]</sup> verwendeten für ihre Messungen ebenso wie Harding *et al.*<sup>[59]</sup> ein Diffraktometer mit Punktdetektor und der Kristall wurde nicht auf diffuse Streuung untersucht. Es ist daher nicht klar, ob die  $\beta$ -Phase bei 120 K vollständig geordnet ist oder einen gewissen Grad an Fehlordnung aufweist. Im Falle von DL-Methionin wurde für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen keine Fehlordnung festgestellt.

Die Molekülkonformation in DL-Norleucin ist in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase sehr ähnlich und entspricht der Konformation von DL-Methionin in seiner  $\beta$ -Phase, während sie in der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin verschieden ist. In der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin weist die endständige Seitenkette eine *gauche*-Konformation auf ( $\tau(\text{C3-C4-S5-C6}) = 68,9^\circ$ )<sup>[65]</sup>, während in der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin und den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Norleucin eine *trans*-Konformation ( $\tau(\text{C3-C4-S5-C6}) \approx 175^\circ$ ) gefunden wurden.

Coles *et al.*<sup>[58]</sup> bestimmten 2009 die Kristallstruktur der  $\gamma$ -Phase von DL-Norleucin. Während das Raumgruppensymbol und das Wasserstoffbrückennetzwerk der  $\gamma$ -Phase mit denen der  $\beta$ -Phase gleich sind, ist die molekulare Konformation allerdings unterschiedlich. In der  $\gamma$ -Phase beträgt der Torsionswinkel  $\tau(\text{N-C2-C3-C4}) = 171,9(6)^\circ$ , in der  $\alpha$ -Phase  $56,5(3)^\circ$  und  $52,7(2)^\circ$  in der  $\beta$ -Phase. Die  $\gamma$ -Phase kann durch Aufheizen der  $\alpha$ -Phase erhalten werden. Die  $\alpha$ -Phase vollzieht eine vollständig reversible Phasenumwandlung zur  $\gamma$ -Phase bei 390–391 K mit einer sehr schmalen Hysterese. Die  $\gamma$ -Phase ist die Hochtemperaturphase von DL-Norleucin. Im Gegensatz zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Polymorphen zeigen Beugungsexperimente der  $\gamma$ -Phase keine diffusen Streifen, was darauf schließen lässt, dass die  $\gamma$ -Phase vollständig geordnet ist. Für die Gitterenergieminimierungen (Abschnitt 4.5) wurden daher lediglich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen berücksichtigt.

Die kristallographischen Daten der drei Phasen von DL-Norleucin sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Gitterparameter  $a$  und  $b$  sind in allen Phasen von DL-Norleucin sehr ähnlich, was die Ähnlichkeit des Wasserstoffbrückennetzwerkes innerhalb der parallel zu [001] angeordneten Doppelschichten in den drei Phasen widerspiegelt. Die Verdopplung der  $c$ -Achse mit der Raumzentrierung der Elementarzelle in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase ist die Folge der unterschiedlichen Stapelsequenzen (L-M-L-M anstelle von L-L-L-L) (Abbildung 4.2).

### 4.1.3 Phasenübergang von $\beta$ zu $\alpha$

Die Phasenumwandlung von der  $\beta$ -Phase zur  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin wurde von Anwar *et al.* (2007)<sup>[57]</sup> mittels Moleküldynamik-Simulationen (MD simulations) an Modellen mit vier Doppelschichten unter Verwendung des Williams-Kraftfelds<sup>[66]</sup> untersucht. Die Berechnungen zeigten, dass sich die Moleküle einer ganzen Doppelschicht während der Phasenumwandlung konzertiert verschieben. Diese Verschiebung führt zu einer veränderten Anordnung der Doppelschichten. Die beobachtete Verschiebung trat entgegen der Erwartung für den Phasenübergang nicht um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , d. h. um  $a/2 + b/2$  auf, sondern um  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ . In einer späteren Arbeit untersuchten Zahn *et al.* (2013)<sup>[56]</sup> die Phasenumwandlung mit MD-Simulationen unter Verwendung von „transition path sampling“ (TPS). Die Berechnungen unter Verwendung dieser Methode bestätigten die Verschiebung ganzer Doppelschichten statt einzelner Moleküle während der Phasenumwandlung. Im Gegensatz zur vorangegangenen Arbeit von Anwar *et al.*<sup>[57]</sup> verschiebt sich eine Doppelschicht jedoch um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Die Berechnungen von Zahn *et al.*<sup>[56]</sup> zeigten übereinstimmend mit den Ergebnissen von Anwar *et al.*<sup>[57]</sup>, dass sich die Doppelschichten im gesamten Kristall nicht gleichzeitig verschieben,

sondern dass die Phasenumwandlung durch die Verschiebung von nur einer einzelnen Doppelschicht eingeleitet wird, auf die weitere Verschiebungen von Doppelschichten folgen. Daraus resultiert in einer Simulationsbox mit vier Doppelschichten die Änderung der Stapelsequenz L-M-L-M ( $\beta$ -Phase) zu L-L-L-M. Letztere entspricht einer der von Mathieson<sup>[50]</sup> durch die Auswertung der diffusen Streifen postulierten Überstrukturen (Abschnitt 4.1.2). Eine weitere Verschiebung um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ausgehend von der Sequenz L-L-L-M zu L-L-L-L wurde innerhalb der Simulationszeit der MD offenbar nicht beobachtet.

Van den Ende & Cuppen (2014)<sup>[53]</sup> führten weitere Untersuchungen zur Phasenumwandlung von der  $\beta$ -Phase zur  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin mit MD-Simulationen unter Verwendung des Amber94-Kraftfelds<sup>[67]</sup> durch. Die Simulationsboxen enthielten wie in den Arbeiten zuvor jeweils vier Doppelschichten. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Anwar *et al.*<sup>[57]</sup> und Zahn *et al.*<sup>[56]</sup> werden bei der Phasenumwandlung statt einzelner unabhängiger Moleküle ganze Doppelschichten verschoben. Die Simulationen zeigten zudem übereinstimmend mit vorausgegangenen MD-Simulationen<sup>[56,57]</sup>, dass die Verschiebung einer Doppelschicht ausschließlich an den unpolaren Grenzschichten zwischen zwei Doppelschichten auftritt. In Übereinstimmung mit Anwar *et al.*<sup>[57]</sup> trat die beobachtete Verschiebung der Doppelschicht um  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  auf. Die experimentell beobachtete Verschiebungsrichtung  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  konnte nicht erzeugt werden.

Van den Ende *et al.*<sup>[54]</sup> führten 2015 MD-Simulationen mit dem Amber94-Kraftfeld<sup>[67]</sup> und „Nudged elastic band“-Berechnungen (NEB) durch. Die Simulationsboxen enthielten jeweils vier Doppelschichten. In den MD-Simulationen wurde eine partielle Phasenumwandlung durch die Verschiebung einer Doppelschicht um  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  beobachtet. Eine vollständige Phasenumwandlung wurde allerdings nicht beobachtet. Auf der Grundlage von NEB-Berechnungen erhielten die Autoren Energieübergangsbarrieren, mit deren Hilfe der wahrscheinlichste Phasenumwandlungsmechanismus von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Phase bestimmt wurde. Diesen Energiebarrieren zufolge beginnt die Phasenumwandlung mit der Verschiebung einer Doppelschicht um  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ , gefolgt von einer Verschiebung um  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ . Auf Grund dieser Beobachtungen wurden Übergangsstrukturen vorgeschlagen, die Schichten vom Typ A (Verschiebung um  $a/2$  bezüglich der Schicht L) und Typ B (Verschiebung um  $b/2$  bezüglich der Schicht L) enthalten. Ein experimenteller Nachweis dieser Übergangsstrukturen wurde bisher nicht erbracht.

Die von van den Ende *et al.*<sup>[54]</sup> berechneten Übergangsbarrieren einer Verschiebung der metastabilen Schichten A oder B in die stabilen Schichten vom Typ L oder M sind relativ klein. Daraus folgt, dass die Lebensdauer von Schichten des Typs A und B im Vergleich zu Typ L und M sehr kurz sein sollte. Dies würde erklären, warum die Schichten A und B bisher nicht experimentell entdeckt worden sind.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten von DL-Norleucin. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden alle Strukturen in den Zellaufstellungen  $P2_1/a$  und  $I2/a$  dargestellt.

Phase	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\gamma$	$\gamma$
Referenz	<sup>a</sup>	Diese Arbeit	<sup>b</sup>	Diese Arbeit	Diese Arbeit	Diese Arbeit	<sup>c</sup>	Diese Arbeit
Methode	Einkristall	DFT-D2	Einkristall	Einkristall	Einkristall	DFT-D2	Einkristall	DFT-D2
$T / K$	296(2)	-	120(2)	173(2)	293(2)	-	395	-
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppentyp	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$I2/a$	$I2/a$	$I2/a$	$I2/a$	$I2/a$	$I2/a$
$a / \text{Å}$	9,9069(13)	9,80	9,851(2)	9,8739(5)	9,9229(8)	9,79	9,8356(7)	9,82
$b / \text{Å}$	4,737(2)	4,66	4,717(1)	4,7296(4)	4,7373(4)	4,66	4,819(3)	4,64
$c / \text{Å}$	16,382(2)	15,87	32,366(1)	32,4710(19)	32,7474(3)	31,69	33,697(3)	32,61
$\beta / ^\circ$	104,681(11)	108,80	106,345(2)	105,976(5)	104,260(3)	109,85	95,5924(3)	87,22
$V / \text{Å}^3$	743,8(3)	685,5	1443,2(5)	1457,82(17)	1491,96(2)	1360,81	1589,8(2)	1483,32
$Z, Z'$	4, 1	4, 1	8, 1	8, 1	8, 1	8, 1	8, 1	8, 1

<sup>a</sup> Harding *et al.* (1995) <sup>[59]</sup><sup>b</sup> Dahlus & Görbitz (1996) <sup>[51]</sup><sup>c</sup> Coles *et al.* (2009) <sup>[58]</sup>

## 4.2 Ordnungs-Unordnungs-Theorie (order-disorder (OD) theory)

### 4.2.1 Polytypen

Kristallstrukturen, die sich bei äquivalenten Schichten nur durch unterschiedliche Stapelsequenzen unterscheiden, werden Polytypen genannt. Sie stellen eine spezielle Art von Polymorphen dar<sup>[68]</sup>. Schichten, die über Symmetrieeoperationen miteinander verknüpft sind, erlauben es, unendlich viele geordnete und fehlgeordnete Schichtsequenzen zu konstruieren. Ein ganzes Set dieser resultierenden Kristallstrukturen wird „Familie von OD-Strukturen“ genannt<sup>[69]</sup>. Einen Überblick über die OD-Theorie von polytypen Strukturen haben Ferraris *et al.* (2008)<sup>[70]</sup> verfasst.

Wie Raumgruppen die Symmetrie dreifach periodischer Strukturen beschreiben, so beschreiben OD-Gruppoid-Symbole (Abschnitt 4.2.4) die Symmetrie von z. B. Polytypen.

### 4.2.2 Schichtsymmetrie

In den Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin kann eine einzelne Schicht aus Molekülen mit einer Elementarzelle mit den Basisvektoren  $\mathbf{a}_0$  und  $\mathbf{b}_0$  beschrieben werden, die den Zellvektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  der Kristallstrukturen beider Phasen in den Aufstellungen  $P2_1/a$  bzw.  $I2/a$  entsprechen. Die Elementarzelle einer einzelnen Schicht enthält zwei Moleküle. Beide Moleküle zeigen mit ihren aliphatischen Ketten zu einer Seite der Schicht und mit ihren geladenen Carboxyl- und Ammonium-Gruppen zur anderen Seite. Eine einzelne Schicht ist also kristallographisch polar.

Innerhalb der Schichten sind die Moleküle auf Grund der  $a$ -Gleitspiegelebene senkrecht zur  $b$ -Achse symmetrieäquivalent (vergleiche Abbildung 4.3). Damit ist das Schichtgruppensymbol einer einzelnen Schicht nach der internationalen Nomenklatur<sup>[71]</sup>  $p\ 1\ a\ 1$ , was eine Nicht-Standardaufstellung der Schichtgruppe  $p\ 1\ 1\ a$  (No. 5)<sup>[71]</sup> ist.

### 4.2.3 Doppelschichten

Zwei benachbarte Einzelschichten sind über Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den geladenen Molekülgruppen miteinander verknüpft und bilden eine Kopf-zu-Kopf-Doppelschicht entlang der Stapelrichtung  $c$ . Die zweite Einzelschicht wird aus der ersten Einzelschicht durch Inversionszentren oder  $2_1$ -Schraubenachsen erzeugt. Die daraus resultierende Doppelschicht hat die Schichtgruppensymmetrie  $p\ 1\ 2_1/a\ 1$ , was eine Nicht-Standardaufstellung der Schichtgruppe  $p\ 2_1/b\ 1\ 1$  (No. 17) ist. Als Ursprung wurde, gemäß der IUCr-Schichtgruppensymmetrie  $p\ 1\ 2_1/a\ 1$ <sup>[72]</sup>, das Inversionszentrum in der Mitte der Doppelschicht zwischen den geladenen  $\text{COO}^-$ - und  $\text{NH}_3^+$ -Gruppen gewählt (Abbildung 4.3a).

### 4.2.4 Schichtsequenzen und OD-Gruppoid-Symbol

Zur Erzeugung von nachfolgenden Doppelschichten können die Schichtsymmetrie und die Symmetrieeoperationen in einem OD-Gruppoid-Symbol kombiniert werden. Als Ausgangs-OD-Schicht wurde die in Abschnitt 4.2.3 erwähnte Doppelschicht mit Schichtgruppensymmetrie

$p 1 2_1/a 1$  gewählt. Prinzipiell könnte das OD-Gruppoid-Symbol statt der Doppelschicht auch von einer Einzelschicht ausgehend aufgestellt werden. Es ist allerdings eindeutig, wie eine zweite Einzelschicht von der Ersten erzeugt wird. Es ist daher sinnvoller eine Doppelschicht als Ausgangs-OD-Schicht zu wählen.

Die OD-Schichten (Doppelschichten) werden entlang  $c_0$  entweder durch  $2_1$ -Schraubenachsen parallel zu  $[010]$  ( $\alpha$ -Phase) oder durch 2-zählige Drehachsen parallel zu  $[010]$  ( $\beta$ -Phase) gestapelt. In beiden Fällen befinden sich zwischen den OD-Schichten Inversionszentren und  $n$ - oder  $c$ -Gleitspiegelebenen (Abbildung 4.3b,c).

Aus dieser Symmetrieanalyse ergibt sich das folgende OD-Gruppoid-Symbol:

$$\begin{array}{l} p 1 2_1/a (1) \\ \{\bar{1} 2_s/g (\bar{1})\} \\ (s/4, y, 1/2 / x, s/4, z) . \end{array}$$

Die Richtung des Vektors der fehlenden Periodizität,  $c_0$ , wird durch die runden Klammern (1) in jeder Zeile angezeigt. Die erste Zeile des OD-Gruppoid-Symbols entspricht dem Schichtgruppensymbol einer einzelnen OD-Schicht (im Falle von DL-Norleucin ist dies die Doppelschicht). In der zweiten Zeile sind die Symmetrieelemente aufgeführt, die benachbarte OD-Schichten miteinander verknüpfen. Im Falle von  $s = 0$  im Symbol  $2_s$  sind dies zweizählige Drehachsen bzw. für  $s = 1$   $2_1$ -Schraubenachsen. Das Symbol  $g$  bezeichnet im Falle von  $s = 0$  die Gleitspiegelebene mit Translationsvektor  $c_0$ , im Falle von  $s = 1$  die Gleitspiegelebene mit Translationsvektor  $a_0/2 + c_0$ . Die letzte Zeile des OD-Gruppoid-Symbols gibt die Positionen der Symmetrieelemente  $2_s$  und  $g$  an. Im Falle von  $s = 0$  befindet sich die zweizählige Drehachse auf  $(0, y, 1/2)$ , und die Gleitspiegelebene  $g$  auf  $(x, 0, z)$  (Abbildung 4.3c). Im Falle von  $s = 1$  befindet sich die  $2_1$ -Schraubenachse auf  $(1/4, y, 1/2)$  und die Gleitspiegelebene  $g$  auf  $(x, 1/4, z)$  (Abbildung 4.3b).

Polytypen, in denen alle Tripel, Quadrupel, etc. von OD-Schichten geometrisch äquivalent sind, oder die zumindest die kleinstmögliche Anzahl von Arten dieser Einheiten enthalten, werden Strukturen mit maximalen Ordnungsgrad (maximum degree of order, MDO-Strukturen) genannt<sup>[72,73]</sup>. Im Falle von DL-Norleucin besteht ein 'Tripel von OD-Schichten' aus drei aufeinanderfolgenden Doppelschichten. Die Tripel werden ähnlich wie die periodischen Strukturen nach ihrer Stapelsequenz bezeichnet.

Aus der OD-Theorie geht nicht genau hervor, ob die Tripel von OD-Schichten sowohl vorwärts auch als rückwärts gelesen werden können. Es wird im Folgenden angenommen, dass die Tripel ausschließlich von links nach rechts gelesen werden können. Dadurch ist das Tripel 'L-M-M' zum Tripel 'M-M-L' nicht äquivalent.

Es gibt vier verschiedene Tripel: 'L-L-L', 'L-M-L', 'L-L-M' und 'L-M-M'. Das Tripel 'L-L-L' ist zum Tripel 'M-M-M' symmetrieäquivalent; das Tripel 'L-M-L' ist äquivalent zum Tripel 'M-L-M'; das Tripel 'L-L-M' zu 'M-M-L' und das Tripel 'L-M-M' zu 'M-L-L'.

Die periodische Stapelsequenz 'L-L-L-L' ( $\alpha$ -Phase) enthält nur eine Art von Tripeln ('L-L-L'). Die kleinste Zahl von OD-Schicht-Tripeln ist also eins. Die Stapelsequenz 'L-L-L-L' ist eine

MDO-Struktur. Die Struktur 'L-M-L-M' ( $\beta$ -Phase) ist ebenfalls eine MDO-Struktur, da sie lediglich aus dem Tripel 'L-M-L' gebildet wird. Alle anderen Stapelsequenzen, z. B. 'L-L-M-M', 'L-L-L-M' oder 'L-L-M-L-L-M' sind keine MDO-Strukturen. In Norleucin sind in den MDO-Strukturen alle Moleküle symmetrieäquivalent ( $Z' = 1$ ), während alle anderen Polytypen  $Z' > 1$  haben.

Gemäß der OD-Theorie gehören Polytypen, die durch wiederholte Anwendung von nur einem Typen von Symmetrieelementen erzeugt werden, zu den Strukturen mit maximalem Ordnungsgrad. Wird als Symmetrieelement die zweizählige Schraubenachse gewählt ( $s = 1$ ), entsteht die  $\alpha$ -Phase (Abbildung 4.3b). Die ausschließliche Anwendung der zweizähligen Drehachse ( $s = 0$ ) führt zur  $\beta$ -Phase (Abbildung 4.3c). Die Kombination von Symmetrieelementen innerhalb und zwischen den OD-Schichten erzeugt zusätzliche Symmetrieelemente. Beispielsweise ergibt die Kombination der Gleitspiegelebene  $a$  in der ersten Zeile des OD-Gruppoid-Symbols mit der Gleitspiegelebene  $g$  in der zweiten Zeile führt zu einer C-zentrierten Struktur im Falle von  $s = 0$  ( $\beta$ -Phase).

Die  $\gamma$ -Phase zeigt eine andere Molekülkonformation als die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen. Dennoch ist das OD-Gruppoid-Symbol das gleiche. Allerdings ist bisher nur der Fall  $s = 0$  experimentell beobachtet worden, woraus eine raumzentrierte Struktur resultiert.

#### 4.2.5 Stapelsequenzen mit A und B Schichten

Ein fehlgeordneter Kristall von DL-Norleucin kann nicht nur aus Doppelschichten der Typen L und M bestehen, sondern auch – zumindest theoretisch – aus Doppelschichten, die von einer gegebenen Doppelschicht L durch eine seitliche Verschiebung von  $a/2$  (A-Schicht) oder  $b/2$  (B-Schicht) abweicht. Solche A- und B-Schichten wurden in MD-Simulationen bereits beobachtet<sup>[53,54,57]</sup>. In der Stapelung der Doppelschichten wird eine Schicht vom Typ A von einer vorangehenden Schicht des Typs L durch eine  $2_1$ -Schraubenachse parallel zu  $b$  erzeugt.

Die Position der  $2_1$ -Schraubenachse in der Stapelsequenz L-A unterscheidet sich von der Position der  $2_1$ -Schraubenachse in der Stapelsequenz L-L um  $a/4$  (Abbildung 4.3d,b). In gleicher Weise wird eine Schicht vom Typ B von einer vorherigen Schicht L durch eine zweizählige Drehachse erzeugt. Die Position dieser zweizähligen Drehachse unterscheidet sich von der in der Stapelsequenz L-M ebenfalls um  $a/4$  (Abbildung 4.3e,c). Wie in den Stapelsequenzen L-L und L-M, sind in den Sequenzen L-A und L-B zusätzlich Inversionszentren zwischen den Doppelschichten.

Für Stapelsequenzen, die A- und B-Schichten enthalten, ergibt sich das OD-Gruppoid-Symbol:

$$p 1 \quad 2_1/a \quad (1) \\ \{ \bar{1} \quad 2_s^r/g \quad (\bar{1}) \},$$

wobei  $r$  die verschiedenen möglichen Positionen der  $2_1$ -Schraubenachsen und zweizähligen Drehachsen angibt.

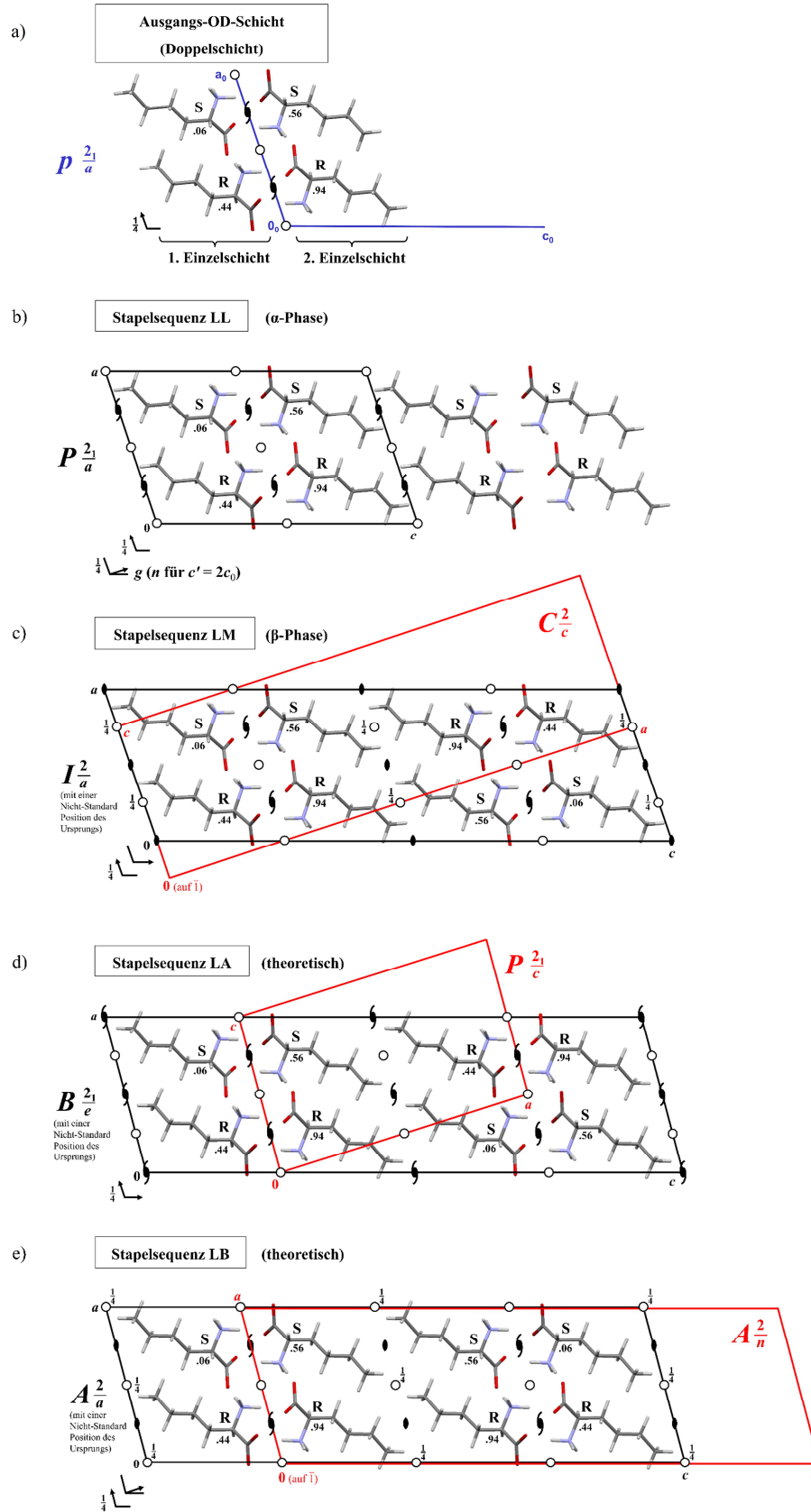


Abbildung 4.3: Modelle von DL-Norleucin, erhalten aus der OD-Theorie. Blau: Elementarzelle der Doppelschicht. Schwarz: Superzellen aus der OD-Theorie. Rot: Für die DFT-D-Rechnungen verwendeten Elementarzellen. a) Ausgangs-OD-Schicht, b)  $\alpha$ -Phase, c)  $\beta$ -Phase, d) und e) hypothetische Stapelsequenzen.



Neben den Stapelsequenzen 'L-L-L-L' und 'L-M-L-M' gibt es zwei weitere MDO-Strukturen: 'L-A-L-A' (Abbildung 4.3d) und 'L-B-L-B' (Abbildung 4.3e). Die Struktur 'L-A-L-A' hat das Raumgruppensymbol  $B2_1/e$ , das eine Nicht-Standardaufstellung der Raumgruppe  $P2_1/c$  ist. Das Raumgruppensymbol der Stapelsequenz 'L-B-L-B' ist  $A2/a$ , eine Nicht-Standardaufstellung der Raumgruppe  $C2/c$ . Beide Strukturen haben ein symmetrieunabhängiges Molekül in der Elementarzelle ( $Z' = 1$ ), für alle anderen Strukturen, beispielsweise 'L-A-M-B', ist  $Z' > 1$ . Das gleiche OD-Gruppoid-Symbol und die gleichen möglichen Stapelsequenzen sind auch für die  $\gamma$ -Phase gültig, aber es wurde experimentell nur die Stapelsequenz L-M beobachtet.

### 4.3 Details zu den Berechnungen

#### 4.3.1 Modellbildung

Zur Untersuchung der Stapelfehlordnung von DL-Norleucin wurden Gitterenergieminimierungen an geordneten Strukturen mit großen Elementarzellen durchgeführt. Alle Modelle wurden auf Basis der Elementarzelle der  $\alpha$ -Phase konstruiert. Diese Referenzzelle hat die Gitterparameter  $a_0 = 9,907 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 4,737 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 16,382 \text{ \AA}$  und  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 104,681^\circ$ , mit der Stapelrichtung entlang der  $c$ -Achse. Für Überstrukturen mit großer Elementarzelle wurde entsprechend ein Vielfaches von  $c_0$  verwendet, zum Beispiel  $c' = 4c_0$  für die Stapelsequenz L-L-M-M.

Ausgehend von einer Doppelschicht L wird eine darauffolgende Doppelschicht L durch Translation um  $c_0$ , eine Doppelschicht M durch Translation um  $a_0/2 + b_0/2 + c_0$ , eine Doppelschicht A um  $a_0/2 + c_0$  und eine Doppelschicht B um  $b_0/2 + c_0$  erzeugt. Im Folgenden werden alle Modelle mit ihrer Stapelsequenz bezeichnet.

Alle Modelle können kristallographisch unterschiedlich aufgestellt werden. Zum Beispiel ist die Stapelsequenz LL symmetrieäquivalent zu den Stapelsequenzen MM, AA und BB. LM ist symmetrieäquivalent zu ML, AB und BA. Daraus folgt, dass sowohl die Sequenz LL, als auch die Sequenz LM einen Entartungsgrad von  $g = 4$  besitzen.

#### 4.3.2 Kraftfeldberechnungen

Die Gitterenergieminimierungen mit dem Kraftfeld-Ansatz wurden mit dem Softwareprogramm *Materials Studio* 4.4, Modul Forcite<sup>[27]</sup> unter Verwendung des Dreiding-Kraftfelds mit dem Exponential-6-Potential<sup>[25]</sup> durchgeführt. Atomladungen wurden nach der Methode von Gasteiger und Marsili (1980)<sup>[74]</sup> zugewiesen. Elektrostatische und Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurden mit der Ewald-Summation<sup>[75]</sup> mit einer Genauigkeit von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  berechnet. Die Gitterenergieminimierungen wurden in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurden die Atompositionen mit fixierten Gitterparametern optimiert. Im zweiten Schritt wurden ausgehend von der Kristallstruktur aus der ersten Gitterenergieminimierung zusätzlich die Gitterparameter optimiert.

Für die Optimierungen wurde der SMART-Algorithmus verwendet. Die Konvergenzkriterien für Energien, Kräfte, Zelldruck und Verschiebung kartesischer Koordinaten waren

$8 \cdot 10^{-5} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Atom}^{-1}$ ,  $4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ , 0,01 kbar und  $1 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ . Testrechnungen an den experimentellen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen zeigten, dass die Kristallstrukturen leicht verzerrt wurden. Das verwendete Dreiding-Kraftfeld beschreibt beide Phasen von DL-Norleucin in angemessenem Maße, auch wenn eine Verkürzung der  $a$ -Achse von 6 % für beide Phasen festgestellt wurde (Abschnitt 4.3.4). Für eine leichtere Vergleichbarkeit und um mögliche Verzerrungen der Kristallstruktur zu erkennen, wurden alle Modelle nach den Gitterenergieminimierungen in die kristallographische Aufstellung der Referenzzelle transformiert. Die Energien werden in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  angegeben.

### 4.3.3 Rechnungen mit dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie

Um genauere Ergebnisse zu erhalten, wurden zusätzlich zu den Kraftfeldberechnungen Gitterenergieminimierungen unter Verwendung der dispersionskorrigierten Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Dazu wurde der CASTEP-Code (Akademische Version 6.1)<sup>[45]</sup> mit dem Perdew-Burke-Ernzerhof-(PBE)-Funktional<sup>[33]</sup> kombiniert mit der semiempirischen Dispersionskorrektur nach Grimme (2006)<sup>[39]</sup> (DFT-D2) verwendet. Eine Cut-off-Energie für den Plane-wave-Basissatz von 520 eV und ein  $k$ -Punkt-Raster ( $k$ -point spacing) von etwa  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$  wurden verwendet. Die Konvergenzkriterien für Energien, Kräfte, Zelldruck und Verschiebung kartesischer Koordinaten waren nicht größer als  $0,001 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Atom}^{-1}$ ,  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ , 0,5 kbar und  $0,001 \text{ \AA}$ . Die Rechnungen wurden analog der Rechnungen mit Kraftfeldern in zwei Schritten durchgeführt (Abschnitt 4.3.2). Um die Rechenzeiten möglichst gering zu halten, wurden die berechneten Modelle in der kleinstmöglichen Elementarzelle aufgestellt. Die Kristallsymmetrie der Modelle bleibt dabei erhalten.

### 4.3.4 Validierung des Kraftfelds und der DFT-D2-Methode

Vor Beginn der Berechnungen der Gitterenergie müssen sowohl das verwendete Dreiding-Kraftfeld, als auch der DFT-D2-Ansatz auf das System DL-Norleucin getestet werden. Dazu wurden Gitterenergieminimierungen an den experimentell bestimmten Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen durchgeführt.

Die Molekülstruktur eines einzelnen Moleküls aus den experimentell bestimmten Kristallstrukturen wurde mit der Molekülstruktur aus den kraftfeld- und DFT-D2-optimierten Kristallstrukturen verglichen (Tabelle 4.2).

Das Dreiding-Kraftfeld reproduziert die Molekülstruktur, das Wasserstoffbrückennetzwerk sowie die Molekülpackung in beiden Phasen im Rahmen der bei Kraftfeld-Methoden erwarteten Genauigkeit (Tabelle 4.2); vor allem die Bindungslängen werden mit Abweichungen von der experimentellen Struktur von 1–3 % gut reproduziert.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und kraftfeld-, sowie DFT-D2-optimierten Molekülstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Norleucin.

Bindungslänge / Å	$\alpha$ -Phase			$\beta$ -Phase		
	Experimentell <sup>a</sup>	DFT-D2	Dreiding-Kraftfeld	Experimentell <sup>b</sup>	DFT-D2	Dreiding-Kraftfeld
O1–C1	1,249(2)	1,266	1,245	1,248(1)	1,266	1,245
O2–C1	1,256(2)	1,278	1,243	1,262(1)	1,277	1,243
N1–C2	1,488(2)	1,488	1,461	1,487(1)	1,489	1,461
C1–C2	1,521(3)	1,529	1,465	1,528(1)	1,529	1,465
C2–C3	1,528(3)	1,532	1,546	1,529(1)	1,532	1,546
C3–C4	1,513(3)	1,526	1,545	1,526(2)	1,526	1,545
C4–C5	1,502(4)	1,524	1,543	1,517(2)	1,524	1,543
C5–C6	1,509(5)	1,525	1,538	1,521(2)	1,525	1,538
Bindungswinkel / °						
O1–C1–O2	125,8(2)	125,31	114,70	126,1(1)	125,25	114,70
O1–C1–C2	117,1(2)	117,31	123,27	117,0(1)	117,04	123,27
O2–C1–C2	117,0(2)	117,29	122,02	116,8(1)	117,63	122,02
N1–C2–C1	109,3(2)	108,94	108,56	108,8(1)	108,71	108,59
N1–C2–C3	110,9(2)	110,65	112,94	110,7(1)	110,43	112,92
C1–C2–C3	109,3(2)	109,41	110,55	109,0(1)	109,56	110,56
C2–C3–C4	116,4(2)	114,09	114,05	115,4(1)	114,03	114,02
C3–C4–C5	113,7(2)	112,50	111,44	112,7(1)	112,65	111,46
C4–C5–C6	114,3(3)	112,52	112,21	113,1(1)	112,34	112,17
Torsionswinkel / °						
O1–C1–C2–N1	–30,59	–31,34	–47,94	–31,1(1)	–33,48	–48,10
O2–C1–C2–N1	153,22	151,92	133,47	152,7(1)	149,59	133,29
N1–C2–C3–C4	–53,51	–51,67	–55,06	–52,7(1)	–52,05	–55,23
C1–C2–C3–C4	–174,07	–171,70	–176,95	–172,3(1)	–171,76	–177,11
C2–C3–C4–C5	–177,76	–179,79	–174,72	–177,9(1)	–178,35	–174,86
C3–C4–C5–C6	–174,30	–173,60	–174,85	–174,6(1)	–176,11	–175,08
Gitterparameter						
$a$ / Å	9,9069(13)	9,80	9,31	9,851(2)	9,79	9,31
$b$ / Å	4,737(2)	4,66	4,68	4,717(1)	4,66	4,69
$c$ / Å	16,382(2)	15,87	16,21	32,366(1)	31,69	32,40
$\beta$ / Å	104,681(11)	108,80	107,70	106,345(2)	109,85	107,63
$V$ / Å <sup>3</sup>	743,8(3)	685,5	673,3	1443,2(5)	1360,8	1346,93

<sup>a</sup> Harding *et al.* (1995)<sup>[59]</sup><sup>b</sup> Dahlus & Görbitz (1996)<sup>[51]</sup>

Größere Abweichungen werden für einzelne Bindungs- und Torsionswinkel beobachtet; so beträgt beispielsweise die Abweichung für den O1–C1–O2-Bindungswinkel fast 9 %. Ebenfalls werden die Bindungswinkel O1–C1–C2 und O2–C1–C2 deutlich aufgeweitet. Auch die Torsionswinkel  $\tau(\text{O1–C1–C2–N1})$  und  $\tau(\text{O1–C1–C2–N1})$  werden vergleichsweise schlecht wiedergegeben. Dennoch bleibt das Wasserstoffbrückennetzwerk unangetastet. Verzerrungen der Elementarzelle und Abweichungen der Atompositionen von der experimentellen Struktur

sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Gegenüberstellung der experimentellen und kraftfeld-optimierten Kristallstrukturen zeigt trotz einzelner größerer Abweichungen dennoch eine für Kraftfeld-Methoden ausreichend gute Übereinstimmung. Auf Grund der großen Menge an Modellstrukturen und der relativ kurzen Rechenzeit kann für die Untersuchung der Fehlordnung von DL-Norleucin auf die Anwendung des Kraftfeld-Ansatzes nicht verzichtet werden.

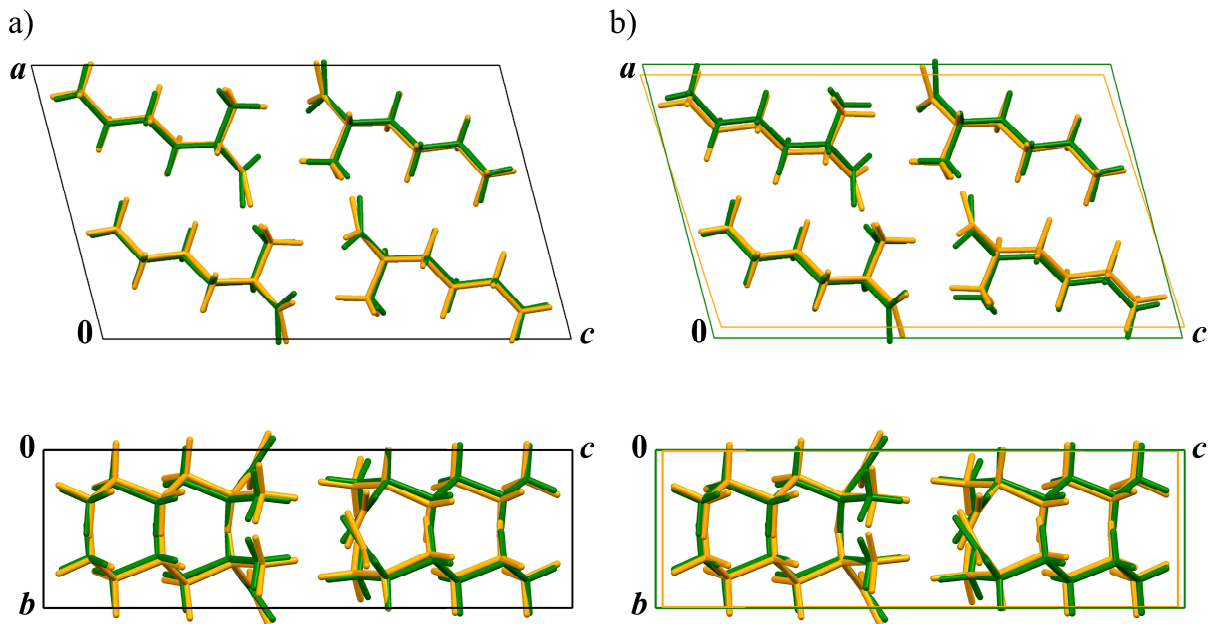


Abbildung 4.4: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstruktur mit der kraftfeldoptimierten Struktur der  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin. a) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur mit fixierten Gitterparametern (gelb). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100]. b) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur mit optimierten Gitterparametern (gelb). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100].

