

Bindungsaktivierung unter extremen Bedingungen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Marcel Vöst

Augsburg, März 2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christine Kuntscher

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2023

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Diamantstempelzellen zur Generierung hoher Drücke	13
2.1	Funktionsweise und Komponenten von Diamantstempelzellen	13
2.1.1	Diamantstempel- sowie Diamantstempelsitzdesign	15
2.1.2	Unterscheidung von Diamanttypen	16
2.1.3	Das Gasket und dessen Eigenschaften.....	16
2.1.4	Auswahl des Druckmediums	18
2.1.5	Möglichkeiten der Druckbestimmung	20
2.2	Diamantstempelzellentypen.....	21
2.2.1	Merrill-Bassett-DAC	21
2.2.2	Syassen-Holzapfel-DAC	23
2.2.3	Tozer-DAC	24
3	Hochdruckstudien: Experimentelle und analytische Herausforderungen	29
3.1	Allgemeines zu Hochdruckstudien an metallorganischen Proben	29
3.2	Besonderheiten und Herausforderungen in der Durchführung spektroskopischer Hochdruckstudien	30
3.3	Besonderheiten und Herausforderungen in der Durchführung röntgenographischer Hochdruckstudien	32
3.4	Innovationen in der Strukturverfeinerung: <i>NoSpherA2</i>	33
4	Druckabhängige Untersuchungen metallorganischer Pt(II)-Komplexe	41
4.1	Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ und verwandte Trichlormethan-koordinierte Verbindungen	41
4.1.1	Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$	41
4.1.2	Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$	53
4.1.3	Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$	58
4.2	Kombinierte Hochdruckstudien an $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	79
4.2.1	Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	79
4.2.2	Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	92
4.3	Diskussion der Ergebnisse kombinierter Hochdruckstudien an verwandten Pt(II)-Komplexen.....	99
4.3.1	Druckbedingte Unterscheidung von Wechselwirkungsarten.....	99
4.3.2	Gründe für die verschiedenen Druckabhängigkeiten der untersuchten η^1 σ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe	106
5	Druckabhängige Untersuchung des nicht-klassischen Hydrosilanmangankomplexes $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$.....	113

6 Druckabhängige Untersuchung des klassischen Tantalocensilyldihydridkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$	139
7 Optimierung instrumenteller Methoden	159
7.1 Rubinfluoreszenzmessungen.....	159
7.2 Konstruktion und Installation eines Aufbaus für kryogene Füllprozesse	168
7.3 Hochdruckstudien an einem neuen Röntgendiffraktometer.....	174
7.3.1 Gerätekonzept und Hochdruckstudien bei Raumtemperatur	174
7.3.2 Druck- und temperaturabhängige Röntgendiffraktionsstudien.....	179
8 Zusammenfassung und Ausblick	185
9 Experimentelle Details	191
9.1 Experimentelle Details zu den IR-spektroskopischen Hochdruckstudien	191
9.1.1 Druckabhängige IR-spektroskopische Studien an Pt(II)-Komplexen.....	192
9.1.2 Druckabhängige IR-spektroskopische Untersuchungen an einem nicht- klassischen Hydrosilanmangankomplex.....	195
9.2 Experimentelle Details zu den druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien.....	198
9.2.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$	198
9.2.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$	203
9.2.3 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	210
9.2.4 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	214
9.3 Experimentelle Details zu Hochdruckstudien an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$	220
9.4 Quantenchemische Rechnungen	227
9.4.1 Metallorganische Pt(II)-Modellsysteme	227
9.4.2 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	227
9.4.3 Der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$	228
10 Abkürzungsverzeichnis und Auflistung betrachteter Komplexe.....	229
11 Anhang	233
11.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$	233
11.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CDCl}_3)]$	236
11.3 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$	239
11.4 Diskussion der Ergebnisse kombinierter Hochdruckstudien an verwandten Pt(II)- Komplexen.....	243
11.5 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ bzw. $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	245
11.6 Der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$	250
12 Literaturverzeichnis.....	253
13 Publikationsliste.....	263
Danksagung.....	265

1 Einleitung und Motivation

Im Dezember 2022 wurde in Wilhelmshaven der erste Anleger eines Gasterminals in Betrieb genommen, der die Lieferung von Flüssigerdgas nach Deutschland mittels Tanker ermöglicht. Dieses Terminal wird zusammen mit fünf weiteren noch in der Umsetzungsphase befindlichen Flüssiggasterminals in Zukunft zur Versorgungssicherheit Deutschlands mit Erdgas beitragen.^[1,2] Nach Fertigstellung der sechs Flüssiggasterminals könnten die dort ankommenden Lieferungen über ein Drittel des deutschen Erdgasbedarfs decken^[1], der sich 2021 noch auf insgesamt ca. 90,5 Milliarden Kubikmeter – dies entspricht etwa 26,8 % des deutschen Primärenergieverbrauchs^[3] – belief.^[4] Erdgas, dessen Hauptkomponente Methan ist^[5], kommt als Energieträger für Deutschland somit eine wichtige Bedeutung zu. Dies gilt insbesondere für (i) die heimische Industrie, (ii) die privaten Haushalte und (iii) die Stromerzeugung. So beläuft sich beispielsweise der Anteil von Erdgas an den von der Industrie verwendeten bzw. verbrauchten Energieträgern auf 31,2 % (2020) und stellt somit den größten Einzelbeitrag dar.^[6] Auch der Hauptanteil der Wohnenergie in Deutschland (2019: 41,2 %) wird durch den Verbrauch von Erdgas gedeckt.^[6] Am Strommix hat Erdgas als Energieträger noch immer einen Anteil von 12,6 % (2021).^[7]

In Hinblick auf die Abhängigkeit Deutschlands von fossilen Energieträgern muss es allerdings nicht nur Ziel sein, den Erdgasbedarf durch eine Diversifizierung von Lieferverträgen zu sichern. Vielmehr ist es notwendig, den Verbrauch von Erdgas insgesamt zu reduzieren. Dieses Ziel gilt es insbesondere zu forcieren, um sowohl den gewaltigen Herausforderungen des anthropogenen Klimawandels zu begegnen als auch um die endlichen Erdgasreserven zu schonen. So belaufen sich die weltweiten Erdgasreserven nach einer erst kürzlich veröffentlichten Studie der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe auf schätzungsweise 206 Billionen Kubikmeter.^[8] Bei angenommen gleichbleibender Fördermenge von jährlich ca. 4 Billionen Kubikmetern (2020) genügen die Reserven damit lediglich noch etwa 50 Jahre.^[8] Wie groß das Einsparpotential von Erdgas als Energieträger mitunter ist, zeigt sich am Beispiel der deutschen chemischen Industrie, für die Erdgas bzw. Methan auch als Edukt für chemische Produkte von Bedeutung ist. So werden etwa 72 % des Erdgasverbrauchs dieses Wirtschaftszweiges für die Energiegewinnung aufgewendet, während lediglich 28 % des Erdgases als Ausgangsprodukt für wichtige chemische Erzeugnisse dienen.^[9] Durch einen weitreichenden Verzicht auf Erdgas zur Energiegewinnung könnten die Erdgasreserven daher umfassend geschont bzw. vermehrt als Rohstoff für Chemikalien genutzt werden.

Vornehmlich unter dem Aspekt des Klimawandels verfolgt die Europäische Union und damit auch Deutschland das Ziel, den Anteil fossiler Energieträger an der Energieversorgung konsequent zu mindern. Ein alternativer Energieträger, dem in Zukunft voraussichtlich eine besondere Rolle zukommen wird, ist Wasserstoff.^[10] Gemäß den Plänen der Bundesregierung soll Wasserstoff gerade in der Energieversorgung von Industrieprozessen (z. B. Stahlindustrie) eine Schlüsselfunktion einnehmen.^[10–12] Auch in Hinblick auf den Verkehrssektor wird Wasserstoff als Energieträger bzw. zur Herstellung klimaneutraler Kraftstoffe ein besonderes Potenzial eingeräumt. Dies gilt insbesondere für den Antrieb von Schiffen, Flugzeugen sowie Lastwagen.^[10–12] Es ist allerdings abzusehen, dass Deutschland seinen Bedarf an Wasserstoff nicht selbst wird decken können, weshalb auch weiterhin eine Abhängigkeit von Energielieferungen bestehen wird.^[1] So wie eine Transformation der Energieversorgung Deutschlands erfolgt, so soll sich auch die Nutzung eines Teils der eingangs erwähnten umrüstbaren Flüssigerdgasterminals wandeln. Anstelle der Aufnahme von flüssigem Erdgas sollen an diesen Terminals dann beispielsweise Tanker anlegen, die Wasserstoff liefern.^[1,2] Dieser erstrebenswerte Wandel hin zu einer nachhaltigeren Energieversorgung ist allerdings nur sinnvoll, wenn ausschließlich grüner Wasserstoff produziert und vertrieben wird, der aus der Elektrolyse von Wasser unter Verwendung erneuerbarer Energien stammt.^[10–12] Noch sieht die Realität allerdings anders aus. So

belief sich gemäß eines im Jahr 2019 erschienenen Berichts der Anteil fossiler Energieträger an der gezielten Produktion von Wasserstoff auf mehr als 90 %.^[13] Gerade Erdgas kommt hier (weniger als Energieträger, sondern vor allem als Rohstoff) eine wesentliche Bedeutung zu. Denn etwa 76 % der jährlichen Wasserstoffproduktion gehen aus dem Edukt Methan hervor. Die Dampfreformierung als Herstellungsverfahren nimmt hierbei einen besonderen Stellenwert ein.^[13] Allgemein wird bei der Dampfreformierung Methan mit Wasser im Zuge einer endothermen Reaktion zu einem Kohlenstoffmonoxid- sowie drei Wasserstoffmolekülen umgesetzt.^[13,14]



Wird der Wasserstoff beispielsweise mittels Dampfreformierung produziert, spricht man von grauem Wasserstoff. Bei der Herstellung einer Tonne grauen Wasserstoffs werden allerdings etwa zehn Tonnen Kohlenstoffdioxid, das zur Gruppe der Treibhausgase gehört, frei. Insgesamt entfielen laut einem im Jahr 2019 veröffentlichten Bericht 6 % – etwa 205 Milliarden Kubikmeter – des weltweiten Erdgasverbrauchs auf die Produktion grauen Wasserstoffs.^[13] Wird ein Teil des bei der Herstellung von grauem Wasserstoff anfallenden Kohlenstoffdioxids nicht in die Luft ausgestoßen, sondern z. B. aufgefangen und im Erdboden eingelagert, spricht man vom sogenannten blauen Wasserstoff.^[13] Für die Übergangsphase, also die zur Transformation der Energieversorgung benötigte Zeit, ist ein erhöhter Verbrauch blauen Wasserstoffs vorgesehen.^[10,12] Dauert diese Übergangsphase jedoch zu lange an oder steigt der Verbrauch von Wasserstoff als Energieträger schneller als die Produktionskapazitäten grünen Wasserstoffs, ist dies gerade hinsichtlich des oben aufgeführten Aspekts, nämlich der Schonung der Erdgasreserven, zunächst nicht förderlich.

Insgesamt gilt es somit darauf hinzuarbeiten, dass Erdgas gerade hinsichtlich der Betrachtung als Energieträger eine geringere Relevanz zukommt. Denn Erdgas bzw. Methan ist viel mehr als ein bloßer Energieträger. Tatsächlich kann es als Ausgangsstoff für die sogenannte C1-Chemie und somit zur Produktion einer Vielzahl wichtiger chemischer Erzeugnisse verwendet werden.^[14–17] Unter dem Begriff der C1-Chemie wird dabei die chemische Betrachtung bzw. Folgechemie von Verbindungen verstanden, die lediglich ein Kohlenstoffatom aufweisen. Wichtige Vertreter dieser Verbindungen – denen mitunter eine große industrielle Bedeutung zukommt – sind neben Methan (C_1H_4) auch Methanol ($\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}$), Kohlenstoffmonoxid (C_1O) und Kohlenstoffdioxid (C_1O_2).^[17]

Ein nützlicher sowie herausfordernder Zwischenschritt in der Verwendung von Methan ist z. B. dessen Funktionalisierung hin zu Methanol. Vorteilhaft an dieser Umsetzung ist, dass das biologisch abbaubare Methanol bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegt und daher sowohl besser gelagert als auch transportiert werden kann.^[14,16–19] Das gegenüber Methan reaktivere Methanol findet als ein Edukt der C1-Chemie beispielsweise Gebrauch in der Herstellung von Formaldehyd, Methylestern und Essigsäure. Auch für die Produktion von Arzneimitteln bzw. in der Arzneimittelforschung stellt Methanol einen wichtigen Baustein hin zur Bildung von C-C-, C-N- und C-O-Bindungen dar. Nicht zuletzt kann Methanol zur Herstellung von Olefinen – Kohlenwasserstoffverbindungen, die mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisen – verwendet werden, womit letztlich die Synthese von Chemikalien möglich ist, deren Ausgangsstoff andernfalls zumeist Erdöl darstellt.^[14,16–20] Für die Umsetzung von Methanol zu Olefinen (englisch: *Methanol To Olefines (MTO)*) bedarf es eines Katalysators. Hierfür eignen sich beispielsweise Zeolithe mit sauren Zentren, wie das kristalline, mikroporöse Siliziumaluminiumphosphat H-SAPO-34. Bemerkenswert an diesem Katalysator ist die hohe Selektivität hinsichtlich der Umsetzung von Methanol zu C_2 - C_4 -Olefinen (geeignete Reaktionsbedingungen für MTO-Prozesse: Temperatur (T) $\approx 400^\circ\text{C}$, Druck (P) ≈ 10 bar). Abhängig vom Katalysator können selektiv verschiedene Produkte erhalten werden, was mit der Größe der jeweiligen Porenöffnung in Verbindung steht. Diese legt fest, welche gebildeten Olefine die aktiven Zentren in den Zeolithen verlassen können.^[20,21] Insgesamt veranschaulichen die genannten Beispiele

den gewaltigen Bedarf, der weltweit für die Verwendung von Methan bzw. Methanol abseits der Nutzung als Energieträger existiert.

Trotz bereits mehrere Jahrzehnte andauernder Forschungsbemühungen existiert beispielsweise noch kein wirtschaftlich rentabler Prozess für eine direkte Umsetzung von Methan zu Methanol.^[16] Ein Grund, weshalb die Funktionalisierung von Methan zu Methanol eine besondere Herausforderung darstellt, hängt mit den charakteristischen Kenngrößen von Methan zusammen. So ist z. B. die Dissoziationsenthalpie DH_{298K} einer C-H-Bindung von Methan mit 439,28(13) kJ/mol vergleichsweise hoch (vgl. Dissoziationsenthalpie der kovalenten Bindung von H_2 : $DH_{298K} = 435,998(13)$ kJ/mol).^[22] Zudem sind die C-H-Bindungen relativ unpolar, was sich anhand der geringen Differenz der Elektronegativitäten $D\chi$ der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome von ca. 0,4 (nach Pauling) zeigt.^[23,24] Auch die Azidität einer C-H-Bindung des Methans ist niedrig, wie der hohe pK_s -Wert von etwa 50 impliziert.^[15,16] Dementsprechend sind die C-H-Bindungen von Methan weitgehend inert und neigen nicht zu chemischen Reaktionen.

Damit eine Funktionalisierung von Methan trotz des inerten Charakters der C-H-Bindungen unter gleichzeitig milden Reaktionsbedingungen und damit wirtschaftlich zu realisieren ist, kann prinzipiell auf Übergangsmetallkatalysatoren zurückgegriffen werden.^[15,16,25–29] Der Katalysezyklus nach Shilov belegt, dass eine Aktivierung sowie Funktionalisierung von Alkanen wie Methan hierbei grundsätzlich möglich ist (siehe Ref. 30 und 31 sowie darin enthaltene Referenzen). Für ihren Katalysezyklus griffen Shilov und Mitarbeiter auf die Pt(II)-Verbindung K_2PtCl_4 zurück, um die Aufspaltung der C-H-Bindung von Methan zu katalysieren. Unter Gewährleistung milder Reaktionsbedingungen gelang die Umsetzung von Methan zu Methanol oder zu einem Chloralkan. Der Katalyseprozess erfolgt in saurer, wässriger Lösung unter Anwesenheit des Pt(IV)-Oxidationsmittels K_2PtCl_6 , das zu Beginn des Katalysezyklus in stöchiometrischer Menge zum Edukt Methan vorliegt.^[16]

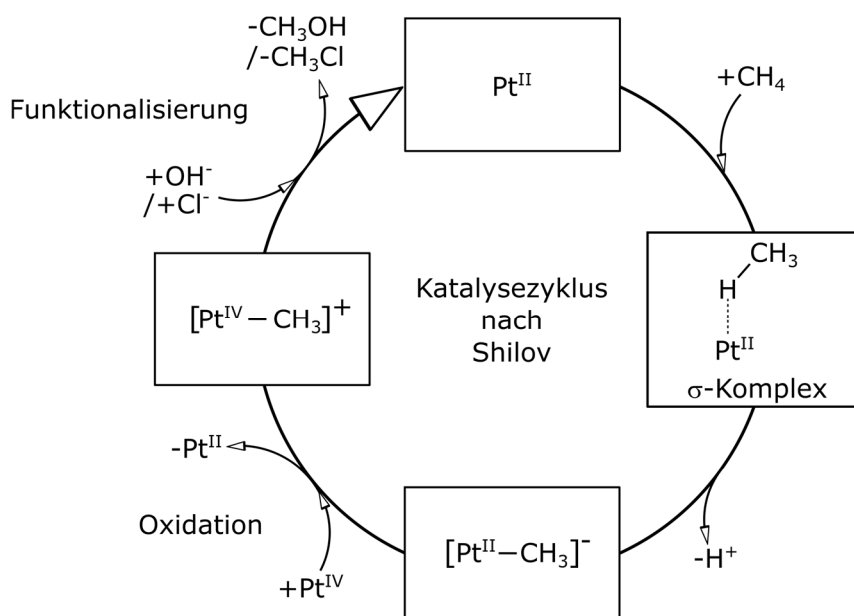


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Katalysezyklus nach Shilov zur Aktivierung und Funktionalisierung von Alkanen (in Anlehnung an Ref. 32). Eingefügt ist der vermutete Pt(II)-Methan- σ -Komplex.

Im Zuge des Katalysezyklus (siehe Abbildung 1) kommt es zunächst zu einer Fixierung des Methanmoleküls in Form eines Pt(II)-Methan- σ -Komplexes mit darauffolgender C-H-Bindungsaktivierung (CHA-Reaktion).ⁱ Daran schließt sich eine heterolytische Spaltung einer der C-H-Bindungen unter (i) Deprotonierung und (ii) Bildung einer [Pt(II)-CH₃]⁻ Zwischenverbindung an. In einem nächsten Schritt erfolgt die Oxidation des Pt(II)-Alkyls zu einem Pt(IV)-Alkyl unter Verwendung des Oxidationsmittels K₂PtCl₆. Abschließend werden durch eine reduktive Funktionalisierung mittels Hydroxid- bzw. Chlorid-Ionen die jeweiligen Oxidationsprodukte CH₃OH oder CH₃Cl unter Regenerierung des Pt(II)-Katalysators gebildet.^[16,32,33] Dass es dieser Katalysezyklus nicht zur großtechnischen Anwendung geschafft hat, liegt u. a. an der niedrigen katalytischen Effizienz, der Instabilität des Katalysators und dem stetigen sowie kostspieligen Verbrauch von K₂PtCl₆ für den Oxidationsprozess.^[16] Viele dieser Probleme konnten inzwischen durch modifizierte Katalysatorsysteme wie dem von Periana entwickelten *Catalytica-System* [Pt^{II}(bpym)Cl₂]/H₂SO₄ (bpym = 2,2'-bipyrimidinyl) und verbesserte Prozesstechniken ausgeräumt werden (siehe Abbildung 2a).^[16,34] Trotz intensiver Bemühungen, homogene Katalysezyklen für technische Anwendungen zu optimieren, ist es bislang allerdings nicht gelungen, die betriebswirtschaftlichen Voraussetzungen für die großtechnische Umsetzung zu erfüllen.^[16] So stellt beispielsweise die Abtrennung von Methanol aus hochaziden Lösungsmitteln bzw. Oxidationsmitteln wie konzentrierter Schwefelsäure immer noch einen zu hohen Kostenfaktor dar, um traditionelle Methanoxidationsverfahren bei Temperaturen oberhalb von 800 °C basierend auf Synthesegas (CO/H₂) ablösen zu können.^[16,21]

Für die weitere Optimierung homogener Pt(II)-Katalysatorsysteme ist es zunächst notwendig, die Kontrollparameter der Methanfixierung bzw. -aktivierung im Detail zu verstehen. Erst die grundlegende Kenntnis des Aktivierungsmechanismus erlaubt das rationale Design verbesserter Katalysatorsysteme für die Methanoxidation via CHA-Mechanismus. Das ultimative Ziel dieses Entwicklungsprozesses muss es sein, einen Katalysator zu identifizieren, der eine bestmögliche wirtschaftliche Umsetzung des jeweiligen Edukts erlaubt und damit attraktiv für die großtechnische Umsetzung ist. Die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet wird jedoch durch die bislang nicht erfolgte Isolierung stabiler Intermediate wie des in Abbildung 1 postulierten Methan σ -Komplexes, der für die Aktivierung der C-H-Bindung von wesentlicher Bedeutung ist, erschwert. So liegen die für die Untersuchung katalytischer Aktivierungsmechanismen relevanten Intermediate im Rahmen einer homogenen Katalyse oftmals nur für ein sehr kurzes Zeitintervall vor, was die umfassende Analyse erwähnter Übergangszustände bzw. Intermediate verhindert. Gelingt allerdings die Isolierung von Methan σ -Komplexen in Lösung oder via Auskristallisation im Festkörper, können diese Intermediate als eingefrorene Zwischenstufen des Katalysezyklus detailliert untersucht werden.

Dabei sind kristalline Proben gerade für den in dieser Dissertation verfolgten konzeptionellen Ansatz, nämlich der Untersuchung katalytischer C-H- bzw. Si-H-Aktivierungsmechanismen durch Ausübung hydrostatischen Drucks im Gigapascalbereich essenziell. Der Anreiz, die Aktivierungsmechanismen im Weiteren in Abhängigkeit des Drucks zu untersuchen, liegt in dessen Wirkungsweise. So erfahren Molekülkristalle im Regelfall eine kontinuierliche Kompression, wenn diese hydrostatischem Druck ausgesetzt werden. Im Besonderen nimmt mit Druckerhöhung zunächst der van-der-Waals-Raum zwischen den Molekülen eines Kristalls stark ab, was mit einem Anstieg intermolekularer Wechselwirkungen korreliert.^[35] Bindungslängen starker, kovalenter Bindungen sind dagegen von Druckerhöhungen $\leq 10,0$ GPa kaum betroffen.^[35,36] Im Gegensatz dazu sollten schwache $M\cdots H$ -

ⁱ Unter dem Begriff der Bindungsaktivierung wird hierbei nicht die Bindungsspaltung, sondern entsprechend zu Shilov *et al.* viel mehr die Steigerung der Reaktivität der C-H-Bindung verstanden.^[31] Eine solche Reaktivitätssteigerung, die möglicherweise in einer Spaltung der C-H-Bindung resultiert, kann infolge der Bildung eines σ -Komplexes, also der Koordination einer C-H-Bindung an ein Übergangsmetallatom beobachtet werden.^[31,33]

Wechselwirkungen (M = Übergangsmetall), wie sie auch in dem Methan σ -Komplex des von Periana postulierten Katalysezyklus zwischen der C-H-Bindung des Methans und dem Platinatom vorliegen, signifikant auf Druckänderungen reagieren (siehe Abbildung 2).

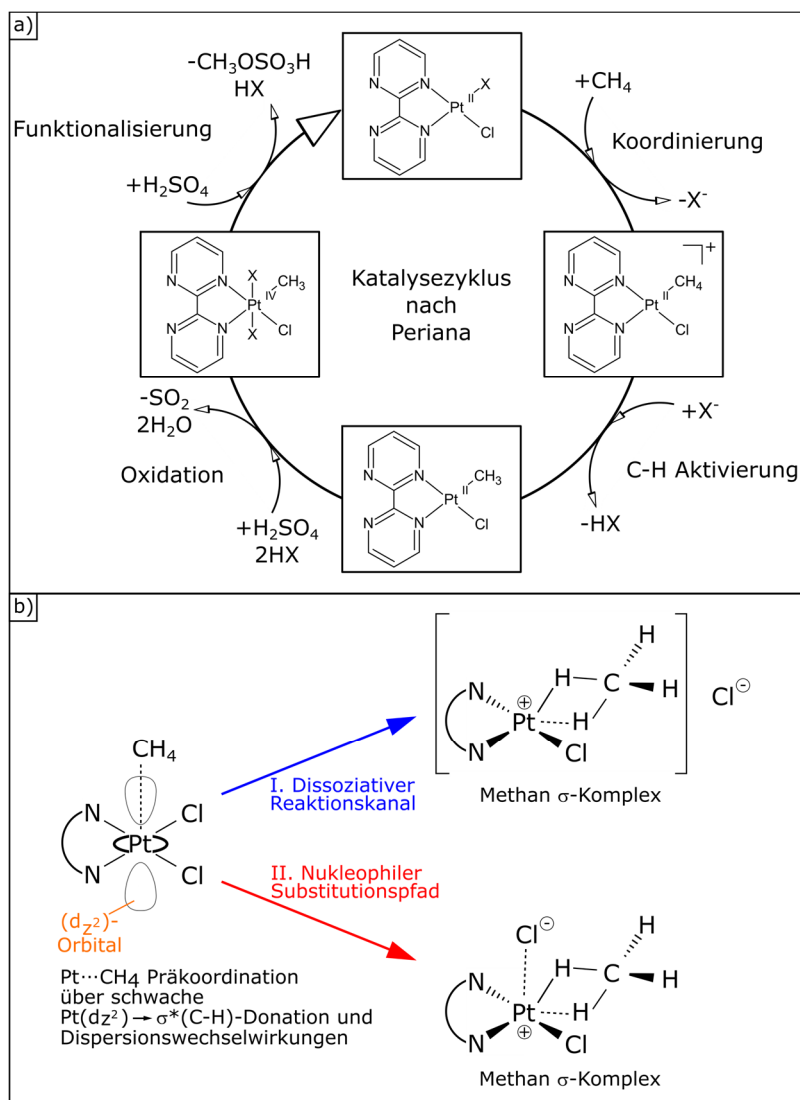
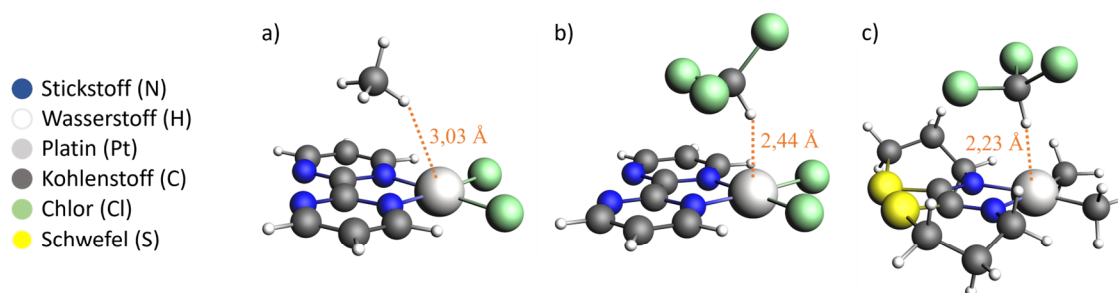


Abbildung 2: Katalysemechanismus nach Periana^[34] zwischen $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpym})\text{Cl}_2]$ und Methan in konzentrierter Schwefelsäure (a, Abbildung in Anlehnung an Ref. 37). Über die Reaktionsschritte (i) C-H-Aktivierung, (ii) Oxidation und (iii) Funktionalisierung bildet sich Methylbisulfat via $\text{CH}_4 + \text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$. b) Dissoziativer Reaktionskanal bzw. nukleophiler Substitutionspfad zur Bildung des intermediären Methan σ -Komplexes (in Anlehnung an Ref. 38).

Für die Bildung des Methan σ -Komplexes werden zwei grundlegende Mechanismen in der Literatur postuliert (siehe Abbildung 2b).^[38] Beide Mechanismen starten von einem quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplex, der in axialer Richtung über sekundäre Wechselwirkungen eine schwache Methankoordination aufweist (siehe Abbildung 3a). Rechnungen von Paul und Musgrave^[38] zeigen, dass der dissoziative Reaktionskanal, der nach Eliminierung eines äquatorialen Liganden eine freie Koordinationsstelle für Methan eröffnet, in Lösung energetisch bevorzugt ist. In der Gasphase ist dagegen der *nukleophile* Substitutionspfad begünstigt.^[38] Allerdings blockiert das gefüllte $\text{Pt}(\text{d}_{z^2})$ -Orbital die Annäherung des Methan-Liganden in axialer Richtung (siehe Abbildung 2b). Dies äußert sich in einem verhältnismäßig großen $\text{Pt} \cdots \text{H}$ -Atomabstand von 3,03 Å im Methan-Addukt

[Pt^{II}(bpym)Cl₂(CH₄)] (siehe Abbildung 3a). Insofern wird die schwache axiale Fixierung von Methan eher durch die *elektrophile* Annäherung des Methan-Moleküls an das besetzte Pt(d_{z²})-Orbital gesteuert. Diese Wechselwirkung kann folglich beispielsweise signifikant durch eine stärkere positive Ladung am verbrückenden Wasserstoffatom erhöht werden. Im Zuge des Übergangs von [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CH₄)] zu dem dazu verwandten Chloroformaddukt [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CHCl₃)] steigt damit neben der positiven Ladung des verbrückenden Wasserstoffatoms (Q(H): +0,15 e) auch die Trichlormethan-Bindungsenergie beträchtlich auf ca. -49 kJ/mol an (Methan-Bindungsenergie in [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CH₄)]: -13 kJ/mol). Zusätzlich kann die Wechselwirkung zwischen dem Trichlormethan-Molekül und dem Platinatom verbessert werden, wenn u. a. der bpym-Ligand in [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CHCl₃)] gegen einen stärkeren σ -Donorliganden ausgetauscht wird und damit die Elektronendichte am Platinatom erhöht wird. So ist im ebenfalls quadratisch-planaren Pt(II)-Komplex [Pt(CH₃)₂(btz-*N,N'*)(CHCl₃)] (btz = 2,2'-Bi-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin) die positive Ladung des Platinatoms Q(Pt) mit + 0,42 e im Vergleich zu [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CHCl₃)] mit +0,68 e deutlich reduziert. Damit geht auch eine beträchtliche Zunahme der Trichlormethan-Bindungsenergie auf etwa -64 kJ/mol im btz-Komplex einher. Mit dem schrittweisen Anstieg der Trichlormethan-Bindungsenergie ist eine Abnahme des Pt...H-Atomabstands von 2,44 Å auf nur noch 2,23 Å zu verzeichnen (siehe Abbildung 3b und c) und es tritt eine Rotverschiebung – d. h. eine Verschiebung einer Bande hin zu niedrigeren Wellenzahlen – der ν (C-H)-Streckschwingungsmode des Trichlormethan-Liganden um 431 cm⁻¹ infolge ausgeprägter Pt...H-C-Wechselwirkungen ein.ⁱⁱ



Verbindung	[Pt ^{II} (bpym)Cl ₂ (CH ₄)]	[Pt ^{II} (bpym)Cl ₂ (CHCl ₃)]	[Pt ^{II} (CH ₃) ₂ (btz- <i>N,N'</i>)(CHCl ₃)]
Bindungsenergie [kJ/mol]	-13	-49	-64
Q(Pt) [e]	+0,71	+0,68	+0,42
Q(H) [e]	0,0	+0,15	+0,18

Abbildung 3: Strukturmodelle von [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CH₄)] (a), [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CHCl₃)] (b) und [Pt^{II}(CH₃)₂(btz-*N,N'*)(CHCl₃)] (c) auf Basis molekularer Rechnungen (für Details siehe Kapitel 9.4.1). Orangene, gestrichelte Linien heben den Atomabstand zwischen dem verbrückenden Wasserstoffatom und dem Platinatom hervor, an welches das Methan- (a) bzw. Trichlormethan-Molekül (b, c) koordiniert. Unterhalb der Strukturmodelle sind Kennwerte wie die Methan- bzw. Trichlormethan-Bindungsenergie und die Ladung des Platinatoms sowie des verbrückenden Wasserstoffatoms aufgeführt.

Ein Ziel dieser Dissertation ist es nun, die Pt...H-C-Wechselwirkung, die zur axialen Methan- bzw. Chloroformfixierung führt, besser zu verstehen. Während die Komplexe [Pt^{II}(bpym)Cl₂(CH₄)] und

ⁱⁱ Eine Energiezerlegungsanalyse (englisch: *Energy Decomposition Analysis (EDA)*) zu [Pt^{II}(CH₃)₂(btz-*N,N'*)(CHCl₃)] belegt, dass die Pauli-Abstoßung (+106 kJ/mol) zwischen dem Chloroform-Molekül und dem Pt(II)-Komplexfragment durch elektrostatische (-70 kJ/mol), orbitale (-52 kJ/mol) und dispersive Wechselwirkungen (-60 kJ/mol) um -67 kJ/mol überkompensiert wird. Die Differenz zu dem in Abbildung 3c aufgeführten Wert für die Bindungsenergie ergibt sich aus dem Beitrag der Verzerrungsenergie (+3 kJ/mol).

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpym})\text{Cl}_2(\text{CHCl}_3)]$ bislang nicht isoliert werden konnten, gelang beispielsweise die Kristallisation von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]^{[39]}$ (siehe Abbildung 4), einem zu $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ verwandten Komplex. Dies sollte es erlauben, die $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen zumindest für $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ und den dazu verwandten Systemen näher zu charakterisieren (siehe auch Ref. 33, 40 und 41).

In Folge einer druckbedingten Verringerung des $M\cdots\text{H}$ -Atomabstands ist ein Anstieg der Wechselwirkungen zwischen dem Übergangsmetallatom und der koordinierenden C-H-Bindung zu erwarten. Grund hierfür ist eine ausgeprägtere Überlappung der an der Wechselwirkung beteiligten Orbitale, die letztlich in einer Progression der C-H-Aktivierung/C-H-Bindungselongation resultieren sollte. Mit Hilfe von Druckexperimenten könnte somit das Potenzial eines metallorganischen Komplexes bezüglich katalytischer Aktivierungsprozesse untersucht werden. Die druckabhängigen Untersuchungen können dabei prinzipiell über einen sehr großen Druckbereich erfolgen. So ermöglichen inzwischen u. a. die in den vergangenen Jahrzehnten entwickelten Diamantstempelzellen, deren Funktionsweise in Kapitel 2 detailliert geschildert wird, eine stabile sowie routinemäßige Generierung von Drücken im Gigapascalbereich. Ein Druck von 0,1 GPa entspricht dabei 1000 bar. Auch die Ausübung von Drücken jenseits eines Terapascals – was ungefähr dem 10^9 -fachen des Atmosphärendrucks entspricht – ist mit speziellen Druckzellen mittlerweile möglich.^[42] Molekulare Systeme – wie in dieser Dissertation untersucht – werden standardmäßig jedoch zumeist bis hin zu Drücken von etwa 10 GPa untersucht.^[36,43]

Ziel der systematischen Hochdruckstudien dieser Arbeit ist es grundlegend zu untersuchen, ob durch die Ausübung externen Drucks ein Fortschritt des Intermediats eines Katalysezyklus entlang der zugrundeliegenden Reaktionskoordinate möglich ist. Fraglich ist also, ob Druck als Kontrollparameter für die C-H-Bindungsaktivierung dienen kann. Aus den Resultaten der Untersuchungen könnten dann beispielsweise Informationen über Wechselwirkungen bzw. Wechselwirkungsmodi erhalten werden, die für den Aktivierungsprozess essenziell sind. Auch könnten Erkenntnisse darüber erzielt werden, welche Eigenschaften – sei es elektronischer oder struktureller Natur – ein metallorganischer Katalysator aufweisen sollte, damit eine möglichst starke Aktivierung metallkoordinierender C-H-Bindungen erfolgt. Im Idealfall tragen die Resultate dieser Arbeit somit in Zukunft dazu bei, optimierte metallorganische Katalysatoren zu designen, die sich für großtechnische Anwendungen im Bereich der C-H-Aktivierung eignen. Neben den bereits aufgeführten Untersuchungsschwerpunkten ist in diesem Zusammenhang auch von Interesse, inwiefern der Einfluss von Druck auf die Bindungsaktivierung davon abhängt, ob sich die Modellsysteme auf einer frühen oder späten Stufe der hier betrachteten Reaktionskoordinate einer oxidativen Addition befinden. Daher wird die Untersuchung metallorganischer Komplexe forciert, die an unterschiedlichen Positionen einer Reaktionskoordinate der oxidativen Addition liegen, nämlich (1) zu Beginn, (2) relativ gegen Ende und (3) an deren Ende (siehe auch Abbildung 4).

Gibt es zu den ausgewählten Komplexen direkt verwandte Verbindungen, die sich im Wesentlichen nur durch die Variation einzelner Substituenten unterscheiden, kann zudem der Einfluss elektronischer Effekte wie sie an den vorgestellten Beispielen $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpym})\text{Cl}_2(\text{CH}_4)]$, $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpym})\text{Cl}_2(\text{CHCl}_3)]$ und $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ herausgearbeitet wurden, betrachtet werden. So ermöglicht es die gezielte Variation der Ligandensphäre, eine elektronische Modifikation des Übergangsmetallatoms vorzunehmen, wodurch ein druckunabhängiger Fortschritt entlang der Reaktionskoordinate bzw. eine Bindungsaktivierung erreicht werden kann. So sollten elektronenschiebende Liganden (+I-Effekt) wie die Methylgruppen^[44] in $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ im Gegensatz zu elektronenziehenden Liganden (-I-Effekt) durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom die $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ Rückdonation und damit eine C-H-Bindungsaktivierung begünstigen (vgl. Ref. 33 und 40).

Neben elektronischen Einflussfaktoren und dem Kontrollparameter Druck soll darüber hinaus anhand von strukturell und elektronisch verwandten Komplexen auch der Einfluss von Kristallpackungseffekten auf den Prozess der Bindungsaktivierung untersucht werden. Koordinieren z. B. sterisch anspruchsvolle Liganden wie Phenylgruppen an das Übergangsmetallatom, kann sich dies auf die Koordination von Chloroform- oder Methan-Molekülen an das Übergangsmetallatom auswirken und somit Änderungen der jeweiligen $M\cdots H-C$ -Atomabstände und der zugehörigen $\nu(C-H)$ -Stretschwingungsmoden bedingen.

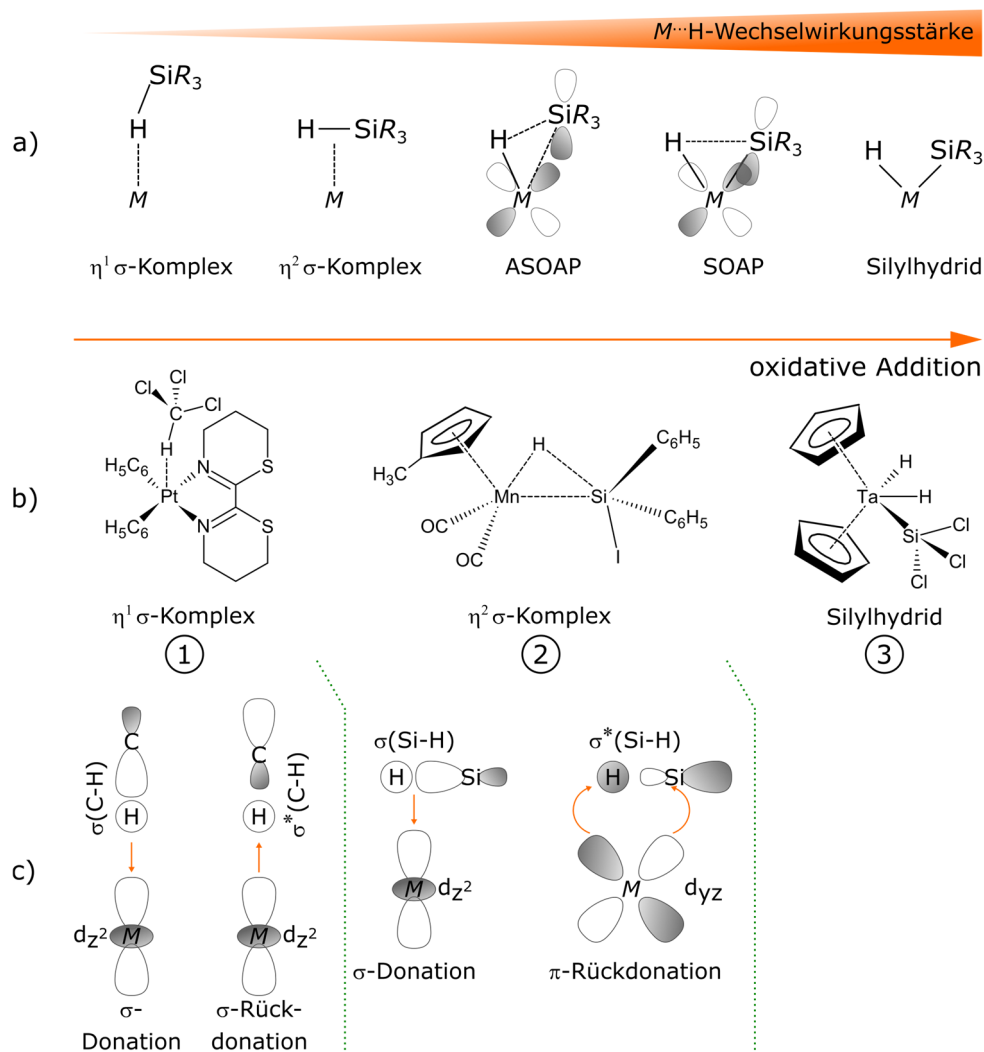


Abbildung 4: Auswahl relevanter nicht-klassischer sowie klassischer Wechselwirkungsmodi, die beispielhaft zwischen einem Silan und einem Übergangsmetallatom skizziert sind (a; asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt, ASOAP und symmetrisches oxidatives Additionsprodukt, SOAP; in Anlehnung an Ref. 33 und 45). Übersicht betrachteter metallorganischer Modellkomplexe inklusive deren Einordnung entlang einer Reaktionskoordinate einer oxidativen Addition (b). Relativ zu Anfang der Reaktionskoordinate (1) ist das Modellsystem $[Pt^{II}(C_6H_5)_2(btz-N,N')(CHCl_3)]$ als $\eta^1 \sigma$ -Komplex einzuordnen. Bereits fortgeschritten (2) ist die oxidative Addition im Fall des $\eta^2 \sigma$ -Komplexes $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2(HSi(C_6H_5)_2)]$. Exemplarisch für eine Verbindung am Ende der Reaktionskoordinate (3) steht die Silyl-Hydridspezies $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(H)_2(SiCl_3)]$. c) Donations- und Rückdonationsprozesse im Zuge der Koordination einer C-H- bzw. Si-H-Bindung zu bzw. ausgehend von einem Übergangsmetallatom (in Anlehnung an Ref. 33).

Zwar ist für Festkörpersysteme der Einfluss von Druck auf die Reaktionskoordinate der oxidativen Addition aufgrund sterischer Restriktionen, die größere Liganden-Bewegungen oder Eliminierungen verhindern, beschränkt, doch ist eine grundlegende Aufklärung, inwieweit sich Druck als Kontrollparameter für die zugrundeliegenden Bindungsaktivierungsmechanismen eignet, möglich. Von Interesse ist im Besonderen, inwiefern sich der Einfluss von Druck auf die Bindungsaktivierung von Komplexen mit verschieden stark ausgeprägter $M\cdots H$ -Wechselwirkung unterscheidet. Für die Klärung genannter Fragestellungen ist es erforderlich, auf individuelle Modellsysteme zurückzugreifen, die entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition gruppiert sind und deren $M\cdots H$ -Wechselwirkung umso stärker ist, je weiter der Komplex gegen Ende einer oxidativen Addition einzuordnen ist (siehe Schema in Abbildung 4a). Als geeignete Modellsysteme wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Komplexe ausgewählt: (1) der η^1 σ -Komplex $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]^{[33,39,40,46]}$ mit schwacher $M\cdots H\cdots C$ -Wechselwirkung, (2) der η^2 σ -Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^{[33,47]}$ mit ausgeprägter, kovalenter $M\cdots H\cdots \text{Si}$ -Wechselwirkung und (3) das Silylhydrid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]^{[33]}$ mit nahezu vollständig ausgebildeter $M\text{-H}$ -Bindung (siehe Abbildung 4b). Weshalb die Auswahl auf die aufgeführten metallorganischen Komplexe fiel und wie der Übergang von der koordinierenden C-H-Bindung hin zu einer koordinierenden Si-H-Bindung zu erklären ist (siehe Abbildung 4), wird im Weiteren erläutert.

Zur Untersuchung der $\text{Pt}\cdots H\cdots C$ -Wechselwirkung wurde das Chloroformaddukt $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**5**) als Modellsystem ausgewählt, da dieser η^1 σ -Komplex im Gegensatz zu vergleichbaren Methanokomplexen als stabile, isolierbare Koordinationsverbindung vorliegt und dem in Abbildung 3c vorgestellten Komplex $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ ähnelt. Neben der Kristallisation von **5** und den erfolgten Hochdruckstudien an diesem Komplex^[40] waren auch druckabhängige Studien an den elektronisch und strukturell verwandten Komplexen $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (**1**), $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**)^[41], und $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) möglich (siehe Kapitel 4).^[33,40] Damit konnte neben der Druckabhängigkeit sowohl der Einfluss hinsichtlich einer Variation der Lewis-Azidität am Übergangsmetallatom als auch von Kristallpackungseffekten auf die C-H-Bindungsaktivierung untersucht werden. Zudem ist die Untersuchung des zu $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**) isomeren Komplexes $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdots(\text{CHCl}_3)]$ (**3**), der anders als **2-d** keine $\text{Pt}\cdots H\cdots C$ -Wechselwirkung, sondern eine alternative $\text{Cl}^{\delta-}\cdots \text{H}^{\delta+}\cdots \text{C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung zu dem Trichlormethan-Molekül aufweist, hervorzuheben.^[33,46] Durch den direkten Vergleich des druckabhängigen Verhaltens von **2-d** und **3** (siehe Kapitel 4) sollte es erstmals möglich sein, die von Thakur *et al.*^[48] angestoßene Frage zu klären, ob sich die η^1 $\text{Pt}\cdots H\cdots C$ Wechselwirkung in **2-d** als nicht-klassische 3-Zentren-2-Elektronen-Wechselwirkung (3z2e) oder alternativ als klassische 3-Zentren-4-Elektronen (3z4e) Wasserstoffbrückenbindung klassifizieren lässt.^[33,40]

Um den Einfluss von Druck auf Intermediate zu untersuchen, für die der oxidative Additionsprozess bereits weiter fortgeschritten ist, fiel die Wahl auf den nicht-klassischen Hydrosilanmangankomplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**; siehe Kapitel 5).ⁱⁱⁱ Dieser η^2 σ -Komplex (siehe Abbildung 4a und b) lässt sich als Intermediat der oxidativen Addition eines Hydrosilans an das zentrale Manganatom charakterisieren und besitzt eine signifikant verlängerte Si-H-Bindung.^[33] Im Vergleich zu den oben diskutierten η^1 Chloroformaddukten, die eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetallatom und den koordinierenden C-H-Bindungen aufweisen, ist die oxidative Addition der Si-H-Bindung in dem η^2 σ -Komplex bereits weiter vorangeschritten. Die Addition erfolgt dabei

ⁱⁱⁱ Auch der detaillierten Aufklärung des Prozesses von übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierungsreaktionen kommt aufgrund des angewandten industriellen Maßstabs hohes Interesse zu.^[49,50]

allerdings asymmetrisch, da die Mn...Si-Bindung lediglich schwach ausgeprägt ist, während die Mn-H-Bindung nahezu vollständig etabliert vorliegt.^[33,51,52] Die signifikante Aktivierung der Si-H-Bindung in dem η^2 σ -Komplex lässt sich mit den Charakteristika einer Si-H-Bindung begründen. So ist diese verglichen mit den nahezu inerten C-H-Bindungen wesentlich polarer, was sich durch die höhere Differenz der Elektronegativitäten D_χ zwischen dem Silizium- und dem Wasserstoffatom von 0,7 (nach Pauling) erklären lässt ($D_\chi(\text{CH}) = 0,4$).^[23,24] Die höhere Polarität und die niedrigere Bindungsdissoziationsenthalpie der Si-H-Bindung gegenüber der C-H-Bindung (SiH_4 : $\text{DH}_{298\text{K}}(\text{Si-H}) = 383,67 \pm 2,1$ kJ/mol; CH_4 : $\text{DH}_{298\text{K}}(\text{C-H}) = 439,28 \pm 0,13$ kJ/mol)^[22] erleichtern die Durchführbarkeit oxidativer Additionsreaktionen sowie die Isolierung einer Vielzahl von Intermediaten, die an unterschiedlichen Positionen entlang der Reaktionskoordinate einzuordnen sind.^[53–55] Es gilt hierbei z. B. neben den η^1/η^2 σ -Komplexen^[45,52] auch zwischen asymmetrischen oxidativen Additionsprodukten (ASOAP)^[51,56] und symmetrischen oxidativen Additionsprodukten (SOAP)^[45] als weitere Intermediate zu unterscheiden (siehe Abbildung 4a). Die $M\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungsstärke nimmt dabei ausgehend von den η^1/η^2 σ -Komplexen zu ASOAP- und SOAP-Komplexen stetig zu.

Als weiteres Modellsystem, welches bereits das Produkt einer oxidativen Additionsreaktion zwischen einem Hydrosilan und einem Metallkomplexfragment repräsentiert, wurde die Tantalocensilyldihydrid-Spezies $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (**15**) gewählt.^[33] Zu den Fragen, die sich bei der Untersuchung dieses Metallhydrids ergeben, zählt insbesondere, welchen Einfluss Druck auf eine nahezu bzw. vollständig ausgebildete $M\cdots\text{H}$ -Bindung ausüben kann und ob das Anlegen externen Drucks gegebenenfalls in einer Regression der oxidativen Additionsreaktion mündet (siehe Kapitel 6). Denn durch das Anlegen hydrostatischen Drucks ist eine neuerliche Abnahme des $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Atomabstands und damit die Ausbildung einer attraktiven $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung denkbar, die die Ta-H-Bindung schwächen könnte. Von großem Vorteil bei der druckabhängigen Untersuchung des Tantalocensilyldihydrids ist dabei das Vorliegen einer zweiten Ta-H-Bindung, die als interne Referenz für das druckabhängige Verhalten einer Metallhydridbindung dienen kann.

Gemein ist den ausgewählten Modellsystemen die Beschreibung der vorliegenden Bindungsverhältnisse zwischen dem Übergangsmetallatom M und der koordinierenden C-H- bzw. Si-H-Bindungen mit Hilfe eines modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (DCD-Modell).^[33,57,58] Der Namenszusatz „modifiziert“ kann ergänzt werden, falls das DCD-Modell, das klassischerweise die Bindungsverhältnisse von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen beschreibt, auf einen σ -Komplex übertragen wird.^[59] Im Fall von **5** kann die Fixierung der C-H-Bindung des Chloroform-Moleküls auf eine Donation von Elektronendichte aus dem $\sigma(\text{C-H})$ -Orbital in das d_{z^2} -Orbital des Platinatoms zurückgeführt werden ($\text{Pt}(d_{z^2}) \leftarrow \sigma(\text{C-H})$), die maßgeblich ergänzt wird von einer $\text{Pt}(d_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ Rückdonation (siehe Abbildung 4c).^[33,40,46] Vergleichbare Wechselwirkungen liegen beispielsweise auch in dem Hydrosilankomplex **10** vor. So lässt sich die „side-on“-Koordination der Si-H-Bindung an das Manganatom in **10** ebenfalls durch eine Kombination aus Donor- und Akzeptorwechselwirkungen beschreiben. Entsprechend erfolgt eine Donation von Elektronendichte aus dem $\sigma(\text{Si-H})$ -Orbital in das d_{z^2} -Orbital des Manganatoms ($\text{Mn}(d_{z^2}) \leftarrow \sigma(\text{Si-H})$), die durch eine Rückdonation aus dem $\text{Mn}(d_{yz})$ -Orbital in das $\sigma^*(\text{H-Si-I})$ -Orbital ($\text{Mn}(d_{yz}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-I})$) ergänzt wird (siehe Abbildung 4c).^[33,45,52,60] Sowohl für **5** als auch **10** kommt der Rückdonation eine entscheidende Bedeutung für die jeweilige C-H-/Si-H-Bindungsaktivierung bzw. dem Fortschritt der oxidativen Addition zu. Belegt werden konnte dies u. a. durch die systematische Untersuchung direkt verwandter Komplexe jeweiliger Substitutionsreihen (siehe z. B. Ref. 33 und 40).

Werden die Modellsysteme im Zuge der Hochdruckstudien dieser Arbeit nun hydrostatischem Druck ausgesetzt, sind im Fall der metallorganischen Komplexe, die entlang der Reaktionskoordinate an den Positionen (1) und (2) vorliegen, teils ausgeprägten Änderungen infolge des Druckanstiegs zu erwarten.

Denn die noch schwach bzw. nicht vollständig ausgebildeten $M\cdots H$ -Wechselwirkungen sollten, wie bereits erwähnt, sensitiv auf eine äußere Kraftausübung reagieren. Kommt es zu einer druckbedingten Verringerung des $M\cdots H$ -Atomabstands, so erhöht sich der Überlapp der Orbitale von Übergangsmetallatom und koordinierender C-H-/Si-H-Bindung, womit eine Stärkung der Donations- bzw. Rückdonationseffekte im Bild des DCD-Modells zu erwarten ist. Dies wiederum sollte die C-H-/Si-H-Bindungsaktivierung vorantreiben und somit der für einen Druckanstieg typischen Zunahme der Kraftkonstanten der Bindungen entgegenwirken.^[35]

Zwei Szenarien sind hierbei denkbar: Erstens, die Aktivierung der C-H-/Si-H-Bindung übertrifft die druckbedingte Zunahme der Kraftkonstante der Bindung und kann diese effektiv schwächen. Oder zweitens, die Aktivierung schwächt die druckbedingte Zunahme der Kraftkonstante lediglich ab. Liegt das erste Szenario vor, ist es möglich, dass neben einer Abnahme der C-H-/Si-H-Kraftkonstante auch eine Zunahme der entsprechenden Bindungslänge festzustellen ist. Falls dem so ist, würde die druckabhängige Entwicklung der Bindungslängen dem von McKean beschriebenen Verhalten für isolierte C-H-Bindungen ähneln.^[61,62] Demnach zeigen druckunabhängige Untersuchungen einer Vielzahl chemischer Verbindungen mit C-H-Bindungen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Abnahme der Kraftkonstante einer isolierten C-H-Bindung und deren Bindungslängenzunahme existiert. Gelingt es im Rahmen dieser Arbeit, einen ähnlichen Zusammenhang zwischen der druckinduzierten Änderung der Kraftkonstante von C-H-Bindungen und deren Bindungslänge herauszuarbeiten, könnte dies bei der Interpretation der Ergebnisse verwandter Komplexe von Nutzen sein. Im Gegensatz zum ersten Szenario sollte sich im Fall des zweiten Szenarios die mit Druckerhöhung typische Bindungslängenabnahme einer C-H-, Si-H- und M-H-Bindung stetig fortsetzen.^[35] Aus diesem Grund sind besonders Änderungen im druckabhängigen Verhalten der zugehörigen Kraftkonstanten von Interesse. Da es sich vermutlich nur um geringfügige Änderungen der Kraftkonstanten handelt, eignet sich das ausgewählte Tantalocensilyldihydrid **15** besonders, da es eine zweite isolierte Ta-H-Bindung aufweist, die als interne Referenz bei den geplanten Druckstudien dient.

Um nun anhand der Druckabhängigkeit von Kraftkonstanten und Bindungslängen, mit denen druckinduzierte Bindungsaktivierungen identifiziert und quantifiziert werden können, zwischen den beiden vorgestellten Szenarien differenzieren zu können, gilt es zunächst Messmethoden für eine exakte Parameterbestimmung zu ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür auf die folgenden Messmethoden zurückgegriffen: (i) schwingungsspektroskopische Studien, um die druckabhängige Entwicklung von Kraftkonstanten der M-H-, C-H- und Si-H-Bindungen zu verfolgen^{iv} (siehe z. B. Kapitel 3), (ii) Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen zur strukturellen Charakterisierung der Probe, um druckinduzierte Modifikationen struktureller Parameter zu analysieren (siehe z. B. Kapitel 3) und (iii) druckabhängige Festkörperrechnungen zur Überprüfung und weitergehenden Analyse der experimentellen Beobachtungen. Abschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit installierten und weiterentwickelten Präparations- sowie Messaufbauten vorgestellt, die für die druckabhängige Untersuchung reaktiver metallorganischer Komplexe von essenzieller Bedeutung sind (siehe Kapitel 7).

^{iv} Tritt eine druckinduzierte Rotverschiebung, also eine Verschiebung der M-H-, C-H- oder Si-H-Streckschwingungsmoden hin zu niedrigeren Wellenzahlen auf, impliziert dies eine Abnahme der Kraftkonstante. Eine typischerweise mit Druckerhöhung einhergehende Verschiebung von Schwingungsmoden hin zu höheren Wellenzahlen (Blauverschiebung) deutet hingegen eine Zunahme der Kraftkonstante an.

2 Diamantstempelzellen zur Generierung hoher Drücke

2.1 Funktionsweise und Komponenten von Diamantstempelzellen

Für die notwendige Generierung von Drücken im Gigapascal-Bereich wurden in dieser Arbeit Diamantstempelzellen verwendet, deren Entwicklung für die Untersuchung druckabhängiger Prozesse einen Meilenstein darstellte.^[36,63,64] Stark vereinfacht wird dabei auf eine Probe mit Hilfe zweier Diamantstempel Druck ausgeübt. Die Druckzunahme resultiert aus der mechanischen Abstandsverringering der beiden Diamantstempel durch Ausübung einer uniaxialen Kraft. Allerdings ist die Probe nicht direkt zwischen den beiden Diamantstempeln eingeklemmt, sondern in einer Druckkammer zwischen den Diamanten positioniert und wird von einem hydrostatischen Druckmedium umgeben.^[63–65] Im Folgenden wird die auf das englische *diamond anvil cell* zurückgehende und in der Literatur etablierte Abkürzung DAC verwendet.

Von wesentlicher Bedeutung hinsichtlich der Entwicklung von Hochdruckzellen waren die von Bridgman zu Beginn bzw. Mitte des 20. Jahrhunderts konstruierten Apparaturen, wofür dieser allerdings noch nicht auf Diamantstempel zurückgriff.^[63,64,66–68] Die Generierung von Drücken unter Zuhilfenahme von Diamanten stellte einen schrittweisen Weiterentwicklungsprozess von Druckzellen dar. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Veröffentlichungen von Lawson und Tang^[69], Jamieson *et al.*^[70] und Weir *et al.*^[71] hervorzuheben. Für einen detaillierteren Überblick der geschichtlichen Optimierung von Hochdruckzellen und hierfür wichtige Errungenschaften sei beispielsweise auf die Veröffentlichungen von Bini und Schettino^[64] sowie Katrusiak^[63] und den jeweils darin aufgeführten Referenzen verwiesen. Die Tatsache, dass Diamanten den bislang härtesten natürlichen Werkstoff darstellen, prädestiniert sie als Stempelmateriale für Druckzellen.^[63,64] Darüber hinaus bringt der Gebrauch von Diamant als Material für die Stempel eine Vielzahl weiterer Vorteile mit sich, wie dessen Transparenz über einen großen elektromagnetischen Spektralbereich. Somit sind neben einer strukturellen Charakterisierung von Proben in den Diamantstempelzellen beispielsweise mittels Röntgenbeugungsexperimente auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen möglich.^[63–65] Zudem kann die Probe prinzipiell während der Experimente z. B. mikroskopisch beobachtet werden.^[63–65,72] Im Fall der Röntgenbeugungsexperimente ist gerade die niedrige Ordnungszahl der in der Diamantstruktur kovalent gebundenen Kohlenstoffatome vorteilhaft. Hierdurch fällt die Wechselwirkung der einkristallinen Diamantstempel mit der Röntgenstrahlung nur schwach aus, weshalb ein signifikanter Anteil der Strahlung sowohl in die Druckkammer ein- als auch austreten kann.^[64,65] Darüber hinaus erweist sich für kombinierte druck- sowie temperaturabhängige Experimente der hohe thermische Wärmeleitkoeffizient von Diamanten sowie deren chemische Stabilität als vorteilhaft.^[41,64] Neben der Verwendung von Diamantstempeln in der Druckzelle zählt auch der Gebrauch metallener Gaskets als bedeutsamer Fortschritt bei der Durchführung von Hochdruckstudien.^[63,64] Als Gaskets werden Plättchen bezeichnet, welche für die Druckstudie zwischen den Diamanten der Druckzelle platziert werden und eine direkte Berührung der Diamanten unterbinden. Da Gaskets im Zuge der Druckerhöhung plastisch verformt werden, handelt es sich im engeren Sinn auch um eine Dichtung. Die Druckkammer, ein Hohlraum, in welcher die Probe platziert wird, ist das Ergebnis einer zylindrischen Bohrung im Gasketzentrum.^[63–65] Damit auf ein kristallines Probenstück in der Druckkammer ein gleichmäßiger Druck wirkt, wird das restliche Druckkammervolumen mit einem festen oder flüssigen Druckmedium gefüllt.^[64,65] Wichtig ist, dass das Druckmedium möglichst keine Scherkräfte in der Druckkammer generiert.^[64] Ist dies doch der Fall, könnten falsche Rückschlüsse aus den experimentellen Untersuchungen gezogen werden. Dazu zählt, dass beispielsweise aus den Daten von Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen Zellparameteränderungen hervorgehen, die einen Phasenübergang implizieren könnten. In den schwingungsspektroskopischen Spektren können nicht-hydrostatische Bedingungen hingegen eine Verbreiterung der Schwingungsmoden bedingen.^[64]

Für die Druckbestimmung kann zusätzlich zu dem Druckmedium und der Probe ein Manometer in der Druckkammer angebracht werden (siehe Abbildung 5).^[63,64] Exemplarisch hierfür sind ein einkristalliner Quarzchip^[63,73] oder mitunter kugelförmige Rubine^[63,64,74–78]. Im Fall des Quarzchips wird der Druck anhand der druckinduzierten Kompression der Einheitszelle bestimmt^[63,73], wohingegen für Rubine die druckbedingte Verschiebung der R-Fluoreszenzbanden der Druckermittlung dient^[64,67,74–76,78]. Beobachtungen, wie eine Verbreiterung von Bragg-Reflexen der Quarzchips^[73] oder der R-Fluoreszenzbanden von Rubinen^[64,67,74,79] erlauben abzuschätzen, ob in der Druckkammer nicht-hydrostatische Bedingungen vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Druckbestimmung schwerpunktmäßig mittels der Rubinfluoreszenzmethodik.

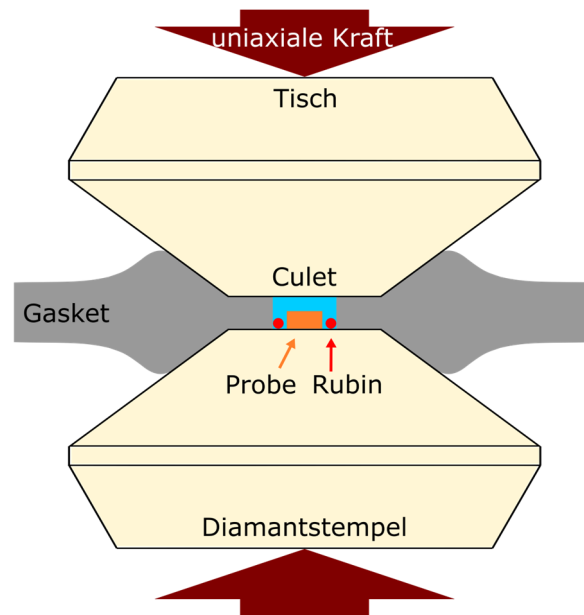


Abbildung 5: Schema einer Diamantstempelzelle (DAC) in Anlehnung an Ref. 67 mit konischen Diamanten vom Boehler-Almax-Typ. Die Diamanten liegen auf der Fläche des voreingedrückten Gaskets auf. Innerhalb der versiegelten Druckkammer der DAC befinden sich die Probe (orange), Rubine (rot) und das Druckmedium (blau). Eine von außen anliegende uniaxiale Kraft (dunkelrote Pfeile) presst die Diamanten aufeinander.

In den vergangenen Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an Diamantstempelzelltypen entwickelt, die sich beispielsweise in der Art des Druckerhöhungsmechanismus unterscheiden. Einen umfassenden Überblick zu Diamantstempelzellendesigns und deren Funktionsweise bieten Veröffentlichungen wie Ref. 64 und 67. Beispielhaft für Druckzellendesigns sind die Piston-Zylinder-DAC, die Membran-DAC und die Merrill-Basset-DAC (MB-DAC; siehe Kapitel 2.2.1). Gerade letztgenannter Druckzellentyp^[80] ist insbesondere aufgrund des kompakten Designs hervorzuheben. Dieses ermöglichte die Montage der Diamantstempelzelle auf Goniometern labortypischer Röntgendiffraktometer, ohne dass spezielle Anforderungen an den Messaufbau gestellt werden müssen.^[67,80] Allgemein wurden bei den Modifikationen bzw. der Entwicklung unterschiedlicher Druckzellentypen die jeweiligen im Fokus stehenden Messmethoden wie elektrische Widerstands-, Magnetisierungs-, Röntgenbeugungs-, Neutronenbeugungs-, schwingungsspektroskopische Messungen usw. berücksichtigt. Für die druckabhängigen schwingungsspektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen dieser Arbeit kamen Diamantstempelzellen der Typen Piston-Zylinder, Tozer sowie Merrill-Basset zum Einsatz. Nach einer allgemeinen Erläuterung der Funktion wesentlicher Bestandteile von Diamantstempelzellen und einer Schilderung von Kriterien, gemäß denen die Auswahl der

Komponenten erfolgt, werden die drei im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendeten Druckzellentypen detailliert beschrieben.

2.1.1 Diamantstempel- sowie Diamantstempelsitzdesign

Essenziell für die Konstruktion einer DAC ist die Auswahl geeigneter Diamanten. Zu berücksichtigen sind der Schliff bzw. die Morphologie der Diamantstempel ebenso wie deren Abmessungen.^[63,64,67] Im Gegensatz zu den anfänglichen Diamantstempeldesigns (siehe z. B. Abbildung 6a) weisen die oftmals verwendeten Diamanten vom Böhler-Almax-Typ ein ausgeprägtes konisches Design mit darauf abgestimmten Sitzen auf (siehe Abbildung 6b).^[63,64,81–83] Die weitreichenden abgeschrägten Flächenbereiche am Rand der Diamanttische ermöglichen eine optimierte 360° Unterstützung der Diamantstempel mittels passender Sitze (siehe Abbildung 6).^[64,81,82] Das verbesserte Design der Diamantstempel sowie deren Sitze erlaubte die Größe der Diamanten zu verringern und deren zueinander ausgerichtete Position zu stabilisieren. Darüber hinaus wird durch das optimierte Setup eine im Zuge der Hochdruckstudie mögliche Beschädigung von Diamantstempeln eingegrenzt und der Sitz des betroffenen Diamanten bleibt intakt.^[64,81] Die Sitze der Diamantenstempel sind beispielsweise aus Wolframcarbid gefertigt.^[81–83] Bei der Konstruktion der Sitze spielt die Messmethode für welche die Diamantstempelzelle verwendet wird eine wichtige Rolle. Werden mit der DAC Transmissions-Röntgenbeugungsmessungen angestrebt, sollten die Rückseiten beider Sitze möglichst große Aussparung, also einen großen Öffnungswinkel, aufweisen. Dadurch wird der im Rahmen der Messung zugängliche reziproke Raumausschnitt weniger eingeschränkt, da der Anteil der ein- sowie austretenden Röntgenstrahlung, die vom Zellkörper der DAC absorbiert wird, abnimmt.^[63,65,67,82,83]

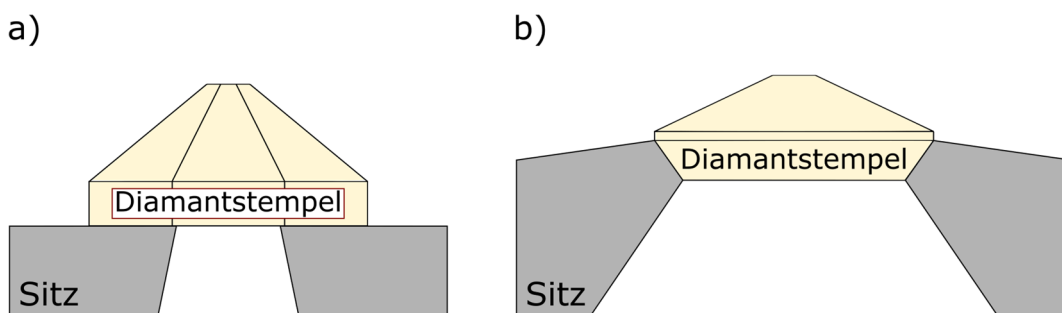


Abbildung 6: Schematische Darstellung unterschiedlicher Sitz-Geometrien von Diamantstempelzellen für verschiedene Diamantstempeltypen in Anlehnung an Ref. 64, 81 und 83. a) Ein erheblicher Anteil der Tischfläche eines Diamantstempels liegt exemplarisch auf einem Beryllium-Sitz mit lediglich kleiner optischer Aussparung auf. b) Ein flacherer Böhler-Almax-Diamantstempel^[81] wird von passgenauem Wolframcarbid-Sitz gestützt.

Das ursprüngliche Design der ebenfalls für Röntgenbeugungsmessungen verwendeten Merrill-Bassett-DAC, noch vor Einführung des Böhler-Almax-Diamantstempel- und Sitzdesigns, sah als Halterung für die Diamanttische Berylliumplatten vor, die aufgrund ihrer geringen Absorptionskoeffizienten gegenüber Röntgenstrahlung den reziproken Raum kaum eingrenzten. Die Berylliumplatten, in denen zentrisch ein Loch für die optische Zugänglichkeit der Druckkammer eingebracht war, lagen wiederum auf Edelstahlplatten auf. Die konischen Aussparungen auf den Rückseiten der Edelstahlplatten bestimmten letztlich den eigentlichen Öffnungswinkel der Druckzelle.^[65,67,80,83] Allerdings führte die Verwendung von Beryllium zu einem strukturierten Hintergrund auf den Detektoraufnahmen, der die Auswertung der Daten beeinträchtigt.^[65,67,82,83] Auch erfordert die Verarbeitung von Beryllium (Toxizität der Stäube) strenge Sicherheitsmaßnahmen. Unter Verwendung von Wolframcarbid-Sitzen wird der Beugungshintergrund bei Verwendung von Röntgenstrahlung kaum beeinflusst, da die darin

eintretenden Strahlung absorbiert wird.^[65,67,83] Auch hinsichtlich kombinierter druck- sowie temperaturabhängiger Messungen sind die Wolframcarbid-Sitze den Berylliumplatten überlegen, da die mechanische Festigkeit von letzteren stark von der Temperatur beeinflusst ist.^[67,82] Zudem schränkte die Zugfestigkeit von Beryllium, auch im Fall optimierter Beryllium-Sitze, den mit einer MB-DAC erreichbaren Maximaldruck auf etwa 20 GPa ein.^[67] Ausgehend von der breitesten Fläche der Diamantische verjüngen sich die Diamanten zur Mitte der Druckzelle hin. Die abgeschliffene Fläche der Diamantoberseite wird dabei als Culet bezeichnet (siehe Abbildung 5). Der geringe Durchmesser des Culets verglichen mit der Diamanttischfläche ermöglicht die Generierung hoher Drücke, ohne dass von außen eine beträchtliche Last angelegt werden muss. Je kleiner die Fläche des Culets, desto höhere Drücke können mit der Druckzelle unter Ausübung derselben äußeren Last erzeugt werden.^[63,64,67] Jedoch nimmt dadurch auch der Druckkammerdurchmesser ab.^[63,67] Dies erschwert die Präparation der Druckzelle, da damit u. a. auf kleinere Proben zurückgegriffen werden muss.