Eine bessere Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Kristallstrukturen liefern Gitterenergieminimierungen mittels DFT-D-Methoden. Sowohl die Molekülstruktur, das Wasserstoffbrückennetzwerk als auch die Molekülpackung werden gut reproduziert (Tabelle 4.2). Die Abweichungen für die Bindungslängen betragen maximal 1,75 %. Auch die für das Dreiding-Kraftfeld problematischen Bindungs- und Torsionswinkel werden gut wiedergegeben. Die Verzerrungen der Elementarzelle und die Abweichungen der Atompositionen sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

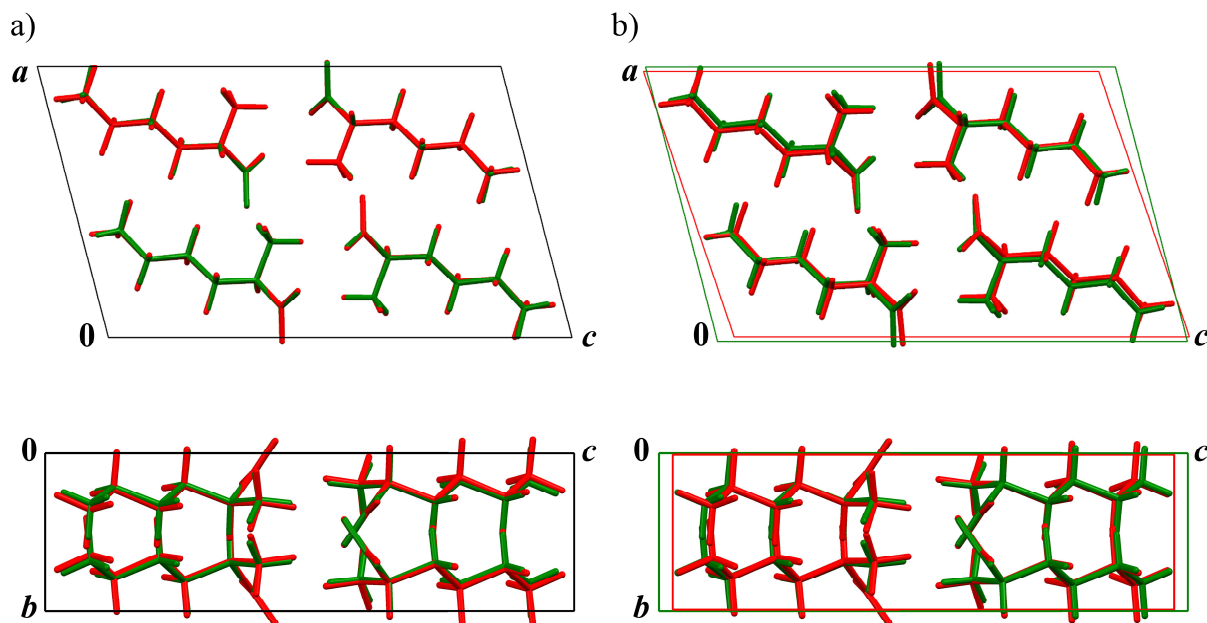


Abbildung 4.5: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstruktur mit der DFT-D2-optimierten Struktur der  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin. a) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur mit fixierten Gitterparametern (rot). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100]. b) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur mit optimierten Gitterparametern (rot). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100].

Zur Quantifizierung der Abweichungen von den experimentell bestimmten Strukturen wurden r.m.s.c.d.-Werte (Abschnitt 3.3) nach van de Streek und Neumann<sup>[16]</sup> berechnet (Tabelle 4.3). Die r.m.s.c.d.-Werte für die Kraftfeld-, vor allem aber für die DFT-D-Berechnungen liegen deutlich unter  $0,25 \text{ \AA}$ . Damit ist auch dieses Kriterium für die Eignung beider Methoden für die Untersuchung der Stapelfehlordnung von DL-Norleucin erfüllt.

Tabelle 4.3: R.m.s.c.d.-Werte für DL-Norleucin.

Polymorph	Stapelsequenz	R.m.s.c.d.-Wert / $\text{\AA}$	
		Dreiding-Kraftfeld	DFT-D2
$\alpha$ -Phase	L	0,206	0,147
$\beta$ -Phase	LM	0,200	0,081

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt wurde, dient die Gitterenergieminimierung experimentell bekannter Polymorphe und die daraus resultierende Stabilitätsreihenfolge als Kriterium für die Validierung der Berechnungsmethode. Die relativen Gitterenergien der Polymorphe ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) von DL-Norleucin sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Relative Energien der Polymorphe von DL-Norleucin.

Polymorph	Stapelsequenz	Raumgruppe	Kraftfeld Relative Energie / kJ·mol <sup>-1</sup>	DFT-D2 Relative Energie / kJ·mol <sup>-1</sup>
$\alpha$ -Phase	L	$P2_1/a$	0,00	0,86
$\beta$ -Phase	LM	$I2/a$	0,05	0,00
$\gamma$ -Phase	LM	$C2/c$	4,46	6,72

Die Stabilitätsreihenfolge der Polymorphe von DL-Norleucin wird durch das Dreiding-Kraftfeld nur teilweise korrekt wiedergegeben ( $\beta < \alpha < \gamma$ ). Für die  $\gamma$ -Phase wurde, wie für eine Hochtemperaturphase erwartet, die energetisch ungünstigste Struktur ermittelt. Dagegen sind die Strukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase nahezu energiegleich, was experimentellen Untersuchungen entspricht. Dennoch zeigen die Ergebnisse des Dreiding-Kraftfelds insgesamt gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Auf Grund der großen Zahl von zu berechnenden Modellen und der Modellgröße wird der Kraftfeld-Ansatz in dieser Arbeit für die Gitterenergieminimierungen verwendet. Die mit dem DFT-D2-Ansatz ermittelte Stabilitätsreihenfolge der Polymorphe stimmt mit experimentellen Beobachtungen überein. Der DFT-D2-Ansatz erfüllt damit alle drei Validierungskriterien und ist daher für die Untersuchung der Fehlordnung in DL-Norleucin gut geeignet.

#### 4.4 Experimentelles

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt wurde, stellt die Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Daten ein wichtiges Kriterium zur Validierung theoretischer Methoden dar. Dazu sollen Einkristalle von DL-Norleucin synthetisiert und mit Röntgenbeugungsexperimenten untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden anschließend mit den Ergebnissen der theoretischen Ansätze verglichen und ausgewertet.

In der Literatur finden sich einige Kristallisationsvorschriften zum Erhalt von Einkristallen von DL-Norleucin<sup>[50,55,59,61]</sup>. Eine oft verwendete Methode ist die Gasphasendiffusion aus einem Ethanol-Wassergemisch.

Das zur Kristallisation verwendete racemische Gemisch von Norleucin wurde von der Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe in 98 %iger Reinheit erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. In einem 10 mL-Rollrandglas wurden 20 mg DL-Norleucin eingewogen, und jeweils 4 mL Ethanol ( $\geq 99,8\%$ ) und destilliertes Wasser hinzugefügt, kräftig geschüttelt und 5 min im Ultraschallbad behandelt. Nach dem vollständigen Lösen wurde die Probe mit einem durchbohrten Deckel (Lochgröße 2 mm) verschlossen und mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dünne plättchenförmige Einkristalle der  $\beta$ -Phase wurden erhalten. Der größte beobachtete Kristall hatte etwa die Maße 0,5 mm  $\times$  0,5 mm (Abbildung 4.6).

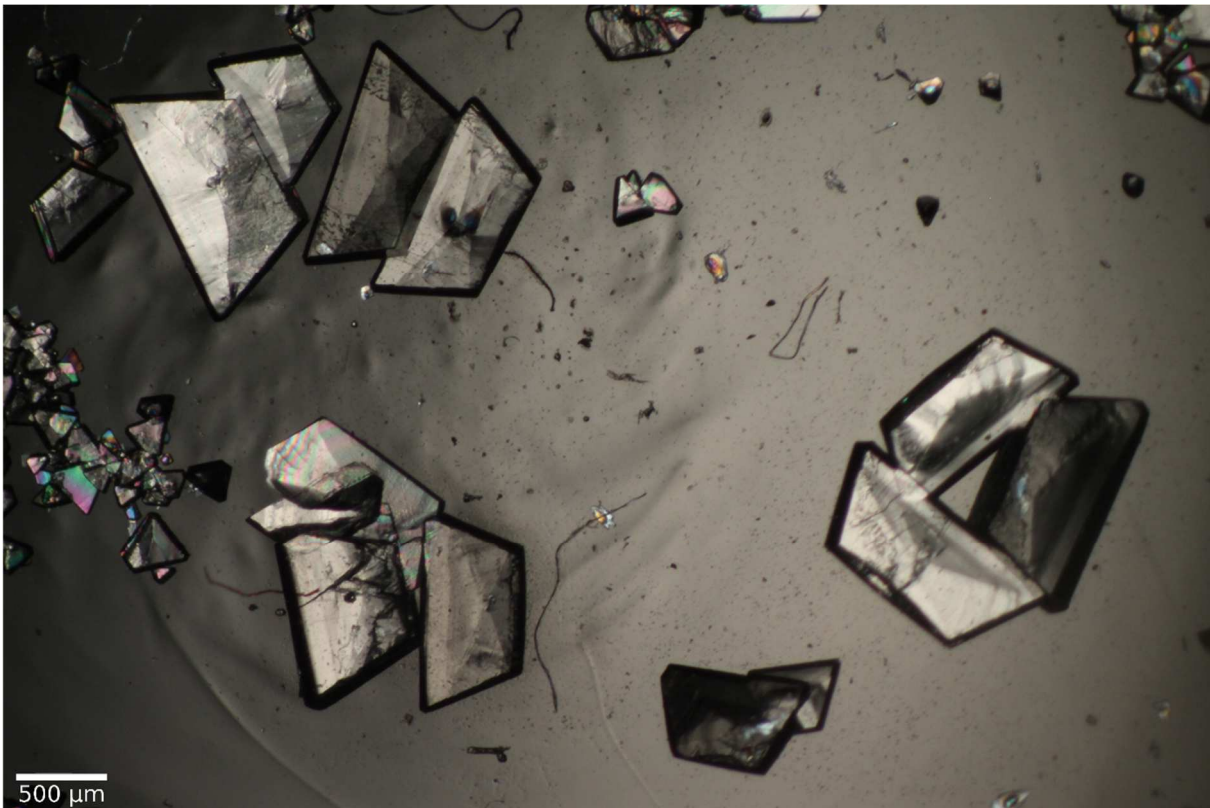


Abbildung 4.6: Einkristalle der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin.

Einkristallbeugungsdaten wurden von Dr. M. Bolte auf einem STOE-IPDS II Diffraktometer, ausgestattet mit einer GENIX Micro-Fokus-Röhre und Spiegeloptiken unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) bei einer Temperatur von 173 K gesammelt. Für die Datenintegration, Skalierung und Rekonstruktion des reziproken Raums wurde das X-Area Softwarepaket<sup>[76]</sup> verwendet. Die Lagen der an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R1 = 0,0508$  und  $wR2 = 0,1335$ . Details zur Strukturverfeinerung sind in Abschnitt B.1 aufgeführt.

Der vermessene Kristall liegt in der Raumgruppe  $C2/c$  mit den Gitterparametern  $a = 31,2310(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,7296(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,8739(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,719(5)^\circ$  vor. Nach Zelltransformation mit  $\mathbf{a}' = -\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$  betragen die Gitterparameter  $a = 9,8739(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,7296(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 32,4710(19) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,976(5)^\circ$ . Das Raumgruppensymbol ändert sich zu  $I2/a$ . Diese stehen in guter Übereinstimmung mit der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin (vgl. Tabelle 4.1, Seite 24). Von dem vermessenen Kristall wurden Einkristall-Beugungsbilder bei Temperaturen von 173(2) K und 293(2) K aufgenommen. Diese zeigen bei 293 K starke diffuse Streuung parallel zur  $c^*$ -Achse, durch alle Reflexe mit  $h+k=2n+1$ . Bei 173 K nimmt die diffuse Streuung deutlich ab. Die experimentellen Einkristall-Beugungsbilder werden in Abschnitt 4.5.5 mit simulierten Einkristall-Beugungsbildern verglichen.

## 4.5 Ergebnisse

### 4.5.1 Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeldmethoden

Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von Modellen mit zwei Doppelschichten ( $c' = 2c_0$ ) unter Verwendung des Dreiding-Kraftfelds sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen an Modellen mit zwei Doppelschichten ( $c' = 2c_0$ ,  $Z = 8$ ).

Stapel- sequenz	Raumgruppe		Kraftfeld	DFT-D2	Bemerkungen
	Überzellen aus der OD-Theorie	Verwendete EZ für DFT-D	$E_{\text{rel}} /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{rel}} /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
LL	$P2_1/a$ , $Z = 8$	$P2_1/a$ , $Z = 4$	0,00	1,03	$\alpha$ -Phase
LM	$I2/a$ , $Z = 8$	$C2/c$ , $Z = 8$	0,05	0,00	$\beta$ -Phase
LA	$B2_1/e$ , $Z = 8$	$P2_1/c$ , $Z = 4$	2,01	4,19	
LB	$A2/a$ , $Z = 8$	$A2/n$ , $Z = 8$	1,92	4,19	

Die Strukturmodelle zeigen eine schmale Bandbreite der relativen Gitterenergien von etwa 2 kJ·mol<sup>-1</sup> auf. Innerhalb der Kraftfeldberechnungen sind die Modelle mit den Stapelsequenzen LL (entspricht der  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin) und LM ( $\beta$ -Phase) nahezu energiegleich. Experimentell ist bei tiefen Temperaturen das  $\beta$ -Polymorph energetisch bevorzugt, bei höheren Temperaturen ist die  $\alpha$ -Phase stabil. Modelle der Stapelsequenz aus einer Mischung aus L und A oder B Doppelschichten sind energetisch um etwa 2 kJ·mol<sup>-1</sup> ungünstiger. Stapelsequenzen einer Mischung aus L (oder M) mit A- oder B-Doppelschichten sollten daher selten auftreten. Dieser Trend setzt sich in Kraftfeldrechnungen von größeren Modellen mit vier Doppelschichten ( $c' = 2c_0$ ) fort (Tabelle 4.6, Seite 38). Innerhalb der Modelle mit vier Doppelschichten sind alle Stapelsequenzen, die ausschließlich aus L- und M-Doppelschichten gebildet werden, energetisch bevorzugt und haben nahezu die gleiche Energie. Diese Modelle zeigen relative Gitterenergien zwischen 0 und 0,05 kJ·mol<sup>-1</sup>. Die relativen Gitterenergien für Modelle der Stapelsequenzen einer Mischung aus L (oder M) mit A- und B-Doppelschichten sind vergleichbar und liegen zwischen 0,99 und 2,01 kJ·mol<sup>-1</sup>. Jede Verschiebung einer L- oder M-Doppelschicht zur A- oder B-Doppelschicht erhöht die Energie um etwa 2 kJ·mol<sup>-1</sup>. Modelle, deren Stapelsequenz eine Mischung aus lokalen Stapelmotiven ist, zum Beispiel LLBB, besitzen Energien, die sehr ähnlich zur Durchschnittsenergie aus den entsprechenden Einzelstapelsequenzen sind. Zum Beispiel ist die Energie der Stapelsequenz LLBB (0,99 kJ·mol<sup>-1</sup>) fast gleich zum Mittelwert der Energien der Sequenzen LL (0,00 kJ·mol<sup>-1</sup>) und LB (1,92 kJ·mol<sup>-1</sup>). Dies deutet darauf hin, dass die Energie einer Doppelschicht fast ausschließlich von der Anordnung der benachbarten Doppelschichten abhängig ist, wohingegen die Wechselwirkungen mit weiter entfernten Doppelschichten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Modelle, deren Stapelsequenzen aus einer Mischung aus L-, M-, A- und B-Doppelschichten bestehen, sind energetisch ungünstig. Die Bandbreite der relativen Gitterenergien liegt



zwischen  $1,01$  und  $1,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Stapelsequenzen sind aus energetischer Sicht selten. Die Energien dieser Modelle sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die Energien weiterer Modelle werden in Abschnitt B.2 dargestellt.

#### 4.5.2 Gitterenergieminimierungen mit DFT-D

Genauere Ergebnisse im Vergleich zu Kraftfeld-Methoden erzielen Gitterenergieminimierungen unter Verwendung des DFT-D-Ansatzes. Auf Grund der hohen Rechenzeiten, geschuldet der großen Zahl von Modellstrukturen, wurden ausschließlich ausgewählte Modelle mit zwei und vier Doppelschichten pro Elementarzelle unter Verwendung von DFT-D2 energieoptimiert. Innerhalb der Modelle mit zwei Doppelschichten ist die Energie des Modells mit der Stapelsequenz LM ( $\beta$ -Phase) um  $1,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  niedriger als die der Stapelsequenz LL, welche der  $\alpha$ -Phase entspricht (Tabelle 4.5, Seite 36). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Stabilitätsreihenfolge der Polymorphe von DL-Norleucin bei tiefen Temperaturen. Entropische Beiträge werden bei den Berechnungen mit DFT-D2 allerdings nicht berücksichtigt.

Die berechnete Energiedifferenz zwischen den beiden genannten Modellen ist in guter Übereinstimmung mit der von van den Ende *et al.* (2015)<sup>[54]</sup> unter Verwendung des Amber-Kraftfelds und AM1-BCC-Atomladungen berechneten Wert von  $1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Stapelsequenzen LA und LB sind signifikant ungünstiger und führen zu einem Energieanstieg von  $4,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die relativen Energien dieser Modelle sind im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem Kraftfeld-Ansatz etwa doppelt so hoch. Diese Stapelsequenzen sind daher selten.

Modelle mit vier Doppelschichten ( $c' = 4c_0$ ,  $Z = 16$ ) beinhalten 352 Atome in der Elementarzelle. Um Gitterenergieminimierungen mittels DFT-D durchzuführen, müssen sehr hohe Rechenzeiten in Kauf genommen werden. Aus diesem Grund wurden nur ausgewählte Modelle mit DFT-D berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Die niedrigste Energie wurde für das Modell mit der Stapelsequenz LMLM, die der Stapelung der  $\beta$ -Phase entspricht, erhalten. Diesem Modell folgen die Modelle LLMM und LLLM (jeweils  $\Delta E = 0,46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in der energetischen Reihenfolge als nächste. Beide Strukturen wurden von Mathieson (1953)<sup>[50]</sup> als Modelle für die fehlgeordnete Struktur der  $\beta$ -Phase vorgeschlagen. Die Energie des Modells mit der Stapelsequenz der  $\alpha$ -Phase (LLLL) ist im Vergleich zur  $\beta$ -Phase um  $1,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  höher. Allerdings sind die Energiedifferenzen zwischen allen Modellen, die ausschließlich aus L- und M-Doppelschichten gebildet werden, relativ klein, was letztlich die Ursache der Fehlordnung ist. Experimentell wurde diese Fehlordnung als diffuse Streifen parallel [001] beobachtet<sup>[50,59]</sup>.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von ausgewählten Modellen mit vier Doppelschichten pro Elementarzelle ( $c' = 4c_0$ ).

Stapelsequenz	Raumgruppe des Modells <sup>a</sup>	Kraftfeldmethoden ( $E_{\text{rel}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	DFT-D2 ( $E_{\text{rel}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Bemerkungen
LLLL	$P2_1/a, Z = 4$	0,00	1,03	$\alpha$ -Phase
LLLM	$P2_1/a, Z = 16$	0,02	0,46	
LMLM	$C2/c, Z = 8$	0,05	0,00	$\beta$ -Phase
LLMM	$A2/a, Z = 16$	0,02	0,46	
LLLA	$P2_1/a, Z = 16$	1,03	2,11	
LALA	$P2_1/c, Z = 4$	2,01	4,19	
LLAA	$P2_1/a, Z = 8$	1,03	3,19	
LLLB	$P2_1/a, Z = 16$	0,99	2,11	
LBLB	$A2/n, Z = 8$	1,92	4,19	
LLBB	$A2/a, Z = 16$	0,99	2,67	
LMAB	$P2/a, Z = 8$	1,01	2,61	
LMAM	$P2_1/a, Z = 16$	1,01	1,73	
LMBM	$P2_1/a, Z = 16$	1,05	1,71	

<sup>a</sup> Raumgruppe der Modelle, die für die DFT-D-Rechnungen verwendet wurden.

Alle Modelle, die A- oder B-Schichten beinhalten, sind energetisch ungünstiger. Die Stapelung einer Doppelschicht A oder B auf eine Doppelschicht L oder M erhöht die Energie um  $3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Zum Beispiel enthält das periodische Modell LMBM vier verschiedene lokale Stapelmotive (LM, MB, BM und ML). Das Motiv LM ist symmetrieäquivalent zu ML, die Sequenz MB ist symmetrieäquivalent zu BM. Die Motive LM und ML sind energetisch bevorzugt. Die anderen beiden haben eine höhere Energie. Unter der Annahme, dass die lokalen Motive LM und ML eine relative Energie von  $0,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  besitzen, führt die gemittelte Energie des Modells LMBM von  $1,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu dem Schluss, dass die Motive MB und BM einen Energieanstieg von je  $3,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aufweisen. Die Energiewerte in Tabelle 4.6 zeigen, dass die Stapelung der Doppelschichten weder völlig zufällig, noch periodisch erfolgt. Offensichtlich besitzt die fehlgeordnete Kristallstruktur von DL-Norleucin eine bevorzugte lokale Ordnung.

MD-Berechnungen mittels Kraftfeld-Methoden<sup>[54,57]</sup> haben gezeigt, dass benachbarte Doppelschichten relativ leicht gegeneinander verschoben werden können, da deren Energiebarrieren relativ gering sind. Daraus folgt, dass gemischte Stapelsequenzen aus L-, M-, A- und B-Schichten weder thermodynamisch bevorzugt, noch wesentlich kinetisch stabilisiert sind. In einem realen Kristall können solche Sequenzen nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die Energiedifferenzen im Vergleich zu den bevorzugten Sequenzen zu gering sind. Dennoch sollte ihr Auftreten selten sein und kann als Kristalldefekt angesehen werden.



beginnen. Die MD-Berechnungen von van den Ende<sup>541</sup> schlagen solch eine Verschiebung in *b*-Richtung mit anschließender Verschiebung in *a*-Richtung oder umgekehrt vor (Abbildung 4.7, Weg 3). Die Ergebnisse der DFT-D2-Rechnungen geben aber Grund zur Annahme, dass die Verschiebung an der Grenzfläche zweier Doppelschichten diagonal, also gleichzeitig entlang der *a*- und *b*-Achsen verläuft (Abbildung 4.7, Weg 4). Folglich schlagen statische DFT-D-Rechnungen die Wege 1, 2 oder 4 vor, während MD-Simulationen unter Verwendung von Kraftfeldern den Reaktionsweg 3 vorschlagen. Zur Lösung dieser Frage sollten zukünftig MD-Simulationen unter Verwendung von DFT-D durchgeführt werden. Diese werden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert.

#### 4.5.4 Statistische Auswertung über die Boltzmann-Verteilung

Für die statistische Auswertung wird angenommen, dass eine gegebene Doppelschicht ausschließlich mit den beiden unmittelbar benachbarten Doppelschichten wechselwirkt. Dadurch wird auch die Energie einer gegebenen Doppelschicht nur durch die beiden Nachbardoppelschichten bestimmt. Die gegebene Doppelschicht mit ihren beiden direkt benachbarten Schichten stellt ein endliches Stapelmotiv dar. Dabei kann die gegebene Doppelschicht als Zentrum dieses Stapelmotivs angesehen werden. Es wird angenommen, dass die Beiträge der Stapelmotive zur Gitterenergie in guter Näherung additiv sind, das heißt, dass die Energie einer gegebenen Doppelschicht fast ausschließlich von den beiden direkt benachbarten Doppelschichten abhängig ist, während die Wechselwirkungen mit weiter entfernten Doppelschichten vernachlässigbar klein sind. Die Gitterenergie berechnet sich demnach aus der Summe der einzelnen Stapelmotivenergien innerhalb einer gegebenen Modellgröße. Ein kombinatorischer Ansatz liefert die genaue Anzahl möglicher Stapelmotive innerhalb eines Modells, wobei die Stapelmotive selbst, wie periodische Stapelsequenzen, entartet sein können. Beispielsweise enthält die Stapelsequenz LLLL viermal das lokale Stapelmotiv ...LLL..., das mit dem Motiv ...MMM... entartet ist, die Sequenz LMLM viermal das Motiv ...LML..., welches mit ...MLM... entartet ist, während die Stapelsequenz LLLM, die einmal das Motiv ...LLL..., zweimal das Motiv ...LLM... und ein einmal das Motiv ...LML... enthält.

Für die statistische Auswertung der Energien der Stapelmotive wird die Boltzmann-Verteilung (3.28, Abschnitt 3.6) verwendet. Über die Boltzmann-Verteilung werden aus den Energien der DFT-D2-Rechnungen zunächst die Besetzungsverhältnisse und daraus anschließend die Wahrscheinlichkeit berechnet, ein spezifisches Stapelmotiv zu finden. Die Schichten A und B wurden auf Grund ihrer geringen thermodynamischen Bevorzugung und kinetischen Stabilisierung nicht berücksichtigt.

Als Grundlage für die Berechnung der Stapelwahrscheinlichkeiten wurden die DFT-D2-optimierten Modelle LLLL mit  $Z = 4$ , LMLM mit  $Z = 8$  und LLMM mit  $Z = 16$  verwendet (Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6). Diese drei Modelle liefern einen vollständigen Satz von Stapelmotiven, um alle Modelle mit vier Doppelschichten aus L- und M-Doppelschichten zu beschreiben.



Röntgenbeugungsdaten bei Temperaturen von 293 und 173 K aufgenommen (Abbildung 4.8b und c). Der Vergleich des simulierten mit dem experimentell aufgenommenen Einkristall-Beugungsbild liefert eine gute Übereinstimmung. Sowohl die diffusen Stäbe parallel zur  $c^*$ -Achse als auch die Intensitätenverteilung der einzelnen Reflexe werden gut reproduziert. Bei tiefen Temperaturen nehmen die diffusen Streifen deutlich ab (vergleiche Abbildung 4.8b und c). Das bedeutet, dass der Grad der Fehlordnung in der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin mit sinkender Temperatur abnimmt.

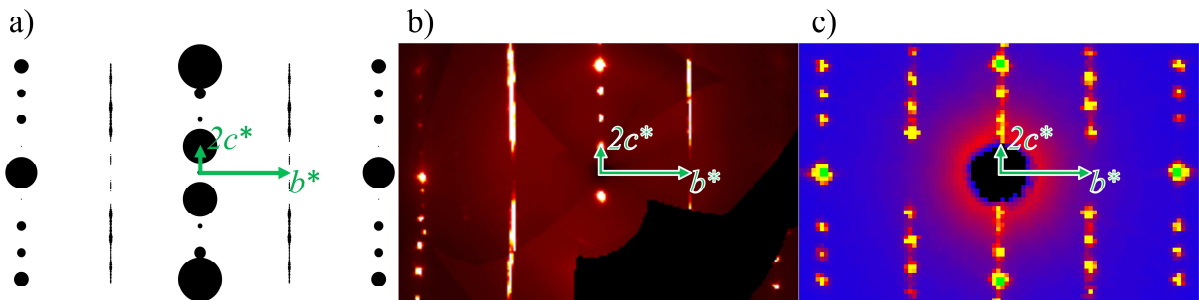


Abbildung 4.8: Simuliertes und experimentelle Einkristallbeugungsbilder von DL-Norleucin, Zonenachse [001]. a) Simuliertes Beugungsbild des 100-Doppelschichten-Modells mit einer Stapelsequenz aus Doppelschichten vom Typ L und M unter Einbeziehung aus den DFT-D2-Rechnungen erhaltenen Wahrscheinlichkeiten der Stapelmotive. Die Intensität wird durch die Größe der Kreise dargestellt. Das Beugungsbild zeigt starke diffuse Streifen parallel zur  $c^*$ -Achse. b) Experimentell aufgenommenes Beugungsbild der fehlgeordneten  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin bei 293 K (Raumgruppe  $I2/a$ ). c) Experimentell aufgenommenes Beugungsbild der fehlgeordneten  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin bei 173 K.

Ein Pulverdiagramm des 100-Doppelschichten-Modells wurde simuliert und mit dem Experimentellen verglichen (Abbildung 4.9). Das experimentelle Röntgenpulverdiagramm wurde auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer im Transmissionsmodus unter Verwendung eines gebogenen Germanium(111)-Monochromators und einem linearen positionsempfindlichen Detektor mit  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 4.9, Experiment). Die Probe für dieses Pulverdiagramm stammt aus dem Kristallisationsexperiment aus Abschnitt 4.4. Zur Überprüfung der Phase der experimentellen Probe wurden Pulverdiagramme der Kristallstrukturen der  $\alpha$ -<sup>[59]</sup> und  $\beta$ -Phasen<sup>[51]</sup> simuliert. Das Pulverdiagramm der experimentellen Probe zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Pulverdiagramm des 100-Doppelschichten-Modells. Sowohl die Reflexlagen als auch die Reflexintensitäten werden gut reproduziert. Lediglich im Bereich bei 26 bis 27° in  $2\theta$  werden die Reflexintensitäten im 100-Doppelschichten-Modell vergleichsweise schlecht wiedergegeben.

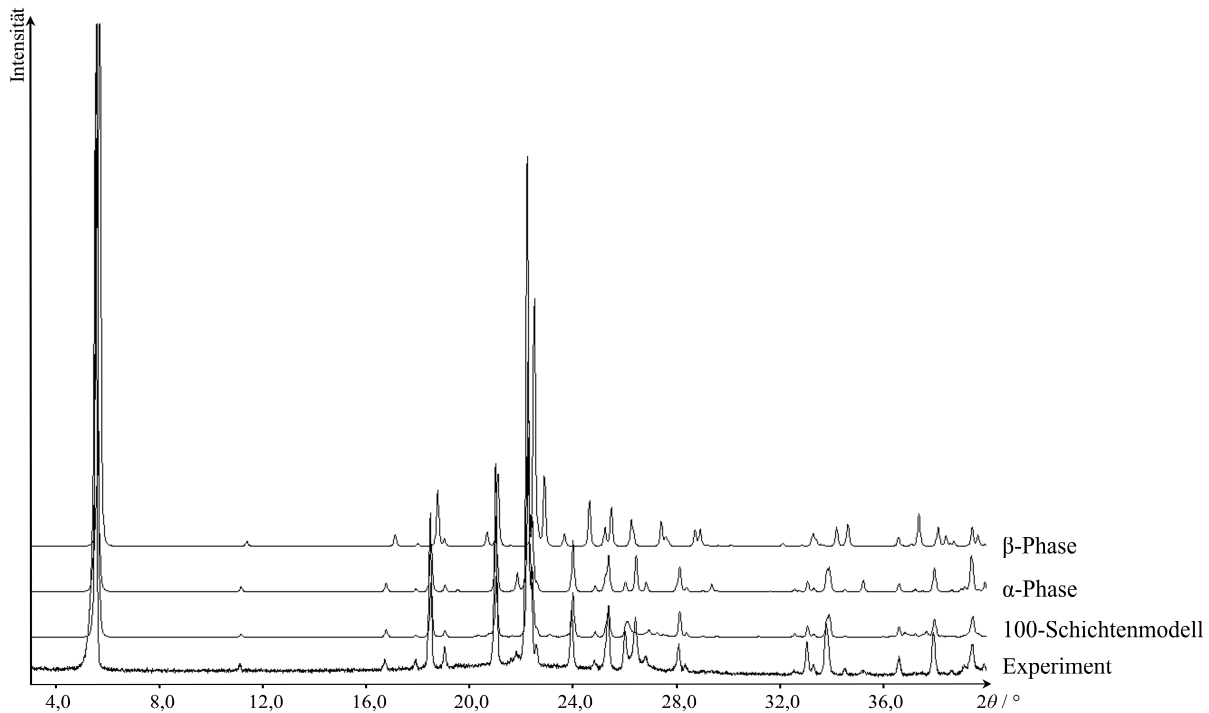


Abbildung 4.9: Vergleich der simulierten Röntgenpulverdiagramme von DL-Norleucin mit experimentellen Daten.

## 4.6 Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Norleucin sind aus Doppelschichten aufgebaut. Die Anordnung der Moleküle innerhalb der Doppelschichten ist in beiden Phasen nahezu identisch, während die Stapelungen der Doppelschichten verschieden sind. Kristalle von DL-Norleucin zeigen in Röntgenbeugungsexperimenten charakteristische diffuse Streuung, die eine Fehlordnung in der Stapelfolge anzeigt.

Gitterenergieminimierungen an kombinatorisch vollständigen Sätzen geordneter Modelle mit zwei bzw. vier Doppelschichten in der Elementarzelle wurden mit Kraftfeldmethoden und dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT-D2) durchgeführt. Die erhaltenen Gitterenergien zeigen, dass die Strukturen von DL-Norleucin energetisch bevorzugte Stapelsequenzen aufweisen. Dabei sind die Gitterenergien und die Molekülkonformationen einer einzelnen Schicht von der Anordnung benachbarter Doppelschichten abhängig. Auf Grundlage der Gitterenergieminimierungen mit DFT-D-Methoden ist die Stapelsequenz LMLM, die der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin entspricht, die energetisch bevorzugte Stapelsequenz. Diese ist um  $1,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zur Stapelsequenz der  $\alpha$ -Phase (LLLL) bevorzugt. Dies steht in guter Übereinstimmung zur experimentell beobachteten Stabilitätsreihenfolge der einzelnen Polymorphe von DL-Norleucin. Stapelsequenzen, die lediglich aus einer Mischung aus Doppelschichten mit den Typen L und M bestehen, wie beispielsweise die Sequenzen LLMM oder LLLM, die bereits 1953 von Mathieson<sup>[50]</sup> vorgeschlagen wurden, liegen energetisch zwischen den  $\beta$ - und  $\alpha$ -Phasen. Die Energiedifferenzen zwischen allen Modellen aus

Doppelschichten der Positionen L und M sind relativ gering, was die Stapelfehlordnung in DL-Norleucin verursacht.

Modelle aus einer Mischung aus L und M mit A- und B-Doppelschichten führen zu einem signifikanten Energieverlust. Jede Verschiebung einer L- oder M-Doppelschicht zu einer Doppelschicht auf A oder B Position liefert einen Energieanstieg von etwa 4 bis 5 kJ·mol<sup>-1</sup>. Solche Schichtpositionen treten daher selten auf.

Motivwahrscheinlichkeiten wurden mit Hilfe der Boltzmann-Statistik berechnet. Für das Motiv ...LML... (oder eine seiner entarteten Sequenzen) wurde eine Wahrscheinlichkeit von 23,3 % berechnet. Das Motiv ...LLM... (oder eine entartete Sequenz) erscheint mit einer Wahrscheinlichkeit von 11,1 % seltener. Das Motiv ...LLL... oder seine entartete Sequenz MMM treten mit 4,4 % Wahrscheinlichkeit am seltensten auf. Diese relativen Motivwahrscheinlichkeiten wurden verwendet, um ein sehr großes Strukturmodell zu konstruieren, das aus hundert Doppelschichten vom Typ L und M besteht. Dieses Modell wurde verwendet, um Einkristall-Röntgenbeugungsdaten zu simulieren. Der Vergleich des simulierten mit dem experimentell bestimmten Einkristallbeugungsbild zeigt, dass sowohl das Beugungsmuster als auch die diffusen Streifen parallel zur  $c^*$ -Achse durch alle Reflexe mit den Bedingungen  $h+k=2n+1$  im reziproken Raum gut reproduziert werden. Daraus folgt, dass die berechneten Gitterenergien an geordneten Strukturmodellen die Stapelfehlordnung von DL-Norleucin gut erklären.



## 5 Methionin

### 5.1 Synthese und Verwendung

Methionin ( $C_5H_{11}NO_2S$ , Abbildung 5.1) ist, neben Cystein, eine der zwei schwefelhaltigen proteinogenen Aminosäuren und zählt zu den essentiellen Aminosäuren. Dem Organismus dient Methionin unter anderem als Vorprodukt zur Synthese der nicht-essentiellen Aminosäure Cystein<sup>[77]</sup>. Durch die Ausbildung von Disulfidbrückenbindungen, die die Tertiärstruktur von Proteinen stabilisieren, ist Cystein hauptsächlich in Strukturproteinen wie Collagen oder Keratin enthalten<sup>[78]</sup>. Die jährliche Produktion von Methionin weltweit beträgt etwa 1 000 000 t. Es findet hauptsächlich als Futtermitteladditiv für Geflügel und Shrimps Anwendung<sup>[78]</sup>.

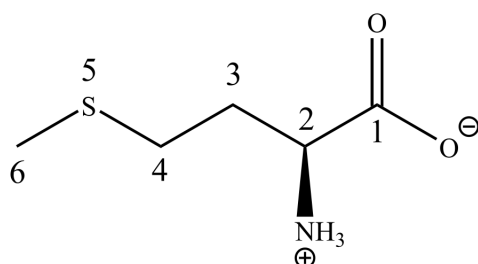


Abbildung 5.1: Strichformel und Atomnummerierung von L-Methionin.

DL-Methionin wird hauptsächlich aus der chemischen Synthese nach dem Degussa-Verfahren aus Methylmercaptan, Blausäure und Acrolein gewonnen<sup>[79,80]</sup> (Abbildung 5.2). Aus Methylmercaptan und Acrolein wird Methylmercaptopropionaldehyd gewonnen, der mit Ammoniumhydrogencarbonat und Blausäure zu 5-(2-Methylmercapto-ethyl)hydantoin reagiert. Das Hydantoin-Derivat wird anschließend in alkalischer Lösung zu DL-Kaliummethioninat hydrolysiert. Durch Ansäuern mit Kohlenstoffdioxid werden DL-Methionin und Kaliumhydrogencarbonat freigesetzt. Die anfallenden Nebenprodukte Kohlenstoffdioxid und Ammoniak werden zu Ammoniumhydrogencarbonat umgesetzt, das wieder in den Prozess zurückgeführt wird.