Hinsichtlich der schwingungsspektroskopischen und röntgenographischen Hochdruckstudien dieser Arbeit ist aufgrund der Abnahme von Absorptionseffekten die Verwendung dünnerer Diamantstempel von Vorteil.^[64,67,81] Insbesondere unter diesem Gesichtspunkt stellte die Einführung des Boehler-Almax-Diamantdesign einen Fortschritt dar. Im Fall von Diamanten, die auf flachen Sitzplatten aufliegen, ist die mögliche Verringerung der Diamantstempeldicke bei gleichbleibender Breite der Diamanten stark limitiert, da sich u. a. die Spannungsverteilung stark ändert. Damit ist eine Beschädigung der Diamantstempel bereits in einem früheren Stadium der Hochdruckstudie wahrscheinlich.^[67,84]

2.1.2 Unterscheidung von Diamanttypen

Neben Abmessungen und Schliff der Diamanten gilt es, deren Reinheitsgrad zu beachten. Im Wesentlichen wird anhand des Anteils an Stickstoffverunreinigungen zwischen Diamanten vom Typ I und Typ II unterschieden.^[64,67,85] Liegen Stickstoffverunreinigungen im Bereich von 0,05 – 0,2 % vor, so zählt ein Diamant zu Typ I.^[64] Ferner wird differenziert, ob agglomerierte Stickstoffverunreinigungen vorliegen (Typ Ia) oder sich die Stickstoffverunreinigungen im Wesentlichen auf einzelne Substitutionsstellen im Kristallgitter des Diamanten beschränken (Typ Ib).^[64,85] Diamanten vom Typ Ia waren in den MB-DACs verbaut, welche schwerpunktmäßig für die druckabhängigen Röntgenbeugungsmessungen dieser Arbeit zum Einsatz kamen (siehe Kapitel 2.2.1). Im Rahmen von spektroskopischen Messungen resultieren die Stickstoffverunreinigungen allerdings u. a. in einer ausgeprägten Absorptionsbande im IR-Spektrum bei etwa 1200 cm⁻¹.^[64,67,86] Aufgrund dessen sind für spektroskopische Untersuchungen Diamantstempel vom Typ II überlegen, deren Anteil an Stickstoffverunreinigung signifikant geringer ist als bei Typ I Diamanten.^[63,67,71] Auch im Fall der teureren Diamanten vom Typ II wird zwischen Typ IIa und Typ IIb unterschieden.^[64,67,85] Typ IIa impliziert keine wesentlichen Stickstoffverunreinigungen, weshalb im Spektrum zusätzlichen Absorptionsbanden ausbleiben.^[64,85] Diamanten vom Typ IIb sind zwar weitgehend frei von Stickstoffverunreinigungen, weisen jedoch Borverunreinigungen auf, welche u. a. im Spektrum des nahen IR- bis zum sichtbaren Bereich breite Absorptionen bedingen.^[85] Synthetisch hergestellte Diamanten vom Typ IIa zeichnen sich durch einen sehr geringen Anteil an Verunreinigungen aus und kommen daher ebenfalls für spektroskopische Messungen in Frage. Hinsichtlich des hohen Reinheitsgrades der Diamanten ist der Anteil an Gitterdefekten auf ein Mindestmaß reduziert, was mit einer Abnahme interner Spannungen einhergeht. Darüber hinaus sind synthetische Diamanten weniger anfällig gegenüber plastischer Verformung als natürlich vorkommende Diamanten.^[86]

2.1.3 Das Gasket und dessen Eigenschaften

Neben den verbauten Diamanten bestimmt das zwischen diesen Stempeln befestigte Gasket erheblich über den zu erreichenden Maximaldruck einer Hochdruckstudie.^[63,64,67] Dies hängt u. a. mit der Zugfestigkeit des verwendeten Gasket-Materials zusammen. Als geeignet haben sich beispielsweise

Gaskets aus Edelstahl, Inconel, einer CuBe-Legierung oder Rhenium erwiesen.^[64,67] Zusätzliche Informationen hinsichtlich der Gasket-Materialien und die möglichen Optimierungen von Gaskets für die Druckstudie können u. a. den Veröffentlichungen 63, 64, 67 und 87 entnommen werden. Zu beachten ist, dass die Reibung zwischen Gasket und Diamanten Einfluss auf den zugänglichen Druckbereich nimmt, weshalb der Durchmesser, der in das Gasket gebohrten Druckkammer von Bedeutung ist. Je kleiner die Druckkammer relativ zum Culetdurchmesser, desto höhere Drücke können mit dem Aufbau erreicht werden. Außerdem stellt die Dicke der Druckkammer bzw. des Gaskets einen entscheidenden Faktor dar. Pressen sich die Diamanten in ein dickeres Gasket, tritt bereits bei niedrigeren Drücken eine Zunahme des Druckkammerdurchmessers ein. Dadurch ist das zu erreichende Druckmaximum herabgesetzt. Um diese Problematik abzumildern, kann in dem Gasket ein „Voreindruck“ unter Verwendung der Diamantstempelzelle generiert werden noch ehe die zylindrische Bohrung in dem Gasket gesetzt wird.^[63,64,67] Beispielsweise wird die Dicke eines 250 µm Edelstahlgaskets punktuell auf eine Dicke von 80 – 100 µm reduziert.^[67] Durch diesen Prozess wird nicht nur ein beträchtlicher Teil der Extrusion des Metalls vorweggenommen, sondern das Metall lokal auch gehärtet.^[63–65,67] Zudem stabilisiert das nach außen verdrängte Material die Diamanten (siehe Abbildung 5). Dies gilt insbesondere, weil es zu einer Reduzierung der beträchtlichen Spannungen am Rand des Diamantenculets kommt, womit die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung der Diamanten abnimmt. Darüber hinaus sorgt das am Culetrand angesammelte Material auch für eine Unterstützung des Materials zwischen den Culetf lächen.^[64,67]

Die zu setzende zylindrische Bohrung des Gaskets muss möglichst in der Mitte des Voreindrucks platziert werden.^[64,67] Andernfalls können Unterschiede in der Verteilung der Reibungskräfte zwischen den Diamanten und dem Gasket in einer asymmetrischen Änderung der Druckkammerdimensionen resultieren, was den erreichbaren Maximaldruck mindert.^[64,67] Eine mögliche Methodik, die sich zur Generierung der Druckkammer eignet, stellt das Funkenerodieren dar.^[67] Der anzustrebende Durchmesser der Bohrung wird dabei u. a. von der Größe der Culets vorgegeben und sollte in der Regel nicht größer sein als die Hälfte des Culetdurchmessers.^[63,67,84,87] Die finale Dicke des Voreindrucks sowie der Durchmesser der Druckkammer sind für die Auswahl der Probe von entscheidender Bedeutung.^[67] Der Probe gegenüber muss das verwendete Gasketmaterial zudem inert sein.^[64]

Werden sämtliche der oben aufgeführten und die Präparation des Gaskets betreffende Punkte bei der Vorbereitung eines Gaskets für die Druckstudie berücksichtigt, kann der erreichbare Druck maximiert werden.

Zu Beginn einer Druckstudie sollten die Druckkammerdimensionen unter Zunahme der äußeren Last zunächst abnehmen. Grund ist die ausgeprägte nach innen gerichtete Kraft des eingespannten Gasketvolumens, die sich aus der Reibungskraft zwischen dem Gasket und den Diamanten sowie der Scherfestigkeit des Gasketmaterials zusammensetzt. Dieser Kraft gegenüber steht eine an der Druckkammerwand anliegende nach außen gerichtete Kraft, die von dem Druckmedium ausgeübt wird und einer weiteren Kompression entgegenwirkt. Im weiteren Verlauf der Druckstudie steigt die nach außen gerichtete Kraft an. Sobald diese ein kritisches Ausmaß erreicht, kann ungeachtet der Verringerung des Abstands zwischen den Diamantstempeln keine fortschreitende Abnahme des Druckkammerdurchmessers mehr beobachtet werden. Zunächst sollte jedoch weiterhin eine zufriedenstellende Druckerhöhung in der Druckkammer zu verzeichnen sein. Eine weitere Zunahme der nach außen gerichteten Kraft resultiert final in einer Aufweitung des Druckkammerdurchmessers. Damit wird die Druckzunahme in der Druckkammer ungeachtet der Abstandsverringerung zwischen den Diamanten erheblich gestört.^[67] Überschreitet der Druckkammerdurchmesser einen kritischen Punkt muss die Hochdruckstudie abgebrochen werden, da andernfalls Komponenten der Diamantstempelzelle beschädigt werden können.^[64,65,67]

Ist das vorbereitete Gasket an der Diamantstempelzelle angebracht, können Manometer und Probe in die Druckkammer eingesetzt werden. Im Fall der metallorganischen Probensysteme dieser Arbeit erschwert sich dieser Prozess, wenn eine Luft- sowie Feuchtigkeitssensitivität vorliegt, die eine Handhabung der Probe unter Schutzgasatmosphäre bedingt. Die Probenpräparation, Probenpositionierung sowie der Füllprozess wird innerhalb einer mit Argon gefüllten Glovebox erheblich erschwert. Entsprechend vorteilhaft ist die Verwendung von Diamantstempelzellen, die sich aus lediglich wenigen Komponenten zusammensetzen und die in wenigen Teilschritten und ohne umfangreiches Werkzeug geschlossen werden können. Ein zu filigranes bzw. miniaturisiertes DAC-Design kann für die Handhabung innerhalb einer Glovebox zusätzlich hinderlich sein.

2.1.4 Auswahl des Druckmediums

Damit auf die Probe im Zuge der Druckstudie ein möglichst hydrostatischer Druck einwirkt, wird das Druckkammervolumen nach Platzierung der Probe und des Manometers mit einem geeigneten festen oder flüssigen Druckmedium gefüllt. Gasförmige Druckmedien können dabei nicht direkt verwendet werden, da deren Kompressibilität zu hoch ist. Die an den Druckkammerwänden anliegende und nach außen gerichtete Kraft genügt hier nicht, um einer dramatischen Verkleinerung des Druckkammerdurchmessers im Zuge des Schließprozesses entgegenzuwirken. Erst durch die Verflüssigung des unter Umgebungsbedingungen gasförmigen Druckmediums durch Variation in T oder P ist eine Verwendung gasförmiger Druckmedien möglich.^[64,67]

Beispiele für feste Druckmedien stellen NaCl, KCl, KBr und AgCl dar, die sich durch niedrige Scherspannungen auszeichnen.^[64,67,79] Allerdings zeigen u. a. Untersuchungen in Ref. 79, dass NaCl oder AgCl bereits bei signifikant niedrigeren Drücken einen Verlust quasi-hydrostatischer Bedingungen aufweisen als beispielsweise das flüssige Druckmedium einer 1:1 Volumenmischung aus iso- und n -Pentan. Nichtsdestotrotz finden feste Druckmedien z. B. im Fall von IR-spektroskopischen Untersuchungen im Reflexionsmodus eine Anwendung. Denn hierfür ist entscheidend, dass die Probe möglichst dicht an den Diamanten gepresst wird, durch den die IR-Strahlung einfällt. Für die in dieser Arbeit angestrebten IR-Druckstudien sowie Röntgenbeugungsmessungen in Transmissionsgeometrie kommen u. a. hinsichtlich der ungenügenden hydrostatischen Bedingungen sowie störenden Beugungsvorgängen feste Druckmedien nicht in Frage. Vielmehr liegt der Fokus auf unter Umgebungsbedingungen flüssigen Druckmedien wie einer 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol^[79], einer 1:1 Volumenmischung aus iso-/ n -Pentan^[79] sowie dem Germanium-Alkyl-Öl Daphne 7575^[88] von *Idemitsu Kosan*. Neben diesen am Lehrstuhl CPM zur Verfügung stehenden Druckmedien finden beispielsweise noch die Öle Daphne 7373^[89,90] und Daphne 7474^[90,91] (*Idemitsu Kosan*) Verwendung. Auf alternative flüssige Druckmedien wie perfluorierte Kohlenwasserstoffe^[41,91–93] und Silikon-Öle^[41,91] wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Die Druckmedien aus einer 4:1-Volumenmischung Methanol:Ethanol, einer 1:1 Volumenmischung iso-/ n -Pentan und Daphne 7575 ermöglichen Druckstudien unter hydrostatischen Bedingungen zwischen etwa 3,9 GPa und 10,0 GPa (siehe Tabelle 1). Für die in dieser Arbeit untersuchten Molekülkristalle zeigte sich allerdings eine gewisse Reaktivität mancher Verbindungen gegenüber einem Teil der genannten flüssigen Druckmedien (siehe Kapitel 7.2). Um einige der Modellsysteme überhaupt untersuchen zu können, war es daher notwendig auf möglichst inerte Druckmedien zurückgreifen zu können. Als Option kommt die Verwendung verflüssigter Edelgase oder aber kondensierter Stickstoff in Frage. Zwar verfestigen sich beispielsweise die Edelgase bereits unter Ausübung relativ niedriger Drücke (siehe Erstarrungsdruck in Tabelle 1) doch stellen diese auch darüber hinaus einen hohen quasi-hydrostatischen Druckbereich bereit.^[64,67] Letzterer übertrifft das hydrostatische Drucklimit der bislang am Lehrstuhl CPM verwendeten flüssigen Druckmedien teils deutlich. Vorteile wie die ausbleibende Reaktion mit den Proben oder das hohe quasi-hydrostatische Limit gehen allerdings mit einem herausfordernderen Füllprozess einher. Im Fall von Argon oder Stickstoff ermöglichen die relativ hohen Siedetemperaturen

von 87,3 K^[24] bzw. 77,3 K^[24] die Durchführung vergleichsweise simpler kryogener Füllprozesse wie sie in Kapitel 7.2 beschrieben sind.^[64,67] Für Helium oder Neon mit signifikant tiefer liegenden Siedetemperaturen ($T_{\text{He}} = 4,2 \text{ K}^{[24]}$; $T_{\text{Ne}} = 27,1 \text{ K}^{[24]}$) stellt die Verflüssigung hingegen eine größere Herausforderung dar.^[64] Hier wird die Verdichtung des Gases in einem geschlossenen Behälter durchgeführt, in dem die zusammengesetzte, jedoch noch nicht geschlossene Druckzelle platziert ist.^[64,67] Sobald genügend Gas kondensiert ist, wird der Schließprozess der DAC mit Hilfe einer Schließvorrichtung abgeschlossen. Hierbei kommen beispielsweise Adapter zum Einsatz, die außerhalb des Druckgefäßes anliegen.^[67] Zur Verflüssigung der gasförmigen Druckmedien sind Drücke einer Größenordnung bis hin zu 0,2 GPa notwendig.^[67] Für Helium genügt prinzipiell die Ausübung eines Druckes von 0,12 GPa, um die Druckkammer der DAC mit kondensiertem Helium füllen zu können.^[64] Die Edelgase Helium und Neon sind gerade unter Berücksichtigung ihrer geringen Absorptionskoeffizienten gegenüber Röntgenstrahlung sowie hinsichtlich des lediglich schwachen Untergrundbeitrags interessant, der von diesen im Zuge von Röntgenbeugungsexperimenten generiert wird.^[64] Bei der Verwendung von Helium, welches ein sehr hohes quasi-hydrostatisches Limit weit über 100 GPa^[41,64,94] aufweist (siehe Tabelle 1), muss jedoch berücksichtigt werden, dass dieses im Rahmen der Hochdruckstudie und vorliegender hoher Temperatur in die Diamanten diffundiert. Eine Beschädigung der Diamantstempel ist daher möglich.^[64] Die Edelgase Xenon und Krypton sind betreffend druckabhängiger Röntgenbeugungsmessungen weniger geeignet, da diese aufgrund ihrer hohen Ordnungszahl eine ausgeprägte Absorption von Röntgenstrahlung aufweisen. Dies gilt erschwerend, wenn die Druckmedien im Zuge der Hochdruckstudien noch weiter komprimiert werden.^[67]

Druckmedium flüssig	hydrost. P -limit [GPa]	Druckmedium gasförmig	Erstarrungsdruck [GPa]	quasi-hydrost. P -limit [GPa]
4:1 MeOH:EtOH	10,0 ^[79] [9,8]	He	11,8 ^[67]	120 ^[94]
MeOH	8,6 ^[79]	H ₂	5,7 ^[67]	> 177 ^[67]
1:1 iso-/n-Pentan	7,0 ^[79]	Xe		55 ^[67]
Daphne 7575	3,9 – 4,0 ^[88]	Ne	4,7 ^[67]	16 ^[67]
Daphne 7474	3,7 ^[90,91]	N ₂	2,4 ^[67]	13,0 ^[67] [3,0]
Daphne 7373	2,2 ^[89,90]	Ar	1,2 ^[67]	9 ^[67] [1,9]

Tabelle 1: Auflistung einiger flüssiger sowie gasförmiger Druckmedien und der zugehörigen hydrostatischen bzw. quasi-hydrostatischen Drucklimits. Für die gasförmigen Druckmedien ist zusätzlich der Erstarrungsdruck angegeben. In eckigen Klammern sind für manche der Druckmedien auch die in Ref. 95 mittels einkristalliner Quarzproben bestimmten hydrostatischen Drucklimits aufgeführt.

In Hinblick auf die in Tabelle 1 angegebenen hydrostatischen und quasi-hydrostatischen Drucklimits sollte stets deren relative Unsicherheit aufgrund der Bestimmungsmethodik bedacht werden. Allgemein basiert das hydrostatische bzw. quasi-hydrostatische Limit oftmals auf einer Analyse der Fluoreszenzspektren von in der Druckkammer befindlichen Rubinen. Wird der hydrostatische Druckbereich verlassen, wird dies u. a. mit einer Verbreiterung der R -Fluoreszenzbanden in den zugehörigen Fluoreszenzspektren in Verbindung gebracht (siehe Kapitel 7.1).^[64,79,95] Da das Kompressionsmodul von Rubin mit ca. 255 GPa^[96] jedoch relativ hoch ist, ist die Sensitivität der Rubine gegenüber etwaigen Spannungen in der Druckkammer der DAC allerdings herabgesetzt.^[64,95] Aus diesem Grund können in der Literatur Verweise gefunden werden, inwiefern sich die hydrostatischen Limits verschiedener Druckmedien unterscheiden, wenn diese mit Hilfe einkristalliner Quarzkristalle bestimmt wurden, deren Kompressionsmodul mit 37,12 GPa^[73] signifikant niedriger liegt.^[64,95] Entsprechend anfälliger sollte Quarz auf etwaige Spannungen in der Druckkammer reagieren. Ob nicht-

hydrostatische Bedingungen in der Druckkammer vorliegen wird mitunter anhand einer Verbreiterung der im Rahmen eines Röntgenbeugungsexperiments detektierten Bragg-Reflexe von Quarz beurteilt.^[64,92,95] Tatsächlich deuten die Resultate dieser Experimente auf herabgesetzte hydrostatische Drucklimits für Stickstoff, Argon und Silikon-Öl hin, die im Fall der unter Umgebungsbedingungen gasförmigen Druckmedien nahe dem jeweiligen Erstarrungsdruck liegen (siehe Tabelle 1).^[64,95] Dieses Erkenntnis gilt es insbesondere im Fall von Proben mit niedrigen Kompressionsmodul zu berücksichtigen, welche anfälliger auf Abweichungen der Hydrostatizität reagieren sollten.

Insgesamt sollte bei der Auswahl eines Druckmediums u. a. berücksichtigt werden: (i) der zugängliche hydrostatische Druckbereich, (ii) inwieweit das Druckmedium mit der Probe reagiert und (iii) die Komplexität des Füllprozesses. Darüber hinaus gilt es, die Messmethodik sowie das beabsichtigte Resultat der Druckstudie zu bedenken.^[63–65,67] Wird beispielsweise wie in dieser Arbeit eine IR-spektroskopische Druckstudie an einem metallorganischen Komplex durchgeführt, wobei die Bestimmung des druckabhängigen Verhaltens von C-H-Streckschwingungsmoden im Fokus steht, sollte nach Möglichkeit auf ein Druckmedium verzichtet werden, welches selbst C-H-Bindungen aufweist.

2.1.5 Möglichkeiten der Druckbestimmung

Die Bestimmung bzw. Abschätzung des im Gigapascalbereich generierten Druckes erfolgt zumeist mit Hilfe eines in der Druckkammer platzierten Manometers. Einen Rückschluss auf den in der Druckkammer vorliegenden Druck, basierend auf der von außen an den Diamanten anliegenden Last, ist nicht in ausreichender Genauigkeit möglich, da z. B. ein Teil dieser Last für die Verformung des Gaskets aufgewandt wird. Hinsichtlich der Vielzahl literaturbekannter druckabhängiger Kalibrationen zu Verbindungen bzw. Elementen kann inzwischen auf eine Variation von Manometern zurückgegriffen werden.^[63,64,67] Die Auswahl des Manometers erfolgt unter Berücksichtigung der Messmethodik sowie unter dem Aspekt, ob dieses gegenüber dem verwendeten Druckmedium inert ist.^[64,67,73] Im Fall von Magnetisierungs- oder elektrischen Widerstandsmessungen kann die Druckermittlung mittels der Bestimmung der kritischen Temperatur T_c erfolgen, bei der ein in der Druckkammer positioniertes Bleistück supraleitend wird. Infolge des Druckanstiegs ist eine Verschiebung des T_c von Blei hin zu niedrigeren Temperaturen zu verzeichnen.^[97,98] Im Rahmen von Röntgenbeugungsexperimenten ist eine *in situ* Druckbestimmung durch Ermittlung der Zellparameter von u. a. Einkristallen von Verbindungen oder Elementen mit hochsymmetrischen Kristallstrukturen und kleinen Zellparametern wie CaF_2 ^[99], NaCl ^[67] oder SiO_2 ^[73] umsetzbar, die neben der Probe platziert werden. Diese Kalibranten generieren lediglich eine geringe Anzahl zusätzlicher Bragg-Reflexe, die mit dem Beugungsbild der Probe überlagern. Final wird der Druck über das aus den Zellparametern ermittelte Volumen und die literaturbekannte Zustandsgleichung des Manometers bestimmt. Die Druckbestimmung wird vereinfacht, wenn die Zellparameter bzw. das Zellvolumen des Druckkalibranten möglichst ausgeprägte druckabhängige Veränderungen durchläuft, ohne dass jedoch ein Phasenübergang auftritt.^[63,67]

Ein weiteres etabliertes Verfahren zur Druckbestimmung stellt die Rubinfluoreszenzmethode dar, wofür Fluoreszenzspektren an in der Druckkammer platzierten Rubinen aufgenommen werden. Durchführbar ist dies, da die Diamantstempel der DAC sowohl gegenüber der anregenden Laserstrahlung als auch der von den Rubinen emittierten Fluoreszenzstrahlung transparent sind. Eine Druckzunahme äußert sich in den Fluoreszenzspektren u. a. durch eine Rotverschiebung der R-Fluoreszenzbanden. Über die Bestimmung der Bandenpositionen sind Rückschlüsse auf den Druck möglich.^[64,67,74–76] Zur präzisen Durchführung dieser Messmethodik genügen bereits Rubine, die verglichen mit den Einkristallen der Röntgenbeugungsexperimente sehr klein sein können. Damit liegen die Rubine bei Röntgenbeugungsexperimenten idealerweise außerhalb des Querschnitts des Röntgenstrahls, wodurch das Beugungsbild der Probe weitgehend unbeeinflusst bleibt.^[67] Der Fluoreszenzmethodik wird sich

auch im Fall der Druckbestimmung an dem Kalibranten $\text{Sm}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ ^[100–102] bedient, welches sich gerade für Hochdruckexperimente bei hohen Temperaturen eignet.^[67] Weitere Beispiele für Druckkalibranten auf Basis der Fluoreszenzmethodik können Referenz^[67] entnommen werden. Im Rahmen der in dieser Arbeit ausgeführten Druckstudien erfolgte die Druckbestimmung schwerpunktmäßig unter Gebrauch der Rubinfluoreszenzmethodik. Nähere Details hinsichtlich dieser Methodik sowie den dazu verwendeten Messaufbauten finden sich in Kapitel 7.1 sowie Kapitel 9.1. Die Druckbestimmung infolge einer kombinierten Veränderung von Druck und Temperatur kann eine besondere Herausforderung darstellen und wird in Kapitel 7.3.2 genauer herausgearbeitet.

2.2 Diamantstempelzellentypen

Schwerpunkte dieser Dissertation sind sowohl die strukturelle Charakterisierung metallorganischer Komplexe mittels druckabhängiger Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen als auch deren schwingungsspektroskopische Untersuchung. Für die Hochdruck-Röntgendiffraktionsstudien sowie die simultan dazu erfolgenden Raman-spektroskopischen Messungen wird auf MB-DACs zurückgegriffen. Dahingegen erfolgen die IR-spektroskopischen Druckstudien unter Verwendung einer Syassen-Holzapfel-DAC. Zusätzlich zu den genannten Schwerpunkten der Arbeit erfolgte die Charakterisierung der vom Lehrstuhl CPM beschafften Tozer-DAC, mit welcher es gelang, Hochdruck-Tiefemperatur-Röntgenbeugungsmessungen abseits von Großforschungseinrichtungen durchzuführen. Im Folgenden werden die verwendeten Druckzellentypen im Detail beschrieben sowie deren Funktionsweise erklärt.

2.2.1 Merrill-Bassett-DAC

Dieser kompakte von L. Merrill und W. A. Bassett entwickelte Druckzellentypus besteht aus zwei dreieckigen Zellhälften. Dem ursprünglichen Design nach beinhaltet der Aufbau zwei Edelstahlplatten, in deren Mitte jeweils eine Berylliumplatte befestigt ist. Letztere weisen in ihrem Zentrum Vertiefungen auf, in welche die Diamantstempel eingesetzt sind. Mittig in den Berylliumplatten befinden sich zylindrische Bohrungen, die einen Blick auf die in der Druckkammer eingesetzte Probe gewähren. Drei in die obere Zellhälfte eingesetzte Schrauben halten die beiden Zellhälften zusammen und dienen der Druckgenerierung durch schrittweises Anziehen der Schrauben, infolgedessen der Abstand zwischen den Culetflächen der Diamanten abnimmt. Konische Öffnungen in den Rückseiten der Edelstahlplatten bestimmen den zugänglichen reziproken Raumausschnitt im Rahmen von Röntgendiffraktionsexperimenten.^[80] Optimierungsbedarf an dem ursprünglichen Design der Druckzelle gab es u. a. hinsichtlich der Berylliumplatten, welche die Röntgenstrahlung zwar weitgehend transmittieren jedoch auf den Detektoraufnahmen strukturierte Beugungsringe erzeugen.^[82,83,103] Moggach *et al.* ersetzten die Berylliumplatten durch auf die Abmessungen der MB-DAC abgestimmte Wolframcarbidsitze, in die konische Böhler-Almax Diamantstempel passgenau eingelassen sind.^[81,83] Der Verzicht auf die Berylliumplatten verringert den von der Druckzelle stammenden Untergrund auf den Detektoraufnahmen erheblich.^[82,83] Trotz des Ersatzes der Berylliumsitze der Diamanten wird der Öffnungswinkel der Druckzelle durch das optimierte Design der Diamantstempel in Kombination mit der angepassten Sitzgeometrie nicht weiter eingeschränkt (siehe Abbildung 6b). Denn große, auf den Korpus der MB-DAC abgestimmte konische Öffnungen in den Rückseiten der Wolframcarbidsitze gewähren weiterhin einen Öffnungswinkel von 80°.^[83] Insgesamt ist darauf zu verweisen, dass bereits vor diesen Modifikationen populäre Verbesserungen an dem MB-DAC-Design vorgenommen wurden, wie sie beispielsweise Ref. 67 und den darin aufgeführten Referenzen zu entnehmen sind. Dazu zählt u. a. die Erweiterung des ursprünglichen Aufbaus der MB-DAC durch drei relativ am Rand der Druckzelle angebrachte Führungsstifte. Diese tragen dazu bei, im Zuge eines Schließprozesses der DAC ein möglichst paralleles und kontrolliertes Aufeinanderfahren der an beiden Zellhälften angebrachten Diamantstempel zu gewährleisten.

Die beiden im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Merrill-Bassett-Diamantstempelzellen (MB-DAC; für Details siehe Ref. 41) unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen großen Culetdurchmesser von 600 μm (MB-DAC-I) und 500 μm (MB-DAC-II). Die kleinere Culetfäche der MB-DAC-II ermöglicht über den Zusammenhang $P = F/A$, wobei F die Kraft und A die Fläche sind, höhere Drücke zu erreichen. Der Korpus der Diamantstempelzellen ist aus Edelstahl gefertigt und die Führungsstifte aus Stahl (siehe Abbildung 7). Letztere sind vergleichsweise anfällig gegenüber Korrosion. Die in die Wolframcarbidsitze eingelassenen konischen Böhler-Almax Diamantstempel^[81] (ALMAX EASYLAB) sind vom Typ Ia und verfügen über einen Öffnungswinkel von 85°. Für eine verbesserte Stabilität der Diamantstempel ist um die Schnittstelle zwischen Diamant und Wolframcarbidsitz Epoxidharz angebracht.^[81,82] Während der Wolframcarbidsitz der oberen Zellhälfte in der entsprechenden Bohrung der Edelstahlplatte eingeklemmt ist, wird der Wolframcarbidsitz der unteren Zellhälfte durch drei Madenschrauben in Position gehalten. Durch Drehung sowie laterale Versetzung des unteren Wolframcarbidsitzes können die Diamanten zueinander ausgerichtet werden. Dieser Schritt ist für ein paralleles und möglichst deckungsgleiches Aufeinanderfahren der Diamantstempel bzw. Diamantenculets essenziell. Die Abmessungen der MB-Diamantstempelzellen sind mit einer Kantenlänge von 34,5 mm und einer Höhe von 18 mm relativ kompakt.^[41] Das Gewicht der Druckzellen beträgt etwa 90 g.^[41] Der Edelstahlkorpus bzw. dessen konische Öffnungen limitieren den Öffnungswinkel auf ca. 80°^[41]. Damit ist dieser etwa 5° kleiner als der maximale Öffnungswinkel der verbauten Diamantstempel.

Für den Schließprozess einer MB-DAC (siehe Abbildung 7) wird neben den beiden Zellhälften und den Verbindungsschrauben lediglich ein Imbusschlüssel für das Anziehen der Schrauben benötigt. Für einen zügigen Ablauf des Schließprozesses im Fall flüchtiger Druckmedien können die Zellhälften der DAC bereits vor Zugabe des Druckmediums zusammen- und die Schrauben eingesetzt werden. Dabei wird auf einen ausreichenden Abstand zwischen dem Gasket und dem Diamanten der oberen Zellhälfte geachtet. Die Zugabe des flüssigen Druckmediums auf das Gasket bzw. in die Druckkammer kann seitlich mittels Spritze erfolgen (vgl. Ref. 67). Ein Abschluss des Füllprozesses, wofür die obere Zellhälfte abgesenkt und die Schrauben angezogen werden, kann so innerhalb von Sekunden vollzogen werden. Damit kann auch bei einer Umgebungstemperatur von etwa 22 °C auf das äußerst flüchtige Druckmedium einer 1:1 Volumenmischung aus iso-*n*-Pentan^[79] zurückgegriffen werden (siehe Kapitel 2.1.4), deren Komponenten eine Siedetemperatur von nur ca. 36 °C (*n*-Pentan) bzw. 28 °C (iso-Pentan) aufweisen.^[41,104] Vor Beginn des Füllprozesses gilt es allerdings darauf zu achten, dass das Gasket dicht auf dem Diamantstempel aufliegt, um ein Entweichen dieses außerdem niedrig viskosen Druckmediums zu verhindern. Das kompakte Design der DAC erlaubt es zudem den Füllprozess unter Zuhilfenahme eines Mikroskops optisch einsehen zu können. Da der Schließprozess nur wenige Komponenten umfasst, eignet sich dieser Druckzellentypus zudem für die Durchführung von Füllprozessen in einer Glovebox. Dies erweist sich insbesondere im Fall luft- sowie feuchtigkeitssensitiver metallorganischer Proben als vorteilhaft.

Die Konstruktion und Inbetriebnahme von Aufbauten, die die standardmäßige Durchführung kryogener Füllprozesse unter Verwendung von MB-DACs am Lehrstuhl CPM ermöglicht, ist in Kapitel 7.2 beschrieben. Darüber hinaus behandelt dieses Kapitel die Vorgehensweisen, welche es bei der Verwendung von Argon oder Stickstoff als Druckmedien zu beachten gilt. Besonders hervorzuheben ist die am Lehrstuhl geschaffene Option, den Füllprozess einer MB-DAC mit flüssigem Argon vollständig unter inerter Schutzgasatmosphäre durchführen zu können. Die häufig beobachtete Reaktivität, der in dieser Arbeit untersuchten, metallorganischen Verbindungen mit anderen Druckmedien (siehe Kapitel 7.2) kann unter Verwendung von Argon und Stickstoff umgangen werden. Durch Anfertigung weiterer MB-DACs, die statt mit Typ Ia mit Typ IIa Diamantstempeln ausgestattet sind, wären zudem kombinierte druckabhängige IR- bzw. Röntgenbeugungsstudien umsetzbar.



Abbildung 7: Aufsicht auf eine auseinandergebaute Merrill-Bassett-DAC. Rechts dargestellt ist die untere Zellhälfte mit den daran befestigten Führungsstiften und links die obere Zellhälfte. Auf dem Diamanten der unteren Zellhälfte ist das für eine Druckstudie präparierte Edelstahlgasket mittels Bluntack angebracht.

2.2.2 Syassen-Holzapfel-DAC

Für die druckabhängigen IR-spektroskopischen Studien wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Syassen-Holzapfel-Diamantstempelzelle (SH-DAC) verwendet (siehe Abbildung 8a), deren Funktionsprinzip auf dem Hebelarm-Mechanismus basiert (siehe Ref. 105 sowie darin zitierte Literatur). Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip der Druckzelle gleicht einer für Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien konstruierten Druckzelle, die in Ref. 106 beschrieben ist. Die beiden Diamantstempel der SH-DAC weisen einen Culetdurchmesser von 400 μm auf und sind vom Typ IIa, weshalb sie sich durch ihren hohen Reinheitsgrad besonders für spektroskopische Untersuchungen eignen (siehe Kapitel 2.1.2).

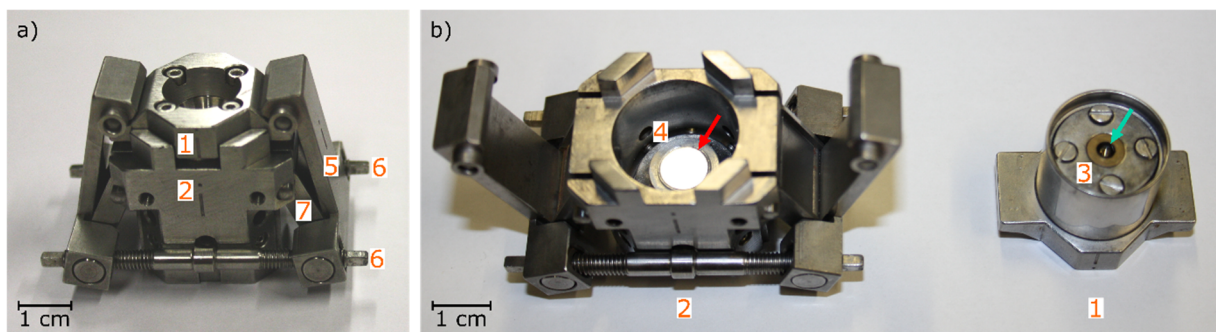


Abbildung 8: Syassen-Holzapfel-Diamantstempelzelle a) zusammengesetzt und b) auseinandergebaut. Die obere Zellhälfte (1) stellt ein Kolben dar, in dessen Mitte ein Diamant (türkiser Pfeil) angebracht ist. Auf den Diamanten der unteren Zellhälfte (2) wird ein für die Druckstudie präpariertes Edelstahlgasket (hier Gasketrohling; roter Pfeil) befestigt. Ziffern heben weitere wesentliche Komponenten der Druckzelle hervor: 3) kippbare halbkugelförmige Diamanthalterung, 4) translatorisch bewegliche Diamanthalterung, 5) große Hebelarme, 6) Gewindestangen und 7) kleine Hebelarme.

Die obere Zellhälfte der vorliegenden SH-DAC^[105] stellt ein langer Kolben (engl.: *piston*) dar, dessen Metallhalterung sich am oberen Ende sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite zum Rand hin verjüngt (siehe Ziffer 1 in Abbildung 8a und b). Nahe dem Rand eines Seitenflügels der oberen Zellhälfte befindet sich je eine Einkerbung. Die Unterseite des Kolbens weist eine Eintiefung auf, in deren Zentrum einer der Diamanten angebracht ist (siehe türkisen Pfeil in Abbildung 8b). Kernstück der unteren Zellhälfte (siehe Ziffer 2 in Abbildung 8a und b) ist ein Hohlzylinder, an dessen Boden ein

zweiter Diamantstempel befestigt ist.^[105] Auf diesen wird das Gasket platziert (vgl. Gasketrohling (roter Pfeil) in Abbildung 8b), das die Druckkammerdimensionen vorgibt.

Die Justage der Diamanten ist durch die unterschiedlich verstellbaren Halterungen der Diamantstempel möglich. So kann die teils sphärische Halterung des oberen Diamanten mit Hilfe von vier Schrauben verkippt werden (siehe Ziffer 3 in Abbildung 8b), wodurch eine parallele Ausrichtung der Diamantenculets zueinander erreicht werden kann. Auf Deckung gebracht werden die Diamanten durch die mit Hilfe von vier Schrauben translatierbare Halterung des unteren Diamanten (siehe Ziffer 4 in Abbildung 8b).^[75,105–107] Konische Öffnungen in den Diamanthalterungen sowie dem Zellkorpus gewähren einen optischen Zugang zur Druckkammer der SH-DAC.^[105] Durch die Tiefe des Hohlzylinders bzw. die Länge des Kolbens wird ein gleichmäßiges sowie paralleles Aufeinanderfahren der Diamantstempel garantiert.^[75,105,106]

Links und rechts der unteren Zellhälfte sind massive Hebelarme angebracht, die über zwei Gewindestangen miteinander verbunden sind (siehe Ziffer 5 bzw. 6 in Abbildung 8a). Die Gewindestangen sind an der Vorder- und Rückseite der unteren Zellhälfte befestigt und repräsentieren eine Verbindungsstelle der Hebelarme mit der Zelle. Hohlzylinder und Hebelarme sind zudem durch zwei kleinere bewegliche Metallplatten bzw. Hebelarme verbunden (siehe Ziffer 7 in Abbildung 8a).^[105–107] Nach Einhängen der großen Hebelarme in die Einkerbungen der oberen Zellhälfte ist diese an der unteren Zellhälfte befestigt (siehe Abbildung 8a). Für einen gleichmäßigen Schließprozess der Druckzelle gilt es, die Gewindestangen simultan mit Hilfe eines Adapters anzuziehen. Infolge des Schließ- bzw. Druckerhöhungsprozesses verringert sich der Abstand zwischen den unteren Enden der gegenüberliegenden Hebelarme. In Konsequenz senken sich die großen Hebelarme ab und pressen den Kolben weiter in den Hohlzylinder hinein, was in einer Abnahme des Abstands zwischen den beiden Diamantstempeln und somit in einer Druckerhöhung resultiert.^[105–107]

Wie für die MB-DAC bedarf es auch für die SH-DAC im Wesentlichen nur drei Komponenten für den Schließprozess. Dazu zählen die obere bzw. untere Zellhälfte der DAC sowie ein Adapter für die simultane Drehung der Gewindestangen. Zusätzliche Komponenten sind u. a. erforderlich, wenn flüssiger Stickstoff als Druckmedium verwendet wird (siehe Kapitel 7.2). Neben einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar, in den die DAC für den Füllprozess abgesenkt wird, benötigt es eine Haltevorrichtung für die Druckzelle sowie Verlängerungen für die Schraubaufsätze der Gewindestangen. Die Verlängerungen für die Schraubaufsätze ermöglichen die Betätigung der Gewindestangen innerhalb des Stickstoffbads.^[108] Unter anderem wegen des hohen Platzbedarfs findet der Füllprozess jedoch nicht unter Schutzgasatmosphäre statt.

Abschließend ist festzuhalten, dass sich die vorliegende SH-DAC (siehe Abbildung 8) nicht zur Durchführung von Röntgenbeugungsstudien eignet. Dies liegt einerseits an den großen Abmessungen der Druckzelle mit $60,0 \times 35,0 \times 38,7 \text{ mm}^3$ sowie dem hohen Gewicht von 213,5 g und andererseits an dem geringen Öffnungswinkel der DAC von 40° (obere Zellhälfte) bzw. 50° (untere Zellhälfte), wodurch der zugängliche reziproke Raumausschnitt beträchtlich eingeschränkt wäre. Damit ist die Druckzelle den spektroskopischen Messungen dieser Arbeit vorbehalten.

2.2.3 Tozer-DAC

Wesentliche Bestandteile des Diamantstempelzellendesigns nach Tozer sind zwei Endkappenmuttern und ein Spannschloss, in welches erstere eingedreht werden. Die einzelnen Komponenten sowie deren Handhabung und das Funktionsprinzip der Tozer-DAC werden im Folgenden den Referenzen 109 und 110 entsprechend vorgestellt. Die Endkappenmuttern der Diacell Tozer-Typ DAC von Almax easyLab sind aus einer gealterten MP35N Legierung und das Spannschloss aus einer gealterten Kupfer-Beryllium-Legierung gefertigt (siehe Abbildung 9a, b und d). In beiden Endkappenmuttern sind

zueinander ausgerichtete konische Boehler-Almax Diamantstempel vom Typ Ia mit einem Culetdurchmesser von 600 μm eingelassen. Die Endkappenmuttern unterscheiden sich voneinander durch die Drehrichtung ihrer Gewinde. Dadurch erfolgt bei Rotation des Spannschlusses ein simultanes und gleichmäßiges Eindrehen der Endkappenmuttern in eben jenes Spannschloss. Für den Schließprozess ist die Anbringung einer geteilten Metallkragenschelle um das Spannschloss erforderlich, die als Getriebebox fungiert (siehe Abbildung 9b). Damit bei Drehung des Spannschlusses die Diamantstempel bzw. Endkappenmuttern ihre Position beibehalten, gibt es für den Schließ- bzw. Druckerhöhungsprozess eine entsprechende Einspannvorrichtung. Diese besteht aus zwei Komponenten, die mit Hilfe von Führungsstiften präzise aufeinander bewegt werden können (siehe Abbildung 9c). Metallstifte an beiden Elementen der Einspannvorrichtung, die in dafür vorgesehene Bohrungen auf den Unterseiten der Endkappenmuttern einrasten, fixieren die Endkappenmuttern (siehe Abbildung 10a). Die Einspannvorrichtung sowie die Getriebebox werden lediglich für den Schließ- sowie Druckerhöhungsprozess benötigt. Die konischen Bohrungen in den Rückseiten der Endkappenmuttern gewähren einen maximalen Öffnungswinkel von 82° . Der Durchmesser der T-DAC beträgt dabei lediglich 11,5 mm und die Höhe etwa 10,5 mm. Das Gewicht der Druckzelle ist mit etwa 5,9 g ebenfalls sehr gering. Unter anderem aufgrund dieses kompakten Designs eignet sich die T-DAC für Hochdruckstudien bei tiefen Temperaturen (siehe Kapitel 7.3.2). Gemäß Almax easyLab genügen *open flow* Stickstoffkühlungen zur Abkühlung der Druckzelle. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Tests deuteten jedoch auf eine Problematik hinsichtlich einer Eisbildung auf der Druckzelle im Stickstoffstrom hin (siehe Kapitel 7.3.2).

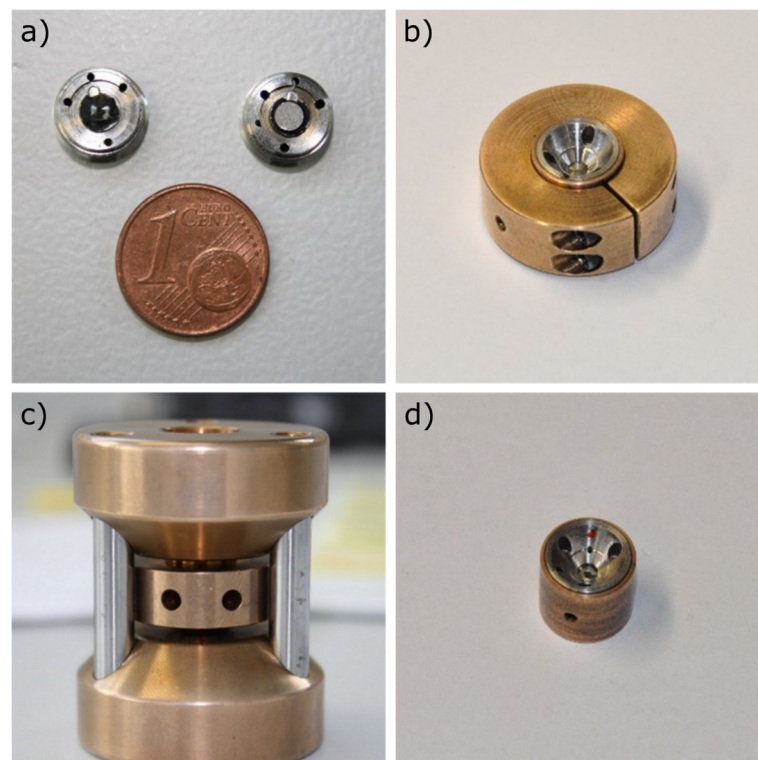


Abbildung 9: Zu den wesentlichen Komponenten einer T-DAC gehören a) die beiden Endkappenmuttern, in die je ein Diamantstempel eingelassen ist (ein Gasketrohling auf der rechten Endkappenmutter verdeckt den darunterliegenden Diamanten) und b) das Spannschloss um welches eine für den Schließprozess benötigte geteilte Metallkragenschelle angebracht ist. c) Für den Schließprozess ist die T-DAC inklusive der als Getriebebox fungierenden Metallkragenschelle in einer Einspannvorrichtung platziert. d) Geschlossene und für ein Röntgenbeugungsexperiment vorbereitete T-DAC.

Hohe Drücke werden im Inneren der Druckkammer generiert, indem der Abstand zwischen den Diamantstempeln durch weiteres Eindrehen der Endkappenmutter in das Spannschloss reduziert wird. Hierfür muss die auf die Einspannvorrichtung und somit die T-DAC einwirkende uniaxiale Kraft, welche die Endkappenmutter in das Spannschloss presst, erhöht werden. Schematisch dargestellt ist der Schließ- bzw. Druckerhöhungsprozess in Abbildung 10. Zur besseren Veranschaulichung sind das Gasket, die Getriebebox sowie das Spannschloss in Abbildung 10 aufgeschnitten. Die aus den Endkappenmuttern ragenden Stifte gehören zu der Einspannvorrichtung und fixieren die Endkappenmutter. Die roten Pfeile bilden die auf die Endkappenmutter einwirkende uniaxiale Kraft ab.

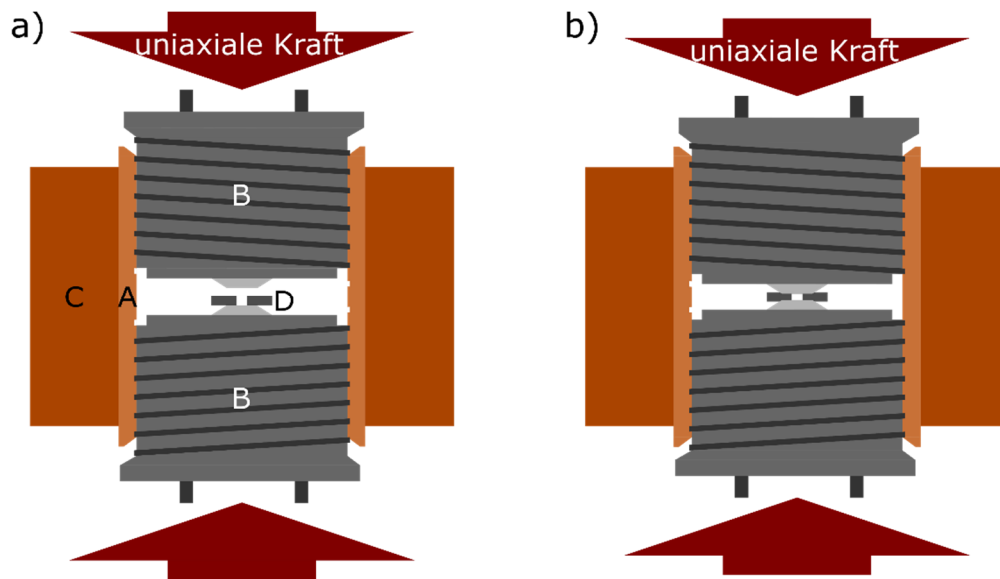


Abbildung 10: Schematische Darstellung der in das Spannschloss (A) eingeschraubten Endkappenmutter (B). Festgeklemmt an dem Spannschloss ist eine als Getriebebox fungierende geteilte Metallkragenschelle (C). Auf dem Diamantstempel der unteren Endkappenmutter befindet sich das Gasket (D). Getriebebox, Spannschloss und Gasket sind zu Darstellungszwecken aufgeschnitten. Rote Pfeile repräsentieren die auf die Endkappenmutter einwirkende uniaxiale Kraft. a) Noch geöffnete T-DAC. b) Nach Rotation der Getriebebox weiter in das Spannschloss gefahrene Endkappenmutter.

Für die Generierung der uniaxialen Kraft eignet sich beispielsweise die Tpress (siehe Abbildung 11) von Almax easyLab. Um ein Verkanten der Gewinde der Endkappenmutter und des Spannschlusses zu vermeiden, gilt es, simultan zur Erhöhung der uniaxialen Kraft das Spannschloss anzuziehen. Dieses Prozedere der Druckerhöhung ist kritisch, da während des Vorgangs optisch kein Zugang zur Druckkammer besteht. Hierdurch ist es nicht möglich festzustellen, ob beispielsweise eine stark asymmetrische Öffnung der Druckkammer infolge der Druckerhöhung auftritt, wodurch die Diamanten aufeinander fahren und beschädigt werden könnten.

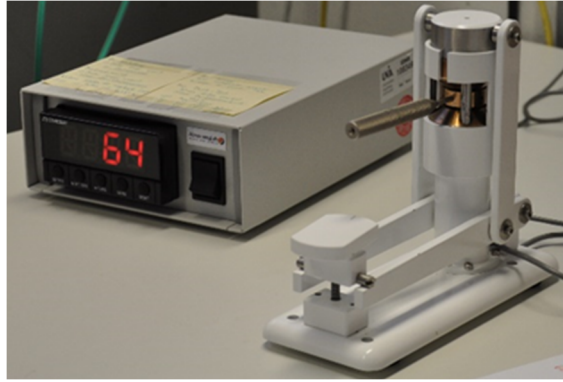


Abbildung 11: Die Einspannvorrichtung inklusive der darin eingesetzten T-DAC in der für diesen Druckzellentypus konzipierten Presse, der Tpress, von Almax easyLab. Die mittels Tpress auf die Einspannvorrichtung einwirkende Kraft wird über eine Digitalanzeige ausgegeben (64 ± 640 N).

Da der Schließprozess eine Vielzahl zeitaufwendiger Schritte umfasst, ist die Verwendung mancher Druckmedien in diesem DAC-Typ nahezu ausgeschlossen. Druckmedien mit einer niedrigen Siedetemperatur können beispielsweise abdampfen, ehe die Druckkammer versiegelt ist. Dies hängt dabei auch mit dem geringen Durchmesser der Gaskets von maximal 3 mm zusammen, wodurch nur äußerst wenig Druckmedium eines unter Umgebungsbedingungen flüssigen Druckmediums hinzugegeben werden kann. Besser geeignet für diesen Diamantstempelzellentyp sind daher Druckmedien wie Daphne 7575 für welche auch ein mehrerer Minuten in Anspruch nehmender Füllprozess unproblematisch ist. Da die Druckzelle sehr klein ist und der Schließprozess mehrere feinmotorische Einzelschritte beinhaltet, sind Füllprozesse in einer Glovebox nur schwer umzusetzen. Zudem eignet sich die Druckzelle in dieser Form nicht für kryogene Füllprozesse. Dies hängt zum einen mit der massiven Einspannvorrichtung und zum anderen mit der notwendigen Ausübung einer von außen anliegenden uniaxialen Kraft auf die Endkappenmuttern zusammen.

3 Hochdruckstudien: Experimentelle und analytische Herausforderungen

Die im vorangegangenen Kapitel eingeführten Diamantstempelzellen bilden die Grundlage für die Durchführung der druckabhängigen spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen der in Kapitel 1 vorgestellten metallorganischen Komplexe. Die Realisierung von Druckstudien an diesen Komplexen ist jedoch häufig mit experimentellen Herausforderungen verbunden, was mit deren oftmals ausgeprägten Reaktivität, ihrer mechanischen Fragilität und Laserlichtsensitivität zusammenhängt. Durch Verbesserung präparativer Abläufe sowie messspezifischer Aufbauten (siehe Kapitel 7) können eine Vielzahl der Schwierigkeiten behoben werden und Druckstudien auch an reaktiven metallorganischen Komplexen routinemäßig durchgeführt werden. Neben den erwähnten experimentellen Herausforderungen gilt es, in Hinblick auf die in Kapitel 1 aufgeführten Zielsetzungen darauf zu verweisen, dass eine exakte Lokalisierung der Wasserstoffatome in den Kristallstrukturmodellen auf Basis von Röntgenbeugungsdaten erschwert ist. Dies gilt im Besonderen, wenn die Vollständigkeit der Beugungsintensitätsdatensätze durch den limitierten Öffnungswinkel der Druckzellen stark eingeschränkt ist. Um diese Herausforderungen in der Datenauswertung zu überwinden und auch eine präzise Wasserstoffatomlokalisierung und damit Bindungslängenanalyse basierend auf Röntgenbeugungsdaten zu ermöglichen, gibt es innovative analytische Ansätze, wozu beispielsweise das in die *Olex2*-Software implementierte Modul *NoSpherA2* zählt.^[111,112]

Die experimentellen Besonderheiten in der Durchführung von Druckstudien an metallorganischen Proben, die allgemeinen Herausforderungen von röntgenographischen sowie spektroskopischen Hochdruckstudien, und die Funktionsweise des neuen Moduls *NoSpherA2* für die Strukturverfeinerung herauszuarbeiten ist Schwerpunkt der nachfolgenden Kapitel.

3.1 Allgemeines zu Hochdruckstudien an metallorganischen Proben

Eine Hürde bei der Präparation einiger der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle metallorganischer Komplexe ist mitunter deren Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit, sowie mechanische Fragilität. Die Sensitivität der Probe gegenüber Luft bzw. Feuchtigkeit kann bedingen, dass die Präparation und der Füllprozess der Druckzelle unter Schutzgasatmosphäre innerhalb einer Glovebox durchgeführt werden muss. Allerdings sind, wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, die in dieser Arbeit verwendeten Druckzellentypen nicht in gleichem Maße für die Handhabung in einer Glovebox geeignet (siehe Kapitel 2.2). Die Merrill-Bassett-DAC eignet sich aufgrund des kompakten Designs, der gut zugänglichen Druckkammer und des simplen sowie zügigen Schließprozesses hierfür grundsätzlich am besten. Allgemein ist bei Platzierung der Probe in der DAC auf eine äußerst umsichtige Handhabung zu achten, da die Kristallinität der Proben sehr leicht mechanisch degeneriert werden kann. Darüber hinaus stellt die häufig vorliegende Sensitivität und Zersetzungsanfälligkeit infolge der hohen Strahlungssensitivität der metallorganischen Proben gegenüber Laserbestrahlung im Rahmen dieser Arbeit eine Herausforderung dar, da die Druckbestimmung über die Rubinfluoreszenzmethode erfolgt (siehe Kapitel 2.1.5 und Kapitel 7.1). Zur Anregung der Fluoreszenz werden in der Druckkammer angebrachte Rubine mit dem Licht eines im Dauerstrichmodus arbeitenden Lasers bestrahlt (siehe Kapitel 7.1 und Kapitel 9.1). Im Fall laserlichtsensitiver Proben ist sorgsam darauf zu achten, dass der Laserprimärstrahl nicht auf die Probe trifft. Zur Kontrolle während der Rubinfluoreszenzmessung sollte

der Aufbau daher einen optischen Zugang zur Druckkammer ermöglichen.^v Die Durchführung kombinierter Raman-spektroskopischer sowie röntgenographischer Druckstudien scheidet aufgrund der häufig vorliegenden Laserlichtsensitivität der Proben dieser Arbeit zumeist aus. Lediglich der Tantalocensilyldihydridkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ eignet sich für eine Raman-spektroskopische Untersuchung (siehe Kapitel 6).

In Hinblick auf den Füllprozess einer DAC muss die oben erwähnte und oftmals ausgeprägte Reaktivität metallorganischer Komplexe berücksichtigt werden. So sollte für die Druckstudie auf ein möglichst inertes hydrostatisches Druckmedium zurückgegriffen werden. Hierfür eignen sich insbesondere Argon oder Stickstoff. Druckmedien wie eine 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol, eine 1:1 Volumenmischung aus *iso:n*-Pentan oder Daphne 7575 scheiden häufig als Option aus, da die metallorganischen Proben dieser Arbeit zumeist stark mit diesen Druckmedien reagieren oder sich auflösen (siehe Kapitel 7.2).

Abgesehen von diesen bereits unter Umgebungsbedingungen feststellbaren Einschränkungen führt eine im Zuge der Druckstudie ausgeprägte Komprimierbarkeit der metallorganischen Modellsysteme bereits im niedrigen einstelligen Gigapascalbereich häufig zur Ausbildung von Rissen und/oder Brüchen der kristallinen Proben. Im Fall der Röntgenbeugungsexperimente ist damit eine Verschlechterung der Datenqualität verbunden. Eine Zersplitterung der Probe, infolge derer die einzelnen Kristallbruchstücke eine unterschiedliche Orientierung einnehmen, kann die Auswertung der Daten sowie deren Interpretation zudem signifikant erschweren. Für die druckabhängigen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ist die Verschlechterung der Kristallqualität weniger kritisch, was die Datenqualität betrifft. Eine ausreichend große und zusammenhängende Probenfläche genügt prinzipiell für eine Fortsetzung der Transmissions-IR- und Raman-spektroskopischen Druckstudien dieser Arbeit. Die Kristallqualität der Probe und die unterschiedlichen Auswirkungen auf die Datenqualität der verschiedenen experimentellen Methoden, steht exemplarisch für verschiedene Kriterien bzw. Herausforderung, die es bei der Planung und Ausführung der unterschiedlichen Hochdruckstudien zu beachten gilt.

3.2 Besonderheiten und Herausforderungen in der Durchführung spektroskopischer Hochdruckstudien

Für IR-spektroskopische Druckstudien sollte beispielsweise auf eine Platzierung der Probe möglichst in Nähe des Druckkammerrands geachtet werden damit in der Druckkammer noch ausreichend Platz für eine Referenzmessung verbleibt (siehe Kapitel 9.1). Da der Durchmesser des in die Druckkammer einfallenden IR-Strahls mittels Blenden unkompliziert auf die Probenfläche abgestimmt werden kann, ist die Nähe zum Druckkammerrand dabei unproblematisch. Bei der Auswahl einer Probe für die IR-spektroskopische Transmissionsmessung kann es von Vorteil sein dünne Probenstücke mit einer Dicke von etwa 30 – 40 μm zu verwenden. Denn ist die Probe zu dick, kann durch eine erhöhte Absorption der einfallenden Strahlung die Auswertbarkeit der IR-Spektren beeinträchtigt sein. Die Probenfläche selbst darf (i) nicht zu groß sein, da ansonsten die Aufnahme von Referenzmessungen (siehe Kapitel 9.1) unterbunden wird und (ii) nicht zu klein sein, da die hohe Kompressibilität der metallorganischen Modellsysteme andernfalls die Verwendung immer kleinerer Blenden bedingt. Dabei verschiebt sich

^v Bei den in dieser Arbeit angegebenen Druckwerten handelt es sich zumeist um den Mittelwert zweier Druckbestimmungen vor und nach Abschluss einer schwingungsspektroskopischen bzw. röntgenographischen Messung. Im Fall der im Zuge der Druckreduktion aufgenommenen Spektren (Messdauer ca. 10 Minuten) kann vereinzelt – gerade bei hohen Drücken – ein teils ausgeprägter Unterschied von bis zu 0,7 GPa zwischen dem Druck vor und nach Durchführung der spektroskopischen Messung auftreten. Der angegebene Druckwert ist dann mit größerem Fehler behaftet als für die Spektren der Druckaufbaureihe. Dieser zusätzliche Druckabfall während der Messung konnte ungeachtet einer Wartezeit von 15 – 20 min nach Druckreduktion beobachtet werden.

mit Gebrauch kleinerer Blenden für die Aufnahme der IR-Spektren die Untergrenze des interpretierbaren Spektralbereichs zu höheren Frequenzen. Zurückzuführen ist dies im Wesentlichen auf das Beugungslimit des Messaufbaus, das maßgeblich vom Objektiv des IR-Mikroskops und dem verwendeten Blendendurchmesser vorgegeben wird.^[113] Neben der Probe nimmt auch der Druckkammerdurchmesser zu Beginn der Druckstudie stark ab, was die zugängliche Referenzfläche verkleinert und auf eine ausgeprägte Kompression des Druckmediums zurückzuführen ist.

Trotz der Referenzmessungen, die es erlauben Absorptionsbanden der Diamantstempel und des Druckmediums weitgehend herauszufiltern, sollte im Fall der Druckzellen bedacht werden, dass die Diamanten einen möglichst hohen Reinheitsgrad (siehe Kapitel 2.1.2) aufweisen sollten. Dadurch können in bestimmten Spektralbereichen Überlagerungen von Absorptionsbanden bzw. Raman-Banden der Diamantstempel mit Schwingungsmoden des Probenspektrums vermieden werden (siehe Kapitel 2.1.2). Liegt das Hauptaugenmerk wie in dieser Arbeit auf der Positionsbestimmung von *M*-H- (*M* = Mn, Ta), C-H- und Si-H-Streckschwingungsmoden und deren relativen druckbedingten Verschiebungen ist der Einfluss der Diamanten auf die Messergebnisse allerdings zumeist weniger gravierend. Auch hinsichtlich der Auswahl des Druckmediums sollte berücksichtigt werden, dass die im Fokus dieser Arbeit stehenden Absorptionsbanden nicht von denen des Druckmediums überlagert werden. Dementsprechend wurde für die Transmissions-IR-spektroskopischen Studien stets flüssiger Stickstoff als Druckmedium verwendet. Von der Verwendung einer 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol bzw. einer 1:1 Volumenmischung aus *iso*:*n*-Pentan ist möglichst abzusehen, um beispielsweise eine Überlagerung von C-H-Streckschwingungsmoden von Probe und Druckmedium zu vermeiden. Das (quasi-)hydrostatische Limit der für die spektroskopischen Druckstudien gebrauchten Druckmedien wurde im Rahmen dieser Arbeit oftmals erreicht oder sogar überschritten, was mit den bereits erwähnten geringeren Anforderungen der schwingungsspektroskopischen Messmethoden an die Kristallqualität zusammenhängt (siehe Kapitel 9).

Neben den absehbaren und zu einem gewissen Anteil vermeidbaren Überlagerungen von Absorptionsbanden/Raman-Banden von Probe und Druckmedium bzw. Diamant kann es infolge einer druckbedingten Verschiebung von Schwingungsmoden zu Überlagerungen kommen, die die Positionsbestimmung der *M*-H-, C-H- und Si-H-Streckschwingungsmoden verhindern. Um dennoch Informationen über den Einfluss von Druck auf bestimmte Bindungen und Wechselwirkungsmodi der Modellsysteme zu erhalten, kann der gezielte Austausch von Wasserstoff- durch Deuteriumatome hilfreich sein. Durch den Isotopeneffekt liegt die entsprechende *M*-D-, C-D- und Si-D-Streckschwingungsmoden bei tieferen Wellenzahlen und gegebenenfalls in einem Spektralbereich mit vergleichsweise wenig benachbarten Banden. Deshalb erfolgten im Zuge dieser Arbeit oftmals schwingungsspektroskopische Hochdruckstudien sowohl an nicht-deutierten Komplexen (**n**) als auch an partiell deutierten Komplexanaloga (**n-d**).

Abgesehen von der Überlagerung von Schwingungsmoden infolge der druckbedingten Verschiebung von Banden können ausgeprägte strukturelle Veränderungen die Interpretation des druckabhängigen Verhaltens von Schwingungsmoden erschweren. Denn damit einhergehen können Sprünge in den Bandenpositionen und das Auftreten weiterer Absorptions-/Raman-Banden im Spektrum. Eine zweifelsfreie Bandenzuordnung zu den im Fokus der Messung stehenden Schwingungsmoden kann dadurch unterbunden werden. Für eine eindeutige Nachverfolgung der Bandenposition sowie die systematische Untersuchung des Einflusses von Druck auf spezifische Bindungen und Wechselwirkungsmodi sollten die Modellsysteme dieser Arbeit daher keinen strukturellen Phasenübergang durchlaufen. Nichtsdestoweniger unterstreicht das mögliche Auftreten struktureller Veränderungen die Bedeutung komplementärer Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien an Einkristallen der metallorganischen Komplexe zur druckbedingten strukturellen Aufklärung. Die experimentellen Anforderungen sowie Herausforderungen einer röntgenographischen Druckstudie werden daher u. a. in Hinblick auf metallorganische Proben im Nachfolgenden genauer erörtert.

3.3 Besonderheiten und Herausforderungen in der Durchführung röntgenographischer Hochdruckstudien

Im Gegensatz zu den IR-spektroskopischen Hochdruckstudien ist es wichtig die Probe im Fall der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien möglichst mittig in der Druckkammer zu platzieren, um den Anteil des diffusen Untergrunds auf dem Detektor des Röntgendiffraktometers zu minimieren, der auf die Interaktion von Röntgenstrahlung und Gasketmaterial zurückzuführen ist. Da die Probe bzw. die DAC im Zuge des Röntgenbeugungsexperiments rotiert wird, empfiehlt es sich außerdem die Probe zur besseren Befestigung – noch vor Platzierung in der Druckkammer – z. B. mit etwas perfluoriertem Polyether zu benetzen.^[41,67] Dadurch wird versucht eine Verschiebung der Probe während des Diffraktionsexperiments zu verhindern. Eine gleichbleibende Orientierung der einkristallinen Probe für die Dauer eines Druckpunkts ist essenziell, da anderenfalls die zur Probe gehörigen Bragg-Reflexe der verschiedenen Scans nicht kombiniert werden können.^{vi}

Hinsichtlich der Probendimensionen ist es von Vorteil möglichst große einkristalline Proben in der Druckkammer der DAC zu platzieren, da hierdurch die Intensität der Bragg-Reflexe gesteigert werden kann. Damit wäre eine Verringerung der Belichtungszeit und insgesamt eine Verkürzung des Messdauer pro Druckpunkt möglich. Allerdings sind die Probendimensionen aufgrund der strikten Vorgaben durch die Druckkammerabmessungen stark limitiert. Dies gilt gerade für die Druckkammerhöhe. So sollte die Probe nicht dicker als etwa $\frac{2}{3}$ der Druckkammerhöhe sein^[67], weshalb die Probendicke im Rahmen dieser Arbeit 53 μm nicht überstieg. Zwar wäre die Verwendung zum Teil größerer Einkristalle möglich gewesen, doch erschwert u. a. deren Zerbrechlichkeit ein passgenaues Zurechtschneiden.

Ein generelles Problem bei der Durchführung von Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien betrifft die Limitierung des zugänglichen reziproken Raumausschnitts durch den Druckzellenkorpus der DAC. Die Limitierung des reziproken Raums wird im Wesentlichen von dem Öffnungswinkel der konischen Bohrungen des Druckzellenkörpers vorgegeben. Denn lediglich durch diese Aussparungen kann Röntgenstrahlung in die Druckkammer ein- sowie austreten (siehe Kapitel 2.1.1). Prinzipiell gilt: je kleiner der Anteil des messbaren reziproken Raums, desto unvollständiger der gesammelte Datensatz und desto fehlerbehafteter das Kristallstrukturmodell. Die oftmals niedrige Kristallsymmetrie der metallorganischen Komplexe verschärft die Problematik zusätzlich, da hierdurch die erreichbare Vollständigkeit der Beugungsintensitätsdatensätze weiter herabgesetzt wird.^{vii} Bedingt durch die niedrige Kristallsymmetrie wird zudem die Strukturlösung und -verfeinerung erschwert, da die geringe Anzahl an Auslöschungsbedingungen in Kombination mit den relativ großen Zellparametern eine hohe Anzahl an Bragg-Reflexen zur Folge hat, die mit den Reflexen der Diamantstempel überlagern können. Eine vollständige oder teilweise Überlagerung von Bragg-Reflexen der Probe und der Diamanten bedingt jedoch eine Verfälschung der Reflexintensitäten und damit des finalen Kristallstrukturmodells. Um eine solche Verfälschung zu vermeiden, ist es daher notwendig die gegenüber den Reflexen der Probe zumeist deutlich stärkeren Bragg-Reflexe der Diamanten zu identifizieren und von der Datenanalyse auszuschließen. Für die Röntgenbeugungsmessungen bei niedrigen Drücken und Raumtemperatur kommt dabei erschwerend hinzu, dass die Bragg-Reflexe der Probe thermisch stark gedämpft und von thermisch diffuser Streuung überlagert werden.^[121] Die Genauigkeit der final verfeinerten Strukturmodelle zu den metallorganischen Proben auf Basis von Röntgenbeugungsdaten wird allerdings auch durch die Art der experimentellen Methode selbst limitiert. Dies betrifft im

^{vi} Im Fall spektroskopischer Messungen, für welche die Druckzelle statisch unter dem Mikroskop eingesetzt ist, kann auf perfluorierten Polyether verzichtet werden. Dadurch werden zusätzliche Absorptionsbanden in den Spektren vermieden. Auch bleiben durch den Verzicht auf perfluorierten Polyether die hydrostatischen Bedingungen innerhalb der Druckkammer und gerade in unmittelbarer Umgebung zur Probe unbeeinflusst.^[67]

^{vii} Um die beschriebene verringerte Vollständigkeit des Datensatzes zu erhöhen besteht prinzipiell die Möglichkeit die Ausrichtung der Probe zu variieren oder mehrere unterschiedlich zueinander orientierte Einkristalle in der Druckkammer einer DAC zu platzieren.^[114–120]

Speziellen Einschränkungen hinsichtlich einer präzisen Lokalisierung von Wasserstoffatomen, wodurch eine verlässliche Bindungslängenanalyse der M-H-, C-H- und Si-H-Bindungen unter Verwendung experimenteller Daten verhindert wird. Da deren druckabhängige Entwicklung jedoch mitunter im Fokus dieser Arbeit steht, wird im Weiteren getestet, inwieweit durch die Verwendung innovativer analytischer Methoden die Präzision in der Positionierung der Wasserstoffatome gesteigert werden kann.

3.4 Innovationen in der Strukturverfeinerung: NoSpherA2

Die Problematik einer präzisen Lokalisierung von Wasserstoffatomen in Kristallstrukturmodellen auf Basis von Röntgendiffraktionsexperimenten ergibt sich aus der Tatsache, dass ein Wasserstoffatom in seinem Grundzustand lediglich ein Elektron in seiner 1s Schale aufweist. Ist das Wasserstoffatom an einer kovalenten Bindung beteiligt, befindet sich dieses Valenzelektron zwischen den beiden Bindungspartnern. Dies gilt sowohl im Fall der unpolaren Bindung eines Wasserstoffmoleküls als auch bei Vorliegen polarer Bindungen.^[122,123] Daher wird eine präzise Lokalisierung des Wasserstoffatoms in den Differenzelektronendichtekarten verhindert und die Bindungslänge zum Wasserstoffatom systematisch unterschätzt. Für eine polare Bindung verschärft sich diese Problematik aufgrund der Unterschiede in den Elektronegativitäten der Bindungspartner und der damit verbundenen Polarisierung der Valenzelektronendichte am Wasserstoffatom zusätzlich.^[122] Dies gilt insbesondere, wenn die Generierung eines chemisch sinnvollen und die Elektronendichteverteilung bestmöglich beschreibenden Strukturmodells auf dem IAM-Ansatz (engl.: Independent Atom Model) beruht. Dieser verfolgt das Ziel, die Elektronendichte mit Hilfe sphärischer sowie nicht miteinander wechselwirkender Atome zu modellieren.^[112,124] Der IAM-Ansatz gelangt an seine Grenzen, wenn ein erheblicher Anteil der Elektronendichte von Atomen beispielsweise in Bindungen lokalisiert ist. Während dies für Atome hoher Ordnungszahl von vergleichsweise geringer Bedeutung ist, wird die daraus resultierende Problematik für Wasserstoffatome mit lediglich einem Valenzelektron offensichtlich.^[112] Das sphärische Wasserstoffatom wird auf Basis der ermittelten Elektronendichte stets zu nahe an den Bindungspartner positioniert, weshalb Bindungslängen, an denen ein Wasserstoffatom beteiligt ist, verkürzt sind.^[122] Eine präzise Bindungslängenanalyse wird daher verhindert. Den Einfluss des thermodynamischen Parameters Druck auf Atomabstände zu ermitteln, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, ist somit problematisch.

Eine Möglichkeit zur Erstellung von Kristallstrukturmodellen mit präzise lokalisierten Wasserstoffatomen besteht in der Aufnahme sowie Auswertung von Neutronendiffraktionsdaten.^[125,126] Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung wechselwirken die Neutronen nicht mit der Elektronendichte der Verbindung, sondern mit den Atomkernen.^[125,126] Daher ist die Anzahl an Elektronen eines Elements für dessen Streuvermögen im Rahmen von Neutronenbeugungsstudien irrelevant.^[125] Vielmehr unterscheidet sich die Neutronenstreuungslänge je nach Element und Isotop und ist im Fall von Wasserstoffatomen vergleichsweise groß.^[125] Durch den ausgeprägten inelastischen Streubeitrag ist jedoch trotzdem oft eine Deuterierung der Probe vorteilhaft, wenn qualitativ hochwertige Neutronenbeugungsdatensätze aufgenommen werden sollen.^[127] Die Option zur Aufnahme von Neutronenbeugungsdatensätzen ist allerdings nicht immer gegeben, da die zugehörigen Experimente lediglich an Großforschungseinrichtungen durchgeführt werden können.^[125,126] Die zur Verfügung stehende Messzeit ist daher stark limitiert.^[126] Neben der Messzeit, kann auch die Anforderung der Messmethodik hinsichtlich der Probegröße ein Problem darstellen, da die Kristallisation hochqualitativer einkristalliner Proben mit Dimensionen im Millimeterbereich nicht immer möglich ist.^[125] Dementsprechend ist es von erheblichem Vorteil, wenn eine ähnlich präzise Lokalisation von Wasserstoffatomen auf Basis von Beugungsintensitätsdatensätzen labortypischer Einkristallröntgendiffraktometer möglich wäre. Dass die hierfür benötigten Informationen prinzipiell

aus den Datensätzen von Röntgenbeugungsexperimenten extrahiert werden können, darauf weisen beispielsweise die Autoren Woińska *et al.* in ihrem Artikel „*Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography*“ hin.^[126] Dafür ist allerdings entscheidend, Abstand vom IAM-Ansatz zu nehmen und die vorliegende Asphärizität der Elektronendichteverteilung von Atomen bei der Erstellung von Kristallstrukturmodellen zu berücksichtigen.^[112,126,128,129] Diese Asphärizität, die auch von der in den Bindungen lokalisierten Elektronendichte herrührt, möglichst genau zu beschreiben, ist Ansatz des von Kleemiss *et al.* entwickelten und in die *Olex2* Software implementierten Moduls *NoSpherA2* (Non-Spherical Atoms in Olex2).^[111,112] Dafür bedient sich dieses Modul standardmäßig der bereits entwickelten *HAR*-(Hirshfeld Atom Refinement)-Methode^[128,129]. Für weiterführende Details hinsichtlich des mit *NoSpherA2* verfolgten Ansatzes, der im nachfolgenden kurz geschildert wird, sowie den Theorien auf welchen *NoSpherA2* basiert, siehe Ref. 112 und die darin aufgeführten Referenzen.

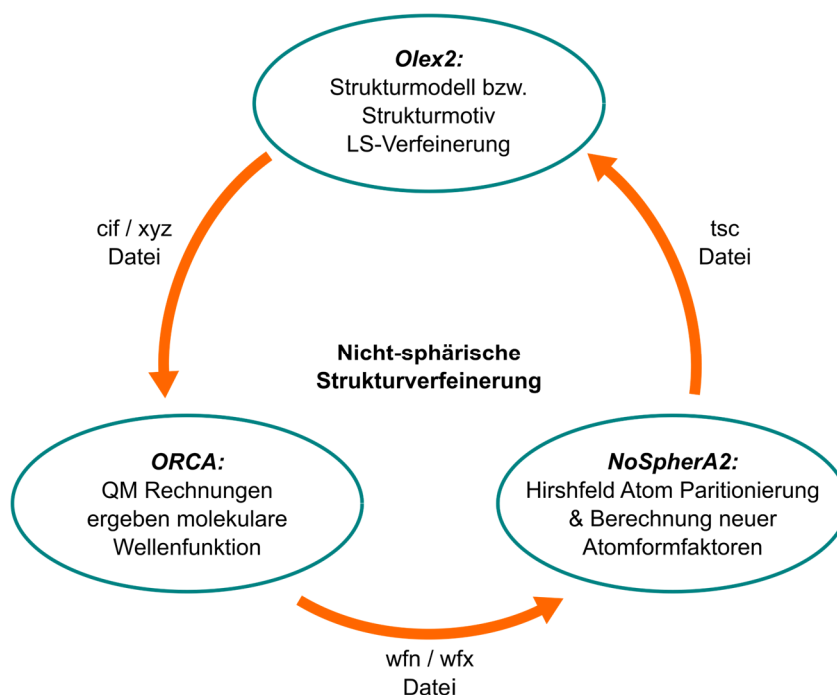


Abbildung 12: Schematische Darstellung des von *NoSpherA2* durchgeführten iterativen Prozesses zur Bestimmung asphärischer Atomformfaktoren in Anlehnung an Ref. 112.

Das Modul *NoSpherA2* beruht grundlegend auf einer iterativen Berechnung asphärischer atomarer Streufaktoren (siehe Abbildung 12), welche für die Bestimmung der Strukturfaktoren von wesentlicher Bedeutung sind. Ausgangspunkt für die quantenmechanischen Berechnungen der neuen atomaren Streufaktoren ist das mittels *olex2.refine*^[130] verfeinerte *IAM*-Kristallstrukturmodell der jeweiligen Probe. Somit handelt es sich bei den entsprechenden atomaren Streufaktoren um strukturspezifische, asphärische atomare Streufaktoren. Die quantenmechanischen Rechnungen, an deren Ende die Ausgabe einer molekularen Wellenfunktion steht, können beispielsweise unter Verwendung der Software *ORCA*^[131–134] durchgeführt werden. Die von *ORCA* erstellte Wellenfunktion bildet die Grundlage für die anschließende durch *NoSpherA2* erfolgende Hirshfeld-Partitionierung^[112,128,129,135] der molekularen Elektronendichteverteilung, infolge derer aus der molekularen Wellenfunktion die einzelnen atomaren Elektrondichtefunktionen herausgearbeitet werden. Ausgehend von diesen werden schließlich die strukturspezifischen sowie asphärischen atomaren Streufaktoren ermittelt. Basierend auf den so berechneten atomaren Streufaktoren wird ein neuerlicher Verfeinerungszyklus der kleinsten Fehlerquadrate des Strukturmodells mit *olex2.refine* ausgeführt. Die verbesserte Modellierung der aus

dem Experiment bestimmten Elektronendichte äußert sich u. a. durch eine Abnahme der Restelektronendichte sowie der *R*-Werte des Strukturmodells.^[112]

Tests hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten des Moduls *NoSpherA2* untersuchten u. a., inwieweit eine präzise Lokalisierung von Wasserstoffatomen möglich ist, die an ein Schweratom gebunden sind.^[112] Zurückgegriffen wurde hierfür auf Röntgenbeugungs-^[112] bzw. Neutronenbeugungsexperimente^[136] an dem Komplex $[\text{OsH}_6(\text{PC}_{12}\text{H}_{19})_2]$ ^[137], der sechs Os-H-Bindungen aufweist.^[112] Dieses Beispiel ist gerade hinsichtlich der Platin- sowie Tantal Komplexe (siehe Kapitel 4 und 6) dieser Arbeit von Relevanz, deren Übergangsmetallatome ebenfalls Elemente der sechsten Periode repräsentieren. Dadurch können erste Hinweise erhalten werden, ob der aktuelle Entwicklungsstand von *NoSpherA2* bei der Verfeinerung dieser Kristallstrukturmodelle von Nutzen sein kann. Die Ergebnisse zu $[\text{OsH}_6(\text{PC}_{12}\text{H}_{19})_2]$ zeigen, dass die gemittelte Os-H-Bindungslänge, die aus dem mit Hilfe von *NoSpherA2* bestimmten Kristallstrukturmodell hervorgeht, gegenüber den Resultaten der Neutronenbeugungsstudie um 0,095 Å unterschätzt wird.^[112] Zurückgeführt wird diese Diskrepanz mitunter auf eine unzureichende Auflösung der experimentellen Daten, die eine zufriedenstellende Beschreibung der Elektronendichte u. a. um den Kern des Schweratoms unterbindet.^[112] Für die Platin- sowie Tantal Komplexe dieser Arbeit, deren Datensätze durch die Verwendung von Druckzellen ohnehin eingeschränkt sind (siehe Kapitel 2), wird daher auf die Verwendung von *NoSpherA2* verzichtet. In diese Entscheidung ging ebenfalls mit ein, dass die Bestimmung asphärischer atomarer Streufaktoren unter Anwendung des „Hirshfeld Atom Refinements“^[128,129] des Platinkomplexes *trans*- $[\text{HPtBr}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[138] durch Woińska *et al.*^[126] für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Pt-H-Bindungslängenunterschiede nicht präzise genug sind.

Nichtsdestoweniger zeigen weitere exemplarische Strukturverfeinerungen mit *NoSpherA2* von Verbindungen, deren Wasserstoffatome nicht in unmittelbarer Nähe eines Schweratoms vorliegen, eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen entsprechender Neutronenbeugungsdaten.^[112] Dies gilt sowohl für die Bindungslängen zu Wasserstoffatomen als auch deren oftmals anisotrop verfeinerbaren Auslenkungsfaktoren.^[112] Damit kann die Verwendung von *NoSpherA2* prinzipiell eine sinnvolle Ergänzung darstellen, womit eine belastbarere Bindungslängenanalyse für routinemäßig durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente möglich wird.

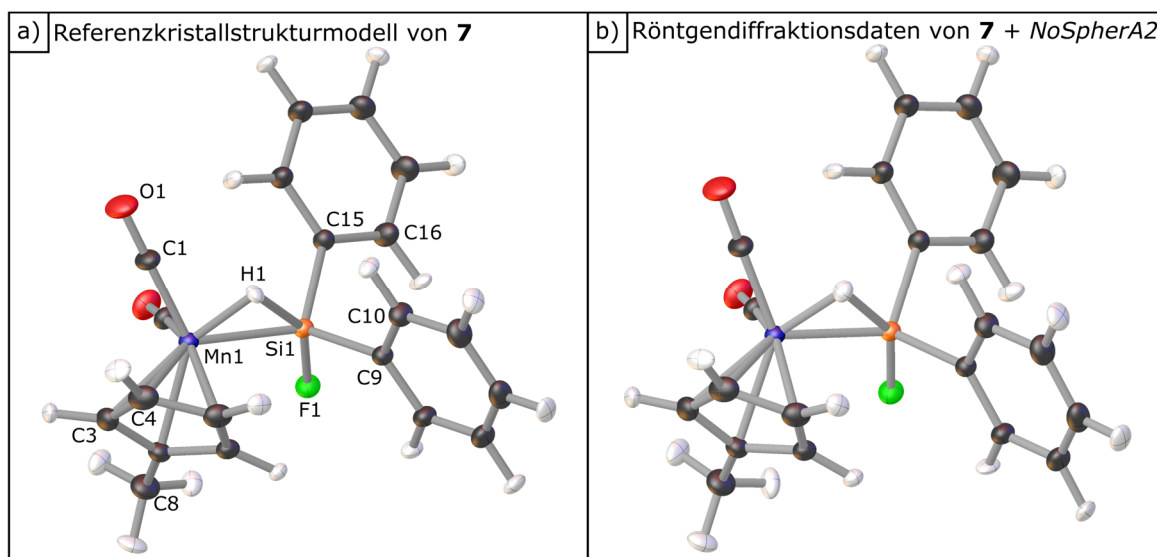


Abbildung 13: Ortep-Darstellung der Strukturmodelle (50% Ellipsoide) von **7**, wobei sämtliche Atome anisotrop verfeinert wurden. Gegenübergestellt ist das Referenzkristallstrukturmodell zu **7** aus Ref. 51 (a) dem Strukturmodell, das ausgehend von Röntgendiffraktionsdaten^[51] unter Verwendung des in *Olex2* implementierten Moduls *NoSpherA2* erstellt worden ist (b; Details zur Verfeinerung siehe Text).

Anhand des für diese Arbeit relevanten Komplexes $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**7**)^[47,51,139–141] wird getestet (siehe Kapitel 5), inwiefern die Zuhilfenahme von *NoSpherA2* bei der Erstellung des Kristallstrukturmodells vorteilhaft ist. Im Besonderen steht hierbei die Genauigkeit der Positionierung des verbrückenden Mn-H-Si Wasserstoffatoms zur Prüfung. Im Fall von **7** bindet dieses Wasserstoffatom direkt an das Manganatom, das im Vergleich zu den 5d-Elementen Tantal oder Platin, die ebenfalls in Modellsystemen dieser Arbeit vorliegen, als 3d-Element eine relativ niedrige atomare Elektronendichte aufweist. Davon abgesehen fiel die Wahl auf diesen Komplex, da er direkt verwandt zu dem druckabhängig untersuchten Modellsystem $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) ist (siehe Kapitel 5) und ein Hansen-Coppens-Multipol-(MP)-Modell als Referenzstrukturmodell vorliegt, in welches Strukturparameter basierend auf Neutronenbeugungsdaten einfließen (siehe Ref. 51 und darin zitierte Referenzen). Damit kann die Zuverlässigkeit sowie Präzision, der mit *NoSpherA2* durchgeführten Strukturverfeinerungen an **7** abgeschätzt werden. Im Fokus der Untersuchung steht nicht nur die Genauigkeit, mit welcher das Wasserstoffatom (H1) in Nähe des Übergangsmetallatoms positioniert werden kann (siehe Abbildung 13), sondern auch inwieweit eine Optimierung der restlichen Wasserstoffatompositionen erreicht werden kann. Denn letztere sind hinsichtlich der druckbedingten Beurteilung intra- und intermolekularer Wechselwirkungen entscheidend.

Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit mit *NoSpherA2* durchgeführten Tests ist ein Multipol-Kristallstrukturmodell von **7**^[51], das auf einem hochauflösenden Beugungsintensitätsdatensatz einer Röntgenbeugungsstudie ($T = 120$ K) beruht und in das Strukturparameter basierend auf Neutronenbeugungsdaten einfließen (siehe Modell **A** in Tabelle 2). Auf Basis der Schweratompositionen von Modell **A** wurden die Wasserstoffatome neu lokalisiert und isotrop verfeinert (Modell **B**).^{viii} Einige der daraus hervorgegangenen Bindungslängen bzw. Atomabstände, Bindungswinkel und Verfeinerungsparameter sind als Modell **B** in Tabelle 2 aufgeführt. Verglichen mit den Werten des Referenzstrukturmodells sind die C-H-Bindungslängen in Modell **B** um bis zu 0,16 Å zu kurz. Die Mn-H1-Bindungslänge ist mit einer Differenz von etwa 0,1 Å ebenfalls signifikant kürzer, wohingegen der Si...H1-Atomabstand interessanterweise nahezu exakt mit dem Vergleichswert des Referenzstrukturmodells **A** übereinstimmt (siehe Tabelle 2).

Für die Bestimmung der molekularen Wellenfunktion, die es im Rahmen der Anwendung von *NoSpherA2* zu ermitteln gilt, wurde die Software *ORCA* (Version: *ORCA 5.0*)^[131,133,134] verwendet.^{ix} Die Strukturverfeinerung erfolgte mittels *olex2.refine*, wofür auf die abschließend von *NoSpherA2* ausgegebenen asphärischen atomaren Streufaktoren zurückgegriffen wird.^x Vor allem die Bindungslängen und Bindungswinkel von **7** an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, erfahren infolgedessen eine markante Änderung (siehe Modell **C** in Tabelle 2). Tatsächlich ähneln die auf diese Weise bestimmten Werte denjenigen des Referenzstrukturmodells **A**. Die C-H-Bindungslängen weichen maximal noch um ca. 0,03 Å voneinander ab und die Mn-H1-Bindungslänge um lediglich 0,015 Å. Der Si-H1-Atomabstand unterscheidet sich nach der Verfeinerung mittels asphärischer Atomformfaktoren um 0,012 Å von dessen Referenzwert.

^{viii} Hervorzuheben ist, dass das in *Olex2* implementierte Modul *NoSpherA2* nicht angewandt werden kann, wenn die Strukturverfeinerung mittels *ShelXL* erfolgte. Stattdessen muss die Struktur mit dem *Olex2*-eigenen Verfeinerungsprogramm *olex2.refine* nachverfeinert werden.^[111,112,130]

^{ix} Die Berechnung der Wellenfunktion erfolgte mittels eines x2c-TZVP Basissatzes und dem PBE Dichtefunktional. Für die Integrationsgenauigkeit der DFT-Berechnungen wurde das Kriterium „high“ verwendet, das Konvergenzkriterium für die selbstkonsistente Berechnung der Wellenfunktion wurde mit „Strong SCF“ und „SlowConv“ relativ eng gewählt. Die restlichen in *NoSpherA2* vorgenommenen Einstellungen waren: „Relativistics“: An; „H Aniso“: Aus; „No Afix“: An; „DISP“: An; „Solvation“: Vacuum. Für Details siehe auch Ref. 112 sowie darin aufgeführte Referenzen.

^x Die final in dieser Arbeit angegebenen Werte, die unter Verwendung von *NoSpherA2* ermittelt wurden, resultierten nach dreimaligem Durchlaufen der in Abbildung 12 dargestellten Vorgehensweise.

	A	B	C	D	E
	<i>MP</i> ^[51]	<i>IAM</i>	<i>NoSpherA2</i>	<i>NoSpherA2</i>	<i>Theorie</i> ^[51]
	<i>XD</i> ^[142]	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>	<i>Gasphase</i>
	H-anisotrop	H-isotrop	H-isotrop	H-anisotrop	/
<i>d</i> (Mn-Si) [Å]	2,3509(2)	2,3508(8)	2,3508(8)	2,3508(8)	2,367
<i>d</i> (Si-F) [Å]	1,6280(6)	1,6274(7)	1,6264(7)	1,6263(7)	1,674
<i>d</i> (Si-H1) [Å]	1,806	1,808(17)	1,794(14)	1,801(13)	1,817
<i>d</i> (Mn-H1) [Å]	1,570	1,461(17)	1,555(14)	1,548(15)	1,566
∠Mn,H1,Si [°]	87,983	91,3(9)	88,9(7)	88,8(7)	88,5
∠Si,Mn,H1 [°]	50,161	50,2(7)	49,7(5)	50,0(5)	50,1
∠Mn,Si,H1 [°]	41,856	38,4(5)	41,4(5)	41,2(5)	41,4
(C ₆ H ₅): <i>d</i> (C-H)	1,083 /	0,919(15) /	1,062(12) /	1,065(11) /	1,091 /
(min./max.) [Å]	1,098	0,998(17)	1,098(11)	1,096(11)	1,094
(η^5 -C ₅ H ₄): <i>d</i> (C-H)	1,080 /	0,925(15) /	1,059(11) /	1,065(11) /	1,086 /
(min./max.) [Å]	1,089	0,950(14)	1,088(11)	1,082(11)	1,087
(CH ₃): <i>d</i> (C-H)	1,077 /	0,963(15) /	1,102(13) /	1,089(12) /	1,097 /
(min./max.) [Å]	1,089	1,079(18)	1,121(13)	1,108(12)	1,101
(C ₆ H ₅): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,038 /	0,031 /	0,037 /	0,040 /	/
(min./max.) [Å ²]	0,052	0,048	0,049	0,052	/
(η^5 -C ₅ H ₄): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,032 /	0,027 /	0,035 /	0,035 /	/
(min/max) [Å ²]	0,045	0,037	0,043	0,045	/
(CH ₃): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,047 /	0,035 /	0,049 /	0,052 /	/
(min./max.) [Å ²]	0,055	0,055	0,052	0,056	/
H1: <i>U</i> _{eq} [Å ²]	0,032	0,043	0,036	0,036	/
<i>R</i> ₁	4,01	3,23	2,53	2,49	/
<i>wR</i> ₂	5,99	9,29	7,11	7,04	/
<i>Goodness-of-Fit</i>	0,964	0,984	0,941	0,935	/
min./max. in <i>Dr</i> [eÅ ⁻³]	-0,24 /	-0,9356 /	-0,6007 /	-0,6196 /	/
	0,30	0,9535	0,7971	0,7952	/
Reflex/Parameter	8,6	65,2	65,2	50,1	/

Tabelle 2: Experimentelle sowie theoretisch berechnete Bindungslängen bzw. Atomabstände, Bindungswinkel sowie Verfeinerungsparameter von **7**. Modell **A**: Werte des Referenzstrukturmodells von **7**, Multipol-Modell (für Details siehe Ref. 51). Den Strukturverfeinerungen der Modelle **B** – **D** liegt ein Ladungsdichtedatensatz einer Röntgendiffraktionsstudie an **7** zugrunde, der auch Ausgangspunkt für Modell **A** war.^[51] Für das Modell **B** wurden die Wasserstoffatompositionen unter Verwendung isotroper ADPs und *olex2.refine* frei verfeinert. Aus nachfolgender Verfeinerung des Kristallstrukturmodells von **7** (Modell **B**) unter Gebrauch von *NoSpherA2* erhaltene Werte bei isotroper (**C**) und anisotroper (**D**) Verfeinerung der Wasserstoffatome. Aus theoretischen Berechnungen zu **7** in der Gasphase hervorgegangene Werte (**E**) stammen aus Ref. 51.

Durch Aktivierung der Funktion „H Aniso“ in dem *NoSpherA2*-Modul ist es möglich das Kristallstrukturmodell von **7** unter Verwendung anisotroper Auslenkungsfaktoren der Wasserstoffatome zu verfeinern. Im Fall des hochqualitativen Beugungsintensitätsdatensatzes zu **7** gelingt eine anisotrope Verfeinerung sämtlicher Wasserstoffatome (Modell **D** in Tabelle 2). Ein direkter Vergleich dieser Auslenkungsfaktoren der Wasserstoffatome mit denen des Referenzstrukturmodells, die aus den Daten einer Neutronenbeugungsmessung bei $T = 120 \text{ K}$ ^[139] hervorgingen (siehe Ref. 51), zeigt eine gute Übereinstimmung in Form und Ausrichtung (vgl. Abbildung 13a und b). Dementsprechend stark ähneln

sich die in Tabelle 2 aufgeführten äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} . Auch für die restlichen in Tabelle 2 (Modell **C** und **D** in Tabelle 2) gelisteten Strukturparameter können nur geringfügige Unterschiede identifiziert werden, die in Zusammenhang mit der isotropen oder anisotropen (siehe Abbildung 13b) Verfeinerung der Wasserstoffatome stehen. Die ausgeprägteste Differenz liegt noch für die C-H-Bindungslängen der Methylgruppe vor. Hier sind die Bindungslängen für das vollständig anisotrop verfeinerte Strukturmodell von **7** (Modell **D**) kürzer und ähneln stärker den Resultaten des Referenzkristallstrukturmodells.

In Analogie zu Referenz 112 verbessert eine *NoSpherA2* gestützte Strukturverfeinerung von **7** unter Verwendung der asphärischen atomaren Streufaktoren die Fehlerwerte sowie die Restelektronendichte erheblich. Im Zuge einer isotropen Verfeinerung der Auslenkungsfaktoren der Wasserstoffatome in Modell **C** erfährt der R_1 -Wert eine Abnahme um 0,7 % auf 2,53 % und der wR_2 -Wert verringert sich um 2,18 % auf 7,11 % (siehe Tabelle 2). Auch die minimale sowie maximale Restelektronendichte nimmt mit $0,3349 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bzw. $0,1564 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ nennenswert ab und liegt nun jeweils deutlich unter $1,0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Erfolgt unter Anwendung von *NoSpherA2* eine anisotrope Verfeinerung der Wasserstoffatome wie in Modell **D** tritt jedoch kaum eine weitere Veränderung der Restelektronendichte oder Fehlerwerte ein (siehe Tabelle 2).

Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel des Referenzstrukturmodells **A** mit den entsprechenden Werten, die sich aus molekularen Rechnungen zu **7**^[51] ergaben (Modell **E**), weist für letzteren Fall zumeist größere absolute Werte auf. Insgesamt liegt allerdings eine recht gute Übereinstimmung der Daten vor. Dies impliziert eine hohe Ähnlichkeit der theoretisch berechneten Werte gegenüber denen der Kristallstrukturverfeinerung unter Verwendung von *NoSpherA2*. Hinsichtlich des Vergleichs der Minimums- sowie Maximumswerte der C-H-Bindungslängen (siehe $d(\text{C-H})$ (min./max.)-Werte in Tabelle 2) liegen abgesehen von dem Modell **B** im Fall der mit asphärischen atomaren Streufaktoren verfeinerten Strukturmodelle **C** und **D** die größten Differenzen vor. Insgesamt sind die Abweichungen der Minimal- sowie Maximalwerte der C-H-Bindungslängen für die Modelle **C** und **D** zu denen des Referenzstrukturmodells **A** allerdings nur gering.

Im Gegensatz zu dem bis hierher genutzten qualitativ hochwertigen Ladungsdichtedatensatz an **7**^[51] mit einem Auflösungslimit von $d = 0,45 \text{ \AA}$, ist im Fall von Druckstudien das verwendbare Auflösungslimit und die Vollständigkeit der Daten zumeist beträchtlich herabgesetzt (siehe Kapitel 2). Daher wird im Folgenden in einem zweiten Schritt überprüft, inwiefern eine Verringerung des Auflösungslimits der verwendeten Daten die zuverlässige Bestimmung asphärischer atomarer Streufaktoren mittels *NoSpherA2* beeinträchtigt. Dazu wird das Auflösungslimit schrittweise auf $d = 0,7 \text{ \AA}$ und $d = 0,8 \text{ \AA}$ herabgesetzt und das Strukturmodell mit *olex2.refine* nachverfeinert (Ausgangspunkt: Strukturmodell **B**). Die Einstellungen zu *NoSpherA2* wurden nicht variiert, die Funktion „H Aniso“ war stets aktiviert. Die in Tabelle 3 aufgeführten Bindungslängen und U_{eq} -Werte der Wasserstoffatome weisen auf keine signifikanten Veränderungen infolge des veränderten Auflösungslimits hin. Dies lässt darauf schließen, dass auch bei niedriger Auflösung von $d = 0,8 \text{ \AA}$ weiterhin eine verlässliche Bestimmung der Wasserstoffatompositionen möglich ist. Insgesamt decken sich die Erkenntnisse mit Literaturberichten^[112,126], deren Strukturverfeinerung ebenfalls ein „Hirshfeld Atom Refinement“ zugrunde liegt. Mit Ausnahme des „Goodness of Fits“ (GooF) sowie dem Reflex zu Parameterverhältnis konnte im Zuge des verringerten Auflösungslimits die erwartete Verbesserung der Verfeinerungsparameter festgestellt werden. Die beträchtliche Abnahme des Goodness of Fits (GooF: $< 0,6$) ist allerdings bemerkenswert.

	<i>d</i> = 0,45 (Modell D)	<i>d</i> = 0,70	<i>d</i> = 0,80
	<i>NoSpherA2</i>	<i>NoSpherA2</i>	<i>NoSpherA2</i>
	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>
	H-anisotrop	H-anisotrop	H-anisotrop
<i>d</i> (Mn-Si) [Å]	2,3508(8)	2,3509(8)	2,3509(8)
<i>d</i> (Si-F) [Å]	1,6263(7)	1,6257(7)	1,6261(7)
<i>d</i> (Si-H1) [Å]	1,801(13)	1,801(9)	1,805(7)
<i>d</i> (Mn-H1) [Å]	1,548(15)	1,553(9)	1,550(7)
∠Mn,H1,Si [°]	88,8(7)	88,7(4)	88,6(3)
∠Si,Mn,H1 [°]	50,0(5)	50,0(3)	50,1(3)
∠Mn,Si,H1 [°]	41,2(5)	41,3(3)	41,2(2)
(C ₆ H ₅): <i>d</i> (C-H)	1,065(11) /	1,065(7) /	1,065(6) /
(min./max.) [Å]	1,096(11)	1,097(7)	1,091(6)
(η^5 -C ₅ H ₄): <i>d</i> (C-H)	1,065(11) /	1,068(7) /	1,072(6) /
(min./max.) [Å]	1,082(11)	1,084(7)	1,089(5)
(CH ₃): <i>d</i> (C-H)	1,089(12) /	1,087(8) /	1,090(6) /
(min./max.) [Å]	1,108(12)	1,108(8)	1,107(6)
(C ₆ H ₅): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,040 /	0,040 /	0,041 /
(min./max.) [Å ²]	0,052	0,052	0,053
(η^5 -C ₅ H ₄): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,035 /	0,035 /	0,034 /
(min./max.) [Å ²]	0,045	0,045	0,047
(CH ₃): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,052 /	0,052 /	0,052 /
(min./max.) [Å ²]	0,056	0,058	0,061
H1: <i>U</i> _{eq} [Å ²]	0,036	0,035	0,036
<i>R</i> ₁	2,49	1,10	0,83
<i>wR</i> ₂	7,04	3,22	2,30
<i>Goodness-of-Fit</i>	0,935	0,596	0,445
min./max. in <i>Dr</i> [eÅ ⁻³]	-0,6196 / 0,7952	-0,1640 / 0,2056	-0,1472 / 0,0995
Reflex/Parameter	50,1	14,1	9,46

Tabelle 3: Auflistung einiger Bindungslängen bzw. Atomabstände, Bindungswinkel sowie Verfeinerungsparameter zu **7** dessen Kristallstrukturmodell unter Zuhilfenahme von *NoSpherA2* verfeinert wurde. Dem Kristallstrukturmodell liegt stets derselbe Röntgenbeugungsdatensatz^[51] zugrunde, wobei das Auflösungslimit ausgehend von *d* = 0,45 Å stufenweise auf *d* = 0,70 Å und *d* = 0,80 Å verringert wurde.

Abschließend ist festzuhalten, dass im Fall des hochauflösenden Datensatzes zu **7** die Verwendung von *NoSpherA2* in Ergebnissen resultiert, die dem vorgestellten Referenzstrukturmodell (Modell **A**) ähneln. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Position des H1-Atoms am Übergangsmetallatom als auch für die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome. Selbst die anisotrop verfeinerten Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome unter Verwendung von *NoSpherA2* zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen des Referenzstrukturmodells (siehe Abbildung 13). Eine Verringerung des Auflösungslimits bis hin zu *d* = 0,8 Å resultiert in keinen beträchtlichen Modifikationen der Bindungslängen, an denen ein Wasserstoffatom beteiligt ist, noch ändern sich deren Auslenkungsparameter signifikant. Die aus Tabelle 2 hervorgehenden Schwankungen der Mn-H1- und Si-H1-Bindungslänge deuten jedoch darauf hin, dass die druckbedingt zu erwartenden kleinen Änderungen nicht präzise genug herauszuarbeiten sein werden. Davon abgesehen gilt es noch zu klären, inwiefern ein durch Verwendung einer DAC in der Vollständigkeit eingeschränkter

Beugungsintensitätsdatensatz, sich auf die Zuverlässigkeit von *NoSpherA2* auswirkt. Fraglich ist, ob die asphärischen Atomformfaktoren bei gleichzeitig herabgesetzter Auflösung und Vollständigkeit noch immer präzise genug bestimmt werden können. Diese Problematik wird am Beispiel des zu **7** verwandten Komplexes **10** in Kapitel 5 diskutiert.

4 Druckabhängige Untersuchungen metallorganischer Pt(II)-Komplexe

4.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ und verwandte Trichlormethan-koordinierte Verbindungen

4.1.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von (quasi-)hydrostatischem Druck auf die C-H-Bindungen metallorganischer Systeme, die unter Umgebungsbedingungen unterschiedlich stark ausgeprägte $M\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen aufweisen, wobei es sich bei M um ein Übergangsmetallatom handelt. Wie in Kapitel 1 herausgearbeitet eignet sich für die druckabhängige Analyse von $M\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen der erstmals von Bruno *et al.* synthetisierte Pt(II)-Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]^{[39]}$ sowie dessen verwandte Verbindungen $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}^{[33,40,41]}$, $\text{Br}^{[33,40]}$). Diese Komplexe weisen Trichlormethan-Moleküle auf, die über partiell-kovalente $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen an das Pt(II)-Komplexfragment koordinieren.^[40]

Um im Weiteren den Druckeinfluss auf diese $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung einschätzen zu können, werden druckabhängige IR-spektroskopische bzw. röntgenographische Untersuchungen an dem Pt(II)-Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (**1**)^[33,40] (siehe Abbildung 14a) durchgeführt. Die Resultate können Informationen darüber geben, inwiefern sich die druckbedingte Kompression der Probe und die damit forcierte Zunahme intermolekularer Wechselwirkungen auf die jeweiligen C-H-Bindungen der untersuchten Komplexe auswirkt. Daher dienen diese Messungen u. a. als Referenz für entsprechende Experimente an den Verbindungen $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**) und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ (**3**) (siehe Abbildung 14b und c), welche koordinierende Chloroform-Moleküle mit $\text{Pt}\cdots\text{H/D-C}$ - bzw. $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen zu **1** aufweisen. Allgemein kommt im Weiteren gerade den folgenden Wechselwirkungsmodi besondere Bedeutung zu: (i) Partiiell-kovalenten $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen zwischen einem Platinatom und der C-H-Bindung eines daran koordinierenden Trichlormethan-Moleküls, (ii) Wasserstoffbrückenbindungen und (iii) schwachen, sekundären $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Pt(II)-Komplexfragmenten. Darüber hinaus wird in dieser Arbeit die folgende Notation verwendet: Trichlormethankomplexe, die mit laufenden Nummern (**n**) repräsentiert werden, werden mit (**n-d**) nummeriert, sobald ein koordinierendes Trichlormethan-Molekül (CHCl_3) durch das isotopomere CDCl_3 substituiert wurde. Komplementär zu den experimentell ermittelten Bindungslängen, Atomabständen sowie Bindungswinkeln werden die Resultate von Festkörperrechnungen (siehe Kapitel 9.4.1) in eckigen Klammern angegeben.

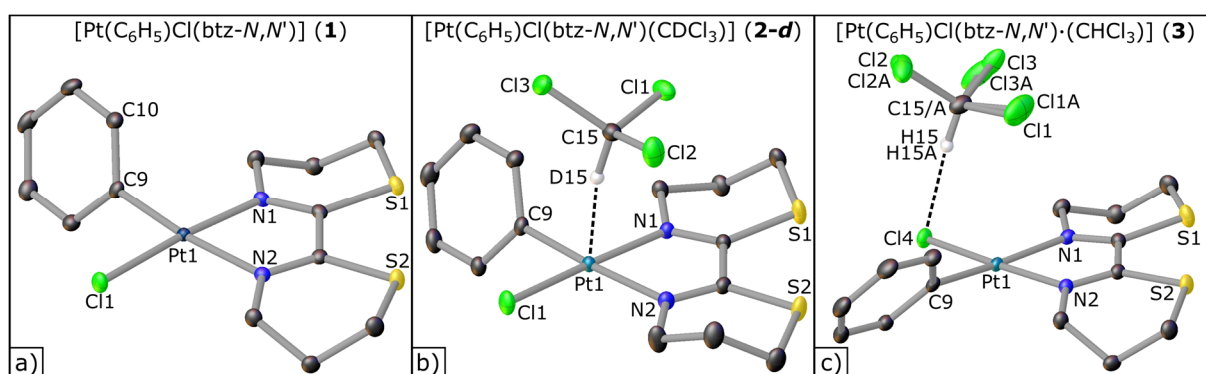


Abbildung 14: Gegenüberstellung der jeweils bei Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K bestimmten Kristallstrukturmodelle der metallorganischen Komplexe (a) **1**^[33], (b) **2-d**^[40] und (c) **3**^[33].^[111] Die Wasserstoffatome der Pt(II)-Fragmente sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

In einem ersten Schritt dieser Arbeit wurde zunächst die unkoordinierte Stammverbindung **1** strukturell via Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert, um sekundäre, intermolekulare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Komplexeinheiten im Festkörper aufzuspüren. Unter Umgebungsbedingungen weist das Kristallstrukturmodell von **1** (siehe Abbildung 15) schwache, sekundäre Pt···H-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen auf. So ist der kürzeste Pt···H-Atomabstand (Pt···H3A) in **1** mit etwa 2,90 Å [2,726 Å] deutlich größer als der Pt···D15-Atomabstand ($P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K) von 2,33 Å^[40] [2,371 Å] in dem chloroformkoordinierten Komplex [Pt(C₆H₅)Cl(btz-*N,N'*)(CDCl₃)] (**2-d**), in dem eine partiell-kovalente Pt···H-C-Wechselwirkung vorliegt. Allgemein bietet der quasi-quadratisch planare Pt(II)-Komplex **1** zwei freie Koordinationsstellen am zentralen Platinatom entlang der axialen *z*-Richtung an. Damit weist dieser Komplex grundsätzlich das Potential auf, infolge druckbedingter Kompression kürzere intermolekulare Pt···H-C-Wechselwirkungen zu Nachbarkomplexen auszubilden, die entweder attraktiver oder repulsiver Natur sind, was wiederum durch druckabhängige IR-spektroskopische Studien im Folgenden näher untersucht werden soll. Diese druckabhängigen Experimente an **1** sollen somit erstmals eine Abschätzung erlauben, inwieweit eine Aktivierung von C-H-Bindungen durch den Aufbau sekundärer intermolekularer Pt···H-C-Wechselwirkungen möglich ist.

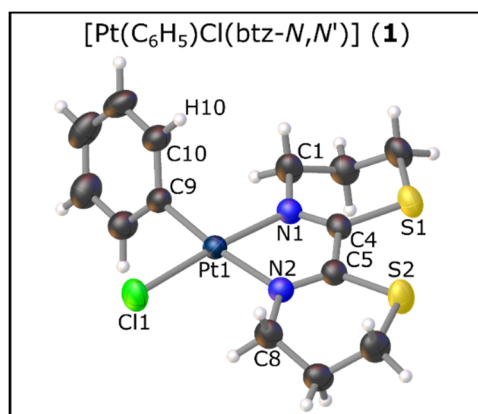


Abbildung 15: Kristallstrukturmodell von [Pt(C₆H₅)Cl(btz-*N,N'*)] (**1**) basierend auf einer (Einkristall-) Röntgenbeugungsstudie unter Umgebungsbedingungen.^[111]

Um grundlegende Aussagen über die druckabhängige Entwicklung der Kraftkonstanten der C-H-Bindungen des (btz-*N,N'*)-Liganden treffen zu können, wurden zwei IR-spektroskopische Hochdruckstudien an **1** in den Druckbereichen von $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 14,0 \text{ GPa}$ bzw. $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 9,9 \text{ GPa}$ durchgeführt. Die für die Druckstudien verwendeten dunkelrot-transparenten Probenstücke befanden sich für die Hochdruckstudien jeweils in der Druckkammer einer Syassen-Holzapfel-DAC (siehe Kapitel 2.2.2). Als Druckmedium wurde auf Stickstoff zurückgegriffen (siehe Kapitel 9.1.1.1). Mit Druckanstieg konnte für die erste IR-spektroskopische Druckstudie eine optische Verdunklung der Probe festgestellt werden (siehe Abbildung 16a). Durch eine Wiederholung dieser Hochdruckstudie mit einer zweiten Probe (siehe Abbildung 16b) konnte die druckinduzierte optische Veränderung reproduziert werden. Dabei zeigte sich auch für die zweite IR-spektroskopische Druckstudie, dass die optische Verdunklung der kristallinen Probe mit der fortschreitenden mechanischen Degradation der Probe korreliert. Diese führte im Zuge des Druckablassprozesses der zweiten IR-Hochdruckstudie sogar zu einer Spaltbildung (siehe orangenen Pfeil in Abbildung 16b) und Fragmentierung der Probe in zwei Kristallfragmente. Neben den optischen Veränderungen der Probenstücke bilden die Fotoserien in Abbildung 16 eine reversible druckbedingte Kompression der Proben im Rahmen der Hochdruckstudien ab. Über die Reversibilität der Verdunklung kann aufgrund der beträchtlichen Beschädigung der Probe keine Aussage getroffen werden.

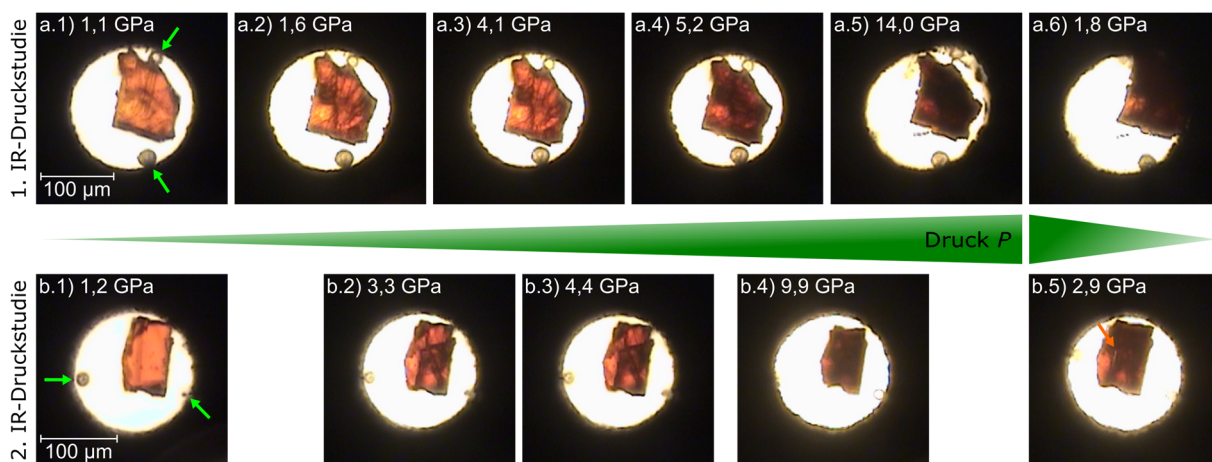


Abbildung 16: Im Rahmen der ersten (a) und zweiten (b) IR-spektroskopischen Druckstudie an **1** aufgenommene Fotos des Druckkammerinhalts. Die Anordnung der Fotos erfolgt entsprechend des eingestellten Druckwerts der Druckaufbau- bzw. Druckreduktionsreihe. Grüne Pfeile heben die Position von in der Druckkammer positionierten Rubinen hervor. Ein orangefarbener Pfeil in b.5) deutet auf einen Spalt zwischen den beiden Kristallfragmenten der Probe.

Nach Aufnahme des IR-Spektrums für $P_{\text{max}} = 14,0$ GPa ergaben Rubinfluoreszenzmessungen an beiden in der Druckkammer befindlichen Rubinen (siehe Kapitel 9.1.1.1) eine vorliegende Druckdifferenz von etwa 0,4 GPa. Zurückzuführen ist diese höchstwahrscheinlich auf das Überschreiten des quasi-hydrostatischen Limits von Stickstoff (etwa 13 GPa^[64]). Diese Vermutung wird durch Ergebnisse der zweiten IR-Druckstudie an **1** untermauert, bei welcher für $P_{\text{max}} = 9,9$ GPa, d. h. deutlich unterhalb des quasi-hydrostatischen Limits, kein nennenswerter Druckgradient festgestellt werden konnte.

Die druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von **1** bis hin zu $P_{\text{max}} = 14,0$ GPa zeigt signifikante Modifikationen, wie abrupte Verschiebungen sowie Aufspaltungen von Absorptionsbanden, in den Druckbereichen $1,1 \text{ GPa} < P \leq 1,6 \text{ GPa}$ und $4,1 \text{ GPa} < P \leq 5,2 \text{ GPa}$ auf (siehe Abbildung 17 und Abbildung 121 in Kapitel 11.1). Die Ergebnisse der zweiten IR-spektroskopischen-Druckstudie an **1** (siehe Abbildung 122 und Abbildung 123 in Kapitel 11.1) bestätigen die Beobachtungen und erlauben es diese Druckbereiche weiter einzugrenzen, nämlich auf $1,2 \text{ GPa} < P \leq 1,6 \text{ GPa}$ bzw. $4,4 \text{ GPa} < P \leq 5,2 \text{ GPa}$. Diese druckinduzierten Veränderungen in dem IR-Spektrum von **1** können auf einen möglichen strukturellen Phasenübergang bzw. beträchtliche strukturelle Veränderungen hinweisen. Dies könnte auch erklären, weshalb es mit Druckanstieg zu einer mechanischen Degradierung der Probe kommt (siehe Abbildung 16). Vermutlich bilden sich die Risse mit Erreichen der aufgeführten Obergrenzen der Druckintervalle von 1,6 GPa bzw. 5,2 GPa aus, um interne Spannungen aufgrund von strukturellen Veränderungen abzubauen (siehe Abbildung 16a). Tatsächlich deutet die komplementäre druckabhängige Röntgenbeugungsstudie an **1** auf markante druckinduzierte strukturelle Veränderungen hin, die allerdings bislang durch Festkörperrechnungen nicht bestätigt werden konnten. Eine differenzierte Analyse der röntgenographischen sowie theoretisch berechneten Ergebnisse erfolgt im weiteren Verlauf des Kapitels.

Aus der druckabhängigen Analyse des IR-Spektrums von **1** geht insbesondere hervor, dass mehrere Absorptionsbanden im Spektralbereich aliphatischer $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden eine druckinduzierte Rotverschiebung erfahren. Die relativ stark ausgeprägten Rotverschiebungen betragen bis zu 31 cm^{-1} und implizieren eine Aktivierung der entsprechenden C-H-Bindungen. Grund hierfür könnte die Ausbildung sekundärer intermolekularer $\text{Pt} \cdots \text{H-C}$ -Wechselwirkungen sein. Verbreiterte Bandenprofile sowie Überlagerungen mit benachbarten Schwingungsmoden erschweren oder

unterbinden jedoch teilweise die Ermittlung des Druckeinflusses auf alle Streckschwingungsmoden des Spektrums. Aufgrund ihrer besonders ausgeprägten Druckabhängigkeit ist im Besonderen die $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode bei 2829 cm^{-1} hervorzuheben (siehe Abbildung 17). Diese zeigt bis hin zu $P = 1,1\text{ GPa}$ eine Rotverschiebung um 11 cm^{-1} . Infolge eines weiteren Druckanstiegs auf $1,6\text{ GPa}$ und den damit einhergehenden abrupten Veränderungen im IR-Spektrum von **1** erfährt die Bande eine Blauverschiebung um 4 cm^{-1} . Die anschließende Druckerhöhung bedingt eine neuerliche Rotverschiebung, welche sich bis hin zu $P = 4,1\text{ GPa}$ fortsetzt und weitere 8 cm^{-1} umfasst. Insgesamt beläuft sich die Rotverschiebung der Schwingungsmode in dem Druckintervall von $0,0001\text{ GPa} < P \leq 4,1\text{ GPa}$ somit auf 15 cm^{-1} . Die nun erfolgenden sprunghaften Veränderungen infolge des Druckanstiegs auf $P = 5,2\text{ GPa}$ erschweren in dem IR-Spektrum von **1** jedoch eine weitere Zuordnung und Analyse dieser Streckschwingungsmode. Grund hierfür ist das Hinzukommen weiterer Absorptionsbanden im betrachteten Spektralbereich von 2750 cm^{-1} bis 2835 cm^{-1} . Im weiteren Verlauf der Druckstudie erfährt allerdings nur die Absorptionsbande bei 2806 cm^{-1} ($P = 5,2\text{ GPa}$) eine ausgeprägte Rotverschiebung für $P \leq 12,9\text{ GPa}$ (siehe Abbildung 17). Die Position des Maximums der Schwingungsmode liegt schließlich bei 2798 cm^{-1} ($P = 12,9\text{ GPa}$). Dabei konnte allerdings nur für jeden zweiten Druckpunkt eine minimale Rotverschiebung der Schwingungsmode verzeichnet werden (siehe blaue Symbole in Abbildung 18). Unter der Annahme, dass es sich bei dieser Bande weiterhin um die $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode handelt, die für $P = 0,0001\text{ GPa}$ bei 2829 cm^{-1} identifiziert wurde, erfährt die Absorptionsbande eine beträchtliche Rotverschiebung um insgesamt 31 cm^{-1} . Die druckabhängigen Trends dieser Schwingungsmode werden durch die wiederholte IR-spektroskopische Druckstudie an **1** bestätigt (siehe orangene Symbole in Abbildung 18).

Neben der bereits hervorgehobenen Absorptionsbande erfahren zwei weitere Schwingungsmoden für $P > 5,2\text{ GPa}$ ausgeprägte Rotverschiebungen. Dabei handelt es sich um die Absorptionsbanden bei 2851 cm^{-1} und 2906 cm^{-1} (siehe Abbildung 17). Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen IR-Spektren mit Erhöhung des Drucks erlauben allerdings keine gesicherte Bandenzuordnung. Für die Absorptionsbande bei 2851 cm^{-1} ist die Verschiebung hin zu tieferen Wellenzahlen mit einer Differenz D von 20 cm^{-1} mehr als doppelt so stark ausgeprägt als für die bei 2906 cm^{-1} ($D = 9\text{ cm}^{-1}$) auftretende Bande. Die Rotverschiebung der bereits tieferliegenden Bande setzt sich bis hin zu $P_{\text{max}} = 14,0\text{ GPa}$ fort (siehe Abbildung 17). Im Gegensatz dazu behält die andere Schwingungsmode ihre für $P = 11,7\text{ GPa}$ erreichte Position bei. Im Fall der Schwingungsmode bei 2906 cm^{-1} ($P = 5,2\text{ GPa}$) ist mit Druckanstieg auf eine Überlagerung mit einer blauverschiebenden Bande hinzuweisen. Dies gilt im Besonderen für das Druckintervall von $6,0\text{ GPa}$ bis $9,8\text{ GPa}$. Um auszuschließen, dass die druckinduzierten Modifikationen in dem IR-Spektrum von **1** durch druckbedingte Beschädigungen der Probe verursacht wurden, erfolgten zusätzliche IR-spektroskopische Messungen im Zuge der Druckreduktion. Den IR-Spektren der ersten Druckstudie bei $P_{\text{Abläss}} = 5,6\text{ GPa}$, $2,6\text{ GPa}$ und $1,8\text{ GPa}$ entsprechend zeigt sich, dass sowohl die sprunghaften druckinduzierten Modifikationen für $4,4\text{ GPa} < P \leq 5,2\text{ GPa}$ als auch die beobachteten kontinuierlichen Verschiebungen von Absorptionsbanden reversibel sind (siehe Abbildung 17 und Abbildung 121). Die IR-Spektren, die im Rahmen der Druckreduktion der zweiten Druckstudie aufgenommen wurden, bilden zudem die Reversibilität der sprunghaften Modifikationen im Druckintervall $1,2\text{ GPa} < P \leq 1,6\text{ GPa}$ ab (siehe Abbildung 122 und Abbildung 123). Allerdings tritt die ursprüngliche Modifikation des IR-Spektrums von $P = 1,2\text{ GPa}$ erst bei $P_{\text{Abläss}} = 0,4\text{ GPa}$ und nicht für $P_{\text{Abläss}} = 1,1\text{ GPa}$ auf. Diese geringfügige Abweichung könnte auf Ungenauigkeiten in der Druckbestimmung oder auf eine tatsächlich vorliegende Verschiebung zurückzuführen sein.^{xi}

^{xi} In Bezug zu dem bei $P = 0,4\text{ GPa}$ aufgenommenen IR-Spektrum gilt es auf experimentelle Auffälligkeiten zu verweisen, welche in Kapitel 9.1.1.1 genauer erörtert werden.

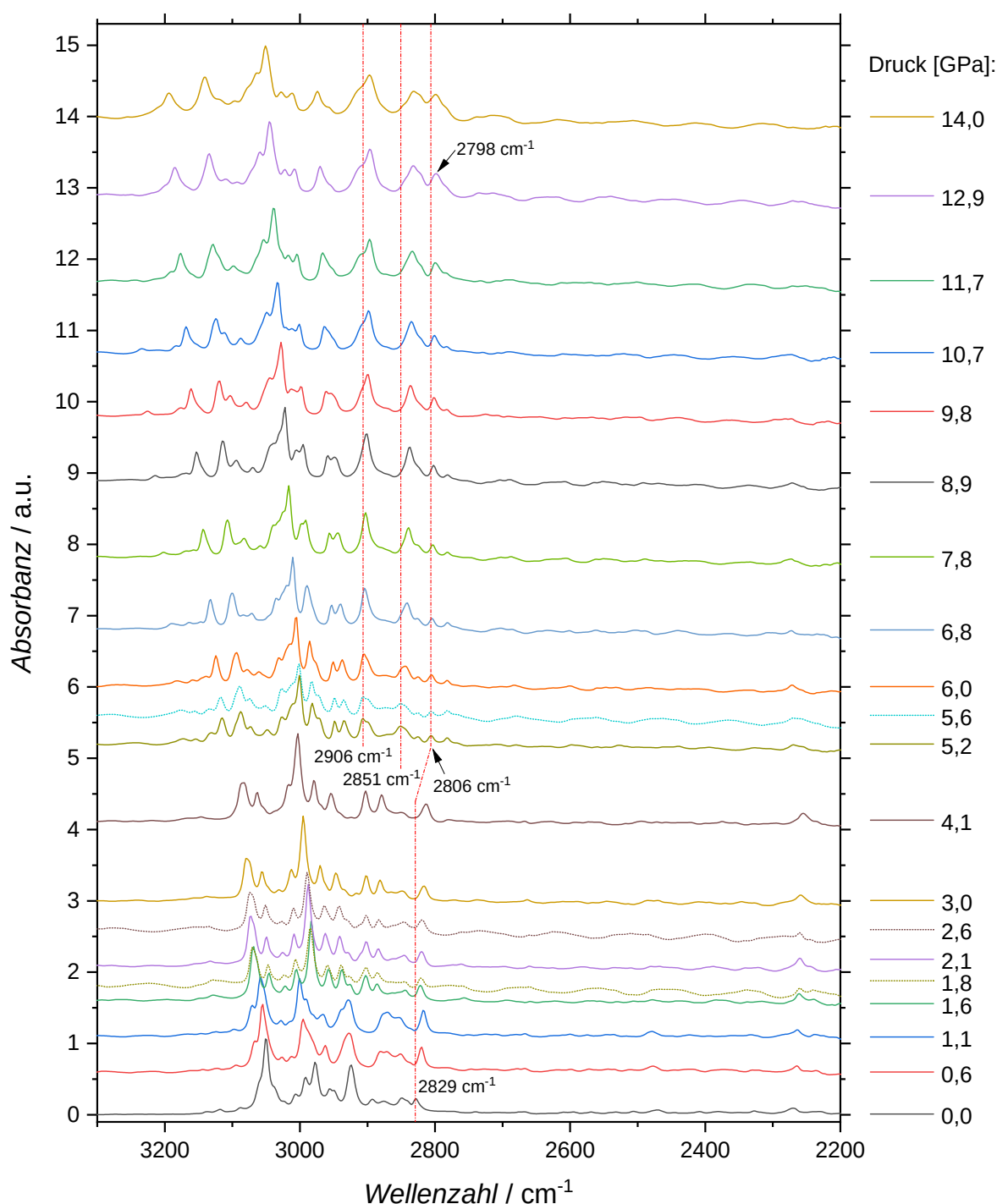


Abbildung 17: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **1** für das Druckintervall $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 14,0 \text{ GPa}$. Abgebildet ist der Spektralbereich von 3300 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} . Rote Strich-Punkt-Linien heben ausgewählte Schwingungsmoden hervor, die mit Druckanstieg eine Rotverschiebung aufweisen. Im Rahmen des Druckaufbaus aufgenommene IR-Spektren sind mittels durchgezogener Linien dargestellt. Gepunktete Linien repräsentieren im Zuge der Druckreduktion gemessene IR-Spektren. Die Verschiebung der IR-Spektren von **1** entlang der y-Achse spiegelt in etwa den Druck wider, bei welchem das Spektrum aufgenommen worden ist.

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist die druckinduzierte Rotverschiebung von Absorptionsmoden im Spektralbereich aliphatischer $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden. Diese impliziert eine druckbedingte Aktivierung von C-H-Bindungen des (btz- N,N')-Liganden trotz der druckbedingten Kompression der

Probe. Da eine Aktivierung der C-H-Bindungen des (btz-*N,N'*)-Liganden durch intramolekulare Wechselwirkungen aufgrund struktureller Überlegungen auszuschließen ist, resultiert die Aktivierung dieser Bindungen auf dem druckinduzierten Aufbau bzw. der Verstärkung von sekundären intermolekularen Wechselwirkungen, wie der zwischen einem Platinatom und benachbarten C-H-Bindungen. Aus dem Kristallstrukturmodell von **1** für $P = 0,0001$ GPa und $T = 293(2)$ K geht hervor, dass die beiden kürzesten intermolekularen Pt···H-Atomabstände etwa 2,90 Å und 3,06 Å betragen. Diese befinden sich zwischen dem Platin- und dem Wasserstoffatom der C3-H3A- bzw. der C8-H8B-Bindung des (btz-*N,N'*)-Liganden (siehe Abbildung 19). Damit sind diese zu sekundären intermolekularen Pt···H-C-Wechselwirkungen gehörenden Pt···H-Atomabstände um mehr als 0,5 Å länger als der Pt···D15-Atomabstand in **2-d** bei $T = 100(2)$ K.^[40] Die Hypothese, dass sekundäre intermolekulare Pt···H-C-Wechselwirkungen für die Bindungsaktivierung der aliphatischen C-H-Bindungen verantwortlich sind, wird durch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (siehe Kapitel 9.4.1) bekräftigt. Auch im Fall der Festkörperrechnungen erfahren lediglich diejenigen C-H-Streckschwingungsmoden des (btz-*N,N'*)-Liganden eine Rotverschiebung deren zugehörige C-H-Bindungen sich durch die kürzesten intermolekularen Pt···H-Atomabstände auszeichnen. Mit Hilfe der Rechnungen kann die C-H-Streckschwingungsmode, die im experimentellen IR-Spektrum bei 2829 cm^{-1} ($P = 0,0001$ GPa) vorliegt, gerade der C3-H3A-Bindung zugeordnet werden. Damit handelt es sich bei $\nu(\text{C3-H3A})$ um die am tiefsten gelegene C-H-Streckschwingungsmode im IR-Spektrum von **1**. Die Lage im IR-Spektrum ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass zwischen dem Platinatom und der C3-H3A-Bindung die stärkste sekundäre intermolekulare Pt···H-C-Wechselwirkung vorliegt, worauf der kürzeste, in der Struktur von **1**, ermittelte Pt···H-Atomabstand von 2,90 Å hindeutet.^{xii} Die Druckabhängigkeit von $\nu(\text{C3-H3A})$ ist in Abbildung 18 dargestellt.

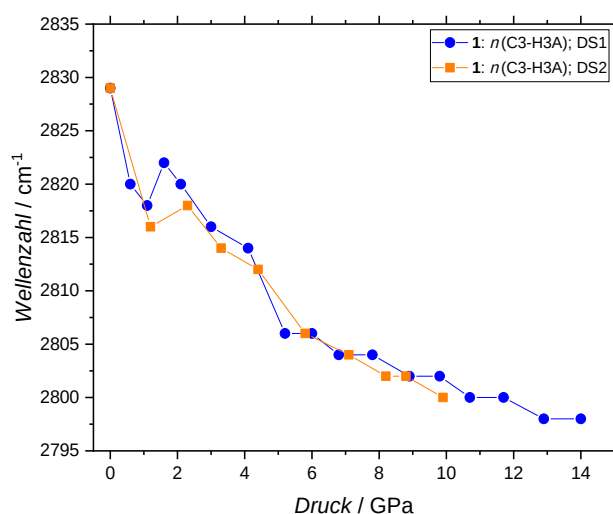


Abbildung 18: Experimentell ermittelte Druckabhängigkeit der $\nu(\text{C3-H3A})$ -Streckschwingungsmode von **1** sowohl für die erste IR-spektroskopische Druckstudie (DS1; blau; $0,0001\text{ GPa} \leq P \leq 14,0\text{ GPa}$) als auch die zweite IR-Druckstudie (DS2; orange; $0,0001\text{ GPa} \leq P \leq 9,9\text{ GPa}$). Die Messungen erfolgten an unterschiedlichen Proben von **1**.

^{xii} Molekulare Rechnungen an einem isolierten btz-Molekül (siehe Kapitel 9.4.1) zeigen, dass die C-H-Streckschwingungsmode im IR-Spektrum mit der niedrigsten Wellenzahl von 3022 cm^{-1} (unskaliert) einer klassischen aliphatischen C-H-Bindung zugeordnet werden kann, für welche das entsprechende Kohlenstoffatom über eine Einfachbindung direkt an ein benachbartes (sp^3 -hybridisiertes) Stickstoffatom gebunden ist. Damit untermauern diese Resultate die Hypothese einer Aktivierung der C3-H3A-Bindung (das Kohlenstoffatom ist im Fall von **1** jedoch an ein benachbartes Schwefelatom gebunden) aufgrund einer attraktiven Wechselwirkung zu einem Platinatom.

Was die weitere Zuordnung von C-H-Streckschwingungsmoden im IR-Spektrum von **1** insbesondere bei höheren Drücken betrifft, ist die Aussagekraft der berechneten Spektren auch hinsichtlich der experimentell festgestellten strukturellen Veränderungen limitiert. Eine gesicherte Zuordnung der rotschiebenden Absorptionsbanden bei 2806 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} und 2906 cm^{-1} für $P > 5,2\text{ GPa}$ ist somit auch mit Hilfe von Festkörperrechnungen nicht möglich.

Neben den Ergebnissen der Festkörperrechnungen an **1** sind für die Bestimmung der druckabhängigen Entwicklung der intermolekularen $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände die Resultate von Hochdruck-Röntgenbeugungsstudien an **1** (siehe Kapitel 9.2.1) unverzichtbar. Diese erlauben es, die Ausbildung bzw. Verstärkung intermolekularer Wechselwirkungen nachzuvollziehen und mögliche druckbedingte strukturelle Veränderungen des Kristallstrukturmodells von **1** aufzuklären. Gerade hinsichtlich des Aspekts, dass die quantenchemischen Rechnungen abrupte strukturelle Veränderungen nicht zuverlässig wiedergeben können, sind röntgenographische Untersuchungen essenziell.^{xiii}

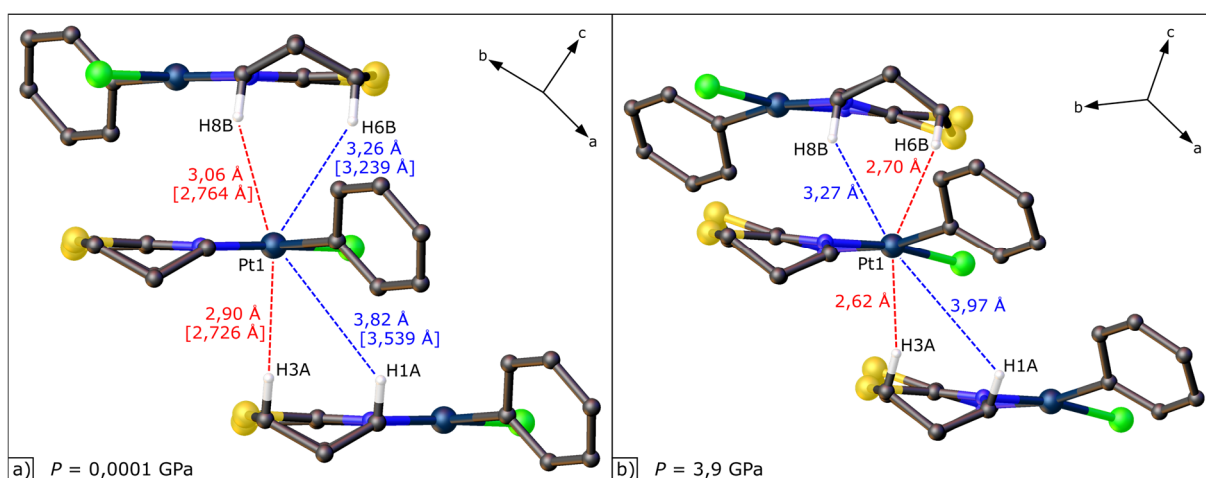


Abbildung 19: Hervorhebung kurzer, intermolekularer $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände zwischen benachbarten asymmetrischen Einheiten von **1** mit Hilfe gestrichelter Linien bei a) Umgebungsdruck und b) $P = 3,9\text{ GPa}$.^[111] Die kürzeren $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände sind rot und die längeren $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände blau eingefärbt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht sämtliche Wasserstoffatome dargestellt.

Den Kristallstrukturmodellen von **1** für $P = 1,1\text{ GPa}$ und $P = 3,9\text{ GPa}$ ist zu entnehmen, dass ein Teil der in Abbildung 19 hervorgehobenen $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände infolge der Druckerhöhung signifikant abnimmt. Der kürzeste bei Umgebungsdruck identifizierte $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstand ($\text{Pt}\cdots\text{H3A}$) verkürzt sich durch die Druckzunahme auf $3,9\text{ GPa}$ um insgesamt etwa $0,28\text{ Å}$ (siehe Abbildung 19 und Abbildung 20). Dabei tritt die stärkste Verkürzung mit etwa $0,22\text{ Å}$ bereits hin zu einem Druck von $1,1\text{ GPa}$ auf (siehe blaue Symbole in Abbildung 20).

^{xiii} Die Durchführung druckabhängiger Röntgenbeugungsstudien an **1**, wofür eine MB-DAC und eine 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol als Druckmedium verwendet wurde, ging mit erheblichen experimentellen Herausforderungen einher (siehe Kapitel 9.2.1). Infolgedessen konnte für die Erstellung eines Kristallstrukturmodells von **1** lediglich für $P = 0,0001\text{ GPa}$ und $P = 1,1\text{ GPa}$ auf hochqualitative Beugungsintensitätsdatensätze zurückgegriffen werden. Ein weiterer stützender Datensatz liegt für $P = 3,9\text{ GPa}$ vor. Allerdings konnten für die Strukturlösung und -verfeinerung dieses Druckpunkts nicht sämtliche der aufgenommenen φ -Scans des Röntgenbeugungsexperiments verwendet werden, da sich die Probe im Zuge des Röntgenbeugungsexperiments bewegte. Versuche die druckabhängige Röntgenbeugungsstudie zu wiederholen scheiterten daran, dass sich die Probe bei Druckerhöhung auf etwa 2 GPa stets von dem Diamantenculet löste.

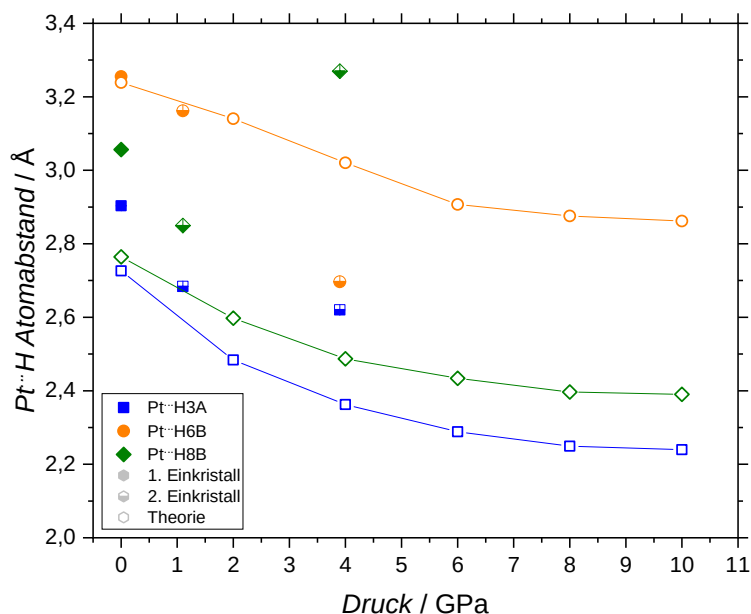


Abbildung 20: Druckabhängigkeit ausgewählter intermolekularer Pt...H-Atomabstände von **1**. Neben den experimentellen Ergebnissen sind die Resultate theoretischer Festkörperrechnungen (leere Symbole) aufgetragen. Die experimentellen Ergebnisse an einem ersten Einkristall der Verbindung werden durch ausgefüllte Symbole und die an einem zweiten Einkristall durch halb gefüllte Symbole dargestellt. Die Fehlerbalken der experimentellen Datenpunkte bilden das Dreifache der abgeschätzten Standardabweichung ab.