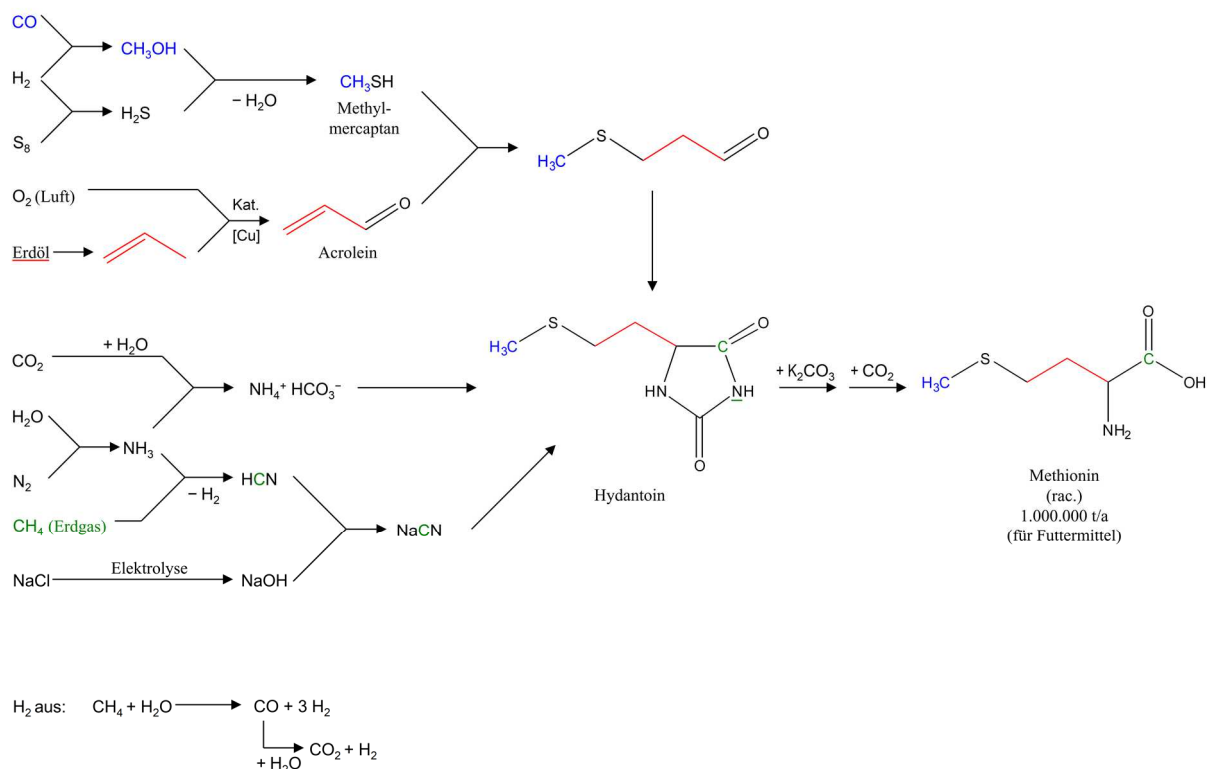


Abbildung 5.2: Technische Synthese von DL-Methionin ausgehend von Acrolein, Methylmercaptan und Blausäure nach dem Syntheseverfahren der Degussa AG (nach Pack, 2004)<sup>[80]</sup>.

## 5.2 Kristallstrukturen von DL-Methionin

Zwei verschiedene Polymorphe ( $\alpha$  und  $\beta$ ) von DL-Methionin sind bekannt. Bei Temperaturen unter 326 K ist die  $\beta$ -Phase stabil und durchläuft bei höheren Temperaturen eine reversible Phasenumwandlung in die  $\alpha$ -Phase. Durch Abkühlen der  $\alpha$ -Phase auf 287 K kann das  $\beta$ -Polymorph wieder gewonnen werden.

Die Kristallstrukturen beider Polymorphe wurden zuerst von Mathieson (1952)<sup>[63]</sup> beschrieben. Kristalle der  $\alpha$ -Phase liegen in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Zellparametern  $a = 9,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,70 \text{ \AA}$  und  $\beta = 102^\circ$  bei Raumtemperatur vor, während die  $\beta$ -Phase in der Raumgruppe  $I2/a$  mit den Zellparametern  $a = 9,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 33,40 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,6^\circ$  kristallisiert. In beiden Phasen liegen die Moleküle zwitterionisch vor. Die Kristallstrukturen von DL-Methionin sind zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Polymorphen von DL-Norleucin (Abschnitt 4.1.2) isotyp. Benachbarte Moleküle sind über drei N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammonium- ( $-\text{NH}_3^+$ ) und den Carboxylat-Gruppen ( $-\text{COO}^-$ ) miteinander verknüpft und bilden relativ starre Doppelschichten aus, die entlang [001] gestapelt sind. Zwei benachbarte Doppelschichten werden lediglich über Dispersionswechselwirkungen zwischen den endständigen Thiomethylgruppen zusammen gehalten. Das Wasserstoffbrückennetzwerk ist das gleiche wie in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin<sup>[50]</sup> und wird nach dem Klassifizierungssystem von Görbitz (2009)<sup>[60]</sup> dem Typ LD-DL/I zugeordnet (Abschnitt 4.1.2).

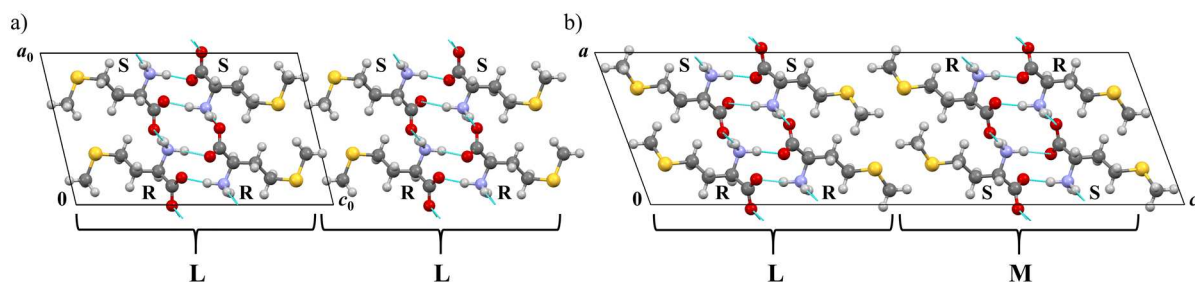


Abbildung 5.3: Kristallstrukturen von DL-Methionin. a)  $\alpha$ -Methionin mit der Stapelsequenz LL, b)  $\beta$ -Methionin mit der Stapelsequenz LM. Blickrichtung entlang [010]. Die Buchstaben R und S bezeichnen die absolute Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms C2.

Die Moleküle bilden in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin zwar die gleichen Doppelschichten, die Stapelung der Doppelschichten ist jedoch unterschiedlich. Analog zur  $\alpha$ -Phase von DL-Norleucin werden in der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin benachbarte Doppelschichten durch Translation um  $c$  erzeugt, wodurch die Stapelsequenz L-L-L-L gebildet wird. In der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin werden benachbarte Doppelschichten durch Translation um  $a/2 + b/2 + c'/2$  gebildet, wobei  $c' = 2c$  ist. Daraus bildet sich die Stapelsequenz L-M-L-M. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen unterscheiden sich zudem in der Molekülkonformation. Die hydrophobe Seitenkette von Methionin bildet in der  $\alpha$ -Phase eine *gauche*-Konformation ( $\tau(\text{C3-C4-S5-C6}) = 80,53^\circ$ ), während die Moleküle in der  $\beta$ -Phase in *trans*-Konformation ( $\tau = 190,40^\circ$ ) vorliegen<sup>[65]</sup>.

Taniguchi *et al.* (1980)<sup>[65]</sup> bestimmten die Kristallstrukturen der  $\alpha$ -Phase bei 333 K und die der  $\beta$ -Phase bei Raumtemperatur neu. Die von Mathieson (1952)<sup>[63]</sup> bestimmten Gitterparameter beider Phasen wurden gut reproduziert. Taniguchi *et al.*<sup>[65]</sup> beobachteten eine Phasenumwandlung von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Phase bei etwa 326 K mit charakteristischer diffuser Streuung während des Phasenübergangs. Die Autoren gingen jedoch nicht näher auf die Art und die Richtung der diffusen Streuung ein. Alagar *et al.*<sup>[81]</sup> bestimmten die Kristallstruktur der  $\beta$ -Phase bei einer Temperatur von 105 K, beobachteten allerdings keine diffuse Streuung.

Auf Grund der geringen Qualität der von Taniguchi *et al.* (1980)<sup>[65]</sup> bestimmten Kristallstruktur ( $R = 0,118$ ) und den nicht bestimmten Wasserstoffpositionen wurde die Kristallstruktur der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin von Görbitz *et al.* (2014)<sup>[82]</sup> bei 340 K neu untersucht. Die atomaren Auslenkungsparameter waren trotz der hohen Temperatur vergleichsweise gering. Görbitz *et al.*<sup>[82]</sup> wiesen erstmals auf eine Fehlordnung in der Molekülkonformation von DL-Methionin bei 340 K hin. In  $\alpha$ -Methionin nehmen die Moleküle hauptsächlich eine *gauche* (-)-Konformation mit einem Torsionswinkel von  $\tau_1(\text{N-C2-C3-C4}) = -59,3(4)^\circ$  ein. Eine bislang unentdeckte Konformation in *gauche* (+)-Orientierung  $\tau_2(\text{N-C2-C3-C4}) = 73(8)^\circ$  zeigt eine Minderbesetzung von 0,0491(18). Zur Beantwortung der Frage, ob die Fehlordnung bezüglich der Molekülkonformation schrittweise zwischen 105 K und der Phasenumwandlungstemperatur von 326 K oder augenblicklich bei der Phasenumwandlung erfolgt, wurde die  $\beta$ -Phase von

DL-Methionin von Görbitz *et al.* (2015)<sup>[83]</sup> bei einer Temperatur von 320 K neu bestimmt. Die Autoren beobachteten keine Fehlordnung oder Restelextronendichte in der Elektronendichtekarte. Die  $\beta$ -Phase ist bis zu einer Temperatur von 320 K vollständig geordnet. Folglich finden die partiellen molekularen Konformationsänderungen ausgehend von der völlig geordneten Struktur abrupt während des Phasenübergangs statt, woraus die Fehlordnung resultiert. Dieser Mechanismus wurde bereits in anderen Systemen, wie beispielsweise für das Quasiracemat L-Norvalin:D-Norleucin<sup>[84]</sup> beobachtet.

Eine dritte Phase von DL-Methionin wurde von Matsuoka *et al.* 1999<sup>[85]</sup> beschrieben. Diese ist im JCPDS International Center for Diffraction Data (Power Diffraction Files. 1972) als „ $\alpha$ -Phase“ eingetragen. Von dieser Phase sind die Gitterparameter bekannt ( $a = 16,21 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,70 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,62^\circ$  sowie die Raumgruppe  $P2_1/c$  und  $Z = 4$ ). Um Verwirrungen zu vermeiden, schlugen Matsuoka *et al.*<sup>[85]</sup> vor, diese dritte Phase als  $\gamma$ -Phase zu definieren. Um die bis dahin unbekannte Kristallstruktur dieser Phase zu bestimmen, wurden Einkristalle aus wässriger Lösung bei Temperaturen zwischen 278 und 348 K erhalten und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Die Autoren gaben für die  $\gamma$ -Phase die Gitterparameter  $a = 31,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,90 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,98^\circ$  mit der Raumgruppe  $C2$  und  $Z = 8$  an ohne den Temperaturbereich zu erwähnen.

Die Anwendung der Zelltransformation  $\mathbf{a}' = -\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{a} + \mathbf{c}$  auf die von Matsuoka *et al.*<sup>[85]</sup> gegebenen Basisvektoren liefert eine Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a' = 9,90 \text{ \AA}$ ,  $b' = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c' = 33,15 \text{ \AA}$ ,  $\beta' = 106,41^\circ$  und dem Raumgruppensymbol  $I2$ . Dies stimmt mit den Gitterparametern der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin gut überein. Die Phasenumwandlungstemperaturen von der  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ - zur  $\alpha$ -Phase befinden sich ebenfalls im gleichen Temperaturbereich. Die molekulare Anordnung soll sich allerdings zwischen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase deutlich unterscheiden. Der Vergleich des Packungsbilds der  $\gamma$ -Phase aus der Veröffentlichung von Matsuoka *et al.*<sup>[85]</sup> mit der Kristallstruktur der  $\beta$ -Phase in der Aufstellung  $C2/c$  zeigt aber eine sehr gute Übereinstimmung der molekularen Anordnung. Details zur Kristallstruktur der  $\gamma$ -Phase sind bisher nicht veröffentlicht. Ohne einen direkten Vergleich der Kristallstrukturen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase ist es fraglich, ob es sich bei der beschriebenen  $\gamma$ -Phase tatsächlich um ein bisher unbekanntes Polymorph von DL-Methionin handelt. Auf Grundlage der bisher veröffentlichten Daten von Matsuoka *et al.*<sup>[85]</sup> handelt es sich vermutlich bei der vorgeschlagenen  $\gamma$ -Phase um die  $\beta$ -Phase in einer anderen kristallographischen Aufstellung. Außerdem wurde statt des Raumgruppensymbols  $I2/a$  das Symbol  $I2$  angegeben.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von DL-Methionin. Zur besseren Vergleichbarkeit werden alle Strukturen in den Zellaufstellungen  $P2_1/a$  und  $I2/a$  dargestellt.

Phase	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
Referenz	a	b	c	a	b	d	e
Methode	Einkristall	Einkristall	Einkristall	Einkristall	Einkristall	Einkristall	Einkristall
$T / K$	Raum- temperatur	333	340	Raum- temperatur	293	320	105
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppentyp	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$I2/a$	$I2/a$	$I2/a$	$I2/a$
$a / \text{\AA}$	9,76	9,89(2)	9,886(3)	9,94	9,912(5)	9,877(2)	9,877(2)
$b / \text{\AA}$	4,70	4,70(2)	4,728(14)	4,70	4,700(7)	4,6915(10)	4,6915(10)
$c / \text{\AA}$	16,70	16,74(3)	16,811(5)	33,40	33,13(2)	32,603(6)	32,603(6)
$\beta / ^\circ$	102	102,3(7)	101,950(7)	106,6	106,3(3)	106,250(10)	106,250(10)
$V / \text{\AA}^3$	749,322	760,264	768,751	1495,35	1481,37	1450,4(5)	1450,4(5)
$Z, Z'$	4, 1 0,21	4, 1 0,118	4, 1 0,049	8, 1 0,22	8, 1 0,088	8, 1 0,046	8, 1 0,0408

<sup>a</sup> Mathieson (1952) <sup>[63]</sup><sup>b</sup> Taniguchi *et al.* (1980) <sup>[65]</sup><sup>c</sup> Görbitz *et al.* (2014) <sup>[80]</sup><sup>d</sup> Görbitz *et al.* (2015) <sup>[81]</sup><sup>e</sup> Alagar *et al.* (2005) <sup>[79]</sup>

## 5.3 Details zu den Berechnungen

### 5.3.1 Modellbildung

Wie in Abschnitt 4 beschrieben wurde, besitzen die beiden Phasen von DL-Norleucin eine Stapelfehlordnung. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin sind isotyp zu den beiden Phasen von DL-Norleucin. In den beiden Polymorphen von DL-Methionin liegen die Moleküle in zwei unterschiedlichen Konformationen vor (*gauche* und *trans*), während die Moleküle in den Kristallstrukturen von DL-Norleucin nur in *trans*-Konformation vorliegen. Trotz der strukturellen und sterischen Ähnlichkeit wurde für die beiden Phasen von DL-Methionin keine Stapelfehlordnung oder diffuse Streuung beobachtet. Es sollen die Ursachen für die unterschiedlichen Molekülkonformationen in den Kristallstrukturen von DL-Methionin untersucht werden und warum die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin nicht fehlgeordnet sind.

Gitterenergieminimierungen wurden an geordneten Strukturen mit großer Elementarzelle durchgeführt. Für die Konstruktion aller Modelle wurden auf Grund der unterschiedlichen molekularen Konformationen in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Methionin zwei Referenzzellen gewählt. Als Basis für alle Modelle mit Molekülen in *gauche*-Konformation wurde die Elementarzelle der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin mit den Gitterparametern  $a_{0\alpha} = 9,89 \text{ \AA}$ ,  $b_{0\alpha} = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c_{0\alpha} = 16,74 \text{ \AA}$  und  $\beta_{0\alpha} = 102,3^\circ$  gewählt. Für alle Modelle mit Molekülen in *trans*-Konformation diente die Elementarzelle der  $\beta$ -Phase mit den Zellparametern  $a_{0\beta} = 9,91 \text{ \AA}$ ,  $b_{0\beta} = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c_{0\beta} = 33,13 \text{ \AA}$  und  $\beta_{0\beta} = 106,3^\circ$ . Die Stapelrichtung ist für alle Modelle jeweils entlang der *c*-Achse. Für die Bildung von großen Superzellen wurde entsprechend ein Vielfaches von *c* verwendet.

Die Bezeichnung der einzelnen Modelle richtet sich, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, nach der Stapelsequenz der einzelnen Modelle. Ausgehend von einer Doppelschicht L wird eine darauffolgende Doppelschicht L durch Translation um  $c_{0\alpha}$  bzw.  $c_{0\beta}/2$  erzeugt; eine Doppelschicht M wird durch Translation um  $a_{0\alpha}/2 + b_{0\alpha}/2 + c_{0\alpha}$  bzw.  $a_{0\beta}/2 + b_{0\beta}/2 + c_{0\beta}/2$ , eine Doppelschicht A um  $a_{0\alpha}/2 + c_{0\alpha}$  bzw.  $a_{0\beta}/2 + c_{0\beta}/2$  und eine Doppelschicht B um  $b_{0\alpha}/2 + c_{0\alpha}$  bzw.  $b_{0\beta}/2 + c_{0\beta}/2$  gebildet. Im Folgenden werden alle Modelle mit ihrer Stapelsequenz bezeichnet. Zur schnelleren Identifikation der molekularen Konformationen innerhalb eines Modells wird dem Modellnamen die Konformation in runden Klammern angehängt. Die Bezeichnung „g“ steht hierbei für Moleküle in *gauche*-Konformation, „t“ für Moleküle in *trans*-Konformation. Beispielsweise steht der Modellname LLLL(g) für die Stapelsequenz LLLL mit Molekülen in *gauche*-Konformation.

Alle Modelle können kristallographisch unterschiedlich aufgestellt werden. Zum Beispiel ist die Stapelsequenz LL(g) symmetrieäquivalent zu den Stapelsequenzen MM(g), AA(g) und BB(g). Das Modell LM(t) ist symmetrieäquivalent zu den Stapelsequenzen ML(t), AB(t) und BA(t). Folglich wird für die Sequenz LL(g) und LM(t) ein Entartungsgrad von  $g = 4$  erhalten. Voraussetzung ist, dass entartete Modelle stets die gleiche molekulare Konformation aufweisen.

### 5.3.2 Kraftfeldberechnungen

Die Gitterenergieminimierungen von DL-Methionin wurde wie auch für DL-Norleucin (Abschnitt 4.3.2) mit dem Softwareprogramm *Materials Studio* 4.4, Modul Forcite<sup>[27]</sup> und dem darin implementierten Dreiding-Kraftfeld<sup>[25]</sup> durchgeführt. Für die Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurde das Exponential-6-Potential<sup>[25]</sup> herangezogen. Atomladungen wurden mit dem Programm Gaussian 03<sup>[86]</sup> mit der Hartree-Fock-Methode und dem Basissatz 6-311G++<sup>[87,88]</sup> und langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen mit der Ewald-Summation<sup>[75]</sup> mit einer Genauigkeit von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  berechnet. Alle Gitterenergieminimierungen wurden in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurden zunächst lediglich die Atompositionen optimiert. Ausgehend von der Struktur aus der ersten Rechnung wurden im zweiten Schritt neben den Atompositionen auch die Gitterparameter optimiert. Die Optimierungen wurden mit dem SMART-Algorithmus durchgeführt. Die Konvergenzkriterien für Energien, Kräfte, Zelldruck und Verschiebung kartesischer Koordinaten waren  $8 \cdot 10^{-5} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Atom}^{-1}$ ,  $4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$ , 0,01 kbar bzw.  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$ .

In ersten Testrechnungen an den experimentellen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin wurde die Anwendbarkeit des Kraftfelds auf Methionin überprüft. Die Elementarzellen und die Anordnungen der Moleküle wurden leicht verzerrt (Abschnitt 5.3.4, Tabelle 5.2, Abbildung 5.4).

Abgesehen von einer Abweichung von 13 % für die Winkel O1–C1–O2 in beiden Phasen reproduziert das Dreiding-Kraftfeld beide Phasen in angemessener Weise. Zur leichteren Vergleichbarkeit der einzelnen optimierten Modellstrukturen inklusive deren Verzerrungen wurden alle Modelle in den gleichen kristallographischen Aufstellungen wie die Referenzzellen berechnet. Als Raumgruppentyp aller Modelle wurde *P1* gesetzt, jedoch die monokline Metrik ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ) während den Gitterenergieminimierungen beibehalten.

### 5.3.3 Rechnungen mittels dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie

An ausgewählten Modellen wurden zusätzlich zu den Kraftfeldrechnungen Gitterenergieminimierungen mittels DFT-D durchgeführt. Diese wurden mit CASTEP (Akademische Version 6.1)<sup>[45]</sup> und GRACE<sup>[89]</sup> jeweils unter Verwendung des PBE-Funktional<sup>[33]</sup> und einer Cut-off-Energie für den Plane-wave-Basissatz von 520 eV ausgeführt. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurden mit der in CASTEP implementierten semi-empirischen Dispersionskorrektur nach Grimme (2006, DFT-D2)<sup>[39]</sup> bzw. in GRACE mit der Dispersionskorrektur nach Grimme (2010, DFT-D3)<sup>[43]</sup> berechnet. Für CASTEP wurde ein *k*-Punkt-Raster (*k*-point spacing) von ca.  $0,04 \text{ Å}^{-1}$ , für GRACE von ca.  $0,07 \text{ Å}^{-1}$  gewählt. Die Rechnungen wurden beendet, sobald die Abbruchkriterien für Energie ( $0,001 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Atom}^{-1}$ ), Kräfte ( $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$ ), Zelldruck (0,5 kbar) und Verschiebung kartesischer Koordinaten  $0,001 \text{ Å}$  ( $0,003 \text{ Å}$  für GRACE) unterschritten wurden.

In einem ersten Rechnungsschritt wurden alle Optimierungen mit festen Gitterparametern durchgeführt. Im zweiten Schritt wurden ausgehend von der gitterenergieminimierten Kristall-

struktur aus dem ersten Schritt neben den Atompositionen auch die Gitterparameter freigegeben. Zur Reduzierung der Rechenzeiten wurden die Strukturmodelle in der kleinstmöglichen Elementarzelle aufgestellt. Die Kristallsymmetrie bleibt von der Zelltransformation allerdings unangetastet.

### 5.3.4 Validierung des Kraftfelds und der DFT-D-Methoden

Um die Anwendbarkeit des Dreiding-Kraftfelds und der DFT-D-Methoden auf das System DL-Methionin zu prüfen, wurden zunächst Testrechnungen an den experimentell bestimmten Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin durchgeführt.

Um Verzerrungen der Moleküle während der Gitterenergieminimierungen schnell zu erkennen, wurde die Molekülstruktur eines einzelnen Moleküls aus den experimentell bestimmten Kristallstrukturen mit den kraftfeld- und DFT-D-optimierten Molekülstrukturen verglichen. Die Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel dieser Moleküle sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Gitterenergieminimierungen mittels Kraftfeld-Methoden reproduzieren die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle gut. Die Molekülkonformation wird befriedigend reproduziert. Während die Bindungslängen mit Abweichungen von 1 bis 3 % gut wiedergegeben werden, weichen einzelne Bindungs- und Torsionswinkel rund um die Carboxyl-Gruppe von der experimentell bestimmten Konformation signifikant ab. Beispielsweise wird der O1–C1–O2-Winkel deutlich gestaucht (12,7 % Abweichung), während die Winkel O1–C1–C2, O2–C1–C2 und N1–C2–C1 aufgeweitet werden. Die Verzerrung der Elementarzelle und Abweichungen der Atompositionen werden in Abbildung 5.4 visualisiert.

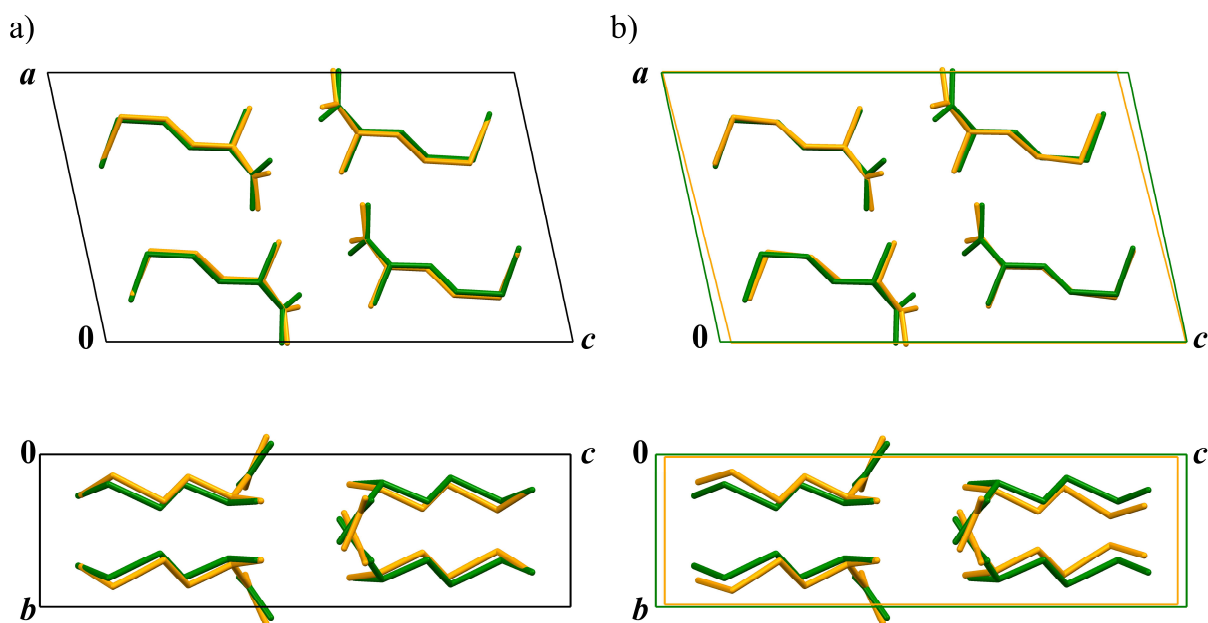


Abbildung 5.4: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstruktur mit den kraftfeldoptimierten Strukturen der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin. a) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur mit fixierten Gitterparametern (gelb). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100]. b) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur mit optimierten Gitterparametern (gelb). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100].



In Abbildung 5.4 wird deutlich, dass die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle, trotz der teilweise nur befriedigenden Wiedergabe der molekularen Konformation, gut reproduziert wird. Im Hinblick auf die große Zahl der zu berechnenden Modellstrukturen und dem daraus resultierenden hohen Rechenaufwand wurde das Dreiding-Kraftfeld für weitere Gitterenergie-minimierungen von Modellen von DL-Methionin verwendet.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und kraftfeld-, sowie DFT-D-optimierten Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Methionin.

Bindungs- länge / Å	$\alpha$ -Phase				$\beta$ -Phase			
	Experi- mentell <sup>a</sup>	GRACE DFT-D3	CASTEP DFT-D2	Dreiding- Kraftfeld	Experi- mentell <sup>a</sup>	GRACE DFT-D3	CASTEP DFT-D2	Dreiding- Kraftfeld
O1–C1	1,266	1,276	1,278	1,251	1,255	1,275	1,277	1,251
O2–C1	1,238	1,264	1,265	1,250	1,242	1,264	1,267	1,250
N1–C2	1,480	1,490	1,488	1,513	1,494	1,490	1,489	1,511
C1–C2	1,515	1,536	1,529	1,492	1,528	1,536	1,530	1,491
C2–C3	1,549	1,537	1,533	1,546	1,525	1,537	1,533	1,545
C3–C4	1,502	1,530	1,527	1,545	1,513	1,528	1,525	1,543
C4–S5	1,805	1,814	1,812	1,808	1,807	1,816	1,813	1,803
S5–C6	1,790	1,808	1,807	1,805	1,787	1,806	1,806	1,805
Bindungs- winkel / °								
O1–C1–O2	125,19	125,60	125,30	109,24	126,34	125,58	125,23	109,20
O1–C1–C2	116,83	117,17	117,42	125,26	116,68	117,43	117,76	125,07
O2–C1–C2	117,83	117,13	117,17	125,15	116,90	116,90	116,94	125,37
N1–C2–C1	109,12	109,07	108,95	118,91	109,09	108,87	108,57	118,94
N1–C2–C3	109,26	111,22	110,71	110,15	110,69	111,26	110,62	110,70
C1–C2–C3	108,29	108,65	108,61	107,75	109,05	108,90	109,27	107,58
C2–C3–C4	113,79	114,65	113,95	113,24	114,76	114,17	112,90	113,75
C3–C4–S5	113,22	113,59	113,04	112,41	109,04	109,66	110,29	109,18
C4–S5–C6	99,88	100,81	100,13	97,48	100,42	99,46	98,81	96,37
Torsions- winkel / °								
O1–C1–C2–N1	154,81	152,37	152,59	136,62	151,86	150,12	147,78	139,23
O2–C1–C2–N1	–29,37	–31,09	–30,92	–50,90	–31,05	–33,13	–35,10	–48,43
N1–C2–C3–C4	–59,87	–56,81	–55,77	–58,59	–54,35	–53,17	–53,32	–51,49
C1–C2–C3–C4	–178,2	–176,87	–175,35	–170,25	–174,36	–173,17	–172,79	–177,04
C2–C3–C4–S5	177,36	173,29	–175,32	–172,70	–179,32	–179,80	–179,48	–178,32
C3–C4–S5–C6	68,95	66,71	67,30	74,90	–174,43	–174,72	–175,69	–176,92
Gitterparameter								
$a$ / Å	9,89(2)	9,91	9,85	10,03	9,912(5)	9,89	9,81	9,93
$b$ / Å	4,70(2)	4,65	4,62	4,56	4,700(7)	4,67	4,65	4,62
$c$ / Å	16,74(3)	16,53	16,30	16,31	33,13(2)	33,07	32,39	32,74
$\beta$ / °	102,3(7)	102,44	103,40	104,26	106,3(3)	108,00	110,30	108,64
$V$ / Å <sup>3</sup>	760,3	743,3	720,6	722,43	1481,4	1453,1	1384,7	1422,8

<sup>a</sup> Taniguchi *et al.* (1980)<sup>[65]</sup>

Gitterenergieminimierungen mittels DFT-D-Methoden (CASTEP und GRACE) führen zu einer sehr guten Übereinstimmung der molekularen Anordnung in der Elementarzelle und zu einer deutlich besseren Übereinstimmung der Molekülgeometrie mit den experimentellen Kristallstrukturen (Tabelle 5.2). Bindungslängen werden während der Optimierung im Vergleich zur experimentellen Struktur um etwa 2 % gestreckt. Die für das Dreiding-Kraftfeld problematischen Bindungs- und Torsionswinkel werden sowohl mittels DFT-D2 (CASTEP) als auch DFT-D3 (GRACE) sehr gut reproduziert. Die Abweichungen der Bindungswinkel von der experimentellen Struktur liegen deutlich unter 2 %.

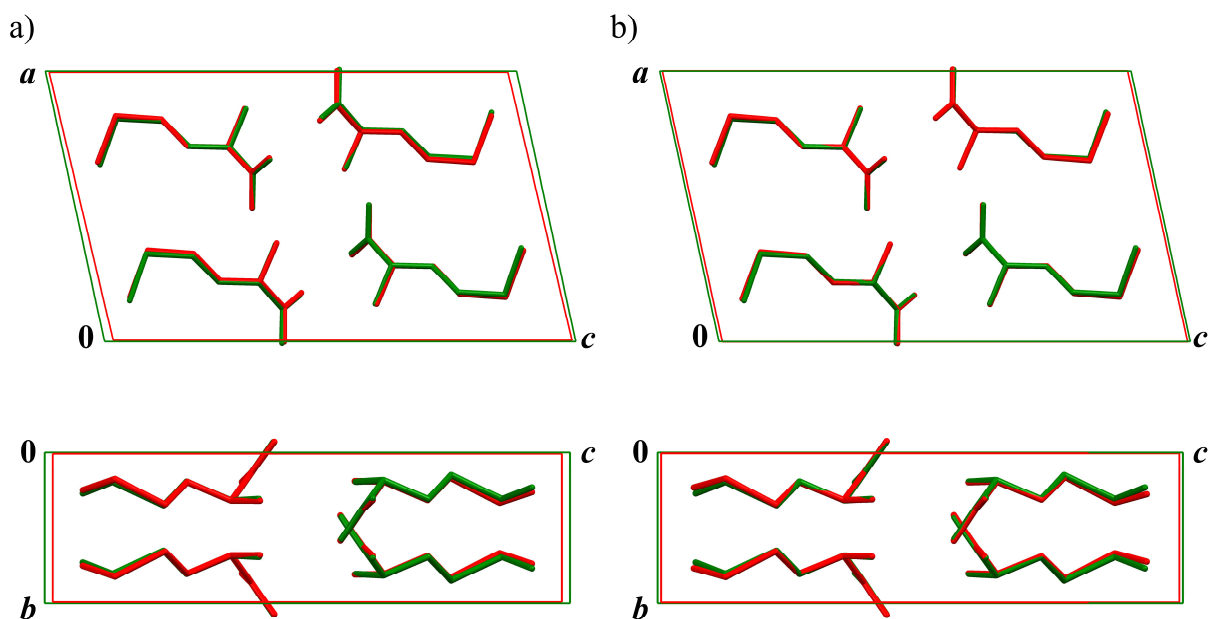


Abbildung 5.5: Vergleich der experimentellen Kristallstruktur mit den DFT-D-optimierten Strukturen der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin. a) Experimentelle Kristallstruktur (grün), DFT-D2-optimierte Struktur (rot). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100]. b) Experimentelle Kristallstruktur (grün), DFT-D3-optimierte Struktur (rot). Oben: Blick entlang [010]. Unten: Blick entlang [100].

Die Gitterparameter der experimentellen Kristallstruktur werden unter Verwendung von DFT-D3 besser reproduziert als mit DFT-D2 (Abbildung 5.5). Die semi-empirische Dispersionskorrektur nach Grimme (D2)<sup>[39]</sup> neigt durch eine Überschätzung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu einer Verkleinerung des Zellvolumens.

Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen wurden, wie auch schon in Abschnitt 4.3.4 beschrieben, durch die „root mean square cartesian displacement“-Methode nach van de Streek und Neumann<sup>[16]</sup> quantifiziert (Tabelle 5.3). Die r.m.s.c.d.-Werte der Testrechnungen mit dem DFT-D-Ansatz liegen deutlich unter 0,25 Å. Die teils deutliche Diskrepanz der molekularen Konformation unter Verwendung des Dreiding-Kraftfelds führt zu erhöhten r.m.s.c.d.-Werten für die  $\alpha$ - (0,326 Å) und  $\beta$ -Phase (0,223 Å). Gitterenergieminimierungen mittels DFT-D2 und mit DFT-D3 sind für die Untersuchung der Kristallstrukturen von DL-Methionin daher sehr gut geeignet.

Tabelle 5.3: R.m.s.c.d.-Werte für DL-Methionin.

	Stapelsequenz	R.m.s.c.d.-Wert / Å		
		DFT-D3	DFT-D2	Dreiding Kraftfeld
$\alpha$ -Phase	L(g)	0,117	0,147	0,326
$\beta$ -Phase	LM(t)	0,069	0,103	0,223

## 5.4 Ergebnisse

### 5.4.1 Gitterenergieminimierungen mit dem Dreiding-Kraftfeld

Für DL-Methionin sind zwei verschiedene Molekülkonformationen im Festkörper bekannt. In der  $\beta$ -Phase, die bei tiefen Temperaturen (< ca. 320 K) stabil ist, liegen die Moleküle in *trans*-Konformation  $\tau(\text{C3-C4-S5-C6}) = 174,43^\circ$  vor, in der  $\alpha$ -Phase in *gauche*-Konformation ( $\tau = 68,95^\circ$ ). Die Einzelmolekülenergien für beide Konformationen wurden mit dem Dreiding-Kraftfeld berechnet.

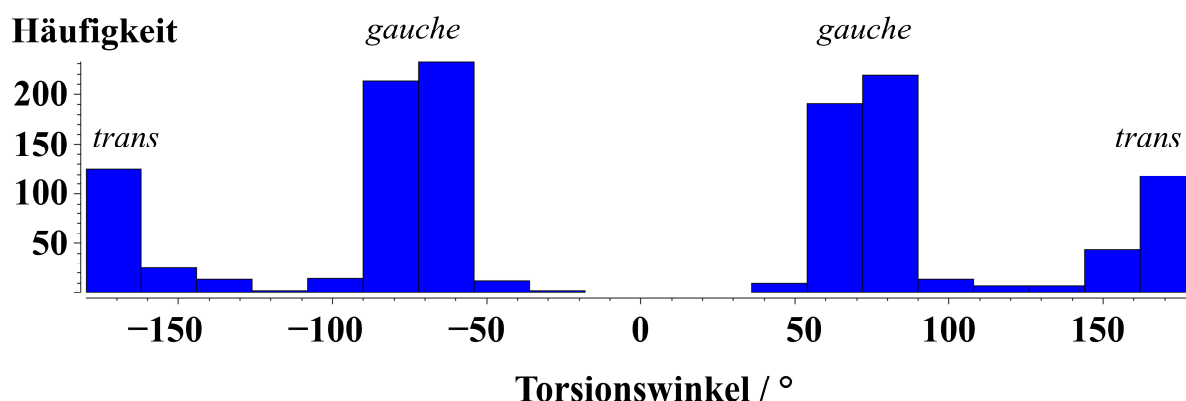


Abbildung 5.6: CSD-Recherche zur Konformation von endständigen Thiomethyl-Gruppen in Feststoffen. Die bevorzugte Molekülkonformation ist *gauche*.