Der mit Druckanstieg auf $P = 3,9$ GPa in geringerem Maße abnehmende Pt...H3A-Atomabstand korreliert mit einer sich gegenüber $P = 1,1$ GPa abschwächenden Rotverschiebung der $\nu(\text{C3-H3A})$ -Streckschwingungsmode im IR-Spektrum von **1** ($P = 1,1$ GP: $\nu(\text{C3-H3A}) = 2818 \text{ cm}^{-1}$; $P = 4,1$ GP: $\nu(\text{C3-H3A}) = 2814 \text{ cm}^{-1}$). Der Pt...H8B-Atomabstand erfährt lediglich bis hin zu $P = 1,1$ GPa eine Verringerung von etwa $3,06 \text{ \AA}$ auf $2,85 \text{ \AA}$. Mit Erhöhung des Drucks auf $3,9$ GPa bedingen die strukturellen Veränderungen eine erneute Zunahme dieses Atomabstands (siehe Abbildung 20). Ein Blick entlang des Zellparameters a auf das Kristallstrukturmodell von **1** zeigt (siehe Abbildung 21), dass die asymmetrische Einheit für $P = 3,9$ GPa deutlich weniger verkippt in der Einheitszelle liegt als noch für $P = 1,1$ GPa. Infolgedessen rückt die C6-H6B Bindung des (btz- N,N')-Liganden näher an das Platinatom heran, wohingegen sich die C8-H8B-Bindung von diesem entfernt (siehe Abbildung 19). Für $P = 3,9$ GPa beläuft sich der Pt...H6B-Atomabstand auf lediglich ca. $2,70 \text{ \AA}$ und nimmt somit oberhalb eines Drucks von $1,1$ GPa um ca. $0,47 \text{ \AA}$ ab. Damit entspricht der Pt...H6B-Atomabstand für $P = 3,9$ GPa in etwa dem Pt...H3A-Atomabstand bei einem Druck von $1,1$ GPa (siehe Abbildung 20). Bis hin zu P_{max} von $3,9$ GPa handelt es sich bei dem kürzesten Pt...H-Atomabstand stets um den zwischen dem Platinatom und der C3-H3A-Bindung. Unklar bleibt jedoch, inwieweit die C3-H3A und die C6-H6B-Bindung zueinander in Konkurrenz stehen. So könnte beispielsweise die druckabhängige IR-spektroskopische Untersuchung von **1** eine noch ausgeprägtere druckinduzierte Aktivierung der C3-H3A-Bindung aufzeigen, falls die C6-H6B-Bindung nicht zusätzlich an das Platinatom koordinieren würde. Dass die Aktivierung der C-H-Bindung eines Trichlormethan-Moleküls schwächer ausfällt, wenn zwei Trichlormethan-Moleküle an ein Pt(II)-Komplexfragment koordinieren statt einem, geht beispielsweise aus dem Vergleich der Verbindungen $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$ in Ref. 40 hervor. Zurückzuführen ist dies auf ein Konkurrenzverhalten der beiden Trichlormethan-Moleküle um die Elektronendichte des Platinatoms für die jeweilige $\text{Pt}(d_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation.^[40]

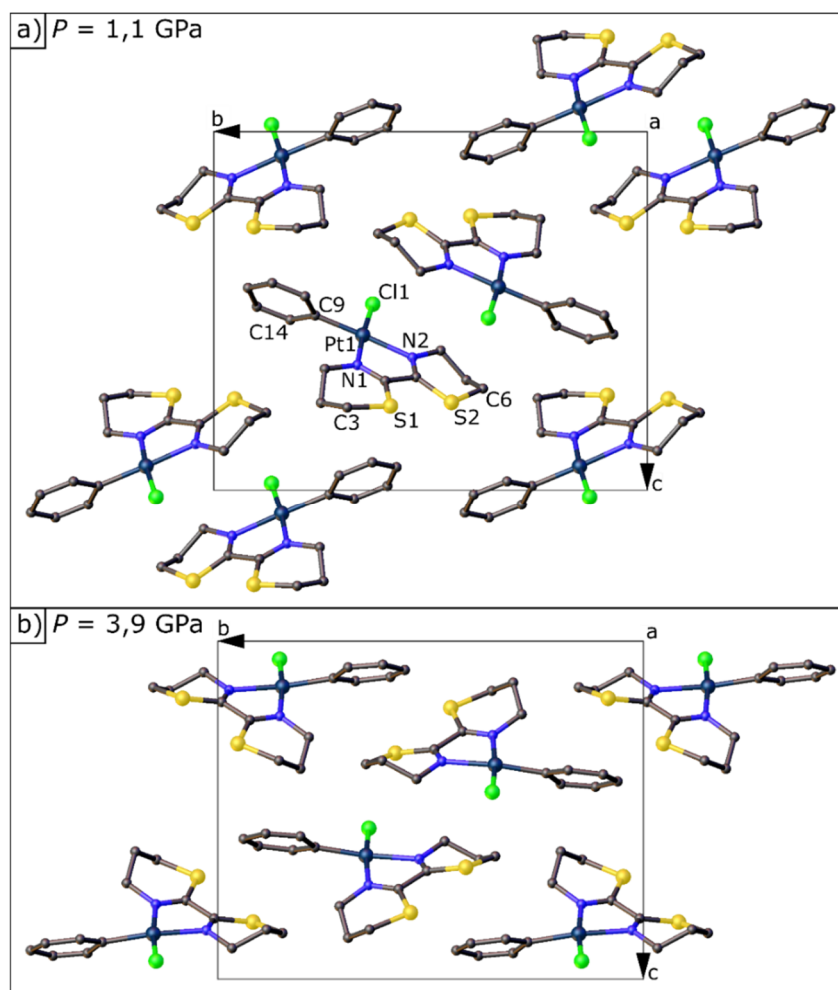


Abbildung 21: Blick entlang des Gittervektors *a* auf die Elementarzelle von **1** für $P = 1,1 \text{ GPa}$ (a) und $P = 3,9 \text{ GPa}$ (b). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome der Verbindung nicht abgebildet.^[111]

Zusammenfassend erlauben es die Resultate der druckabhängigen Röntgendiffraktionsstudie an **1** die beträchtlichen druckinduzierten Veränderungen im IR-Spektrum von **1** zweifelsohne im Wesentlichen auf strukturelle Ursachen zurückführen zu können, welche Variationen in den $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Atomabständen und $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Valenzwinkeln bedingen und damit die $\text{Pt}(\text{d}_{z^2}) \rightarrow \sigma(\text{C-H})$ Rückdonation beeinflussen. Den strukturellen Änderungen, die von den Festkörperrechnungen dieser Arbeit nicht abgebildet werden, ist zuzuschreiben, dass die berechneten $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände für $P = 4,0 \text{ GPa}$ stark von den experimentellen Resultaten abweichen (siehe Abbildung 20). Die nicht berücksichtigten strukturellen Veränderungen sind auch der Grund dafür, dass den theoretischen Rechnungen zur Folge u. a. der $\text{Pt}\cdots\text{H8B}$ -Atomabstand beständig abnimmt.^{xiv}

Darüber hinaus deuten die Ergebnisse der druckabhängigen Kristallstrukturanalyse und der IR-spektroskopischen Hochdruckstudie von **1** darauf hin, dass die C-H-Streckschwingungsmode bei 2851 cm^{-1} , die die zweitstärkste Rotverschiebung zeigt, der C6-H6B-Bindung zuzuordnen ist, denn der geringe $\text{Pt}\cdots\text{H6B}$ -Atomabstand impliziert eine relativ ausgeprägte sekundäre intermolekulare $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung.

^{xiv} Dies hängt auch damit zusammen, dass für die druckabhängigen Geometrieoptimierungen (ausgehend von der bei Umgebungsdruck optimierten Struktur) jeweils die Molekülgeometrie des vorangegangenen Druckpunkts als Ausgangspunkt verwendet wurde und nicht die jeweils entsprechende experimentell bestimmte Struktur.

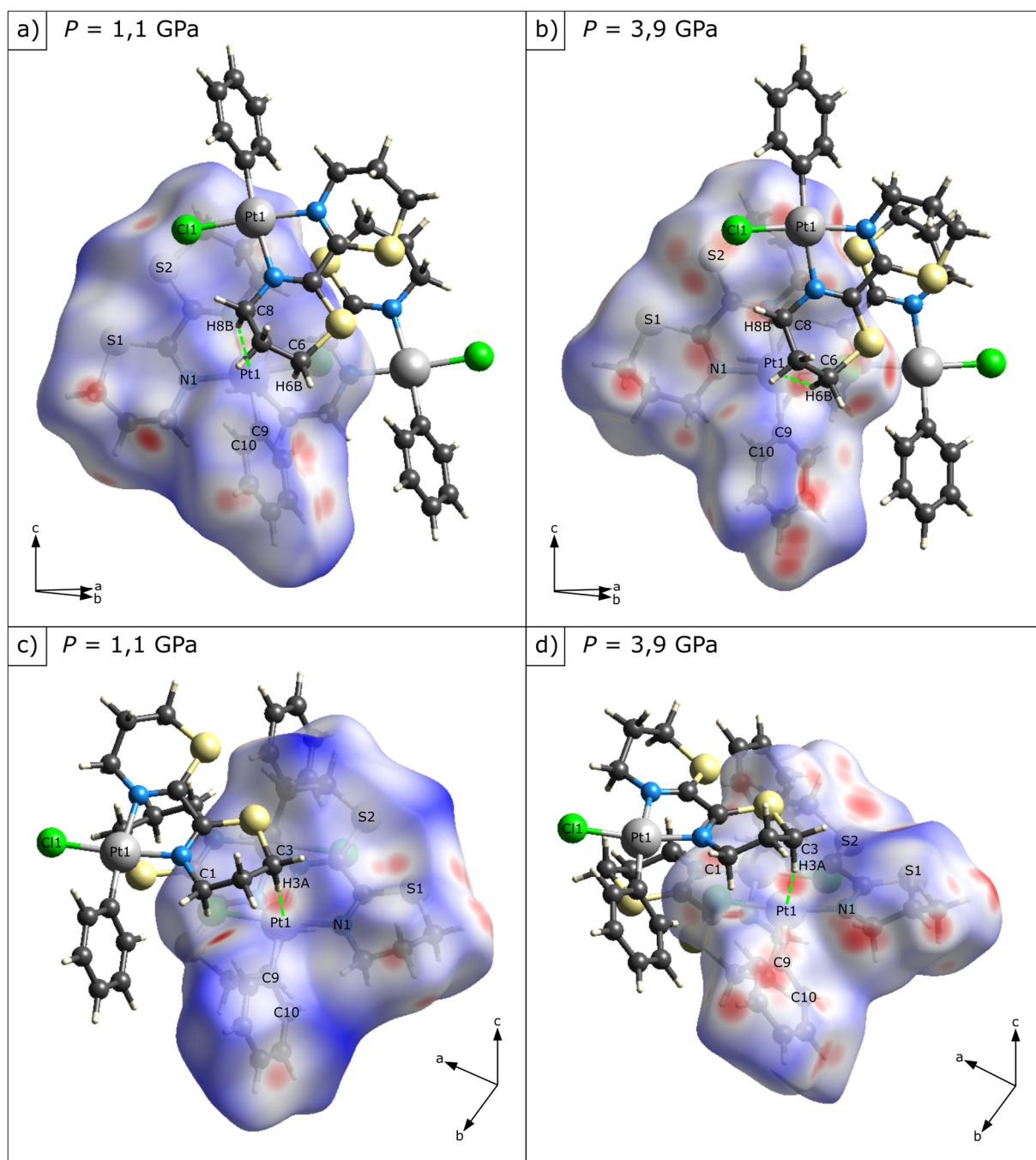


Abbildung 22: Hirshfeld-Oberflächen der asymmetrischen Einheit von **1** für Drücke von 1,1 GPa (a und c) und 3,9 GPa (b und d).^[135,143–147] Rot eingefärbt sind Flächenbereiche, die einen Abstand zwischen zwei Atomen abbilden, der geringer ist als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien (r_{vdW}). Ist die Hirshfeld-Oberfläche dagegen blau eingefärbt ist der Abstand größer als die Summe ihrer r_{vdW} (lineare Farbskalierung von d_{norm} reicht hier von -0,3202 (rot) bis 1,4756 (blau)).^[144,147] Während die Darstellungen der Hirshfeld-Oberfläche in a) und b) die sekundäre intermolekulare C8-H8B...Pt- bzw. C6-H6B...Pt-Wechselwirkung zeigen, bilden c) und d) die sekundäre intermolekulare C3-H3A...Pt-Wechselwirkung ab. Grün gestrichelte Linien heben die kürzesten intermolekularen Pt...H-Atomabstände hervor.

Diese verkürzten intermolekularen Pt...H-Atomabstände treten auf den Hirshfeld-Oberflächen der asymmetrischen Einheit von **1** für $P = 1,1$ GPa und $P = 3,9$ GPa deutlich anhand rot eingefärbter Flächenbereiche hervor (siehe Abbildung 22). Eine Rotfärbung impliziert, dass intermolekulare

Atomabstände kürzer sind als die Summe der van-der-Waals Radien der beteiligten Atome.^[144,147] Eine Analyse der Hirshfeld-Oberfläche mit Druckanstieg zeigt, dass der rot eingefärbte Kontakt zwischen dem Platin- und dem H3A-Atom über den gesamten Druckbereich der Röntgenbeugungsstudie bestehen bleibt.^{xv} Im Gegensatz dazu liegt ab $P = 3,9$ GPa auf der gegenüberliegenden Seite des quasi-quadratisch planaren Komplexes der rötlich gefärbte Flächenbereich nicht mehr wie für $P = 1,1$ GPa zwischen dem Platinatom und dem H8B-Atom, sondern zwischen dem Platin- und H6B-Atom vor. Damit liegt bedingt durch die für $P = 3,9$ GPa herausgearbeiteten strukturellen Änderungen keine wesentliche sekundäre intermolekulare $\text{Pt}\cdots\text{H8B-C8}$ -Wechselwirkung mehr vor.

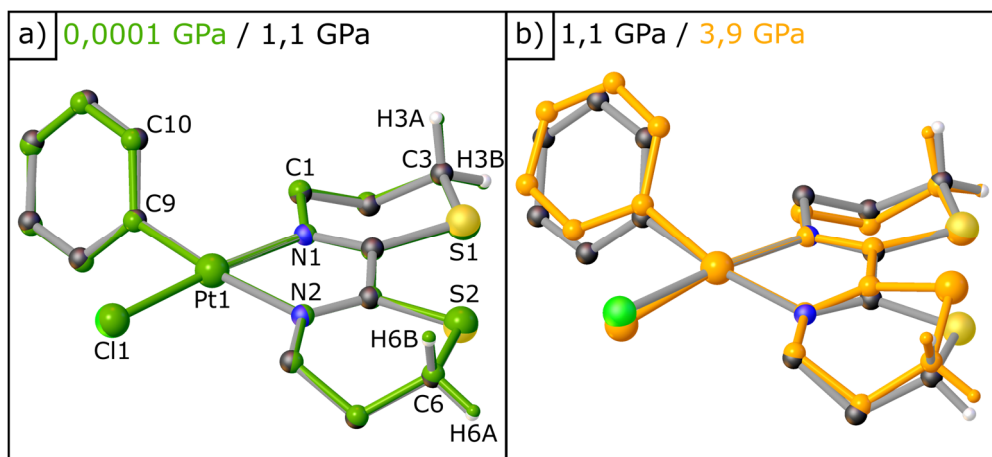


Abbildung 23: Überlagerung des Kugel-Stab-Kristallstrukturmodells von **1** für Drücke von a) 0,0001 GPa (grün) und 1,1 GPa sowie b) 1,1 GPa und 3,9 GPa (orange).^[111] Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich ein Teil der Wasserstoffatome des Kristallstrukturmodells dargestellt.

Neben der Identifikation kurzer $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstände erlauben die Hirshfeld-Oberflächen auch Rückschlüsse darauf zu ziehen, wodurch strukturelle Änderungen hervorgerufen werden. Im Fall von **1** betreffen die strukturellen Veränderungen im Zuge des Druckerhöhungsprozesses u. a. die in Abbildung 21 dargestellte Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Einheitszelle. Bezüglich der asymmetrischen Einheit selbst liegt neben einem beträchtlichen Versatz des Phenyl-Liganden aus der Pt1-N1-N2 -Ebene eine druckbedingte Verzerrung des $(\text{btz-}N,N')$ -Liganden vor. Dies geht deutlich aus der in Abbildung 23b dargestellten Überlagerung der asymmetrischen Einheiten von **1** für $P = 1,1$ GPa und $P = 3,9$ GPa hervor. Hier zeigt sich, dass der Teil des $(\text{btz-}N,N')$ -Liganden auf Seiten des Chlorido-Liganden stärker von einer Verzerrung infolge der Druckzunahme auf 3,9 GPa betroffen ist als jener Teil auf Seiten des Phenyl-Liganden. Besonders das Schwefelatom S2 erfährt einen signifikanten Versatz. Eine Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **1** bei Umgebungsdruck und $P = 1,1$ GPa belegt, dass die strukturellen Änderungen erst für $P > 1,1$ GPa eine deutliche Ausprägung annehmen (siehe Abbildung 23a). Bis hin zu $P = 1,1$ GPa sind die asymmetrischen Einheiten von **1** für verschiedene Druckpunkte nahezu deckungsgleich. Somit stehen diese strukturellen Erkenntnisse hinsichtlich des Druckbereiches, für welchen signifikante strukturelle Änderungen auftreten in Einklang mit den Resultaten der IR-spektroskopischen Druckstudien an **1**. Diese deuten durch Modifikationen im

^{xv} Es gilt zu beachten, dass das für die Erstellung der Hirshfeld-Oberflächen verwendete Programm *CrystalExplorer* u. a. die C-H-Bindungslängen der Modellsysteme standardmäßig auf einen Wert von 1,083 Å festsetzt, der aus Neutronenbeugungsmessungen ermittelt wurde.^[143,144,147,148] Durch diese realitätsnahen C-H-Bindungslängen können intermolekulare Wechselwirkungen, an denen ein Wasserstoffatom beteiligt ist, auf der Hirshfeld-Oberfläche verlässlich herausgearbeitet werden.

IR-Spektrum der Probe auf mögliche strukturelle Veränderungen in einem Druckbereich von $1,2 \text{ GPa} < P \leq 1,6 \text{ GPa}$ hin.^{xvi}

Bezüglich der Ursachen der druckinduzierten strukturellen Veränderungen weist ein Vergleich der Hirshfeld-Oberflächen der asymmetrischen Einheit von **1** für $P = 1,1 \text{ GPa}$ und $P = 3,9 \text{ GPa}$ darauf hin, dass der Versatz des Phenyl-Liganden im Wesentlichen auf ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen zu benachbarten (btz- N, N')-Liganden sowie einem benachbarten Phenyl-Liganden beruht. Entsprechend ist in Abbildung 22 mit Druckzunahme ein beträchtlicher Anstieg der Anzahl und Intensität der rot eingefärbten Bereiche auf der Hirshfeld-Oberfläche des Phenyl-Liganden zu beobachten.

Auch der Versatz des S2-Atoms scheint maßgeblich der Annäherung eines benachbarten Phenyl-Liganden geschuldet zu sein. So kann gerade bei Vergleich der Hirshfeld-Oberflächen in Abbildung 22c und d die Entwicklung eines stark ausgeprägten rot eingefärbten Flächenbereichs an Position des S2-Atoms festgestellt werden. Dass der Versatz des S2-Atoms nicht stärker ausfällt, ist vermutlich den auf der gegenüberliegenden Seite bereits verkürzten intermolekularen Atomabständen zuzuschreiben (siehe Abbildung 22b). Insgesamt deutet der relativ große Anteil der rot eingefärbten Hirshfeld-Oberfläche für $P = 3,9 \text{ GPa}$ beachtenswerte intermolekulare Wechselwirkungen an. Daher sind mit weiterer Druckerhöhung zusätzliche strukturelle Veränderungen nicht auszuschließen. Dass solche strukturellen Veränderungen höchstwahrscheinlich auftreten, geht aus den ausgeprägten Modifikationen in dem IR-Spektrum von **1** innerhalb des Druckintervalls von $4,4 \text{ GPa} < P \leq 5,2 \text{ GPa}$ hervor (siehe Abbildung 17).

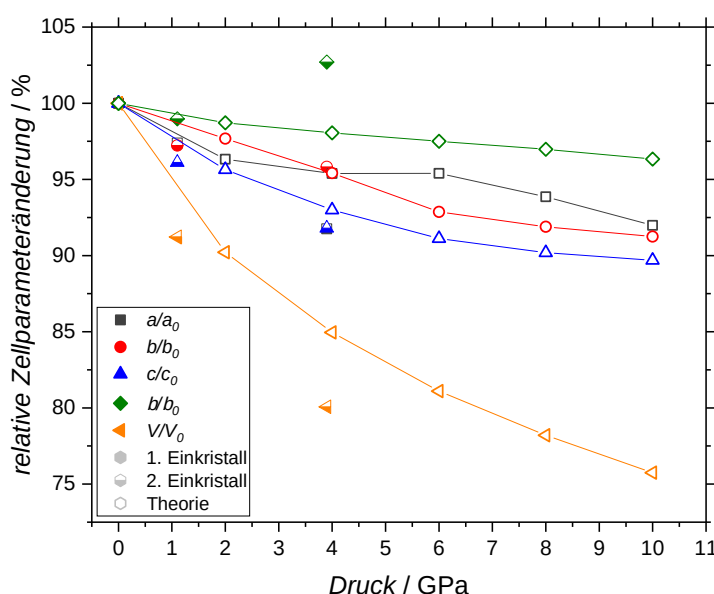


Abbildung 24: Druckabhängige Entwicklung der experimentell ermittelten Zellparameter von **1** für $P \leq 3,9 \text{ GPa}$ und $T = 293(2) \text{ K}$. Aufgetragen ist die relative Änderung der Zellparameter. Dass die Ergebnisse auf Röntgenbeugungsexperimenten an zwei unterschiedlichen einkristallinen Proben basieren, wird durch ausgefüllte (Symbole liegen für $P = 0,0 \text{ GPa}$ übereinander) sowie halb gefüllte Symbole repräsentiert. Komplementäre Ergebnisse theoretischer Festkörperrechnungen zu **1** werden durch leere Symbole abgebildet.

^{xvi} Die mit Druckerhöhung einhergehenden strukturellen Änderungen bedingen höchstwahrscheinlich auch die wiederholte Loslösung der Probe vom Diamantenculett, sobald versucht wurde den Druck auf etwa 2 GPa zu erhöhen.

Die bisher herausgearbeiteten strukturellen Veränderungen gehen bis hin zu $P = 3,9$ GPa kaum mit abrupten Änderungen der Zellparameter einher (siehe Abbildung 24). Während die Zellparameter a , b , c und V mit zunehmendem Druck stetig abnehmen, durchläuft lediglich der Winkel β für $P > 1,1$ GPa einen auffälligen Anstieg um $2,66^\circ$ bzw. $3,7\%$. Eine Druckzunahme auf $1,1$ GPa geht für den Winkel β zunächst allerdings ebenfalls mit einer Abnahme einher, d. h. es deutet im Wesentlichen nur die Trendumkehr sowie der abrupte Anstieg des Zellparameters β auf mögliche strukturelle Veränderungen hin. Hervorgerufen wird diese Winkelzunahme höchstwahrscheinlich durch die flachere Anordnung der asymmetrischen Einheiten – das Molekül liegt jetzt parallel zur kristallographischen ab -Ebene – in der Einheitszelle von **1** (siehe Abbildung 21). Insgesamt verringert sich das Volumen der Einheitszelle infolge der Druckzunahme auf $3,9$ GPa kontinuierlich um insgesamt etwa 20% . Die in Abbildung 24 dargestellte druckabhängige Entwicklung der Zellparameter von **1** basierend auf Festkörperrechnungen bilden hingegen jeweils eine kontinuierliche Abnahme ab. Lediglich für den Zellparameter a ist für $P = 6,0$ GPa eine geringfügige Abweichung ersichtlich. Die bei einem Druck von etwa $4,0$ GPa begrenzte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist auf die druckinduzierten strukturellen Veränderungen von **1** zurückzuführen, welche durch die theoretischen Festkörperrechnungen dieser Arbeit nicht widerspiegelt werden.

4.1.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$

Nach der Betrachtung der druckbedingten Aktivierung von C-H-Bindungen des (btz- N,N')-Liganden durch sekundäre intermolekulare $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen in **1** wird nun dessen Chloroformaddukt der η^1 - σ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**) betrachtet.^[33,40,41,46] Hier koordiniert ein deuteriertes Chloroform-Molekül über seine C-D-Bindung axial an das Platinatom des quasi-quadratisch planaren Pt(II)-Fragments $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (siehe Abbildung 25).^[33,40,41,46] Die Kristallisation des isotopomeren Komplexes **2**, in nicht deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel war bislang nicht erfolgreich.^[33] Daher wird im Weiteren der Einfluss von Druck auf eine $\text{C-D}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkung betrachtet. Die Resultate der Festkörperrechnungen an **2** (siehe Kapitel 9.4.1) sind im Nachfolgenden in eckigen Klammern angegeben.

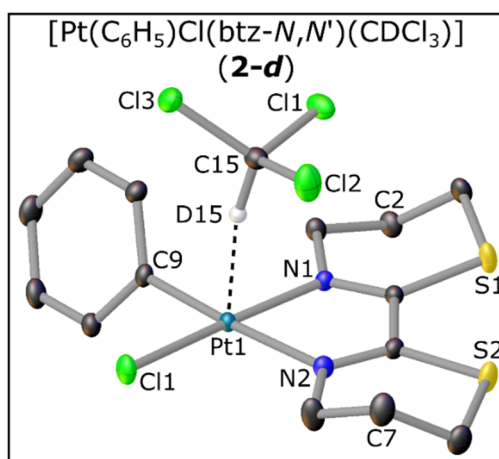


Abbildung 25: Kristallstrukturmodell von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**), das auf einem unter Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K aufgenommenen Beugungsintensitätsdatensatz^[40] beruht.^[111] Wasserstoffatome des Pt(II)-Fragments sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Gegensatz zur sekundären intermolekularen $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung in **1** liegt für **2-d** bereits unter Umgebungsdruck eine kurze $\text{Pt}\cdots\text{D-C}$ -Wechselwirkung vor. Offen ist, inwieweit sich die Druckabhängigkeit dieser $\text{Pt}\cdots\text{D15-C15}$ -Wechselwirkung von jener der bereits untersuchten

intermolekularen Pt···H3A-C3-Wechselwirkung in **1** unterscheidet, die man bestenfalls als schwache, sekundäre Wechselwirkung bezeichnen kann. Eine Analyse von **2-d** unter Variation von P kann demnach weitere Anhaltspunkte zur Klärung der Frage liefern, inwiefern sich der thermodynamische Parameter Druck als Kontrollparameter zur C-H- bzw. C-D-Bindungsaktivierung eignet.

Der Pt···D15-Atomabstand beläuft sich in dem Kristallstrukturmodell von **2-d** für $P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K auf $2,326(3)$ Å^[40] [$2,356$ Å]. Der von den Pt-, D15- und C15-Atomen aufgespannte Winkel beträgt etwa $164,8(4)^{\circ[40]}$ [$169,1^{\circ}$] und impliziert eine nahezu lineare Koordination der C15-D15-Bindung an das Platinatom. Hinsichtlich des signifikant kürzeren Pt···D15-Atomabstands ist bereits bei Umgebungsdruck von einer deutlich stärkeren Wechselwirkung der C15-D15-Bindung mit dem Platinatom auszugehen, als es noch für die sekundäre intermolekulare Pt···H3A-C3A-Wechselwirkung in **1** der Fall war. Tatsächlich weist die beträchtliche Rotverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Streckschwingungsmode von **2-d** um $119\text{ cm}^{-1[41]}$ [148 cm^{-1}] relativ zu der entsprechenden Bandenposition in freiem CDCl_3 (Gasphase) bei $2262\text{ cm}^{-1[149]}$ [2400 cm^{-1}] auf eine ausgeprägte Bindungsaktivierung durch die bloße Koordination des Chloroform-Moleküls an das Übergangsmetallatom hin.^[33,40,41] Rechnungen zeigen, dass diese Bindungsaktivierung in **2-d** auf eine Pt···D15-C15-Wechselwirkung zurückzuführen ist, die primär über die $\text{Pt}(\text{d}_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ Rückdonation gesteuert wird.^[33,40] Ein Vergleich der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen Festkörper-IR-Spektren von **1** und **2-d**^[41] zeigt, dass die $\nu(\text{C15-D15})$ -Streckschwingungsmode in **2-d** deutlich isoliert von anderen C-H-Streckschwingungs- und Deformationsmoden vorliegt (siehe Abbildung 26). Somit kann die Rotverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ Mode in **2-d** im Gegensatz zu den rotschiebenden $\nu(\text{C-H})$ Banden in **1** eindeutig zugeordnet werden. Auch können im Spektralbereich von $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum von **1** und **2-d** weitere Unterschiede erkannt werden. So liegt wie bereits erläutert die druckabhängig stark rotschiebende Bande im IR-Spektrum von **1** bei 2829 cm^{-1} nicht isoliert vor. Stattdessen überlagert diese Schwingungsmode vermutlich mit anderen $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen zu der relativ intensiven Absorptionsbande bei 2846 cm^{-1} . Dies deutet darauf hin, dass im Gegensatz zu **1** in der Kristallstruktur von **2-d** keine ähnlich starken sekundären intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einem Platinatom und einer C-H-Bindung eines benachbarten (btz- N,N')-Liganden vorliegen, die in einer ausgeprägten C-H-Bindungsaktivierung resultieren könnten.

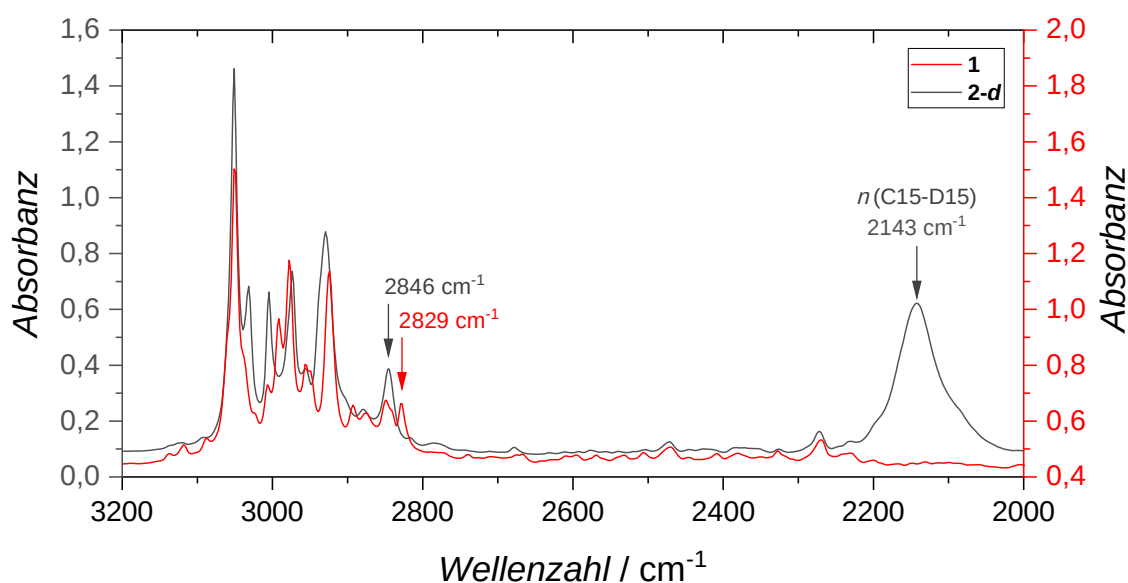


Abbildung 26: Gegenüberstellung der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren von **1** (rot) und **2-d**^[41] (grau). Abgebildet ist der Spektralbereich von $3200 - 2000\text{ cm}^{-1}$.

Um den Einfluss von Druck auf die C15-D15-Bindung in **2-d** nachvollziehen und mit den Resultaten der Druckstudien an **1** vergleichen zu können, wird auf die Daten einer IR-spektroskopischen Druckstudie an **2-d** innerhalb des Druckintervalls von $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 7,0 \text{ GPa}$ zurückgegriffen, die von Herrn Dr. Schmitz durchgeführt wurde.^[41] Der aufgenommenen Fotoserie des Druckkammerinhalts zur IR-spektroskopischen Hochdruckstudie an **2-d** kann wie schon für **1** eine druckbedingte Verdunklung der Probe entnommen werden.^[41] Im Rahmen der Druckreduktion zeigt sich, dass die Verdunklung der Probe weitgehend reversibel ist. Dabei ist die Probe von **2-d** deutlich weniger stark von druckbedingten Beschädigungen betroffen als die von **1**.

Die Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **2-d** bildet bis zu $P = 3,0 \text{ GPa}$ eine Rotverschiebung der ursprünglich bei 2143 cm^{-1} vorliegenden $\nu(\text{C15-D15})$ -Bande um 22 cm^{-1} ab (siehe graue Symbole in Abbildung 27; für IR-Spektren siehe Ref. 41). Abgeschlossen ist die Rotverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Schwingungsmode bereits bei einem Druck von $3,0 \text{ GPa}$. Dahingegen setzt sich die Rotverschiebung der $\nu(\text{C3-H3A})$ -Absorptionsbande in **1**, abgesehen von der sprunghaften Blauverschiebung im Druckintervall $1,1 < P \leq 1,6 \text{ GPa}$ (siehe Kapitel 4.1.1), bis hin zu $P_{\text{max}} = 14,0 \text{ GPa}$ fort. Wird das Ausmaß der Rotverschiebung der $\nu(\text{C3-H3A})$ -Absorptionsbande in **1** ebenfalls nur bis zu einem Druck von $P = 3,0 \text{ GPa}$ betrachtet, fällt dieses deutlich schwächer aus (siehe orangene Symbole in Abbildung 27).

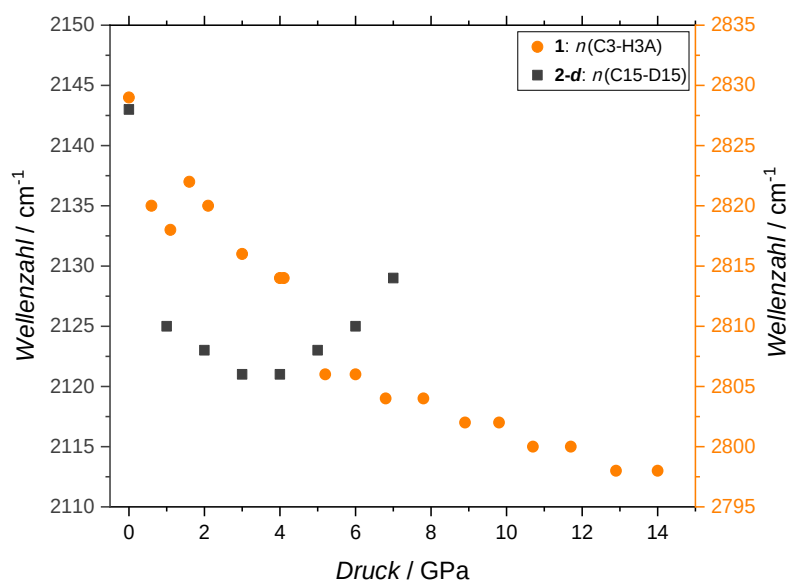


Abbildung 27: Gegenüberstellung des druckabhängigen Verhaltens der $\nu(\text{C15-D15})$ -Streckschwingungsmode (grau) von **2-d**^[41] und der Absorptionsbande $\nu(\text{C3-H3A})$ (orange) von **1**. Die y-Achsen bilden jeweils einen Bereich von 40 cm^{-1} ab.

Nach einer Stagnation der $\nu(\text{C15-D15})$ -Bandenposition von **2-d** innerhalb des Druckbereichs von $3,0 - 4,0 \text{ GPa}$ setzt eine Blauverschiebung der Schwingungsmode ein. Diese setzt sich bis hin zu $P = 7,0 \text{ GPa}$ fort und beläuft sich auf 8 cm^{-1} . Inwiefern sterische Effekte in der Kristallpackung von **2-d** den Übergang von der Rot- in eine Blauverschiebung bedingen, konnte bislang nicht aufgeklärt werden.^{xvii} Allerdings weisen Röntgendiffraktions-Hochdruckstudien an dem isotypen Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**)^[33,40] bis hin zu $P_{\text{max}} = 5,2 \text{ GPa}$ auf keine sprunghaften strukturellen Veränderungen hin (siehe Kapitel 4.2.1). Das Chloroform-Molekül, welches an das Platinatom koordiniert, erfährt jedoch eine geringfügige Variation in dessen Orientierung, was eine Veränderung

^{xvii} Grund hierfür sind experimentelle Schwierigkeiten, welche die Durchführung einer druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **2-d** verhinderten (siehe Ref. 41).

der Pt...H15-C15-Wechselwirkung zur Folge haben könnte. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit von **4** und **2-d** (siehe Kapitel 4.2.1 und Abbildung 46) sind für letzteren Komplex vergleichbare strukturelle Veränderungen mit Druckzunahme anzunehmen.

Anhand des von McKean *et al.* empirisch ermittelten Ausdrucks (1)^[61,62] sollte eine Abschätzung der druckbedingten C-H-Bindungslängenänderung basierend auf der Position einer isolierten C-H-Streckschwingungsmode $\nu_{\text{is}}(\text{C-H})$ möglich sein.^[40]

$$d(\text{C} - \text{H}) = 1,3982 \text{ \AA} - 1,023 \cdot 10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{cm}^{-1}} \cdot \nu_{\text{is}}(\text{C} - \text{H}) \quad (1)$$

Da im Fall von **2-d** bislang allerdings nur die Kristallisation mit deuteriertem Chloroform gelang, liegen lediglich Informationen über die $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande vor.^[33,40,41] Gemäß Ref. 33 genügt die Anwendung eines Umrechnungsfaktors von 1,363, der den Unterschied für die reduzierten Massen von Wasserstoff und Deuterium berücksichtigt, auf die Werte von $\nu(\text{C15-D15})$ allerdings nicht, um mittels Ausdrucks (1) eine verlässliche C-D-Bindungslänge $d(\text{C-D})$ abschätzen zu können. Daher benötigt es hierfür einer Abwandlung des Ausdrucks von McKean (siehe Gleichung (2)).^[33] Zwar kann mit Hilfe von Formel (2) eine Abschätzung der C15-D15-Bindungslänge erfolgen, doch muss dafür zumindest die Position von $\nu(\text{C15-H15})$ in dem nicht-deuterierten Komplexanalogon von **2-d** bei $P = 0,0001 \text{ GPa}$ bekannt sein, die als Referenz dient ($\nu_{\text{is}}(\text{C-H})_{\text{Ref}}$).^[33] Da dies nicht der Fall ist, wird in Übereinstimmung mit Ref. 33 für eine Abschätzung der C15-D15-Bindungslänge von **2-d** auf die entsprechenden Absorptionsbandenpositionen $\nu(\text{C15-H15})$ ($\nu_{\text{is}}(\text{C-H})_{\text{Ref}}$) und $\nu(\text{C15-D15})$ ($\nu_{\text{is}}(\text{C-D})_{\text{Ref}}$) der Referenzverbindung **4** bzw. **4-d** zurückgegriffen, die bei Umgebungsdruck bei 2848 cm^{-1} (siehe Tabelle 6) bzw. 2146 cm^{-1} (siehe Tabelle 7) liegen. Diese Näherung ist hinsichtlich der Ähnlichkeit der σ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe **2-d** und **4** möglich (siehe Kapitel 4.2.1). Für die druckabhängige Abschätzung von $d(\text{C-D})$ des deuterierten Trichlormethan-Moleküls wird nun lediglich für $\nu_{\text{is}}(\text{C-D})$, die in Abhängigkeit des Drucks ermittelte Maximumsposition von $\nu(\text{C15-D15})$ eingesetzt. Die anderen Zahlenwerte bleiben konstant.

$$d(\text{C} - \text{D}) = 1,3982 \text{ \AA} - 1,023 \cdot 10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{cm}^{-1}} \cdot \{ \nu_{\text{is}}(\text{C} - \text{H})_{\text{Ref}} - 1,363 \cdot [\nu_{\text{is}}(\text{C} - \text{D})_{\text{Ref}} - \nu_{\text{is}}(\text{C} - \text{D})] \} \quad (2)$$

Ausgehend von der Referenzbindungslänge für freies Chloroform (Gasphase) von $1,088 \text{ \AA}$ – Berechnung der Bindungslänge basierend auf der Position der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode bei 3034 cm^{-1} ^[149] und Formel (1) – ist die Aktivierung der C15-D15-Bindung infolge der Koordination des Chloroform-Moleküls an das Platinatom gemäß Formel (2) mit einer Bindungslängenzunahme um $0,019 \text{ \AA}$ [$0,012 \text{ \AA}$]^{xviii} auf etwa $1,107 \text{ \AA}$ [$1,090 \text{ \AA}$] (siehe Tabelle 4) verbunden.^{xix} Im Vergleich dazu fällt die druckinduzierte Änderung der Bindungslänge bis hin zu $P = 3,0 \text{ GPa}$ mit $0,003 \text{ \AA}$ [$-0,001 \text{ \AA}$] deutlich geringer aus. Die herausgearbeitete Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ für $4,0 \text{ GPa} < P \leq 7,0 \text{ GPa}$, die nach Ausdruck (2) mit einer Kompression der Bindungslänge korreliert, resultiert für $P = 7,0 \text{ GPa}$ in einer C15-D15-Bindungslänge von etwa $1,109 \text{ \AA}$ [$P = 6,0 \text{ GPa}$: $1,086 \text{ \AA}$] (siehe Tabelle 4).

^{xviii} In eckigen Klammern sind die Ergebnisse der Festkörperrechnungen, d. h. der daraus erhaltenen relaxierten Geometrien angegeben.

^{xix} Der von McKean eingeführte Ausdruck beinhaltet einen Constraint, der den Unterschied zwischen der C-D- und C-H-Bindungslänge von $0,002 \text{ \AA}$ ^[62] festlegt.

Druck ^[41] [GPa]	$\nu(\text{C-D})^{[41]}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu(\text{C-D})^{[41]}$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-D})$ [Å]
0,0001	2143	0	1,107
1,0	2125	-18	1,110
2,0	2123	-20	1,110
3,0	2121	-22	1,110
4,0	2121	-22	1,110
5,0	2123	-20	1,110
6,0	2125	-18	1,110
7,0	2129	-14	1,109

Tabelle 4: Aufgelistet ist die druckabhängig ermittelte Maximumsposition von $\nu(\text{C15-D15})$ für **2-d**.^[41] Zur Vereinfachung wird $\nu(\text{C15-D15})$ in der Tabelle als $\nu(\text{C-D})$ bezeichnet. $\Delta\nu(\text{C-D})$ gibt die druckbedingte Verschiebung von $\nu(\text{C-D})$ an. Basierend auf der Position von $\nu(\text{C-D})$ wird mit Hilfe von Formel (2) die C-D-Bindungslänge $d(\text{C-D})$ abgeschätzt.

Anders als für **1** bleibt für **2-d** eine druckbedingte Aktivierung von C-H-Bindungen des (btz-*N,N'*)-Liganden bis hin zu $P = 7,0$ GPa im Wesentlichen aus. So bildet die druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von **2-d** im Spektralbereich von 2900 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ lediglich Rotverschiebungen um maximal 3 cm⁻¹ für die wenig intensiven Absorptionsbanden bei 2846 cm⁻¹ und 2879 cm⁻¹ ab. Spätestens ab einem Druck von 2,0 GPa schieben diese Schwingungsmoden blau. Die Überprüfung des Kristallstrukturmodells von **2-d** gibt Hinweise, weshalb eine druckinduzierte Schwächung von C-H-Bindungen des (btz-*N,N'*)-Liganden durch sekundäre intermolekulare Pt···H-C-Wechselwirkungen ausbleibt. So betragen die kürzesten Pt···H-Atomabstände zwischen C-H-Bindungen eines (btz-*N,N'*)-Liganden zu einem benachbarten Platinatom 3,72 Å und 3,52 Å ($P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K).^[40] Aus den Festkörperrechnungen an **2** folgen minimale Pt···H-Atomabstände von 3,894 Å bzw. 3,207 Å. Damit sind diese signifikant länger als die beiden kürzesten für **1** identifizierten Pt···H-Atomabstände von 3,06 Å und 2,90 Å ($P = 0,0001$ GPa und $T = 293(2)$ K). Demnach deuten die Ergebnisse der röntgenographischen sowie druckabhängigen IR-spektroskopischen Untersuchung an **2-d** auf ungenügende strukturelle Voraussetzungen zur Ausbildung ausreichend starker, sekundärer intermolekularer Pt···H-C-Wechselwirkungen hin, die eine deutliche Aktivierung von C-H-Bindungen bewirken könnten. Dies könnte auch erklären, weshalb in dem unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektrum von **2-d** keine $\nu(\text{C-H})$ -Absorptionsbande des (btz-*N,N'*)-Liganden bei ähnlich tiefen Wellenzahlen vorliegt wie in dem IR-Spektrum von **1**.

Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Druckstudie an **2-d**^[41] zeigen, dass infolge einer Druckerhöhung auf 3,0 GPa die Aktivierung der C15-D15-Bindung durch die partiell-kovalente Pt···D15-C15-Wechselwirkung stärker ausgeprägt ist als jene der C3-H3A-Bindung in **1** via sekundärer intermolekularer Pt···H3A-C3-Wechselwirkung. Dabei ist die druckinduzierte Aktivierung der C15-D15-Bindung zu Beginn der Druckstudie deutlich stärker als für die C3-H3A-Bindung in **1** und verringert sich mit höherem Druck bis schließlich eine Blauverschiebung der zugehörigen $\nu(\text{C15-D15})$ -Mode auftritt (siehe Abbildung 27). Diese Blauverschiebung deutet darauf hin, dass die druckbedingte Änderung der Pt···D15-C15-Wechselwirkung nicht genügt, um die druckinduzierte Kompression der C15-D15-Bindung zu kompensieren. Im Gegensatz dazu erfährt die C3-H3A-Bindung abgesehen von einer Unterbrechung im Druckintervall von 1,1 – 1,6 GPa eine schwächere jedoch kontinuierlichere Aktivierung. Diese setzt sich bis hin zum angelegten Maximaldruck von 14,0 GPa fort und beläuft sich auf insgesamt 31 cm⁻¹. Der Grund für die kontinuierliche Aktivierung der C3-H3A-Bindung ist vermutlich, dass intermolekulare Pt···H3A-Atomabstand zu Beginn der Druckstudie noch relativ groß ist und druckbedingt noch weiter abnehmen kann, was mit einer stetigen Zunahme der Pt···H3A-C3-

Wechselwirkung einhergeht. Eine Verstärkung der Aktivierung der C3-H3A-Bindung unter Druckanstieg ist für **1** allerdings nicht zu verzeichnen. Eher scheint es als schwäche sich die Bindungsaktivierung für $P > 5,2$ GPa ab (siehe Abbildung 27).

4.1.3 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$

Um Zweifel auszuräumen, dass es sich bei **2-d** um einen $\eta^1\text{-}\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex^[33,40,41] handelt, für welchen die C15-D15-Bindung des koordinierenden Trichlormethan-Moleküls nicht – wie von Thakur *et al.* für den verwandten Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ vorgeschlagen – über eine $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Pt}^{\delta+}$ -Wasserstoffbrückenbindung wechselwirkt, eignen sich weiterführende Untersuchungen an $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ (**3**) bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**).^[33,48] Für **3** bzw. **3-d** koordiniert das Trichlormethan-Molekül nicht an das Platinatom, sondern vielmehr an den Chlorido-Liganden des Pt(II)-Komplexes **1** (siehe Abbildung 28).^[33] Damit wechselwirkt das Chloroform-Molekül in dieser Verbindung über eine klassische $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit dem Chlorido-Liganden des Übergangsmetallatoms.^[33] Dass es zwei Minima auf der Potentialhyperfläche der auskristallisierten Verbindung gibt, was sowohl die Isolation von **3/3-d** als auch **2-d** ermöglicht, ist bemerkenswert und erlaubt es, den Einfluss herauszuarbeiten, den u. a. der Wechselwirkungsmodus auf die Aktivierung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls nimmt.^[33] Die Identifikation von Unterschieden, welche die Ausübung externen Drucks auf die Aktivierung polarer C-H-Bindungen bewirken, die statt über eine C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung über eine $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung an **1** koordinieren, steht im Fokus der weiteren Diskussion.

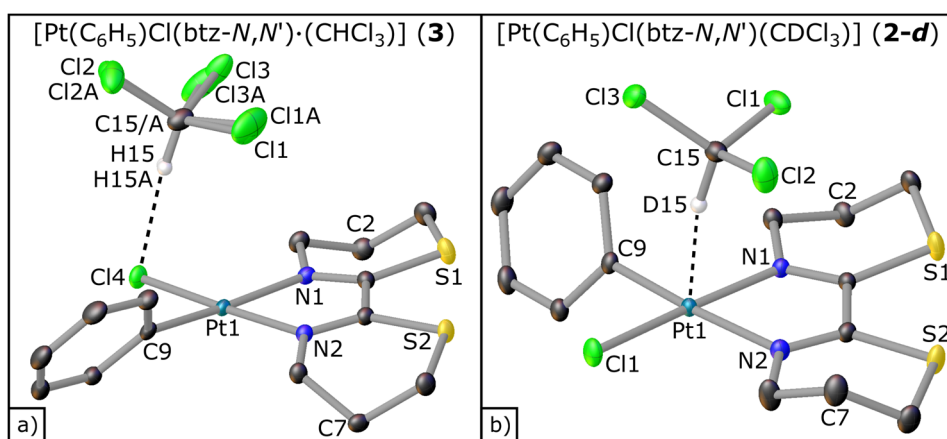


Abbildung 28: Ortep-Darstellung der Strukturmodelle (50% Ellipsoide) von **3**^[33] (a) und **2-d**^[40] (b), die auf Röntgenbeugungsmessungen bei Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K beruhen.^[111] Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome der Pt(II)-Fragmente aus der Darstellung entfernt worden.

Abbildung 28a zeigt das Strukturmodell von **3** bei Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K und bildet neben der von **2-d** unterschiedlichen Koordination des Chloroform-Moleküls auch dessen Fehlordnung ab.^[33] Dabei ist diejenige fehlgeordnete Komponente mit einem etwas höheren Besetzungsfaktor (Besetzung 0,569(19) zu 0,431(19))^[33], anders als für das Strukturmodell bei 293(2) K, geringfügig weiter in Richtung des Platinatoms verkippt. Für die nachfolgende Strukturdiskussion wird den Atombezeichnungen desjenigen Chloroform-Moleküls mit niedrigerem Besetzungsfaktor der Namenszusatz „A“ beigelegt. Neben der Fehlordnung des Chloroform-Moleküls in **3** fällt die zu **2-d** (siehe Abbildung 28b) unterschiedliche Konformation der (btz- N,N')-Liganden auf. Während für **3** sowohl das C2- als auch das C7-Atom unterhalb der vom Platin- und den beiden Stickstoffatomen aufgespannten Ebene liegen, befindet sich in der Darstellung von Abbildung 28b das C2-Atom von **2-d** unterhalb und das C7-Atom oberhalb der entsprechenden Ebene.

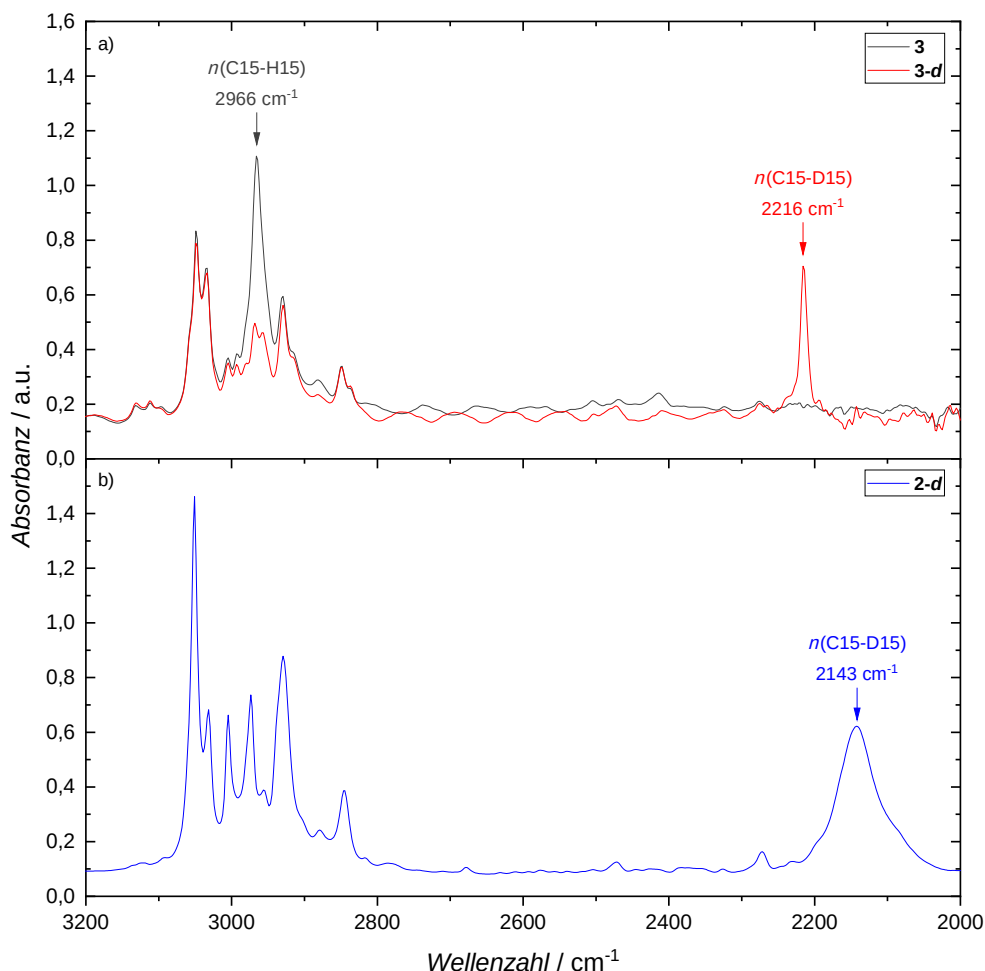


Abbildung 29: a) Gegenüberstellung der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren von **3** (grau) und **3-d** (rot). b) IR-Spektrum des verwandten metallorganischen Komplexes **2-d** (blau).^[41] Dargestellt ist jeweils der Spektralbereich von 3200 – 2000 cm^{-1} .

Die Gegenüberstellung der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren von **3** und **3-d** (siehe Abbildung 29a und Abbildung 124 in Kapitel 11.2) erlaubt es, die Absorptionsbande mit Maximumsposition bei 2966 cm^{-1} eindeutig der $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsmode zuzuordnen. Die entsprechende $\nu(\text{C15-D15})$ -Schwingungsmode ist im IR-Spektrum von **3-d** bei 2216 cm^{-1} vorzufinden. Die Gegenüberstellung der IR-Spektren von **3-d** und **2-d**^[41] zeigt wiederum, dass sich je nach Koordination des Chloroform-Moleküls an das Pt(II)-Fragment sowohl die Schärfe als auch Position der $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande deutlich voneinander unterscheiden (siehe Abbildung 29b).^[33] Die $\nu(\text{C15-D15})$ -Streckschwingungsmode ist in **3-d** beispielsweise um 73 cm^{-1} relativ zur entsprechenden Bandenposition in **2-d** bei 2143 cm^{-1} ^[41] blauverschoben. Zudem ist diese Absorptionsbande im Fall von **2-d** deutlich verbreitert. Relativ zur Position der $\nu(\text{C-D})$ -Streckschwingungsmode von freiem CDCl_3 (Gasphase) bei 2262 cm^{-1} ^[149] fällt die Rotverschiebung der Absorptionsbande signifikant stärker aus, wenn das Chloroform-Molekül an das Platinatom ($\Delta\nu(\text{C15-D15}) = -119\text{ cm}^{-1}$) und nicht an dessen Chlorido-Liganden ($\Delta\nu(\text{C15-D15}) = -46\text{ cm}^{-1}$) koordiniert. Entsprechend des empirischen Ausdrucks von McKean (siehe Formel (1) in Kapitel 4.1.2) bedingt die Aktivierung der C15-H15-Bindung des Chloroform-Moleküls durch Koordination an den Chlorido-Liganden eine Zunahme der C15-H15-Bindungslänge um etwa $0,007\text{ \AA}$ [$0,005\text{ \AA}$] auf etwa $1,095\text{ \AA}$ [$1,083\text{ \AA}$].^[61,62] Im Vergleich dazu resultiert die Koordination des Chloroform-Moleküls an das Übergangsmetallatom in einer wesentlich deutlicheren Aktivierung und einer C15-D15-Bindungslänge von etwa $1,107\text{ \AA}$ (siehe Kapitel 4.1.2).

Abgesehen von diesen bereits unter Umgebungsbedingungen festzustellenden Unterschieden liegt der Fokus im Weiteren in der Untersuchung der druckabhängigen Entwicklung der $\text{Cl}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung in **3**. Dazu erfolgten röntgenographische sowie komplementäre IR-spektroskopische Hochdruckstudien an Proben von **3** und **3-d**. Die auf der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie basierenden Kristallstrukturmodelle können dabei aufzeigen, ob das an das Pt(II)-Fragment koordinierende Chloroform-Molekül seine Orientierung beibehält oder druckbedingt ändert. Auch hinsichtlich der Identifikation sich druckbedingt ausbildender intermolekularer Wechselwirkungen ist eine Analyse des Kristallstrukturmodells von **3** für verschiedene Druckpunkte unerlässlich.

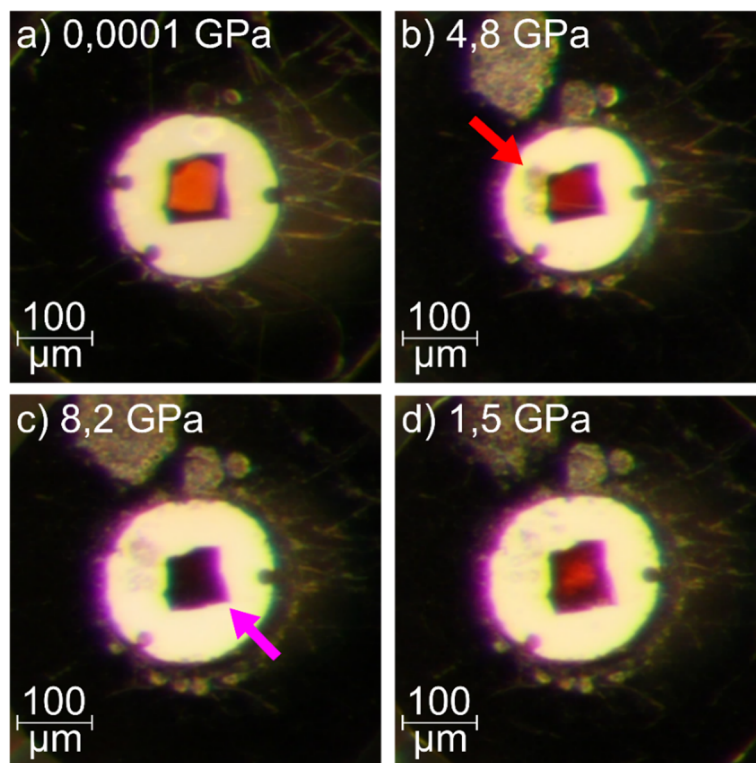


Abbildung 30: Für die zweite Röntgendiffraktions-Hochdruckstudie verwendete einkristalline Probe von **3** im Zentrum der Druckkammer einer MB-DAC a) vor Durchführung des Füllprozesses b) bei $P = 4,8$ GPa. Einer der drei am Druckkammerrand platzierten Rubine wurde infolge des Füllprozesses aus der Druckkammer hinausgeschwemmt. Der rote Pfeil weist auf ein Konglomerat aus Kristalliten (höchstwahrscheinlich Eis) neben der Probe. c) Ein pinker Pfeil hebt die Abspaltung eines Kristallbruchstücks hervor. d) Teilweise Aufhellung der Probe nach Reduktion des Drucks auf 1,5 GPa.

Für die Röntgendiffraktions-Hochdruckstudie wurde ein Einkristall von **3** zusammen mit Rubinen, die der Druckbestimmung dienen (siehe Kapitel 9.2.2), in der Druckkammer einer MB-DAC (siehe Kapitel 2.2.1) platziert. Als Druckmedium konnte mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit installierten Aufbaus für kryogene Füllungen (siehe Kapitel 7.2) auf flüssigen Stickstoff zurückgegriffen werden. Im Zuge der Druckstudie wurden Beugungsintensitätensätze bis hin zu $P = 4,6$ GPa aufgenommen (1. Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie). Hinsichtlich der bereits fortgeschrittenen Beschädigung der Probe wurde von einer weiteren Druckerhöhung abgesehen. Daher erfolgte eine Wiederholung der Druckstudie (2. Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie) an einer weiteren einkristallinen Probe von **3** (siehe Abbildung 30 sowie Kapitel 9.2.2) für $P \geq 4,8$ GPa. Infolge der Druckerhöhung auf $P_{\max} = 8,2$ GPa, war wiederum eine deutliche Beschädigung der Probe festzustellen, deren Ausmaß sich u. a. durch die Abspaltung eines Probenbruchstücks zeigte (siehe Abbildung 30c). Ergänzt werden die

Datensätze der Druckaufbaureihe von denen, die im Zuge der Druckreduktion bei $P_{\text{Abläss}} = 5,9 \text{ GPa}$, $2,7 \text{ GPa}$, $1,5 \text{ GPa}$, $0,7 \text{ GPa}$ und $0,0001 \text{ GPa}$ aufgenommen wurden. Aufgrund der Beschädigung der Probe lag der Fokus im Zuge der Röntgendiffraktionsmessungen mit Verringerung des Drucks, wie auch für jene Messung bei $P_{\text{max}} = 8,2 \text{ GPa}$, auf der Bestimmung von Zellparametern.

Infolge des Druckanstiegs konnte wie auch für **1** und **2-d**^[41] eine optische Verdunklung der Probe erkannt werden. Eine Einschätzung, inwiefern diese optische Veränderung reversibel ist, wurde durch die druckbedingte Beschädigung der Probe unterbunden. Doch schien sich die Probe durch die Reduzierung des anliegenden Druckes auf $P_{\text{Abläss}} = 1,5 \text{ GPa}$ wiederum etwas aufzuhellen (siehe Abbildung 30d).

Die relative Druckabhängigkeit der aus den Röntgendiffraktions-Hochdruckstudien ermittelten Zellparameter von **3** ist in Abbildung 31 aufgetragen. Auffällig sind die sprunghaften Änderungen in der Druckabhängigkeit der Zellparameter a , c und β für $P > 4,6 \text{ GPa}$ (siehe Abbildung 31; Tabelle 16 und Tabelle 17 in Kapitel 9.2.2), die auf mögliche strukturelle Veränderungen hindeuten. Mit einer relativen Verkleinerung um ca. $-6,0 \%$ fallen diese für a am stärksten aus. Für den Zellparameter c liegt hingegen eine sprunghafte Zunahme um $+5,0 \%$ vor. Die abrupte Zellparameteränderung fällt für β am schwächsten aus und beläuft sich auf $-2,0 \%$. Für die Zellparameter b und V bleiben ähnlich signifikante Veränderungen in dem Druckbereich von $4,6 \text{ GPa} < P \leq 4,8 \text{ GPa}$ aus ($b = +0,7 \%$; $V = -0,6 \%$). Sowohl oberhalb als auch unterhalb von $P = 4,6 \text{ GPa}$ kann eine eher kontinuierliche Veränderung der Zellparameter beobachtet werden. Für $P > 4,8 \text{ GPa}$ erfahren sämtliche Zellparameter schließlich eine monotone Abnahme.^{xx}

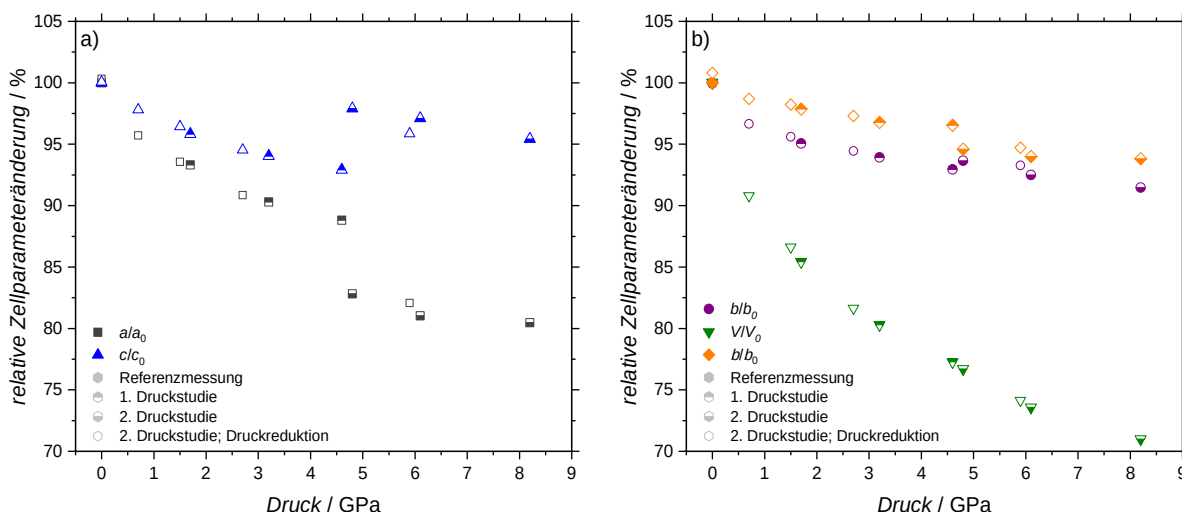


Abbildung 31: Relative Druckabhängigkeit der Zellparameter von **3** für a) a (grau) und c (blau) sowie b) b (lila), β (orange) und V (grün). In a) und b) sind die Zellparameteränderungen der ersten und zweiten Druckstudie an **3** bis hin zu $P_{\text{max}} = 8,2 \text{ GPa}$ aufgetragen. Der Referenzpunkt basiert auf einer Röntgenbeugungsmessung an einem Einkristall von **3** außerhalb einer Druckzelle bei $T = 293(2) \text{ K}$.

Inwieweit die druckinduzierten Zellparameteränderungen mit strukturellen Veränderungen korrelieren und welchen Einfluss diese beispielsweise auf intermolekulare Wechselwirkungen nehmen, wird im

^{xx} Im Rahmen der Druckreduktion der zweiten Druckstudie ermittelte Zellparameter (nicht ausgefüllte Symbole in Abbildung 31) implizieren, dass diese sprunghaften Veränderungen reversibel sind. Entsprechend gut fügen sich diese Zellparameter in den jeweilig ermittelten Verlauf der Druckaufbaureihe ein. Daher handelt es sich bei den sprunghaften Veränderungen der Zellparameter nicht um ein Artefakt infolge der abrupten Druckerhöhung von $0,0001 \text{ GPa}$ auf $4,8 \text{ GPa}$ (siehe Kapitel 9.2.2).

Folgenden anhand der druckabhängigen Entwicklung des Kristallstrukturmodells von **3** betrachtet. Für eine bessere Identifikation druckbedingter Veränderungen werden je zwei Kristallstrukturmodelle verschiedener Druckpunkte überlagert (siehe Abbildung 32). Die C15-H15-Bindungslänge des Trichlormethan-Moleküls in den Kristallstrukturmodellen ist entsprechend der Rückschlüsse der IR-spektroskopischen Hochdruckstudie an **3-d** angepasst (siehe Kapitel 9.2.2). Zwischen den Strukturmodellen von $P = 0,0001$ GPa und $P = 3,2$ GPa liegen in Übereinstimmung mit der monotonen Abnahme der Zellparameter für $P \leq 3,2$ GPa zunächst keine signifikanten strukturellen Veränderungen vor (siehe Abbildung 32a). Vielmehr ist ein Heranrücken des an das Pt(II)-Fragment koordinierenden Chloroform-Moleküls in Richtung der Pt-Cl4-Bindung zu erkennen. Für den Phenyl- sowie (btz- N,N')-Liganden können lediglich geringfügige Verdrehungen bzw. Verzerrungen erkannt werden.

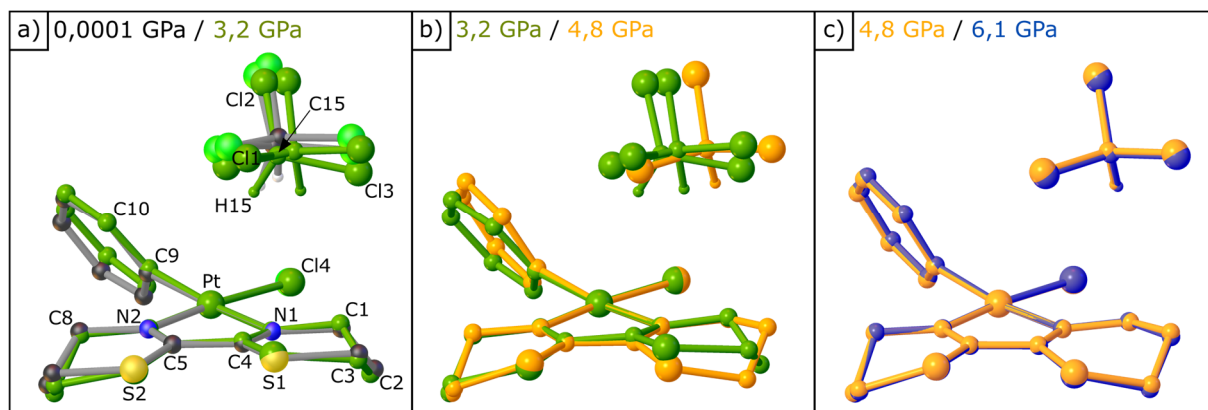


Abbildung 32: Überlagerte Kugel-Stab-Kristallstrukturmodelle von **3** für a) $P = 0,0001$ GPa und $P = 3,2$ GPa (grün), b) $P = 3,2$ GPa und $P = 4,8$ GPa (orange) und c) $P = 4,8$ GPa und $P = 6,1$ GPa (blau).^[111] Für Details hinsichtlich der Röntgenbeugungsexperimente siehe Kapitel 9.2.2. Wasserstoffatome, die nicht zum Chloroform-Liganden gehören, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Gegensatz dazu treten infolge des Druckanstiegs von 3,2 GPa auf 4,8 GPa beträchtliche Veränderungen für das Kristallstrukturmodell von **3** ein. So ordnet das Chloroform-Molekül im Zuge der Druckzunahme nicht nur aus, sondern erfährt zudem einen beträchtlichen Versatz sowie eine signifikante Verkippung in Richtung des Chlorido-Liganden (siehe Abbildung 32b). Die C-H-Bindung des Chloroform-Moleküls weist für $P = 4,8$ GPa damit eindeutig in Richtung des Cl4-Atoms und ist dem Übergangsmetallatom abgewandt. Für den (btz- N,N')-Liganden ist der Druckanstieg mit einem Umklappen des C2-Atoms in Richtung des Chloroform-Liganden verbunden, wohingegen das C3-Atom einen zum C2-Atom entgegengesetzten Versatz erfährt und sich von dem CHCl_3 -Liganden entfernt. Das S1-Atom scheint der Neuausrichtung des C3-Atoms zu folgen und entfernt sich ebenfalls etwas vom Chloroform-Liganden der asymmetrischen Einheit. Diese Neuordnung der Atome beschreibt eine druckinduzierte Konformationsänderung des (btz- N,N')-Liganden. Da sich, wie in Abbildung 32a dargestellt, für $P \leq 4,6$ GPa sowohl das C2- als auch C7-Atom unterhalb der Pt- N_2 -Ebene befinden, wird diese Konformation im Weiteren als *Wannenkonformation* (WK) bezeichnet. Für $P > 4,6$ GPa liegt hingegen die *Sesselkonformation* (SK) vor, da das C2-Atom im Gegensatz zum C7-Atom nicht mehr unterhalb der Pt- N_2 -Ebene vorzufinden ist.

Der Phenyl-Ligand des Platinatoms erfährt aufgrund der Druckzunahme auf $P = 4,8$ GPa einen ausgeprägten Versatz sowie eine Verdrehung. Somit sind die sprunghaften Änderungen der Zellparameter für $4,6 \text{ GPa} < P \leq 4,8 \text{ GPa}$ in der Tat mit erheblichen Veränderungen der Kristallstruktur von **3** verbunden. Der Raumgruppentyp der Verbindung bleibt allerdings unverändert: $P2_1/c$ [Int. Tables: Nr. 14]^[150].

Mit Druckerhöhung auf $P = 6,1$ GPa sind keine weiteren signifikanten strukturellen Veränderungen zu verzeichnen (siehe Abbildung 32c). Das an das Pt(II)-Fragment koordinierende Chloroform-Molekül wird durch die weitere Druckerhöhung lediglich noch weiter an das Komplexfragment herangepresst.

Der druckinduzierte Versatz des Trichlormethan-Moleküls in Richtung des Cl4-Atoms für $P > 4,6$ GPa, bildet sich in der druckabhängigen Entwicklung des $\angle \text{Pt, Cl4, C15}$ bzw. $\angle \text{Pt, Cl4, C15A}$ Winkels ab. Innerhalb des Druckbereichs von $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 4,6 \text{ GPa}$ liegen diese Winkel je nach betrachtetem Fehlordnungsmodell des Chloroform-Moleküls zwischen etwa 72° und 78° . Infolge der Druckerhöhung auf $4,8 \text{ GPa}$ steigt der $\angle \text{Pt, Cl4, C15}$ Winkel sprunghaft auf ca. $89,42(9)^\circ$ an. Dies impliziert, dass die C15...Cl4-Achse nun nahezu senkrecht zur Pt-Cl4-Bindung steht. Eine weitere Druckzunahme auf $6,1 \text{ GPa}$ bedingt eine Erhöhung des $\angle \text{Pt, Cl4, C15}$ Winkels auf $90,45(10)^\circ$. Allerdings weist die C-H-Bindung des Chloroform-Moleküls nicht direkt in Richtung des Cl4-Atoms, sondern ist etwas davon abgewandt (siehe Abbildung 32b). Der Winkel $\angle \text{Cl4, H15, C15}$ unterscheidet sich mit $141,9(5)^\circ$ ($P = 4,8 \text{ GPa}$) folglich stark von einem 180° Winkel. Für $P = 3,2 \text{ GPa}$ lag der Winkel noch bei $134,9(7)^\circ$ ($\angle \text{Cl4, H15, C15}$) bzw. $167,3(6)^\circ$ ($\angle \text{Cl4, H15A, C15A}$). Für das fehlgeordnete Chloroform-Molekül niedrigerer Besetzung ist die C15A-H15A-Bindung für $P = 3,2 \text{ GPa}$ somit deutlich stärker in Richtung des Cl4-Atoms orientiert. Die C15-H15 Bindung des fehlgeordneten Chloroform-Moleküls höherer Besetzung bleibt hingegen eher dem Platinatom zugewandt wie der relativ hohe $\angle \text{Pt, H15, C15}$ Winkel von $146,6(6)^\circ$ belegt ($P = 3,2 \text{ GPa}$; $\angle \text{Pt, H15A, C15A}$: $120,6(5)^\circ$). Mit Erreichen von $P = 4,8 \text{ GPa}$ liegt der $\angle \text{Pt, H15, C15}$ Winkel des ausgeordneten Chloroform-Moleküls bei lediglich $103,9(4)^\circ$. Die C15-H15-Bindung weist entsprechend nicht länger in Richtung des Platinatoms (siehe Abbildung 32b). Die Anordnung des Chloroform-Moleküls, deren C-H-Bindung in Richtung des Cl4-Atoms zeigt, scheint mit Druckanstieg damit gegenüber der zum Platinatom ausgerichteten Fehlordnung bevorzugt zu sein. Somit würde im Festkörper mit Druckanstieg die klassische $\text{Cl}^\delta \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{C}^\delta$ -Wasserstoffbrückenbindung gegenüber der $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{H-C})$ -Rückbindung bevorzugt ausgebildet.

Im Folgenden wird die Druckabhängigkeit ausgewählter Bindungslängen sowie Atomabstände in der asymmetrischen Einheit von **3** diskutiert.^{xxi} Entsprechend dem aus der Strukturüberlagerung ersichtlichen Versatz des Trichlormethan-Moleküls (siehe Abbildung 32b) ist mit dem Druckanstieg auf $P = 4,8 \text{ GPa}$ eine sprunghafte Atomabstandszunahme für Pt...C15 bzw. Pt...H15 zu erwarten. Abhängig davon, welches Fehlordnungsmodell für $P = 3,2 \text{ GPa}$ betrachtet wird, fällt diese sprunghafte Abstandszunahme unterschiedlich stark aus. Denn bis hin zu $P = 3,2 \text{ GPa}$ ist für Pt...C15A ($-0,10 \text{ \AA}$) bzw. Pt...H15A ($+0,01 \text{ \AA}$) eine relativ geringfügige Abstandsänderung zu verzeichnen, da nach einer ersten Verringerung des Atomabstands eine erneute Abstandszunahme vorliegt (siehe Abbildung 33a und c). Dahingegen ist für Pt...C15 ($-0,14 \text{ \AA}$) bzw. Pt...H15 ($-0,17 \text{ \AA}$) eine monotone Abstandsabnahme feststellbar. Aus dem Versatz des CHCl_3 -Moleküls in Richtung des Cl4-Atoms ($P > 4,6 \text{ GPa}$) resultiert daher für Pt...C15A ($+0,30 \text{ \AA}$) bzw. Pt...H15A ($+0,57 \text{ \AA}$) eine erheblich schwächere Zunahme als für Pt...C15 ($+0,53 \text{ \AA}$) bzw. Pt...H15 ($+1,09 \text{ \AA}$) (siehe Abbildung 33a und c). Im Gegensatz zu den Pt...C15/Pt...C15A und Pt...H15/Pt...H15A Atomabständen ähnelt sich die Druckabhängigkeit für die Cl4...C15/Cl4...C15A und Cl4...H15/Cl4...H15A Atomabstände bis hin zu $P = 3,2 \text{ GPa}$ (siehe Abbildung 33b und d). Auch die Druckerhöhung auf $P = 4,8 \text{ GPa}$ ist mit einer moderateren sprunghaften Änderung der jeweiligen Atomabstände verbunden (siehe Abbildung 33b und d).

^{xxi} Hinsichtlich der verringerten Qualität des Strukturmodells von **3** für $P = 4,6 \text{ GPa}$, was mit der fortgeschrittenen Beschädigung der Probe für diesen Druck zusammenhängt, wird im Text Bezug auf die für $P = 3,2 \text{ GPa}$ ermittelten Werte genommen. In den nachfolgenden Graphen sind die aus dem Kristallstrukturmodell zu $P = 4,6 \text{ GPa}$ ermittelten Parameter jedoch als zusätzliche Stützpunkte enthalten.

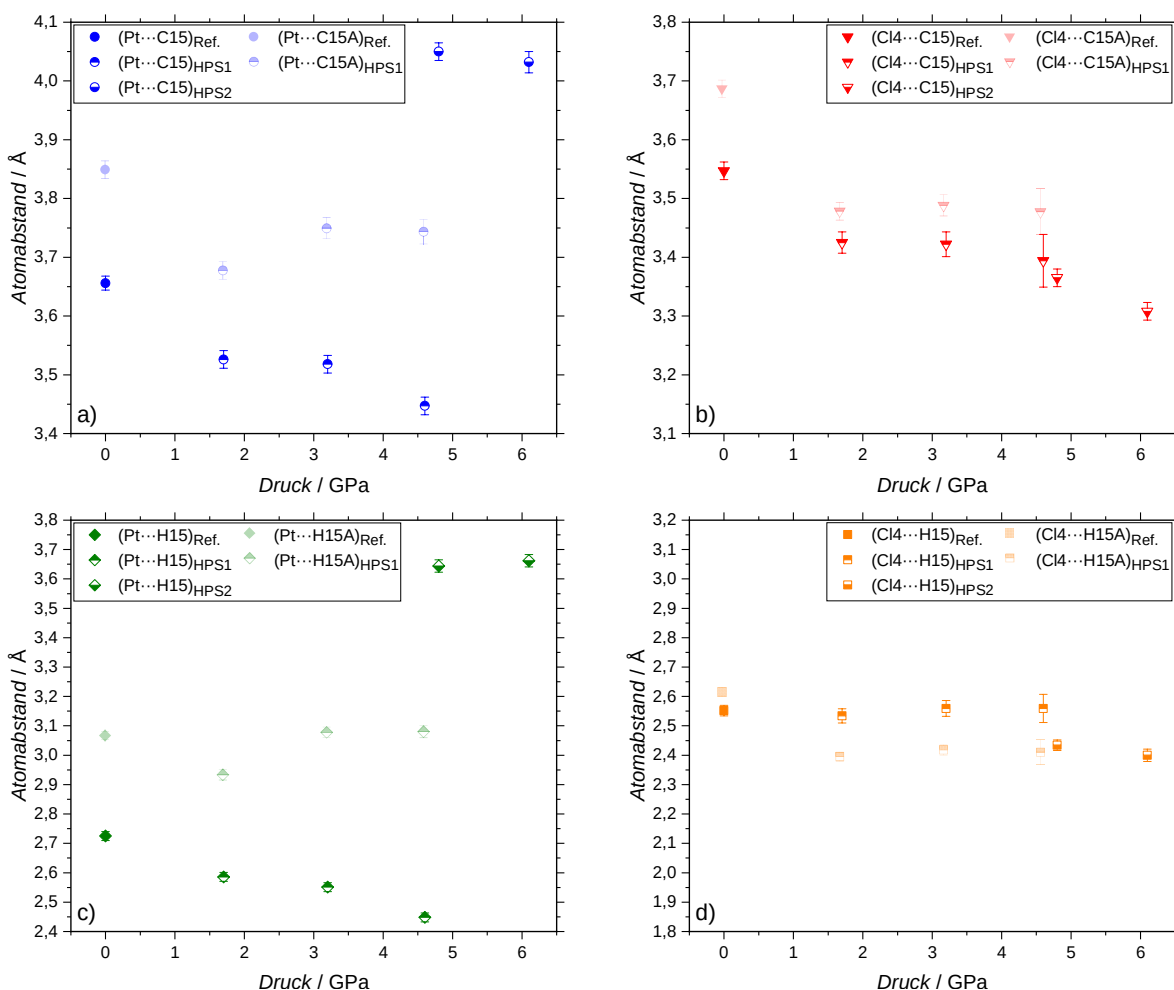


Abbildung 33: Druckabhängigkeit der Pt···C15- (a), Cl4···C15- (b), Pt···H15- (c) und Cl4···H15-Atomabstände (d) von **3**. Die Datenpunkte bilden ein Druckintervall von 0,0001 GPa bis hin zu 6,1 GPa ab. Datenpunkte für $0,0 \text{ GPa} < P \leq 4,6 \text{ GPa}$ basieren auf Ergebnissen der ersten Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie (HPS1) und Atomabstände für $P \geq 4,8 \text{ GPa}$ sind auf Basis der zweiten Röntgendiffraktions-Hochdruckstudie (HPS2) ermittelt worden. Der Referenzpunkt bei Umgebungsdruck ($T = 293(2) \text{ K}$) basiert auf einer Röntgenbeugungsmessung an einem weiteren Einkristall von **3** außerhalb einer Druckzelle. Die Fehlerbalken bilden jeweils die dreifach abgeschätzte Standardabweichung ab.

Die Betrachtung von Hirshfeld-Oberflächen eignet sich dazu herauszuarbeiten, welchen Einfluss die bis hierher festgestellten druckinduzierten strukturellen Veränderungen auf die inter- sowie intramolekularen Wechselwirkungen in **3** nehmen. Dabei bietet sich eine separate Erstellung von Hirshfeld-Oberflächen sowohl für das Pt(II)-Fragment als auch das daran koordinierende Chloroform-Molekül an (siehe Abbildung 34). Dadurch ist es möglich, auch die Wechselwirkungsverhältnisse zwischen dem Pt(II)-Fragment und dem CHCl_3 -Liganden differenziert bestimmen zu können. Für $P < 4,8 \text{ GPa}$ wurden beide Fehlerrichtungen des koordinierenden Trichlormethan-Moleküls bei der Erstellung der Hirshfeld-Oberflächen berücksichtigt (siehe Abbildung 34a und c). Allgemein resultiert die Druckerhöhung durch die voranschreitende Kompression von **3** in einer erheblichen Verkürzung intermolekularer Atomabstände. Daher nimmt sowohl die Anzahl als auch das Ausmaß der rot eingefärbten Kontaktflächen auf den Hirshfeld-Oberflächen druckbedingt zu.^[144,147] Besonderes Interesse kommt den druckinduzierten Änderungen der Oberflächen im Druckbereich von $3,2 \text{ GPa} \leq P \leq 4,8 \text{ GPa}$ zu, denn diese können Aufschluss darüber geben, inwiefern die Veränderungen

des Kristallstrukturmodells von **3** (siehe Abbildung 32) durch intermolekulare Wechselwirkungen zu erklären sind.

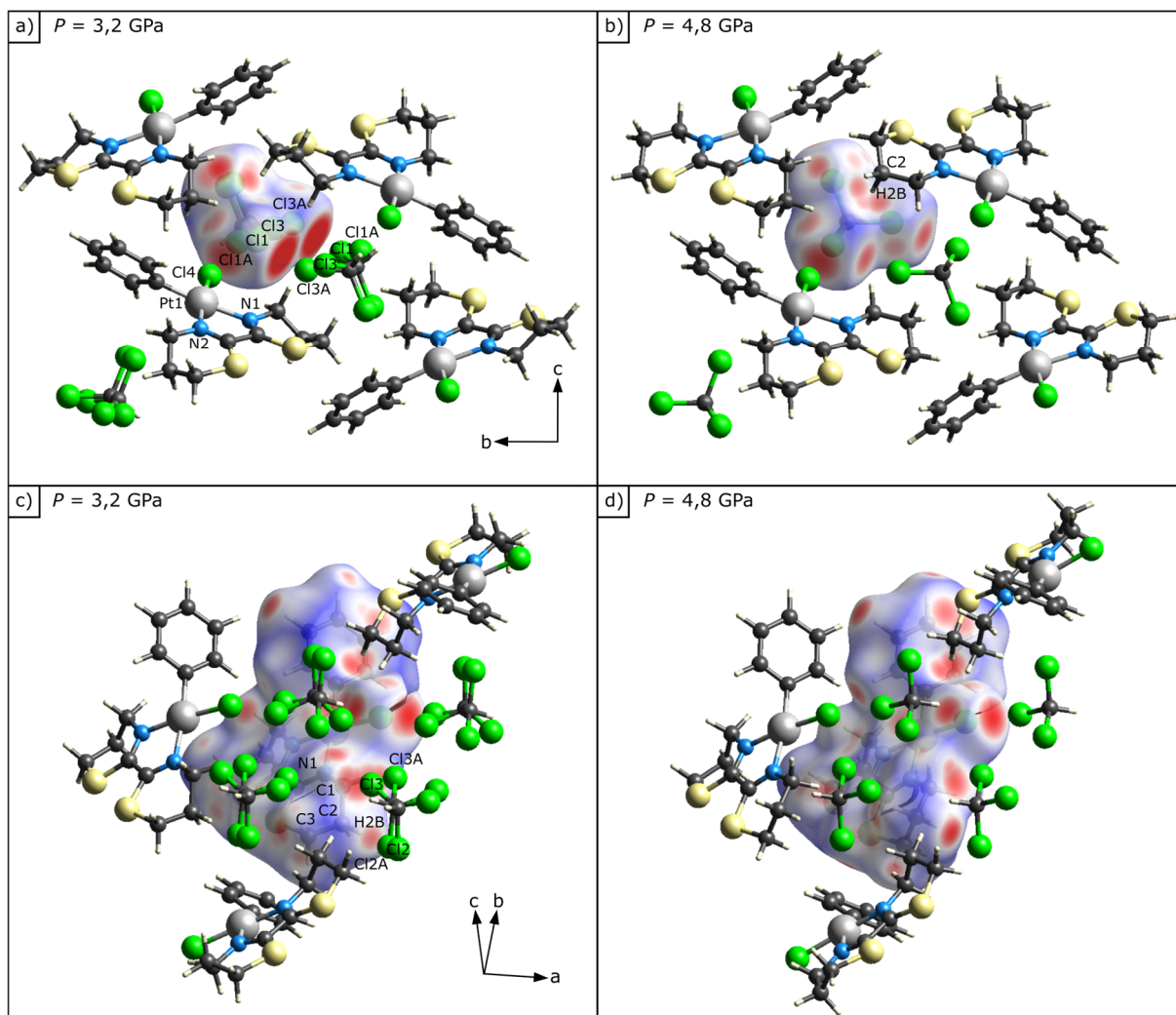


Abbildung 34: Hirshfeld-Oberflächen des Trichlormethan-Moleküls (a und b) und des Pt(II)-Fragments (c und d) von **3** für $P = 3,2 \text{ GPa}$ und $P = 4,8 \text{ GPa}$.^[135,143–147] Rot bzw. blau eingefärbt sind Flächenbereiche, die einen Abstand zwischen zwei Atomen abbilden, der geringer bzw. größer ist als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien r_{vdW} (lineare Farbskalierung von d_{norm} reicht hier von $-0,3232$ (rot) bis $1,0132$ (blau)).^[144,147]

Der Vergleich des Farbverlaufs der Hirshfeld-Oberflächen in Abbildung 34 deutet mit dem Druckanstieg von $3,2 \text{ GPa}$ auf $4,8 \text{ GPa}$ auf signifikante druckbedingte Veränderungen intermolekularer Wechselwirkungen hin. Dies ist teilweise auf die druckinduzierte Ausordnung und dem sprunghaften Versatz des Chloroform-Moleküls mit Erreichen von $P = 4,8 \text{ GPa}$ zurückzuführen. Ab diesem Druck scheint sowohl die Anzahl als auch die Stärke intermolekularer Wechselwirkungen ein kritisches Ausmaß erreicht zu haben, infolgedessen ein Ausordnen des Chloroform-Liganden energetisch begünstigt ist. Aus Abbildung 34a und Abbildung 34b geht hervor, dass ein Druckanstieg von $3,2 \text{ GPa}$ auf $4,8 \text{ GPa}$ außerdem in einem erhöhten Platzbedarf des koordinierenden Chloroform-Liganden in Richtung der c -Achse resultiert. Der zunehmende Platzbedarf entlang dieser Zellachse korreliert mit dem in Abbildung 31 beobachteten sprunghaften Anstieg des Zellparameters c . Gleichzeitig verringert sich durch die Ausordnung und den Versatz des CHCl_3 -Liganden der Platzbedarf entlang der a -Achse. Die sprunghafte Abnahme des Zellparameters a für $P = 4,8 \text{ GPa}$ ist somit konsistent zu den bereits

erwähnten Beobachtungen.

Ein hervorzuhebender intermolekularer Kontakt auf der Hirshfeld-Oberfläche des Chloroforms ist der zwischen dem Cl4- und dem Cl1- bzw. Cl1A-Atom (siehe Abbildung 34a und b). Mit Erhöhung des Drucks von 3,2 GPa auf 4,8 GPa zeichnet sich eine Vergrößerung der entsprechenden Kontaktfläche ab. Insgesamt ist infolge der Druckerhöhung eine ausgeprägte Abnahme des Cl4...Cl1/Cl1A-Atomabstands festzustellen (siehe Abbildung 35). Für $P = 3,2$ GPa liegt dieser Atomabstand, unabhängig von der betrachteten Fehlordnung des Chloroforms, deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Chlor-Atome von $3,50 \text{ \AA}$.^[143,144,147,151,152] Eine Druckerhöhung auf 6,1 GPa geht mit einer fortschreitenden Abnahme des Atomabstands auf $2,917(3) \text{ \AA}$ einher. Die druckbedingte Entwicklung dieses verkürzten intermolekularen Atomabstands ist vermutlich Grund für den Versatz bzw. die Verkipfung des Chloroform-Moleküls in Richtung des Cl4-Atoms für $P > 4,8$ GPa.

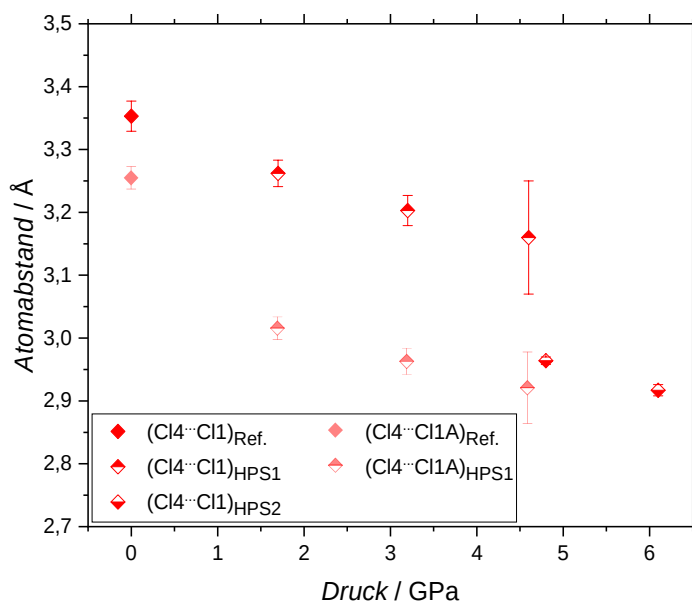


Abbildung 35: Druckabhängigkeit des intermolekularen Cl4...Cl1/Cl1A-Atomabstands in **3** für $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 6,1 \text{ GPa}$. Datenpunkte für $0,0 \text{ GPa} < P \leq 4,6 \text{ GPa}$ basieren auf Ergebnissen der ersten Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie (HPS1) und Atomabstände für $P \geq 4,8 \text{ GPa}$ liegen der zweiten Röntgendiffraktions-Hochdruckstudie (HPS2) zugrunde. Der Referenzpunkt bei Umgebungsdruck ($T = 293(2) \text{ K}$) basiert auf einer Röntgenbeugungsmessung an einem Einkristall von **3** außerhalb einer Druckzelle. Die Fehlerbalken repräsentieren die dreifach abgeschätzte Standardabweichung.

Mögliche Erklärungen weshalb es zu einer Änderung der Konformation des (btz- N,N')-Liganden kommt (siehe Abbildung 32), können der druckbedingten Analyse der Hirshfeld-Oberflächen allerdings nicht entnommen werden. So zeigt die Hirshfeld-Oberfläche des Pt(II)-Fragments für $P = 3,2 \text{ GPa}$ weder in Umgebung des C3- noch des C2-Atoms signifikante Kontaktflächen auf (siehe Abbildung 34c). Lediglich an dem C1-Atom bzw. dessen Wasserstoffatomen zeichnen sich ausgeprägte intermolekulare Kontakte ab. Auch infolge der Druckerhöhung auf 4,8 GPa und der damit verbundenen Konformationsänderung des (btz- N,N')-Liganden können auf der Hirshfeld-Oberfläche nur relativ schwach rot eingefärbte Kontaktflächen im Bereich des C2- und C3-Atoms erkannt werden (siehe Abbildung 34d). Nur seitlich liegt in Richtung des H2A-Atoms ein etwas auffälliger rötlicher Flächenbereich vor. Für das C1-Atom bzw. dessen Wasserstoffatome deuten sich für $P = 4,8 \text{ GPa}$ weiterhin starke intermolekulare Wechselwirkungen an.

Basierend auf diesen Erkenntnissen liegt die Hypothese nahe, dass die Konformationsänderung des (btz- N,N')-Liganden eine Folge des Versatzes des Trichlormethan-Moleküls ist. Ein Umklappen des C2-

bzw. C3-Atoms aufgrund beträchtlicher intermolekularer Wechselwirkungen scheint hingegen weniger wahrscheinlich.

Aus Abbildung 34a und b geht weiter hervor, dass infolge des Druckanstiegs von 3,2 GPa auf 4,8 GPa die C2-H2B-Bindung in eine Mulde der Hirshfeld-Oberfläche eines benachbarten Chloroform-Moleküls gedrückt wird. Diese Mulde wird von dem Kohlenstoffatom und den drei Chloratomen des CHCl_3 -Liganden aufgespannt. Die in Abbildung 34b dargestellte Anordnung ist das Resultat der Umorientierung des Trichlormethan-Moleküls und der damit einhergehenden Konformationsänderung des (btz- N,N')-Liganden. Die veränderte Ausrichtung der C2-H2B-Bindung bedingt die Ausbildung mehrerer Kontaktflächen auf der Hirshfeld-Oberfläche des Chloroform-Moleküls, welche auf die kurzen Atomabstände des H2B-Atoms zu den Atomen C15, Cl2 und Cl3 zurückzuführen sind (siehe Abbildung 34b). Da die C2-H2B-Bindung für $P < 4,8$ GPa noch von dem Chloroform-Molekül abgewandt ist, erfahren u. a. die druckabhängigen Verläufe der Atomabstände $\text{H2B}\cdots\text{Cl2}$ und $\text{H2B}\cdots\text{Cl3}$ sprunghafte Änderungen mit Erhöhung des Druckes auf 4,8 GPa (siehe Abbildung 36). Diese abrupte Verringerung des Atomabstands fällt für $\text{H2B}\cdots\text{Cl3}$ deutlich stärker aus als für $\text{H2B}\cdots\text{Cl2}$. Im Gegensatz dazu weist die C3-H3A-Bindung nach Umorientierung des Chloroform-Liganden sowie der Konformationsänderung des (btz- N,N')-Liganden im Druckintervall von $4,6 \text{ GPa} < P \leq 4,8 \text{ GPa}$ nicht mehr direkt in Richtung des Chloroform-Liganden.

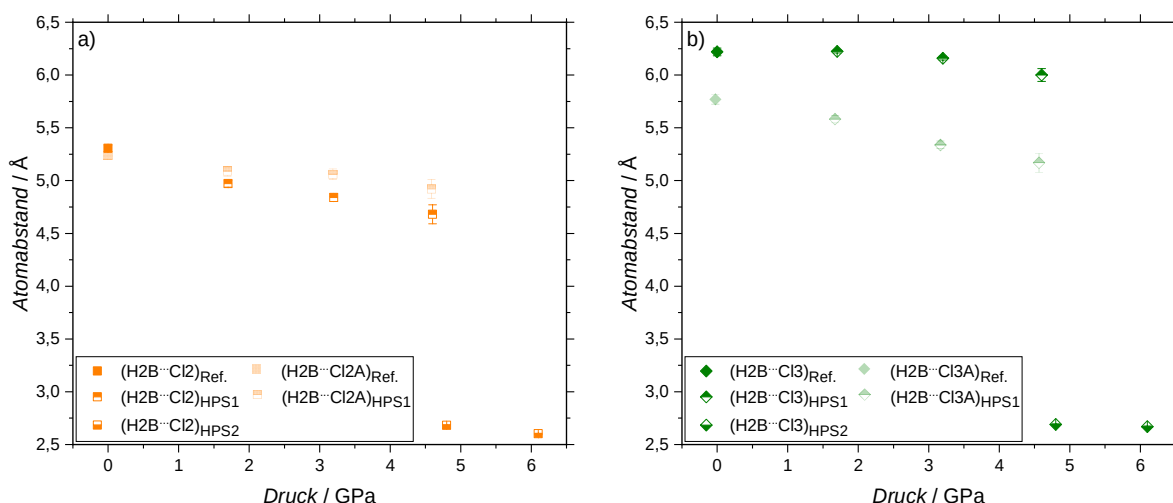


Abbildung 36: Druckabhängigkeit des intermolekularen $\text{H2B}\cdots\text{Cl2/Cl2A}$ - (a) und des $\text{H2B}\cdots\text{Cl3/Cl3A}$ -Atomabstands (b) von **3** im Zuge einer Druckerhöhung auf 6,1 GPa. Die Fehlerbalken der Datenpunkte repräsentieren die dreifach abgeschätzte Standardabweichung.

Inwieweit die strukturellen Veränderungen von **3** im Druckintervall von $4,6 \text{ GPa} < P \leq 4,8 \text{ GPa}$ reversibel sind, wurde im Rahmen der zweiten Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie untersucht (siehe Kapitel 9.2.2). Abbildung 37 zeigt dazu eine Überlagerung des Kugel-Stab-Strukturmodells von **3** für $P_{\text{Abläss}} = 1,5 \text{ GPa}$ und $P = 1,7 \text{ GPa}$.^{xxii} Das Strukturmodell für $P = 1,7 \text{ GPa}$ bildete noch keine markanten strukturellen Veränderungen ab und es ist ersichtlich, dass die strukturellen Veränderungen weitgehend reversibel sind. So nimmt das an das Pt(II) -Fragment koordinierende Chlorform-Molekül nach Verringerung des Drucks auf 1,5 GPa nahezu dessen Vergleichsposition für $P = 1,7 \text{ GPa}$ ein. Auch wechselt die *Sesselkonformation* des (btz- N,N')-Liganden infolge des Druckablasses erneut in die

^{xxii} Für die Diskussion der Resultate ist zu berücksichtigen, dass sich die Kristallqualität infolge des Druckanstiegs auf 8,2 GPa signifikant verschlechterte (siehe Abbildung 30), weshalb die Qualität der Datensätze beeinträchtigt ist. Nichtsdestotrotz war die Erstellung eines Kristallstrukturmodells von **3** für $P_{\text{Abläss}} = 1,5 \text{ GPa}$ möglich.

Wannenkonformation. Lediglich die Fehlordnung des Chloroform-Moleküls, die oberhalb von $P = 4,8$ GPa unterdrückt wurde, konnte in dem Strukturmodell für $P_{\text{Abläss}} = 1,5$ GPa nicht wieder herausgearbeitet werden. Eine Erklärung hierfür könnte die beeinträchtigte Qualität des Kristallstrukturmodells infolge der verschlechterten Probenqualität sein (siehe Kapitel 9.2.2). Auf diesen Umstand ist vermutlich auch die Verzerrung des (btz- N,N')-Liganden mit dessen u. a. versetzter N1-Atomposition zurückzuführen. Nichtsdestoweniger weisen diese strukturellen Erkenntnisse aus der Druckablassmessung in Übereinstimmung mit den Resultaten der druckabhängigen Zellparameterentwicklung (siehe Abbildung 31) auf eine weitreichende Reversibilität der druckinduzierten Änderungen hin.

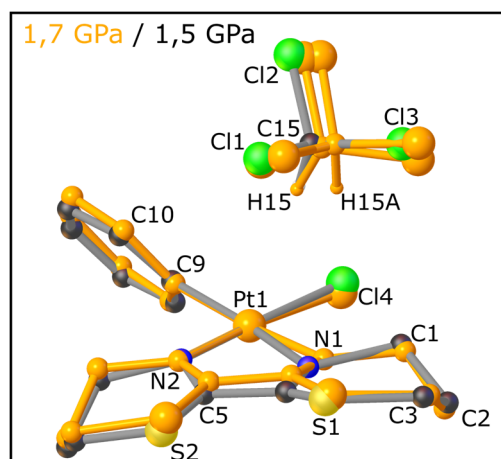


Abbildung 37: Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **3** in Kugel-Stab-Darstellung für $P = 1,7$ GPa (orange) und $P_{\text{Abläss}} = 1,5$ GPa.^[111] Zur Vereinfachung der Darstellung sind die Wasserstoffatome des Pt(II)-Fragments nicht abgebildet.

Die Ergebnisse der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **3** zeigen zwar einen druckbedingten Versatz des an das Pt(II)-Fragment koordinierenden Chloroform-Moleküls auf, doch ist dessen C15-H15-Bindung im Wesentlichen stets in Richtung des Chlorido-Liganden des Platinatoms ausgerichtet. Dies bekräftigt das Vorliegen einer $\text{Cl}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung bis hin zu einem Druck von mindestens 6,1 GPa. Während die druckinduzierte Abnahme des $\text{Cl4} \cdots \text{C15}$ -Atomabstands (siehe Abbildung 33b) auf eine verstärkte Wechselwirkung der C15-H15-Bindung mit dem Cl4-Atom hindeuten könnte, ändert sich der $\text{Cl4} \cdots \text{H15}$ -Atomabstand (siehe Abbildung 33d) kaum. Dies impliziert eine aufgrund der Druckerhöhung etwas weniger direkte Ausrichtung der C15-H15-Bindung in Richtung des Cl4-Atoms, was von der Druckabhängigkeit des $\angle \text{Cl4}, \text{H15A}, \text{C15A} / \angle \text{Cl4}, \text{H15}, \text{C15}$ Winkels untermauert wird ($P = 0,0001$ GPa: $167,7(6)^\circ$; $P = 4,8$ GPa: $141,9(5)^\circ$; $P = 6,1$ GPa: $139,1(5)^\circ$). Inwieweit die Ausübung von Druck nun eine Aktivierung der C15-H15-Bindung bedingt, kann mit Hilfe der Ergebnisse IR-spektroskopischer Hochdruckstudien an **3** aufgeklärt werden.

Für diese wurde auf eine Syassen-Holzapfel-DAC (siehe Kapitel 2.2.2) zurückgegriffen, in deren Druckkammer neben dem dunkelrot-transparenten Probenstück auch Rubine zur Druckbestimmung platziert wurden (siehe Kapitel 9.1.1.2). Als Druckmedium diente Stickstoff, dessen quasi-hydrostatisches Limit bei etwa 13 GPa^[64] liegt. Der untersuchte Druckbereich lag zwischen 0,0001 GPa und 15,9 GPa. Infolge der Druckzunahme konnte neben einer erheblichen Kompression der Probe wiederum eine optische Verdunklung beobachtet werden (siehe Abbildung 38). Sowohl die Verdunklung als auch die Kompression der Probe ist weitgehend reversibel (siehe Abbildung 38). Zur Prüfung, inwieweit auch die druckinduzierten Änderungen im IR-Spektrum von **3** umkehrbar sind, wurden zusätzlich IR-spektroskopische Messungen im Zuge des Druckablassprozesses aufgenommen.

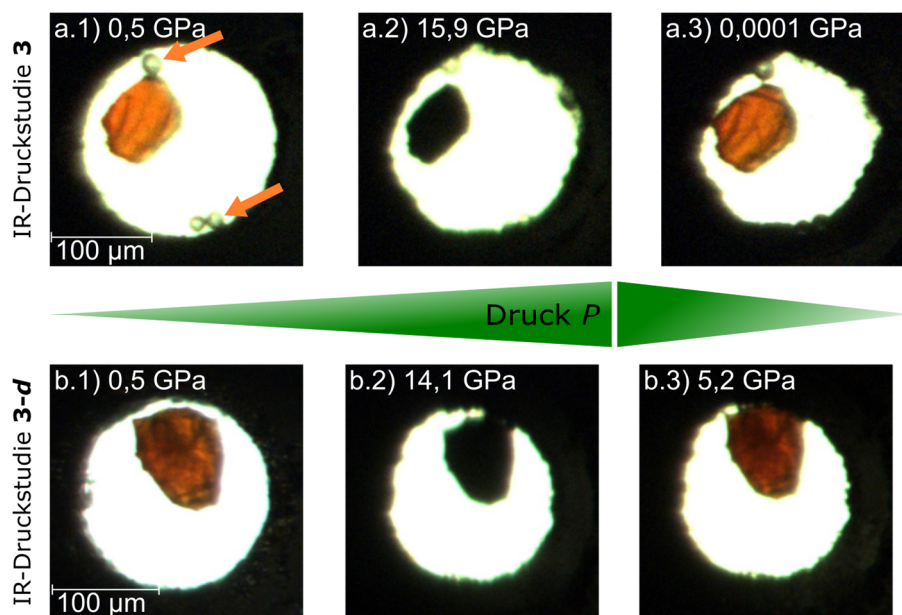


Abbildung 38: a) Fotoserie des Druckkammerinhalts der Syassen-Holzapfel-DAC in welcher ein Probenstück von **3** platziert ist. Gezeigt sind sowohl Fotos im Zuge des Druckanstiegs ($P = 0,5$ und $P_{\text{max}} = 15,9$ GPa) als auch der Druckreduktion ($P_{\text{Ablass}} = 0,0001$ GPa). Orangene Pfeile heben die Position der Rubine am Druckkammerrand hervor. b) Probenstück von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N') \cdot (\text{CDCl}_3)]$ (**3-d**) in der Druckkammer einer Syassen-Holzapfel-DAC für $P = 0,5$ GPa, $P_{\text{max}} = 14,1$ GPa sowie $P_{\text{Ablass}} = 5,2$ GPa.

Im Fokus der IR-spektroskopischen Untersuchung steht die Position der $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsbande. Auf eine Bindungsaktivierung würde die druckbedingte Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ hinweisen, die in dem unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektrum an **3** bei 2966 cm^{-1} liegt (siehe Abbildung 39). In den Spektren der IR-spektroskopischen Druckstudie an **3** zeichnet sich allerdings eine Stagnation der Maximumsposition von $\nu(\text{C15-H15})$ bis hin zu $P = 1,1$ GPa ab. Mit Erreichen von $P = 1,8$ GPa kann eine Aufspaltung der $\nu(\text{C15-H15})$ -Absorptionsbande beobachtet werden (siehe Abbildung 39), die höchstwahrscheinlich auf eine bereits bei einem Druck von $0,0001$ GPa vorliegende Überlagerung von Schwingungsmoden zurückgeführt werden kann. Darauf deuten u. a. zwei sich abzeichnende Schultern der $\nu(\text{C15-H15})$ -Absorptionsbande hin (siehe Abbildung 39). Auch die Absorptionsbanden, die in dem IR-Spektrum des deuterierten Komplexanalogons **3-d** in etwa an Position von $\nu(\text{C15-H15})$ vorliegen (siehe Abbildung 29), stützen diese Vermutung. Aufgrund der erwähnten Aufspaltung bzw. Überlagerung von Absorptionsbanden ist eine zweifelsfreie Analyse des druckabhängigen Verhaltens von $\nu(\text{C15-H15})$ nun nicht möglich. Eine bemerkenswerte Auffälligkeit, die jedoch aus der Auswertung der druckabhängig aufgenommenen IR-Spektren von **3** folgt, ist die im Spektrum ($P = 7,3$ GPa) bei 2862 cm^{-1} vorliegende Absorptionsbande, die sich mit zunehmendem Druck immer deutlicher vom Untergrund abhebt und eine ausgeprägte Rotverschiebung erfährt. Diese Verschiebung beläuft sich in dem Druckintervall von $7,3\text{ GPa} < P \leq 12,8\text{ GPa}$ auf 14 cm^{-1} . Oberhalb von $P = 12,8$ GPa stagniert die Maximumsposition der Absorptionsbande bis hin zu $P_{\text{max}} = 15,9$ GPa. Von einer weiteren Druckerhöhung wurde abgesehen, um zum einen das quasi-hydrostatische Limit des Druckmediums nicht noch weiter zu überschreiten und zum anderen um eine fortschreitende Beschädigung der Probe zu verhindern. Vielmehr lag der Schwerpunkt der weiteren Messung darauf, zu untersuchen, ob die druckbedingte Rotverschiebung der Absorptionsbande, die für $P = 7,3$ GPa bei 2862 cm^{-1} auftritt, reversibel ist. Zudem ist von Interesse, inwieweit die für $P = 4,7$ GPa zu erkennenden Modifikationen im IR-Spektrum von **3** (siehe Abbildung 39 und Abbildung 125 in Kapitel 11.2), die sich beispielsweise in der Aufspaltung mehrerer

Absorptionsbanden äußern, reversibel sind. Das Auftreten dieser markanten Modifikationen ab einem Druck von etwa 4,7 GPa korreliert mit den strukturellen Veränderungen, die sich gemäß der Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien in einem Druckbereich von $4,6 < P \leq 4,8$ GPa ergaben. Der Versatz des Chloroform-Moleküls sowie dessen Ausordnung in Verbindung mit der Konformationsänderung des (btz-*N,N'*)-Liganden könnten durch die damit einhergehenden Änderungen intermolekularer Wechselwirkungen die beobachteten Veränderungen im IR-Spektrum bedingen.

Die Aufnahme von IR-Spektren im Zuge der Druckreduktion erfolgte bei Drücken von $P_{\text{Ablass}} = 13,3$ GPa, 10,1 GPa, 7,0 GPa, 4,1 GPa, 1,6 GPa, 1,4 GPa und 0,0001 GPa. Der Vergleich dieser IR-Spektren mit jenen der Druckaufbaureihe bestätigt, dass sämtliche beschriebenen Veränderungen in den IR-Spektren reversibel sind. Tatsächlich stimmt ein hoher Anteil der Absorptionsbandenpositionen in dem IR-Spektrum von **3** nach der Druckstudie mit den entsprechenden Bandenpositionen vor Anlegen eines Druckes überein (siehe Abbildung 39 und Abbildung 125). Diese Erkenntnis deckt sich mit der identifizierten Reversibilität struktureller Änderungen, die aus den Daten der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien an **3** hervorgeht.

Die Position der rotverschiebenden Absorptionsbande bei 2862 cm^{-1} deutet darauf hin, dass es sich bei dieser um eine C-H-Streckschwingungsmode des (btz-*N,N'*)-Liganden handeln könnte. Die Ergebnisse der Druckstudien an **1** zeigten bereits, dass eine Aktivierung von C-H-Bindungen des (btz-*N,N'*)-Liganden infolge einer sekundären intermolekularen $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ Wechselwirkung möglich ist (siehe Kapitel 4.1.1). Auffällig ist die Ähnlichkeit der Maximumpositionen der rotschiebenden C-H-Streckschwingungsmoden in den beiden Komplexen **1** und **3** mit 2862 cm^{-1} (**3**; $P = 7,3$ GPa) und 2829 cm^{-1} (**1**; $P = 0,0001$ GPa). Im Fall der letztgenannten Schwingungsmode handelt es sich um die C3-H3A-Bindung des (btz-*N,N'*)-Liganden für welche ein $\text{Pt}\cdots\text{H3A}$ -Atomabstand von lediglich $2,90\text{ \AA}$ identifiziert werden konnte. Tatsächlich kann auch in dem Kristallstrukturmodell von **3** bei Umgebungsdruck und $T = 293(2)\text{ K}$ ein relativ kurzer intermolekularer $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstand zwischen dem Wasserstoffatom der C6-H6B-Bindung des (btz-*N,N'*)-Liganden und dem Platinatom eines benachbarten Pt(II)-Fragments identifiziert werden (siehe Abbildung 40a). Infolge der Druckzunahme auf 3,2 GPa verkürzt sich dieser intermolekulare $\text{Pt}\cdots\text{H6B}$ -Atomabstand von $3,06\text{ \AA}$ [$2,822\text{ \AA}$ ($P = 0$ GPa)] auf $2,83\text{ \AA}$ [$2,641\text{ \AA}$ ($P = 4,0$ GPa)] (siehe grüne Symbole in Abbildung 41a). Noch stärker als die C6-H6B-Bindung nähert sich die C8-H8B-Bindung (siehe Abbildung 40a) im Zuge der Druckerhöhung auf $P = 3,2$ GPa an ein benachbartes Platinatom an. So verringert sich der intermolekulare $\text{Pt}\cdots\text{H8B}$ -Atomabstand um etwa $0,67\text{ \AA}$ [$0,531\text{ \AA}$] auf $3,26\text{ \AA}$ [$3,196\text{ \AA}$ ($P = 4,0$ GPa)] (siehe orangene Symbole in Abbildung 41a).

Der weitere Druckanstieg auf 4,8 GPa geht für den $\text{Pt}\cdots\text{H6B}$ -Atomabstand mit einer sprunghaften Abstandszunahme auf $3,12\text{ \AA}$ einher. Im Gegensatz dazu erfährt der $\text{Pt}\cdots\text{H8B}$ -Atomabstand eine abrupte Abnahme und beträgt noch $2,92\text{ \AA}$ (siehe Abbildung 41a). Der kürzeste Atomabstand zwischen einem Wasserstoff- und einem Platinatom benachbarter asymmetrischer Einheiten liegt nach Erhöhung des Drucks auf 6,1 GPa für den $\text{Pt}\cdots\text{H8B}$ -Atomabstand vor und beläuft sich auf $2,80\text{ \AA}$ [$2,890\text{ \AA}$] (siehe Abbildung 40b). Damit ist dieser Atomabstand lediglich um etwa $0,07\text{ \AA}$ größer als der für Umgebungsdruck und $T = 293(2)\text{ K}$ ermittelte Atomabstand zwischen dem Übergangsmetallatom und dem H15-Atom des daran koordinierenden Chloroform-Moleküls ($\text{Pt}\cdots\text{H15}$: $2,73\text{ \AA}$).

Hinsichtlich der Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zu **3** für $P \leq 10,0$ GPa, sei angemerkt, dass die mit Druckzunahme experimentell ermittelten strukturellen Veränderungen berücksichtigt wurden. Entsprechend erfolgten Berechnungen zu **3** sowohl an der *Wannenkonformation* (siehe Abbildung 32a) als auch an der *Sesselkonformation* (Abbildung 32c) des (btz-*N,N'*)-Liganden. Für $P \leq 4,0$ GPa sind im Text die Resultate der Festkörperrechnungen zur *Wannenkonformation* und für $P \geq 6,0$ GPa die Ergebnisse zur *Sesselkonformation* angegeben.

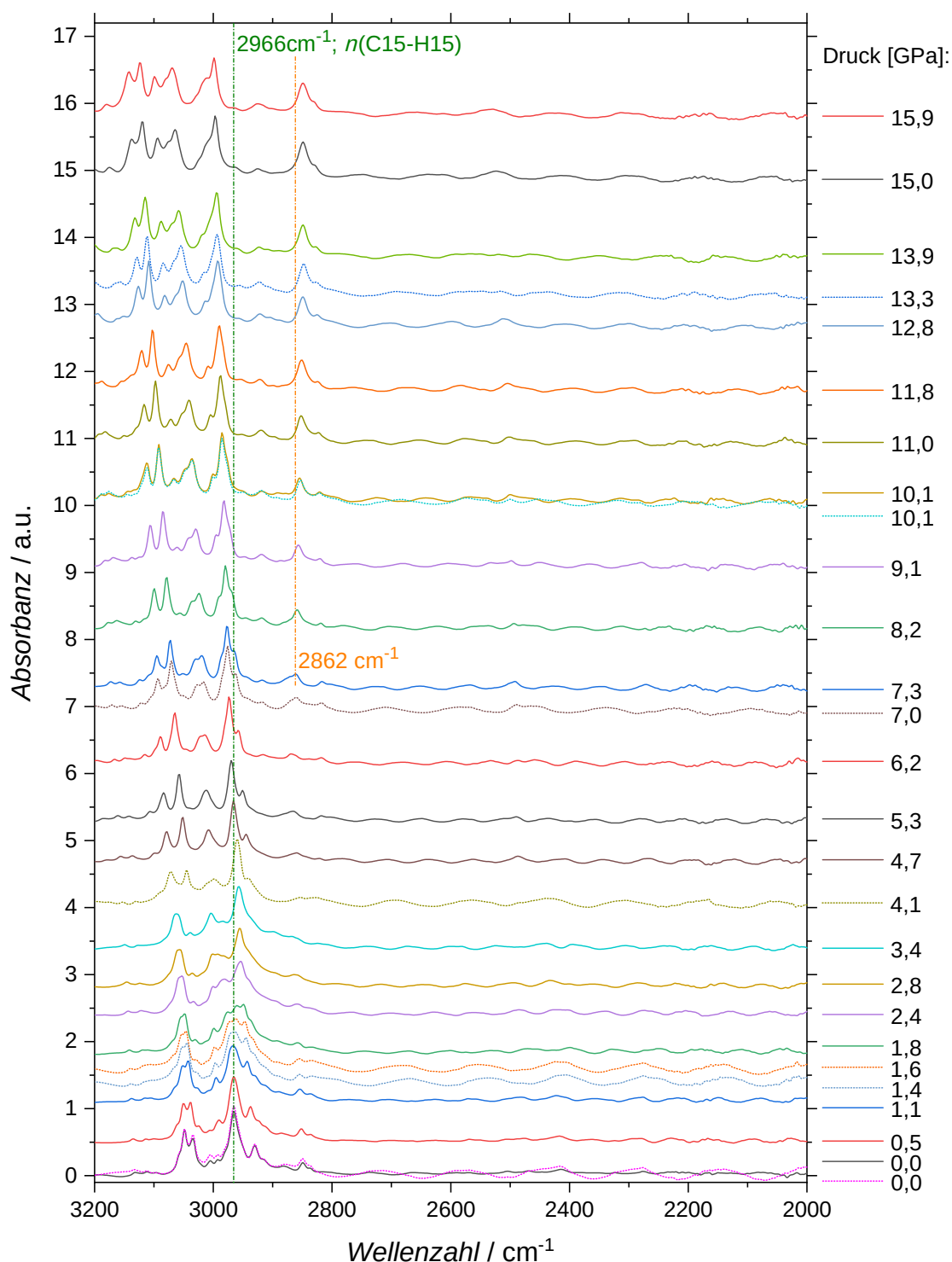


Abbildung 39: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **3** innerhalb des Druckintervalls von $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 15,9 \text{ GPa}$. Dargestellt ist der Spektralbereich von $3200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Mittels durchgezogener Linie abgebildete IR-Spektren repräsentieren im Zuge des Druckanstiegs aufgenommene IR-Spektren. Gepunktete Linien stellen Spektren dar, die im Rahmen der Verringerung des Drucks gemessen wurden. Strich-Punkt-Linien heben die Position ausgewählter Absorptionsbanden hervor. Die Verschiebung der IR-Spektren von **3** entlang der y-Achse spiegelt in etwa den Druck wider, bei welchem das jeweilige Spektrum aufgenommen worden ist.

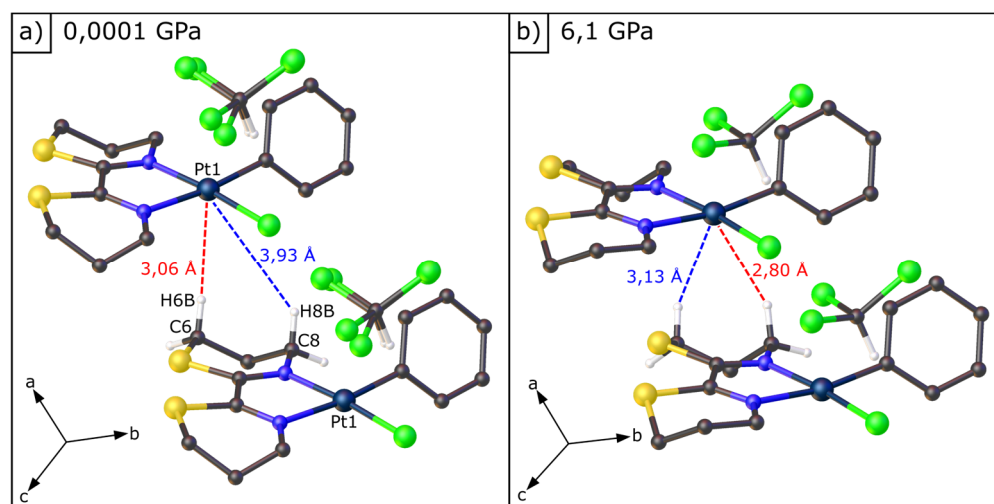


Abbildung 40: Ausschnitt des Strukturmodells von **3** in Kugel-Stab-Darstellung bei a) Umgebungsdruck und b) $P = 6,1$ GPa.^[111] Eine blau sowie rot gestrichelte Linie heben ausgewählte kurze Pt··H-Atomabstände hervor. Ein Großteil der Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

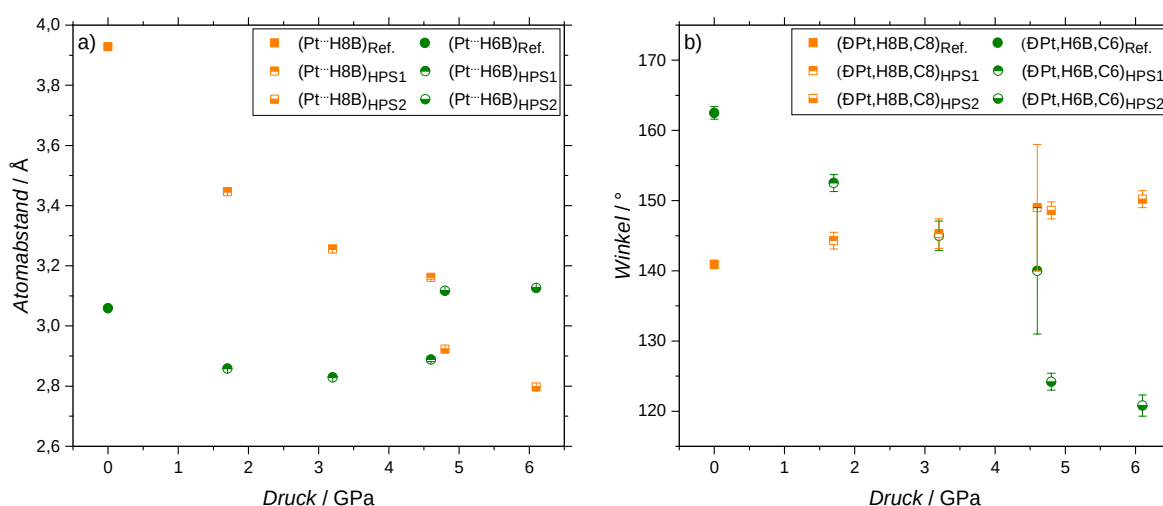


Abbildung 41: Aus den Datensätzen der Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien an **3** ermittelte Druckabhängigkeit der a) intermolekularen Pt··H8B- (orange) und Pt··H6B-Atomabstände (grün) sowie b) $\angle$ Pt,H8B,C8 (orange) und $\angle$ Pt,H6B,C6 Winkel (grün). Dargestellt ist jeweils ein Druckbereich von $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 6,1 \text{ GPa}$. Die Fehlerbalken repräsentieren die dreifach abgeschätzte Standardabweichung, die sich aus der Strukturverfeinerung ergibt.

Im Fall der C8-H8B-Bindung bewirkt der Druckanstieg zudem eine direktere Ausrichtung der C-H-Bindung hin zu dem benachbarten Übergangsmetallatom. Der Winkel $\angle$ Pt,H8B,C8 nimmt durch die Druckerhöhung auf 6,1 GPa kontinuierlich zu und steigt von $140,9(2)^\circ$ auf $150,2(4)^\circ$ an (siehe orangene Symbole in Abbildung 41b). Damit liegt dieser Winkel im Größenordnungsbereich des $\angle$ Pt,H15,C15 Winkels von $146,6(6)^\circ$ für $P = 3,2$ GPa. Im Gegensatz dazu erfährt der Winkel $\angle$ Pt,H6B,C6 in dem Druckintervall $0,0001 \text{ GPa} < P \leq 6,1 \text{ GPa}$ eine beträchtliche Abnahme, nämlich um $41,7^\circ$ auf $120,8(5)^\circ$ (siehe grüne Symbole in Abbildung 41b). Somit wird die Pt··H8B-C8-Wechselwirkung nicht nur durch die druckbedingte Annäherung der C-H-Bindung an das Übergangsmetallatom, sondern vermutlich auch durch deren optimierte Ausrichtung hin zum Platinatom bzw. dessen d_{z^2} -Orbital gestärkt (vgl. Ref.

40). Gegenläufige Trends für die C6-H6B-Bindung resultieren hingegen in einer Abschwächung der Wechselwirkung mit dem benachbarten Übergangsmetallatom.

Basierend auf diesen Erkenntnissen liegt eine Zuordnung der im IR-Spektrum von **3** bei 2862 cm⁻¹ ($P = 7,3$ GPa) identifizierten Schwingungsmode zur C8-H8B-Bindung nahe. Hinsichtlich der druckabhängigen Entwicklung des Kristallstrukturmodells von **3** scheint es auch möglich, das druckabhängige Verhalten von $\nu(\text{C8-H8B})$ für $P \leq 7,3$ GPa nachzuvollziehen. Demnach sind die Absorptionsbanden bei 2848 cm⁻¹ und 2839 cm⁻¹ im IR-Spektrum von **3** für $P = 0,0001$ GPa höchstwahrscheinlich der C8-H8B- bzw. C6-H6B-Bindung zuzuordnen. Dass die tieferliegende Absorptionsbande vermutlich der C6-H6B-Bindung zuzuschreiben ist, geht aus dem zu Beginn der Druckstudie signifikant kürzeren intermolekularen Atomabstand für Pt...H6B als für Pt...H8B hervor. Dieser deutet auf eine ausgeprägte, sekundäre intermolekulare Pt...H6B-C6-Wechselwirkung hin, welche die C-H-Bindung aktivieren kann. Auch die auf Festkörperrechnungen basierenden IR-Spektren unterstützen die Zuordnung der bei 2839 cm⁻¹ vorliegenden Absorptionsbande zur $\nu(\text{C6-H6B})$ -Streckschwingungsmode. Aufgrund der geringen Intensität der weiteren Absorptionsbanden im Spektralbereich der aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden erweist sich ein genauer Abgleich mit den berechneten Spektren jedoch als schwierig. So besteht den theoretischen Rechnungen zur Folge auch die Möglichkeit, dass es sich bei der Absorptionsbande bei 2848 cm⁻¹ um die $\nu(\text{C8-H8B})$ -Schwingungsmode handelt.

Die $\nu(\text{C8-H8B})$ -Streckschwingungsmode bei 2848 cm⁻¹ erfährt vermutlich aufgrund der zunächst kaum vorhandenen sekundären intermolekularen Wechselwirkung zu einem benachbarten Platinatom ($P = 0,0001$ GPa: Pt...H8B = 3,93 Å) eine Blauverschiebung (siehe graue Symbole in Abbildung 42). Eine quantitative Beschreibung der Druckabhängigkeit von $\nu(\text{C8-H8B})$ ist mit Erreichen eines Drucks von 3,4 GPa nicht mehr möglich. Grund ist u. a. die Verbreiterung der Schwingungsmode, wodurch sich diese vorübergehend kaum vom Untergrund des IR-Spektrums abhebt, was eine zweifelsfreie Bandenpositionsbestimmung unterbindet. Die wahrscheinlichen Maximumpositionen von $\nu(\text{C8-H8B})$ in einem Druckintervall von 2,8 GPa < P < 7,3 GPa sind in Abbildung 42 daher durch ausgegraute Datenpunkte dargestellt. Erst ab einem Druck von 7,3 GPa kann die vermeintliche $\nu(\text{C8-H8B})$ -Absorptionsbande wieder eindeutig zugeordnet werden. Die mit Druckzunahme identifizierbare Rotverschiebung dieser Schwingungsmode bis hin zu $P = 12,8$ GPa ist vermutlich das Resultat einer stetigen Verstärkung der sekundären intermolekularen Pt...H8B-C8-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkungszunahme ist, wie bereits oben erwähnt, neben der Abnahme des Pt...H8B-Atomabstands um mehr als 1,0 Å bis hin zu $P = 6,1$ GPa höchstwahrscheinlich auch auf die Zunahme des $\angle \text{Pt, H8B, C8}$ Winkels um nahezu 10° zurückzuführen. Für $P = 6,1$ GPa unterschreitet der Pt...H8B-Atomabstand den niedrigsten ermittelten Pt...H6B-Atomabstand von 2,83 Å, welcher bereits bei $P = 3,2$ GPa vorlag (siehe grüne Symbole in Abbildung 41a).

Die experimentell bestimmte Druckabhängigkeit der $\nu(\text{C8-H8B})$ -Streckschwingungsmode (siehe graue Symbole in Abbildung 42) wird auch von den theoretisch berechneten Resultaten zu **3** (*Sesselkonformation*), sehr gut wiedergegeben (siehe grüne Symbole in Abbildung 42). Entsprechend erfährt auch die berechnete Absorptionsbandenposition von $\nu(\text{C8-H8})$ eine Rotverschiebung für $P > 6,0$ GPa. Für $P \geq 8,0$ GPa liegt der theoretisch berechnete Pt...H8B-Atomabstand mit einer Differenz von etwa 0,4 Å erstmals deutlich unterhalb des Pt...H6B-Atomabstands. Die Ergebnisse der Rechnungen zur *Wannenkonformation* von **3** können die experimentellen Trends hingegen nicht widerspiegeln (siehe blaue Symbole in Abbildung 42) und zeigen eine kontinuierliche Blauverschiebung für $\nu(\text{C8-H8})$.

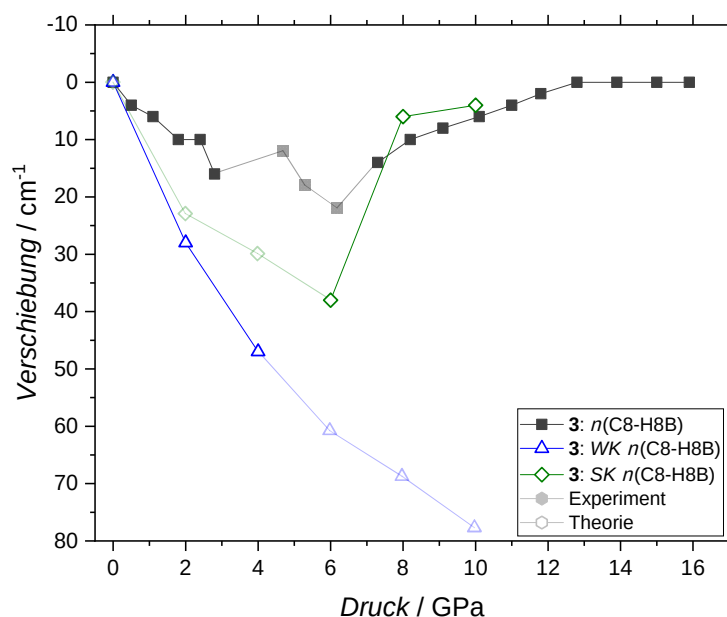


Abbildung 42: Experimentell bestimmte sowie theoretisch berechnete Verschiebung der $\nu(\text{C8-H8B})$ -Stretschwingungsmoden von **3** unter Druckzunahme. Festkörperrechnungen erfolgten sowohl an der *Wannenkonformation* (WK) als auch der *Sesselkonformation* (SK) von **3** (siehe Text). Teilweise transparente Symbole (blau und grün) zeigen an, welche Konformation von **3** den experimentellen Ergebnissen zur Folge nicht vorliegt. Ausgegraute experimentelle Datenpunkte zeigen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Absorptionsbandenposition an.

Begünstigt wird die $\text{Pt}\cdots\text{H8B-C8}$ -Wechselwirkung somit durch die strukturelle Umordnung von **3** bei einem Druck von etwa 4,8 GPa. Daraufhin weist nicht nur die C6-H6B -Bindung weniger direkt zum Übergangsmetallatom, sondern auch das bis dahin in Richtung des Platinatoms verkippte Fehlorderungsmodell des Chloroform-Liganden liegt nicht weiter vor. Infolgedessen konkurrieren für $P \geq 4,8$ GPa keine weiteren C-H-Bindungen um die Wechselwirkung mit dem Übergangsmetallatom. Zusammengefasst scheinen diese Faktoren die mit Druckanstieg typische Blauverschiebung für die C8-H8B -Bindung nicht nur unterbinden, sondern auch eine merkliche C-H-Bindungsaktivierung hervorrufen zu können. Erst oberhalb von 12,8 GPa endet die Aktivierung der C8-H8B -Bindung und der Anstieg der sekundären intermolekularen $\text{Pt}\cdots\text{H8B-C8}$ -Wechselwirkung scheint nicht mehr stark genug, um die druckbedingte Blauverschiebung von $\nu(\text{C8-H8B})$ kompensieren zu können.

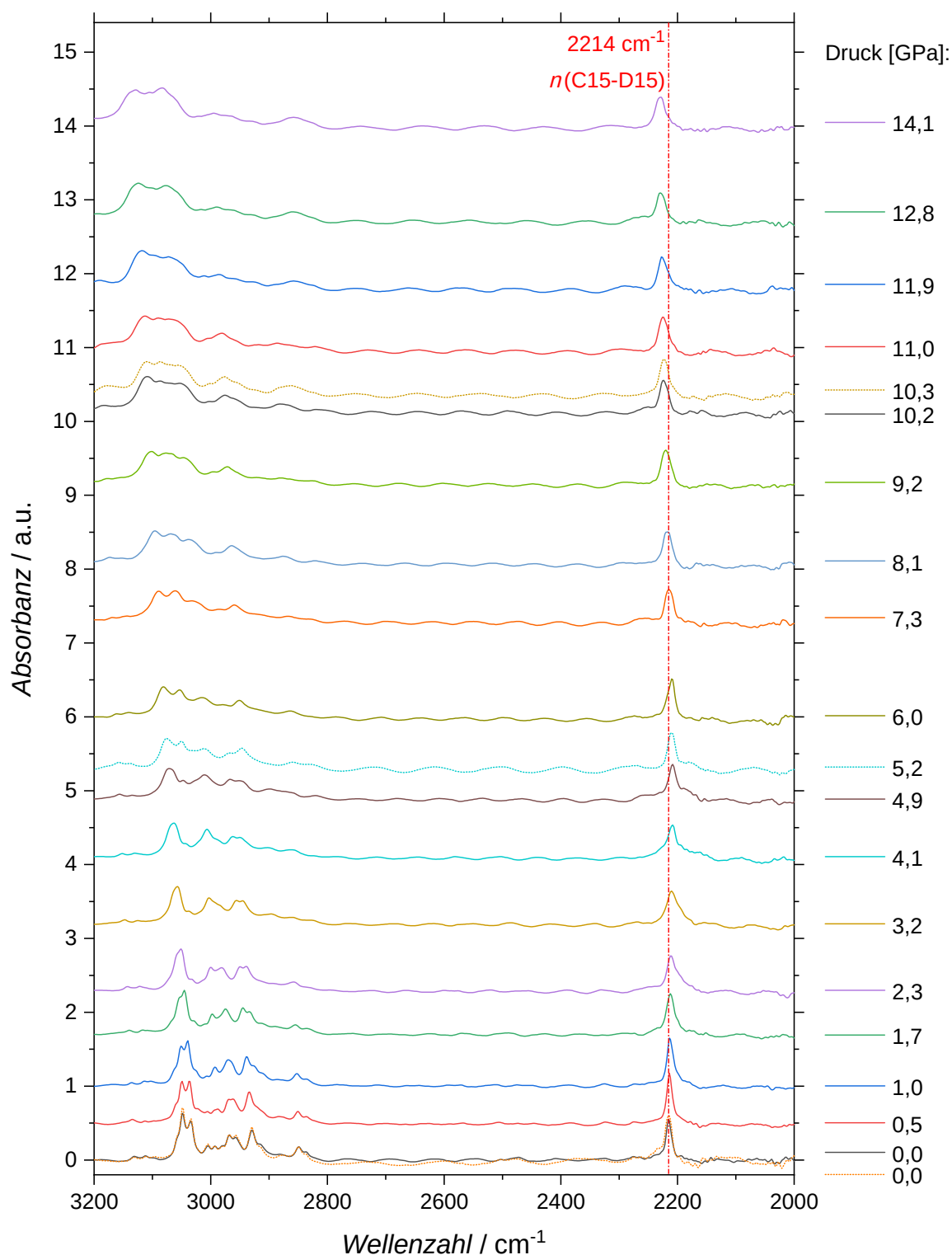


Abbildung 43: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **3-d** bis zu $P_{\text{max}} = 14,1$ GPa. Gezeigt ist der Spektralbereich von $3200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Im Zuge der Druckzunahme aufgenommene IR-Spektren sind mittels durchgezogener Linie abgebildet, wohingegen während der Druckreduktion aufgezeichnete Spektren durch eine gepunktete Linie dargestellt sind. Eine rote Strich-Punkt-Linie hebt die Position von $\nu(\text{C15-D15})$ unter Umgebungsbedingungen hervor. Die Verschiebung der IR-Spektren von **3-d** entlang der y-Achse spiegelt in etwa den Druck wider, bei welchem das jeweilige Spektrum aufgenommen wurde.

Um ungeachtet der Hindernisse, die sich bei Analyse der Daten der IR-Hochdruckstudie an **3** ergaben, nun auch Informationen bezüglich des Einflusses von Druck auf eine mögliche Aktivierung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls zu erhalten, wurde eine IR-spektroskopische Studie an dem deuterierten Komplexanalogon **3-d** durchgeführt. Die hier nahezu isoliert vorliegende $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande (siehe Abbildung 29 sowie Abbildung 43) erlaubt eine eindeutige Bestimmung der zugehörigen Maximumsposition bis hin zu $P_{\text{max}} = 14,1 \text{ GPa}$.^{xxiii} Daher ermöglichen es die Spektren der IR-Hochdruckstudie an **3-d** (siehe Abbildung 43) zu untersuchen inwieweit eine druckinduzierte Aktivierung der C-H- bzw. C-D-Bindung des Trichlormethan-Moleküls durch eine $\text{Cl}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ -Wechselwirkung möglich ist. Die Auftragung des IR-Spektrums von **3-d** in Abhängigkeit des Drucks bildet neben der druckbedingten Verschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ auch deren druckinduzierte Verbreiterung ab. Innerhalb des Druckbereichs von $0,0001 \text{ GPa} < P \leq 4,1 \text{ GPa}$ kann für $\nu(\text{C15-D15})$ eine Rotverschiebung um 8 cm^{-1} festgestellt werden. Nach einer Stagnation der Bandenposition bis hin zu $P = 4,9 \text{ GPa}$ ist die weitere Druckzunahme mit einer Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ verbunden. Diese beläuft sich mit Erreichen von $P_{\text{max}} = 14,1 \text{ GPa}$ auf insgesamt 21 cm^{-1} . Aus den druckabhängigen Veränderungen des IR-Spektrums von **3-d** geht außerdem hervor, dass der Druckanstieg mit einer Verringerung der Spektrenqualität einhergeht. So zeichnen sich unter Druckzunahme eine Vielzahl an Absorptionsbanden weniger deutlich ab, was gerade an dem Spektralbereich von $3200 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist (siehe Abbildung 43). Anders als für die IR-Druckstudie von **3** kann innerhalb des Spektralbereichs von 600 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} keine signifikante Modifikation des IR-Spektrums von **3-d** mit Druckanstieg festgestellt werden (siehe Abbildung 43 und Abbildung 126 in Kapitel 11.2). Somit liegen im Rahmen der IR-Druckstudie an **3-d** keine markanten Indizien vor, die auf strukturelle Veränderungen im erwähnten Druckbereich von $3,4 \text{ GPa} < P \leq 4,7 \text{ GPa}$ hinweisen würden. Auch die im IR-Spektrum von **3** erkannte rotverschiebende $\nu(\text{C8-H8B})$ -Absorptionsbande bei etwa 2862 cm^{-1} ($P = 7,3 \text{ GPa}$), kann für **3-d** nicht identifiziert werden.

Im Rahmen der Druckreduktion wurden drei IR-Spektren von **3-d** bei $P_{\text{Abläss}} = 10,3 \text{ GPa}$, $5,2 \text{ GPa}$ und $0,0001 \text{ GPa}$ aufgenommen. Aus diesen geht hervor, dass sowohl die druckinduzierte Verschiebung der Absorptionsbanden als auch die Verschlechterung der Spektrenqualität nahezu vollständig reversibel ist (siehe gepunktete Linien in Abbildung 43 und Abbildung 126).