In der Gasphase ist die *gauche*-Konformation gegenüber der *trans*-Konformation um  $1,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  energetisch bevorzugt. Eine Literaturrecherche in der Cambridge Structural Database (CSD)<sup>[2]</sup> zeigt, dass in Feststoffen Moleküle mit endständiger Thiomethyl-Gruppe (C3-C4-S5-C6) vorrangig in *gauche*-Konformation vorliegen. Im Festkörper kommt die *trans*-Konformation für diese funktionelle Gruppe signifikant seltener vor (Abbildung 5.6).

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von DL-Methionin an Modellen mit vier Doppelschichten ( $c' = 4c_{0\alpha}$  bzw.  $c' = 2c_{0\beta}$ ).

Stapelsequenz	Molekül- konformation	Relative Energie / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Bemerkungen
LLLL(g)	<i>gauche</i>	5,42	$\alpha$ -Phase
LLLL(t)	<i>trans</i>	0,12	
LLLM(g)	<i>gauche</i>	6,07	
LLLM(t)	<i>trans</i>	0,06	
LMLM(g)	<i>gauche</i>	6,63	
LMLM(t)	<i>trans</i>	0,00	$\beta$ -Phase
LLMM(g)	<i>gauche</i>	6,07	
LLMM(t)	<i>trans</i>	0,06	
LLLA(g)	<i>gauche</i>	5,63	
LLLA(t)	<i>trans</i>	0,08	
LALA(g)	<i>gauche</i>	5,79	
LALA(t)	<i>trans</i>	0,03	
LLAA(g)	<i>gauche</i>	5,63	
LLAA(t)	<i>trans</i>	0,08	
LLLB(g)	<i>gauche</i>	6,39	
LLLB(t)	<i>trans</i>	0,28	
LBLB(g)	<i>gauche</i>	7,31	
LBLB(t)	<i>trans</i>	0,43	
LLBB(g)	<i>gauche</i>	6,39	
LLBB(t)	<i>trans</i>	0,28	

Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen an Modellen mit vier Doppelschichten in der Elementarzelle ( $c' = 4c_{0\alpha}$  bzw.  $c' = 2c_{0\beta}$ ) sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Die niedrigste Gitterenergie wurde für das Modell mit der Stapelsequenz LMLM(t), das der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin entspricht, erhalten. Relative Gitterenergien wurden auf dieses Modell bezogen berechnet. Die Energie des Modells der  $\beta$ -Phase ist um etwa 5,42 kJ·mol<sup>-1</sup> niedriger als die des Modells LLLL(g), das der  $\alpha$ -Phase entspricht. Die  $\beta$ -Phase von DL-Methionin ist demnach das thermodynamisch stabile Polymorph. Dies steht in guter Übereinstimmung mit experimentell beobachteten Daten, wonach die  $\beta$ -Phase bei Temperaturen unter 326 K bevorzugt gebildet wird, während bei höheren Temperaturen die  $\alpha$ -Phase stabil ist.

Alle Modelle, die ausschließlich Moleküle in *trans*-Konformation enthalten, haben nahezu die gleiche Energie. Die Modelle mit  $c' = 2c_{0\beta}$  zeigen relative Gitterenergien zwischen 0,00 und 0,43 kJ·mol<sup>-1</sup>. Die Energieunterschiede erscheinen sehr gering für die vollständig geordnete Kristallstruktur der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin.

Ein etwas größerer Energieunterschied wurde zwischen den Modellen mit vier Doppelschichten und mit Molekülen in *gauche*-Konformation erhalten. Die Bandbreite der berechneten Gitterenergiedifferenzen liegt innerhalb von ca.  $1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Auch bei diesen Modellen sind die Energieunterschiede relativ klein. Auf Basis der Gitterenergieminimierungen unter Verwendung des Dreiding-Kraftfelds ist eine Stapelfehlordnung aus thermodynamischer Sicht möglich. Außerdem können auf Grundlage der berechneten Gitterenergien Doppelschichten vom Typ A und B nicht ausgeschlossen werden. Diese wurden jedoch experimentell bisher nicht beobachtet.

Innerhalb der Modelle mit Molekülen in *gauche*-Konformation wurde für die Stapelsequenz LLLL(g) ( $\alpha$ -Phase) die niedrigste Energie erhalten, während das Modell mit der Sequenz LMLM(t) ( $\beta$ -Phase) innerhalb der Modelle mit Molekülen in *trans*-Konformation am günstigsten ist. Die genannten Stapelsequenzen entsprechen jeweils der experimentell bestimmten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von DL-Methionin. Diese Molekülkonformationen sind in ihren experimentell bestimmten Kristallpackungen energetisch am günstigsten.

Grundsätzlich ist in allen Modellen die molekulare Konformation *trans* gegenüber der *gauche*-Konformation energetisch bevorzugt. Beispielsweise führt eine Änderung der Konformation von *trans* zu *gauche*, unter Beibehaltung der Stapelsequenz LLLL, zu einem Energieanstieg von  $5,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; für die Stapelsequenz LMLM beträgt der Energieanstieg  $6,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In der Gasphase ist jedoch die *gauche*-Konformation gegenüber der *trans*-Konformation energetisch bevorzugt ( $\Delta E = 1,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Der Energieverlust im Zuge der Konformationsänderung von *gauche* nach *trans* wird durch die energetisch günstigere Packung mehr als wettgemacht. Es handelt sich hierbei also um einen klassischen Packungseffekt.

Auch wenn das Dreiding-Kraftfeld scheinbar ausreichend gut für das System Methionin parametrisiert worden ist (Abschnitt 5.3.4), ist die Abweichung des Torsionswinkels  $\tau(\text{C3}-\text{C4}-\text{S5}-\text{C6})$ , der für die Wechselwirkungen zwischen den Doppelschichten von großer Bedeutung ist, mit 8,6 % vergleichsweise hoch. Auf Grund der geringen Bandbreite der relativen Gitterenergien der einzelnen Modelle innerhalb einer gegebenen Molekülkonformation, kann eine Stapelfehlordnung in DL-Methionin auf Grundlage dieser Daten aus thermodynamischer Sicht nicht ausgeschlossen werden.

Der große Energieunterschied zwischen den Modellen LL(g) ( $\alpha$ -Phase) und LM(t) ( $\beta$ -Phase) von über  $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und der deutlichen Bevorzugung der *trans*-Konformation wirft die Frage auf, warum die Moleküle in der experimentell bestimmten  $\alpha$ -Phase in *gauche*-Konformation und nicht in der energetisch deutlich günstigeren *trans*-Konformation vorliegen. Die Energiedifferenz der Molekülkonformationen in der Gasphase erscheint gering ( $\Delta E = 1,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), um als alleinige Ursache für den hohen Energieunterschied zwischen Modellen mit *gauche*- und *trans*-Konformation verantwortlich zu sein. Die hohen Abweichungen der Torsionswinkel von experimentellen Werten in der  $\alpha$ -Phase (Tabelle 5.2) haben scheinbar eine große Auswirkung auf die Gitterenergie. Die Kraftfeldparametrisierung der Torsionsenergie für Methionin ist offensichtlich nicht gut angepasst.

Mit Hilfe des rechenzeitintensiven, aber genaueren DFT-D-Ansatzes sollen die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen unter Verwendung dieses Kraftfeld-Ansatzes verifiziert werden.

#### 5.4.2 Gitterenergieminimierungen mit dem DFT-D-Ansatz

In der Regel liefern Gitterenergieminimierungen unter der Verwendung des DFT-D-Ansatzes im Vergleich zu Kraftfeld-Methoden deutlich genauere Ergebnisse. Die Gitterenergieminimierungen wurden sowohl unter Verwendung des DFT-D2- (CASTEP<sup>[45]</sup>) als auch des DFT-D3-Ansatzes (GRACE<sup>[89]</sup>) durchgeführt. Auf Grund der hohen Rechenzeit wurden nur ausgewählte Modelle mit lediglich zwei oder drei Doppelschichten optimiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.5, 5.6 und 5.7 (Seiten 59 und 60) aufgelistet.

Während den Gitterenergieminimierungen werden die Modellstrukturen lediglich leicht verzerrt (Abschnitt 5.3.4, Seite 52). Die Anordnung der Moleküle in den Doppelschichten bleibt erhalten. Sie ist damit nicht signifikant von benachbarten Doppelschichten abhängig, was die Ähnlichkeit der Gitterparameter in allen Modellstrukturen deutlich wird (Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Kristallographische Daten ausgewählter DFT-D3-optimierter Modellstrukturen von DL-Methionin.. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Strukturen in einander entsprechende Aufstellungen transformiert.

Modell	LL(g)	LL(t)	LM(g)	LM(t)	LA(g)	LA(t)	LB(g)	LB(t)	$\alpha$ <sup>[65]</sup>	$\beta$ <sup>[65]</sup>
Z	4	4	8	8	8	8	8	8	4	8
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	<i>I2/a</i>	<i>I2/a</i>	<i>B2<sub>1</sub>/e</i>	<i>B2<sub>1</sub>/e</i>	<i>A2/a</i>	<i>A2/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	<i>I2/a</i>
<i>a</i> / Å	9,91	9,90	9,90	9,89	9,91	9,87	9,93	9,87	9,89	9,91
<i>b</i> / Å	4,65	4,66	4,65	4,67	4,64	4,68	4,63	4,68	4,70	4,70
<i>c</i> / Å	16,53	16,65	33,28	33,07	34,37	32,75	34,37	33,00	16,74	33,13
$\alpha$ / °	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
$\beta$ / °	102,44	107,95	101,53	108,00	106,23	102,99	106,03	104,40	102,30	106,30
$\gamma$ / °	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	743,3	730,7	1501,4	1453,1	1517,1	1473,0	1517,7	1476,4	760,3	1481,4
<i>V</i> <sub>mol</sub> / Å <sup>3</sup>	185,8	182,7	187,7	181,6	189,6	184,1	189,7	184,6	190,1	185,2

Innerhalb der Modelle mit zwei Doppelschichten pro Elementarzelle ist die Energie des Modells mit der Stapelsequenz LL(g), die der  $\alpha$ -Phase von DL-Methionin entspricht, jeweils am günstigsten. Das Modell mit der Stapelsequenz LM(t), das der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin entspricht, ist um 1,63 kJ·mol<sup>-1</sup> (DFT-D2) bzw. um 0,83 kJ·mol<sup>-1</sup> (DFT-D3) weniger stabil. Dies widerspricht der bei tiefen Temperaturen experimentell bestimmten Stabilitätsreihenfolge der beiden Polymorphe von DL-Methionin.

Berechnungen der Einzelmolekülenergien in der Gasphase zeigen, dass die *gauche*- gegenüber der *trans*-Konformation um  $4,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (DFT-D2) bzw. um  $3,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (DFT-D3) bevorzugt ist. Diese Unterschiede der Einzelmolekülenergien sind im Vergleich zu der mit Kraftfeld-Methoden berechneten Energiedifferenz ( $\Delta E = 1,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) um den Faktor 3 größer. Die Torsionsenergie wird scheinbar mit dem Kraftfeld-Ansatz falsch berechnet und zu gering eingeschätzt.

Die Moleküle in *trans*-Konformation können im Festkörper dichter gepackt werden (Tabelle 5.5), wodurch eine bessere Packungsenergie im Vergleich zu Modellen mit Molekülen in *gauche*-Konformation erreicht wird. Die Ergebnisse der DFT-D-Rechnungen liefern den Schluss, dass die bessere Packungsenergie nahezu vollständig die ungünstige Einzelmolekülenergie der *trans*-Konformation kompensiert. Die Gitterenergien der Modelle mit Molekülen in *trans*- und *gauche*-Konformation sind dann nahezu gleich (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von Modellen mit zwei Doppelschichten mit dem DFT-D-Ansatz.. Zur Reduzierung des Rechenaufwands wurden die Strukturen in den kleinstmöglichen Zellen optimiert.

Stapelsequenz	Molekül- konformation	Raumgruppe des Modells	Relative Energie / ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		Bemerkungen
			DFT-D2	DFT-D3	
LL(g)	<i>gauche</i>	$P 1 2_1/a 1, Z = 4$	0,00	0,00	$\alpha$ -Phase
LL(t)	<i>trans</i>	$P 1 2_1/a 1, Z = 4$	2,74	1,41	
LM(g)	<i>gauche</i>	$I 1 2/a 1, Z = 8$	1,73	1,06	
LM(t)	<i>trans</i>	$I 1 2/a 1, Z = 8$	1,60	0,83	$\beta$ -Phase
LA(g)	<i>gauche</i>	$P 1 1 2_1/c, Z = 4$	3,02	1,61	
LA(t)	<i>trans</i>	$P 1 1 2_1/c, Z = 4$	3,35	1,60	
LB(g)	<i>gauche</i>	$C 1 2/c 1, Z = 8$	2,92	1,83	
LB(t)	<i>trans</i>	$C 1 2/c 1, Z = 8$	3,12	1,62	

Innerhalb der DFT-D2-Rechnungen von Modellen mit  $c' = 2c_{0\alpha}$  bzw.  $c' = c_{0\beta}$  sind die Modellstrukturen LL(g) und LM(t), welche den experimentell beobachteten Kristallpackungen entsprechen, energetisch bevorzugt. Dem energetisch günstigsten Modell LL(g) folgen in der energetischen Reihenfolge die Modelle mit den Stapelsequenzen LM(t) ( $\Delta E = 1,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , entspricht der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin) und LM(g) ( $\Delta E = 1,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), LL(t) ( $\Delta E = 2,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Auf Basis dieser Gitterenergieminimierungen sind Stapelsequenzen mit Doppelschichten vom Typ L und M energetisch bevorzugt. Modelle, deren Stapelsequenzen auch Doppelschichten vom Typ A und B enthalten, haben eine höhere Energie als Modelle, deren Stapelsequenzen ausschließlich Doppelschichten vom Typ L und M aufweisen. Die Bandbreite der relativen Energien beträgt etwa  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Bei gegebener Molekülkonformation sind die Energieunterschiede der einzelnen Stapelsequenzen jedoch nicht

signifikant. Doppelschichten vom Typ A und B können also aus thermodynamischer Sicht nicht ausgeschlossen werden. Die Energieunterschiede lassen den Schluss zu, dass keine bevorzugte Nachbarschaft zwischen den Doppelschichten vorliegt. Daraus würde eine statistische Stapelfehlordnung für DL-Methionin resultieren. In der Literatur werden aber weder eine Stapelfehlordnung, noch Doppelschichten vom Typ A und B erwähnt.

Die Ergebnisse der DFT-D3-Rechnungen (Tabelle 5.6) von Modellen mit  $c' = 2c_{0\alpha}$  bzw.  $c' = c_{0\beta}$  liefern den gleichen Trend wie die Ergebnisse der DFT-D2-Rechnungen. Die Modelle mit den Stapelsequenzen LL(g) und LM(t), die den experimentell beobachteten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen entsprechen, sind energetisch bevorzugt. Modelle, deren Stapelsequenzen Doppelschichten vom Typ A und B beinhalten, sind gegenüber Stapelsequenzen, die ausschließlich aus Doppelschichten vom Typ L und M bestehen, energetisch nur geringfügig weniger stabil. Modellstrukturen mit Stapelsequenzen, die Doppelschichten vom Typ A oder B enthalten, sollten daher zwar seltener gebildet werden, können aber nicht ausgeschlossen werden. Die Bandbreite der relativen Energien ist im Vergleich zu den DFT-D2-Ergebnissen mit  $1,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  etwas kleiner. Die geringen Energieunterschiede der einzelnen Modelle mittels DFT-D3 deuten darauf hin, dass DL-Methionin aus energetischer Sicht zu einer Stapelfehlordnung neigt.

Es wird davon ausgegangen, dass eine Verbesserung der Gitterenergien mit zunehmender Fehlordnung erfolgt. Dazu wurden Modelle mit größeren Superzellen konstruiert. Auf Grund der sehr hohen Rechenzeiten wurde auf das Aufstellen von sehr großen Modellstrukturen ( $c' > 3c_0$ ) verzichtet und stattdessen ausgewählte Modelle mit drei Doppelschichten ( $Z = 12$ ) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen von Modellen mit drei Doppelschichten mit dem DFT-D-Ansatz.

Stapelsequenz	Molekül- konformation	Raumgruppe des Modells	Relative Energie / ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		Bemerkungen
			DFT-D2	DFT-D3	
LLL(g)	<i>gauche</i>	$P 1 2_1/a 1, Z = 4$	0,00	0,00	$\alpha$ -Phase
LLL(t)	<i>trans</i>	$P 1 2_1/a 1, Z = 4$	2,74	1,41	
LLM(g)	<i>gauche</i>	$P 1 1 2_1/a, Z = 12$	1,18	0,69	
LLM(t)	<i>trans</i>	$P 1 1 2_1/a, Z = 12$	2,46	1,00	
LLA(g)	<i>gauche</i>	$P 1 1 2_1/a, Z = 12$	1,37	1,05	
LLA(t)	<i>trans</i>	$P 1 1 2_1/a, Z = 12$	3,47	1,52	
LLB(g)	<i>gauche</i>	$P 1 1 2_1/a, Z = 12$	1,51	1,20	
LLB(t)	<i>trans</i>	$P 1 1 2_1/a, Z = 12$	3,04	1,54	



Sowohl für den DFT-D2- als auch für den DFT-D3-Ansatz wurde wie erwartet eine Verbesserung der Gitterenergien durch einen zunehmenden Grad der Fehlordnung beobachtet. Das Modell mit der Stapelsequenz LLL(g) ist jeweils energetisch bevorzugt.

Innerhalb einer gegebenen Stapelsequenz mit drei Doppelschichten ( $Z = 12$ ) ist stets das Modell mit Molekülen in *gauche*-Konformation gegenüber der *trans*-Konformation energetisch bevorzugt. Letztere ist lediglich in der Stapelsequenz LM energetisch günstiger (Tabelle 5.6).

Die Energiedifferenzen sind innerhalb der Modelle mit drei Doppelschichten für alle berechneten Stapelsequenzen gering und liegen bei maximal  $\Delta E = 3,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (DFT-D2) bzw.  $\Delta E = 1,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (DFT-D3). Innerhalb einer gegebenen Molekülkonformation sind Stapelsequenzen, die die experimentell bisher nicht nachgewiesenen A- und B-Doppelschichten enthalten, nicht signifikant ungünstiger als Sequenzen aus L- und M-Doppelschichten. Eine bevorzugte Nachbarschaft zwischen den Doppelschichten konnte nicht beobachtet werden. Stapelsequenzen aus einer Mischung aus L-, A- oder B-Schichten sind zwar energetisch nicht bevorzugt, allerdings können diese Sequenzen aus thermodynamischer Sicht nicht ausgeschlossen werden. Die geringen Energieunterschiede zwischen den einzelnen Modellstrukturen geben Grund zur Annahme, dass DL-Methionin zu Fehlordnungen neigt, da es eine unbegrenzte Zahl von Stapelsequenzen mit ähnlicher Energie gibt. Allerdings berücksichtigen die DFT-D-Rechnungen keine entropischen Beiträge. Hohe Energiebarrieren zur Verschiebung einer Doppelschicht von L oder M zu A oder B könnten ein Grund dafür sein, dass bisher keine Stapelfehlordnung von DL-Methionin bekannt ist. Bisher wurden allerdings noch keine Untersuchungen zur Berechnung der Übergangsbarrrieren durchgeführt. Moleküldynamik-Simulationen könnten hierzu Aufschluss liefern. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht realisiert.

### 5.4.3 Packungseffekte

Die Genauigkeit der DFT-D-Rechnungen lassen Schlüsse auf lokale Abweichungen zu, die durch die Anordnung benachbarter Doppelschichten verursacht werden. Als Grundlage dienen die DFT-D3-optimierten Modellstrukturen. Es ist auffällig, dass die Moleküle in *trans*-Konformation im Vergleich zu Molekülen in *gauche*-Konformation stets eine dichtere Kristallpackung bilden. Bei gleicher Stapelsequenz nimmt das Zellvolumen bei Molekülen in *gauche*-Konformation um etwa  $3 - 6 \text{ \AA}^3$  zu (Tabelle 5.5, Seite 58).

Innerhalb der Stapelsequenzen mit gegebener Molekülkonformation (*gauche* und *trans*) ist die Molekülstruktur, abgesehen von den Torsionswinkeln  $\tau(\text{N}-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}4)$ ,  $\tau(\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}4)$  und  $\tau(\text{C}3-\text{C}4-\text{S}-\text{C}5)$ , sehr ähnlich (Abbildung 5.8).

Die genannten Torsionswinkel spielen allerdings eine entscheidende Rolle für Dichte der Kristallpackung. Die Anordnung der Moleküle an der polaren Grenzschicht innerhalb einer Doppelschicht ist auf Grund des Wasserstoffbrückennetzwerks annähernd gleich. Sie hängt also nur sehr wenig von der Anordnung benachbarter Doppelschichten ab. Von größerer Bedeutung ist die Abhängigkeit der Anordnung der Moleküle an der unpolaren Grenzschicht zwischen den

Doppelschichten von der Stapelsequenz und der Molekülkonformation. Innerhalb einer gegebenen Molekülkonformation ist die Abweichung des Torsionswinkels  $\tau(\text{C3-C4-S-C5})$  in den Stapelsequenzen LA und LB größer als in den Stapelsequenzen LL und LM. Durch diese Abweichung sind die Schwefel-Schwefel-Abstände der Moleküle zwischen den Doppelschichten in den Stapelsequenzen LA und LB (*gauche*: 4,4 Å, *trans*: 3,9 Å) bei gegebener Molekülkonformation kürzer als in den Sequenzen LL (*gauche*: 4,7 Å, *trans*: 4,5 Å) und LM (*gauche*: 4,5 Å, *trans*: 4,0 Å). Gleichzeitig führt die Abweichung des Torsionswinkels  $\tau(\text{C3-C4-S-C5})$  zu größeren Lücken zwischen den Doppelschichten und dadurch zu weniger dichten Kristallpackungen. Daraus resultiert innerhalb einer gegebenen Molekülkonformation eine Zellvolumenzunahme für die Stapelsequenzen LA und LB (Tabelle 5.5). Dies könnte einer der Gründe sein, warum bisher experimentell keine Stapelsequenz mit Doppelschichten vom Typ A und B beobachtet worden sind.

Tabelle 5.8: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und DFT-D3-optimierten Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel ausgewählter Modelle von DL-Methionin.

	$\alpha$ -Phase Exp.	$\beta$ -Phase Exp. <sup>a</sup>	LL(g)	LL(t)	LM(g)	LM(t)	LA(g)	LA(t)	LB(g)	LB(t)
C1-O1	1,266	1,255	1,276	1,275	1,276	1,275	1,276	1,275	1,276	1,275
C1-O2	1,238	1,242	1,264	1,264	1,264	1,264	1,264	1,264	1,264	1,265
C2-N	1,482	1,494	1,490	1,490	1,490	1,490	1,490	1,490	1,490	1,490
C1-C2	1,515	1,528	1,536	1,536	1,535	1,536	1,535	1,536	1,535	1,536
C2-C3	1,549	1,525	1,537	1,537	1,538	1,537	1,539	1,537	1,539	1,537
C3-C4	1,502	1,513	1,530	1,529	1,530	1,528	1,531	1,528	1,530	1,528
C4-S	1,805	1,807	1,814	1,817	1,814	1,816	1,814	1,817	1,815	1,817
C5-S	1,793	1,787	1,808	1,806	1,809	1,806	1,809	1,807	1,809	1,807
O1-C1-O2	125,19	126,34	125,60	125,63	125,60	125,58	125,58	125,59	125,61	125,58
O1-C1-C2	116,83	116,68	117,17	117,25	117,11	117,43	117,20	117,39	117,26	117,51
O2-C1-C2	117,83	116,90	117,13	117,03	117,18	116,90	117,11	116,93	117,02	116,82
C1-C2-N	109,12	109,09	109,07	109,03	109,13	108,87	109,03	108,86	109,01	108,75
C3-C2-N	109,26	110,69	111,22	111,40	111,44	111,26	111,53	111,29	111,49	111,24
C1-C2-C3	108,29	109,05	108,65	108,68	108,65	108,90	108,79	108,91	108,59	108,83
C2-C3-C4	113,79	114,76	114,65	114,64	114,56	114,17	114,53	114,10	114,74	114,20
C3-C4-S	113,22	109,04	113,59	108,97	113,82	109,66	113,45	109,69	113,26	109,52
C4-S-C5	99,88	100,42	100,81	100,07	100,44	99,46	100,23	99,26	100,23	99,60
O2-C1-C2-N	-29,37	-31,05	-31,09	-31,14	-30,59	-33,13	-30,78	-33,16	-31,68	-34,19
N-C2-C3-C4	-59,87	-54,35	-56,81	-52,37	-54,50	-53,17	-50,96	-53,50	-51,46	-53,74
C1-C2-C3-C4	-178,62	-174,36	-176,87	-172,51	-174,77	-173,17	-171,25	-173,52	-171,58	-173,54
C2-C3-C4-S	177,36	-179,32	173,29	179,94	178,28	-179,80	-179,78	-178,76	178,43	178,94
C3-C4-S-C5	68,95	-174,43	66,71	170,38	67,90	-174,72	73,93	-177,06	72,91	-178,14

<sup>a</sup>Taniguchi *et al.* (1980) <sup>[65]</sup>

## 5.5 Zusammenfassung

Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin bilden Schichtstrukturen, in denen die Moleküle zu Doppelschichten miteinander verknüpft und entlang der  $c$ -Achsen gestapelt sind. Die beiden Polymorphe zeigen die gleiche Anordnung der Moleküle innerhalb der Doppelschicht, unterscheiden sich allerdings in der Stapelung der Doppelschichten und der Molekülkonformation.

Es wurden Gitterenergieminimierungen an einem Satz geordneter Modelle mit zwei bzw. vier (Dreiding-Kraftfeld) und zwei bzw. drei Doppelschichten (DFT-D) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen unter Verwendung des Dreiding-Kraftfelds geben die experimentell bestimmte Stabilitätsreihenfolge der Polymorphe von DL-Methionin bei tiefen Temperaturen wieder. Das Strukturmodell mit der Stapelsequenz LM(t), das der  $\beta$ -Phase von DL-Methionin entspricht, ist das energetisch günstigste Modell. Dagegen ist das Modell LL(g), das der  $\alpha$ -Phase entspricht, um  $5,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  weniger stabil. Strukturmodelle mit Molekülen in *trans*-Konformation sind auf Grundlage der Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeld-Methoden gegenüber den Modellen mit Molekülen in *gauche*-Konformation deutlich bevorzugt. Bei gegebener Molekülkonformation liegt die Bandbreite der relativen Energien aller Modelle innerhalb von ca.  $1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (*gauche*) bzw.  $0,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (*trans*). Auf Grund der geringen Energieunterschiede wäre eine Fehlordnung für DL-Methionin aus thermodynamischer Sicht möglich.

Genauere Ergebnisse liefern in der Regel Gitterenergieminimierungen unter Verwendung von DFT-D-Methoden. Das Energieranking zwischen den Kraftfeld- und DFT-D-Methoden unterscheidet sich stark. Innerhalb der DFT-D3-Rechnungen ist das Modell LL(g) gegenüber dem Modell LM(t) um  $0,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler. Dies widerspricht der experimentell bestimmten Stabilitätsreihenfolge von DL-Methionin bei tiefen Temperaturen. Strukturmodelle mit Molekülen in *gauche*-Konformation sind den Modellen mit Molekülen in *trans*-Konformation fast ausnahmslos bevorzugt. Allerdings beträgt die Bandbreite der relativen Energien aller Modelle (unabhängig von der Molekülkonformation) nur bei etwa  $1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Energieunterschiede sind also nicht signifikant. Auf Grundlage der Ergebnisse der DFT-D-Rechnungen wäre aus thermodynamischer Sicht eine Stapelfehlordnung für DL-Methionin möglich. Der experimentelle Nachweis hierfür steht allerdings noch aus.

Nicht nur die Kraftfeld-Methoden, sondern auch die DFT-D-Methoden scheinen für das System DL-Methionin an ihre Grenzen zu stoßen. Die relativen Gitterenergien sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden.

## 6 Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III)

### 6.1 Verwendung und Synthese

Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III) ( $C_{32}H_{16}AlClN_8$ , Abbildung 6.1), im Folgenden AlPcCl abgekürzt, ist ein molekularer Komplex und zählt zur Gruppe der Metall-Phthalocyaninen, deren makrocyclisches, aromatisches Heteroringsystem 18 konjugierte  $\pi$ -Elektronen umfasst. Zwei sehr bekannte Derivate dieses Grundgerüsts sind der Eisen(III)-Komplex des Hämoglobins und der Magnesiumkomplex Chlorophyll. Diese beiden Verbindungen und AlPcCl erfüllen die  $(4n + 2)\pi$ -Elektronenregel nach Hückel<sup>[90]</sup>. Metall-Phthalocyaninkomplexe sind auf Grund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität in vielen wissenschaftlichen Bereichen von großem Interesse. AlPcCl bietet einen grünstichigen blauen Farbton und ist international im Colour Index<sup>[91]</sup> als C.I. Pigment Blue 79 registriert<sup>[92]</sup>. Es findet als Druckfarben, besonders als eine kupferfreie Alternative zu Kupferphthalocyanin (C.I. Pigment Blue 15) Anwendung. Auf Grund seiner halbleitenden Eigenschaften und seines hohen Lichtabsorptionskoeffizienten kann AlPcCl in der Photovoltaik und Optoelektronik verwendet werden<sup>[93,94]</sup>. Zudem kann AlPcCl als Lochtransportmaterial in organischen Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLEDs) eingesetzt werden, wenn es mit Aluminium-tris(8-hydroxychinolin, Alq<sub>3</sub>) gepaart wird<sup>[95]</sup>. In der Photodynamischen Therapie (PDT), einer Methode zur Behandlung von Tumoren, kann AlPcCl als Bestandteil eines nanostrukturellen Systems als Photosensibilisator benutzt werden<sup>[96]</sup>. Die breite Vielfalt an chemischen Derivaten machen AlPcCl und andere Metall-Phthalocyaninkomplexe für die Wissenschaft und Industrie hochinteressant.

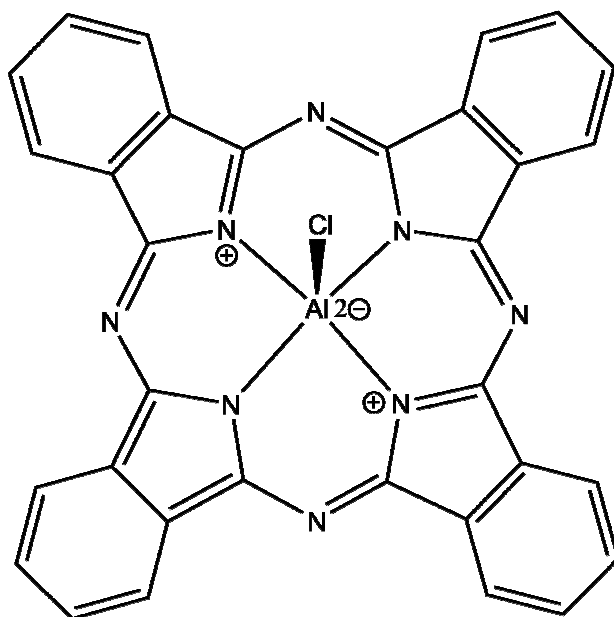


Abbildung 6.1: Strichformel von AlPcCl.

AlPcCl kann beispielsweise aus Phthalodinitril und Aluminium(III)-chlorid in 1-Chlornaphthalin in einer Eintopfreaktion synthetisiert werden<sup>[97]</sup> (Abbildung 6.2).

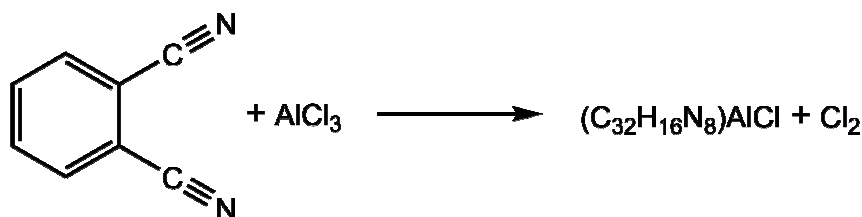


Abbildung 6.2: Synthese von AlPcCl.

## 6.2 Bisherige Arbeiten zur Bestimmung der Kristallstruktur von AlPcCl

Wynne (1984)<sup>[98]</sup> veröffentlichte die Einkristallstrukturen von AlPcCl und seines höheren Homologen GaPcCl. Während die Kristallstruktur von GaPcCl geordnet ist und ohne Probleme bestimmt werden konnte, gestaltete sich die Kristallstrukturbestimmung von AlPcCl deutlich schwieriger. Bei Raumtemperatur wurde die Elementarzellenmetrik mit  $a = 13,776(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,775(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,059(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,36(3)^\circ$ ,  $\beta = 108,60(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90,16(3)^\circ$  und  $V = 2498 \text{ \AA}^3$  bestimmt. Die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$  mit  $Z = 4$  ( $Z' = 2$ ).

Die Moleküle ordnen sich in Schichten entlang  $[001]$  an. Die Elementarzelle enthält vier Schichten (Abbildung 6.3). Die erste Schicht, die aus den Molekülen A gebildet wird, und ihre durch Inversion gebildete Symmetriekopie B (zweite Schicht), sind geordnet. Die dritte und vierte Schicht sind fehlgeordnet. Die Moleküle in der dritten und vierten Schicht können entweder die Positionen C und D oder die Positionen C' und D' einnehmen. Beide Positionen weichen um  $(-0,150, 0,347, 0)$  voneinander ab. Innerhalb einer Schicht sind die Moleküle geordnet. Eine Kombination der Position C mit C' oder D' würde zu einer chemisch unsinnigen Überlappung der Moleküle führen. Die Positionen C und D', ebenso wie C' und D, sind durch kristallographische Inversionszentren miteinander verknüpft. Die Besetzungen aller Atome innerhalb der dritten und vierten Schicht müssen daher gleich sein, das heißt sie haben eine Besetzung von  $\frac{1}{2}$ .

Die Datenqualität der Einkristallstrukturanalyse von Wynne<sup>[98]</sup> war sehr begrenzt. Die Gütekriterien der Strukturverfeinerung sind auf Grund der Fehlordnung vergleichsweise schlecht ( $R$ -Wert = 0,137). Lediglich die Al- und Cl-Atome der geordneten Moleküle A und B konnten anisotrop verfeinert werden; alle anderen Atome dieser Moleküle wurden isotrop verfeinert. Für die fehlgeordneten Moleküle C, C', D und D' konnten nur die Positionen der Al-, Cl-Atome und einiger anderer Atome gefunden und isotrop verfeinert werden (Abbildung 6.4). Außerdem lag das Reflex-Parameter-Verhältnis bei lediglich 4,5.

Aus den Koordinaten der geordneten Moleküle A konnte die Molekülstruktur bestimmt werden. Das Phthalocyaninsystem ist fast planar. Das zentrale  $\text{Al}^{3+}$ -Kation hat eine Koordinationszahl von fünf und es koordiniert an die vier äußeren N-Atome des Phthalocyaninrings und an das

Cl-Atom in einer quadratisch-pyramidalen Gestalt. Dies ist selten für  $\text{Al}^{3+}$ -Komplexe. Das  $\text{Al}^{3+}$ -Kation steht um  $0,410(6) \text{ \AA}$  über der Phthalocyanin-Hauptebene. Die apikale Al-Cl-Bindung ist  $2,179(6) \text{ \AA}$  lang.

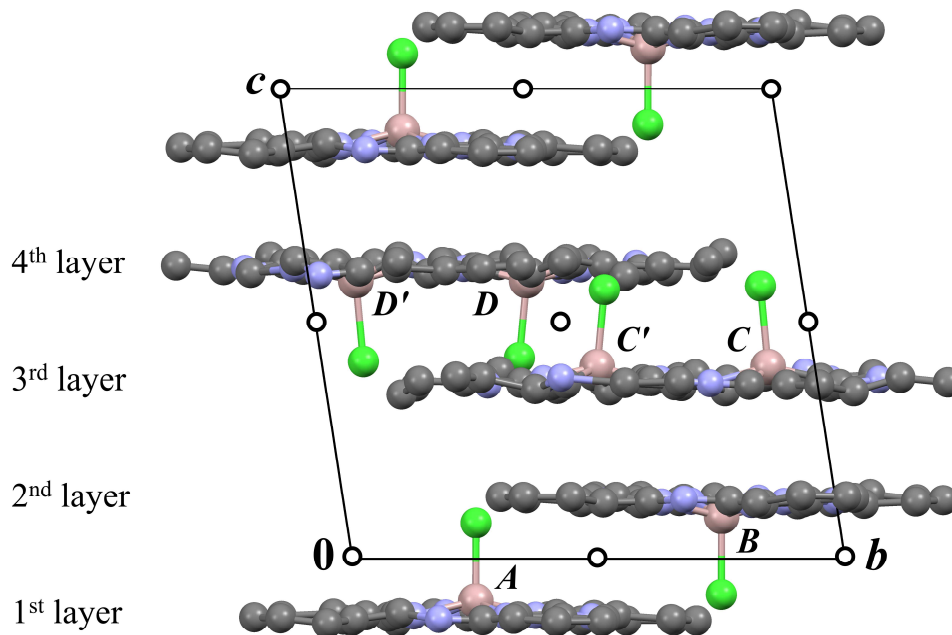


Abbildung 6.3: Kristallstruktur von AlPcCl, bestimmt mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Blickrichtung entlang  $[100]$ . Die Buchstaben A-D bezeichnen die Moleküle in den verschiedenen Schichten. In der dritten und vierten Schicht sind alle Atome fehlgeordnet und manche Atompositionen falsch. Die kleinen Kreise bezeichnen kristallographische Inversionszentren.

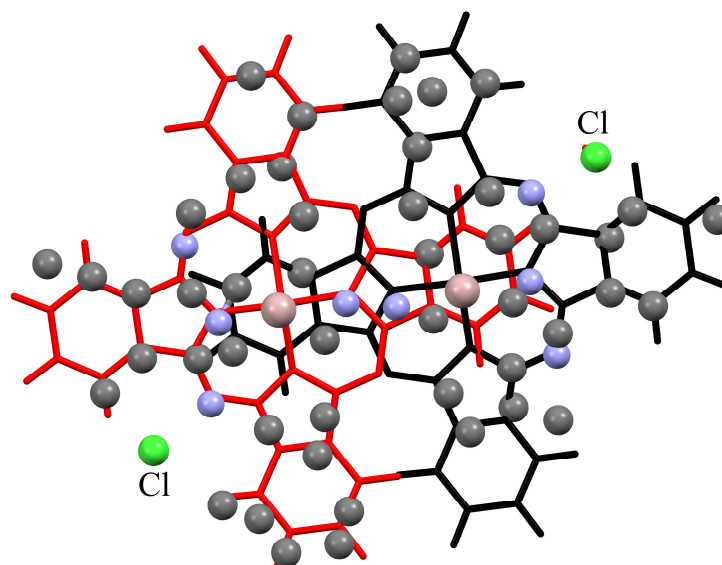


Abbildung 6.4: Überlagerung der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten Atompositionen der dritten Schicht (farbig) und zwei DFT-D optimierten Molekülen (rot und schwarz). Blickrichtung senkrecht zur dritten Schicht.

Prinzipiell kann der AlPcCl-Komplex eine  $4mm$ -Symmetrie ( $C_{4v}$ ) annehmen. Die Molekülstruktur wird aber durch die molekulare Packung verzerrt. Allerdings sind alle experimentell bestimmten Atompositionen unsicher. Die Abweichungen von der  $4mm$ -Symmetrie liegen innerhalb des Fehlerbereichs. In der geordneten Kristallstruktur von GaPcCl nehmen die Moleküle  $4mm$ -Symmetrie mit deutlich geringeren experimentellen Fehlern an. Gasphasen-Elektronenbeugungsdaten von AlPcCl deuten ebenfalls auf volle  $4mm$ -Symmetrie hin<sup>[94]</sup>.

Um die optischen und elektrischen Eigenschaften zu verstehen, und für alle Arten von Festkörperberechnungen als auch für Crystal Engineering ist die aktuelle Beschreibung der Kristallstruktur von AlPcCl unzureichend und sollte besser im Detail beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst Kristallisationsexperimente durchgeführt werden und anschließend die Kristallstruktur von AlPcCl neu bestimmt werden. Außerdem soll die Stapelfehlordnung von AlPcCl unter Verwendung der OD-Theorie beschrieben werden. Die mit Hilfe der OD-Theorie konstruierten geordneten Modelle werden mit Gitterenergieminimierungen optimiert, um Aufschluss über die Lokalstruktur zu erzielen. Dazu wurde ein an das System AlPcCl angepasstes Kraftfeld verwendet. Präzisere Berechnungen wurden anschließend mit der DFT-D-Methode durchgeführt. Aus den Berechnungen wurden bevorzugte Stapelsequenzen abgeleitet, Modelle mit bis zu 100 Schichten aufgebaut und Abweichungen von der gemittelten Struktur diskutiert.

### 6.3 Kristallisationsexperimente und Versuch der Kristallstrukturlösung

Das zur Kristallisation verwendete AlPcCl wurde von Hangzhou Color Rich Chem Co., LTD, China erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Wie in der Literatur<sup>[98]</sup> beschrieben, wurde das blaue Pulver von AlPcCl bei etwa 923 K und im Vakuum ( $4,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) sublimiert. (Details der Kristallisationsexperimente siehe Abschnitt B.4.)

Statt der erwarteten schwarzen plättchenförmigen Einkristalle, wurde ein dunkelblaues Pulver erhalten. Von diesem wurde ein Röntgenpulverdiagramm aufgenommen.

Die Messungen der Pulverdiagramme der Ausgangssubstanz und des Sublimats wurden im Transmissionsmodus auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer zwischen zwei Folien (Ausgangssubstanz) bzw. in einer Glaskapillare ( $d = 1,0$  mm) mit einem gebogenen primärseitigen Ge(111)-Monochromator und linearem ortsempfindlichen Detektor unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 1,5406$  Å) im Bereich von  $2,00$ - $59,99^\circ$  (Ausgangssubstanz) bzw.  $2,00$ - $79,99^\circ$  (Sublimat) in  $2\theta$  in  $0,01^\circ$ -Schritten aufgenommen (Abbildung 6.5).

Beim Vergleich der Pulverdiagramme des Sublimats und der Ausgangssubstanz fiel auf, dass die Reflexlagen und -intensitäten im Bereich von etwa  $25^\circ$  in  $2\theta$  teils deutlich voneinander abweichen. Im Pulverdiagramm des Sublimats ist bei etwa  $32^\circ$  in  $2\theta$  ein Reflex zu sehen, der im Pulverdiagramm der Urschubstanz nicht vorhanden ist. Möglicherweise fand während der Sublimation ein Zersetzungsprozess oder eine Phasenumwandlung statt.



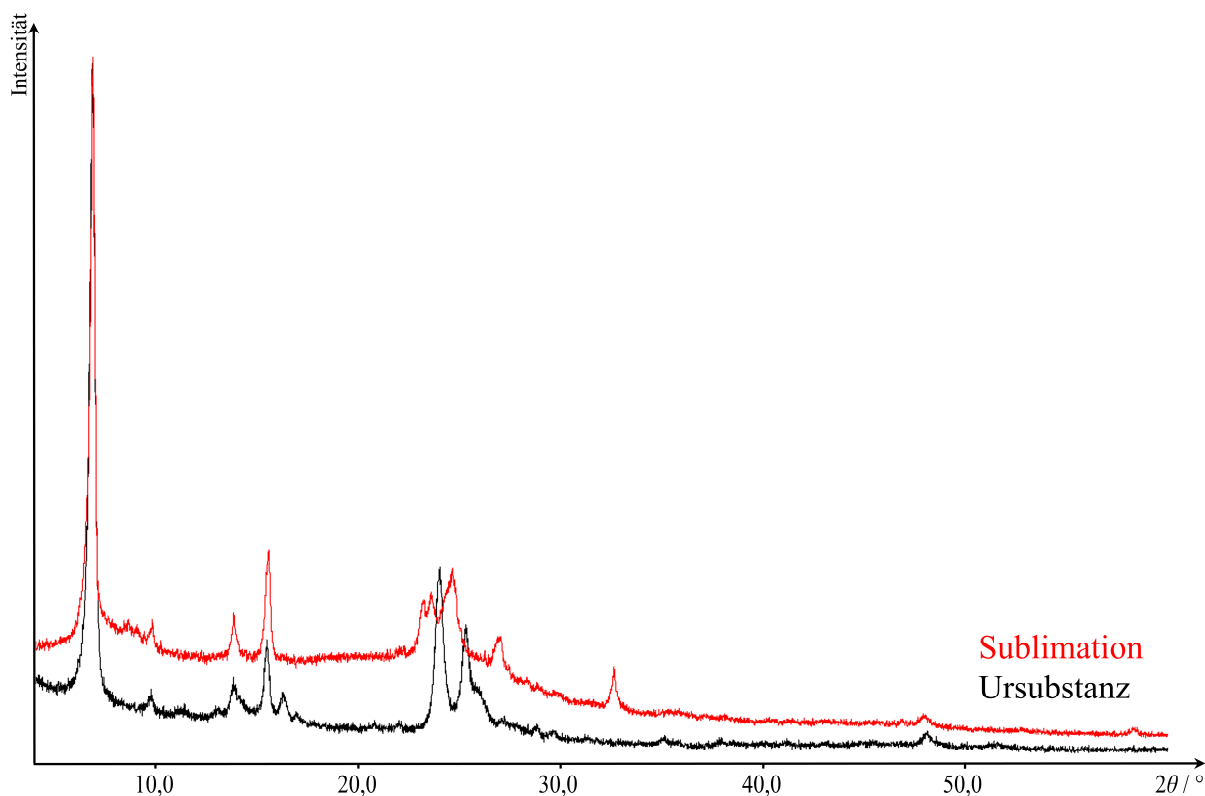


Abbildung 6.5: Röntgenpulverdiagramme des Sublimats (rot) und der Ursubstanz (schwarz) von AlPcCl.

Da aus den Kristallisationsexperimenten keine Einkristalle erhalten werden konnten, wurde versucht die Kristallstruktur aus Röntgenpulverdaten zu lösen. Das Pulverdiffraktogramm wurde auf den Bereich  $2,00 - 39,99^\circ$  in  $2\theta$  reduziert. Für die Kristallstrukturbestimmung wurden die von Wynne<sup>[98]</sup> veröffentlichten Zellparameter  $a = 13,776(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,775(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,059(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,36(3)^\circ$ ,  $\beta = 108,60(3)^\circ$  und  $\gamma = 90,16(3)^\circ$  verwendet. Die PAWLEY-Verfeinerung schlug fehl. Die Reflexlagen passten nicht zur angegebenen Elementarzelle. Die verwendeten Zellparameter wurden zur Strukturlösung nicht weiter verwendet.

Für eine Indizierung wurde der oben genannte  $2\theta$ -Bereich verwendet. Es wurden mehrere Elementarzellen verschiedener Kristallsysteme vorgeschlagen (Abschnitt B.5). Die PAWLEY-Verfeinerungen für all diese Zellen schlug allerdings fehl. Dem Pulverdiagramm konnte keine der erhaltenen Zellen zugeordnet werden. Die Qualität des Pulverdiffraktogramms ist für eine Strukturlösung nicht ausreichend.

## 6.4 Ordnungs-Unordnungs-Theorie

### 6.4.1 Struktur eines einzelnen Moleküls

DFT-D-Berechnungen unter Verwendung des PBE-Funktional zeigen, dass ein isoliertes AlPcCl-Molekül eine  $4mm$ -Symmetrie aufweist. Folglich werden Abweichungen von der idealen  $4mm$ -Symmetrie, die in Einkristalldaten beobachtet wurden, entweder von Packungseffekten oder von experimentellen Fehlern verursacht. Gemäß der DFT-D-Rechnungen beträgt

die Länge der Al–Cl-Bindung 2,156 Å; die Al–N-Bindungslängen sind 1,984(1) Å und die Cl–Al–N-Winkel sind 102,95(6)°. Das Phthalocyaninsystem ist nahezu planar, und das Al<sup>3+</sup>-Kation liegt um 0,585 Å über der AlPcCl-Hauptebene. Dies ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

#### 6.4.2 Struktur einer einzelnen Schicht

Die erste Einzelschicht wird durch Moleküle 'A' gebildet (Abbildung 6.3). Innerhalb der Schicht sind die Moleküle in einer recht dichten Packung angeordnet (Abbildung 6.6). Die Basisvektoren sind  $\mathbf{a}_L = \mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}_L = \mathbf{b}$  mit  $a_L = b_L \approx 13,77$  Å,  $\gamma_L = 90^\circ$ . Unter der Annahme, dass die Moleküle keine Verzerrungen und volle  $4mm$ -Punktgruppensymmetrie aufweisen, dann ist die Schichtgruppe  $p4$  (No. 49)<sup>[71]</sup>.

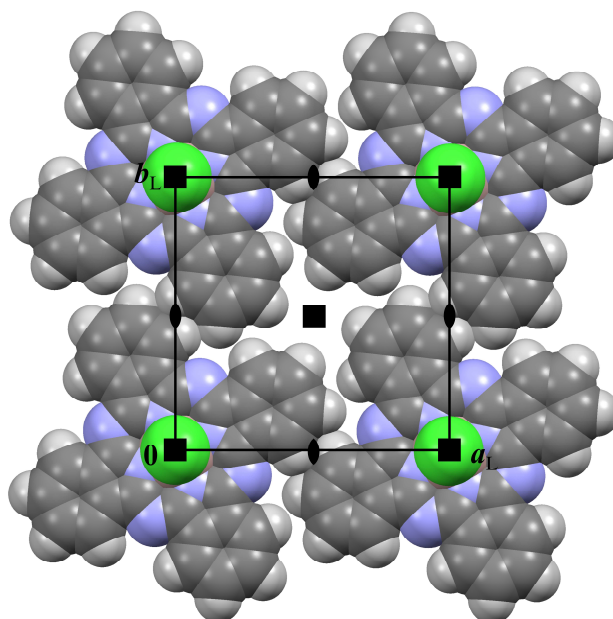


Abbildung 6.6: Anordnung der Moleküle in einer einzelnen Schicht.  $\mathbf{a}_L$  und  $\mathbf{b}_L$  bezeichnen die Basisvektoren der quadratischen Elementarzelle der Schicht. Blickrichtung senkrecht zur Schicht (Blick entlang der  $\mathbf{c}_L$ -Richtung, Schichtgruppe  $p4$ ). Zwei- und vierzählige Drehachsen sind Symmetrieelemente der Schicht.

Die Schichtdicke bezieht sich auf die Dicke des Phthalocyanin-Rests (3,29 Å). Wird der zugehörige Vektor  $\mathbf{c}_L$  parallel zum Normalenvektor der Schicht gewählt, dann ist  $c_L = 3,29$  Å,  $\alpha_L = \beta_L = 90^\circ$ .

#### 6.4.3 Struktur einer Doppelschicht

Aufeinanderfolgende Einzelschichten sind entlang der  $\mathbf{c}_L$ -Richtung gestapelt. Die zweite Einzelschicht wird von Molekülen 'B' gebildet, welche eine invertierte Orientierung haben (Abbildung 6.3). Diese Schicht ist weiterhin gegen die erste Einzelschicht um  $(\mathbf{a}_L/2 + \mathbf{b}_L/2 + \mathbf{c}_L)$  verschoben, sodass die Cl-Atome der ersten Einzelschicht genau die Lücken zwischen den Molekülen der zweiten Schicht füllen und umgekehrt (Abbildung 6.7). Daraus resultieren eine

sehr effiziente Packung und eine energetisch bevorzugte antiparallele Anordnung der molekularen Dipole.

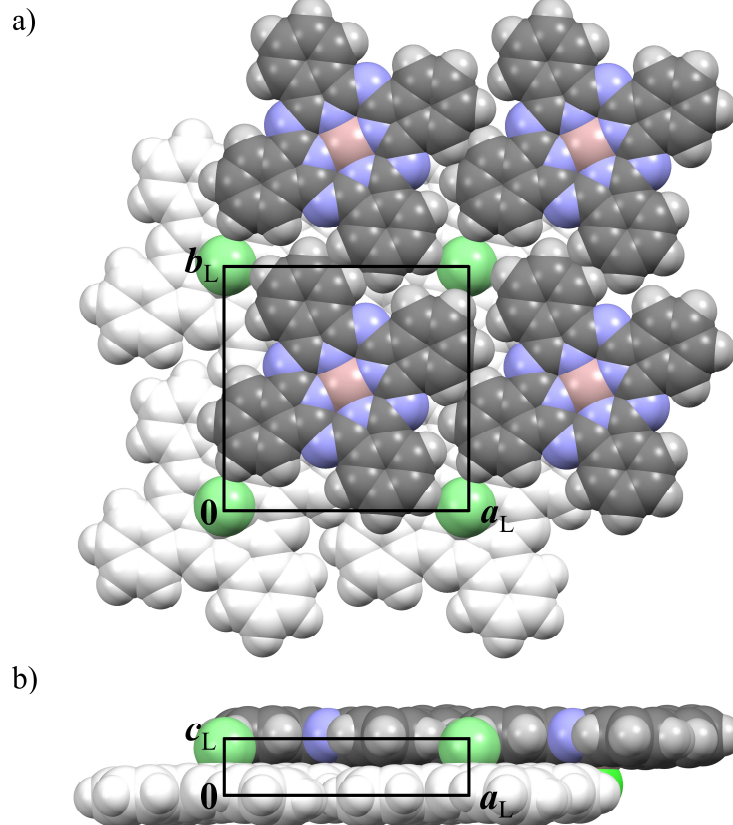


Abbildung 6.7: Doppelschicht der Kristallstruktur von AlPcCl, bestehend aus zwei Einzelschichten. Die Cl-Atome (hellgrün) der ersten Einzelschicht füllen die Lücken zwischen den Molekülen der zweiten Einzelschicht (farbig). a) Blickrichtung parallel zu  $c_L$ . b) Blickrichtung parallel zu  $b_L$ .

Die zweite Einzelschicht wird von der ersten Einzelschicht nicht nur durch eine  $n$ -Gleitspiegelebene mit der Translationskomponenten  $(a_L/2 + b_L/2)$  erzeugt. Durch die Kombination der Einzelschichtsymmetrie  $p4$  mit der  $n$ -Gleitspiegelebene entstehen weitere Symmetrieelemente: Inversionszentren und  $\bar{4}$ -Inversionsachsen (Abbildung 6.8). Die resultierende Doppelschicht hat die Schichtgruppensymmetrie  $p4/n$  (No. 52)<sup>[71]</sup> und die Gitterparameter  $a_D = a_L$ ,  $b_D = b_L$ ,  $c_D = 2c_L$ ,  $\alpha_D = \beta_D = \gamma_D = 90^\circ$ . Als Ursprung wurde der gleiche Punkt gewählt wie in der ersten Einzelschicht, d. h. auf der vierzähligen Drehachse.

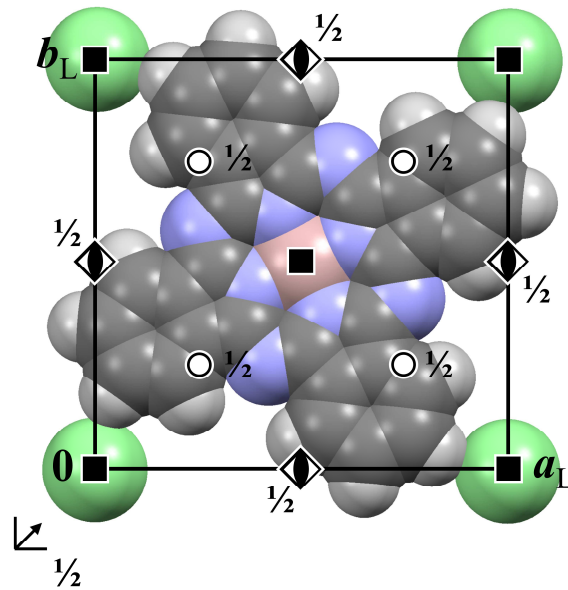


Abbildung 6.8: Zweite Einzelschicht der Kristallstruktur von AlPcCl mit Cl-Atomen (hellgrün) der ersten Einzelschicht. Die Gleitspiegelebene  $n$ , die Inversionszentren und die Inversionspunkte der  $\bar{4}$ -Inversionsachsen sind auf Höhe  $z = 1/2$ .

#### 6.4.4 Stapelung der zweiten Doppelschicht (dritte und vierte Einzelschicht)

In der dritten Einzelschicht haben die Moleküle (C oder C') die gleiche molekulare Orientierung wie in der ersten Einzelschicht. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen der Moleküle (C oder C') in der dritten Einzelschicht sind über den „äußeren“ N-Atomen der Moleküle (B) der zweiten Einzelschicht lokalisiert (Abbildung 6.9a). Der Al...N-Abstand ist allerdings so groß (exp. 3,70-3,76 Å bzw. 3,45 Å aus DFT-D-Rechnungen), dass keine speziellen Wechselwirkungen zwischen den Al- und N-Atomen zu erwarten sind.

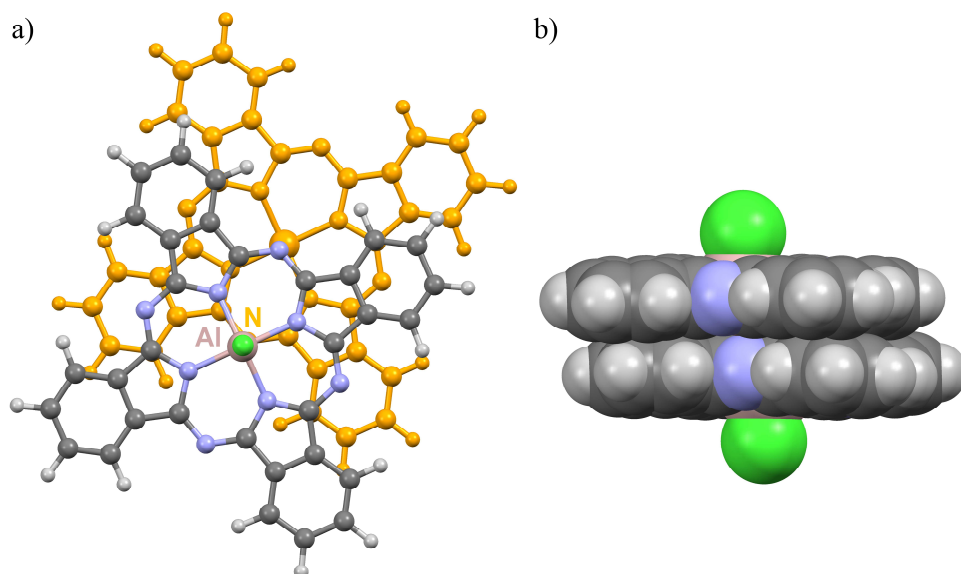


Abbildung 6.9: a) Position eines Moleküls (C) der dritten Einzelschicht (farbig) über einem Molekül (B) der zweiten Einzelschicht (orange). b) seitliche Ansicht.

Die Energie zwischen beiden Molekülen wird sicherlich mehr von der hohen Zahl von nahen Atom-Atom-Wechselwirkungen zwischen den Phthalocyaninringen dominiert (Abbildung 6.9b). Da die zweite Einzelschicht eine vierzählige Symmetrie aufweist, gibt es vier symmetrieäquivalente Möglichkeiten die dritte Einzelschicht über der zweiten Einzelschicht zu platzieren (Abbildung 6.10). Dies ist der Ursprung der Fehlordnung in der Kristallstruktur von AlPcCl.

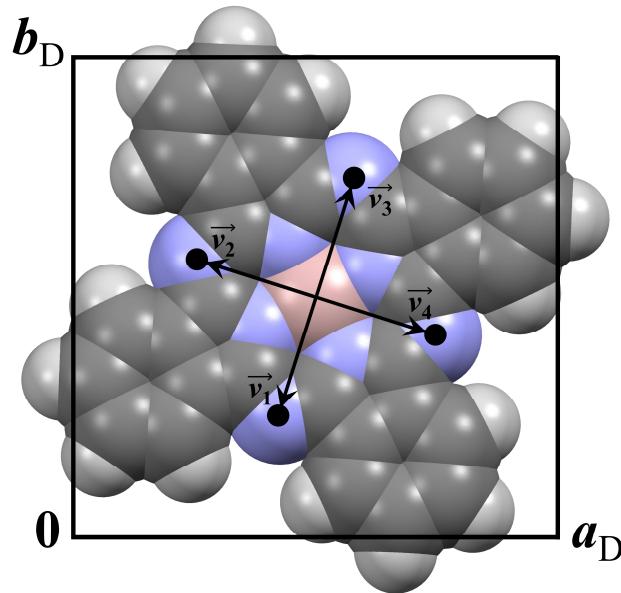
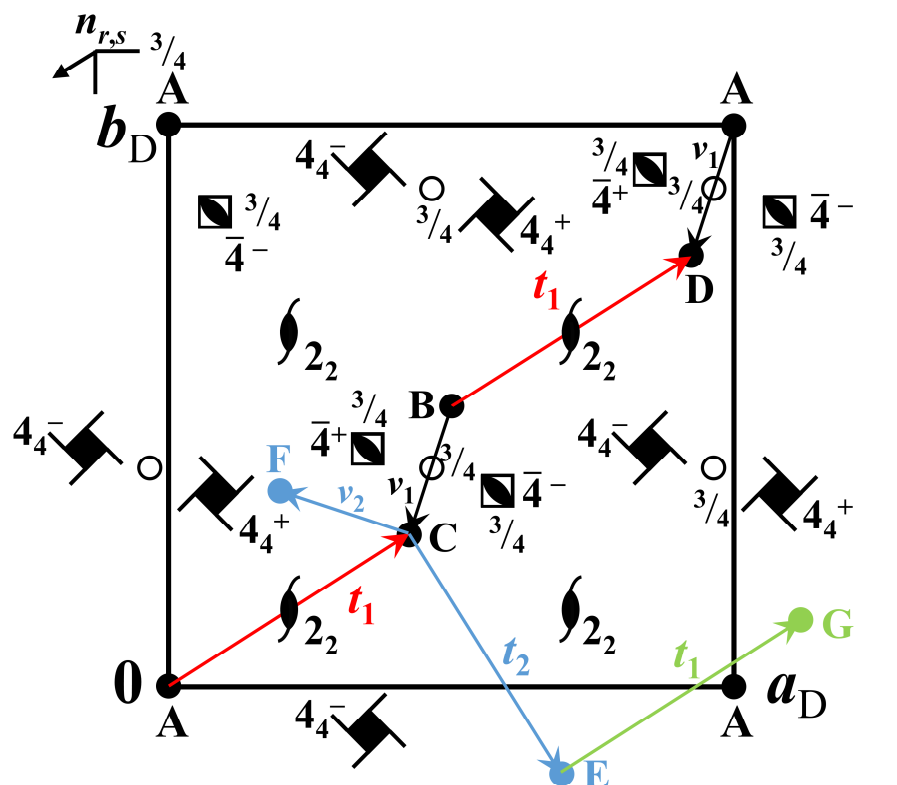


Abbildung 6.10: Die vier Möglichkeiten um ein Molekül der dritten Einzelschicht über einem Molekül der zweiten Einzelschicht zu platzieren. Die schwarzen Punkte zeigen die möglichen Positionen der Al-Atome der dritten Schicht an.

Die vierte Einzelschicht wird von der dritten Einzelschicht in gleicher Weise wie zweite Einzelschicht von der Ersten durch eine  $n$ -Gleitspiegelebene, Inversionszentren und  $\bar{4}$ -Achsen erzeugt.

Insgesamt wird die zweite Doppelschicht (dritte und vierte Einzelschicht) von der ersten Doppelschicht (erste und zweite Einzelschicht) durch eine  $n_{r,s}$ -Gleitspiegelebene erzeugt. Die intrinsische Translation dieser  $n_{r,s}$ -Gleitspiegelebene kann vier verschiedene Werte annehmen, die durch die Vektoren  $\mathbf{v}_1$ - $\mathbf{v}_4$  mit  $\mathbf{v}_1 = -0,092 \mathbf{a}_D - 0,244 \mathbf{b}_D$ ,  $\mathbf{v}_2 = -0,244 \mathbf{a}_D + 0,092 \mathbf{b}_D$ ,  $\mathbf{v}_3 = -\mathbf{v}_1$  und  $\mathbf{v}_4 = -\mathbf{v}_2$  bezeichnet werden (Abbildung 6.10). Obwohl alle vier Vektoren symmetrieäquivalent sind, wurden überraschenderweise experimentell nur Strukturen mit zwei der vier Vektoren ( $\mathbf{v}_1$  und  $\mathbf{v}_2$ ) beobachtet.

Die Indizes  $r$  und  $s$  im Symbol  $n_{r,s}$  bezeichnen nach der OD-Gruppoid-Theorienotation<sup>[99]</sup> eine seitliche Verschiebung von  $r \cdot \mathbf{a}_D/2 + s \cdot \mathbf{b}_D/2$ . Dementsprechend sind die Werte für  $\mathbf{v}_1$   $r = -0,184$ ,  $s = -0,488$ , für  $\mathbf{v}_2$   $r = -0,488$ ,  $s = 0,184$ , für  $\mathbf{v}_3$   $r = 0,184$ ,  $s = 0,488$  und für  $\mathbf{v}_4$   $r = 0,488$ ,  $s = -0,184$ .



$n_{r,s}$  Gleitspiegelebene mit Translation um  $-0.092 a_D - 0.244 b_D$

$\bar{4}^+$ : Rotation um  $90^\circ$ , gefolgt einer Inversion

$\bar{4}^-$ : Rotation um  $-90^\circ$ , gefolgt von einer Inversion

$2_2$ : Rotation um  $180^\circ$ , Translation um  $\frac{1}{2}c_D$

$4_4^+$ : Rotation um  $90^\circ$ , Translation um  $\frac{1}{4}c_D$

$4_4^-$ : Rotation um  $-90^\circ$ , Translation um  $\frac{1}{4}c_D$

$v_1$ : Translationskomponente der  $n_{r,s}$  Gleitspiegelebene

$v_2$ : Translationskomponente der  $n_{r,s}$  Gleitspiegelebene

$t_1$ : Translationsvektor von der ersten zur zweiten Doppelschicht

$t_2$ : Translationsvektor von der zweiten zur dritten Doppelschicht

Abbildung 6.11: In schwarz und rot: Symmetrieelemente, die für den Fall von  $v_1$  die erste Doppelschicht (erste und zweite Einzelschicht) mit der zweiten Doppelschicht (dritte und vierte Einzelschicht) verknüpfen. Die Molekülpositionen in den einzelnen Schichten sind mit A, B, C und D gekennzeichnet. In blau: Translation  $t_2$ , die die zweite Doppelschicht mit der dritten Doppelschicht im Tripel '12' miteinander verknüpft. Die Molekülpositionen in der dritten Doppelschicht sind mit E und F gekennzeichnet. In grün: Translationsvektor  $t_1$ , der die dritte mit der vierten Doppelschicht in der periodischen Stapelsequenz '1212' miteinander verknüpft. Die entsprechenden Molekülpositionen in der vierten Doppelschicht sind G (gezeigt) und H (nicht gezeigt; ausgehend von G verschoben um  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). Manche Symmetrieelemente, die die erste mit der zweiten Doppelschicht verknüpfen, sind auch für die Verknüpfung der zweiten mit der dritten Doppelschicht gültig, z.B. die  $4_4^-$ -Schraubenachse. Aber keine von diesen Symmetrieelementen sind gültig, um die vierte Doppelschicht in der Stapelsequenz '1212' zu erzeugen.

Die Kombination der  $n_{r,s}$ -Gleitspiegelebene mit der  $p4/n$ -Symmetrie der ersten Doppelschicht führt zu weiteren Symmetrieelementen, die die erste Doppelschicht mit der zweiten Doppelschicht verknüpft. Dies beinhaltet Inversionszentren (zwischen der ersten und zweiten Doppelschicht),  $\bar{4}$ -Achsen, vierzählige Schraubenachsen mit einer Translationskomponente von  $c_D$ , und eine schlichte Translation. Eigentlich ist die zweite Doppelschicht lediglich eine Translationskopie der ersten Doppelschicht mit einem Translationsvektor von  $t_1 = 0,408 a_D + 0,256 b_D + c_D$  (für  $v_1$ ) oder  $t_2 = 0,256 a_D + 0,592 b_D + c_D$  (für  $v_2$ ).

#### 6.4.5 OD-Gruppoid-Symbol

Die Schichtsymmetrie und die Symmetrieeoperationen können in einem OD-Gruppoid-Symbol kombiniert werden, um nachfolgende Schichten zu erzeugen. Als Ausgangs-OD-Schicht wurde die bereits erwähnte Doppelschicht mit  $p4/n$ -Symmetrie gewählt. Diese Schichtsymmetrie und die Symmetrieeoperationen für die Erzeugung nachfolgender Schichten können in einem Gruppoid-Symbol kombiniert werden. Das OD-Gruppoid-Symbol gibt die Schichtsymmetrie in der ersten Zeile und die Symmetrieeoperationen zwischen den Schichten in den folgenden ein oder zwei Zeilen an. Die Stapelrichtung wird in runden Klammern gekennzeichnet<sup>[69]</sup>. Auf Grund der tetragonalen Symmetrie der Ausgangsdoppelschicht sind zur Aufstellung des OD-Gruppoid-Symbols fünf statt drei Blickrichtungen zu berücksichtigen<sup>[99]</sup>. Die Reihenfolge der Blickrichtungen ist  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $([001])$ ,  $[110]$  und  $[1\bar{1}0]$  (Wahl der Basisvektoren entsprechend den International Tables, Vol. A, Kapitel 2)<sup>[99,100]</sup>. Folglich lautet das Gruppoid-Symbol für AlPcCl

$$p \ 1 \ 1 \quad (4) \quad 1 \ 1$$

$$\left\{ \bar{1} \ \bar{1} \ \left( \begin{array}{c} 2_2 \\ \bar{4} \\ 4_4 \\ n_{r,s} \end{array} \right) \ \bar{1} \ \bar{1} \right\}$$

mit  $r, s = \{ \pm 0,184; \pm 0,488 \}$  wie oben beschrieben.

## 6.5 Details zu den Rechnungen

### 6.5.1 Modellbildung

Wie bereits in Abschnitt 6.4.4 erwähnt, gibt es mindestens vier verschiedene Möglichkeiten die zweite Doppelschicht von der Ersten zu erzeugen. Ebenso gibt es vier Möglichkeiten eine dritte Doppelschicht von der zweiten Doppelschicht zu generieren. Dies ist beliebig oft anwendbar. Dies führt zu Strukturen, die nicht mehr symmetrieäquivalent sind. Die resultierenden Strukturen können geordnet (periodisch) oder fehlgeordnet (aperiodisch) sein. Ein ganzer Satz von Stapelsequenzen wird als Familie von OD-Strukturen bezeichnet<sup>[69]</sup>. Die verschiedenen Stapelsequenzen entsprechen den Polymorphen, genauer, den Polytypen.

Im Folgenden werden die Polytypen nach ihrer Stapelsequenz benannt. Das Symbol '1' bezeichnet, ausgehend von einer Doppelschicht zur nächsten Doppelschicht, eine translatorische Verschiebung von  $t_1$  (das heißt eine  $n_{r,s}$ -Gleitspiegelebene mit Translationsvektor  $v_1$ ). Analog steht das Symbol '2' für eine Translation von  $t_2$ , das heißt eine  $n_{r,s}$ -Gleitspiegelebene mit Translationsvektor  $v_2$ .

Die einfachste Modellstruktur entsteht durch wiederholte Anwendung des gleichen Translationsvektors, beispielsweise  $t_1$  (Stapelsequenz '1111'). Die gleiche Struktur entsteht bei wiederholter Anwendung der  $n_{r,s}$ -Gleitung mit gegebenen Werten für  $r$  und  $s$ . Diese geordnete Modellstruktur ist triklin und hat die Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$  (Abbildung 6.12). Die Gittervektoren sind  $a = a_D$ ,  $b = b_D$ ,  $c = 0,408 a_D + 0,256 b_D + c_D$  mit den Gitterparametern  $a = b \approx 13,77 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 9,34 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \approx 67,83^\circ$ ,  $\beta \approx 53,03^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Sowohl die Inversionszentren innerhalb der Doppelschichten (d. h. zwischen der ersten und zweiten Einzelschicht), als auch die Inversionszentren zwischen den Doppelschichten (d. h. zwischen der zweiten und dritten Einzelschichten) sind kristallographische Inversionszentren von  $P\bar{1}$ . Alle anderen Symmetrieelemente (Gleitspiegelebenen, vierzählige Drehachsen etc.) sind lediglich lokale Symmetrieelemente. Die wiederholte Anwendung des Translationsvektors  $t_2$  (Stapelsequenz '2222') führt zu der gleichen Struktur.

Für die Verbindung GaPcCl wurde experimentell eine ähnliche Struktur gefunden<sup>[98]</sup>. Deren Stapelsequenz ist '1111', allerdings ist das Ga-Atom des Moleküls in der dritten Einzelschicht nicht über einem der äußeren N-Atome des Moleküls in der zweiten Einzelschicht positioniert, sondern über dem Zentrum eines der Pyrrolringe. GaPcCl kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ .

Strukturen mit maximalen Ordnungsgrad (MDO-Strukturen) sind Polytypen, in denen alle Tripel, Quadrupel, etc. von OD-Schichten geometrisch äquivalent sind, oder die zumindest die kleinstmögliche Anzahl von Arten dieser Einheiten enthalten<sup>[72,73,101]</sup>.

Im Falle von AlPcCl besteht ein „Tripel von OD-Schichten“ aus drei aufeinanderfolgenden Doppelschichten. Im Folgenden werden diese Tripel, ähnlich wie die periodischen Stapelsequenzen, nach ihren Translationsvektoren  $t_1$  bis  $t_4$  benannt. Beispielsweise bezeichnet das Tripel '12' einen Satz von drei Doppelschichten, in dem die zweite Doppelschicht von der Ersten durch den Translationsvektor  $t_1$ , und die dritte Doppelschicht von der Zweiten durch  $t_2$  erzeugt wird. Es gibt vier verschiedene Tripel: '11', '12', '13' und '14' (Abbildung 6.13). Die Tripel '12' und '14' sind Enantiomere voneinander. Im Tripel '12' sind die drei Doppelschichten durch zwei aufeinanderfolgende  $4_4^-$ -Schraubungen miteinander verbunden (Abbildung 6.11), im Tripel '14' durch zwei aufeinanderfolgende  $4_4^+$ -Schraubungen. Das Tripel '11' ist symmetrieäquivalent zu den Tripeln '22', '33' und '44'. Das Tripel '12' ist äquivalent zu den Tripeln '23', '34' und '41', das Tripel '13' zu den Tripeln '31', '24' und '42' und das Tripel '14' zu den Tripeln '43', '32' und '21'. Die Stapelsequenz '1111' enthält nur eine Art von Tripeln ('11'). Daher ist die kleinste Zahl von OD-Schicht-Tripeln eins. Es gibt vier MDO-Strukturen, die jeweils von nur einer Art von



Tripeln gebildet wird: '1111', '1234', '1313' und '1432' (= '4321'). Dabei ist '1313' symmetrie-äquivalent zu '2424'. Die Strukturen '1234' und '4321' sind ein Paar von Enantiomeren.

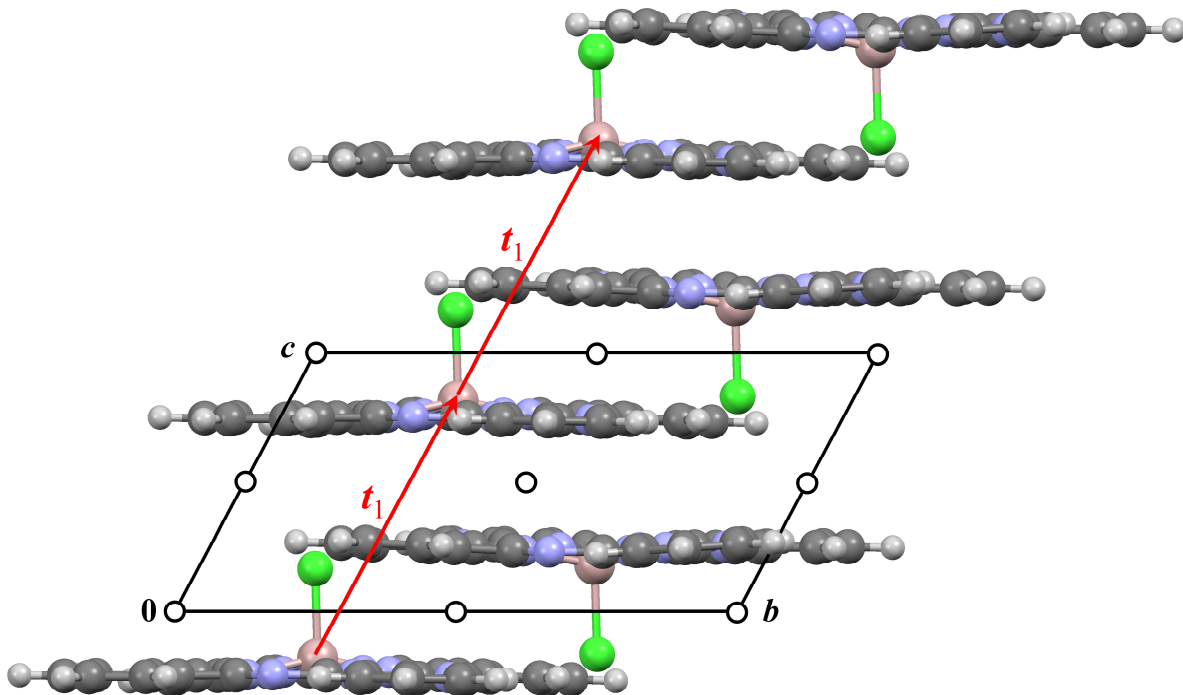


Abbildung 6.12: Geordnete Modellstruktur '1111'. Die kleinen Kreise kennzeichnen die kristallographischen Inversionszentren.