Basierend auf der bis hin zu $P_{\text{max}} = 14,1 \text{ GPa}$ bestimmbaren Maximumsposition von $\nu(\text{C15-D15})$ konnte unter Verwendung von Formel (2) (siehe Kapitel 4.1.2 sowie Kapitel 4.2.1) eine Abschätzung der C15-D15-Bindungslänge $d(\text{C15-D15})$ erfolgen. Neben der druckabhängigen Position von $\nu(\text{C15-D15})$ gehen in die Berechnung die bei Umgebungsdruck ermittelten Referenzbandenpositionen von $\nu(\text{C15-H15})$ (**3**) und $\nu(\text{C15-D15})$ (**3-d**) ein, welche bei 2966 cm^{-1} bzw. 2216 cm^{-1} vorliegen. Diesen Berechnungen zufolge entspricht die Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ um 8 cm^{-1} einer Verlängerung der C15-D15-Bindung um $0,001 \text{ \AA}$ auf $1,096 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 5). Dahingegen kommt die signifikante Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ um 21 cm^{-1} einer Verkürzung von $d(\text{C15-D15})$ um etwa $0,003 \text{ \AA}$ gleich.

In Übereinstimmung zu den experimentellen Resultaten deuten auch die Ergebnisse der theoretischen Festkörperrechnungen zu **3** eine druckinduzierte Zunahme der C15-H15-Bindungslänge um $0,001 \text{ \AA}$ an, die mit einer Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ um 11 cm^{-1} korreliert (siehe Tabelle 5). Die für $P \geq 2,0 \text{ GPa}$ vorliegende Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ fällt gemäß den theoretischen Rechnungen allerdings beträchtlich stärker aus als im Experiment, weshalb auch die Bindungslängenkompression ausgeprägter ist.

^{xxiii} Wie schon für die IR-Druckstudie an **3** wurde auch für die Druckstudie an **3-d** auf eine Syassen-Holzapfel-DAC und Stickstoff als Druckmedium zurückgegriffen (siehe Kapitel 9.1.1.3). Erneut zeichnete sich im Zuge der IR-Druckstudie sowohl eine reversible optische Verdunklung als auch Kompression der Probe ab (siehe Abbildung 38b).

3-d; Exp.				3; Theo.		
Druck [GPa]	$\nu(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{C-D}) - \nu_{\text{Ref}}(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-D})$ [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-H}) - \nu_{\text{Ref}}(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-H})$ [Å]
0,0001	2216	0	1,095	0,0	0	1,083
0,0001	2214	-2	1,095			
0,5	2214	-2	1,095			
1,0	2214	-2	1,095			
1,7	2212	-4	1,095			
2,3	2212	-4	1,095	2,0	-11	1,084
3,2	2210	-6	1,096			
4,1	2208	-8	1,096	4,0	-2	1,083
4,9	2208	-8	1,096			
5,2	2210	-6	1,096			
6,0	2210	-6	1,096	6,0	53	1,080
7,3	2214	-2	1,095			
8,1	2216	0	1,095	8,0	66	1,078
9,2	2220	+2	1,094			
10,2	2224	+8	1,094	10,0	75	1,078
10,3	2224	+8	1,094			
11,0	2226	+10	1,093			
11,9	2227	+11	1,093			
12,8	2229	+13	1,093			
14,1	2229	+13	1,093			

Tabelle 5: Auflistung der druckabhängig bestimmten Maximumspositionen der $\nu(\text{C-D})$ -Strettschwingungsmode des Trichlormethan-Moleküls in den experimentellen IR-Spektren von **3-d**. Die Differenz der druckbedingten Position von $\nu(\text{C-D})$ relativ zu jener unter Umgebungsbedingungen ($\nu_{\text{Ref}}(\text{C-D})$) ist in der dritten Spalte aufgeführt. Zusätzlich ist die mittels Formel (2) (siehe Kapitel 4.1.2) bestimmte $d(\text{C-D})$ -Bindungslänge angegeben. Grau hinterlegte Werte basieren auf den im Zuge der Druckreduktion aufgenommenen IR-Spektren. Ergänzt sind die entsprechenden Resultate theoretischer Festkörperrechnungen an **3**. Im Fall der orange hinterlegten Felder beruhen die Ergebnisse der Rechnungen nicht auf der *Wannen*-, sondern auf der *Sesselkonformation* von **3**.

Zusammenfassend belegen die Resultate der IR-spektroskopischen Druckstudien, dass es für die C-H-Bindungsaktivierung von wesentlicher Bedeutung ist, ob die C-H- bzw. C-D-Bindung des Trichlormethan-Moleküls wie für **2-d** an das Übergangsmetallatom oder wie für **3-d** an den Chlorido-Liganden des Platinatoms koordiniert. Bereits der Vergleich der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren bildet beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der C-H-Bindungsaktivierung ab.^[33] Relativ zur Position von $\nu(\text{C-D})$ in unkoordiniertem Chloroform (2262 cm⁻¹; Gasphase)^[149] impliziert die Rotverschiebung von $\nu(\text{C-D})$ um 119 cm⁻¹ durch Koordination an das Übergangsmetallatom in **2-d**^[41] bzw. um 38 cm⁻¹ infolge der Koordination an den Chlorido-Liganden in **3-d** eine signifikant stärkere Aktivierung der C15-D15-Bindung für **2-d**.^[33]

Je nachdem, ob die Koordination der C15-D15-Bindung an den Chlorido-Liganden oder an das Übergangsmetallatom erfolgt, weicht auch das druckabhängige Verhalten der $\nu(\text{C15-D15})$ -Strettschwingungsmode erheblich voneinander ab. So ist die druckinduzierte Rotverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande für **3-d** signifikant schwächer ausgeprägt als für **2-d**. Herauszustellen ist, dass die Rotverschiebung für **2-d** allerdings schon bei einem Druck von 3,0 GPa endet^[41], wohingegen sich diese für **3-d** bis hin zu $P = 4,1$ GPa fortsetzt. Darüber hinaus ist die beträchtlich stärkere Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ für **2-d** infolge einer Druckerhöhung um nur 1,0 GPa bemerkenswert.

So beläuft sich diese bereits auf 18 cm^{-1} , während die Rotverschiebung der entsprechenden Absorptionsbande für **3-d** mit 2 cm^{-1} um ein Vielfaches schwächer ausfällt.^[41] Insgesamt scheint die druckabhängige Aktivierung einer C-H-Bindung durch eine $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung relativ stetig zu verlaufen (siehe Tabelle 5).

Die Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ setzt für **2-d** oberhalb von $4,0\text{ GPa}$ ^[41] und für **3-d** oberhalb von $4,9\text{ GPa}$ ein. Ein Druckanstieg um jeweils etwa 3 GPa war für beide Komplexe mit einer vergleichbaren Blauverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande verbunden. Gemäß dem abgewandelten empirischen Ausdruck von McKean (siehe Formel (2) in Kapitel 4.1.2) implizieren die druckinduzierten Rotverschiebungen von $\nu(\text{C15-D15})$ eine Zunahme der C15-D15-Bindungslänge um etwa $0,003\text{ Å}$ (**2-d**) bzw. $0,001\text{ Å}$ (**3-d**). Sowohl durch die bloße Koordination als auch unter Ausübung von Druck wird die C15-D15-Bindung eines Chloroform-Moleküls damit signifikant stärker aktiviert, wenn diese an das Übergangsmetallatom statt den zugehörigen Chlorido-Liganden von **1** koordiniert. Die Ausbildung einer $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung scheint für die Aktivierung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls somit förderlicher als die Ausbildung klassischer $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen.^[33] In Hinblick auf die in Kapitel 1 aufgeworfene Fragestellung, ob es möglich ist, basierend auf druckabhängigen Experimenten zwischen verschiedenen Wechselwirkungs- bzw. Bindungsmodi unterscheiden zu können, deuten die vorgestellten Resultate damit tatsächlich darauf hin, dass eine Abgrenzung nicht-klassischer $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen und klassischer $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen auf Basis druckabhängiger IR-Studien erfolgen kann.

4.2 Kombinierte Hochdruckstudien an $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$

Wie Kapitel 4.1 zeigen konnte, stellt die Kombination druckabhängiger Röntgenbeugungs- sowie IR-spektroskopischer Studien eine detaillierte sowie sensitive Methodik zur Untersuchung der druckbedingten Aktivierung von C-H-Bindungen mittels metallorganischer Pt(II)-Komplexe dar. Die Frage, inwiefern eine (zusätzliche) chemische Variation der Koordinationssphäre des Platinatoms es ermöglicht, die druckinduzierte Bindungsaktivierung einer an das Übergangsmetallatom koordinierenden C-H-Bindung weiter voranzutreiben, ist Schwerpunkt dieses Kapitels. Dazu erfolgten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Hochdruckstudien an den zu $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**)^[33,40,41] verwandten Komplexen $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**)^[33,40] und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**5**)^[33,39–41] (siehe Abbildung 44).

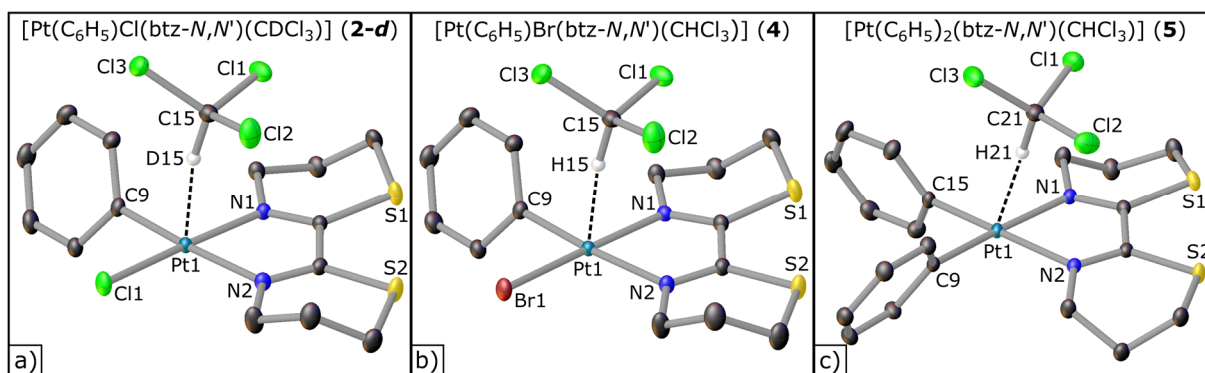


Abbildung 44: Gegenüberstellung der jeweils bei Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K bestimmten Kristallstrukturmodelle der metallorganischen Komplexe **2-d**, **4** und **5**.^[40,111] Die Wasserstoffatome der Pt(II)-Fragmente sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

4.2.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$

Anders als für $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**5**) wird die Koordinationsgeometrie des Übergangsmetallatoms von **2-d** durch Substitution des Chlorido-Liganden durch einen Bromido-Liganden im Falle von **4** lediglich geringfügig verändert.^[40] Auch die elektronischen Eigenschaften des Platinatoms werden nur in geringem Maß beeinflusst. Dies hängt u. a. mit der Elektronegativität des Bromatoms zusammen, die nach Pauling mit 2,8 nur um 0,2 niedriger liegt als die eines Chloratoms.^[24] Entsprechend geringer ist der auf das Platinatom einwirkende elektronenziehende Einfluss.^[40] Darüber hinaus unterscheidet sich Brom von Chlor hauptsächlich hinsichtlich seines um 0,15 Å größeren Atomradius ($r_{\text{Atom}} = 1,14$ Å)^[24] und seiner im Vergleich zu Chlor höheren Polarisierbarkeit.

Inwieweit die druckbedingte C-H-Bindungsaktivierung des Trichlormethan-Moleküls beeinflusst wird, wenn sich eine partiell-kovalente $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung zum Pt(II)-Fragment von **4** statt **2-d** ausbildet, wurde mittels IR-spektroskopischer Hochdruckstudien untersucht. Dafür ist eine zweifelsfreie Zuordnung der $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsmode des koordinierenden Trichlormethan-Moleküls im IR-Spektrum von **4** erforderlich. Für diesen Zweck werden zunächst die unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren von **4** und dessen deuterierten Komplexanalogon $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**4-d**) gegenübergestellt (siehe Abbildung 45). Hieraus geht hervor, dass die $\nu(\text{C15-H15})$ -Absorptionsbande bei 2848 cm^{-1} und die $\nu(\text{C15-D15})$ -Bande bei 2146 cm^{-1} vorliegt. Darüber hinaus ist u. a. die Zuweisung der Deformationsmode $\delta(\text{C15-H15})$ (1227 cm^{-1}) und $\delta(\text{C15-D15})$ (914 cm^{-1}) bzw. des jeweils entsprechenden ersten Obertons $2\delta(\text{C15-H15})$ (2415 cm^{-1}) und $2\delta(\text{C15-D15})$ (1801 cm^{-1}) möglich (siehe Abbildung 45 sowie Abbildung 129 und

Abbildung 131 in Kapitel 11.3).^{xxiv} Damit ähneln diese für die Streck- sowie Deformationsschwingungen ermittelten Positionen den in den Referenzen 33 und 40 bestimmten Werten.

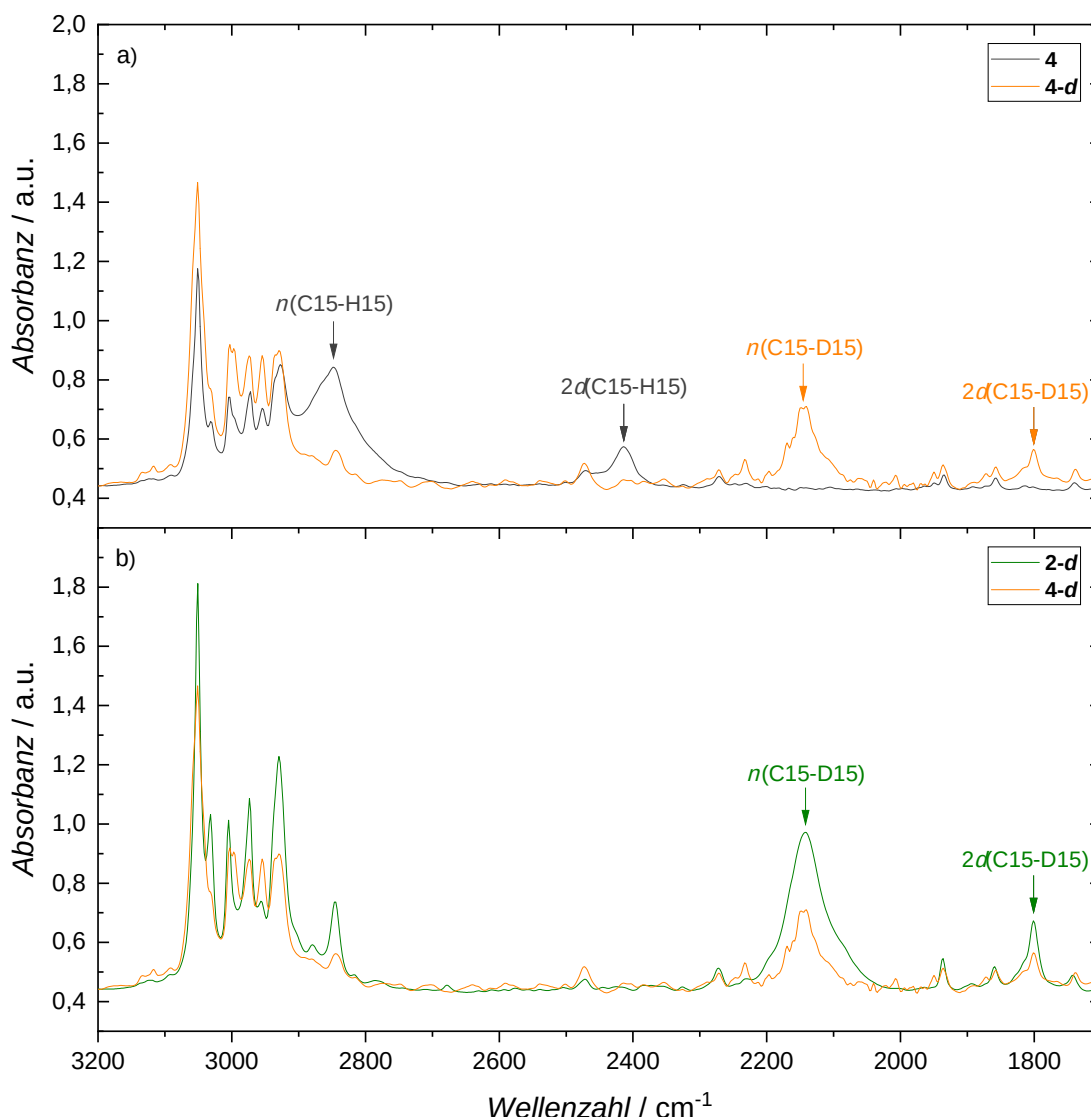


Abbildung 45: Gegenüberstellung der IR-Spektren von a) **4** und dessen deuteriertem Komplexanalogon **4-d** und b) von **4-d** mit dem von **2-d**^[41]. Sämtliche IR-Spektren wurden unter Umgebungsbedingungen aufgenommen. Abgebildet ist der Spektralbereich von 3200 - 1700 cm⁻¹. Die IR-Spektren von **2-d** und **4** wurden durch Versatz entlang der y-Achse auf den Wert der Absorbanz von **4-d** bei 3200 cm⁻¹ gesetzt.

In dem IR-Spektrum von **4-d** verbleibt an Position der $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsmode von **4** eine relativ intensive Absorptionsbande bei 2845 cm⁻¹. Bei dieser Schwingungsmode handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode des (btz-*N,N'*)-Liganden des Pt-Atoms. Darauf deutet u. a. ein Vergleich mit dem IR(ATR)-Spektrum an pulverförmigem btz^[153] hin (siehe Abbildung 127 in Kapitel 11.3). Festkörperrechnungen an **4** zur Folge handelt es sich bei dieser Absorptionsbande vermutlich um die Streckschwingungsmode der C8-H8A-Bindung des (btz-*N,N'*)-Liganden (siehe Abbildung 46a). Die im IR-Spektrum von **4** identifizierte Schulter für $\nu(\text{C15-H15})$ ist

^{xxiv} Die $\nu(\text{C-H})/\nu(\text{C-D})$ -Streckschwingungsmode in gasförmigen Chloroform bzw. deuteriertem Chloroform liegt bei 3034 cm⁻¹/2262 cm⁻¹ während sich die $\delta(\text{C-H})/\delta(\text{C-D})$ -Deformationsmode bei 1221 cm⁻¹/915 cm⁻¹ befindet (siehe Ref. 149 und Referenzen darin).

höchstwahrscheinlich auf zwei schwache Absorptionsbanden bei etwa 2867 cm^{-1} bzw. 2880 cm^{-1} zurückzuführen, die auch in den IR-Spektren von **4-d** und unkoordiniertem btz vorliegen (siehe Abbildung 45 und Abbildung 127). Ein weiterführender Vergleich des IR-Spektrums von **4-d** mit dem IR-Spektrum von **2-d**^[41] zeigt eine gute Übereinstimmung in dem Spektralbereich von $3200 - 1700\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 45). Bemerkenswert ist, dass die Maximumpositionen von $\nu(\text{C15-D15})$ für **2-d** und **4-d** lediglich um 3 cm^{-1} voneinander abweichen. Relativ zu unkoordiniertem Chloroform ähnelt sich somit das Ausmaß der Aktivierung der C-H- bzw. C-D-Bindung des Trichlormethans infolge einer Koordination an die Pt(II)-Fragmente von **2-d** und **4-d** stark.^[33,40] Gemäß des empirisch ermittelten Ausdrucks von McKean^[61,62] bzw. des abgewandelten Ausdrucks^[33] (siehe Formel (1) und (2) in Kapitel 4.1.2)) kann ausgehend von der Position der $\nu(\text{C15-H15})$ -/ $\nu(\text{C15-D15})$ -Schwingungsmode die C-H- bzw. C-D-Bindungslänge für **2-d** (siehe Kapitel 4.1.2) und **4-d** auf jeweils etwa $1,107\text{ Å}$ abgeschätzt werden. Damit liegt eine gute Übereinstimmung zu den mittels Festkörperrechnungen an **2** und **4** bestimmten C-H-Bindungslängen von je $1,090\text{ Å}$ vor.

Abbildung 46a stellt das Kristallstrukturmodell von **4-d** in Kugel-Stab-Darstellung für $T = 275(2)\text{ K}$ und Umgebungsdruck dar (siehe Kapitel 9.2.3). Wie schon der Vergleich der IR-Spektren von **2-d**^[41] und **4-d**, so bildet auch die Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **2-d**^[40] und **4**^[40] für $T = 100(2)\text{ K}$ und $P = 0,0001\text{ GPa}$ keine markanten Unterschiede zwischen den asymmetrischen Einheiten ab (siehe Abbildung 46b). Auch zeigt sich eine große Ähnlichkeit für die in Ref. 33 bestimmten C15-H15- bzw. C15-D15-Bindungslängen für **2-d** ($1,108\text{ Å}$) und **4** ($1,107\text{ Å}$). Diesen Bindungslängen liegt die aus IR(ATR)-Spektren von **2-d** und **4** hervorgegangene Position der $\nu(\text{C15-H15})$ -/ $\nu(\text{C15-D15})$ -Stretschwingungsmode zugrunde.^[33] Damit kann eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten C15-H15- bzw. C15-D15-Bindungslängen für **2-d** und **4** festgestellt werden.

Die an das Platinatom von **2-d** bzw. **4** koordinierenden Chloroform-Moleküle weisen nahezu dieselbe Position und Ausrichtung auf (siehe Abbildung 46b). Auch die Anordnung der (btz- N,N')- sowie Phenyl-Liganden des Übergangsmetallatoms von **2-d** und **4** gleicht sich. Hinsichtlich dieser strukturellen Ähnlichkeiten ist anzunehmen, dass die druckinduzierten strukturellen Veränderungen in **4** weitgehend auf die Verbindung **2-d** übertragbar sind. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten liegen für **2-d** bislang keine separaten Resultate einer Röntgendiffraktions-Hochdruckstudie vor.^[41]

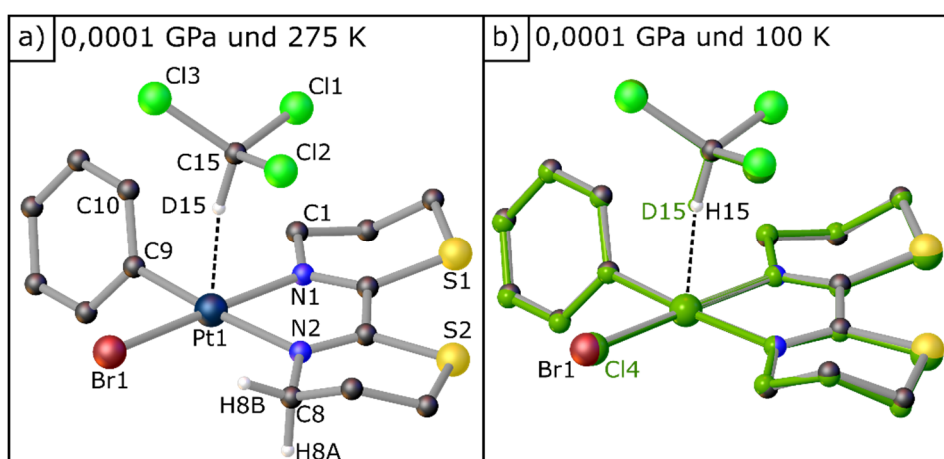


Abbildung 46: a) Kristallstrukturmodell von **4-d** für $P = 0,0001\text{ GPa}$ und $T = 275(2)\text{ K}$ in Kugel-Stab-Darstellung. b) Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **4**^[40] und **2-d**^[40] für $P = 0,0001\text{ GPa}$ und $T = 100(2)\text{ K}$ ebenfalls in Kugel-Stab-Darstellung.^[111] Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Wasserstoffatome der Pt(II)-Fragmente abgebildet.

Für die druckabhängige Röntgenbeugungsstudie an **4** wurde ein Einkristall der Verbindung zusammen mit Rubinen in der Druckkammer einer MB-DAC (siehe Kapitel 2.2.1) platziert. Als Druckmedium diente eine 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan (siehe Kapitel 2.1.4). Röntgenbeugungsmessungen erfolgten für $P = 2,3$ GPa, $P = 3,3$ GPa, $P = 4,2$ GPa und $P_{\max} = 5,2$ GPa (siehe Kapitel 9.2.3). Infolge des Druckanstiegs auf $P_{\max}$ kam es zu einer signifikanten Beschädigung der Probe (siehe Abbildung 117d), was mit einer Verschlechterung der Qualität des zugehörigen Beugungsintensitätsdatensatzes einhergeht. In Übereinstimmung zu den Druckstudien an **1**, **2-d**^[41] und **3** bzw. **3-d** war auch für die Druckstudie an **4** eine optische Verdunklung der Probe unter Druckzunahme festzustellen (siehe Abbildung 117). Eine Beurteilung der Reversibilität dieser Verdunklung wurde durch die fortgeschrittene Beschädigung der Probe erschwert (siehe Kapitel 9.2.3).

Die druckabhängige Entwicklung der Zellparameter a , b , c , β und des sich daraus ergebenden Volumens V der Einheitszelle von **4** deutet auf keine abrupten strukturellen Änderungen bzw. keinen strukturellen Phasenübergang hin.^[154] Ausgehend von den Zellparametern des Referenzstrukturmodells von **4-d** für $P = 0,0001$ GPa und $T = 275(2)$ K erfahren diese mit Druckanstieg eine kontinuierliche Ab- bzw. Zunahme (siehe Abbildung 47). Die Kompression der Zellparameter a , b und c liegt zwischen 5,2 % und 12,8 %. Der Winkel β nimmt hingegen um etwa 6,5 % zu. Betrag der Winkel für $P = 0,0001$ GPa und $T = 275(2)$ K noch $89,1288(17)^\circ$ liegt dieser für $P_{\max} = 5,2$ GPa ($T = 293(2)$ K) bei $94,905(10)^\circ$.^{xxv} Für den untersuchten Druckbereich von $0,0001 \text{ GPa} \leq P \leq 5,2 \text{ GPa}$ ist für das Zellvolumen V eine Abnahme um ca. 23,2 % zu verzeichnen.

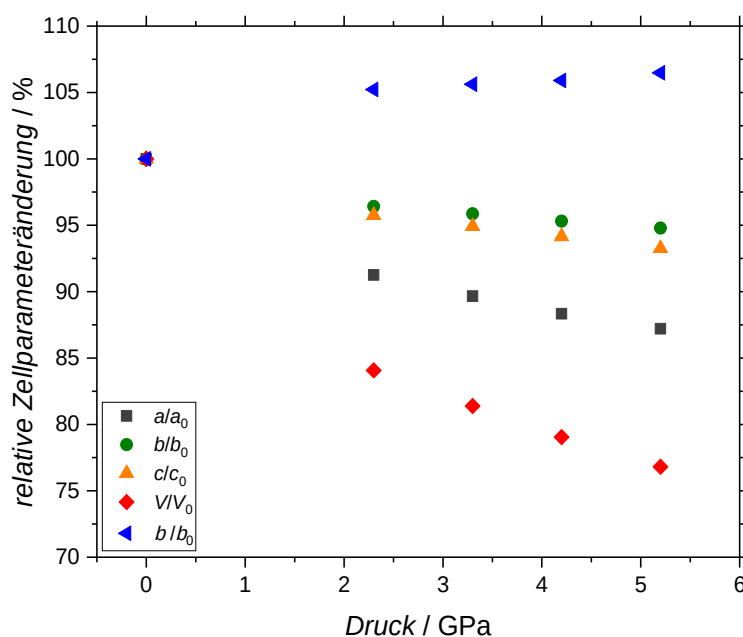


Abbildung 47: Relative Änderung der Zellparameter von **4** infolge der Druckzunahme bis hin zu $P_{\max} = 5,2$ GPa ($T = 293(2)$ K). Als Referenzpunkt dienen die Ergebnisse der bei $T = 275(2)$ K und Umgebungsdruck aufgenommenen Röntgenbeugungsmessung an einem Einkristall von **4-d**.

Die in Abhängigkeit des Drucks ermittelten Kristallstrukturmodelle von **4** erlauben zu bestimmen, wie sich der Druckanstieg auf die Koordination des Trichlormethan-Moleküls an das Pt(II)-Fragment

^{xxv} Aus Gründen der Vergleichbarkeit zu dem Kristallstrukturmodell von **4** nach Schmitz *et al.*^[40] (Raumgruppentyp $P2_1/n$ [Int. Tables: N°: 14; Zellwahl 2]^[150]; $\beta > 90^\circ$) wurde für das Referenzstrukturmodell auf dieselbe Zellaufstellung zurückgegriffen, obgleich hierdurch eine unkonventionelle Zellaufstellung mit einem β -Winkel kleiner 90° vorliegt.

auswirkt. Dabei steht insbesondere die Druckabhängigkeit des Pt···C15- bzw. Pt···D15-/Pt···H15-Atomabstands (siehe Abbildung 48) und des $\angle\text{Pt,D15,C15}/\angle\text{Pt,H15,C15}$ Winkels (siehe Abbildung 49) im Fokus der Analyse. Wie schon für **3/3-d** wird die C15-D15-/C15-H15-Bindungslänge in den Kristallstrukturmodellen von **4** bzw. **4-d** auf den mittels Formel (1) bzw. (2) (siehe Kapitel 4.1.2) berechneten Wert fixiert (siehe Tabelle 6, Tabelle 7 sowie Kapitel 9.2.3). Diesen berechneten Bindungslängen liegen die aus IR-spektroskopischen Druckstudien an **4** und **4-d** bestimmten Maximumspositionen von $\nu(\text{C15-H15})$ und $\nu(\text{C15-D15})$ zugrunde. Auf die Resultate sowie Interpretation der druckabhängigen IR-Studien an **4** und **4-d** wird im weiteren Verlauf des Kapitels noch im Detail eingegangen.

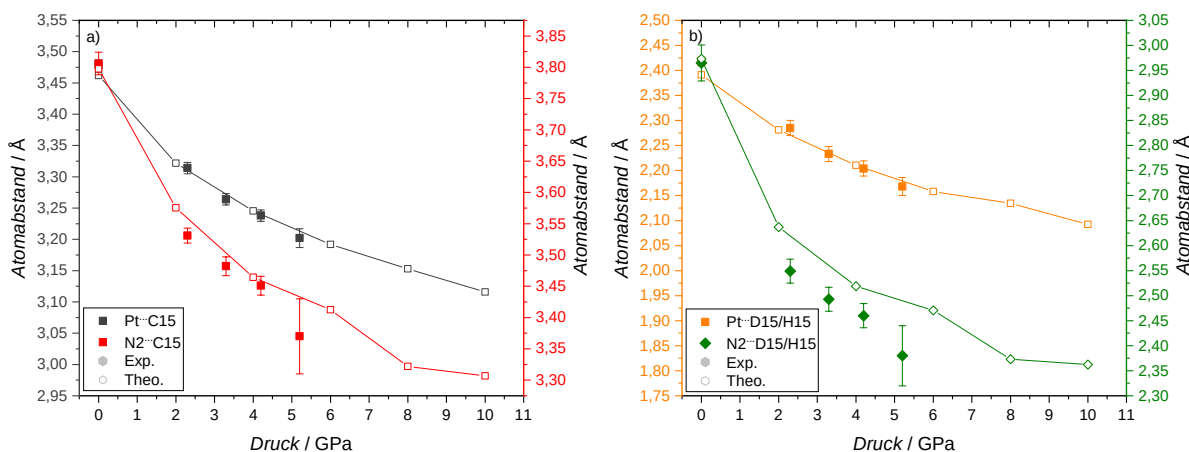


Abbildung 48: Druckabhängigkeit a) des Pt···C15- bzw. N2···C15-Atomabstands und b) des Pt···D15/H15- und N2···D15/H15-Atomabstands von **4** bis hin zu $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa. Es gilt zu beachten, dass die Werte für $P = 0,0001$ GPa auf den Daten eines Röntgenbeugungsexperiments an einem Einkristall von **4-d** für $T = 275(2)$ K beruhen. Ergänzend sind die zugehörigen Atomabstände aufgetragen, die sich aus Festkörperrechnungen zu **4** ergaben (leere Symbole; $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa). Die Fehlerbalken der experimentellen Datenpunkte bilden das Dreifache der abgeschätzten Standardabweichung ab, die aus den Strukturverfeinerungen zu **4-d/4** resultierte.

Gemäß des verfeinerten Kristallstrukturmodells von **4-d** für $T = 275(2)$ K und $P = 0,0001$ GPa (siehe Kapitel 9.2.3) geht für das an das Platinatom koordinierende Chloroform-Molekül ein Pt···C15- und ein Pt···D15-Atomabstand von $3,478(3)$ Å bzw. $2,42$ Å hervor. Bis hin zu $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa ($T = 293(2)$ K) ist eine beträchtliche Abnahme sowohl des Pt···C15- ($-0,276$ Å) als auch des Pt···H15-Atomabstands ($-0,25$ Å) festzustellen (siehe Abbildung 48a). Die in Abbildung 48 ergänzten Werte für die Pt···C15- und Pt···H15-Atomabstände, welche aus Festkörperrechnungen zu **4** hervorgingen, sind in sehr guter Übereinstimmung zu den experimentellen Resultaten für $P \leq 5,2$ GPa. Die Ergebnisse der Festkörperrechnungen deuten außerdem ein Fortsetzen der Atomabstandsabnahme bis zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa an. Die druckbedingte Kompression der Pt···C15- und Pt···H15-Atomabstände impliziert eine druckinduzierte Zunahme der partiell-kovalenten Pt···H15-C15-Wechselwirkung. Ermöglicht wird die kontinuierliche Abnahme der Pt···C15- und Pt···H15-Atomabstände, da in Richtung des Zellparameters a , entlang welchen das Chloroform-Molekül in etwa an das Pt(II)-Fragment koordiniert (siehe Abbildung 51a), geringere sterische Restriktionen vorliegen. Daher fällt die druckinduzierte Kompression des Zellparameters a mit ca. 12,8 % auch deutlich stärker aus als für b und c (siehe Abbildung 47). Dass der Pt···C15-Atomabstand druckbedingt stärker abnimmt als der Pt···H15-Atomabstand kann wiederum auf eine Verkipfung sowie einen Versatz des Trichlormethan-Moleküls infolge der Druckerhöhung hindeuten. Tatsächlich spiegelt der von dem Pt-, D15/H15- und C15-Atom einer asymmetrischen Einheit aufgespannte Winkel eine signifikante Veränderung innerhalb

des untersuchten Druckbereichs wider (siehe Abbildung 49). So ist mit dem Anstieg des Druckes auf 2,3 GPa eine abrupte Verringerung des $\angle \text{Pt}, \text{D15}, \text{C15} / \angle \text{Pt}, \text{H15}, \text{C15}$ Winkels um $6,2^\circ$ auf $153,6(8)^\circ$ verbunden. Infolge einer weiteren Druckzunahme tritt für den Winkel dann keine weitere signifikante Veränderung auf (siehe Abbildung 49). Die an **4** durchgeführten Festkörperrechnungen, die den druckabhängigen experimentellen Verlauf von $\angle \text{Pt}, \text{H15}, \text{C15}$ zufriedenstellend beschreiben, deuten darüber hinaus auf keine markanten Trendänderung bis hin zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa hin (siehe Abbildung 49).

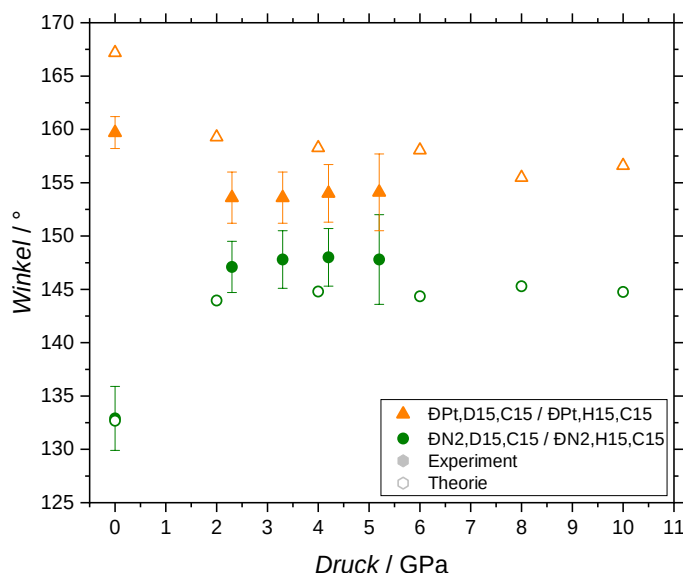


Abbildung 49: Druckabhängigkeit sowohl des $\angle \text{Pt}, \text{D15}, \text{C15}$ bzw. $\angle \text{Pt}, \text{H15}, \text{C15}$ Winkels als auch des $\angle \text{N2}, \text{D15}, \text{C15}$ bzw. $\angle \text{N2}, \text{H15}, \text{C15}$ Winkels von **4-d** ($T = 275(2)$ K und $P = 0,0001$ GPa) und **4** ($T = 293(2)$ K und $2,3 \text{ GPa} \leq P \leq 5,2 \text{ GPa}$). Neben der experimentellen ist auch die mittels Festkörperrechnungen an **4** bestimmte Druckabhängigkeit der Winkel aufgetragen (leere Symbole; $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa). Die Fehlerbalken der experimentellen Datenpunkte repräsentieren die dreifach abgeschätzte Standardabweichung aus den Strukturverfeinerungen zu **4-d/4**.

Die Überlagerung des Referenzstrukturmodells von **4-d** mit dem Kristallstrukturmodell von **4** für $P = 2,3$ GPa legt offen, dass die C15-D15/H15-Bindung des an das Pt(II)-Fragment koordinierenden Trichlormethan-Moleküls mit Druckanstieg einerseits in Richtung des N2-Atoms kippt und andererseits einen Versatz in Richtung des (btz- N, N')-Liganden erfährt (siehe Abbildung 50). Beträgt der $\angle \text{N2}, \text{D15}, \text{C15}$ Winkel im Fall des Referenzkristallstrukturmodells von **4-d** noch $132,9(10)^\circ$ steigt dieser für das 2,3 GPa Strukturmodell von **4** auf $147,1(8)^\circ$ an. Für $P > 2,3$ GPa liegen die weiteren Änderungen dieses Winkels dann innerhalb des Bereichs der dreifach abgeschätzten Standardabweichung (siehe Abbildung 49).

In Übereinstimmung mit dem druckabhängigen Verhalten des $\angle \text{Pt}, \text{H15}, \text{C15}$ sowie des $\angle \text{N2}, \text{H15}, \text{C15}$ Winkels im Druckbereich von $2,3 \text{ GPa} \leq P \leq 5,2 \text{ GPa}$ zeigt die Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **4** für $P = 2,3$ GPa und $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa keine markante Verkipfung des Trichlormethan-Moleküls (siehe Abbildung 50b). Vielmehr ist eine voranschreitende Annäherung des Trichlormethan-Moleküls an das Pt(II)-Fragment ersichtlich, die mit einem leichten Versatz des Chloroform-Moleküls in Richtung des (btz- N, N')-Liganden verbunden ist. Entsprechend dieser Beobachtungen wird die Abnahme des $\text{Pt} \cdots \text{C15}$ -Atomabstands von jener des $\text{N2} \cdots \text{C15}$ -Atomabstands übertroffen (siehe Abbildung 48a), welcher um insgesamt $0,436 \text{ \AA}$ abnimmt ($\text{DN2} \cdots \text{D15/H15}$: $0,59 \text{ \AA}$). Die druckbedingt veränderte Ausrichtung des Chloroform-Moleküls, infolge derer die C-H-Bindung des

Chloroform-Moleküls etwas vom Übergangsmetallatom wegkippt, wird auch aus der stark unterschiedlichen relativen $\text{Pt}\cdots\text{C15}$ - sowie $\text{N2}\cdots\text{C15}$ -Atomabstandsänderung ersichtlich. So nimmt der $\text{Pt}\cdots\text{C15}$ -Atomabstand für $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa lediglich um 7,1 % und der $\text{N2}\cdots\text{C15}$ -Atomabstand um etwa 11,5 % ab. Noch deutlicher ist der Unterschied in der relativen Atomabstandsänderung für den $\text{Pt}\cdots\text{D15/H15}$ - und $\text{N2}\cdots\text{D15/H15}$ -Atomabstand mit einer Abnahme um 10,3 % bzw. 19,7 %. Da die Resultate zu **4-d/4** eine verschlechterte Ausrichtung der C15-D15/H15 -Bindung zum Platinatom implizieren, ist von einer druckbedingten Beeinträchtigung der $\text{Pt}\cdots\text{H15-C15}$ -Wechselwirkung auszugehen.

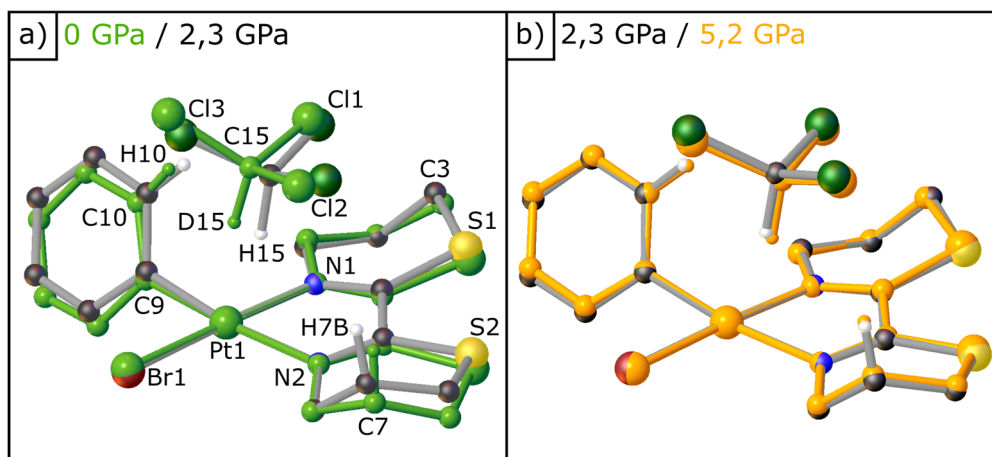


Abbildung 50: Überlagerung von a) dem Referenzstrukturmodell von **4-d** (grün; $T = 275(2)$ K und $P = 0,0001$ GPa) mit dem Kristallstrukturmodell von **4** für $P = 2,3$ GPa ($T = 293(2)$ K) und b) den Kristallstrukturmodellen von **4** für $P = 2,3$ GPa ($T = 293(2)$ K) und $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa (orange; $T = 293(2)$ K) in Kugel-Stab-Darstellung.^[111] Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich ein Teil der Wasserstoffatome dargestellt.

Abgesehen von dem an das Pt(II) -Fragment koordinierende Chloroform-Molekül erfahren auch der Phenyl- und $(\text{btz-}N,N')$ -Ligand des Platinatoms relativ ausgeprägte strukturelle Veränderungen mit Druckanstieg (siehe Abbildung 50a). So weist die Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **4-d** für $P = 0,0001$ GPa ($T = 275(2)$ K) mit dem von **4** für $P = 2,3$ GPa ($T = 293(2)$ K) auf einen Verkippung des Phenyl-Liganden in Richtung des koordinierenden Trichlormethan-Moleküls hin. Die Rotation des Liganden bewirkt, dass dieser weniger senkrecht zur Pt-N1-N2 -Ebene steht. Angesichts der weiteren Druckzunahme auf $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa bleiben signifikante, den Phenyl-Liganden betreffende, strukturelle Veränderungen aus. Auch im Fall des $(\text{btz-}N,N')$ -Liganden beschränken sich die in Abbildung 50 zu erkennenden strukturellen Verzerrungen im Wesentlichen auf das Druckintervall von $0,0001 \text{ GPa} < P \leq 2,3 \text{ GPa}$. Von dieser Verzerrung sind im Besonderen die Schwefelatome, das C1- und das C3-Atom sowie das C6- und das C7-Atom betroffen. Im Zuge der Druckzunahme auf $P = 2,3$ GPa kann eine beträchtliche Abnahme des $\text{H7B}\cdots\text{Cl2}$ -Atomabstands innerhalb einer asymmetrischen Einheit identifiziert werden. Der anschließende Druckanstieg auf 5,2 GPa resultiert für das C7- bzw. das H7B-Atom in einer voranschreitenden Bewegung hin zum Chloroform-Liganden des Platinatoms (siehe Abbildung 50b). Während der $\text{Cl2}\cdots\text{H7B}$ -Atomabstand für $P = 0,0001$ GPa ($T = 275(2)$ K) $3,21 \text{ \AA}$ [$3,003 \text{ \AA}$] beträgt, nimmt dieser bis hin zu $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa ($T = 293(2)$ K) rapide auf $2,55 \text{ \AA}$ [$2,486 \text{ \AA}$; $P = 6,0 \text{ GPa}$] ab. Die vollständige druckabhängige Entwicklung des $\text{Cl2}\cdots\text{H7B}$ -Atomabstands ist der Abbildung 128 (siehe Kapitel 11.3) zu entnehmen.

Um die Ursache für die strukturellen Veränderungen herauszuarbeiten, wurde für **4** eine Hirshfeld-Oberflächenanalyse für $P = 2,3$ GPa und $P = 4,2$ GPa durchgeführt (siehe Abbildung 51).^[135,143–147]

Daraus geht hervor, dass die Verkippung und Rotation des Phenyl-Liganden vermutlich aus der druckbedingten Annäherung benachbarter Chloroform-Moleküle resultiert. Entsprechend können auf der Hirshfeld-Oberfläche des Trichlormethan-Moleküls u. a. stark rot eingefärbte Flächenbereiche zwischen dem C14- und dem Cl3-Atom erkannt werden (siehe Abbildung 51c und d). Eine eindeutige Erklärung, weshalb das C7-Atom infolge der Druckerhöhung in Richtung des Cl2-Atoms rückt, kann jedoch nicht gefunden werden. Denn der einzige deutlich verkürzte Kontakt, den das C7- bzw. H7B-Atom für Drücke von 2,3 GPa und 4,2 GPa aufweist, ist der entsprechende Cl2...H7B-Kontakt (siehe Abbildung 51a und b). Möglicherweise resultiert die Verkippung des (btz-*N,N'*)-Liganden aus den verkürzten intermolekularen Atomabständen zwischen dem H6B-Atom und den benachbarten H1A- sowie H1B-Atomen.

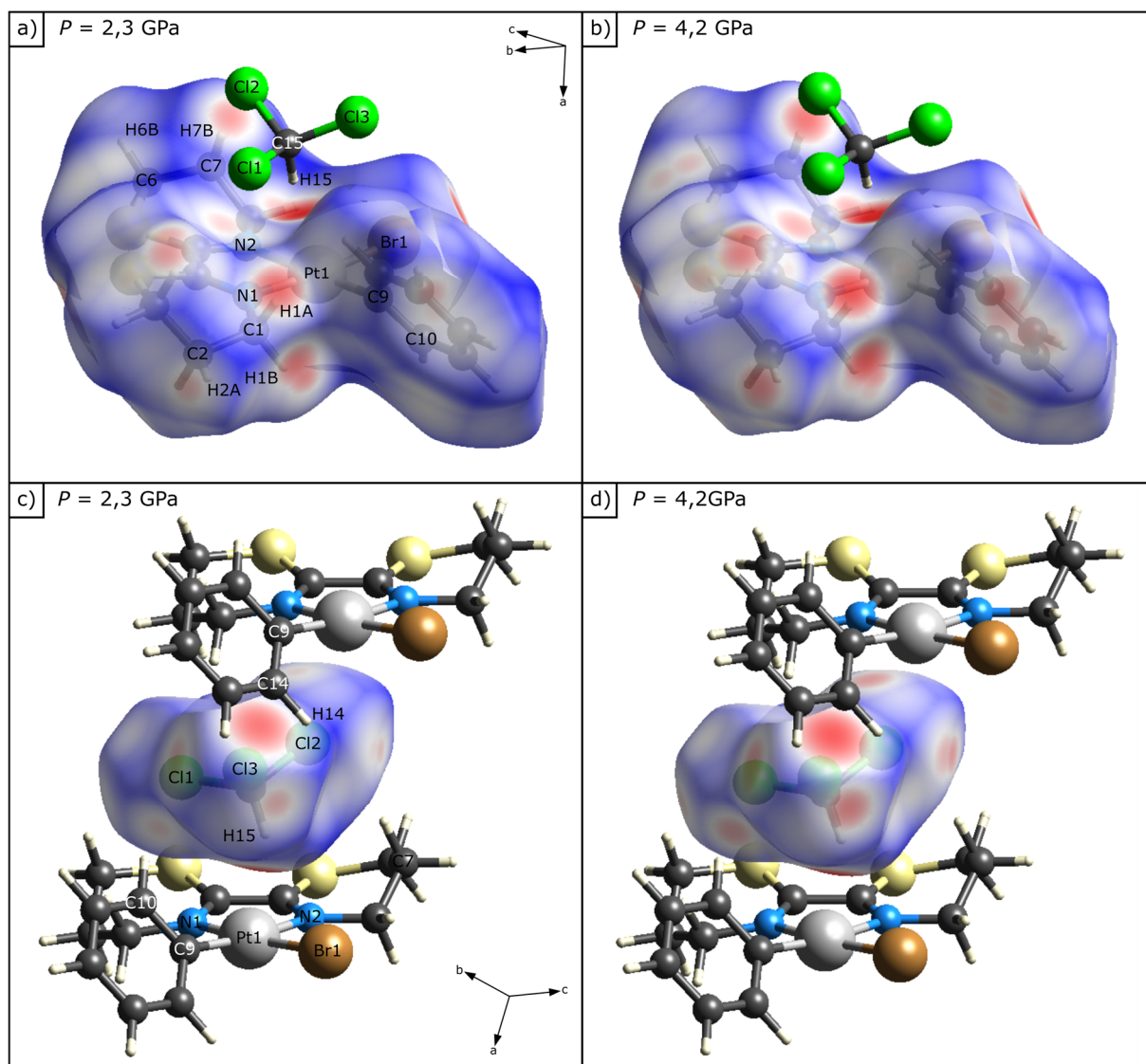


Abbildung 51: Hirshfeld-Oberflächen sowohl für das Pt(II)-Fragment von **4** (a und b) als auch für das daran koordinierende Trichlormethan (c und d).^[135,143–147] Verwendet wurden die Kristallstrukturmodelle von **4** für $P = 2,3$ GPa (a und c) und $P = 4,2$ GPa (b und d). Rot bzw. blau eingefärbt sind Flächenbereiche, die einen Abstand zwischen zwei Atomen abbilden, der geringer bzw. größer ist als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien (r_{vdw}) (lineare Farbskalierung von d_{norm} reicht hier von -0,3799 (rot) bis 0,7402 (blau)).^[144,147]

Eine Analyse der Hirshfeld-Oberfläche des an das Pt(II)-Fragment koordinierenden Trichlormethan-Moleküls zeigt, dass dessen Versatz sowie Verkippung maßgeblich dem verkürzten intermolekularen Kontakt zwischen dem Cl3-Atom und dem Phenyl-Liganden einer benachbarten asymmetrischen Einheit zuzuschreiben ist (siehe Abbildung 51c und d). Kein weiterer intermolekularer Atomabstand, an welchem das Chloroform-Molekül beteiligt ist, wird so drastisch verkürzt wie der zwischen dem Cl3- und dem C14-Atom. Für $P = 2,3 \text{ GPa}$ beträgt der Cl3...C14-Atomabstand $3,058(4) \text{ \AA}$ und ist damit um etwa $0,39 \text{ \AA}$ kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der Atome.^[143,147,151,152] Ein weiteres Verkappen des Chloroform-Moleküls wird vermutlich von anderen verkürzten intermolekularen Kontakten unterbunden, die dieser Bewegung entgegenwirken.

Inwieweit die druckbedingte Annäherung des Trichlormethan-Moleküls an das Pt(II)-Fragment und die damit einhergehende Änderung der Pt...H15-C15-Wechselwirkungsstärke die C15-H15-Bindungsaktivierung beeinflusst, wird im Folgenden anhand der Resultate druckabhängiger IR-spektroskopischer Studien an **4** untersucht. Allerdings deutet der druckinduzierte Versatz des koordinierenden Chloroform-Moleküls in Richtung des (btz- N,N')-Liganden bereits auf eine Beeinträchtigung der für die C-H-Bindungsaktivierung relevanten Pt...H15-C15-Wechselwirkung hin.

Im Rahmen der IR-spektroskopischen Studie wurde die Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **4** für $P \leq 10,0 \text{ GPa}$ untersucht (siehe Kapitel 9.1.1.4). Für die Druckerzeugung wurde auf eine Syassen-Holzapfel-DAC zurückgegriffen (siehe Kapitel 2.2.2), als Druckmedium wurde Stickstoff verwendet (siehe Kapitel 2.1.4). Inwiefern die druckinduzierten Modifikationen im IR-Spektrum von **4** reversibel sind, wurde anhand von IR-Spektren beurteilt, die im Zuge der Druckreduktion bei $P_{\text{Abläss}} = 7,7 \text{ GPa}$, $4,4 \text{ GPa}$, $2,7 \text{ GPa}$, $1,4 \text{ GPa}$ und $0,0001 \text{ GPa}$ aufgenommen wurden (siehe Kapitel 9.1.1.4). Dem unter Umgebungsbedingungen aufgezeichneten IR-Spektrum von **4** zufolge liegt die $\nu(\text{C15-H15})$ -Stretschwingungsbande bei 2848 cm^{-1} vor (siehe Abbildung 52). Bereits für das Referenzspektrum ($P = 0,0001 \text{ GPa}$) ist für $\nu(\text{C15-H15})$ ein relativ breites Absorptionsbandenprofil zu erkennen, das mitunter auf eine Überlagerung von Schwingungsmoden zurückzuführen ist (siehe Abbildung 45). Die voneinander abweichenden Druckabhängigkeiten der überlagernden Schwingungsmoden resultieren mit Druckanstieg in einer Auftrennung dieser Absorptionsbanden. Dadurch zeichnet sich mit Druckanstieg für $\nu(\text{C15-H15})$ zunächst ein schärferes Profil der Absorptionsbande ab, so dass eine eindeutige Bestimmung der Maximumsposition von $\nu(\text{C15-H15})$ bis hin zu $P = 9,2 \text{ GPa}$ möglich ist.

Ein Druckanstieg auf $P = 3,4 \text{ GPa}$ ist für $\nu(\text{C15-H15})$ mit einer Rotverschiebung um insgesamt 19 cm^{-1} verbunden (siehe Tabelle 6). Bis hin zu $P = 10,0 \text{ GPa}$ erfolgt eine Blauverschiebung um insgesamt etwa 29 cm^{-1} . IR-spektroskopische Messungen im Rahmen der Druckreduktion deuten an, dass sich die Rotverschiebung bis hin zu $P = 4,4 \text{ GPa}$ fortsetzt und insgesamt 21 cm^{-1} umfasst. Unter Verwendung des McKean Ausdrucks^[61,62] (siehe Formel (1) in Kapitel 4.1.2) entspricht diese druckbedingte Rotverschiebung einer Zunahme der C15-H15-Bindungslänge um etwa $0,002 \text{ \AA}$ auf $1,109 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 6).

Im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen erfährt $\nu(\text{C15-H15})$ basierend auf den Resultaten druckabhängiger Festkörperrechnungen an **4** eine stetige Blauverschiebung für $P_{\text{max}} \leq 10,0 \text{ GPa}$. Diese korreliert mit einer kontinuierlichen Kompression der berechneten C15-H15-Bindungslänge (siehe Tabelle 6). Somit spiegeln die theoretischen Rechnungen die experimentell herausgearbeiteten Trends, wonach es zu einer druckinduzierten Aktivierung der C15-H15-Bindung kommt, nicht wider.

Im Fall des ersten Obertons der Deformationsbande $2\delta(\text{C15-H15})$ bei 2415 cm^{-1} erschwert u. a. eine druckbedingte Aufspaltung der Absorptionsbande mit Erreichen von $P = 1,0 \text{ GPa}$ eine zweifelsfreie Analyse des druckabhängigen Verhaltens (siehe Abbildung 52). Da somit eine eindeutige Bandenzuordnung für $P \geq 1,0 \text{ GPa}$ nicht möglich ist, kann die druckbedingte Verschiebung von $2\delta(\text{C15-H15})$ daher nicht weiter diskutiert werden.

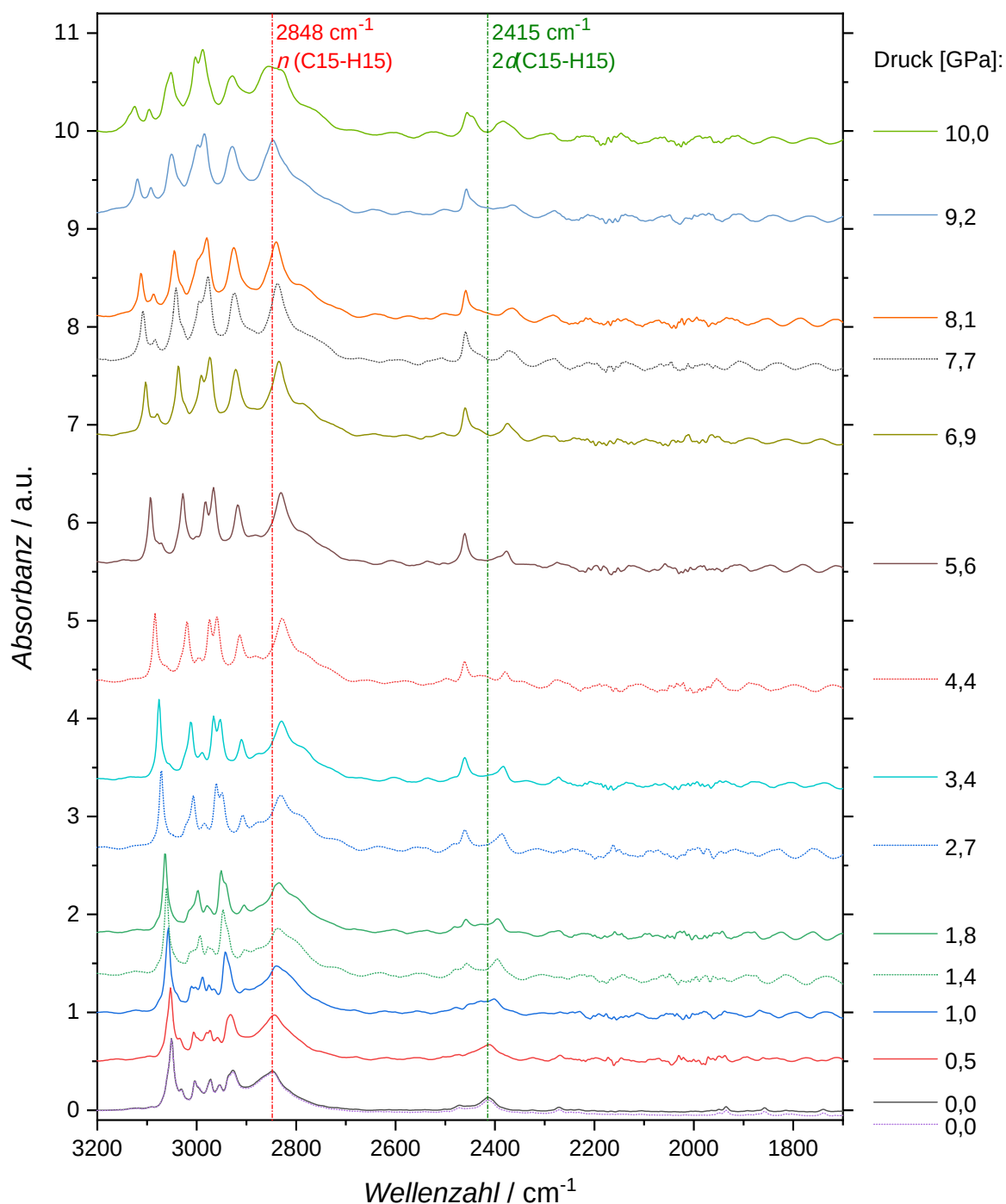


Abbildung 52: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **4** für $P \leq 10,0$ GPa. Gezeigt ist der Spektralbereich von $3200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Strich-Punkt-Linien heben die Position ausgewählter Schwingungsmoden hervor. IR-Spektren, die mittels durchgezogener Linien dargestellt sind, wurden im Zuge des Druckanstiegs aufgenommen. Während der Druckreduktion gemessene IR-Spektren sind mit Hilfe gepunkteter Linien aufgetragen. Die Verschiebung der IR-Spektren von **4** entlang der y-Achse spiegelt in etwa den Druck wider, bei welchem das jeweilige Spektrum aufgenommen worden ist.

Druck ^{Exp.} [GPa]	$\nu(\text{C-H})^{\text{Exp.}}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu(\text{C-H})^{\text{Exp.}}$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-H})^{\text{Exp.}}$ [Å]	Druck ^{Theo.} [GPa]	$\Delta\nu(\text{C-H})^{\text{Theo.}}$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-H})^{\text{Theo.}}$ [Å]
0,0001	2848	0	1,107	0	0	1,090
0,0001	2848	0	1,107			
0,5	2843	-5	1,107			
1,0	2839	-9	1,108			
1,4	2835	-13	1,108			
1,8	2835	-13	1,108	2,0	2	1,089
2,7	2831	-17	1,109			
3,4	2829	-19	1,109			
4,4	2827	-21	1,109	4,0	12	1,087
5,6	2831	-17	1,109	6,0	13	1,086
6,9	2835	-13	1,108			
7,7	2837	-11	1,108			
8,1	2841	-7	1,108	8,0	41	1,084
9,2	2847	-1	1,107			
10,0	2856	+8	1,106	10,0	45	1,083

Tabelle 6: Aufgelistet ist die Druckabhängigkeit der Maximumsposition der $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsmode von **4**. Zur Vereinfachung wird $\nu(\text{C15-H15})$ in der Tabelle als $\nu(\text{C-H})$ bezeichnet. $\Delta\nu(\text{C-H})$ beschreibt die druckbedingte Verschiebung von $\nu(\text{C-H})$. Ergänzend ist die mit Formel (1) (siehe Kapitel 4.1.2) bestimmte Bindungslänge $d(\text{C-H})$ aufgeführt. Grau hinterlegte Werte basieren auf Messungen, die im Zuge der Druckreduktion aufgenommen wurden. Zusätzlich zu den experimentellen Resultaten sind die entsprechenden Werte zu $\Delta\nu(\text{C-H})$ sowie $d(\text{C-H})$ aufgelistet, die sich aus Festkörperrechnungen an **4** für $P \leq 10,0$ GPa ergeben.

Da die zu Beginn der Druckstudie nicht isoliert vorliegende $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsmode die Bestimmung der Druckabhängigkeit erschwert, wurde die Hochdruckstudie an einer Probe des deuterierten Komplexanalogons **4-d** wiederholt (siehe Abbildung 130 und Abbildung 131; Kapitel 9.1.1.5). In dem IR-Spektrum von **4-d** liegt die $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande nun deutlich isolierter vor, sodass keine druckbedingten Überlagerungen von Schwingungsmoden auftreten sollten (siehe Abbildung 45). Die IR-Spektren der Hochdruckstudie an **4-d** dienen jedoch nicht nur der Verifizierung der druckabhängigen Resultate zu **4**, sondern können auch direkt mit den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Druckstudie an **2-d**^[41] verglichen werden (siehe Tabelle 7).

Mit Druckzunahme kann gerade zu Beginn der IR-Studie an **4-d** eine Verbesserung der Spektrenqualität festgestellt werden, wodurch sich die Bestimmung der Maximumsposition von $\nu(\text{C15-D15})$ vereinfacht (siehe Abbildung 130 in Kapitel 11.3). Ausgehend von der Referenzposition von $\nu(\text{C15-D15})$ bei 2146 cm⁻¹ kann eine maximale druckbedingte Rotverschiebung um 21 cm⁻¹ bis hin zu $P = 4,1$ GPa herausgearbeitet werden (siehe orangene Symbole in Abbildung 53 und Tabelle 7). Damit stimmt diese im Rahmen des Fehlers mit der für **2-d** beobachteten Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ um 22 cm⁻¹ überein.^[41]

Ein weiterer Druckanstieg ist mit einer Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ verknüpft, welche sich mit Erreichen von $P_{\text{max}} = 11,2$ GPa auf insgesamt 14 cm⁻¹ beläuft. Unter Berücksichtigung eines während der Druckreduktion aufgenommenen IR-Spektrums für $P_{\text{Abläss}} = 5,1$ GPa ist davon auszugehen, dass die Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ oberhalb von $P = 5,1$ GPa einsetzt. Somit tritt die Blauverschiebung für **4-d** erst bei etwas höheren Drücken als für **2-d** auf. Jedoch sind die für einen ähnlichen Druckbereich beobachteten Blauverschiebungen mit 6 cm⁻¹ (**4-d**; $5,1 \leq P \leq 7,8$ GPa) bzw. 8 cm⁻¹ (**2-d**; $4,0 \leq P \leq 7,0$ GPa)^[41] nahezu gleich stark ausgeprägt.

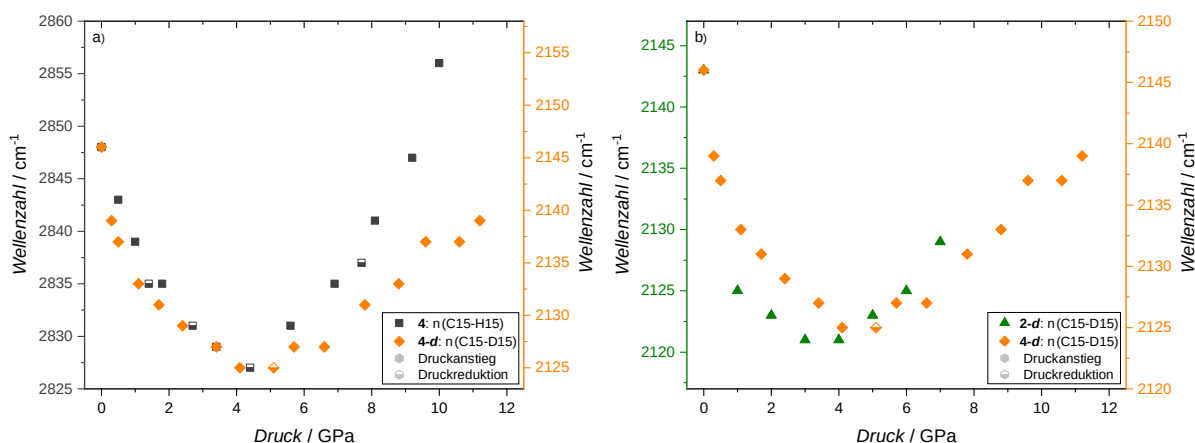


Abbildung 53: a) Gegenüberstellung der druckabhängigen Verschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ (graue Quadrate) im IR-Spektrum von **4** und von $\nu(\text{C15-D15})$ (orangene Rauten) im IR-Spektrum von **4-d**. Die y-Achsen bilden je einen Wellenzahlbereich von 35 cm^{-1} ab. b) Druckbedingte Verschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ sowohl für **4-d** als auch **2-d**^[41] (grüne Dreiecke). Die y-Achsen zeigen einen Wellenzahlbereich von je 30 cm^{-1} . Maximumpositionen von $\nu(\text{C15-H15})/\nu(\text{C15-D15})$, die im Rahmen der Druckerhöhung bestimmt wurden, sind mittels gefüllter Symbole dargestellt. Im Zuge der Druckreduktion ermittelte $\nu(\text{C15-H15})/\nu(\text{C15-D15})$ -Bandenpositionen werden durch halb ausgefüllte Symbole repräsentiert.

Abbildung 53a stellt die Druckabhängigkeit der $\nu(\text{C15-H15})$ -Streckschwingungsmode von **4** jener der $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbande von **4-d** gegenüber. Eine signifikante Abweichung liegt lediglich im Bereich der Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ bzw. $\nu(\text{C15-H15})$ vor, wobei die Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ erheblich stärker ausfällt.^{xxvi}

Verglichen mit **2-d** erfolgt für **4-d** die Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ weniger abrupt sowie leicht verzögert (siehe Abbildung 53b). So beträgt die Rotverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Streckschwingungsmode für $P = 1,0 \text{ GPa}$ im Fall von **2-d** bereits 18 cm^{-1} ^[41], während sich diese für **4-d** auf 13 cm^{-1} ($P = 1,1 \text{ GPa}$) beläuft. Die maximale Rotverschiebung der Schwingungsmode wird für **2-d** bei $P = 3,0 \text{ GPa}$ ^[41] und für **4-d** bei $P = 4,1 \text{ GPa}$ erreicht. In Übereinstimmung mit der Rotverschiebung zeichnet sich für **2-d** auch eine im Vergleich zu **4-d** etwas beschleunigte Blauverschiebung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Schwingungsmode ab. Gemäß Formel (2) (siehe Kapitel 4.1.2) impliziert die Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ im IR-Spektrum von **4-d** eine Zunahme der C15-D15-Bindungslänge um $0,003 \text{ \AA}$ auf $1,110 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 7). Für $\nu_{\text{is}}(\text{C-H})_{\text{Ref}}$ wird im Zuge dieser Berechnung die $\nu(\text{C15-H15})$ -Bandenposition von **4**, für $\nu_{\text{is}}(\text{C-D})_{\text{Ref}}$ die $\nu(\text{C15-D15})$ -Bandenposition von **4-d** ($P = 0,0 \text{ GPa}$) und für $\nu_{\text{is}}(\text{C-D})$ die für den jeweiligen Druck vorliegende $\nu(\text{C15-D15})$ -Bandenposition von **4-d** eingesetzt. Es sei darauf verwiesen, dass zwischen den Resultaten aus Formel (2) und der ebenfalls möglichen Verwendung des ursprünglichen Ausdrucks von McKean (Formel (1) in Kapitel 4.1.2) – wobei zunächst eine Verrechnung der $\nu(\text{C15-D15})$ -Bandenposition mit dem Faktor $(\mu_{\text{C-D}}/\mu_{\text{C-H}})^{1/2}$ von $1,363$ ^[33] erfolgt, der den Unterschied in den reduzierten Massen eines Deuterium- und Wasserstoffatoms berücksichtigt – ein fester Offset für die jeweils berechnete C-H- bzw. C-D-Bindungslänge von etwa $0,008 \text{ \AA}$ besteht. Da im Rahmen dieser Arbeit das Hauptaugenmerk allerdings maßgeblich auf einer Abschätzung der relativen Bindungslängenänderung infolge der druckbedingten C-H-Bindungsaktivierung liegt, kann für deren Bestimmung sowohl auf Formel (1) als auch (2) zurückgegriffen werden. Aus Konsistenzgründen zur C-H-/C-D-Bindungslängenbestimmung von **2-d** auf Basis der $\nu(\text{C15-D15})$ -Bandenposition (siehe Kapitel 4.1.2) und der Ref. 33 wurde zur Abschätzung der C-H- bzw. C-D-Bindungslängen deuterierter

^{xxvi} Es ist hervorzuheben, dass auch die Resultate testweiser Festkörperrechnungen an **2** und **2-d** eine stärker ausgeprägte Blauverschiebung im Fall von **2** zeigen.