Die periodische Stapelsequenz '1212' ist keine MDO-Struktur, da sie aus zwei verschiedenen Tripeln ('12' und '21') gebildet wird. Dementsprechend kann die gesamte Struktur nicht durch wiederholte Anwendung von nur einem einzigen Symmetrieelement (wie die Translation  $t_1$  oder die Gleitspiegelebene  $n_{r,s}$  in '1111') gebildet werden. Es müssen mindestens zwei Symmetrieelemente kombiniert werden, z. B.  $t_1$  mit  $t_2$ ; oder  $4_4^-$  (für das Tripel '12') mit  $4_4^+$  (für das Tripel '21') (Abbildung 6.11).

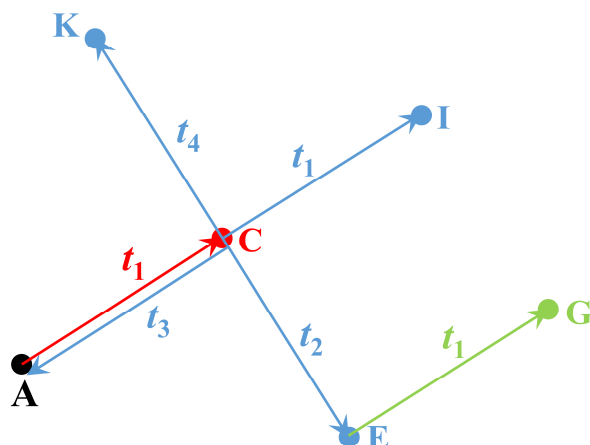


Abbildung 6.13: Konstruktion von Tripeln, die drei aufeinanderfolgende Doppelschichten enthalten. Beginnend mit der Molekülposition A in der ersten Doppelschicht (schwarz) führt die Translation  $t_1$  zum Molekül C in der zweiten Doppelschicht. (rot). Für die Erzeugung der dritten Doppelschicht gibt es vier verschiedene Möglichkeiten:  $t_1$  bis  $t_4$  (blau). Entsprechend den Tripeln '11', '12', '13' und '14' resultieren die Molekülpositionen A, E, I und K (blau). In der periodischen Sequenz '1212' führt die Anwendung von  $t_1$  zur vierten Doppelschicht auf der Molekülposition G (grün).

Die Stapelsequenz '1212' hat die Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=4$  (Abbildung 6.14). Die Inversionszentren zwischen den Doppelschichten (d.h. zwischen der zweiten und dritten Einzelschicht) werden kristallographische Inversionszentren von  $P\bar{1}$ . Alle anderen Symmetrieelemente, inklusive den Inversionszentren innerhalb einer Doppelschicht (d.h. zwischen der ersten und zweiten Einzelschicht) sind nur lokale Symmetrieelemente.

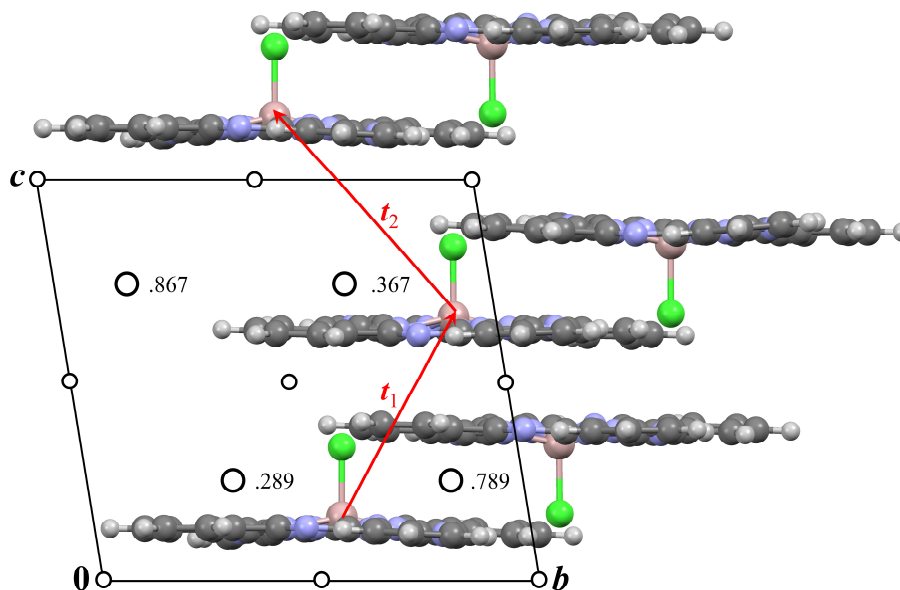


Abbildung 6.14: DFT-D-optimiertes geordnetes Strukturmodell '1212' von AlPcCl. Die kleinen Kreise kennzeichnen die kristallographischen Inversionszentren. Die großen Kreise zeigen lokale Inversionszentren an. Die Nummern geben deren  $x$ -Komponente an.

Diese Struktur mit der Stapelsequenz '1212' kann für Chloro(tetrakis(1,2,5-thiadiazol)porphyrazinato)aluminium(III) gefunden werden<sup>[102]</sup> (Abbildung 6.15). Eine ähnliche Struktur mit der Stapelsequenz '1212' wird auch für das geordnete Polymorph Y von Titanylphthalocyanin<sup>[103]</sup> gefunden. Innerhalb der Doppelschichten sind die TiPcO-Moleküle gegeneinander um etwa  $13^\circ$  gedreht. In den nachfolgenden Doppelschichten sind die Ti-Atome über den Benzolringen benachbarter Moleküle lokalisiert.

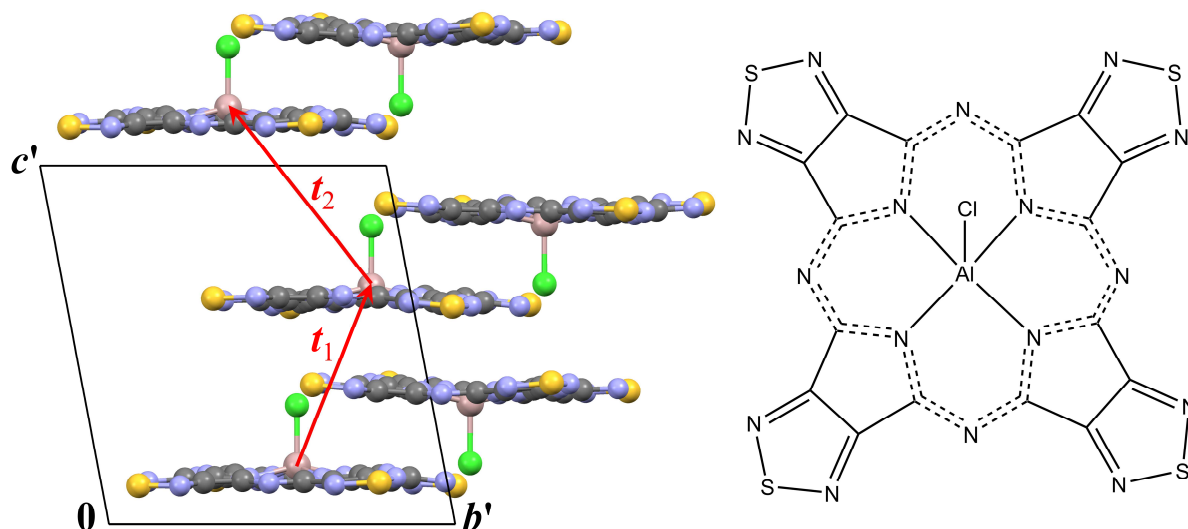


Abbildung 6.15: Experimentelle Kristallstruktur von Chloro(tetrakis(1,2,5-thiadiazol)porphyrazinato)aluminium(III). Die Struktur zeigt die Stapelsequenz '1212' und ist geordnet. Die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$ . Um die Ähnlichkeit mit der Struktur in Abbildung 6.14 zu zeigen, wurde die hier gezeigte Elementarzelle ausgehend von den Literaturdaten<sup>[102]</sup> mit  $a' = b$ ,  $b' = a$ ,  $c' = -c$  transformiert.

Eine etwas kompliziertere Struktur entsteht, wenn auf zwei Translationsvektoren  $t_1$  zwei Vektoren  $t_2$  folgen, woraus die Stapelsequenz '1122' resultiert. Diese ist mit der Stapelsequenz '1221' symmetrieäquivalent. Das Strukturmodell hat die Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 8$ . Im Gegensatz zum Strukturmodell '1212' sind die kristallographischen Inversionszentren nicht zwischen den Doppelschichten, sondern innerhalb jeder zweiten Doppelschicht (Abbildung 6.16).

In gleicher Weise können kompliziertere und deutlich größere geordnete Strukturmodelle konstruiert werden. Beispielsweise zeigt Abbildung 6.17 die Modelle mit den Stapelsequenzen '1211' und '11221212'.

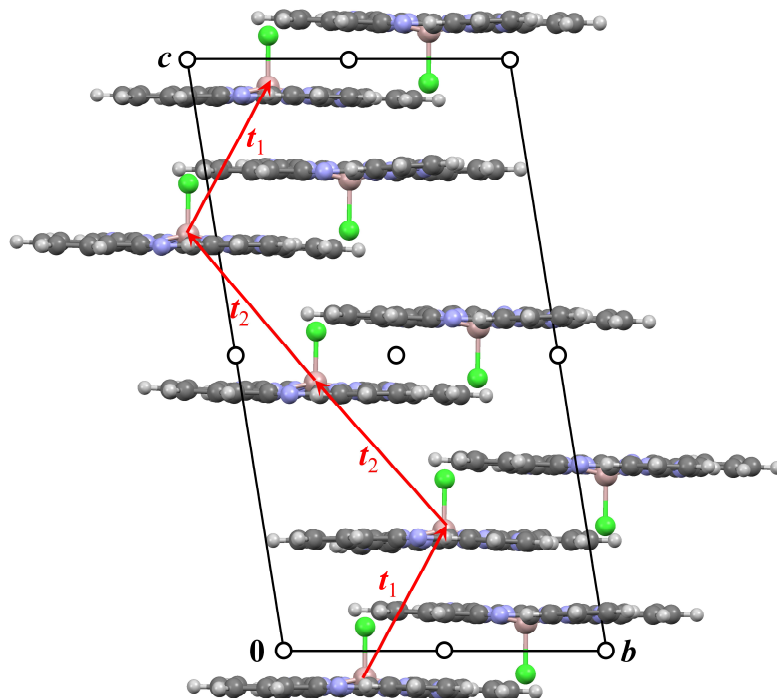


Abbildung 6.16: DFT-D-optimiertes geordnetes Strukturmodell '1221' von AlPcCl. Die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$ . Nur kristallographische Inversionszentren sind gezeigt.

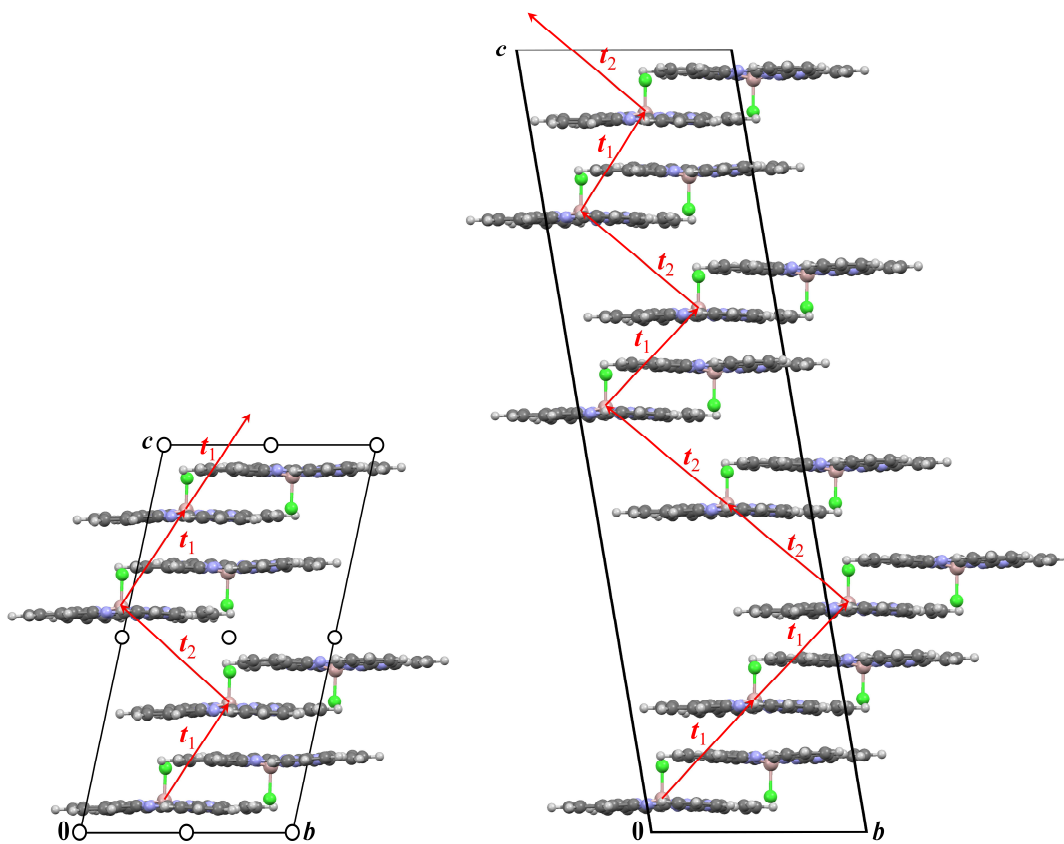


Abbildung 6.17: Kraftfeldoptimierte geordnete Strukturmodelle '1211' (links) und '11221212' (rechts). Die Modellstruktur '1211' tritt in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 8$ , Modell '11221212' in Raumgruppe  $P1$  mit  $Z = 16$  auf.

### 6.5.2 Kraftfeld-Entwicklung und Validierung

Die Gitterenergieminimierungen von AlPcCl mit Kraftfeldmethoden wurden mit dem Softwareprogramm *Materials Studio* 4.4, Modul Forcite<sup>[27]</sup> mit einem maßgeschneidertem Kraftfeld durchgeführt. Als Basis diente das Dreiding-Kraftfeld<sup>[25]</sup> mit dem implementierten Exponential-6-Potential für die Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Das Dreiding-Kraftfeld musste aus mehreren Gründen zunächst an das System AlPcCl angepasst werden. Bereits bei der Beschreibung einer quadratisch-planaren Koordination in Metall-Phthalocyaninkomplexen, wie z. B. Kupferphthalocyanin (CuPc, C.I. Pigment Blue 15) tritt das Problem auf, dass der N–M–N-Bindungswinkel (M = Metall) in diesen Verbindungen insgesamt sechsmal vorkommt, aber zwei unterschiedliche Werte, 90° (4×) und 180° (2×), annimmt. Zur Beschreibung des N–M–N-Bindungswinkels ist im Dreiding-Kraftfeld jedoch nur ein Parametersatz (N\_R–M–N\_R) implementiert.

In einem AlPcCl-Molekül ragt das zentrale Aluminium-Atom aus der näherungsweise quadratisch-planaren Molekülebene heraus. Mit der ursprünglichen Parametrisierung des Dreiding-Kraftfelds würde bei der Strukturoptimierung das Aluminium-Atom in die Ringebene geschoben und die quadratisch-pyramidale Koordination von AlPcCl aufgehoben werden. Es ist gelungen, das Dreiding-Kraftfeld durch Anpassen und Hinzufügen einiger Kraftfeldparameter so zu modifizieren, dass die Molekülstruktur von AlPcCl realistisch beschrieben werden kann.

In diesem Abschnitt sollen lediglich einige wichtige Anpassungen des Dreiding-Kraftfelds an AlPcCl aufgeführt werden. Eine detaillierte Auflistung aller angepassten Parameter ist der Tabelle B.8 in Abschnitt B.6 zu entnehmen.

Als Grundlage für die Anpassung der Kraftfeldparameter (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel, Inversion) wurde die Molekülstruktur des geordneten Moleküls aus der Kristallstruktur von AlPcCl nach Wynne (1984)<sup>[98]</sup> herangezogen. Für die entsprechenden Kraftkonstanten (z. B.  $k_B$  und  $k_\theta$ ) wurden Default-Werte des Dreiding-Kraftfelds verwendet.

Das Problem der Beschreibung des N–Al–N-Bindungswinkels wurde durch die Einführung von zwei neuen Kraftfeldparametern für aromatische Stickstoffatome N\_R1 und N\_R2 gelöst. Die neuen Parameter für den N–Al–N-Bindungswinkel wurden auf  $\theta_0 = 156,065^\circ$  und  $k_\theta = 200 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$  (N\_R1–Al3–N\_R1, N\_R2–Al3–N\_R2) bzw. auf  $\theta_0 = 87,567^\circ$  und  $k_\theta = 200 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$  (N\_R1–Al3–N\_R2) festgesetzt.

Die C–C-Bindungslängen der Benzopyrrolringe in AlPcCl sind nicht gleich lang (Abbildung 6.18). Diese Bindungslängen werden aber von nur einem Kraftfeldparameter (C\_R–C\_R) beschrieben. Ähnliches gilt für die C–C–C-Winkel der Benzopyrrolringe. Dies führt zu einer starken Verzerrung der Molekülkonformation. Durch das Einfügen mehrerer Parameter für aromatische Kohlenstoffatome (C\_R1, C\_R2 und C\_R3) konnten die verschiedenen Bindungslängen und Bindungswinkel angemessen beschrieben werden. Der Standardparameter für die Al–Cl-Bindungslänge ist im Dreiding-Kraftfeld auf  $R_0 = 2,034 \text{ \AA}$

und  $k_B = 700 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$  festgesetzt. In der Molekülstruktur von AlPcCl ist die Al–Cl-Bindung mit  $2,179(6) \text{ \AA}$  signifikant länger. Der Parameter für die Al–Cl-Bindung wurde deshalb auf  $R_0 = 2,179 \text{ \AA}$  erhöht.

Eine direkte Eignungsprüfung für das AlPcCl-System war auf Grund der Fehlordnung und der damit verbundenen chemisch unsinnigen Atompositionen nicht möglich. Die erhaltene Parametrisierung des modifizierten Dreiding-Kraftfelds wurde deshalb an einigen Metall-Phthalocyanin-Verbindungen bekannter Kristallstrukturen getestet. Für die M–X-Bindung (M = Metall, X = Halogen oder Sauerstoff), N–M-Bindungen und den N–M–N-Bindungs-winkeln wurde die Parametrisierung für AlPcCl verwendet.

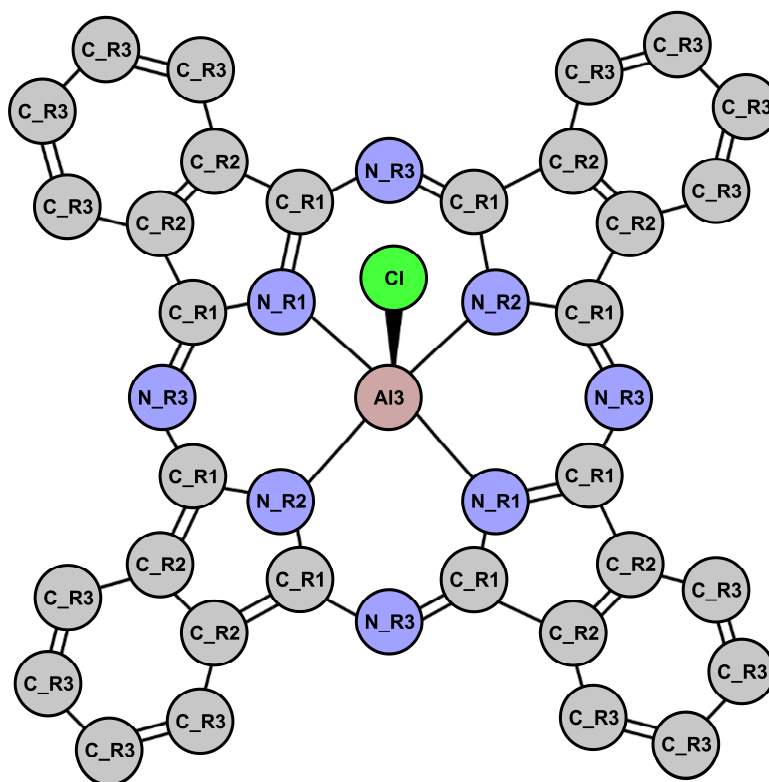


Abbildung 6.18: Verwendete Parametrisierung für AlPcCl nach Anpassung des Dreiding-Kraftfelds.

Die Berechnung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgte mittels der Ewald-Summation<sup>[75]</sup> mit einer Genauigkeit von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Gitterenergieminimierungen wurden in zwei Schritten durchgeführt. Um chemisch sinnlose Veränderungen in der molekularen Packung während der Optimierung zu vermeiden, wurden im ersten Schritt zunächst nur die Atompositionen bei fixierten Gitterparametern optimiert. Ausgehend von der optimierten Struktur aus dem ersten Schritt wurden die Gitterparameter zusammen mit den Atompositionen optimiert. Für alle Berechnungen wurde der SMART-Algorithmus mit den Konvergenzkriterien für Energien, Kräfte, Zelldruck und Verschiebung kartesischer Koordinaten mit  $8 \cdot 10^{-5} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{atom}^{-1}$ ,  $4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ kbar}$  bzw.  $1 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  verwendet.

Um zu gewährleisten, dass eventuelle Verzerrungen der Kristallstrukturen der Testverbindungen ausschließlich durch die Kraftfeldparametrisierung verursacht werden, wurde bei den Testrechnungen auf Atomladungen verzichtet.

Die Ergebnisse der Testrechnungen zeigen, dass das modifizierte Dreiding-Kraftfeld nicht universell auf alle Metall-Phthalocyaninsysteme anwendbar ist. Auf der einen Seite werden die Molekülanordnungen und Molekülstrukturen von InPcI (CSD-Referenzcode: BIJQOA<sup>[104]</sup>) und ZnPcCl (DAMTEQ<sup>[105]</sup>, Kristallstruktur aus einer elektrochemischen Reaktion) nur leicht verzerrt und insgesamt gut reproduziert. Die Abweichungen von der experimentellen Kristallstruktur sind durch Überlagerung der optimierten Strukturen in Abbildung 6.19 visualisiert. Die r.m.s.c.d-Werte (Abschnitt 3.3) für InPcI und ZnPcCl (Tabelle 6.1) nach der Methode von van de Streek und Neumann (2010)<sup>[16]</sup> quantifizieren die Abweichung der Nicht-Wasserstoffatombestellungen auf 0,140 Å (InPcI) und 0,217 Å (ZnPcCl). Damit ist die Eignung des maßgeschneiderten Kraftfelds für diese Verbindungen gezeigt.

Auf der anderen Seite ist das modifizierte Dreiding-Kraftfeld an die Metall-Phthalocyaninsysteme TiPcO (BITSAY02<sup>[103]</sup>), GaPcCl (CUWNUD<sup>[98]</sup>) und GaPcOH (NALSOI02<sup>[106]</sup>) nicht geeignet. Zwar werden die Molekülstrukturen nur leicht verzerrt, die Molekülpositionen und -orientierungen werden aber nur unzureichend wiedergegeben. In der Kristallstruktur von TiPcO werden die Moleküle um etwa 0,5 Å im Vergleich zur experimentellen Kristallstruktur verschoben. Die Molekülorientierung bleibt dabei allerdings in erster Näherung erhalten (Abbildung 6.20a). Die Anwendung des modifizierten Dreiding-Kraftfelds auf das System GaPcCl führt zur Neigung der zur quadratisch-planaren Grundfläche der Moleküle um 7,92°, was eine deutliche Verzerrung der Elementarzelle bedingt (Abbildung 6.20b). Die berechneten r.m.s.c.d-Werte für TiPcO, GaPcCl und GaPcOH liegen deutlich über 0,25 Å (Tabelle 6.1). Diese hohen Werte zeigen, dass das modifizierte Dreiding-Kraftfeld nicht ausreichend an diese Systeme angepasst ist.

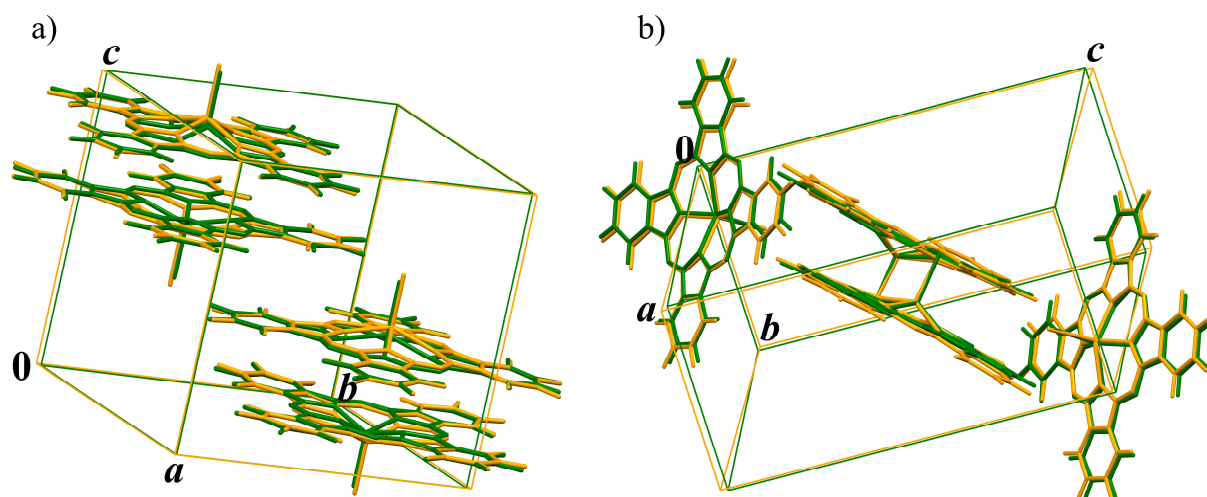


Abbildung 6.19: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstrukturen mit kraftfeldoptimierten Strukturen zur Validierung des modifizierten Dreiding-Kraftfelds. a) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur (gelb) von ZnPcCl. b) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur (gelb) von InPcI. Sowohl die Molekülkonformation als auch die Kristallpackungen werden vom angepassten Dreiding-Kraftfeld gut reproduziert.

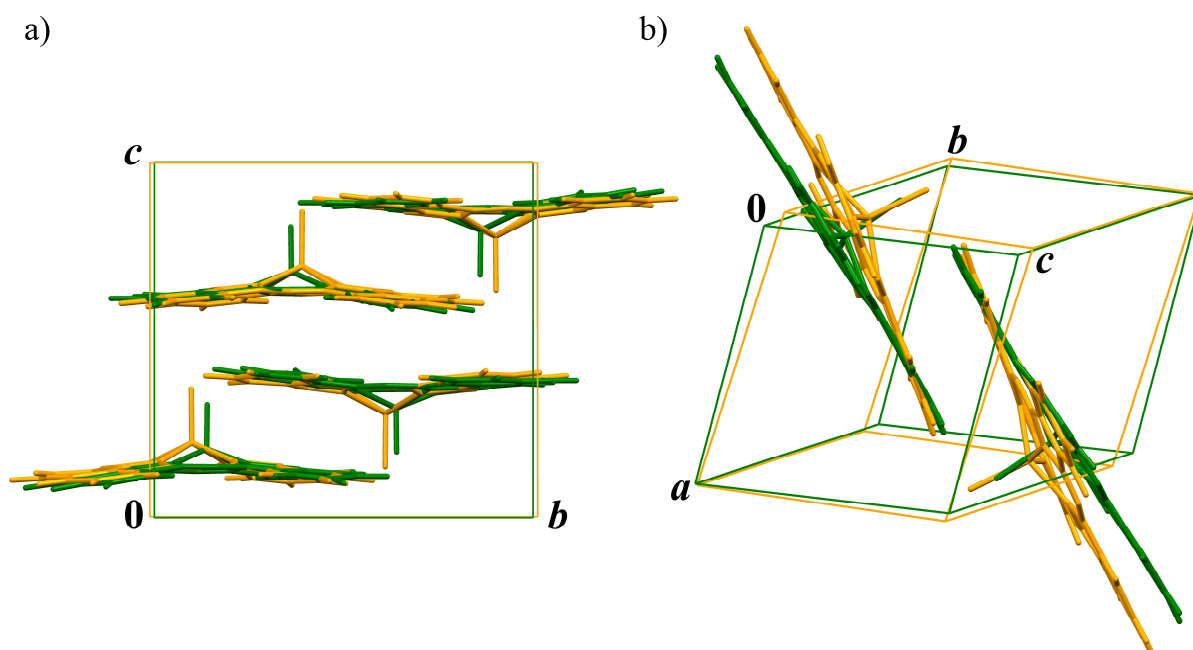


Abbildung 6.20: Vergleich der experimentell bestimmten Kristallstrukturen mit kraftfeldoptimierten Strukturen zur Validierung des Kraftfelds. a) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur (gelb) von TiPcO. b) Experimentelle Kristallstruktur (grün), gitterenergieminimierte Struktur (gelb) von GaPcCl. Die Positionen und Orientierungen der Moleküle in der Elementarzelle von TiPcO und GaPcCl werden durch das an Metall-Phthalocyanin-Systeme angepasste Dreiding-Kraftfeld vergleichsweise schlecht reproduziert.



Tabelle 6.1: Fünffach-koordinierte Metall-Phthalocyanin-Systeme und berechnete r.m.s.c.d.-Werte für alle Nicht-Wasserstoffatome mit festen und freien Gitterparametern.

CSD-Code der Testverbindung	Substanz	r.m.s.c.d.-Wert / Å	
		Fixierte EZ	Freie EZ
BIJQOA	InPcI	0,1366	0,1404
BITSAY02	TiPcO	0,4791	0,4576
CUWNUD	GaPcCl	0,1352	0,4089
DAMTEQ	ZnPcCl	0,1865	0,2174
NALSOI02	GaPcOH	0,4485	0,4507

Da die Anpassungen des Dreiding-Kraftfelds direkt an das AlPcCl-System erfolgte und wenigstens einige Testverbindungen gut reproduziert worden sind, wurde dieses modifizierte Kraftfeld für die Untersuchung der Fehlordnung in der Kristallstruktur von AlPcCl verwendet. Atomladungen für AlPcCl wurden sowohl nach der Methode nach Gasteiger und Marsili<sup>[74]</sup> als auch durch Anpassung an das elektrostatische Potential (ESP) nach der Methode von Singh und Kollman (1984)<sup>[107]</sup> berechnet. Letztere wurden mit dem Programm Gaussian 03<sup>[86]</sup> mit der Hartree-Fock-Methode und dem Basissatz 6-311G++<sup>[87,88]</sup> erhalten. Die Gitterenergieminimierungen der Modellstrukturen von AlPcCl wurden mit den gleichen Einstellungen (Konvergenzkriterien, Optimierungsschritte, *etc.*) wie in den Testrechnungen durchgeführt. Alle Energien werden in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro Molekül angegeben.

### 6.5.3 DFT-D-Rechnungen

Alle Gitterenergieminimierungen mittels DFT-D wurden unter Verwendung des CASTEP-Codes (Akademische Version 6.1)<sup>[45]</sup> mit dem PBE-Funktional<sup>[33]</sup> und der semi-empirischen Dispersionskorrektur nach Grimme (2006)<sup>[39]</sup> (DFT-D2) durchgeführt. Die Cut-off-Energie für den Plane-wave-Basissatz war 520 eV und das  $k$ -Punkt-Raster ( $k$ -point-spacing) bei etwa  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Gitterenergieminimierungen wurden beendet, sobald die Konvergenzkriterien für Energie ( $0,001 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{atom}^{-1}$ ), maximal herrschende Kraft ( $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ), Zelldruck (0,5 kbar) und Verschiebung kartesischer Koordinaten  $0,001 \text{ \AA}$  unterschritten wurden. Die Gitterenergieminimierungen wurden in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurden lediglich die Atompositionen optimiert. Im zweiten Schritt wurden zusätzlich zu den Atompositionen auch die Gitterparameter optimiert. Zur Reduzierung der Rechenzeit wurden die berechneten Modellstrukturen in der kleinstmöglichen Elementarzelle unter Beibehaltung der Kristallsymmetrie aufgestellt. (Die Rechnungen wurden auf einem externen Computer an der Universität Kopenhagen von Kristoffer E. Johansson durchgeführt.)

## 6.6 Ergebnisse

### 6.6.1 Gitterenergieminimierungen mit dem Dreiding-Kraftfeld

Die Atomladungen wurden, wie in Abschnitt 6.5.2 bereits erwähnt, nach der Methode nach Gasteiger und Marsili (1980)<sup>[74]</sup> als auch mit der Hartree-Fock-Methode und dem Basissatz 6-311G++<sup>[87,88]</sup> berechnet. In Testrechnungen an AlPcCl wurde die Eignung der Ladungen für Phthalocyanin-Systeme überprüft.

Die Verwendung von Gasteiger-Ladungen führt zu einer starken Verzerrung der Elementarzelle. Beispielsweise werden die triklinen Zellen der Modelle mit den Stapelsequenzen '12' und '21' in „verzerrte tetragonale“ Zellen überführt (Tabelle 6.2). Die Stapelung der Schichten gemäß der in Abschnitt 6.5.1 beschriebenen Translationsvektoren  $t_1$  und  $t_2$  wird dadurch aufgehoben. Mit Sicht entlang der  $c$ -Achse ordnen sich die Moleküle ekliptisch an (Abbildung 6.21).

Auf Grund der starken Verzerrung der Elementarzellen und der Aufhebung der Stapelung der Schichten gemäß den Translationsvektoren sind die Atomladungen nach der Methode nach Gasteiger und Marsili<sup>[74]</sup> für das System AlPcCl nicht geeignet.

Tabelle 6.2: Vergleich der Gitterparameter der Modelle '12' und '21' vor und nach der Optimierung unter Verwendung von Gasteiger-Ladungen.

	Zellparameter vor der Optimierung	Zellparameter nach der Optimierung
$a / \text{Å}$	13,776	13,789
$b / \text{Å}$	13,775	13,818
$c / \text{Å}$	14,059	12,155
$\alpha / ^\circ$	98,360	90,000
$\beta / ^\circ$	108,600	90,000
$\gamma / ^\circ$	90,160	90,132

Da die verwendeten Atomladungen nach der Methode von Gasteiger und Marsili (1980) für das System AlPcCl offensichtlich nicht geeignet sind, wurden Atomladungen nach der ESP-Methode<sup>[107]</sup> berechnet. Erste Testrechnungen zeigten, dass die Elementarzelle zwar moderat verzerrt wird, die Anordnung der Moleküle, sowie die Translationsvektoren allerdings ausreichend gut reproduziert werden. Im Hinblick auf die Größe und Anzahl der zu berechnenden Modelle mit dem DFT-D-Ansatz wurden daher diese Atomladungen für alle Gitterenergieminimierungen mit dem an AlPcCl angepassten Dreiding-Kraftfeld verwendet. Die Ergebnisse der Gitterenergieminimierungen sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

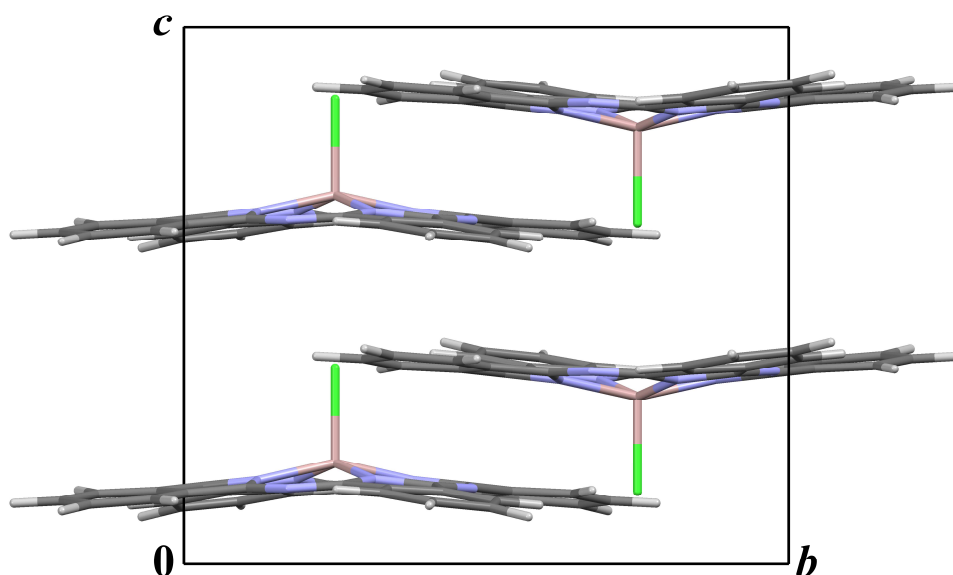


Abbildung 6.21: Kraftfeldoptimiertes Modell '12' unter Verwendung von Atomladungen nach Gasteiger und Marsili (1980). Die Stapelsequenz '12' wurde vollständig aufgehoben. Die Moleküle stehen mit Blick entlang der  $c$ -Achse auf Deckung. Eine Translation entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse gemäß der Translationsvektoren  $t_1$  und  $t_2$  findet nicht statt.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten ausgewählter kraftfeldoptimierter Strukturmodelle.  $E_{\text{rel}}$  bezeichnet die relative Energie bezogen auf das energetisch günstigste Modell.

Stapelsequenz	1111	1212	1221	1211	112212	11221212	Exp.
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P1$	$P1$	$P\bar{1}$
$Z$	2	4	8	8	12	16	4
$a / \text{Å}$	14,09	14,03	14,03	14,07	14,04	14,08	13,776(6)
$b / \text{Å}$	14,06	14,00	14,00	14,04	14,01	14,03	13,775(4)
$c / \text{Å}$	11,31	13,96	27,93	30,33	40,70	54,48	14,059(5)
$\alpha$	68,68	93,38	93,16	79,42	96,14	101,00	98,36(3)
$\beta$	42,35	112,26	112,40	59,99	107,20	106,057	108,60(3)
$\gamma$	89,99	89,55	89,55	89,90	89,65	89,61	90,16(3)
$V$	1270,0	2532,6	5064,9	5071,8	7597,8	10138,0	2498,24
$V_{\text{mol}}$	635,0	633,1	633,1	634,0	633,2	633,6	624,56
$E_{\text{rel}} / \text{kJ mol}^{-1}$	1,01	2,80	2,72	0,97	2,30	0,00	--

Während den Optimierungen werden die Molekülstrukturen nur leicht verzerrt und es wurden keine chemisch sinnlosen Verschiebungen beobachtet. Die Anordnung der Moleküle innerhalb der Doppelschichten bleibt nahezu erhalten. Es zeigt sich allerdings, dass sich die Doppelschichten teils gegeneinander verschieben. Die in Abschnitt 6.4.4 beschriebene Stapelung der Doppelschichten gemäß den Translationsvektoren  $t_1$  und  $t_2$  wird dadurch aufgehoben. Dies äußert sich unter anderem darin, dass die Gitterenergien der einzelnen Strukturmodelle nicht additiv sind.

Innerhalb der Kraftfeld-Rechnungen ist das Modell mit der Stapelsequenz '11221212' energetisch bevorzugt. Die Bandbreite der relativen Energien aller anderen Modelle liegt innerhalb von ca.  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies würde erklären warum die Struktur von AlPcCl fehlgeordnet ist. Allerdings hängen die berechneten Gitterenergien stark von der Kraftfeld-Parametrisierung und den verwendeten Atomladungen ab. Für das AlPcCl-System ist besonders die Parametrisierung der intermolekularen Wechselwirkungen der Al-Cl-Gruppe unsicher, da dieses Molekülfragment selten ist und keine speziellen Kraftfeldparameter zur Verfügung stehen. Deshalb sollten die mit dem Kraftfeld berechneten Energien für AlPcCl mit Vorsicht behandelt werden. Verlässlichere Aussagen könnten durch eine bessere Anpassung des Kraftfelds an das System und die Verwendung von besser geeigneten Atomladungen getroffen werden. Alternativ können Gitterenergieminimierungen auf Basis der DFT-D durchgeführt werden. Diese Methode liefert in der Regel genauere Ergebnisse, benötigt aber deutlich höhere Rechenzeiten.

### 6.6.2 Gitterenergieminimierungen mit dem DFT-D-Ansatz

Um die Genauigkeit der Gitterenergieminimierungen zu erhöhen, wurden ausgewählte Modelle mittels DFT-D optimiert. Ähnlich wie bei den Kraftfeld-Rechnungen werden die Strukturen während der Optimierung nur leicht verzerrt. Dies lässt den Schluss zu, dass das angewendete Kraftfeld gut geeignet ist, um geometrisch verlässliche Kristallstrukturen zu erhalten. Dennoch unterscheidet sich das Energieranking zwischen Kraftfeld- und DFT-D-Methoden. Die kristallographischen Daten der DFT-D-optimierten Strukturen sind in Tabelle 6.4 gezeigt.

Innerhalb der DFT-D-Rechnungen ist das Modell mit der Stapelsequenz '1212' energetisch bevorzugt (Abbildung 6.14). Daher liefert diese Stapelsequenz das realistischste Bild der tatsächlich bevorzugten Lokalstruktur von AlPcCl. Die zweitbeste Stapelung hat das Strukturmodell mit der Stapelsequenz '1221' mit einem Energieverlust von nur  $1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Alle Strukturmodelle zeigen eine relativ schmale Bandbreite in den Gitterenergien von ca.  $1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies erklärt, warum die tatsächliche Struktur von AlPcCl fehlgeordnet ist. Es gibt eine unbegrenzte Zahl von (nicht-periodischen und periodischen) Stapelsequenzen mit der nahezu gleichen Energie.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten ausgewählter geordneter DFT-D-optimierter Modellstrukturen.

Stapelsequenz	1111	1212	1221	Simulierte gemittelte Struktur	Exp.
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$Z$	2	4	8	2	4
$a / \text{\AA}$	13,70	13,70	13,73	13,72 <sup>a</sup>	13,776(6)
$b / \text{\AA}$	13,72	13,70	13,73	13,72 <sup>a</sup>	13,775(4)
$c / \text{\AA}$	9,13	13,56	27,13	13,56 <sup>a</sup>	14,059(5)
$\alpha / ^\circ$	68,00	98,92	98,69	98,79 <sup>a</sup>	98,36(3)
$\beta / ^\circ$	51,82	109,12	109,10	109,11 <sup>a</sup>	108,60(3)
$\gamma / ^\circ$	90,03	90,03	90,14	90,09 <sup>a</sup>	90,16(3)
$V / \text{\AA}^3$	1185,5	2373,3	4772,8	1190,4 <sup>a</sup>	2498,2
$V_{\text{mol}} / \text{\AA}^3$	592,7	593,3	596,6	595,2	624,6
$E_{\text{rel}} / \text{kJ mol}^{-1}$	1,60	0,00	1,07	--	--

<sup>a</sup> Boltzmann-gewichtetes Mittel aus den Modellen '1212' und '1221'.

### 6.6.3 Statistische Auswertung und Stapelwahrscheinlichkeiten

Die Stapelsequenz in AlPcCl ist weder periodisch, noch völlig zufällig. Innerhalb einer unendlichen Stapelsequenz ist die Wahrscheinlichkeit  $P_1$  zwei benachbarte Doppelschichten zu finden, die über den Translationsvektor  $t_1$  miteinander verknüpft sind, genauso groß wie die Wahrscheinlichkeit  $P_2$ , dass die Doppelschichten über den Translationsvektor  $t_2$  miteinander verknüpft sind. Das heißt  $P_1 = P_2 = 0,5$ .

Für drei aufeinanderfolgende Doppelschichten können die Wahrscheinlichkeiten aus den DFT-D-Energien der Modelle '11' und '12' berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit zwei aufeinanderfolgende Translationsvektoren  $t_1$  bzw. zwei aufeinanderfolgende Translationsvektoren  $t_2$  zu finden beträgt  $P_{11} = P_{22} = 0,11$ . Eine abwechselnde Anwendung von  $t_1$  und  $t_2$  ist mit  $P_{12} = P_{21} = 0,39$  signifikant häufiger.

Ausgehend von den berechneten DFT-D-Energien der Strukturmodelle '1111', '1212' und '1221' kann die Wahrscheinlichkeit, vier Doppelschichten mit einer gegebenen Stapelsequenz in einer unendlichen nicht-periodischen Stapelung zu finden, berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeiten sind  $P_{111} = P_{222} = 0,06$ ,  $P_{121} = P_{212} = 0,24$  und  $P_{112} = P_{122} = P_{211} = P_{221} = 0,10$ . Eine alternierende Anwendung der Translationsvektoren  $t_1$  und  $t_2$  tritt also signifikant häufiger auf

als die wiederholte Anwendung des gleichen Translationsvektors. Obwohl die wiederholte Anwendung des gleichen Translationsvektors energetisch ungünstiger ist, können in einem realen Kristall kurze Sequenzen mit wiederholter Anwendung des gleichen Translationsvektors auftreten. Diese kurzen Sequenzen können durch die Bildung von Domänen im Kristall realisiert werden.

### 6.6.4 Vergleich mit der experimentell gemittelten Struktur

In der experimentellen Kristallstruktur aus Einkristallbeugungsdaten ist jede zweite Doppelschicht geordnet, während die dazwischenliegenden Doppelschichten fehlgeordnet sind. Es stellt sich die Frage, ob es spezifische Wechselwirkungen zwischen der ersten und dritten Doppelschicht gibt, die die Ordnung aufrechterhalten. Gitterenergieminimierungen zeigen, dass die Wechselwirkungsenergien zwischen der ersten und dritten Doppelschicht nur geringfügig von den seitlichen Verschiebungen zwischen ihnen abhängig sind. Die Energiedifferenzen zwischen Doppelschichten, die entweder über die Translationsvektoren  $2 \cdot t_1$ ,  $t_1 + t_2$  oder  $2 \cdot t_2$  miteinander verknüpft sind, unterscheiden sich nur um etwa  $0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Details zu den Berechnungen siehe Abschnitt B.7).

Die Korrelation zwischen der ersten und dritten Doppelschicht wird nicht durch direkte Wechselwirkungen, sondern durch die dazwischenliegende Doppelschicht verursacht. Die berechneten Stapelwahrscheinlichkeiten zeigen, dass eine alternierende Anwendung der Translationsvektoren  $t_1$  und  $t_2$  signifikant bevorzugt wird. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 70 % wird die dritte Doppelschicht gegen die Erste um  $t_1 + t_2$  verschoben. Daraus resultieren eine scheinbar „geordnete“ erste und dritte Doppelschicht, und eine fehlgeordneten zweite Doppelschicht.

Eine Überlagerung der zwei energetisch niedrigsten Strukturen ('1212' und '2121') und zwei der vier energetisch zweitniedrigsten Strukturen ('1221' und '2112') ist in Abbildung 6.22 gezeigt.

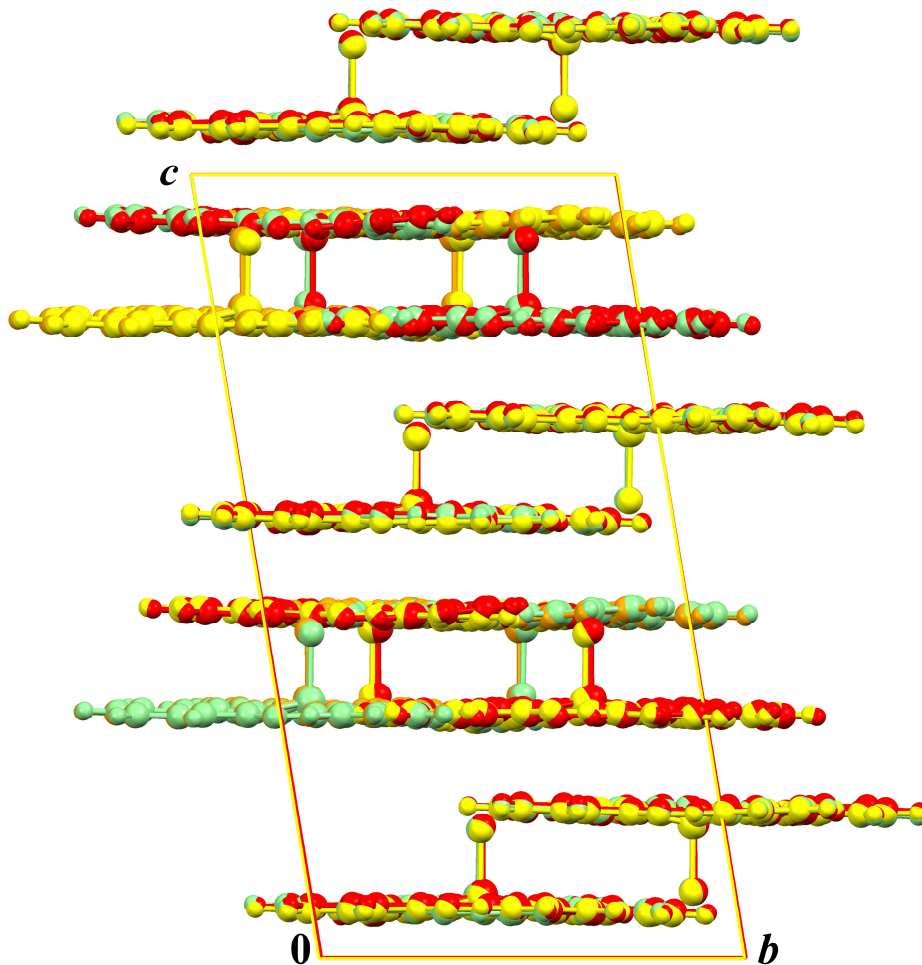


Abbildung 6.22: Überlagerung der geordneten Strukturmodelle '1212' (rot), '2121' (orange), '1221' (gelb) und '2112' (hellgrün). Das daraus resultierende Bild erklärt, warum die Struktur durch eine abwechselnde Sequenz von geordneten und fehlgeordneten Doppelschichten aufgebaut zu sein scheint.

Diese Überlagerung führt zu einer Struktur mit den Gitterparametern  $a = 13,72$ ,  $b = 13,72$ ,  $c = 13,56 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,79$ ,  $\beta = 109,11$ ,  $\gamma = 90,09^\circ$ . In dieser Struktur scheinen die erste und dritte Doppelschicht geordnet, während die Moleküle in der zweiten und vierten Doppelschicht fehlgeordnet zu sein scheinen und zwei verschiedene Positionen besetzen können (Abbildung 6.22). Diese Struktur erklärt exakt die fehlgeordnete experimentell durch Einkristallröntgenbeugung bestimmte Struktur (Abbildung 6.23).

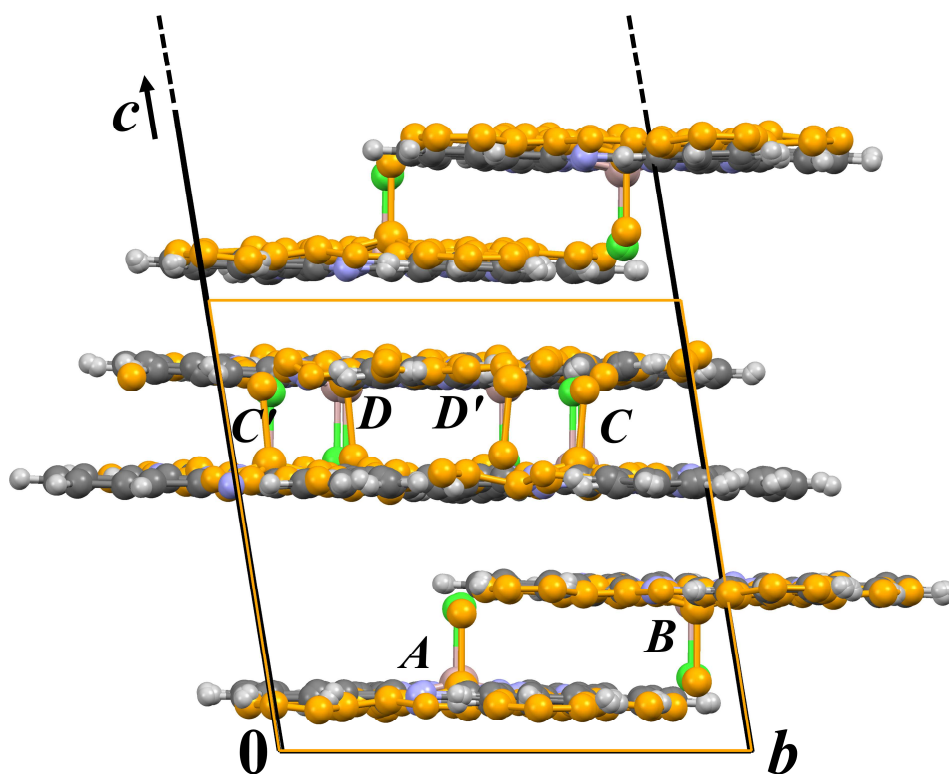


Abbildung 6.23: Vergleich der Überlagerungsstruktur aus Abbildung 6.22 (farbig) mit der experimentell bestimmten Struktur aus Einkristallbeugungsdaten (orange). Die Atome der mittleren Doppelschicht sind fehlgeordnet mit einer Besetzung von je 0,5.

Es gibt jedoch auch Stapelsequenzen, wie '1122' oder '2211', die zu Molekülpositionen führen, die von der berechneten Überlagerungsstruktur nicht bereitgestellt werden (Abbildung 6.22). Ausgehend von einer „geordneten Doppelschicht“ (in Abbildung 6.22 z.B. die erste Doppelschicht) ergibt die Stapelsequenz '11' eine übernächste Doppelschicht, die um  $2 \cdot t_1$  verschoben ist. Diese Molekülposition wird in der modellierten Überlagerungsstruktur nicht beschrieben, könnte aber mit einer kleinen Frequenz auftreten. Möglicherweise wäre diese Position in Einkristallbeugungsdaten nachweisbar, sofern bessere Kristall- und Datenqualität zur Verfügung stehen.

### 6.6.5 Simulation der diffusen Streuung

Die Stapelfehlordnung verursacht diffuse Streuung im reziproken Raum<sup>[108]</sup>. Wynne (1984)<sup>[98]</sup> erwähnte keine diffuse Streuung in AlPcCl. Offensichtlich nahm Wynne keine Filmdaten auf, und durch die Verwendung eines Punktdetektors, wie es 1984 nach dem Stand der Technik üblich war, kann diffuse Streuung leicht übersehen werden. Möglicherweise ist die diffuse Streuung einer der Gründe, warum die Qualität der gemessenen Einkristallbeugungsdaten so schlecht war.

Tatsächlich sollte das Beugungsbild diffuse Streifen durch die scharfen Bragg-Reflexe parallel zur  $c^*$ -Achse enthalten. In der fehlgeordneten Doppelschicht unterscheiden sich die zwei



möglichen Molekülpositionen durch den Vektor  $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 = (-0,152, 0,336, 0) \approx -1/7 \mathbf{a} + 1/3 \mathbf{b}$ . Diese  $hkl$ -Reflexe, wo die Summe  $-0,152 h + 0,336 k$  nahe an einer ganzen Zahl  $n$  ist (z. B.  $70l$  oder  $03d$ ), sind nicht von der diffusen Streuung betroffen, und bilden scharfe Reflexe parallel zu  $\mathbf{c}^*$ . Am stärksten ausgeprägt ist die diffuse Streuung für  $-0,152 h + 0,336 k \approx n + 1/2$ . In einem ersten Ansatz kann die diffuse Streuung durch die Berechnung des Beugungsbildes einer geordneten Überstruktur mit ausreichend großer Elementarzelle simuliert werden. Dazu wurde eine Überzelle mit  $\mathbf{c}' = 50\mathbf{c}$  verwendet. Gemäß der aus den DFT-D-Rechnungen berechneten Stapelwahrscheinlichkeiten (Abschnitt 6.6.3) wurde eine computergenerierte Stapelsequenz modelliert. Das daraus erhaltene Strukturmodell, das 100 Doppelschichten enthält, hat die Stapelsequenz '1211121221221112121211212222121222222212121212111-122112121211212222121211121121212212111211212221'. Die aus dieser Stapelsequenz simulierten Beugungsbilder sind in Abbildung 6.24 gezeigt.

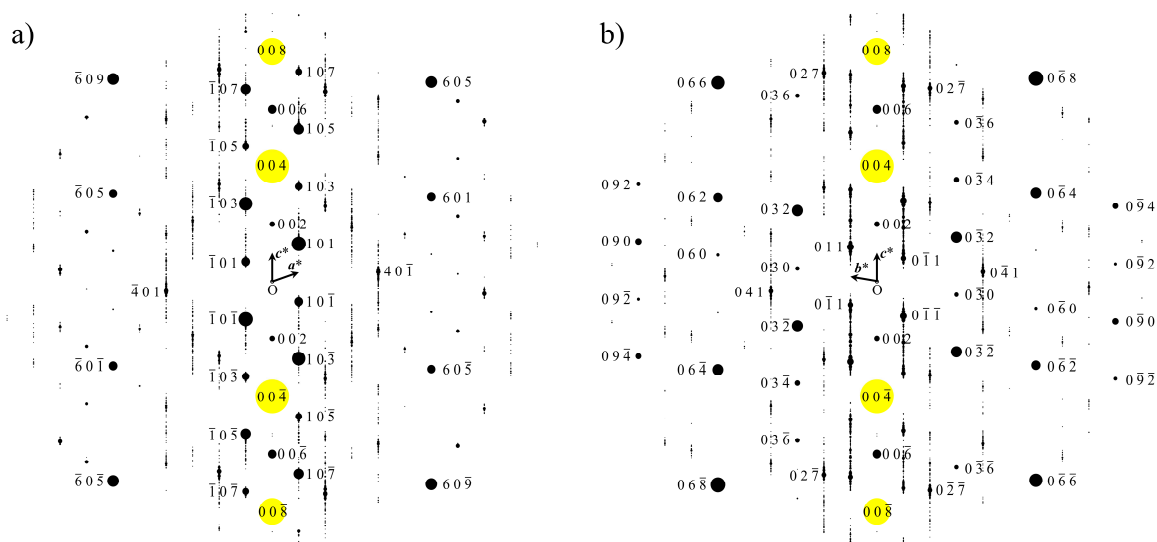


Abbildung 6.24: Simulierte Einkristallbeugungsbilder von AlPcCl, die von einer Überstruktur mit  $\mathbf{c}' = 50\mathbf{c}$  berechnet wurden. a)  $h0l$  Zone, b)  $0kl$  Zone. Die gelben Kreise kennzeichnen Reflexe mit viel stärkeren Intensitäten (die Intensitätsskala wurde für die Reflexe geändert). Die Indizes beziehen sich auf die experimentell bestimmte Elementarzelle.

Wie erwartet ist bei  $h \approx 7$ ,  $k = 3$  oder  $k = 6$  keine diffuse Streuung vorhanden. Trotz der Fehlordnung sind die Intensitäten der meisten Bragg-Reflexe deutlich stärker als die diffuse Streuung. Dies steht im Kontrast zu einigen Beispielen, wie tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzene<sup>[109]</sup> oder Pigment Red 170<sup>[110]</sup>, bei denen die diffuse Streuung so stark ist, dass die meisten Bragg-Reflexe darin untergehen und es sehr schwierig bis nahezu unmöglich ist, verlässliche Reflexintensitäten für die Bragg-Reflexe zu extrahieren.

### 6.6.6 Packungseffekte

Die DFT-D-Rechnungen zeigen, dass die Molekülstruktur in allen Stapelsequenzen sehr ähnlich ist. Außerdem hängt die Anordnung der Moleküle innerhalb einer Doppelschicht nicht

wesentlich von der Anordnung benachbarter Doppelschichten ab. Dennoch erlaubt es die Genauigkeit der DFT-D-Rechnungen Packungseffekte zu erkennen, also lokale Abweichungen von der gemittelten Struktur, die durch die Anordnung benachbarter Moleküle verursacht werden.

In einem isolierten AlPcCl-Molekül ist der Phthalocyaninring fast planar mit einem r.m.s.c.d.-Wert (Abschnitt 3.3) von 0,084 Å. Die Benzolringe im Phthalocyaningerüst sind um 2,84° gegen die Phthalocyaninhauptebene geneigt. Im Festkörper sind die Moleküle durch Packungseffekte verzerrt. Zum Beispiel ist im geordneten Strukturmodell '1212' der Phthalocyaninring weniger planar mit einem r.m.s.c.d.-Wert von 0,093 Å. Außerdem ist im Festkörper die Neigung der Benzolringe zur Phthalocyaninebene signifikant größer als in einem isolierten Molekül. Die Neigung der Benzolringe im Phthalocyaningerüst ist von der Anordnung benachbarter Moleküle abhängig. Im geordneten Modell '1212' beträgt die Neigung 3,13°, 3,56°, 5,38° und 6,89°, während sie in den Modellen '1111' und '1221' zwischen 1,43° - 5,84° und 1,81° - 6,46° schwankt. Um eine dichtere Kristallpackung zu erreichen, ist die Al-Cl-Bindung nicht exakt parallel zum Normalenvektor der Phthalocyaninebene, sondern steht in einem Winkel von 1-3° zu dieser Ebene.

### 6.6.7 Hypothetische Polymorphe von AlPcCl

Bisher wurden lediglich Stapelsequenzen mit den Translationsvektoren  $t_1$  und  $t_2$  betrachtet. Die Translationsvektoren  $t_3$  und  $t_4$  wurden bisher weder in AlPcCl, noch (nach bestem Wissen) in anderen ähnlichen Strukturen beobachtet. Vom Standpunkt der OD-Theorie aus gesehen, können die beiden Translationsvektoren  $t_3$  und  $t_4$  nicht ausgeschlossen werden.

Die Kombination von  $t_1$  und  $t_3$  führt zu einem Strukturmodell mit der Stapelsequenz '1313', woraus eine monokline Struktur mit  $P2_1/n$ -Symmetrie und  $Z = 4$  resultiert. Die Stapelsequenz '1313' wird durch Inversionszentren oder die  $2_2$ -Schraubenachse aus dem OD-Gruppoid-Symbol erzeugt. Eine Kombination aller vier Translationsvektoren ( $t_1 - t_4$ ) in der Stapelsequenz '1234' führt zu einer tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe  $P4_3$  mit  $Z = 8$ . Diese resultiert aus der Symmetrieeoperation  $4_4^-$  aus dem OD-Gruppoid-Symbol und aus Abbildung 6.11, die sich bei wiederholter Anwendung in eine kristallographische  $4_3$ -Schraubenachse umwandelt. Die gleiche Struktur wird durch wiederholte Anwendung der Symmetrieeoperation  $4_4^+$  erhalten. Ähnlich dazu führt die wiederholte Anwendung der  $4_4^+$ -Schraubenachse zur Stapelsequenz '4321' mit der Raumgruppe  $P4_1$  mit  $Z = 8$ . Wie in Abschnitt 6.5.1 erwähnt wurde, sind alle drei Modelle MDO-Strukturen. Diese drei Strukturen ('1313', '1234' und '4321') sind hypothetische Polymorphe von AlPcCl. Ein experimentelles Polymorph-Screening von AlPcCl wäre auf Grund des hohen Schmelzpunktes und der ausgeprägten Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln anspruchsvoll.

## 6.7 Zusammenfassung und Ausblick

In der Kristallstruktur von Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III), AlPcCl, lagern sich die Moleküle zu Doppelschichten zusammen, die entlang der  $c$ -Achse gestapelt sind. Die Kristallstruktur enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit ( $Z' = 2$ ), von denen eines fehlgeordnet ist. Die Kristallstruktur wurde von Wynne (1984)<sup>[98]</sup> gelöst, jedoch konnte die Position des fehlgeordneten Moleküls nicht exakt bestimmt werden.

Die OD-Theorie ist ein sehr nützliches Hilfsmittel um die Kristallstruktur und die Fehlordnung zu analysieren. Tatsächlich ist die Kristallstruktur von AlPcCl fehlgeordnet, weil eine einzelne Doppelschicht von Molekülen eine tetragonale  $P4/n$ -Symmetrie aufweist, die vier symmetrieäquivalente Möglichkeiten bietet, eine zweite Doppelschicht auf die erste Doppelschicht zu platzieren. Die OD-Theorie liefert ebenso einen großen Satz von geordneten Strukturmodellen. Gitterenergieminimierungen bestätigen, dass die verschiedenen Stapelmöglichkeiten ähnliche Energien aufweisen, woraus eine unendliche nicht-periodische Stapelsequenz entsteht.

Gitterenergieminimierungen wurden zunächst mit einem für fünffach-koordinierte Metall-Phthalocyanin-Systeme modifizierten Dreiding-Kraftfeld durchgeführt. Die Strukturen werden während den kraftfeldbasierten Rechnungen nur leicht verzerrt und es werden keine chemisch sinnlosen Molekülpackungen erhalten. Die Gitterenergien sind unter anderem jedoch stark von der teils unsicheren Parametrisierung des verwendeten Kraftfeldes abhängig.

Genauere Ergebnisse lieferten Gitterenergieminimierungen unter Verwendung des DFT-D-Ansatzes. Die energetisch günstigste Struktur (Modell '1212') liefert ein realistisches Bild der bevorzugten Lokalstruktur. Die relativen Energien aller berechneten Strukturmodelle liegen in einem Bereich von ca.  $1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , wodurch die Fehlordnung in der Kristallstruktur von AlPcCl erklärt werden kann.

Die Überlagerung der vier energetisch günstigsten Stapelsequenzen führt zu einer Struktur, die hervorragend die fehlgeordnete experimentelle Struktur erklärt. Die Genauigkeit der DFT-D-Rechnungen erlaubt es sogar lokale Abweichungen von der experimentellen gemittelten Struktur zu bestimmen. Diese beinhaltet Packungseffekte, die leichte Verzerrungen der Molekülstruktur verursachen.

Es wurden Kristallisationsexperimente durchgeführt; es konnte aber kein Einkristall zur Kristallstrukturlösung erhalten werden. Aus Röntgenpulverdaten konnte die Kristallstruktur auf Grund der geringen Kristallinität des Pulvers und der daraus resultierenden schlechten Qualität des Pulverdiffraktogramms ebenfalls nicht gelöst werden.

## 7 Zusammenfassung

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers sind vom inneren Aufbau des Festkörpers abhängig. Die Methode der Wahl zur Bestimmung von Kristallstrukturen sind Beugungsexperimente. Fehlordnungen in den Kristallstrukturen werden mit Beugungsexperimenten häufig nur unzureichend ausgewertet oder ignoriert.

In dieser Arbeit wurden die (möglichen) Stapelfehlordnungen der Aminosäuren DL-Norleucin und DL-Methionin, sowie von Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III) untersucht. Dazu wurden Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeld-Methoden und quantenchemischen Methoden an einem Satz geordneter Modellstrukturen durchgeführt.

- In den Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Norleucin ordnen sich die Moleküle in Doppelschichten an und bilden jeweils eine Schichtstruktur mit unterschiedlicher Stapelsequenz. Röntgenbeugungsexperimente an Kristallen dieser Verbindung zeigen charakteristische diffuse Streuung.

Die durchgeführten Gitterenergieminimierungen reproduzieren die experimentelle Stabilitätsreihenfolge der beiden Polymorphe von DL-Norleucin. Die berechneten Gitterenergien zeigen, dass es für DL-Norleucin bevorzugte Stapelsequenzen gibt. Die Gitterenergien und Molekülstrukturen einer einzelnen Doppelschicht sind dabei von der Anordnung benachbarter Doppelschichten abhängig. Zudem wurden Strukturmodelle mit Stapelsequenzen aufgebaut, die aus kristallographischer Sicht möglich sind, jedoch experimentell nicht beobachtet wurden, und deren Gitterenergie berechnet. Diese Stapelsequenzen liefern im Vergleich zu den energetisch günstigsten Stapelsequenzen einen signifikanten Energieverlust und treten daher selten auf.

Ausgehend von den Ergebnissen der Gitterenergieminimierungen mit DFT-D-Methoden wurden Stapelwahrscheinlichkeiten mit Hilfe der Boltzmann-Statistik berechnet. Es wurde ein großes geordnetes Modell mit einer Stapelsequenz gemäß der Stapelwahrscheinlichkeiten aufgebaut. Dieses Modell wurde verwendet, um Beugungsexperimente zu simulieren und mit experimentellen Daten zu vergleichen. Die theoretischen und experimentellen Beugungsdaten waren in guter Übereinstimmung.

- Die Moleküle in den Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von DL-Methionin bilden Doppelschichten. Die beiden Phasen unterscheiden sich in der Stapelung der Doppelschichten und der Molekülkonformation.  
Es wurden Gitterenergieminimierungen sowohl mit Kraftfeld-Methoden als auch mit DFT-D-Methoden an geordneten Modellen mit unterschiedlichen Stapelsequenzen durchgeführt.

---

Die experimentell bestimmte Stabilitätenreihenfolge der Polymorphe von DL-Methionin bei tiefen Temperaturen wurde durch die Ergebnisse der kraftfeldbasierten Rechnungen reproduziert. Die Modellstrukturen wurden während den Rechnungen moderat verzerrt.

Die Bandbreite der relativen Energien aller Modelle ist relativ gering, sodass eine Stapelfehlordnung aus thermodynamischer Sicht nicht ausgeschlossen werden kann.

In der Regel liefern Gitterenergieminimierungen mit DFT-D-Methoden genauere Ergebnisse. Die Modellstrukturen wurden während den Rechnungen nur leicht verzerrt. Allerdings unterscheidet sich das Energieranking zwischen den Kraftfeld- und DFT-D-Methoden deutlich. Die experimentell bestimmte Stabilitätenreihenfolge der Polymorphe von DL-Methionin wurde mit DFT-D-Methoden nicht reproduziert. Die Energieunterschiede zwischen den beiden Polymorphen ( $\Delta E = 1,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (DFT-D2) bzw.  $\Delta E = 0,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (DFT-D3)) sind relativ gering und liegen im Fehlerbereich der Methode.

Die Bandbreite der relativen Energien aller Strukturmodelle beträgt nur etwa  $1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Auf dieser Grundlage ist eine Stapelfehlordnung in den Kristallstrukturen von DL-Methionin möglich, jedoch nicht experimentell beobachtet. Die DFT-D-Methoden scheinen für die Berechnung der Gitterenergien für das System DL-Methionin nicht genügend genau zu sein. Die erhaltenen relativen Energien sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden.

- Chloro(phthalocyaninato)aluminium(III) (AlPcCl) bildet eine Schichtstruktur, in der sich die Moleküle zu Doppelschichten zusammenlagern. Die 1984 durchgeführte Kristallstrukturbestimmung<sup>[98]</sup> lieferte auf Grund der schlechten Datenqualität nur eine ungenaue Kristallstruktur.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, von denen das eine Molekül geordnet, das andere fehlgeordnet ist. Die Kristallstruktur von AlPcCl ist fehlgeordnet, weil eine einzelne Doppelschicht von Molekülen eine tetragonale  $P4/n$ -Symmetrie aufweist, die vier symmetrieäquivalente Möglichkeiten bietet, eine zweite Doppelschicht auf einer ersten Doppelschicht zu platzieren.

Mit Hilfe der OD-Theorie wurde ein Satz geordneter Modelle mit verschiedenen Stapelsequenzen aufgestellt und die Gitterenergie zunächst mit Kraftfeld-Methoden und anschließend mit DFT-D-Methoden berechnet. Auf Grund unzureichender Parametrisierung, musste das Kraftfeld an das System AlPcCl angepasst werden. Die Modellstrukturen werden während den Kraftfeld-Rechnungen nur leicht verzerrt. Die berechneten Gitterenergien hängen allerdings stark von der verwendeten Parametrisierung und den Atomladungen ab und sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden.

Genauere Ergebnisse erzielten Gitterenergieminimierungen mit DFT-D-Methoden. Die verschiedenen Stapelsequenzen haben eine ähnliche Energie, was die Stapelfehlordnung in der Kristallstruktur von AlPcCl erklärt.

Die Überlagerung der vier energetisch günstigsten geordneten Stapelsequenzen führt zu einer gemittelten Struktur, die sehr gut die fehlgeordnete experimentelle Kristallstruktur von  $\text{AlPcCl}$  erklärt.

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [2] F. H. Allen, The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst Sect A Found Cryst* **2002**, 58, 380–388.
- [3] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, 6. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [4] P. Müller, Crystal structure refinement. *A crystallographer's guide to SHELXL*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2010**.
- [5] M. U. Schmidt, J. Glinnemann, Explanation for the stacking disorder in tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzene using lattice-energy minimisations, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2012**, 227, 805–818.
- [6] J. L. Teteruk, J. Glinnemann, T. E. Gorelik, A. Linden, M. U. Schmidt, Explanation of the stacking disorder in the  $\beta$ -phase of Pigment Red 170, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials* **2014**, 70, 296–305.
- [7] U. Müller, Hexameres Molybdäntetrachlorid, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 697–698.
- [8] a) A. D. Bond, R. Boese, G. R. Desiraju, On the polymorphism of aspirin, *Angewandte Chemie (International ed.)* **2007**, 46, 615–617; b) A. D. Bond, R. Boese, G. R. Desiraju, On the polymorphism of aspirin: crystalline aspirin as intergrowths of two "polymorphic" domains, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, 618–622.
- [9] R. C. B. Copley, S. A. Barnett, P. G. Karamertzanis, K. D. M. Harris, B. M. Kariuki, M. Xu, E. A. Nickels, R. W. Lancaster, S. L. Price, Predictable Disorder versus Polymorphism in the Rationalization of Structural Diversity, *Crystal Growth & Design* **2008**, 8, 3474–3481.
- [10] R. Born, D. Hohlwein, G. Eckold, Orientational disorder in ammonium chloride, *J Appl Crystallogr* **1989**, 22, 613–619.
- [11] a) H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.-j. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, The Structure of C<sub>60</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 640–643; b) Heiney, Fischer, McGhie, Romanow, Denenstein, McCauley Jr, Smith, Cox, Orientational ordering transition in solid C<sub>60</sub>, *Physical review letters* **1991**, 66, 2911–2914.
- [12] R. E. Dinnebier, W. A. Dollase, X. Helluy, J. Kümmerlen, A. Sebald, M. U. Schmidt, S. Pagola, P. W. Stephens, S. van Smaalen, Order–disorder phenomena determined by high-resolution powder diffraction, *Acta Cryst Sect A Found Cryst* **1999**, 55, 1014–1029.
- [13] R. E. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, Disorder determined by high-resolution powder diffraction, *Acta Cryst Sect A Found Cryst* **1999**, 55, 35–44.
- [14] E. Riedel, Anorganische Chemie, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1994**.
- [15] B. E. Warren, X-ray diffraction, Dover Publications, New York, **1990**.

- [16] J. van de Streek, M. A. Neumann, Validation of experimental molecular crystal structures with dispersion-corrected density functional theory calculations, *Acta crystallographica. Section B, Structural science* **2010**, *66*, 544–558.
- [17] L. Nordheim, Zur Elektronentheorie der Metalle. I, *Ann. Phys.* **1931**, *401*, 607–640.
- [18] B. Winkler, V. Milman, C. J. Pickard, Quantum mechanical study of Al/Si disorder in leucite and bicchulite, *Mineral. Mag.* **2004**, *68*, 819–824.
- [19] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, Virtual crystal approximation revisited, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 7877–7882.
- [20] C.-J. Yu, H. Emmerich, An efficient virtual crystal approximation that can be used to treat heterovalent atoms, applied to  $(1-x)\text{BiScO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 306203.
- [21] J. Íñiguez, D. Vanderbilt, L. Bellaiche, First-principles study of  $(\text{BiScO}_3)_{1-x}$ – $(\text{PbTiO}_3)_x$  piezoelectric alloys, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*.
- [22] A. R. Leach, Molecular modelling. *Principles and applications*, 2. Aufl., Prentice Hall, Harlow, England, New York, **2001**.
- [23] A. Hinchliffe, Molecular modelling for beginners, Wiley, Chichester, **2006**.
- [24] A. Gavezzotti (Hrsg.) *The molecular solid state, Vol. 1*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [25] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, DREIDING, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [26] Accelrys Ltd., Cerius<sup>2</sup>, 334 Cambridge Science Park, Cambridge CB4 0WN, England, **2003**.
- [27] Accelrys Software Inc., Materials Studio, San Diego, USA, **2008**.
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [29] J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle, 5. Aufl., Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [31] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, First-principles simulation, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2717–2744.
- [32] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [33] Perdew, Burke, Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [34] Y. Zhang, W. Yang, Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890.
- [35] Z. Wu, R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*.