Komplexe weiterhin die Formel (2) verwendet. Die auf diese Weise für **4-d** bestimmte Bindungslängenzunahme um 0,003 Å unterscheidet sich lediglich geringfügig zu den Ergebnissen von **4**, aus welchen eine Zunahme der C-H-Bindungslänge um 0,002 Å ermittelt wurde. Die druckbedingte Verlängerung der C15-D15-Bindungslänge für **4-d** stimmt dabei mit jener von **2-d** überein (siehe Kapitel 4.1.2 sowie Tabelle 7). Das ähnliche druckabhängige Verhalten von $\nu(\text{C15-D15})$ für **4-d** und **2-d** unterstützt die Hypothese, dass die für **4** festgestellten strukturellen Veränderungen, die das koordinierende Trichlormethan-Molekül betreffen, denen von **2-d** gleichen.

4-d				2-d			
Druck [GPa]	$\nu(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]	$D\nu(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-D})$ [Å]	Druck ^[41] [GPa]	$\nu(\text{C-D})^{[41]}$ [cm ⁻¹]	$D\nu(\text{C-D})^{[41]}$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-D})$ [Å]
0,0001	2146	0	1,107	0,0001	2143	0	1,107
0,3	2139	-7	1,108				
0,5	2137	-9	1,108				
1,1	2133	-13	1,109	1,0	2125	-18	1,110
1,7	2131	-15	1,109	2,0	2123	-20	1,110
2,4	2129	-17	1,109				
3,4	2127	-19	1,109	3,0	2121	-22	1,110
4,1	2125	-21	1,110	4,0	2121	-22	1,110
5,1	2125	-21	1,110	5,0	2123	-20	1,110
5,7	2127	-19	1,109	6,0	2125	-18	1,110
6,6	2127	-19	1,109	7,0	2129	-14	1,109
7,8	2131	-15	1,109				
8,8	2133	-13	1,109				
9,6	2137	-9	1,108				
10,6	2137	-9	1,108				
11,2	2139	-7	1,108				

Tabelle 7: Druckabhängige Maximumsposition von $\nu(\text{C15-D15})$ sowohl für **4-d** als auch **2-d**^[41]. Zur Vereinfachung wird $\nu(\text{C15-D15})$ in der Tabelle als $\nu(\text{C-D})$ bezeichnet. $D\nu(\text{C-D})$ gibt die druckbedingte Verschiebung von $\nu(\text{C-D})$ an. Basierend auf der druckabhängigen Position von $\nu(\text{C-D})$ wird mittels Formel (2) (siehe Kapitel 4.1.2) die C-D-Bindungslänge $d(\text{C-D})$ abgeschätzt. Der grau hinterlegte Zahlenwert basiert auf einer IR-spektroskopischen Messung, die im Rahmen der Druckreduktion aufgezeichnet wurde.

Insgesamt konnte somit für **4** bzw. **4-d** trotz der druckbedingten Verkipfung des Trichlormethan-Moleküls sowie dessen Versatz in Richtung des (btz-*N,N'*)-Liganden für $P \leq 2,3$ GPa eine markante druckinduzierte Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ bzw. $\nu(\text{C15-D15})$ verzeichnet werden. Infolge der Druckerhöhung auf 4,2 GPa wird das Chloroform-Molekül näher an das Pt(II)-Fragment gepresst, wobei lediglich ein geringfügiger Versatz des CHCl_3 - bzw. CDCl_3 -Moleküls festzustellen ist. Eine kontinuierliche Verstärkung der partiell-kovalenten $\text{Pt}\cdots\text{H15/D15-C15}$ -Wechselwirkung, die mit einer C-H-Bindungsaktivierung einhergeht, wird durch die stetige Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ bzw. $\nu(\text{C15-D15})$ bis hin zu $P = 4,4$ GPa angedeutet. Innerhalb des Druckbereichs von $4,2 \text{ GPa} \leq P \leq 5,2 \text{ GPa}$ genügt die weitere Abnahme des $\text{Pt}\cdots\text{C15}$ - bzw. $\text{Pt}\cdots\text{H15}$ -Atomabstands jedoch nicht, um eine fortschreitende Aktivierung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls zu erzielen. Vielmehr können die Änderungen in der $\text{Pt}\cdots\text{H15-C15}$ -Wechselwirkungsstärke die druckbedingte Kompression der C15-H15-Bindung offenbar gerade kompensieren, was sich in den IR-Spektren durch eine Stagnation der $\nu(\text{C15-D15})$ -Absorptionsbandenposition äußert ($4,1 \text{ GPa} \leq P \leq 5,1 \text{ GPa}$). Inwiefern die Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-D15})$ für $P > 5,1 \text{ GPa}$ in Zusammenhang mit strukturellen

Veränderungen steht, kann anhand der verfügbaren Kristallstrukturmodelle bis hin zu $P = 5,2$ GPa nicht beantwortet werden. Da die Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ bzw. $\nu(\text{C15-D15})$ jedoch weder sprunghaft einsetzt noch eine drastische Beschleunigung erfährt, sind sowohl abrupte als auch signifikante strukturelle Veränderungen für $P > 5,2$ GPa unwahrscheinlich.

4.2.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$

Wird der Chlorido-Ligand des Pt(II)-Fragments von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**)^[33,40,41] durch einen Phenyl-Liganden substituiert, wird der metallorganische Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**5**)^[39] bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**5-d**)^[33,40] erhalten. Relativ zu **2-d** erfolgt damit eine stärkere Variation der Koordinationssphäre des Platinatoms als noch für $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**). Auch die elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetallatoms sind durch den Phenyl-Liganden beträchtlicheren Änderungen unterworfen, was u. a. daran liegt, dass der Phenyl-Ligand verglichen mit Brom und Chlor lediglich einen sehr schwachen elektronenziehenden -I-Effekt besitzt.^[44] Infolgedessen nimmt die Elektronendichte am Platinatom für **5** gegenüber den verwandten Komplexen **2-d** und **4** zu.^[33,40] Anders als für den Chlorido- bzw. Bromido-Liganden von **2-d** und **4/4-d** ist außerdem auf den signifikant größeren sterischen Anspruch des Phenyl-Liganden hinzuweisen.^[33] Dies wird besonders in der Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **4-d** und **5**^[40] (siehe Abbildung 54) deutlich.

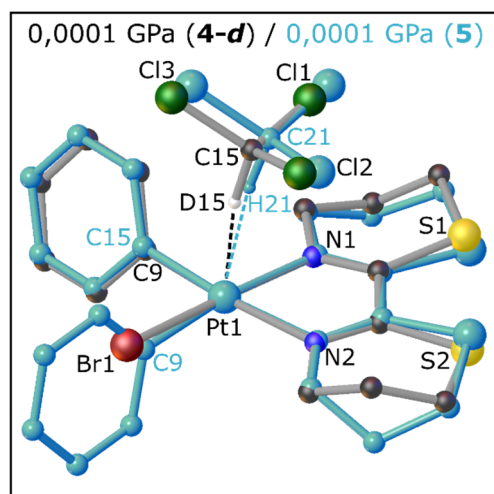


Abbildung 54: Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **4-d** ($T = 275(2)$ K) und **5**^[40] (blau; $T = 293(2)$ K) in Kugel-Stab-Darstellung für $P = 0,0001$ GPa.^[111] Wasserstoffatome des Pt(II)-Fragments sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Für die nachfolgende Diskussion des Einflusses von Druck auf **5** wird auf die Ergebnisse einer druckabhängigen IR-spektroskopischen sowie röntgenographischen Studie zurückgegriffen, die bereits in Ref. 40 vorgestellt wurden. Details bezüglich der druckabhängigen Experimente an **5** sind genannter Veröffentlichung zu entnehmen. Den druckinduzierten Veränderungen von **5** werden vergleichend die Resultate der druckabhängigen Studien an **4-d/4** gegenübergestellt (siehe Kapitel 4.2.1).

Aufgrund der für **5** möglichen Synthese bzw. Kristallisation des deuterierten Komplexanalogons **5-d** kann die $\nu(\text{C21-H21})$ - bzw. $\nu(\text{C21-D21})$ -Streckschwingungsmode des Trichlormethans in den IR-Spektren eindeutig den Absorptionsbanden bei 2780 cm^{-1} bzw. 2089 cm^{-1} zugeordnet werden.^[33,40] Dabei zeigt ein Vergleich der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren von **4** und **5**^[40] (siehe Abbildung 55) erhebliche Unterschiede sowohl bezüglich der Position als auch des Profils der $\nu(\text{C15-H15})$ - bzw. $\nu(\text{C21-H21})$ -Absorptionsbande auf.^[33,40] So ist die Maximumsposition von $\nu(\text{C21-H21})$ im IR-Spektrum von **5** mit 2780 cm^{-1} verglichen mit der entsprechenden Position von

$\nu(\text{C15-H15})$ in **4** bei 2848 cm^{-1} deutlich stärker rotverschoben. Dies impliziert gerade bezüglich der Position der $\nu(\text{C-H})$ -Absorptionsbande in freiem Trichlormethan (Gasphase) bei 3034 cm^{-1} ^[149] eine stärker fortgeschrittene C-H-Bindungsaktivierung für **5**.^[33,40] Gemäß des empirisch ermittelten Ausdrucks von McKean^[61,62] (siehe Formel (1) in Kapitel 4.1.2) entspricht die festgestellte Rotverschiebung von $\nu(\text{C21-H21})$ infolge der Koordination an das Pt(II)-Fragment einer Zunahme der C21-H21-Bindungslänge um $0,026\text{ Å}$ [$0,019\text{ Å}$] auf $1,114\text{ Å}$ [$1,097\text{ Å}$]. Im Vergleich dazu belief sich die entsprechende Zunahme der C15-H15-Bindungslänge in **4** auf $0,019\text{ Å}$ [$0,012\text{ Å}$]. Auch insgesamt fallen die Unterschiede im Spektralbereich von $3200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ zwischen den IR-Spektren von **4** und **5**^[40] deutlicher aus als für die Gegenüberstellung der IR-Spektren von **2-d**^[41] und **4-d** (siehe Abbildung 55 und Abbildung 45).

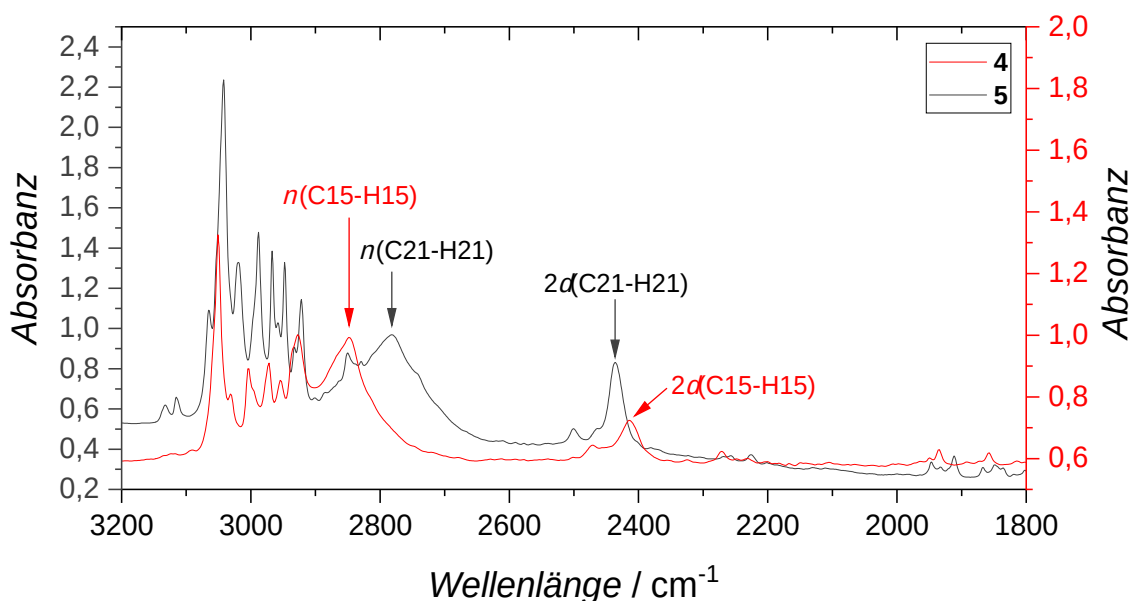


Abbildung 55: Gegenüberstellung der unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektren von **4** (rot) und **5**^[40] (grau). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der y-Achsen.

Auch was den Vergleich der Kristallstrukturmodelle von **4-d** ($T = 275(2)\text{ K}$) und **5**^[40] ($T = 293(2)\text{ K}$) für $P = 0,0001\text{ GPa}$ betrifft (siehe Abbildung 54), fallen die Unterschiede deutlich stärker aus als noch zwischen **2-d**^[40] und **4**^[40] (siehe Abbildung 46).^[33] Diese beinhalten zum einen die voneinander abweichende Konformation des (btz- N,N')-Liganden und zum anderen den beträchtlichen Versatz des an das Übergangsmetallatom koordinierenden Chloroform-Moleküls (siehe Abbildung 54). Dabei ist der Trichlormethan-Ligand in **4-d** etwas in Richtung des Bromido-Liganden verschoben. Im Fall von **5** wird eine ähnliche Ausrichtung des Trichlormethan-Moleküls vermutlich durch den sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Liganden verhindert. Darüber hinaus ist die C-H- bzw. C-D-Bindung des Trichlormethan-Moleküls in **4-d** weniger direkt in Richtung des Pt-Atoms ausgerichtet als für **5**. Dies verdeutlichen die von dem Übergangsmetallatom und den Atomen der C-H- bzw. C-D-Bindung des Chloroform-Moleküls aufgespannten Winkel $\angle\text{Pt},\text{D15},\text{C15}$ (**4-d**) mit $159,7(5)^\circ$ bzw. $\angle\text{Pt},\text{H21},\text{C21}$ (**5**) mit $171,6(3)^\circ$ ^[40]. Der $\text{Pt}\cdots\text{C15}$ - bzw. $\text{Pt}\cdots\text{C21}$ -Atomabstand weicht hingegen nur um $0,020\text{ Å}$ (**4-d**: $\text{Pt}\cdots\text{C15} = 3,478(3)\text{ Å}$; **5**: $\text{Pt}\cdots\text{C21} = 3,499(7)\text{ Å}$ ^[40]) voneinander ab. Gemäß diesen Beobachtungen scheint u. a. die Orientierung des Chloroform-Moleküls zum Pt-Atom von wesentlicher Bedeutung für das Ausmaß der C-H-Bindungsaktivierung zu sein.^[33,40] Dies gilt gerade auch hinsichtlich der Ähnlichkeit des für $P = 0,0001\text{ GPa}$ bestimmten $\text{Pt}\cdots\text{H21}$ -Atomabstands in **5**^[40] ($2,39\text{ Å}$) und dem entsprechenden $\text{Pt}\cdots\text{H15}$ -Atomabstand in **4-d** ($2,42\text{ Å}$; $T = 275(2)\text{ K}$). Auf den Zusammenhang

zwischen der Orientierung des Trichlormethan-Moleküls an das Pt(II)-Fragment und dem Ausmaß seiner C-H-Bindungsaktivierung wird im nächsten Kapitel noch im Detail eingegangen.

Die axiale Ausrichtung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls zum Platinatom wird im Folgenden durch die Analyse der Winkel, die von einem Stickstoffatom, dem Platinatom sowie dem Wasserstoff- oder Kohlenstoffatom des Chloroforms aufgespannt werden, weitergehend untersucht. Eine optimierte axiale Ausrichtung der C-H-Bindung des Chloroforms zum Platinatom besteht, wenn sämtliche der $\angle \text{N,Pt,H}$ sowie $\angle \text{N,Pt,C}$ Winkel 90° betragen. Damit liegt die C-H-Bindung auf der z-Achse die – wie im Weiteren angenommen – durch das Platinatom verläuft und senkrecht zur PtN_2 -Ebene steht (siehe Einsatz in Abbildung 56a). Eine Differenz zwischen den $\angle \text{N,Pt,H}$ und $\angle \text{N,Pt,C}$ Winkelpaaren impliziert eine verkippete/versetzte Ausrichtung der C-H-/C-D-Bindung des Trichlormethan-Moleküls zur z-Achse. Nimmt diese Differenz druckbedingt zu, deutet dies auf eine verstärkte Verkippung der C-H-/C-D-Bindung und/oder einen Versatz des Chloroform-Moleküls relativ zur z-Achse hin.

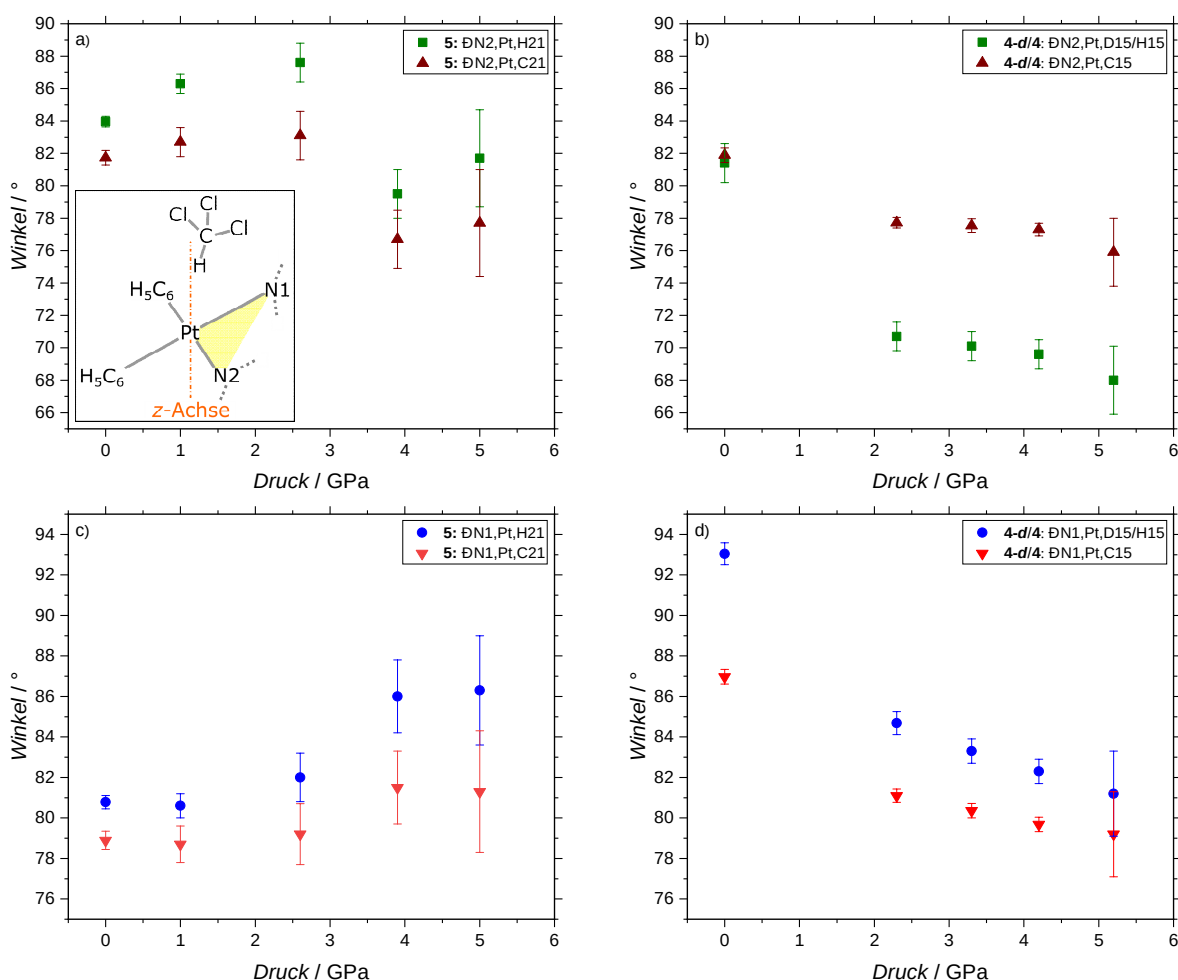


Abbildung 56: Druckabhängigkeit der Winkel $\angle \text{N,Pt,H21}/\angle \text{N,Pt,C21}$ (a) und $\angle \text{N,Pt,H21}/\angle \text{N,Pt,C21}$ (c) für 5^[40] sowie den dazu äquivalenten Winkeln $\angle \text{N,Pt,D15}/\angle \text{N,Pt,H15}$ bzw. $\angle \text{N,Pt,D15}/\angle \text{N,Pt,C15}$ (b) und $\angle \text{N,Pt,D15}/\angle \text{N,Pt,H15}$ bzw. $\angle \text{N,Pt,D15}/\angle \text{N,Pt,C15}$ (d) für 4-d/4. Die Werte für $P = 0,0001$ GPa basieren auf Daten an Einkristallen von 4-d (siehe Kapitel 9.2.3) bzw. 5^[40], die nicht für die jeweilige Druckstudie verwendet wurden. Ein Einsatz in a) hebt die Pt-N_2 -Ebene (gelb) in 5 hervor und die senkrecht dazu verlaufende z-Achse (orange).

Unter Umgebungsdruck scheint bei Betrachtung der Winkel $\angle \text{N2,Pt,H21}$ (**5**) bzw. $\angle \text{N2,Pt,D15}$ (**4-d**) das H21-Atom von **5** gegenüber dem D15-Atom von **4-d** nahezu in axialer Position zum Platinatom ausgerichtet zu sein (siehe Abbildung 56a und b). Die C-H-Bindung selbst verläuft in **5** weniger parallel zur z-Achse als die C-D-Bindung in **4-d**. Darauf deutet die Differenz zwischen dem $\angle \text{N2,Pt,H21}$ und $\angle \text{N2,Pt,C21}$ Winkel von etwa $2,3^\circ$ hin (siehe Abbildung 56a). Insgesamt weichen die Winkel $\angle \text{N2,Pt,H21}/\angle \text{N2,Pt,C21}$ (**5**) bzw. $\angle \text{N2,Pt,D15}/\angle \text{N2,Pt,C15}$ (**4-d**) allerdings nur geringfügig voneinander ab und liegen allesamt zwischen $81,0 - 84,0^\circ$. Dahingegen fallen die Unterschiede für die mit N1 aufgespannten Winkel signifikant größer aus, was im Besonderen für die $\angle \text{N1,Pt,H21}$ (**5**) bzw. $\angle \text{N1,Pt,D15}$ Winkel (**4-d**) gilt, welche $80,78(11)^\circ$ bzw. $93,04(18)^\circ$ betragen (siehe Abbildung 56c und d). Hier impliziert der niedrige $\angle \text{N1,Pt,H21}$ Winkel für **5** einen deutlichen Versatz des H21-Atoms zur z-Achse und spricht im Vergleich zu dem entsprechenden D-Atom in **4-d** für dessen ungünstigere axiale Ausrichtung. Für **4-d** kann allerdings eine ausgeprägte Differenz von etwa 6° zwischen dem $\angle \text{N1,Pt,D15}$ und $\angle \text{N1,Pt,C15}$ Winkel identifiziert werden (siehe Abbildung 56d). Dies weist im Fall von **4-d** auf eine gegenüber **5** stärkere Verkipfung der C-H- bzw. C-D-Bindung des Trichlormethan-Moleküls relativ zur Pt-N1-Bindung hin und korreliert mit einer weniger parallelen Ausrichtung der C-D-Bindung zur z-Achse. Welchen Einfluss die unterschiedliche Orientierung der C-H-/C-D-Bindung zum Platinatom in **4/4-d** und **5** auf deren Aktivierung nimmt, wird im Nachfolgenden unter Verwendung der Resultate IR-spektroskopischer Untersuchungen detailliert betrachtet.

Die im Rahmen der IR-spektroskopischen Hochdruckstudien an **4** und **5**^[40] bestimmten Maximumspositionen der $\nu(\text{C-H})$ -Stretschwingungsmode von Trichlormethan sind in Tabelle 8 aufgelistet. Dabei ist unter Druckzunahme bereits zu Beginn der IR-Studie an **4** eine deutlich schwächere und weniger abrupte Rotverschiebung der $\nu(\text{C-H})$ -Absorptionsbande des koordinierten Chloroform-Moleküls zu erkennen als für **5**. Mit Erreichen eines Drucks von jeweils etwa 3,4 GPa, beträgt die Rotverschiebung für $\nu(\text{C15-H15})$ im Fall von **4** lediglich 19 cm^{-1} , wohingegen sich diese für **5** ($\nu(\text{C21-H21})$) auf 74 cm^{-1} beläuft. Die starke druckinduzierte Rotverschiebung für **5** ist hervorzuheben, da die C-H-Bindung des Trichlormethans in **5** bereits infolge der Koordination an das Pt(II)-Fragment eine signifikante Aktivierung erfährt ($\nu(\text{C-H})$ freies Trichlormethan in Gasphase: 3034 cm^{-1} ^[149]; $\nu(\text{C15-H15})$ **4**: 2848 cm^{-1} ; $\nu(\text{C21-H21})$ **5**: 2780 cm^{-1}). Anders als für **5** setzt sich die Rotverschiebung für **4** bis hin zu etwa 4,4 GPa statt ca. 3,4 GPa fort. Gemäß des empirisch ermittelten Ausdrucks von McKean^[61,62] (siehe Formel (1) in Kapitel 4.1.2) beträgt die druckinduzierte Zunahme der C-H-Bindungslänge von Chloroform für **4** etwa $0,002 \text{ \AA}$ und für **5** ca. $0,007 \text{ \AA}$ ^[40]. Relativ zu freiem Chloroform in der Gasphase ($\nu(\text{C-H}) = 3034 \text{ cm}^{-1}$ ^[149]; $d(\text{C-H}) = 1,088 \text{ \AA}$ (Formel (1) in Kapitel 4.1.2)) fällt die Zunahme der C-H-Bindungslänge von Trichlormethan für **5** mit insgesamt $0,033 \text{ \AA}$ somit erheblich stärker aus als für **4** mit $0,021 \text{ \AA}$.

Gemäß der Festkörperrechnungen an **5** setzt sich die druckinduzierte Rotverschiebung von $\nu(\text{C21-H21})$ bis hin zu $P = 6,0 \text{ GPa}$ fort, was mit einer C-H-Bindungslängenzunahme um $0,005 \text{ \AA}$ korreliert. Damit unterscheiden sich diese Beobachtungen von den theoretischen Resultaten zu **4**, für welchen die Druckerhöhung direkt eine Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ sowie eine Kompression der C-H-Bindungslänge zur Folge hat (siehe Kapitel 4.2.1). Die Festkörperrechnungen können damit im Fall von **5** die experimentell ermittelten Trends für $\nu(\text{C21-H21})$ bzw. $d(\text{C21-H21})$ besser wiedergeben als für **4**.

4				5			
Druck [GPa]	$\nu(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]	$D\nu(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-H})$ [Å]	Druck ^[40] [GPa]	$\nu(\text{C-H})^{[40]}$ [cm ⁻¹]	$D\nu(\text{C-H})^{[40]}$ [cm ⁻¹]	$d(\text{C-H})$ [Å]
0,0001	2848	0	1,107	0,0001	2780	0	1,114
0,0001	2848	0	1,107	0,6	2747	-33	1,117
0,5	2843	-5	1,107	1,5	2730	-50	1,119
1,0	2839	-9	1,108	2,5	2716	-64	1,120
1,4	2835	-13	1,108	3,4	2706	-74	1,121
1,8	2835	-13	1,108	3,9	2726	-54	1,119
2,7	2831	-17	1,109	4,6	2724	-56	1,120
3,4	2829	-19	1,109	5,1	2724	-56	1,120
4,4	2827	-21	1,109				
5,6	2831	-17	1,109				
6,9	2835	-13	1,108				
7,7	2837	-11	1,108				
8,1	2841	-7	1,108				
9,2	2847	-1	1,107				
10,0	2856	+8	1,106				

Tabelle 8: Druckabhängigkeit der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode von Trichlormethan für **4** ($\nu(\text{C15-H15})$) und **5**^[40] ($\nu(\text{C21-H21})$). Angegeben ist die aus den IR-spektroskopischen Druckstudien hervorgegangene Maximumsposition der Schwingungsmode. Basierend auf der jeweiligen Position von $\nu(\text{C-H})$ sind die mittels Formel (1) (siehe Kapitel 4.1.2) abgeschätzten C-H-Bindungslängen $d(\text{C-H})$ aufgelistet. Grau hinterlegt sind Werte, die auf Messungen im Rahmen der Druckreduktion beruhen.

Die Gegenüberstellung der druckabhängig bestimmten Kristallstrukturmodelle von **5** deuten bis hin zu $P = 2,6$ GPa auf keine markanten strukturellen Veränderungen hin (siehe Abbildung 57a und b). Vielmehr korreliert die Rotverschiebung von $\nu(\text{C21-H21})$ in den IR-Spektren von **5** mit einer kontinuierlichen Annäherung des koordinierenden Trichlormethan-Moleküls an das Platinatom, was vermutlich mit einer stetigen Zunahme der $\text{Pt}\cdots\text{H21-C21}$ -Wechselwirkung verbunden ist.^[40,41] Zusätzlich ist mit der Druckerhöhung auf $P = 2,6$ GPa eine geringfügige Verkipfung des Chloroform-Moleküls verbunden, was sich in der Abnahme des $\angle\text{Pt,H21,C21}$ Winkels um $5,7^\circ$ auf $165,9(7)^\circ$ äußert. Im Gegensatz dazu steigen sowohl die Winkel $\angle\text{N2,Pt,H21}/\angle\text{N2,Pt,C21}$ als auch $\angle\text{N1,Pt,H21}/\angle\text{N1,Pt,C21}$ an (siehe Abbildung 56a und c). Dabei fällt die Winkelzunahme für den $\angle\text{N2,Pt,H21}$ Winkel mit ca. $3,6^\circ$ am stärksten aus. Hinsichtlich der unterschiedlichen Winkeländerungen verkippt die C-H-Bindung zwar etwas, was eine ungünstigere axiale Ausrichtung der C21-H21-Bindung zum Pt-Atom impliziert, doch wird gerade das H21-Atom näher in Richtung der z-Achse bewegt.

Im Vergleich dazu resultiert bereits eine Druckerhöhung auf 2,3 GPa für **4** in einem erheblichen Versatz des koordinierenden Chloroform-Moleküls in Richtung des (btz-*N,N'*)-Liganden (siehe Abbildung 50a sowie Abbildung 57a und b). Dies spiegelt sich in Abbildung 56b und d zum einen durch die beträchtliche Abnahme sowohl der $\angle\text{N,Pt,H}$ als auch $\angle\text{N,Pt,C}$ Winkel wider und zum anderen durch die signifikante Differenz, die sich zwischen dem $\angle\text{N2,Pt,H15}$ und $\angle\text{N2,Pt,C15}$ Winkel ausbildet. Der $\angle\text{Pt,H15,C15}$ Winkel in **4-d/4** nimmt mit $5,6^\circ$ in ähnlichem Maße ab wie der $\angle\text{Pt,H21,C21}$ Winkel in **5**. Allerdings ist der $\angle\text{Pt,H15,C15}$ Winkel mit $153,6(8)^\circ$ ($P = 2,3$ GPa) deutlich kleiner als der entsprechende $\angle\text{Pt,H21,C21}$ Winkel in **5** ($P = 2,6$ GPa: $165,9(7)^\circ$). Die druckabhängige Entwicklung sämtlicher für **4** diskutierten Winkel weist somit auf eine gegenüber **5** deutlich ungünstigere axiale

Ausrichtung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls zur z-Achse hin.

Der Atomabstand zwischen dem Platinatom und dem Kohlenstoffatom des koordinierenden Chloroform-Moleküls unterscheidet sich für **4** ($P = 3,3 \text{ GPa}$: $3,264(3) \text{ \AA}$) und **5** ($P = 2,6 \text{ GPa}$: $3,238(14) \text{ \AA}$) dagegen nur um $0,026 \text{ \AA}$. Damit kommt offenbar der Ausrichtung der C-H-Bindung zur z-Achse eine besondere Bedeutung zu, wenn es gilt die Differenz von etwa 45 cm^{-1} in der druckbedingten Rotverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ ($P = 3,4 \text{ GPa}$) und $\nu(\text{C21-H21})$ ($P = 2,5 \text{ GPa}$) zu erklären. Auf diesen Zusammenhang wird in Kapitel 4.3.2 im Detail eingegangen.

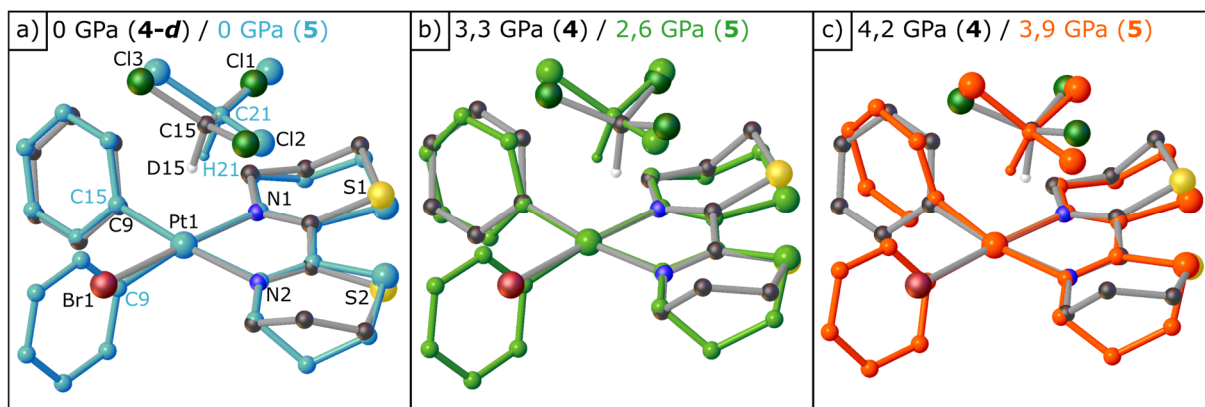


Abbildung 57: Überlagerung ausgewählter Kristallstrukturmodelle von **4-d/4** und **5**^[40] in Kugel-Stab-Darstellung.^[111] Dargestellt sind in der Graphik lediglich die Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome der Chloroform-Moleküle. a) Strukturmodelle basierend auf den unter Umgebungsdruck aufgenommenen Beugungsintensitätsdatensätzen an den Verbindungen **5** (blau; $T = 293(2) \text{ K}$) und **4-d** ($T = 275(2) \text{ K}$). b) Gegenüberstellung des Strukturmodells von **5** für $P = 2,6 \text{ GPa}$ (grün; $T = 293(2) \text{ K}$) mit dem von **4** für $P = 3,3 \text{ GPa}$ ($T = 293(2) \text{ K}$). c) Strukturmodelle von **5** (orange) und **4** für $3,9 \text{ GPa}$ bzw. $4,2 \text{ GPa}$ und $T = 293(2) \text{ K}$.

Innerhalb des Druckintervalls $4,4 \text{ GPa} < P \leq 10,0 \text{ GPa}$ kann für **4** eine Blauverschiebung von $\nu(\text{C15-H15})$ um insgesamt 29 cm^{-1} festgestellt werden (siehe Tabelle 8). Im Gegensatz dazu erfährt die $\nu(\text{C21-H21})$ -Streckschwingungsmode von **5** bis hin zu $P_{\text{max}} = 5,1 \text{ GPa}$ lediglich im Druckbereich von $3,4 - 3,9 \text{ GPa}$ eine einmalige sprunghafte Blauverschiebung um 20 cm^{-1} . Diese Verschiebung ist auf einen signifikanten Versatz des koordinierenden Chloroform-Moleküls in Richtung des (btz- N,N')-Liganden zurückzuführen (vergleiche Abbildung 57b und c) und ist die Folge einer Ausweichbewegung des lediglich schwach an das Pt(II)-Fragment koordinierenden Chloroform-Moleküls gegenüber dem sich annähernden Phenyl-Liganden (C15-C20).^[40,41] Die abrupte Änderung in der Ausrichtung des Phenyl-Liganden (C15-C20) ist wiederum auf druckinduzierte sterische Effekte zurückzuführen.^[40,41] Eine Überlagerung des Strukturmodells von **5** mit dem von **4** für $P = 3,9 \text{ GPa}$ bzw. $P = 4,2 \text{ GPa}$ zeigt (siehe Abbildung 57c), dass infolge der Druckerhöhung die C-Atome der jeweiligen Trichlormethan-Liganden nahezu aufeinander zum Liegen kommen. Der Unterschied zwischen dem Pt...C15-Atomabstand (**4**) und dem Pt...C21-Atomabstand (**5**) beläuft sich auf $0,032 \text{ \AA}$. Doch anders als für **4** deutet die C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls für **5** noch immer deutlich direkter in Richtung des Pt-Atoms. Untermuert wird dies durch die Winkel $\angle \text{Pt}, \text{H15}, \text{C15}$ und $\angle \text{Pt}, \text{H21}, \text{C21}$ welche $154,0(9)^\circ$ bzw. $165,3(7)^\circ$ betragen.

Auch die relativ nahe an 90° liegenden Winkel $\angle \text{N2}, \text{Pt}, \text{H21} / \angle \text{N2}, \text{Pt}, \text{C21}$ sowie $\angle \text{N1}, \text{Pt}, \text{H21} / \angle \text{N1}, \text{Pt}, \text{C21}$ von **5** ($P = 3,9 \text{ GPa}$; siehe Abbildung 56a und c) deuten auf eine direktere Orientierung der C-H-Bindung des Chloroform-Liganden in Richtung des Platinatoms hin als für **4** ($P = 4,2 \text{ GPa}$; siehe Abbildung 56b und d). Zwar erfährt ersteres Winkelpaar in **5** infolge einer Druckzunahme von $2,6 \text{ GPa}$ auf $3,9 \text{ GPa}$ eine sprunghafte Abnahme um mehr als 6° , jedoch nähert sich

letzteres Winkelpaar mit einem Anstieg um $2,5 - 4^\circ$ den 90° weiter an. Für **4** ist dahingegen eine fortwährende Abnahme beider Winkelpaare zu beobachten, was eine Verschiebung des C15-H15-Bindung in Richtung des (btz- N,N')-Liganden impliziert (siehe Abbildung 56b und d sowie Abbildung 50b). Folglich liegt in **5** für $P = 3,9$ GPa trotz des sprunghaften Versatzes des Trichlormethan-Moleküls eine im Vergleich zu **4** vorteilhaftere Ausrichtung der C21-H21-Bindung zur z-Achse vor. Dies gilt im Besonderen bei Betrachtung der $\angle N, Pt, H$ Winkel, die für **5** weitaus näher an 90° liegen als für **4** (siehe Abbildung 56). Die weiterhin relativ gute axiale Ausrichtung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls in **5** verhindert vermutlich eine stärkere Blauverschiebung von $\nu(C21-H21)$ für $3,4 \text{ GPa} < P \leq 3,9 \text{ GPa}$ und ermöglicht im Zuge des Druckanstiegs auf 4,6 GPa womöglich auch die minimale Rotverschiebung von $\nu(C21-H21)$ um etwa 2 cm^{-1} . Infolge der Druckerhöhung auf 5,0 GPa ist ein geringfügiger Anstieg des $\angle N2, Pt, H21 / \angle N2, Pt, C21$ Winkels um $2,2^\circ$ bzw. $1,0^\circ$ zu verzeichnen (siehe Abbildung 56a). Demnach verbessert sich die axiale Koordination der C21-H21-Bindung an das Pt-Atom etwas. Die Werte für das Winkelpaar $\angle N1, Pt, H21 / \angle N1, Pt, C21$ bleiben hingegen nahezu konstant (siehe Abbildung 56c). Im Vergleich dazu deutet der zugehörige Winkel $\angle Pt, H21, C21$ mit einer Abnahme um $2,5^\circ$ eine geringfügige, dem Platinatom abgewandte, Verkipfung der C21-H21-Bindung an.

Abgesehen von diesen Winkeländerungen nimmt der $Pt \cdots C21$ -Atomabstand infolge der Druckzunahme von 3,9 GPa auf 5,0 GPa etwas ab ($-0,07 \text{ \AA}$). Die Stagnation der $\nu(C21-H21)$ -Streckschwingungsmode im Druckbereich von 4,6 GPa bis 5,1 GPa deutet darauf hin, dass keine ausreichend starke Zunahme der $Pt \cdots H-C$ -Wechselwirkung in **5** erfolgt, die die C21-H21-Bindung entgegen der druckbedingten Kompression weiter aktivieren könnte. Auch für **4-d** ist eine Stagnation der Bandenposition von $\nu(C15-D15)$ für einen ähnlichen Druckbereich ($4,1 \leq P \leq 5,1 \text{ GPa}$) zu verzeichnen.

Abschließend ist somit festzuhalten, dass für **5** die C-H-Bindungsaktivierung des Trichlormethan-Moleküls sowohl durch dessen Koordination an das Platinatom^[33,40] als auch durch die Ausübung von hydrostatischem Druck signifikant stärker ausfällt als für **4**. Entsprechend ist für **5** von einer gegenüber **4** stärkeren attraktiven $Pt \cdots H-C$ -Wechselwirkung auszugehen, die sich in den druckabhängigen IR-Spektren von **5** in einer beträchtlichen Rotverschiebung der $\nu(C21-H21)$ -Streckschwingungsmode äußert. Systematisch herauszuarbeiten, weshalb die druckinduzierte C-H-Bindungsaktivierung in **5** wesentlich stärker ausfällt als für **2-d** oder **4** ist Ziel des nachfolgenden Diskussionskapitels, in dem u. a. die bisher für die einzelnen Modellkomplexe zusammengetragenen Ergebnisse detailliert gegenübergestellt werden.

4.3 Diskussion der Ergebnisse kombinierter Hochdruckstudien an verwandten Pt(II)-Komplexen

4.3.1 Druckbedingte Unterscheidung von Wechselwirkungsarten

Die vorgestellten Ergebnisse zu den Pt(II)-Modellsystemen **1** – **5** zeigen, dass infolge der Druckerhöhung und der damit einhergehenden Kompression der Probe mitunter eine Abnahme von Pt/Cl...H- bzw. Pt/Cl...C-Atomabständen erzielt werden kann. Durch die druckbedingte Annäherung einer C-H-Bindung an ein Platin- oder Chloratom sollte zunächst die attraktive Pt/Cl...H-C-Wechselwirkung gestärkt und die C-H-Bindungsaktivierung voranschreiten. Inwieweit sich für die verschiedenen Pt(II)-Modellsysteme dieser Arbeit die druckbedingte Einflussnahme auf die C-H-Bindungsaktivierung unterscheidet und inwiefern Druck dabei helfen kann Wechselwirkungsmodi voneinander abzugrenzen, wird im Weiteren herausgearbeitet.

Für die anschließende Diskussion wird dabei zwischen den folgenden Wechselwirkungen unterschieden:

- (i) C-H-Bindung eines Trichlormethan-Moleküls in **2**, **4** und **5**, die partiell-kovalent an ein Platinatom koordiniert (Pt...H-C-Wechselwirkung)
- (ii) C-H-Bindung eines Trichlormethan-Moleküls in **3**, die über eine klassische $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung an ein Pt(II)-Komplexfragment koordiniert (Cl...H-C-Wechselwirkung)^{xxvii}
- (iii) C-H-Bindungen, die wie die C3-H3A-Bindung in **1** über sekundäre intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Platinatom eines benachbarten Moleküls wechselwirken (Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung, siehe Abbildung 19 in Kapitel 4.1.1)
- (iv) C-H-Bindungen, die aufgrund ihres langen Abstands zum Platinatom eines benachbarten Moleküls zunächst keine nennenswerten attraktiven Wechselwirkungen unter Normaldruck erfahren (Pt...H-C_{lang}-Wechselwirkung; C1-H1A-Bindung in **1**, siehe Abbildung 19 in Kapitel 4.1.1 und C8-H8B-Bindung in **3**, siehe Abbildung 40 in Kapitel 4.1.3).^{xxviii}

Abbildung 58a zeigt die aus Festkörperrechnungen zu **1** – **5** resultierende druckabhängige Entwicklung der Pt/Cl...C-Atomabstände für die in (i) – (iv) vorgestellten Wechselwirkungen zu einem Platin- bzw. Chloratom.^{xxix}

Für Pt...H-C_{lang} kann mit Druckzunahme zunächst eine annähernd lineare Pt...C-Atomabstandsabnahme erkannt werden, die für **3** besonders stark ausgeprägt ist. Im Fall der Pt/Cl...C-Atomabstände, die den Pt...H-C_{kurz}-, Pt...H-C- und Cl...H-C-Wechselwirkungen zuzuordnen sind, ist für niedrige Drücke zunächst eine stärkere Abstandsabnahme zu erkennen, die sich mit zunehmendem Druck abschwächt. Lediglich für den Cl...C-Atomabstand in **3** kann mit Druckanstieg von 6,0 GPa auf 8,0 GPa eine verstärkte Atomabstandsabnahme erkannt werden.

^{xxvii} Wie in Kapitel 4.1.3 herausgestellt, ist die Druckerhöhung auf $P > 4,6$ GPa mit strukturellen Veränderungen von **3** verbunden, infolgedessen das koordinierende Trichlormethan-Molekül ausordnet und der (btz-*N,N'*)-Ligand von einer *Wannenkonformation* in eine *Sesselkonformation* übergeht. Die in diesem Kapitel aufgeführten Resultate zu Festkörperrechnungen an **3** wurden jeweils ausgehend von der *Sesselkonformation* von **3** bestimmt.

^{xxviii} Die intermolekularen Atomabstände sind hier deutlich größer als die Summe der van-der-Waals Radien (r_{vdW}) eines Platin- und Wasserstoffatoms von etwa 2,9 Å ($r_{\text{vdW}}(\text{Pt}) = 1,72$ Å; $r_{\text{vdW}}(\text{H}) = 1,2$ Å).^[151]

^{xxix} Von einer detaillierten Betrachtung der Druckabhängigkeit des Pt/Cl...H-Atomabstands (siehe Abbildung 132 in Kapitel 11.4) wird in diesem Kapitel abgesehen, da dieser lediglich aus den Resultaten der Festkörperrechnungen zu **1** – **5** präzise herausgearbeitet werden kann, nicht jedoch aus den Daten der vorliegenden Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien.

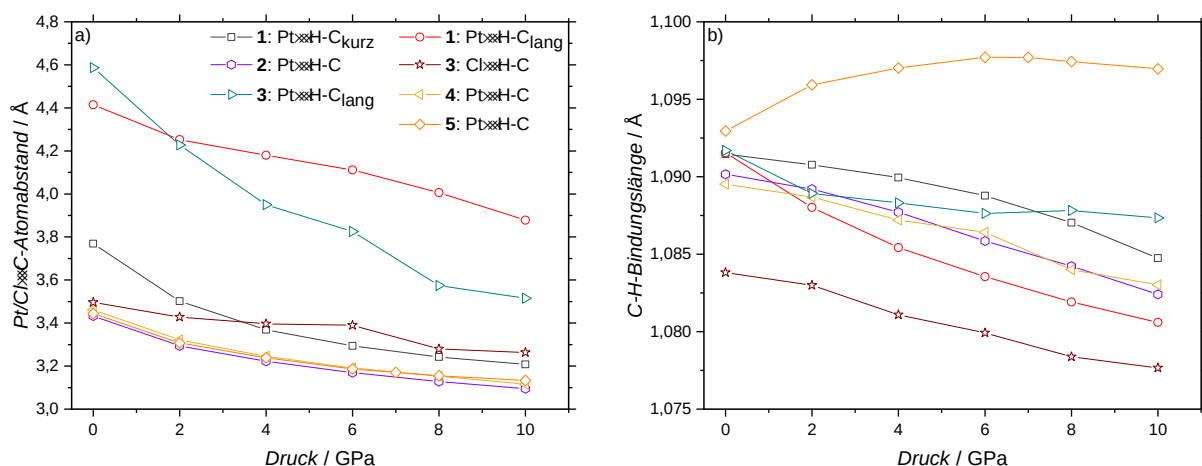


Abbildung 58: Gegenüberstellung der Druckabhängigkeit des Pt/Cl...C-Atomabstands (a) und der C-H-Bindungslänge (b) für die zu Pt...H-C, Cl...H-C, Pt...H-C_{kurz} und Pt...H-C_{lang} zugehörigen C-H-Bindungen in den Pt(II)-Modellsystemen 1 – 5. Gezeigt sind die Resultate von Festkörperrechnungen.

Anhand von Verbindung 5 (Pt...H-C) wird deutlich, dass hier für $P \leq 6,0$ GPa ungeachtet des Druckanstiegs eine markante Zunahme der C-H-Bindungslänge des Trichlormethan-Moleküls auftritt (siehe Abbildung 58b). Erst für $P > 7,0$ GPa erfolgt eine geringfügige Abnahme der C-H-Bindungslänge. Dahingegen kann zu Beginn der Druckstudie sowohl im Fall von 2 und 4 (Pt...H-C; siehe Abbildung 58b) als auch für 1 (Pt...H-C_{kurz}; siehe Abbildung 58b) lediglich eine Abschwächung der C-H-Bindungslängenkompression identifiziert werden. Für Pt...H-C_{lang} (1) und Cl...H-C ist dagegen eine beständige sowie ausgeprägte C-H-Bindungslängenkompression festzustellen. Bemerkenswert ist die infolge der Druckerhöhung auf $P > 6,0$ GPa einsetzende Stagnation der C-H-Bindungslängenkompression im Fall von Pt...H-C_{lang} (3).

Um Zusammenhänge zwischen der druckabhängigen Entwicklung der C-H-Bindungslänge und dem durch Druckvariation steuerbaren Pt/Cl...C-Atomabstand besser erfassen zu können, wird die druckinduzierte C-H-Bindungslängenänderung im Weiteren in Abhängigkeit des Pt/Cl...C-Atomabstands aufgetragen (siehe Abbildung 59a).

Im Fall von Pt...H-C_{lang} (3) ($d(\text{Pt}\cdots\text{C}) \approx 4,6$ Å für $P = 0,0$ GPa) kann zunächst eine nahezu lineare Kompression der C-H-Bindungslänge bei äußerst ausgeprägter Abnahme des Pt...C-Atomabstands festgestellt werden. Ist $d(\text{Pt}\cdots\text{C}) < 3,8$ Å stagniert die C-H-Bindungslänge bemerkenswerterweise.^{xxx} Für Pt...H-C_{lang} (1) (siehe rote Symbole in Abbildung 59a) liegt ebenfalls zunächst eine kontinuierliche sowie nahezu lineare Kompression der C-H-Bindungslänge vor, wobei der Pt...C-Atomabstand bedeutend weniger abnimmt und nicht unterhalb von 3,8 Å fällt. Eine Kompensierung der druckbedingten C-H-Bindungslängenkompression deutet sich im Fall von 1 nicht an, allerdings scheint sich die Abnahme der C-H-Bindungslänge für $d(\text{Pt}\cdots\text{C}) < 4,1$ Å abzuschwächen.

^{xxx} Der Pt...H-Atomabstand beträgt hierbei etwa 2,9 Å (siehe Abbildung 133a und b in Kapitel 11.4). Dieser kritische Pt...H-Atomabstand korreliert mit der Summe der van-der-Waals-Atomradien eines Platin- und Wasserstoffatoms von etwa 2,9 Å.

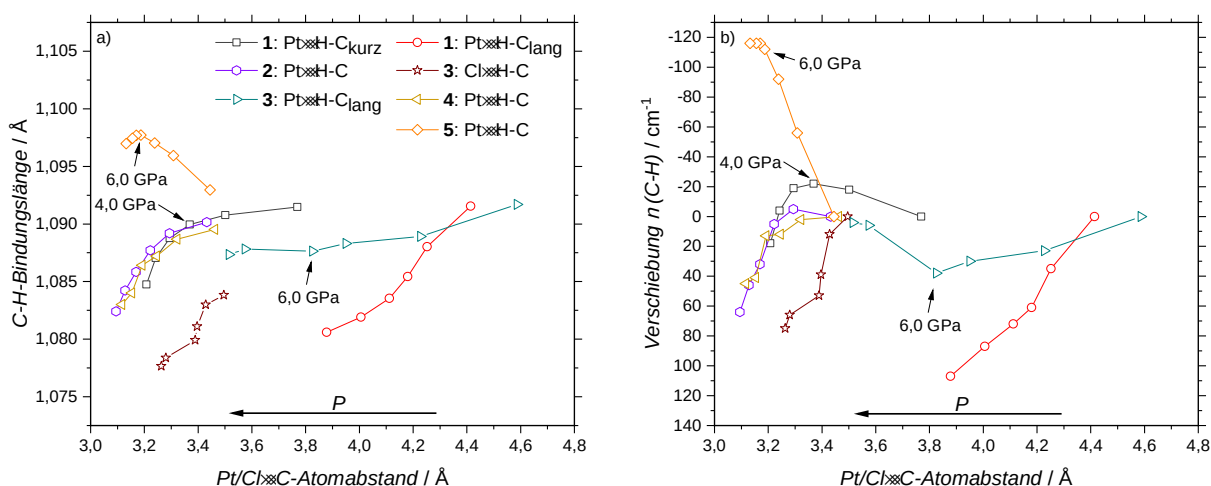


Abbildung 59: a) Entwicklung der C-H-Bindungslänge aufgetragen gegen den zugehörigen Pt/Cl...C-Atomabstand für die verschiedenen Wechselwirkungsmodi Pt...H-C, Cl...H-C, Pt...H-C_{kurz} und Pt...H-C_{lang} in den Pt(II)-Modellsystemen 1 – 5. b) Zu a) entsprechende Graphik, wenn statt der C-H-Bindungslänge die druckinduzierte Verschiebung der zugehörigen $\nu(C-H)$ -Stretschwingungsmode gegen deren Pt/Cl...C-Atomabstand aufgetragen wird. Sämtliche Datenpunkte resultieren aus Festkörperrechnungen zu 1 – 5.

Im Falle der Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung in **1** (siehe graue Symbole in Abbildung 59a) erfährt die zugehörige C-H-Bindungslänge im Zuge der druckbedingten Abnahme des Pt...C-Atomabstands anfangs nur eine geringfügige Bindungslängenabnahme, ehe sich deren druckbedingte Kompression rapide beschleunigt. Dieser Trend impliziert, dass für kurze Pt...C-Atomabstände ($3,4 \text{ \AA} < d(\text{Pt}\cdots\text{C}) \leq 3,8 \text{ \AA}$) die attraktiven Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkungen die druckbedingte Bindungslängenkompression für $P \leq 4,0 \text{ GPa}$ (siehe Abbildung 59a) größtenteils kompensieren können. Dass es wie schon für die Pt...H-C_{lang} (**3**) Wechselwirkung zu einem Anstieg attraktiver Wechselwirkungen zwischen dem Platinatom und der C-H-Bindung kommt, lässt die beträchtliche Verringerung des Pt...C-Atomabstands vermuten. Für $d(\text{Pt}\cdots\text{C}) < 3,4 \text{ \AA}$ ($P > 4,0 \text{ GPa}$) scheint dann kaum noch ein signifikanter Anstieg der attraktiven Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung zu erfolgen, welche die druckbedingte Kompression der zugehörigen C-H-Bindung ausgleichen könnte. Die Folge ist eine signifikant stärkere C-H-Bindungslängenabnahme bei gleichzeitig weitgehend stagnierendem Pt...C-Atomabstand. Eine ähnliche Entwicklung liegt für die C-H-Bindungslänge des Trichlormethan-Moleküls in **2** und **4** vor (Pt...H-C, siehe Abbildung 59a). Das Ausmaß der druckbedingten Kompression der C-H-Bindung von **2** und **4** ist nahezu identisch und nimmt mit Abnahme des Pt...C-Atomabstands stark zu.

Einen Sonderfall stellt die Pt...H-C-Wechselwirkung von **5** dar, für welche die zugehörige C-H-Bindungslänge im Zuge der druckbedingten Pt...C-Atomabstandsabnahme eine markante Aufweitung erfährt (siehe orangene Symbole in Abbildung 59a). Erst unterhalb eines Pt...C-Atomabstands von etwa $3,2 \text{ \AA}$ tritt hier eine geringfügige Abnahme der C-H-Bindungslänge des Trichlormethan-Moleküls auf. Damit hebt sich der Kurvenverlauf von **5** von den anderen in Abbildung 59a aufgetragenen Daten ab, die bereits zu Beginn der Druckstudie eine C-H-Bindungslängenkompression andeuten.

Liegt wie in **3** anstelle einer Pt...H-C- eine Cl...H-C-Wechselwirkung vor, kann trotz des geringen Cl...C-Atomabstands von weniger als $3,5 \text{ \AA}$ und der weiteren druckinduzierten Abnahme eine kontinuierliche und nahezu lineare Kompression der C-H-Bindungslänge identifiziert werden. Insofern weicht die druckabhängige Entwicklung der C-H-Bindungslänge im Fall einer Cl...H-C-Wechselwirkung signifikant von jener einer Pt...H-C-Wechselwirkung ab.

Um herauszuarbeiten, ob die bislang auf Basis theoretischer Daten identifizierten druckabhängigen Trends für (i) – (iv) von den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten experimentellen Resultaten bestätigt werden, muss im Weiteren zunächst auf eine Diskussion der C-H-Bindungslänge verzichtet werden. Daher wird nachfolgend in einem ersten Schritt die druckabhängige Position bzw. druckbedingte Verschiebung der entsprechenden $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden der Pt(II)-Modellsysteme betrachtet. Eine druckbedingte Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ wird dabei im Allgemeinen im Rahmen des Bildes des harmonischen Oszillators mit einer voranschreitenden C-H-Bindungsaktivierung gleichgesetzt, die wiederum mit einer C-H-Bindungslängenzunahme korrelieren kann.

Wird demzufolge für die Wechselwirkungsmodi (i) – (iv) zunächst anstelle der berechneten C-H-Bindungslänge die ebenfalls berechnete druckinduzierte Verschiebung der entsprechenden $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden gegen den Pt/Cl...C-Atomabstand aufgetragen (siehe Abbildung 59b), zeichnen sich zu Abbildung 59a weitgehend identische Trends ab.

Im Fall von **5** (Pt...H-C; siehe orangene Symbole in Abbildung 59b) korreliert die druckbedingte Zunahme der C-H-Bindungslänge mit einer ausgeprägten Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ um 112 cm^{-1} ($P = 6,0\text{ GPa}$). In Übereinstimmung mit der C-H-Bindungslänge erfährt auch $\nu(\text{C-H})$ unterhalb eines Pt...C-Atomabstands von weniger als etwa $3,2\text{ Å}$ ($P > 6,0\text{ GPa}$) keine wesentliche Änderung, sondern stagniert bei einer Verschiebung von -119 cm^{-1} . Für die verwandten Verbindungen **2** und **4** kann zunächst eine geringfügige Rotverschiebung bzw. annähernde Stagnation der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden des Trichlormethan-Moleküls beobachtet werden, ehe eine deutlich stärkere Blauverschiebung eintritt.

Die Rotverschiebung der zur Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung gehörenden C-H-Streckschwingungsmoden in **1** (siehe graue Symbole in Abbildung 59b) ist mit 22 cm^{-1} ebenfalls deutlich schwächer ausgeprägt als für die Pt...H-C-Wechselwirkung in **5**. Spätestens für Pt...C $< 3,3\text{ Å}$ kann auch im Fall von Pt...H-C_{kurz} sowohl für die C-H-Bindungslänge als auch deren Schwingungsmoden eine ausgeprägte Kompression bzw. Blauverschiebung festgestellt werden. Festzuhalten ist, dass beispielsweise für die Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung in **1** bzw. die Pt...H-C-Wechselwirkung in **2** eine Rotverschiebung nicht grundsätzlich eine C-H-Bindungslängenzunahme impliziert (vgl. graue und lila-farbene Symbole in Abbildung 59a und Abbildung 59b). Die C-H-Streckschwingungsmoden zu Pt...H-C_{lang} (**1**) erfährt über den gesamten hier untersuchten Druckbereich keine Rotverschiebung (siehe rote Symbole in Abbildung 59b). Vielmehr kann eine lineare Blauverschiebung mit Abnahme des Pt...C-Atomabstands identifiziert werden. Damit weicht diese Entwicklung deutlich von den restlichen dargestellten Verläufen in Abbildung 59b ab. Im Fall von Pt...H-C_{lang} (**3**) kann nach einer zunächst ebenfalls linear verlaufenden Blauverschiebung der entsprechenden $\nu(\text{C-H})$ -Moden eine Trendumkehr mit Unterschreiten eines Pt...C-Atomabstands von etwa $3,8\text{ Å}$ erkannt werden, infolgedessen eine ebenfalls annähernd lineare Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ vorliegt. Damit bildet die druckinduzierte Rotverschiebung der $\nu(\text{C-H})$ -Banden von **3** einen Übergang zwischen der Blauverschiebung von Pt...H-C_{lang} (**3**) hin zur Rotverschiebung der $\nu(\text{C-H})$ -Moden der Pt...H-C- und Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung in **1**, **2**, **4** und **5** ab. Hierdurch wird deutlich, dass eine sich druckbedingt ausbildende Pt...H-C_{kurz}-Wechselwirkung das druckabhängige Verhalten von $\nu(\text{C-H})$ massiv beeinflussen und gar umkehren kann.

Im nächsten Schritt soll nun geprüft werden, inwiefern die experimentellen Daten die Ergebnisse der Festkörperrechnungen belegen.^{xxx} Dazu wurde die experimentell ermittelte druckinduzierte Verschiebung von $\nu(\text{C-H})$ gegen den Pt/Cl...C-Atomabstand aufgetragen. Für einige Druckpunkte

^{xxx} Pt...H-C_{lang} (**1**) wird von dem nachfolgenden Vergleich ausgenommen, da in den experimentellen IR-Spektren zu **1** die C-H-Streckschwingungsmoden der zugehörigen C1-H1A-Bindung nicht zweifelsfrei zuzuordnen ist (siehe Kapitel 4.1.1).

konnten nur theoretisch berechnete Pt/Cl...C-Atomabstände angegeben werden, die mit halb ausgefüllten Symbolen in Abbildung 60 markiert wurden.^{xxxii}

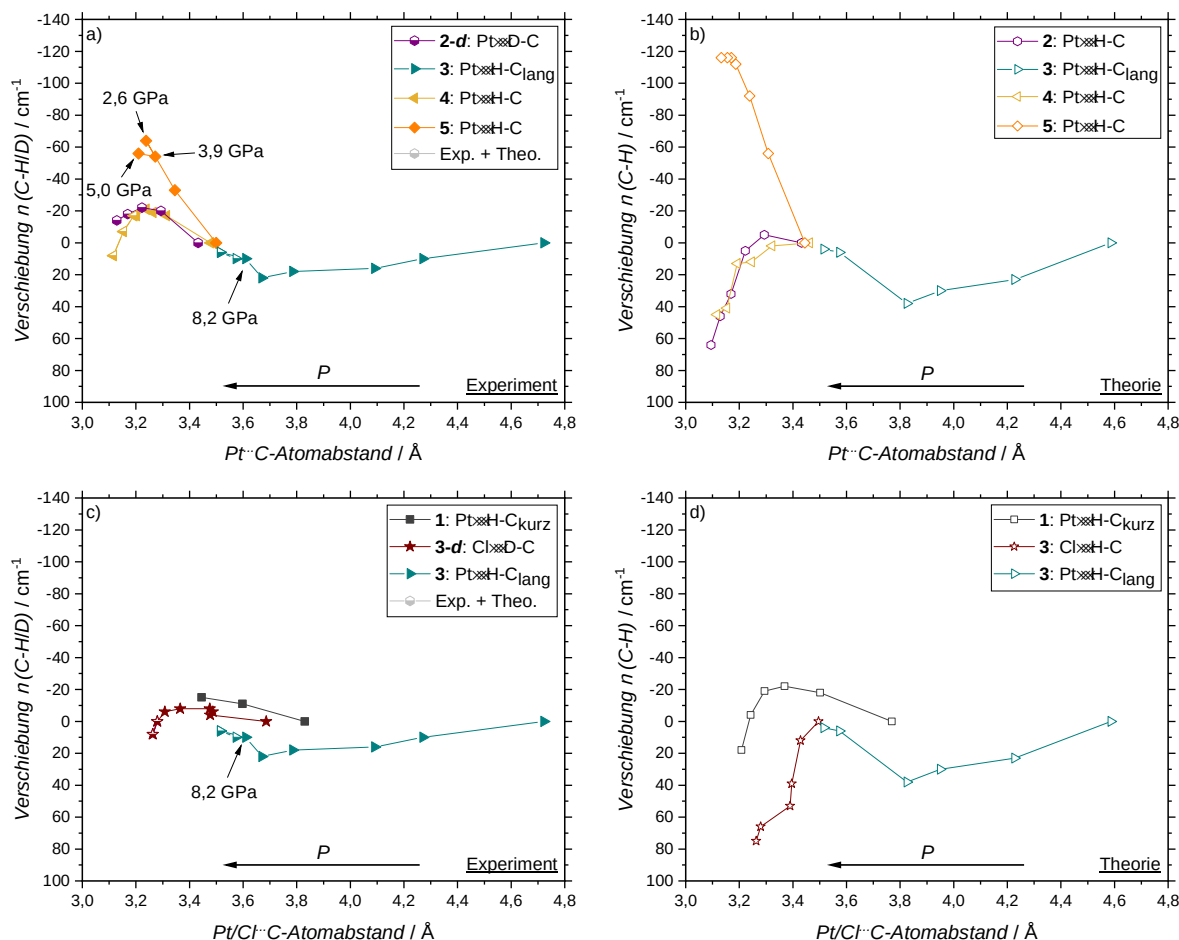


Abbildung 60: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten (a, c) und berechneten (b, d) (druckinduzierten) Verschiebung der $\nu(\text{C-H/D})$ -Mode ausgewählter Wechselwirkungsmodi gegen den zugehörigen Pt/Cl...C-Atomabstand in **1** – **5**. Die Graphen (a) und (b) zeigen die Verschiebungen von $\nu(\text{C-H/D})$ im Fall von Pt...H/D-C und Pt...H-C_{lang} (**3**), während (c) und (d) die entsprechenden Verschiebungen von $\nu(\text{C-H/D})$ für Pt...H-C_{kurz}, Cl...H/D-C und Pt...H-C_{lang} (**3**) darstellen.^{xxxiii} Halb ausgefüllte Symbole implizieren, dass die experimentell bestimmte Verschiebung von $\nu(\text{C-H/D})$ dem berechneten Pt/Cl...C-Atomabstand gegenübergestellt ist.

Die in Abbildung 60 dargestellte experimentell bestimmte (druckinduzierte) Verschiebung von $\nu(\text{C-H})$ bzw. $\nu(\text{C-D})$ gegenüber dem Pt...C-Atomabstand spiegelt sowohl für Pt...H/D-C (**2-d**, **4** und **5**) als auch für Pt...H-C_{kurz} (**1**) im Wesentlichen die aus den Festkörperrechnungen resultierenden Trends wider (vgl. lila-farbene, gelbe und orangene Symbole in Abbildung 60a/b sowie graue Symbole in Abbildung

^{xxxii} Tabelle 23 bis Tabelle 25 in Kapitel 11.4 sind die Werte zu entnehmen auf Basis derer Abbildung 60a und c erstellt wurden. Die experimentellen Daten zu **2-d** und **5** stammen aus den Referenzen 41 und 40. Da die IR-spektroskopischen Hochdruckstudien unabhängig von den röntgenographischen Untersuchungen erfolgten, stimmen die jeweiligen Druckwerte nicht exakt überein. Dem Pt/Cl...C-Atomabstand eines Druckpunkts wird daher die $\nu(\text{C-H})$ -Bandenposition gegenübergestellt, die für einen möglichst vergleichbaren Druck bestimmt wurde.

^{xxxiii} Im Fall der $\nu(\text{C-D})$ -Mode des Trichlormethan-Moleküls von **3-d** ist deren experimentell ermittelte Verschiebung für $P \leq 4,6$ GPa gegen den Cl...CA-Atomabstand (**3**) aufgetragen (siehe Kapitel 4.1.3).

60c/d). Allerdings weist der experimentelle Verlauf von $\nu(\text{C-D})/\nu(\text{C-H})$ sowohl für **2-d** als auch für **4** eine deutlich ausgeprägtere Rotverschiebung auf. Die experimentell ermittelte und bei einem Pt $\cdots$ C-Atomabstand von etwa 3,2 Å einsetzende Blauverschiebung fällt hingegen im Vergleich zu den Resultaten der Festkörperrechnungen schwächer aus. Im Gegensatz dazu übertrifft die berechnete Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ für **5** (Pt $\cdots$ H-C) die experimentell beobachtete Verschiebung deutlich. Dies hängt vermutlich mit den experimentell herausgearbeiteten strukturellen Veränderungen von **5** für $P > 2,6$ GPa zusammen infolgedessen das Chloroform-Molekül einen markanten Versatz erfährt (siehe Kapitel 4.2.2).^[40] Diese strukturelle Veränderung wurde in den Festkörperrechnungen nicht berücksichtigt.

Auch für Pt $\cdots$ H-C_{lang} (**3**) liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Trends der zugehörigen $\nu(\text{C-H})$ -Mode vor.^{xxxiv} Im Fall der Cl $\cdots$ H/D-C-Wechselwirkung in **3/3-d** führt die Abnahme des Cl $\cdots$ C-Atomabstands anders als in den Theoriedaten zunächst zu einer geringfügigen Rotverschiebung von $\nu(\text{C-D})$, die jedoch bei kürzeren Cl $\cdots$ C-Atomabständen in eine Blauverschiebung übergeht (siehe Abbildung 60c). Die experimentellen Resultate bekräftigen somit, dass nicht nur eine Unterscheidung der verschiedenen Wechselwirkungsmodi (i) – (iv) möglich ist, sondern dass durch Ausüben eines (quasi-)hydrostatischen Drucks Übergänge zwischen diesen erwirkt werden können, d. h., dass mit Erreichen bzw. Unterschreiten eines kritischen Pt $\cdots$ C-Atomabstands von etwa 3,7 Å ein Übergang von einer Pt $\cdots$ H-C_{lang} zu einer Pt $\cdots$ H-C_{kurz}-Wechselwirkung erfolgt.

Spätestens ab einem Pt $\cdots$ C-Atomabstand von weniger als 3,2 Å^{xxxv} kann jedoch für keine der betrachteten Wechselwirkungen eine weitere Rotverschiebung, sondern eine Blauverschiebung oder im Fall von **5** eine Stagnation der $\nu(\text{C-H})$ -Bandenlagen festgestellt werden.

Die im Zuge der bisherigen Diskussion beobachteten linearen Verläufe der gegen den Pt $\cdots$ C- bzw. Pt $\cdots$ H-Atomabstand aufgetragenen druckinduzierten Verschiebung von $\nu(\text{C-H})$ legen die Vermutung nahe, dass auch im hier untersuchten Fall ein Zusammenhang besteht, der mit einer modifizierten McKean-Formel^[61,62] (siehe Formel (1) in Kapitel 4.1.2) beschrieben werden kann. Fraglich ist jedoch, inwieweit eine direkte Übertragbarkeit des Zusammenhangs nach McKean, dem eine chemisch-induzierte C-H-Bindungslängenänderung zugrunde liegt, auf die Resultate der druckabhängigen Untersuchungen dieser Arbeit möglich ist.