- 
- [36] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
- [37] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **1929**, *52*, 555–600.
- [38] A. D. Becke, Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics, *The Journal of chemical physics* **2014**, *140*, 18A301.
- [39] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of computational chemistry* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [40] Q. Wu, W. Yang, Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 515.
- [41] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *Journal of computational chemistry* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [42] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 211–228.
- [43] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of chemical physics* **2010**, *132*, 154104.
- [44] E. R. Johnson, I. D. Mackie, G. A. DiLabio, Dispersion interactions in density-functional theory, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 1127–1135.
- [45] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2005**, *220*, 567–570.
- [46] CrystalMaker Software Ltd, SingleCrystal, Oxford, England, **2014**.
- [47] STOE & Cie. GmbH, WinXPOW, Darmstadt, Germany, **2009**.
- [48] a) P. C. Cirino, Y. Tang, K. Takahashi, D. A. Tirrell, F. H. Arnold, Global incorporation of norleucine in place of methionine in cytochrome P450 BM-3 heme domain increases peroxygenase activity, *Biotechnology and bioengineering* **2003**, *83*, 729–734; b) L. Moroder, Isosteric replacement of sulfur with other chalcogens in peptides and proteins, *Journal of peptide science : an official publication of the European Peptide Society* **2005**, *11*, 187–214.
- [49] J. Buddrus, Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin [u.a.], **2003**.
- [50] A. M. Mathieson, Polymorphism of DL -norleucine, *Acta Cryst* **1953**, *6*, 399–403.
- [51] B. Dalhus, C. H. Görbitz, DL-Norleucine,  $\beta$  Form at 120K, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1996**, *52*, 1761–1764.
- [52] Y. Mnyukh, N. A. Panfilova, N. N. Petropavlov, N. S. Uchvatova, Polymorphic transitions in molecular crystals—III, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1975**, *36*, 127–144.

- [53] van den Ende, Joost A., H. M. Cuppen, Dynamics of the  $\alpha$  and  $\beta$  Polymorphs of dl -Norleucine at Different Temperatures, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 3343–3351.
- [54] van den Ende, Joost A., M. M. H. Smets, D. T. de Jong, S. J. T. Brugman, B. Ensing, P. T. Tinnemans, H. Meekes, H. M. Cuppen, Do solid-to-solid polymorphic transitions in dl-norleucine proceed through nucleation?, *Faraday discussions* **2015**, *179*, 421–436.
- [55] M. M. H. Smets, S. J. T. Brugman, van Eck, E. R. H., van den Ende, J. A., H. Meekes, H. M. Cuppen, Understanding the Solid-State Phase Transitions of dl -Norleucine, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 5157–5167.
- [56] D. Zahn, J. Anwar, Collective displacements in a molecular crystal polymorphic transformation, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12810.
- [57] J. Anwar, S. C. Tuble, J. Kendrick, Concerted molecular displacements in a thermally-induced solid-state transformation in crystals of DL-norleucine, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2542–2547.
- [58] S. J. Coles, T. Gelbrich, U. J. Griesser, M. B. Hursthouse, M. Pitak, T. Threlfall, The Elusive High Temperature Solid-State Structure of d , l -Norleucine, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 4610–4612.
- [59] M. M. Harding, B. M. Kariuki, L. Williams, J. Anwar, DL-Norleucine, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1995**, *51*, 1059–1062.
- [60] C. H. Görbitz, K. Vestli, R. Orlando, A solution to the observed  $Z' = 2$  preference in the crystal structures of hydrophobic amino acids, *Acta crystallographica. Section B, Structural science* **2009**, *65*, 393–400.
- [61] B. Dalhus, C. H. Görbitz, Structural relationships in crystals accommodating different stereoisomers of 2-amino-3-methylpentanoic acid, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **2000**, *56*, 720–727.
- [62] C. H. Görbitz, Solid-state phase transitions in DL-norvaline studied by single-crystal X-ray diffraction, *The journal of physical chemistry. B* **2011**, *115*, 2447–2453.
- [63] A. M. Mathieson, The crystal structures of the dimorphs of DL-methionine, *Acta Cryst* **1952**, *5*, 332–341.
- [64] a) T. Ichikawa, Y. Iitaka, The crystal structures of DL- $\alpha$ -amino-n-butyric acid, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1968**, *24*, 1488–1501; b) C. H. Görbitz, F. Alebachew, V. Petříček, Solid-state phase transitions of DL-aminobutyric acid, *The journal of physical chemistry. B* **2012**, *116*, 10715–10721.
- [65] T. Taniguchi, Y. Takaki, K. Sakurai, The crystal structures of the .ALPHA. and .BETA. forms of DL-methionine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 803–804.
- [66] D. E. Williams, Improved intermolecular force field for molecules containing H, C, N, and O atoms, with application to nucleoside and peptide crystals, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1154–1166.
- [67] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, A Second Generation Force Field for

- 
- the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [68] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 7. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [69] K. Dornberger-Schiff, K. Fichtner, On the Symmetry of OD-Structures Consisting of Equivalent Layers, *Krist. Techn.* **1972**, *7*, 1035–1056.
- [70] G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino, *Crystallography of modular materials*, Oxford University Press, Oxford, **2008**.
- [71] V. Kopský, D. B. Litvin (Hrsg.) *International tables for Crystallography. Vol. E: Subperiodic groups*, Kluwer Academic Publ, Dordrecht, **2002**.
- [72] E. Prince, H. Fuess, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, M. G. Rossmann et al., *International Tables for Crystallography. Vol. C: Mathematical, physical and chemical tables*, Chester, England, **2006**.
- [73] K. Dornberger-Schiff, H. Grell, Geometrical properties of MDO polytypes and procedures for their derivation. II. OD families containing OD layers of  $M > 1$  kinds and their MDO polytypes, *Acta Cryst A* **1982**, *38*, 491–498.
- [74] J. Gasteiger, M. Marsili, Iterative partial equalization of orbital electronegativity—a rapid access to atomic charges, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3219–3228.
- [75] P. P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253–287.
- [76] STOE & Cie. GmbH, X-Area. Area-Detector Control and Integration Software, Darmstadt, Germany, **2001**.
- [77] F. Horn, M. Armbruster, A. Dospil, *Biochemie des Menschen. Das Lehrbuch für das Medizinstudium*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2009**.
- [78] T. Willke, Methionine production—a critical review, *Appl Microbiol Biotechnol* **2014**, *98*, 9893–9914.
- [79] T. Lüssling, K.-P. Müller, G. Schreyer, Theissen, Ferdinand Patent der Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler (Degussa), US4303621 A, **1981**.
- [80] M. Pack, Aminosäuren in der Tierernährung, *Elements - Degussa Sci Newsl.* **2004**, *06*, 30–33.
- [81] M. Alagar, R. V. Krishnakumar, A. Mostad, S. Natarajan,  $\beta$ -DL-Methionine at 105 K, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2005**, *61*, o1165-o1167.
- [82] C. H. Görbitz, L. Qi, N. T. K. Mai, H. Kristiansen, Redetermined crystal structure of  $\alpha$ -DL-methionine at 340 K, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2014**, *70*, 337–340.
- [83] C. H. Görbitz, J. C. Paulsen, J. Borgersen, Redetermined crystal structure of  $\beta$ -DL-methionine at 320 K, *Acta Crystallogr E Cryst Commun* **2015**, *71*, o398-o399.
- [84] C. H. Görbitz, P. Karen, Twin Displacive Phase Transitions in Amino Acid Quasiracemates, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 4975–4984.

- [85] M. Matsuoka, M. Yamanobe, N. Tezuka, Hiroshi Takiyama, H. Ishii, Polymorphism, morphologies and bulk densities of DL-methionine agglomerate crystals, *Journal of Crystal Growth* **1999**, 198-199, 1299–1306.
- [86] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Montgomery, Jr., J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [87] A. D. McLean, G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$ , *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [88] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [89] M. A. Neumann, GRACE, Avant-garde Materials Simulation Deutschland GmbH, Freiburg, **2013**.
- [90] a) E. Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **1931**, 72, 310–337; b) E. Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **1931**, 70, 204–286; c) E. Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **1932**, 76, 628–648.
- [91] Colour Index International (2016), Hrsg.: Society of Dyers and Colorists, und American Association of Textile Chemists and Colorists, Forth Edition, [www.colour-index.org](http://www.colour-index.org).
- [92] W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments, Wiley-VCH, Hoboken, **2006**.
- [93] a) H. Yanagi, H. Kataura, Y. Ueda, Improved photovoltaic properties for Au/AlPcCl/n-Si solar cells with morphology-controlled AlPcCl deposition, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 568; b) K. V. Chauhan, P. Sullivan, J. L. Yang, T. S. Jones, Efficient Organic Photovoltaic Cells through Structural Modification of Chloroaluminum Phthalocyanine/Fullerene Heterojunctions, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3304–3308; c) A. P. Yuen, S. M. Jovanovic, A.-M. Hor, R. A. Klenkler, G. A. Devenyi, R. O. Loutfy, J. S. Preston, Photovoltaic properties of M-phthalocyanine/fullerene organic solar cells, *Solar Energy* **2012**, 86, 1683–1688; d) B. H. Lessard, M. AL-Amar, T. M. Grant, R. White, Z.-H. Lu, T. P. Bender, From chloro to fluoro, expanding the role of aluminum phthalocyanine in organic photovoltaic devices, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 5047–5053.
- [94] T. Strenalyuk, S. Samdal, H. V. Volden, Molecular Structures of Chloro(phthalocyaninato)-aluminum(III) and -gallium(III) as Determined by Gas Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 9075–9082.
- [95] a) Z. Deng, Z. Lü, Y. Chen, Y. Yin, Y. Zou, J. Xiao, Y. Wang, Aluminum phthalocyanine chloride as a hole injection enhancer in organic light-emitting diodes, *Solid-State Electronics* **2013**, 89, 22–25; b) T. Plint, B. H. Lessard, T. P. Bender, Assessing the potential of group 13 and 14 metal/metalloid phthalocyanines as hole transport layers in organic light emitting diodes, *J. Appl. Phys.* **2016**, 119, 145502.

- 
- [96] a) L. A. Muehlmann, B. C. Ma, J. P. F. Longo, Almeida Santos, Maria de Fatima Menezes, R. B. Azevedo, Aluminum-phthalocyanine chloride associated to poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) nanoparticles as a new third-generation photosensitizer for anticancer photodynamic therapy, *International journal of nanomedicine* **2014**, *9*, 1199–1213; b) L. A. Muehlmann, M. C. Rodrigues, J. P. F. Longo, M. P. Garcia, K. R. Py-Daniel, A. B. Veloso, de Souza, Paulo Eduardo Narciso, S. W. da Silva, R. B. Azevedo, Aluminium-phthalocyanine chloride nanoemulsions for anticancer photodynamic therapy, *J Nanobiotechnol* **2015**, *13*, 250.
- [97] Y. Yamasaki, K. Takaki, Patent EP1418207A1, **2004**.
- [98] K. J. Wynne, Crystal and molecular structure of chloro(phthalocyaninato)gallium(III), Ga(Pc)Cl, and chloro(phthalocyaninato)aluminum(III), Al(Pc)Cl, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4658–4663.
- [99] K. Dornberger-Schiff, H. Grell-Niemann, On the theory of order–disorder (OD) structures, *Acta Cryst* **1961**, *14*, 167–177.
- [100] M. I. Aroyo (Hrsg.) *International tables for Crystallography. Vol. A: Space-group symmetry*, Wiley, Chichester, West Sussex, **2016**.
- [101] K. Fichtner, Order-disorder structures, *Computers & Mathematics with Applications* **1988**, *16*, 469–477.
- [102] M. P. Donzello, R. Agostinetto, S. S. Ivanova, M. Fujimori, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, J. Shen, K. Awaga, C. Ercolani, K. M. Kadish et al., Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 4. Direct template synthesis, structure, general physicochemical behavior, and redox properties of Al(III), Ga(III), and In(III) complexes, *Inorganic chemistry* **2005**, *44*, 8539–8551.
- [103] K. Oka, O. Okada, K. Nukada, Study of the Crystal Structure of Titanylphthalocyanine by Rietveld Analysis and Intermolecular Energy Minimization Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, 2181–2184.
- [104] J. Janczak, R. Kubiak, Indate(III) phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *288*, 174–180.
- [105] M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, M. Pierrot, A. Fournel, J. P. Sorbier, Structure and conductivity of chloro(phthalocyaninato)zinc single crystals, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1878–1882.
- [106] K. Inami, K. Oka, K. Daimon, Hydroxy-phthalocyaninato-gallium, *J. Imaging Sci. Technol.* **1995**, *39*, 298.
- [107] U. C. Singh, P. A. Kollman, An approach to computing electrostatic charges for molecules, *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- [108] T. R. Welberry, Diffuse x-ray scattering and models of disorder, Oxford University Press, Oxford, New York, **2004**.
- [109] H.-B. Bürgi, M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach, Stacking disorder, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2005**, *220*.

- [110] R. Warshamanage, A. Linden, M. U. Schmidt, H. B. Burgi, Average structures of the disordered beta-phase of Pigment Red 170: a single-crystal X-ray diffraction study, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials* **2014**, *70*, 283–295.

---

## A Eigene Beiträge

### A.1 DL-Norleucin

- Aufstellung der geordneten Modellstrukturen
- alle Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeld-Methoden
- Erstellung der Eingabedateien für die Gitterenergieminimierungen mit DFT-D2  
(Die Rechnungen wurden teils auf einem externen Computer im Institut für Pharmazie der Universität Kopenhagen in Dänemark von Kristoffer E. Johansson durchgeführt)
- Kristallisationsexperimente von DL-Norleucin
- Quantitative Auswertung der Kraftfeld- und quantenchemischen Rechnungen

### A.2 DL-Methionin

- Aufstellung der geordneten Modellstrukturen
- alle Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeld-Methoden
- Erstellung der Eingabedateien für die Gitterenergieminimierungen mit DFT-D2  
(Die Rechnungen wurden teils auf einem externen Computer im Institut für Pharmazie der Universität Kopenhagen in Dänemark von Anders S. Larsen (DFT-D2) und bei Avant-garde Materials Simulation in Freiburg von Marcus A. Neumann (DFT-D3) durchgeführt)
- Qualitative Auswertung der Kraftfeld- und quantenchemischen Rechnungen

### A.3 AlPcCl

- Parametrisierung des Dreiding-Kraftfelds für AlPcCl
- Aufstellung der geordneten Modellstrukturen
- alle Gitterenergieminimierungen mit Kraftfeld-Methoden
- Erstellung der Eingabedateien für die Gitterenergieminimierungen mit DFT-D2  
(Die Rechnungen wurden auf einem externen Computer im Institut für Pharmazie der Universität Kopenhagen in Dänemark von Kristoffer E. Johansson durchgeführt)
- Qualitative Auswertung der Kraftfeld- und quantenchemischen Rechnungen
- Kristallisationsexperimente von AlPcCl
- Versuche der Strukturlösung

## B Zusätzliche Daten

### B.1 Kristallographische Daten, Strukturverfeinerung, Atomkoordinaten und Molekülstruktur von DL-Norleucin.

Tabelle B.1: Kristallographische Daten der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin (Probenbezeichnung CC/DLNL001.2).

$C_6H_{13}NO_2$	Mo $K\alpha$ Strahlung
$M_r = 131,17$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Monoklin	$\theta = 2,610\text{-}26,140^\circ$
$C2/c$	Absorptionskoeffizient
$a = 31,2310(18) \text{ \AA}$	$\mu = 0,089 \text{ mm}^{-1}$
$b = 4,7296(4) \text{ \AA}$	$T = 173(2) \text{ K}$
$c = 9,8739(5) \text{ \AA}$	Plättchenförmig
$\beta = 91,719(5)^\circ$	$0,280 \times 0,260 \times 0,090 \text{ mm}^3$
$V = 1457,82(17) \text{ \AA}^3$	Farblos
$Z = 8$	
Dichte (berechnet) $1,195 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	

Tabelle B.2: Datensammlung und Strukturverfeinerung ( $\beta$ -Phase von DL-Norleucin).

Absorptionskorrektur:	Verfeinerungsmethode:
Semi-empirisch von Äquivalenten	Full-matrix least-squares an $F^2$
8204 gemessene Reflexe	Daten / Restraints / Parameter: 1451 / 0 / 94
1451 unabhängige Reflexe	Goodness-of-fit von $F^2$ : 1,110
$h = -38 - 38$	Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:
$k = -5 - 5$	R1 = 0,0470, wR2 = 0,1308
$l = -12 - 12$	R-Werte (aller Daten):
	R1 = 0,0508, wR2 = 0,1335
	Restelektronendichte (max, min, rms): 0,465, -0,182, 0,046 $e\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle B.3: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2\cdot 10^3$ ).

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
O(1)	0,7159(1)	-0,0767(2)	0,8008(1)	28(1)
O(2)	0,6856(1)	0,2056(2)	0,9531(1)	31(1)
N(1)	0,7022(1)	0,2969(3)	0,5999(1)	24(1)
C(1)	0,6943(1)	0,1339(3)	0,8340(1)	23(1)
C(2)	0,6741(1)	0,3102(3)	0,7192(1)	24(1)
C(3)	0,6296(1)	0,1944(3)	0,6833(1)	28(1)
C(4)	0,6074(1)	0,3239(4)	0,5584(2)	33(1)
C(5)	0,5628(1)	0,2068(4)	0,5314(2)	41(1)
C(6)	0,5420(1)	0,3128(5)	0,4001(2)	50(1)



Tabelle B.4: Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel der  $\beta$ -Phase von DL-Norleucin (Probebezeichnung CC/DLNL001.2)

Bindungslängen / Å			
O(1)-C(1)	1,2520(17)	C(3)-H(3B)	0,9900
O(2)-C(1)	1,2612(17)	C(4)-C(5)	1,517(2)
N(1)-C(2)	1,4914(17)	C(4)-H(4A)	0,9900
N(1)-H(1N)	0,95(2)	C(4)-H(4B)	0,9900
N(1)-H(2N)	0,88(2)	C(5)-C(6)	1,518(2)
N(1)-H(3N)	0,93(2)	C(5)-H(5A)	0,9900
C(1)-C(2)	1,5282(18)	C(5)-H(5B)	0,9900
C(2)-C(3)	1,5259(19)	C(6)-H(6A)	0,9800
C(2)-H(2)	1,0000	C(6)-H(6B)	0,9800
C(3)-C(4)	1,5256(19)	C(6)-H(6C)	0,9800
C(3)-H(3A)	0,9900		
Bindungswinkel / °			
C(2)-N(1)-H(1N)	109,8(10)	H(3A)-C(3)-H(3B)	107,4
C(2)-N(1)-H(2N)	110,0(12)	C(5)-C(4)-C(3)	112,86(13)
H(1N)-N(1)-H(2N)	107,6(16)	C(5)-C(4)-H(4A)	109,0
C(2)-N(1)-H(3N)	110,1(10)	C(3)-C(4)-H(4A)	109,0
H(1N)-N(1)-H(3N)	109,3(15)	C(5)-C(4)-H(4B)	109,0
H(2N)-N(1)-H(3N)	110,0(16)	C(3)-C(4)-H(4B)	109,0
O(1)-C(1)-O(2)	126,24(13)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107,8
O(1)-C(1)-C(2)	116,96(11)	C(4)-C(5)-C(6)	113,35(15)
O(2)-C(1)-C(2)	116,67(12)	C(4)-C(5)-H(5A)	108,9
N(1)-C(2)-C(3)	110,78(11)	C(6)-C(5)-H(5A)	108,9
N(1)-C(2)-C(1)	108,86(11)	C(4)-C(5)-H(5B)	108,9
C(3)-C(2)-C(1)	109,24(11)	C(6)-C(5)-H(5B)	108,9
N(1)-C(2)-H(2)	109,3	H(5A)-C(5)-H(5B)	107,7
C(3)-C(2)-H(2)	109,3	C(5)-C(6)-H(6A)	109,5
C(1)-C(2)-H(2)	109,3	C(5)-C(6)-H(6B)	109,5
C(4)-C(3)-C(2)	115,64(12)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109,5
C(4)-C(3)-H(3A)	108,4	C(5)-C(6)-H(6C)	109,5
C(2)-C(3)-H(3A)	108,4	H(6A)-C(6)-H(6C)	109,5
C(4)-C(3)-H(3B)	108,4	H(6B)-C(6)-H(6C)	109,5
C(2)-C(3)-H(3B)	108,4		
Torsionswinkel / °			
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-31,20(16)	N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-52,66(17)
O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	152,68(12)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-172,56(12)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	89,89(14)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-177,95(13)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-86,24(15)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-174,44(15)

## B.2 Datentabelle

Tabelle B.5: Ergebnisse der Gitterenergie minimierungen von DL-Norleucin unter der Verwendung des Dreiding-Kraftfelds.

Stapelsequenz	Raumgruppe des Modells	Relative Energie / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Bemerkungen
LLLL	$P2_1/a, Z = 4$	0.00	$\alpha$ -Phase
LLLM	$P2_1/a, Z = 16$	0.02	
LMLM	$C2/c, Z = 8$	0.05	$\beta$ -Phase
LLMM	$A2/a, Z = 16$	0.02	
LLLA	$P2_1/a, Z = 16$	1.03	
LALA	$P2_1/c, Z = 4$	2.01	
LLAA	$P2_1/a, Z = 8$	1.03	
LLLB	$P2_1/a, Z = 16$	0.99	
LBLB	$A2/n, Z = 8$	1.92	
LLBB	$A2/a, Z = 16$	0.99	
LMAM	$P2_1/a, Z = 16$	1.01	
LMBM	$P2_1/a, Z = 16$	1.05	
LMAB	$P2/a, Z = 8$	1.01	
LAMB	$A2/a, Z = 16$	1.97	
LBAM	$P2/a, Z = 8$	1.01	
LBMA	$A2/a, Z = 16$	1.97	
LMAB	$P2/a, Z = 8$	1.01	
LMBA	$A2/a, Z = 16$	1.05	
LAAB	$Pa, Z = 16$	1.02	
LABA	$P2_1/a, Z = 16$	1.05	
LBAA	$Pa, Z = 16$	1.02	
LAAM	$Pa, Z = 16$	1.02	
LAMA	$P2_1/a, Z = 16$	1.97	
LMAA	$Pa, Z = 16$	1.02	
LBBA	$Pa, Z = 16$	1.02	
LBAB	$P2_1/a, Z = 16$	1.01	
LABB	$Pa, Z = 16$	1.02	

### B.3 Motivwahrscheinlichkeiten und Stapelsequenz des 100-Schichtenmodells von DL-Norleucin.

Tabelle B.6: Berechnete Wahrscheinlichkeiten der lokalen Stapelmotive für DL-Norleucin.

Lokales Stapelmotiv	Rel. Energie der lokalen Stapelmotive / kJ·mol <sup>-1</sup>	Entartungsgrad der lokalen Stapelmotive	Wahrscheinlichkeit der lokalen Stapelmotive
LLL = MMM	4.01	2	0.044
LLM = MML = MLL = LMM	0.00	4	0.233
LML = MLM	1.84	2	0.111

Stapelsequenz des 100-Schichtenmodells von DL-Norleucin, das zur Simulation der Einkristallbeugungsdaten verwendet wurde:

...LMLLMLLLMMMLMLMLLLMMLLLMLMLMLMLLMLMLMLMMMMMLLLMMLM  
LLMLMLLMLMLMLMLMLMMLMMMLMMLLLLMMMLMLMMLLMLLMLMMLML  
ML...

### B.4 Sublimationsexperimente zu AIPcCl

Das für die Sublimationsexperimente verwendete AIPcCl wurde von Hangzhou Color Rich Chem Co., LTD, China erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Mehrere Versuchsansätze wurden durchgeführt:

#### B.4.1 1. Versuchsansatz

Etwa 3 g AIPcCl wurden in einem 100 mL-Zweihalskolben mit Sublimationsfinger über der Heißluftpistole auf 773 K erhitzt und im Vakuum ( $7,2 \cdot 10^{-2}$  mbar) für 7 h sublimiert. Die Sublimationsstrecke war etwa 3,5 cm lang. Der blau-grüne pulvrige Niederschlag wurde in ein 10 mL-Rollrandglas überführt. Auf Grund der geringen Probenmenge konnte kein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen werden.

#### B.4.2 2. Versuchsansatz

Im zweiten Ansatz wurde der gleiche Versuchsaufbau wie unter B.4.1 verwendet. AIPcCl wurde über der Heißluftpistole auf 923 K erhitzt und im Vakuum ( $4,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) für 8 h sublimiert. Von dem feuchten blauen Niederschlag wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Probennummer CC/AIPcCl001-2).

#### B.4.3 3. Versuchsansatz

Im dritten Ansatz wurde statt der Heißluftpistole eine Lötlampe als Heizquelle verwendet. Die AIPcCl-Probe wurde im Vakuum bei  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mbar für etwa 105 min erhitzt. Nach etwa dreißig Sekunden beginnt sich ein blauer Niederschlag abzuscheiden. Nach etwa 105 min bildet

sich am Kolbenboden ein rötlicher Niederschlag, der sich ebenfalls am Sublimationsfinger abscheidet. Das Sublimationsexperiment wurde daraufhin abgebrochen. Sowohl von dem blauen Niederschlag (Probennummer CC/AlPcCl001-3), als auch von dem Niederschlags-gemisch (Probennummer CC/AlPcCl001-4) wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

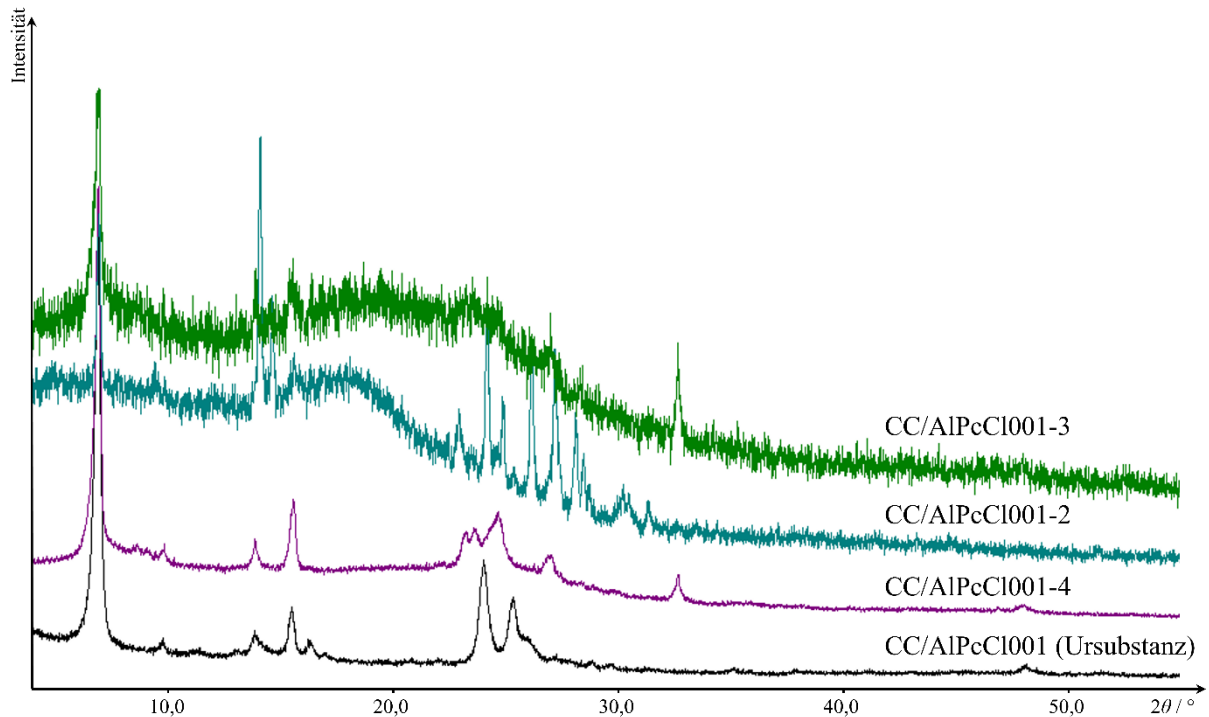


Abbildung B.1: Röntgenpulverdiagramme der AlPcCl-Proben aus den Sublimationsexperimenten.

## B.5 Versuch der Indizierung von AlPcCl

Tabelle B.7: Vorgeschlagene Elementarzellen zur Strukturlösung von AlPcCl.

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V_{\text{Zelle}} / \text{Å}^3$	$Z$
triklin	13,763	14,387	10,989	68,478	98,026	112,346	1872,11	3
monoklin	13,552	12,519	10,836	90,000	110,253	90,000	1724,73	3
	14,121	12,519	10,836	90,000	115,796	90,000	1724,73	3
ortho- rhombisch	25,225	12,766	12,190	90,000	90,000	90,000	3925,74	6

Aus dem Verhältnis von Zellvolumen  $V_{\text{Zelle}}$  zu Molekülvolumen ( $V_{\text{Molekül}} = 648 \text{ Å}^3$ ) wurde die Zahl der Moleküle  $Z$  in den jeweiligen Elementarzellen berechnet.

## B.6 Parametrisierung des Dreiding-Kraftfelds für AlPcCl

Für die Anpassung des Dreiding-Kraftfelds an AlPcCl wurden einige Kraftfeldparameter hinzugefügt oder angepasst. Die erhaltene Parametrisierung ist in Tabelle B.8 aufgelistet.

Eingefügte Parameter:

C_R1	aromatisches C-Atom im Fünfring des Benzopyrrolgerüsts
C_R2	verbrückendes aromatisches C-Atom zwischen dem Fünf- und Sechsring des Benzopyrrolsgerüsts
C_R3	aromatisches C-Atom im Sechsring des Benzopyrrolgerüsts
N_R1	N-Atom des Benzopyrrolgerüsts (Typ 1)
N_R2	N-Atom des Benzopyrrolgerüsts (Typ 2)
N_R3	N-Atom des Porphyringerüsts

Tabelle B.8: Parametrisierung des Dreiding-Kraftfelds für AlPcCl.

Bindungslängen	$R_0 / \text{Å}$	$k_B / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^2)$
Al3–Cl	2,179	700
Al3–N_R1	1,976	700
Al3–N_R2	1,976	700
C_R1–C_R2	1,407	700
C_R1–N_R3	1,263	700
C_R2–C_R2	1,430	700
C_R2–C_R3	1,463	700
C_R2–H_	1,080	700
C_R3–C_R3	1,409	700
C_R3–H_	1,140	700
N_R1–C_R1	1,442	700
N_R2–C_R1	1,442	700
Bindungswinkel	$\theta_0 / ^\circ$	$k_\theta / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
Al3–N_R1–C_R1	127,827	200
Al3–N_R2–C_R1	127,827	200
C_R1–C_R2–C_R2	108,767	200
C_R1–C_R2–C_R3	123,041	200
C_R1–N_R3–C_R1	127,372	200
C_R1–N_R3–C_R2	125,577	200
C_R2–C_R2–C_R2	115,403	200
C_R2–C_R2–C_R3	123,759	200
C_R2–C_R2–H_	122,496	200
C_R2–C_R3–C_R3	117,102	200

C_R2-C_R3-H_	122,496	100	
C_R3-C_R3-C_R3	122,168	200	
Cl-AI3-N_R1	102,308	200	
Cl-AI3-N_R2	102,308	200	
N_R1-AI3-N_R1	156,065	200	
N_R1-AI3-N_R2	87,567	200	
N_R1-C_R1-C_R2	107,937	200	
N_R1-C_R1-N_R3	118,801	200	
N_R2-AI3-N_R2	156,065	200	
N_R2-C_R1-C_R2	107,937	200	
N_R2-C_R1-N_R3	118,801	200	
N_R3-C_R1-C_R2	126,528	200	
X-C_R3-H_	120,800	100	
X-N_R1-X	120,000	100	
X-N_R2-X	120,000	100	
X-N_R3-X	120,000	100	
Torsionswinkel	<i>B</i>	<i>n</i>	<i>d</i>
Cl-AI3-X-X	25	2	-1
X-AI3-N_R1-X	25	2	1
X-AI3-N_R2-X	25	2	1
X-C_R1-C_R2-X	25	2	1
X-C_R1-N_R1-X	25	2	1
X-C_R1-N_R2-X	25	2	1
X-C_R1-N_R3-X	25	2	1
X-C_R2-C_R3-X	25	2	1
X-C_R2-C_R2-X	25	2	1
X-C_R3-C_R3-X	25	2	1

## B.7 Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen der ersten und dritten Doppelschicht in AlPcCl

Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen der ersten und dritten Doppelschicht, die durch die Translationsvektoren  $t_1 + t_2$  verknüpft sind, wurde das geordnete Modell '12' verwendet. Die  $c$ -Achse wurde vervierfacht ( $c' = 4c$ ), sodass die Elementarzelle acht Doppelschichten enthält. Alle Moleküle, außer denen in der ersten und dritten Doppelschicht, wurden entfernt. Die Energie wurde unter Verwendung des an das AlPcCl-System angepassten Dreiding-Kraftfeld berechnet. Während der Rechnung wurden sowohl die Gitterparameter als auch die alle Atompositionen fixiert. Anschließend wurde die dritte

---

Doppelschicht so verschoben, dass sie, bezogen auf die erste Schicht, einer Verschiebung von  $2 \cdot t_1$  entspricht. Die Energie wurde auf die gleiche Weise wie zuvor berechnet. Die resultierende Energie ist die Wechselwirkungsenergie zwischen der ersten und dritten Doppelschicht, die über die Translationsvektoren  $2 \cdot t_1$  miteinander verknüpft sind.

## **C Akademische Lehrer**

### **Anorganische und Analytische Chemie**

Prof. Dr. M. Holthausen, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Dr. S. Metz, Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. A. Terfort, Prof. Dr. M. Wagner

### **Organische Chemie**

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

### **Physikalische und Theoretische Chemie**

Prof. Dr. B. Brutschy, Prof. Dr. A. Dreuw, Prof. Dr. T. Prisner, Prof. Dr. G. Stock, Prof. Dr. J. Wachtveitl

### **Physik**

Prof. Dr. W. Aßmus

### **Didaktik der Chemie**

Prof. Dr. H.-J. Bader

### **Finanzen und Marketing**

Prof. Dr. C. Schlag



---

## D Lebenslauf

### ■ Persönliche Daten

Name	Christian Czech
Anschrift	An der Wellenburg 7 60437 Frankfurt
Telefon	0170-5285379
E-Mail	ChrisCzech@gmx.de
Geburtsdatum	16.10.1985
Geburtsort	Darmstadt
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig



### ■ Beruflicher Werdegang

10/2009 – 03/2017

#### Wissenschaftlicher Mitarbeiter/Hilfskraft

Goethe-Universität, Frankfurt am Main im Fachbereich Chemie, Biochemie und Pharmazie, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin U. Schmidt

- Organisation, Vor- und Nachbereitung, sowie Durchführung des Praktikums im Bereich allgemeiner und anorganischer Chemie
- Eigenständige Betreuung und Anleitung von Studenten innerhalb der Laboratorien
- Leitung von praktikumsbegleitenden Gruppenseminaren
- Eigenständige Ausarbeitung und Korrektur von Lehrunterlagen
- Ausarbeitung und Optimierung von Experimenten für das Praktikum
- Leitung von vorlesungsbegleitenden Übungsgruppen
- Organisation der Industrietagung „Computational Chemistry“ 2016 in der Goethe-Universität, Frankfurt am Main

04/2006 – 08/2008

#### Werkstudent in der vrolesungsfreien Zeit

Sanofi Deutschland, Frankfurt am Main  
Abteilung: Device Operations

- Unterstützung der Produktionsleitung in einem GMP-Betrieb bei den Projekten „Glasbruch“ und „Prozessoptimierung“
- Eigenständige Ausarbeitung von GMP-Trainingsmappen

■ **Bildungsweg**

07/2012 – vsl. 05/2017	<u>Promotion bei Prof. Dr. M. U. Schmidt im Institut für Anorganische und Analytische Chemie,</u> Goethe-Universität Frankfurt am Main Thema: „Kristallstrukturberechnungen fehlgeordneter organischer Verbindungen“
06/2010 – 03/2012	<u>Studium der Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main</u> Abschluss: Master of Science (Gesamtnote 1,6) Masterarbeit: „Untersuchung der Fehlordnungen in organischen Molekülkristallen“ (Note 1,1)
10/2006 – 05/2010	<u>Studium der Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main</u> Abschluss: Bachelor of Science (Gesamtnote 2,2) Bachelorarbeit: „Modellierung der Adsorption von Terpenen an Eis“ (Note 1,0)
07/2005 – 03/2006	<u>Wehrdienst:</u> Grundausbildung beim Luftwaffenausbildungsregiment 3 in Mengen-Hohentengen, Baden-Württemberg
08/1996 – 06/2005	Altes Kurfürstliches Gymnasium Bensheim/Bergstraße Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur, Note 2,7)

**Auszeichnungen**

- Procter & Gamble Förderpreis 2010 mit der Bachelorarbeit „Modellierung der Adsorption von Terpenen an Eis“

**Sprachen**

Deutsch	Muttersprache
Englisch	gute Kenntnisse in Wort und Schrift

■ **EDV-Kenntnisse**

MS Office	Sehr gute Anwenderkenntnisse in Excel, PowerPoint, Word, Outlook
Accelrys, Materials Studio	Sehr gute Kenntnisse im Bereich der Simulation und Vorhersage von Festkörpereigenschaften
CASTEP	Gute Anwenderkenntnisse im Bereich des Molecular Modelling und der Energieoptimierung von Festkörperstrukturen (dispersions-korrigierte Dichtefunktionaltheorie)
Linux	Grundkenntnisse

---

## ■ Publikationen

- Czech, C., Glinnemann, J., Johansson, K. E., Bolte, M., Schmidt, M. U., On the stacking disorder of DL-norleucine (in Bearbeitung)
- Czech, C., Kalinowsky, L., Schmidt, M. U., Local structure and stacking disorder of chloro(phthalocyaninato)aluminium (akzeptiert in *Acta Cryst. B*)
- Gorelik, T. E., Czech, C., Hammer, S. M., Schmidt, M. U., Crystal structure of disordered nanocrystalline  $\alpha^{\text{II}}$ -quinacridone determined by electron diffraction, *CrystEngComm*, (2016), **18**, 529-535.
- Bekö, S. L., Czech, C., Neumann, M. A., Schmidt, M. U., Determination of crystal structures and tautomeric states of 2-ammoniobenzenesulfonates by laboratory X-ray powder diffraction, *Z. Kristallogr.* (2015), **230**, 611-620.
- Czech, C., Hammer, S. M., Bonn, B., Schmidt, M. U., Adsorption sites, adsorption enthalpies and potential removal of terpenoids by atmospheric ice, *Atmospheric Environment* (2011), **45**, 687-693.

## ■ Interessen

Fußball  
Freunde

Gründungsmitglied des FC Sonntag 2012 Biblis e.V.  
Gemeinsame Unternehmungen, Spieleabende

Frankfurt am Main, 19.04.2017

Christian Czech

## **E Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, Christian Czech, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind.

Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Frankfurt am Main, den

.....  
Christian Czech

---