Um dies zu prüfen zeigt Abbildung 61 basierend auf den Daten druckabhängiger Festkörperrechnungen den Zusammenhang zwischen der C-H-Bindungslänge und der Position der $\nu(\text{C-H})$ -Banden in den Pt(II)-Modellsystemen **1** – **5**. In der Tat ist eine lineare Anpassung der $d(\text{C-H})$ vs. $\nu(\text{C-H})$ Kurven in den Fällen möglich, in denen lediglich schwache Pt/Cl $\cdots$ H-C-Wechselwirkungen vorliegen. Signifikante Abweichungen von einem linearen Verhalten beobachtet man dagegen beim Vorliegen (**5**) bzw. beim Einsetzen starker druckinduzierter attraktiver Pt $\cdots$ H-C- und Pt $\cdots$ H-C_{kurz}-Wechselwirkungen in **2** und **3** (siehe beispielsweise pinke Punkte in Abbildung 61a, b). Im Zuge dessen können vier Geradengleichungen bestimmt werden, die in Abbildung 61a – d aufgeführt sind. Insgesamt beschreibt die jeweilige lineare Anpassung die gegen die Wellenzahl aufgetragene, druckinduzierte Bindungslängenkompression auch im Fall isotyper Verbindungen zufriedenstellend (siehe Abbildung 61a). Vergleichend ist in Abbildung 61a – d der lineare Zusammenhang nach McKean (siehe Formel (1) in Kapitel 4.1.2) dargestellt.

^{xxxiv} In Abbildung 60a und c ist im Fall von Pt $\cdots$ H-C_{lang} (**3**) für $P = 8,2$ GPa als zusätzlicher Stützpunkt die experimentell ermittelte $\nu(\text{C-H})$ -Bandenposition gegenüber dem ebenfalls experimentell bestimmten Pt $\cdots$ C-Atomabstand aufgetragen (siehe Tabelle 24 in Kapitel 11.4)

^{xxxv} Im Fall einer Betrachtung des Pt $\cdots$ H-Atomabstands beläuft sich dieser Abstand auf etwa 2,1 Å (siehe Abbildung 133a und b in Kapitel 11.4).

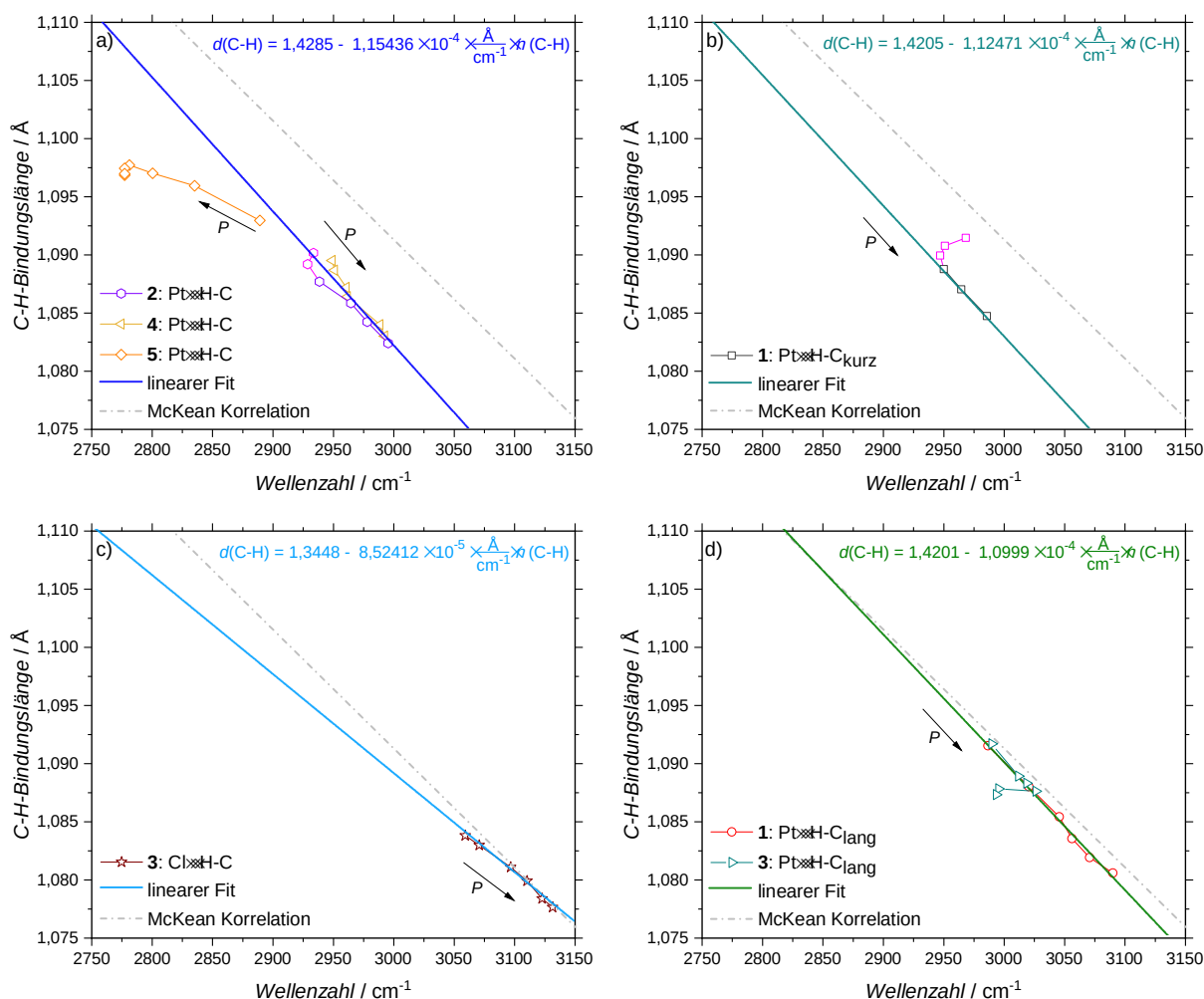


Abbildung 61: Aus druckabhängigen Festkörperrechnungen zu den Pt(II)-Modellsystemen 1 – 5 hervorgehende Änderung ausgewählter C-H-Bindungslängen aufgetragen gegen die entsprechende druckbedingt variierende $\nu(\text{C-H})$ -Absorptionsbandenposition. Die berechneten Werte für $\nu(\text{C-H})$ wurden jeweils mit einem Skalierungsfaktor von 0,965 multipliziert.^[155,156] Unterteilt ist die Auftragung der C-H-Bindungslängenänderung nach Wechselwirkungsmodi: a) Pt···H-C b) Pt···H-C_{kurz}, c) Cl···H-C und d) Pt···H-C_{lang}. Lineare Anpassungen beschreiben die aufgetragenen Datenpunkte in a) – d), wobei pinke, orangene und cyan-farbene Datenpunkte nicht berücksichtigt wurden. Die graue Strich-Punkt-Linie stellt einen verwandten jedoch druckunabhängigen Zusammenhang nach McKean^[62] dar.

Im Fall von Pt···H-C_{lang} (**1**) kommt die lineare Anpassung, welche die druckinduzierte Änderung der C-H-Bindungslänge beschreibt, erstaunlicherweise nahezu exakt auf der von McKean identifizierten Korrelationsgeraden zu liegen (siehe Abbildung 61d). Daraus folgt, dass in Abwesenheit merklicher intermolekularer Wechselwirkungen die von McKean beobachtete Korrelation zwischen *chemisch-induzierten* $d(\text{C-H})$ -Bindungslängenänderungen und $\nu(\text{C-H})$ -Bandenlagen auf die druckinduzierte $d(\text{C-H})$ -Bindungslängenvariationen übertragbar ist. Die in Abbildung 61d ergänzte – für die lineare Anpassung jedoch aufgrund des besonderen druckinduzierten Übergangs von einer von Pt···H-C_{lang} (**3**) hin zu einer Pt···H-C_{kurz}-Wechselwirkung nicht berücksichtigte – Entwicklung der C-H-Bindungslänge zu Pt···H-C_{lang} (**3**) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Druckabhängigkeit von Pt···H-C_{lang} (**1**). Eine Abweichung liegt erst vor, wenn der Übergang von Pt···H-C_{lang} (**3**) hin zu einer Pt···H-C_{kurz}-Wechselwirkung erfolgt ist, die mit einer C-H-Bindungsaktivierung einhergeht. Bemerkenswert ist auch die Ähnlichkeit der druckinduzierten C-H-Bindungslängenkompression im Fall von Pt···H-C (**2/4**) und Pt···H-C_{kurz} (**1**) (siehe Abbildung 61a und b). Die Geradengleichungen der zugehörigen linearen

Anpassungen stimmen nahezu überein. Darüber hinaus ähnelt die jeweilige Geradensteigung jener der linearen Anpassung von McKean. Die stärkste Abweichung von der McKean Korrelation liegt für die Geradengleichung der Cl $\cdots$ H-C-Wechselwirkung in **3** vor, wodurch sich der zugehörige Kurvenverlauf der entsprechenden C-H-Bindungslänge wiederum deutlich von den Pt $\cdots$ H-C-/Pt $\cdots$ H-C_{kurz}-, Pt $\cdots$ H-C_{lang}-Wechselwirkungen unterscheidet.

Insgesamt bekräftigt die in Anlehnung an die McKean Korrelation vorgenommene Auftragung der C-H-Bindungslänge gegen die entsprechende $\nu(\text{C-H})$ -Absorptionsbandenposition, dass auf Basis der druckabhängigen IR- bzw. Röntgendiffraktionsstudien zwischen den Wechselwirkungsmodi Pt $\cdots$ H-C/Pt $\cdots$ H-C_{kurz}, Pt $\cdots$ H-C_{lang} und Cl $\cdots$ H-C unterschieden werden kann.

4.3.2 Gründe für die verschiedenen Druckabhängigkeiten der untersuchten η^1 σ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe

Die Gegenüberstellung experimenteller sowie theoretischer Resultate zu den druckabhängigen Untersuchungen an den Pt(II)-Modellsystemen **1** – **5** in Kapitel 4.3.1 zeigt erneut, dass sich die Druckabhängigkeit der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls in **5** deutlich von denen der anderen Modellsysteme unterscheidet. So fällt für **5** die druckinduzierte C-H-Bindungsaktivierung am stärksten aus. Offen bleibt jedoch, was den Komplex **5** von den anderen Verbindungen abhebt, und die ausgeprägte C-H-Bindungsaktivierung bewirkt. Zur Aufklärung erfolgt daher ein detaillierter Vergleich mit den verwandten η^1 - σ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen **2-d/2** und **4-d/4**.

Mögliche Erklärungsansätze hinsichtlich der Besonderheit von **5** betreffen die elektronischen Eigenschaften des Platinatoms, die durch die verschiedenen Liganden am Übergangsmetallatom variieren können und/oder strukturelle Unterschiede, wie die Ausrichtung des koordinierenden Trichlormethan-Moleküls zum Pt(II)-Komplexfragment. Eine topologische Analyse von **2-d** und **5** legt bereits Unterschiede in der lokalen elektronischen Struktur des Platinatoms in axialer Richtung offen.^[40] Neben diesen elektronischen Effekten der verschiedenen Substituenten auf die druckbedingte C-H-Bindungsaktivierung des Trichlormethan-Moleküls deuten die Ergebnisse von Kapitel 4.2.2 an, dass strukturelle Unterschiede wie die Position sowie die Ausrichtung der koordinierenden C-H-Bindung (im Weiteren als C-H_{br}-Bindung bezeichnet) die C-H-Bindungsaktivierung beeinflussen. Jedoch scheinen nicht nur Unterschiede in der druckbedingten Verringerung des Pt $\cdots$ H_{br}-/Pt $\cdots$ C-Atomabstands verantwortlich für die verschieden stark ausgeprägte C-H-Bindungsaktivierung von **4** und **5** zu sein, sondern vielmehr die Orientierung der C-H_{br}-Bindung bezüglich der z-Achse^{xxxvi} des Pt(II)-Komplexfragments. Denn sowohl der theoretisch berechnete Pt $\cdots$ H_{br}- (**4**: 2,391 Å; **5**: 2,371 Å) als auch der in Abbildung 62a und b dargestellte Pt $\cdots$ C-Atomabstand ($P = 0,0$ GPa) stimmen für **4** und **5** nahezu überein und bilden eine vergleichbare Druckabhängigkeit ab. Größen mit denen die Orientierung des Chloroform-Moleküls zum Pt(II)-Komplexfragment beschrieben werden kann, sind die jeweiligen $\angle \text{Pt}, \text{H}_{\text{br}}, \text{C}$ sowie $\angle \text{N}, \text{Pt}, \text{H}_{\text{br}}$ bzw. $\angle \text{N}, \text{Pt}, \text{C}$ Winkel von **4** und **5**. Der $\angle \text{Pt}, \text{H}_{\text{br}}, \text{C}$ Winkel, der druckabhängig für **5** schon in Ref. 40 betrachtet wurde, gibt Auskunft, inwieweit die Achse der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls auf das Platinatom zeigt, wohingegen die $\angle \text{N}, \text{Pt}, \text{H}_{\text{br}}$ bzw. $\angle \text{N}, \text{Pt}, \text{C}$ Winkelpaare Informationen über die axiale Ausrichtung der C-H-Bindung relativ zur molekularen z-Achse geben.

^{xxxvi} Hier handelt es sich um die Achse, die durch das Platinatom verläuft und senkrecht zur Pt-N₂-Ebene steht (siehe Definition in Kapitel 4.2.2).

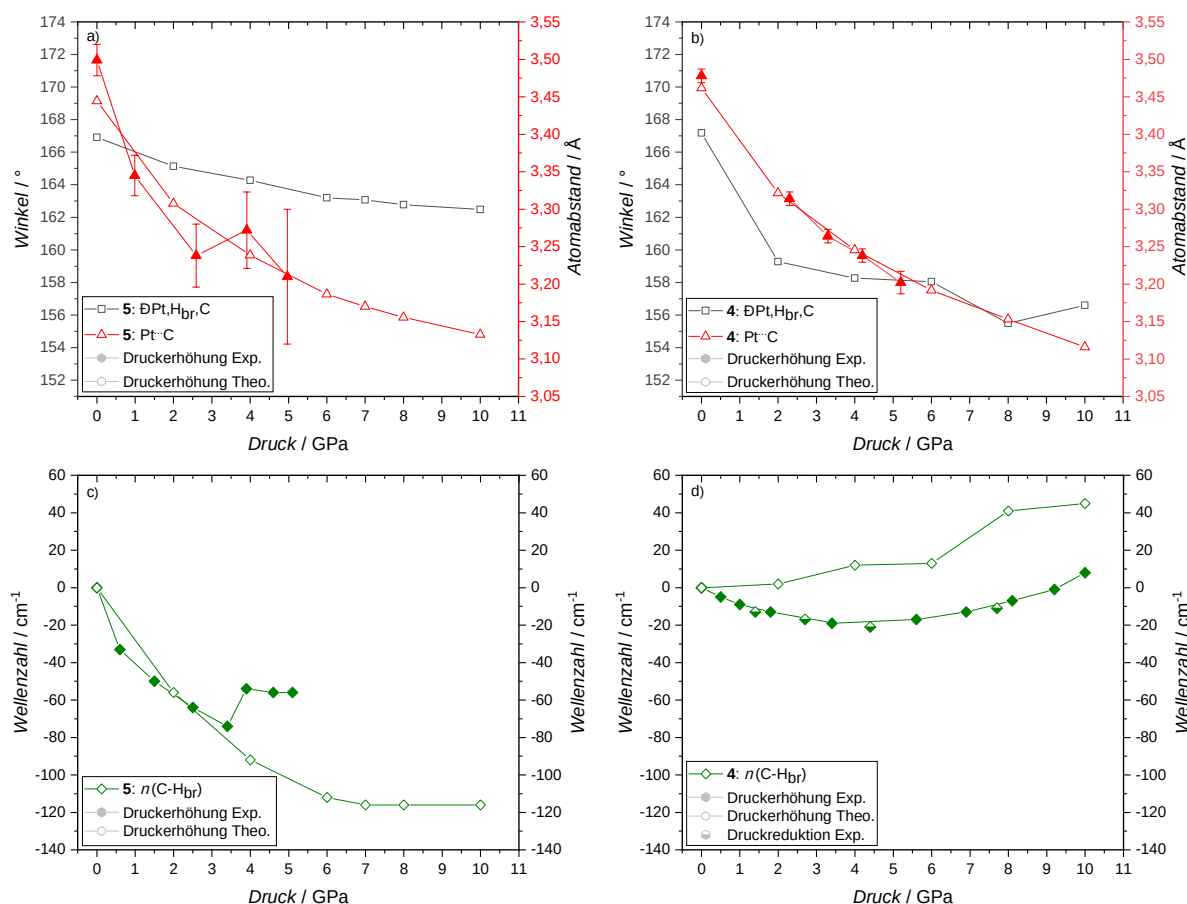


Abbildung 62: Experimentelle sowie theoretisch berechnete Druckabhängigkeit des $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Atomabstands (rot) sowie des $\text{DPt}_2\text{H}_{\text{br}}\text{C}$ Winkels (grau) von **5** (a) bzw. **4** (b). Die experimentellen Werte bei Umgebungsdruck basieren auf Daten an Einkristallen von **4-d** ($T = 275(2)$ K; siehe Kapitel 9.2.3) bzw. **5** ($T = 293(2)$ K), die nicht für die nachfolgenden Druckstudien verwendet wurden. Fehlerbalken bilden die dreifach abgeschätzte Standardabweichung der experimentellen Datenpunkte ab, die sich aus den Strukturverfeinerungen ergaben. Die druckbedingte Verschiebung der $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ -Strettschwingungsmode (grün) des Trichlormethan-Moleküls ist in (c) für **5** und in (d) für **4** dargestellt und beruht auf Daten IR-spektroskopischer Experimente und theoretischer Festkörperrechnungen. Insgesamt stammen die experimentellen Werte zu **5** aus Ref. 40.

Abbildung 62a und b stellt die Druckabhängigkeit des $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Atomabstands (siehe rote Symbole) und des $\text{DPt}_2\text{H}_{\text{br}}\text{C}$ Winkels (siehe graue Symbole) von **5** und **4-d/4** gegenüber. Ergänzend ist die druckbedingte Verschiebung der jeweiligen $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ -Strettschwingungsmode des Trichlormethan-Moleküls aufgetragen (siehe grüne Symbole in Abbildung 62c und d).^{xxxvii} Für die experimentellen $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Atomabstände von **4-d/4** und **5** können mit Ausnahme der abrupten Zunahme des $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Atomabstands von **5** ($P = 3,9$ GPa), die auf druckinduzierten Strukturänderungen beruht^[40], keine wesentlichen Unterschiede herausgearbeitet werden. Festzustellen ist jedoch, dass für **5** die abrupte Zunahme des $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Atomabstands mit einer ebenso abrupten Blauverschiebung von $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ korreliert (siehe Abbildung 62a und c).^[40] Da die in dieser Arbeit vorgestellten Festkörperrechnungen zu **5** die strukturellen Änderungen für $P = 3,9$ GPa nicht berücksichtigen, zeigen die berechneten Werte keine

^{xxxvii} Da in den experimentell bestimmten Strukturmodellen von **4-d/4** und **5** eine exakte Lokalisierung der Wasserstoffatome nicht möglich ist, sind in Abbildung 62a und b lediglich die theoretisch berechneten $\text{DPt}_2\text{H}_{\text{br}}\text{C}$ Winkel aufgetragen. Auch in den weiteren Abbildungen dieses Kapitels sind im Fall von Winkeln, die das H_{br} -Atom des Trichlormethan-Moleküls beinhalten, lediglich die theoretisch berechneten Werte dargestellt.

vergleichbaren sprunghaften Veränderungen auf.

Die Druckabhängigkeit des $\angle \text{Pt, H}_{\text{br}}, \text{C}$ Winkels in **5** weicht demgegenüber erheblich von der in **4** ab. Während für **5** stets eine geringfügige Abnahme des $\angle \text{Pt, H}_{\text{br}}, \text{C}$ Winkels mit zunehmendem Druck festzustellen ist, erfährt der zu Beginn der Druckstudie etwa ähnlich große $\angle \text{Pt, H}_{\text{br}}, \text{C}$ Winkel von **4** eine sprunghafte Abnahme mit Druckerhöhung auf 2,0 GPa (siehe graue Symbole in Abbildung 62a und b). Für $P > 0,0$ GPa ist der $\angle \text{Pt, H}_{\text{br}}, \text{C}$ Winkel von **5** deutlich größer als der entsprechende Winkel in **4**. Die druckinduzierte C-H-Bindungsaktivierung des Trichlormethan-Moleküls, die sich in einer Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ äußert, fällt für **5** um ein Vielfaches stärker aus als für **4** (siehe grüne Symbole in Abbildung 62c und d), was vermuten lässt, dass eine möglichst direkte Ausrichtung der C-H_{br}-Bindung zum Platinatom eine C-H-Aktivierung unterstützt.

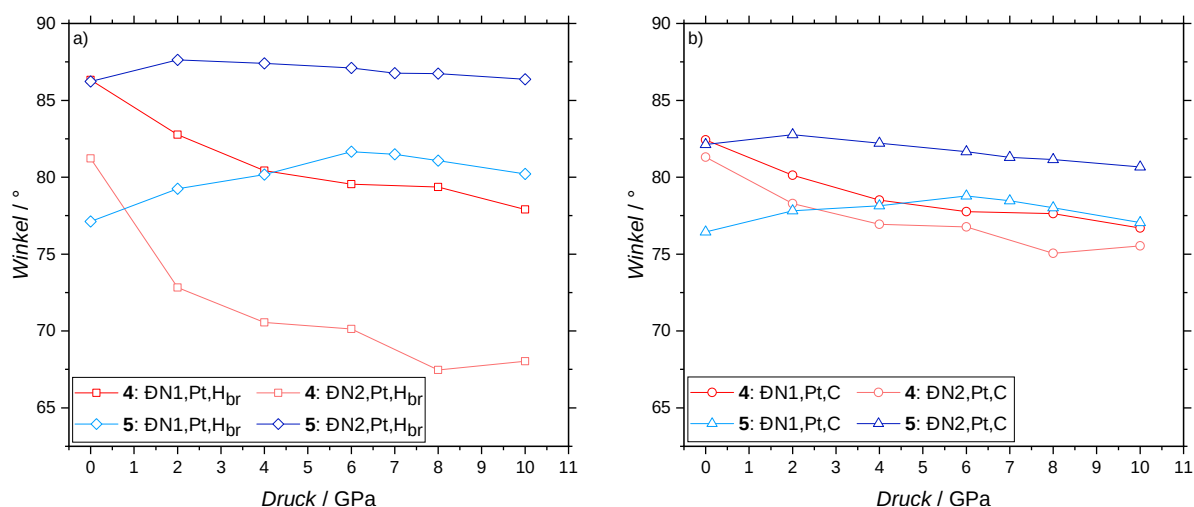


Abbildung 63: Druckabhängigkeit der Winkel $\angle \text{DN1,Pt,H}_{\text{br}}/\angle \text{DN2,Pt,H}_{\text{br}}$ (a) bzw. $\angle \text{DN1,Pt,C}/\angle \text{DN2,Pt,C}$ (b) von **4** und **5**. Dargestellt sind die Resultate der theoretischen Festkörperrechnungen zu **4** und **5** hin zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa.

Wird zusätzlich die Druckabhängigkeit der Winkel $\angle \text{DN1,Pt,H}_{\text{br}}/\angle \text{DN2,Pt,H}_{\text{br}}$ von **5** (siehe blaue Symbole in Abbildung 63a) und **4** (siehe rote Symbole in Abbildung 63a) betrachtet, können ebenfalls signifikante Unterschiede für deren Verlauf festgestellt werden. Während für **4** beide Winkel eine stetige Abnahme mit Druckanstieg bis hin zu $P = 8,0$ GPa erfahren, die sich im Fall von $\angle \text{DN1,Pt,H}_{\text{br}}$ noch weiter fortsetzt, tritt für **5** eine druckbedingte Zunahme der Winkel für $P \leq 2,0$ GPa auf. Für $\angle \text{DN1,Pt,H}_{\text{br}}$ von **5** setzt sich der Anstieg des Winkels bis hin zu $P = 6,0$ GPa fort ehe mit weiterer Druckerhöhung eine erneute Abnahme herausgearbeitet werden kann. Im Fall von $\angle \text{DN2,Pt,H}_{\text{br}}$ (**5**) kann bereits für Drücke jenseits von 2,0 GPa eine geringfügige Winkelabnahme identifiziert werden, die allerdings signifikant schwächer ausfällt als für die $\angle \text{DN1,Pt,H}_{\text{br}}/\angle \text{DN2,Pt,H}_{\text{br}}$ Winkel von **4**. Damit bildet die Druckabhängigkeit der $\angle \text{DN,Pt,H}_{\text{br}}$ Winkel im Wesentlichen die druckbedingte Verschiebung von $\nu(\text{C-H})$ bzw. die C-H-Bindungslängenänderung im Fall des Trichlormethan-Moleküls von **4** und **5** ab (siehe gelbe sowie orangene Symbole zu $\text{Pt} \cdots \text{H-C}$ (**4**) bzw. $\text{Pt} \cdots \text{H-C}$ (**5**) in Abbildung 59a und b). Entsprechend der $\angle \text{DN,Pt,H}_{\text{br}}$ Winkel in **4** nimmt für $P \leq 8,0$ GPa auch die zugehörige C-H-Bindungslänge mit Druckzunahme beständig ab (siehe gelbe Symbole in Abbildung 58b), wohingegen für **5** eine Zunahme der C-H-Bindungslänge für $P \leq 6,0$ GPa auftritt (siehe orangene Symbole in Abbildung 58b) und damit dem Verlauf von $\angle \text{DN1,Pt,H}_{\text{br}}$ ähnelt.

Vergleichbare Trends sowie Rückschlüsse können gezogen werden, wenn statt der Druckabhängigkeit der $\angle \text{DN,Pt,H}_{\text{br}}$ Winkel, die der entsprechend berechneten $\angle \text{DN,Pt,C}$ Winkel betrachtet wird (siehe Abbildung 63b). Allerdings erfolgen die Änderungen für $\angle \text{DN1,Pt,C}/\angle \text{DN2,Pt,C}$ (**5**; blaue Symbole) bzw.

$\angle \text{N1,Pt,C} / \angle \text{N2,Pt,C}$ (**4**; rote Symbole) in einem deutlich kleineren Winkelbereich.

Die stark unterschiedlich ausgeprägte Entwicklung der $\angle \text{N,Pt,H}_{\text{br}}$ und $\angle \text{N,Pt,C}$ Winkel für **4** deutet eine ausgeprägte Verkipfung der C-H_{br}-Bindung bzw. einen Versatz des Trichlormethan-Moleküls weg vom Platinatom an. Dies resultiert vermutlich in einer druckbedingten Schwächung der partiell-kovalenten $\text{Pt} \cdots \text{H}_{\text{br}}\text{-C}$ -Wechselwirkung infolge einer verringerten Überlappung des $\text{Pt}(d_{z^2})$ -Orbitals mit dem $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbital (siehe auch die Entwicklung von $\angle \text{Pt,H}_{\text{br}},\text{C}$ in Abbildung 62b).^[40] Eine eindeutige Abgrenzung elektronischer/sterischer Effekte auf die druckbedingte C-H-Bindungsaktivierung ist hierbei nicht möglich.

Wird die Druckabhängigkeit der Winkel $\angle \text{N2,Pt,H}_{\text{br}}$ (**4**; rote Symbole) und $\angle \text{N1,Pt,H}_{\text{br}}$ (**5**; blaue Symbole), die die stärksten druckbedingten Änderungen der $\angle \text{N,Pt,H}_{\text{br}}$ Winkel erfahren, gegen den $\angle \text{Pt,H}_{\text{br}},\text{C}$ Winkel von **4** bzw. **5** aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung 64 dargestellte Graph. Im Fall von $\angle \text{N2,Pt,H}_{\text{br}}$ (**4**) kann mit Ausnahme des letzten Druckpunkts ($P = 10,0$ GPa) eine nahezu lineare Abnahme erkannt werden, während für **5** bis hin zu $P = 6,0$ GPa eine lineare Winkelzunahme von $\angle \text{N1,Pt,H}_{\text{br}}$ identifiziert werden kann. Da infolge einer weiteren Druckerhöhung allerdings auch der $\angle \text{N1,Pt,H}_{\text{br}}$ Winkel abfällt, ergibt sich wiederum der für **5** charakteristische Knick in der Druckabhängigkeit, wie er beispielsweise auch für die druckbedingte C-H_{br}-Bindungslängenänderung in Kapitel 4.3.1 zu erkennen ist (siehe orangene Symbole in Abbildung 59a).

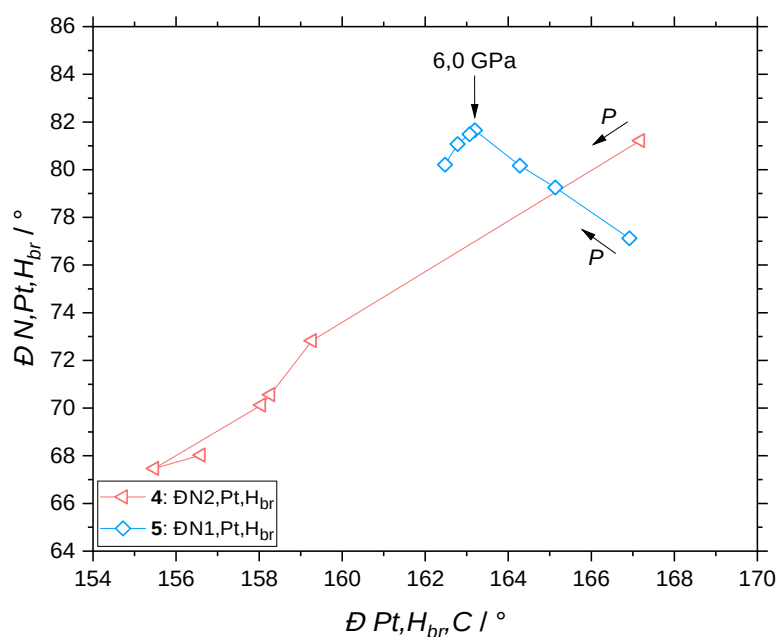


Abbildung 64: Druckabhängigkeit des $\angle \text{N2,Pt,H}_{\text{br}}$ (**4**; rot) und des $\angle \text{N1,Pt,H}_{\text{br}}$ (**5**; blau) Winkels aufgetragen gegen den $\angle \text{Pt,H}_{\text{br}},\text{C}$ Winkel von **4** bzw. **5**. Gezeigt sind die Resultate theoretischer Festkörperrechnungen bis hin zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa.

Die aus Abbildung 64 hervorgehende druckinduzierte Änderung des $\angle \text{Pt,H}_{\text{br}},\text{C}$ Winkels impliziert für **5** eine gegenüber **4** deutlich bessere Ausrichtung der C-H_{br}-Bindung des Trichlormethan-Moleküls für eine optimierte Überlappung mit dem $\text{Pt}(d_{z^2})$ -Orbital für $P > 0$ GPa. Diese korreliert im Fall von **5** für $P = 6,0$ GPa mit einer optimierten axialen Ausrichtung der C-H_{br}-Bindung zur z-Achse, was sich durch die näher an 90° liegenden $\angle \text{N1,Pt,H}_{\text{br}} / \angle \text{N2,Pt,H}_{\text{br}}$ und $\angle \text{N1,Pt,C} / \angle \text{N2,Pt,C}$ Winkel äußert. Damit scheint die mit Druckzunahme signifikant stärkere C-H-Bindungsaktivierung des Trichlormethan-Moleküls für **5** im Wesentlichen auf die vorteilhaftere Orientierung des Chloroform-Moleküls zum

Pt(II)-Komplexfragment zurückzuführen zu sein, welche die $\text{Pt}(d_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation begünstigt.^[40] Eine ähnlich vorteilhafte Orientierung der C-H_{br}-Bindung geht für **4** im Zuge der Druckerhöhung verloren.

Eine endgültige Bestätigung, dass die Ausrichtung des Chloroform-Moleküls von signifikanter Bedeutung hinsichtlich der druckbedingten C-H_{br}-Bindungsaktivierung ist, müssen weiterführende theoretische Rechnungen an den Modellsystemen **2**, **4** und **5** geben. Erste vorliegende Ergebnisse zu **2** und **5** unterstützen die These, dass sterische Effekte in Verbindung mit der Kristallpackung, für die stark voneinander abweichende druckinduzierte C-H_{br}-Bindungsaktivierung verantwortlich sind.^[157] Denn die sterischen Effekte, die in einer Verkippung des Trichlormethan-Moleküls resultieren, bedingen eine verschlechterte Überlappung des $\text{Pt}(d_{z^2})$ -Orbitals mit dem $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbital und damit eine Schwächung der dominanten Wechselwirkung zwischen dem Platinatom und der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls. Grundlage für dieses Fazit bilden u. a. die Resultate der bereits vorgestellten Festkörperrechnungen zu **2** und **5** sowie ergänzende Rechnungen an isolierten Molekülen. Ausgangspunkt für die molekularen Rechnungen stellten die aus den Festkörperrechnungen an **2** und **5** extrahierten Molekülgeometrien dar. Im Rahmen der Rechnungen erfolgte zunächst eine Geometrierelaxation, von welcher lediglich die Koordinaten des Platin- und H_{br}-Atoms ausgeschlossen waren, womit der $\text{Pt} \cdots \text{H}_{\text{br}}$ -Atomabstand den ursprünglichen, durch den jeweiligen Druck im Festkörper resultierenden Wert beibehält. Dieser spiegelt die druckbedingte Annäherung des Chloroform-Moleküls an das Pt(II)-Fragment wider. Die C-H_{br}-Bindungslänge des Trichlormethan-Moleküls sowie dessen Ausrichtung zum Pt(II)-Komplexfragment war folglich nicht fixiert. Basierend auf den so relaxierten Molekülgeometrien erfolgten partielle Frequenzrechnungen zur Bestimmung der $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ -Streckschwingungs-frequenzen.^[157]

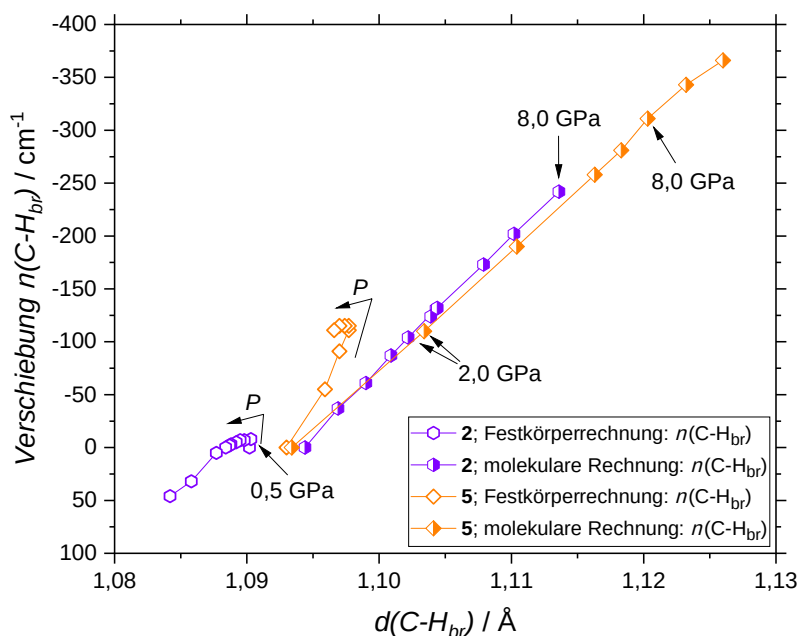


Abbildung 65: Druckinduzierte Verschiebung der $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ -Streckschwingungsmode von **2** ($P \leq 8,0$ GPa) und **5** ($P \leq 12,0$ GPa) aufgetragen gegen die C-H_{br}-Bindungslänge $d(\text{C-H}_{\text{br}})$. Die Datenpunkte beruhen sowohl auf theoretischen Festkörperrechnungen zu **2** und **5** (leere Symbole) als auch auf molekularen theoretischen Rechnungen^[157] (halbgefüllte Symbole).

Abbildung 65 zeigt die druckinduzierte Verschiebung der $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ -Streckschwingungsmode von **2** und **5** aufgetragen gegen die C-H_{br}-Bindungslänge, die sich aus den Festkörperrechnungen (leere Symbole)

und den molekularen Rechnungen (halbgefüllte Symbole) ergibt. Noch im Festkörper kommt es zu starken Abweichungen der druckinduzierten Trends, wobei die Ausübung von Druck nur für **5** in einer nennenswerten C-H_{br}-Bindungsaktivierung resultiert, die mit einer Zunahme der C-H_{br}-Bindungslänge einhergeht. Für **2** genügt bereits das Überschreiten eines Drucks von 0,5 GPa, um den Trend der anfänglichen Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ umzukehren. Eine markante druckinduzierte Zunahme der C-H_{br}-Bindungslänge tritt für **2** (Festkörper) somit nicht auf. Im Fall der isolierten Moleküle, also in Abwesenheit sterischer Effekte, können dagegen nahezu identische druckabhängige Trends für die $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$ -Streckschwingungsmode von **2** und **5** identifiziert werden (siehe halbgefüllte Symbole in Abbildung 65). In Übereinstimmung mit **5** zeigt nun auch **2** eine druckinduzierte kontinuierliche Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H}_{\text{br}})$, die mit einem stetigen, wenn auch etwas schwächeren Anstieg der C-H_{br}-Bindungslänge korreliert. Damit untermauern diese vorläufigen Resultate, dass Packungseffekte im Festkörper sowie die resultierende Ausrichtung des Trichlormethan-Moleküls zum Platinatom entscheidend für das Ausmaß der druckbedingten C-H_{br}-Bindungsaktivierung sind.

5 Druckabhängige Untersuchung des nicht-klassischen Hydrosilanmangankomplexes $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Einfluss von Druck auf relativ schwach ausgeprägte intermolekulare $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen untersucht wurde, steht nun die Druckabhängigkeit von $\text{M}\cdots\text{H-Si}$ -Wechselwirkungen (M = Übergangsmetallatom), die bereits unter Umgebungsbedingungen stärker ausgebildet sind, im Fokus der weiteren Arbeit. Dass die druckinduzierte Schwächung einer Si-H- anstelle einer C-H-Bindung betrachtet wird, hängt mit deren höheren Polarität sowie deren niedrigeren Bindungsdissoziationsenthalpie (SiH_4 : $\text{DH}_{298\text{K}}(\text{Si-H}) = 91,8(5) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[158]; CH_4 : $\text{DH}_{298\text{K}}(\text{C-H}) = 104,99(3) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[22]) zusammen. Dies erlaubt die Isolierung von Übergangsmetall-Hydrosilankomplexen, die auf der Reaktionskoordinate der oxidativen Additionsreaktion unterschiedlich weit fortgeschritten sind.^[33,53–55] Dazu zählen die d^6 -Mangan-Hydrosilankomplexe $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ ($\text{X}_t = \text{H}$ (**6**), F (**7**), Cl (**8**), Br (**9**), I (**10**)), deren Aufbau in Abbildung 66 schematisch dargestellt ist und mit deren Erforschung sich u. a. U. Schubert bereits vor etwa 40 Jahren intensiv beschäftigte.^[33,45,47,51,56,139–141,159] Die Untersuchung dieser Verbindungen ist von Interesse, da daraus Informationen über die Einflussparameter auf übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierungsreaktionen erhalten werden können.^[33,140,160,161] In einem parallel zur vorliegenden Arbeit am Lehrstuhl CPM durchgeführten Projekts, das auf eine detaillierte Analyse der Systeme **6** – **10** abzielte, stand bislang die chemische Variation der Ligandensphäre des Übergangsmetallatoms im Fokus.^[33,45,51,52,56,159]

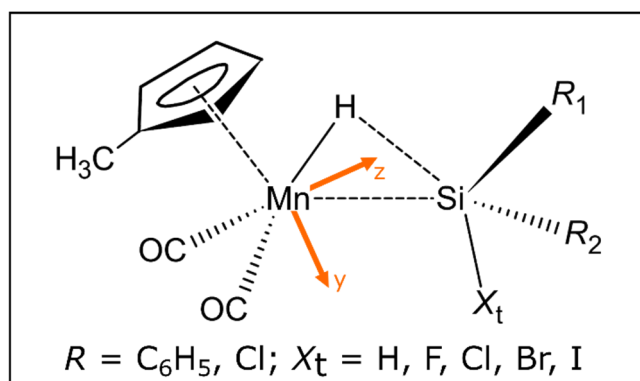


Abbildung 66: Schematische Darstellung der Hydrosilanmangankomplexe $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ ($\text{X}_t = \text{H}$ (**6**), F (**7**), Cl (**8**), Br (**9**), I (**10**)) sowie $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$ ($n = 1$ (**8**), 2 (**11**), 3 (**12**)) nach Ref. 33. Das lokale Koordinatensystem des Manganatoms nach Ref. 60 ist in orange eingezeichnet.

Die in den aufgeführten Referenzen beschriebenen experimentellen Untersuchungen sowie theoretischen Berechnungen zu diesen Verbindungen geben bereits tiefgehende Einblicke sowohl in die vorliegenden Wechselwirkungsmodi als auch die Kontrollparameter, die den Fortschritt der oxidativen Addition beeinflussen. Innerhalb des (Mn,H,Si) -Strukturfragments liegen nicht-klassische 2-Elektronen-3-Zentren ($2e3z$)-Wechselwirkungen vor.^[140,160–162] Zu beschreiben ist die Bindungssituation mit Hilfe eines modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-(DCD)-Modells.^[51,52,56–58,163] Entsprechend dieses Modells nimmt neben der $\text{Mn} \leftarrow \sigma(\text{Si-H})$ -Donation auch die $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation entscheidenden Einfluss auf die Bindungssituation in dem (Mn,H,Si) -Strukturfragment. Hinsichtlich der Progression der oxidativen Addition ist vor allem die $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation von wesentlicher Bedeutung.^[33,52,56] So bedingt eine Stärkung der Rückdonation eine Progression der oxidativen Addition, infolge derer die Stärke der kovalenten Si-H-Bindung des Hydrosilanfragments

abgeschwächt wird.^[33] Für einen Anstieg der relevanten $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation ist u. a. eine hohe Ladungsdichte am Übergangsmetallatom vorteilhaft.^[33,140,164] Daher sollten die Liganden des Manganatoms keine hohe Elektronegativität aufweisen, die die Ladungsdichte am Übergangsmetallatom verringern würde, sondern gute Elektronendonoreigenschaften besitzen.^[33,140,164,165] Im Fall der verwandten Verbindungen $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$ ($n = 1$ (**8**), 2 (**11**), 3 (**12**)) (siehe Abbildung 66) konnte zudem gezeigt werden, dass die Substitution der Phenylgruppen am Hydrosilanfragment durch elektronenziehende Halogenatome die Progression der oxidativen Addition begünstigt.^[33,47,51,56,140,141,162,166,167] Grund hierfür ist die voranschreitende Stärkung der $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation bedingt durch die geringere Ladungsdichte am Siliziumatom mit zunehmender Substitution der Phenylgruppen durch Halogenatome.^[33,51,56,140] Jedoch ist hervorzuheben, dass ein Vergleich der Verbindungen **7** – **10** trotz Substitution des Fluoratoms in **7** durch weniger elektronegative Halogene wie Brom (**9**) und Iod (**10**) keine Regression der oxidativen Addition offenlegte.^[33] Daher scheint neben der Elektronegativität auch die Polarisierbarkeit der Halogenatome von weiterer Bedeutung zu sein.^[33] Entsprechend konnte mit Anstieg des Kovalenzradius des Halogenatoms trotz abnehmender Elektronegativität kein Rückschritt entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden verzeichnet werden.^[33]

Es hat sich gezeigt, dass der Mn-Si-Atomabstand $d(\text{Mn-Si})$ einen wichtigen Parameter darstellt, anhand welchem der Fortschritt der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden beurteilt werden kann: je kürzer $d(\text{Mn-Si})$, desto weiter vorangeschritten ist die oxidative Addition.^[33,45,51,52,56,140,161,162] Die Bestimmung der Si-H- und Mn-H-Atomabstände sowie des im (Mn,H,Si)-Strukturfragment aufgespannten $\angle \text{H,Mn,Si}$ Winkels in der Reihe **6** – **12** erwiesen sich hingegen als keine aussagekräftigen Parameter, um den Abschlussgrad der oxidativen Addition abschätzen zu können.^[33] Systematische IR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **6** – **12** legten dar, dass auch die Positionen der asymmetrischen sowie symmetrischen Carbonyl-Streckschwingungsmoden $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ aufgrund ihres komplexen Wechselwirkungsverhaltens mit dem Manganatom zur Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition herangezogen werden können.^[33] So gilt es hinsichtlich der Bindungsordnung der Carbonyle neben der $L_n\text{Mn} \leftarrow \sigma(\text{CO})$ - und $L_n\text{Mn} \leftarrow \pi(\text{CO})$ -Donation auch die $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation zu berücksichtigen (siehe Abbildung 67).^[33,168,169] Für die Stärke der Rückdonation ist u. a. wiederum die am Manganatom vorliegende Ladungsdichte von Bedeutung.^[33,169] Falls die Valenzladungsdichte am Übergangsmetallatom reduziert ist, da bereits ein Großteil in einer gegenüber **6** gestärkten $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation involviert ist, fällt die $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation geringer aus.^[33] Folglich stehen die $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ - sowie $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation in Konkurrenz zueinander.^[33] Da es durch die geminderte $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation zu einer simultanen Schwächung der Mn-C-Bindung und einer Stärkung der C-O-Bindung kommt, resultiert aus dem Fortschritt der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden eine Blauverschiebung von $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ (siehe Abbildung 67).^[33] Die Sensitivität u. a. von IR-spektroskopischen Messungen eignet sich dabei um auch geringfügige Unterschiede bezüglich der Kraftkonstante der entsprechenden Bindungen zu identifizieren.^[33,168,170] Die Bindungsordnung von Mn-C- und C-O-Bindungen betreffend wäre die Stärkung der $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation verbunden mit einer Tendenz der Mn-C-Bindung hin zur Bindungsordnung von 1 und der C-O-Bindung hin zur Bindungsordnung von 3 (siehe Abbildung 67b).^[33,169] Dahingegen würde eine schwächere $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation, die mit einer Stärkung der $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation einhergeht, sowohl die Mn-C- als auch die C-O-Bindungen hin zu einer Bindungsordnung von 2 drängen.^[33,169] Wird für die Hydrosilanmangankomplexe auf das lokale Koordinatensystem nach Lichtenberger zurückgegriffen, das auch von den Autoren Kalter, Hauf *et al.* und Meixner *et al.* herangezogen wurde, kommt dem d_{yz} -Orbital des Manganatoms im Zuge der $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation wesentliche Bedeutung zu.^[33,45,52,60] Hierbei liegt das (Mn,H,Si)-Strukturfragment in der yz-Ebene des Koordinatensystems, dessen Ursprung das Übergangsmetallatom darstellt und dessen z-Achse in Richtung des Zentrums des

Si-H-Atomabstands orientiert ist (siehe Abbildung 66). Im Rahmen der $Mn \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_i)$ -Rückdonation würde somit ein Ladungstransfer aus dem d_{yz} -Orbital des Manganatoms (HOMO) in das $\sigma^*(H-Si-X_i)$ -Orbital (LUMO) erfolgen.

Den in Ref. 33 experimentell oder mittels komplementärer theoretischer Rechnungen an isolierten Molekülen in der Gasphase bestimmten Positionen der $\nu(Mn-H)$ -Strettschwingungsmode zu **6** – **12** konnte nur für die Reihe **8** $\rightarrow$ **11** $\rightarrow$ **12** ein verlässlicher Trend hinsichtlich einer Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition entnommen werden. Neben den bereits hervorgehobenen strukturellen und IR-spektroskopischen Parametern zur Einschätzung der Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden erlaubt beispielsweise auch die $J(^{29}Si, ^1H)$ -Kopplungskonstante das Stadium der oxidativen Addition zu beurteilen.^[33,50,52,140]

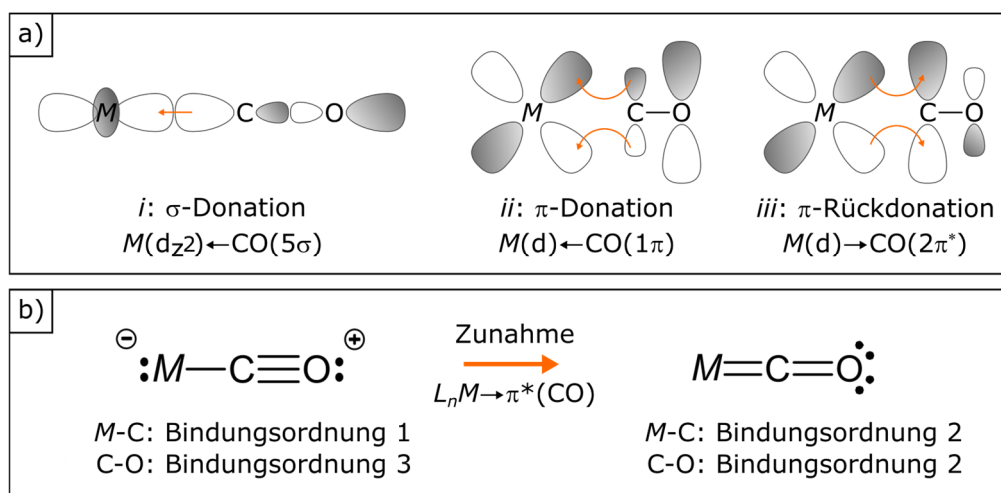


Abbildung 67: a) Schematische Darstellung der $L_nM \leftarrow CO(5\sigma)$ - (i) und $L_nM \leftarrow CO(1\pi)$ -Donation (ii) sowie der $L_nM \rightarrow CO(2\pi^*)$ -Rückdonation (iii) in Anlehnung an Ref. 169. b) Abhängigkeit der M-C- bzw. C-O-Bindungsordnungen von der $L_nM \rightarrow \pi^*(CO)$ -Rückdonation nach Ref. 169.

Die bisherigen Untersuchungen an den Komplexen **6** – **12** zeigen, dass sowohl strukturelle Parameter wie $d(Mn-Si)$ als auch die aus IR-spektroskopischen Messungen hervorgegangenen Positionen der $\nu_{as}(C-O)$ - und $\nu_s(C-O)$ -Absorptionsbande helfen die Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden abzuschätzen.^[33,45,52,56,140,161,162] Anders als für die σ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe (Kapitel 4) könnten daher neben der eigentlichen $\nu(C-H)$ - bzw. $\nu(Si-H)/\nu(Mn-H)$ -Strettschwingungsmode auch indirekte Parameter zur Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition zur Verfügung stehen. Deshalb eignen sich diese Verbindungen ideal, um zu prüfen, inwieweit Druck als externer Kontrollparameter Einfluss auf eine übergangsmetallkatalysierte Si-H-Bindungsaktivierung nehmen kann. Denn mittels druckabhängiger röntgenographischen als auch IR-spektroskopischen Untersuchungen ist prinzipiell eine präzise Bestimmung des Mn-Si-Atomabstands und der Maximumpositionen der $\nu_{as}(C-O)$ - sowie $\nu_s(C-O)$ -Strettschwingungsmoden möglich. Für die Hochdruckstudien wurde auf die in Abbildung 68 dargestellte Verbindung **10** zurückgegriffen.^[33,47] Dieser nicht-klassische Hydrosilanmangankomplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ [Int. Tables: N°: 33].^[33,150] Die Liganden des Manganatoms ($(\eta^5-CH_3C_5H_4)$, (CO), (CO) und $(HSi(C_6H_5)_2)$) spannen eine pseudo-tetraedrische Koordinationsumgebung um das Übergangsmetallatom auf (siehe Abbildung 68).^[33] Mit einer Wechselwirkung sowohl zum Mangan- als auch Siliziumatom liegt das H1-Atom auf einer verbrückenden Position vor. Das Iodatome des Hydrosilanfragments ist für $P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K lediglich geringfügig aus der von dem Mn1-, Si1- und H1-Atom aufgespannten Ebene herausgekippt.^[33]

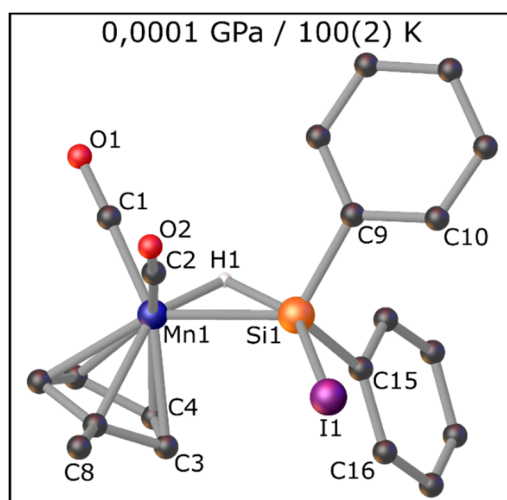


Abbildung 68: Strukturmodell von **10** in Kugel-Stab-Darstellung für $P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K.^[33,111] Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich das verbrückende Wasserstoffatom von **10** abgebildet.

Im IR(ATR)-Spektrum einer kristallinen Probe von **10** kann gegenüber dem Transmissions-IR-Spektrum in Tetrachlorethenlösung ein Versatz (Rotverschiebung) sowie eine starke Verbreiterung der intensiven $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmoden festgestellt werden, von denen sich zahlreiche Schultern abheben (siehe Abbildung 69a).^[33] Eine Identifikation der $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode im Spektrum von **10** in Lösung ist aufgrund der äußerst schwachen Intensität allerdings nicht zweifelsfrei möglich.^[33]

Der Versatz der Carbonyl-Streckschwingungsmoden, die Ausbildung von Schultern sowie die Verbreiterung der Banden in dem IR(ATR)-Spektrum von **10** wird auf intermolekulare Wechselwirkungen sowie Kristallpackungseffekte zurückgeführt, die in Lösung auf der Zeitskala der IR-Messungen nicht beobachtet werden können bzw. fehlen.^[33] Deshalb fokussierten sich vorangegangene Untersuchungen an den Hydrosilanmangankomplexen **6** – **12** auf die Diskussion der Transmissions-IR-Spektren in Tetrachlorethen bzw. im Fall von **12** in Tetrahydrofuran^[171].^[33] Für die in dieser Arbeit erfolgten druckabhängigen IR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Verwendung einer kristallinen Festkörperprobe von **10** allerdings obligatorisch. Daher gilt es zunächst herauszuarbeiten, ob der aus der Substitutionsreihe abgeleitete Trend für die Carbonyl-Streckschwingungsmoden auch im Zuge einer Druckstudie auftritt und sich als Parameter eignet, um eine Aussage über den Fortschritt der oxidativen Addition treffen zu können.^[33] Die im IR-Spektrum einer kristallinen Probe von **10** vorliegende $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode kann unter Umgebungsbedingungen der Absorptionsbande bei 1813 cm^{-1} zugeordnet werden (siehe Abbildung 69b). Ein Abgleich des Spektrums mit dem IR-Spektrum an dem deuterierten Komplexanalogon **10-d** unterstützt die Bandenzuordnung ($\nu(\text{Mn-D}) = 1328\text{ cm}^{-1}$). Verantwortlich für das unscharfe Profil der $\nu(\text{Mn-H})$ -Absorptionsbande ist vermutlich die verbrückende Position des H1-Atoms.^[33,172] Infolgedessen ist die H1-Atomposition nicht mehr streng lokalisiert. Da weder die $\nu(\text{Mn-H})$ - noch die $\nu(\text{Mn-D})$ -Streckschwingungsmode in einem isolierten Spektralbereich vorliegen, könnte die präzise Bestimmung deren druckabhängigen Verhaltens beeinträchtigt sein. Daher wäre es von Vorteil, wenn wie oben bereits ausgeführt auch die druckabhängige Entwicklung der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmoden zur Beurteilung einer druckbedingten Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden in **10** bzw. **10-d** herangezogen werden könnte.

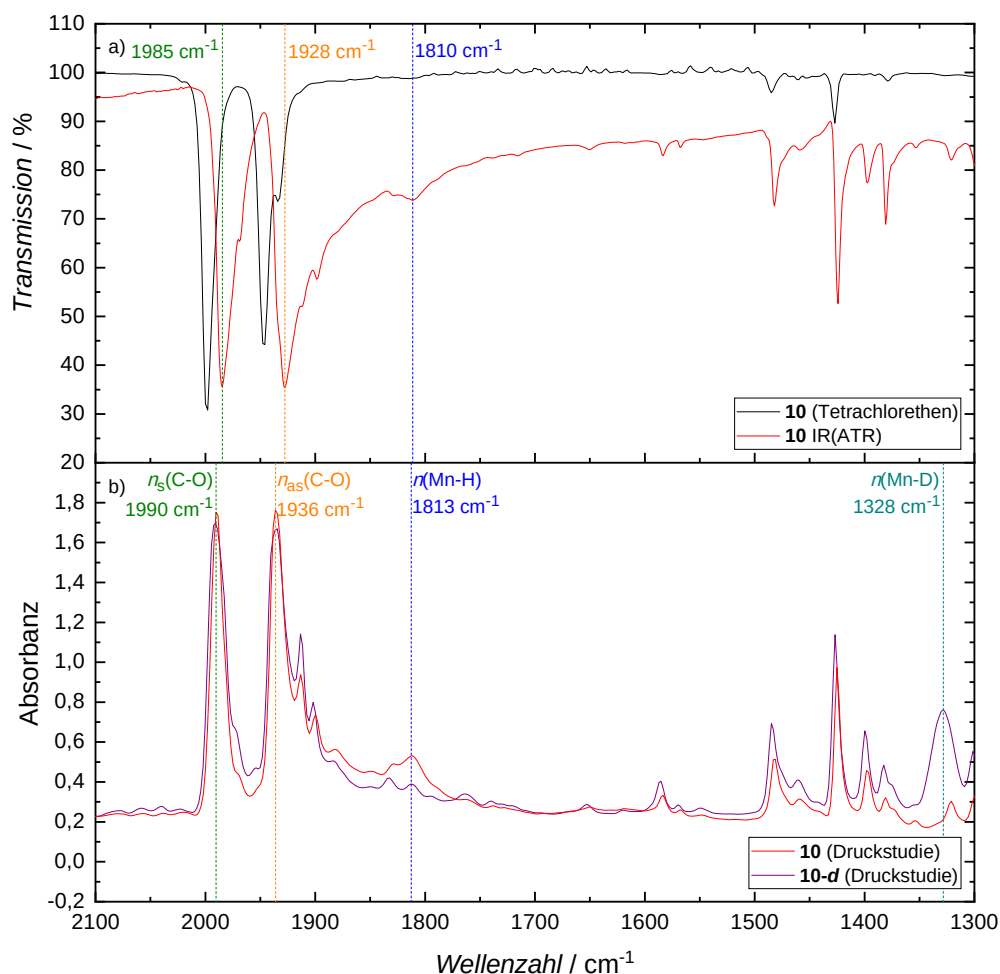


Abbildung 69: a) Überlagerung des IR(ATR)-Spektrums einer kristallinen Festkörperprobe von **10** (rot) mit dem Transmissions-IR-Spektrum der entsprechenden Tetrachlorethenlösung (grau).^[33] b) Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen IR-Spektren an kristallinen Proben von **10** (rot) und **10-d** (lila) (siehe Kapitel 9.1.2.1 und 9.1.2.2). Gezeigt ist der Spektralbereich von 2100 – 1300 cm⁻¹. Gestrichelte Linien heben die Position der Streckschwingungsmoden $\nu_s(\text{C-O})$ (grün), $\nu_{as}(\text{C-O})$ (orange), $\nu(\text{Mn-H})$ (blau) sowie $\nu(\text{Mn-D})$ (cyan) unter Umgebungsbedingungen hervor.

Noch bevor jedoch die Auswirkung von Druck auf das IR-Spektrum von **10** bzw. **10-d** betrachtet wird, erfolgt zunächst eine detaillierte Strukturanalyse anhand der Beugungsintensitätsdatensätze einer röntgenographischen Hochdruckstudie an **10-d**. Diese gibt Auskunft darüber, ob durch Ausübung externen Drucks signifikante strukturelle Veränderungen eintreten, die beispielsweise die druckabhängige Interpretation des IR-Spektrums erschweren könnten. Die Daten der Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie (siehe Kapitel 9.2.4) erlauben die druckabhängige Entwicklung des Kristallstrukturmodells von **10-d** bis hin zu einem Maximaldruck von $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa nachvollziehen zu können. Als Druckmedium im Rahmen der Druckstudie diente eine 1:1-Volumenmischung aus iso-/n-Pentan gegenüber welchen die Verbindung **10/10-d** eine geringfügige Löslichkeit aufweist und dessen hydrostatisches Limit etwa 7,0 GPa beträgt.^[79] Damit wurde das hydrostatische Limit des Druckmediums im Zuge der Hochdruckstudie überschritten. Die Zunahme der abgeschätzten Standardabweichungen in der anschließenden Diskussion der strukturellen Veränderungen für $P > 6,3$ GPa ist der zunehmenden druckbedingten mechanischen Beschädigung bzw. chemischen Zersetzung der Probe geschuldet. Die Einführung geometrischer Restraints zur weiteren Verfeinerung

der Kristallstrukturmodelle von **10-d** ($P > 6,3$ GPa) erwies sich durch die beeinträchtigte Qualität der Beugungsintensitätsdatensätze als notwendig (siehe Kapitel 9.2.4).

Ein Druckanstieg auf $P = 6,3$ GPa resultiert für sämtliche Zellparameter von **10-d** in einer kontinuierlichen Kompression (siehe Abbildung 70). Infolge der weiteren Druckzunahme kommt es zu einer abrupten Abnahme des Zellparameters a um etwa 4,5 %. Verglichen mit dem Druckbereich von $2,4 \text{ GPa} \leq P \leq 6,3 \text{ GPa}$ liegt auch oberhalb von $P = 7,4$ GPa eine verstärkte Kompression von a vor. Im Gegensatz dazu erfahren die Zellparameter b und c eine bemerkenswerte Zunahme innerhalb des Druckintervalls von $6,3 \text{ GPa} < P \leq 8,2 \text{ GPa}$. Für den darauffolgenden Druckanstieg ist hingegen eine erneute geringfügige Abnahme für b und c zu verzeichnen. Ungeachtet dieser Auffälligkeiten durchläuft das Einheitszellvolumen V von **10-d** eine kontinuierliche Abnahme bis hin zu $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa. Grund hierfür ist, dass die druckbedingten Änderungen für a oberhalb von $6,3$ GPa stärker ausfallen als für b und c . Die sprunghafte Änderung der Zellparameter a , b und c für $P > 6,3$ GPa können auf druckbedingte strukturelle Veränderungen hindeuten. Allerdings ist in diesem Zusammenhang darauf zu verweisen, dass die markanten druckinduzierten Auffälligkeiten erst jenseits des hydrostatischen Limits des Druckmediums festzustellen sind. Somit ist ein Einfluss nicht-hydrostatischer Bedingungen auf die Beobachtungen nicht auszuschließen. Dieser sollte zunächst jedoch moderat ausfallen, da der Druckpunkt von $7,4$ GPa lediglich geringfügig oberhalb des hydrostatischen Limits von etwa $7,0$ GPa liegt.^[79]

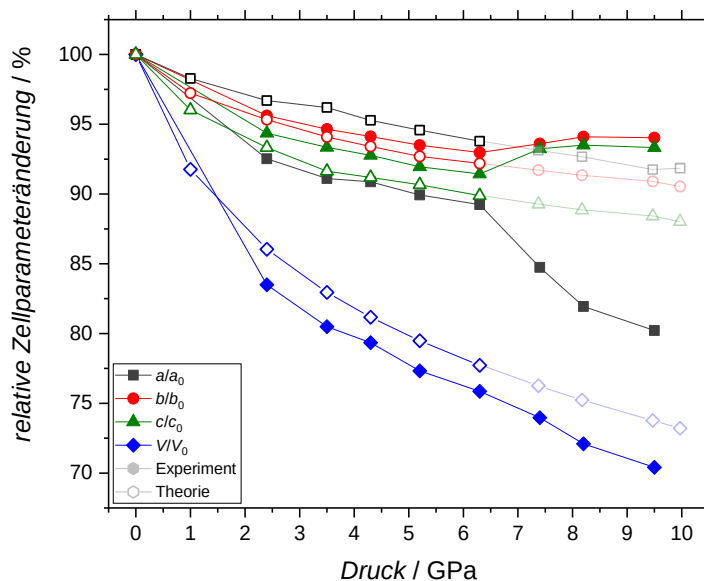


Abbildung 70: Relative Änderung der experimentell bestimmten ($P_{\text{max}} = 9,5$ GPa; ausgefüllte Symbole) als auch theoretisch berechneten Zellparameter ($P_{\text{max}} = 10,0$ GPa; leere Symbole) von **10-d** bzw. **10**. Die Festkörperrechnungen erfolgten anders als die Röntgenbeugungsmessungen an **10** und nicht **10-d**. Teilweise transparent sind berechnete Datenpunkte für $P \geq 7,4$ GPa.

Abgesehen von einem unterschiedlich stark ausfallenden Versatz bildet die druckabhängige Entwicklung der theoretisch berechneten Zellparameter die experimentell herausgearbeiteten Trends für $P \leq 6,3$ GPa gut ab. Die ausgeprägteste Abweichung liegt für den Verlauf von a/a_0 vor. Auf diese Differenz ist auch der Versatz zwischen der experimentell und theoretisch ermittelten relativen Änderung von V zurückzuführen. Dass die theoretisch ermittelte Druckabhängigkeit der relativen Zellparameteränderung für $P > 6,3$ GPa (teilweise transparente Symbole in Abbildung 70) keine sprunghaften Änderungen aufzeigt, hängt vermutlich mit druckinduzierten strukturellen Veränderungen

zusammen, die in den theoretisch bestimmten Strukturmodellen von **10** nicht abgebildet werden. Davon abgesehen, könnte dies jedoch auch auf die im Experiment einsetzenden nicht-hydrostatischen Bedingungen zurückzuführen sein. Allgemein bedingt u. a. die Vernachlässigung von Dispersionswechselwirkungen im Zuge der Festkörperrechnungen an **10** Abweichungen zwischen den absolut bestimmten experimentellen und berechneten Zellparameterwerten (siehe Tabelle 26 sowie Tabelle 27 in Kapitel 11.5).^[173]

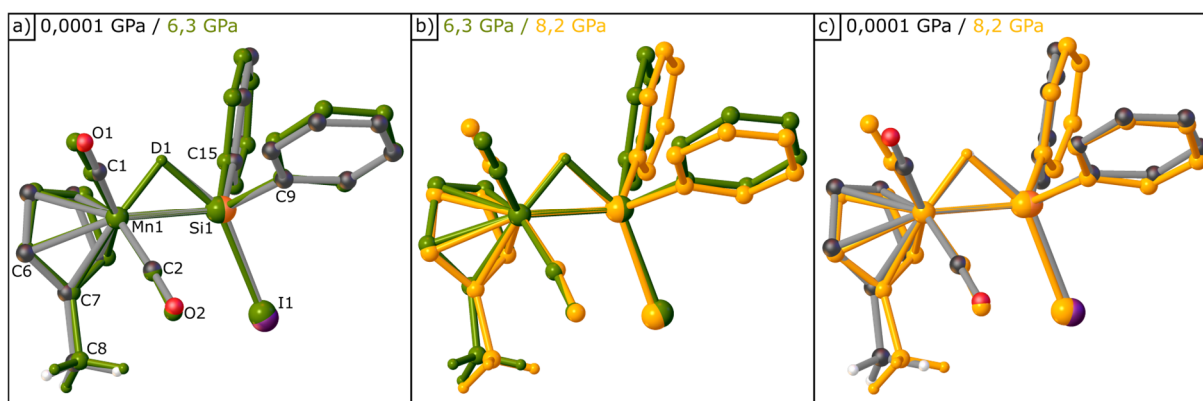


Abbildung 71: Überlagerung der Strukturmodelle von **10-d** für a) 0,0001 GPa und 6,3 GPa (grün), b) 6,3 GPa und 8,2 GPa (orange) und c) 0,0001 GPa und 8,2 GPa in Kugel-Stab-Darstellung.^[111] Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist ein Großteil der Wasserstoffatome von **10-d** nicht abgebildet.

Zur Überprüfung, ob es, wie durch die druckabhängige Entwicklung der Zellparameter angedeutet, zu strukturellen Veränderungen im Rahmen der Druckerhöhung kommt, werden die Kristallstrukturmodelle verschiedener Druckpunkte gegenübergestellt. Abbildung 71 zeigt die Überlagerung ausgewählter Kristallstrukturmodelle von **10-d** bis hin zu $P = 8,2$ GPa und deutet auf zwei Druckbereiche mit zueinander gegenläufigen oder unterschiedlich stark ausgeprägten strukturellen Veränderungen hin.^{xxxviii} Der kritische Druck, der die beiden Druckbereiche voneinander abgrenzt, liegt bei 6,3 GPa. Abbildung 71a zeigt, dass zu den auffälligsten strukturellen Änderungen in dem ersten Druckbereich die moderate Verkippung der Phenylgruppe (C9-C14) zählt. Die erwähnten gegenläufigen strukturellen Trends für $P > 6,3$ GPa betreffen primär diese Phenylgruppe dessen Versatzrichtung sich umkehrt (siehe Abbildung 71b). Daher hat es im Fall der Phenylgruppe (C9-C14) bei Überlagerung der Kristallstrukturmodelle von **10-d** für $P = 0,0001$ GPa und $P = 8,2$ GPa den Anschein, als ob diese infolge der Druckerhöhung insgesamt einen nur sehr geringfügigen Versatz erfährt (siehe Abbildung 71c). Die zweite Phenylgruppe (C15-C20) zeigt innerhalb des zweiten Druckbereichs einen Versatz, der signifikant stärker ausfällt als noch für $P \leq 6,3$ GPa. Die restlichen zu erkennenden strukturellen Veränderungen scheinen sich für $P > 6,3$ GPa hauptsächlich zu verstärken bzw. fortzusetzen. Von den Carbonyl-Liganden des Manganatoms ist die C1-O1-Gruppe stärker von druckbedingten strukturellen

^{xxxviii} Die Position des verbrückenden D1-Atoms wurde auf Basis von Festkörperrechnungen (siehe Kapitel 9.4.2) fixiert. Dazu wurden der Mn1-D1- und der Si1...D1-Atomabstand in **10-d** mit Hilfe zweier DFIX-Restraints, mit einer Standardabweichung von 0,00001 Å, auf den jeweils theoretisch errechneten Wert (siehe Tabelle 28 in Kapitel 11.5) festgesetzt. Die Rechnungen erfolgten u. a. für die experimentell bestimmten Druckpunkte. Um gerade für höhere Drücke eine vergleichbare Position für das verbrückende D1-Atom beizubehalten, wurde ein zusätzlicher DFIX-Restraint für den I1...D1-Atomabstand eingeführt. Auch dieser Abstand beruht auf den Ergebnissen theoretischer Festkörperrechnungen. Die Standardabweichung dieses DFIX-Restraints wurde lediglich auf 0,01 Å festgelegt, wodurch der zugehörige Atomabstand weniger rigide ist als noch für die Mn-D1- und Si...D1-Atomabstände. Daher weichen die I1...D1-Atomabstände der für die verschiedenen Druckpunkte verfeinerten Kristallstrukturmodelle von **10-d** etwas von den errechneten Werten ab. Weitere sowie detailliertere Informationen hinsichtlich des Vorgehens der Strukturverfeinerung zu **10-d** sind Kapitel 9.2.4 zu entnehmen.

Veränderungen betroffen als die C2-O2-Gruppe. Insgesamt korreliert der Großteil der markanten strukturellen Veränderungen mit der abrupten Kompression des Zellparameters a für $P > 6,3$ GPa. Demnach stimmen die druckinduzierten strukturellen Veränderungen mit dem identifizierten druckbedingten Verhalten der Zellparameter überein.

Den bisherigen Ergebnissen zufolge bedingt die Ausübung von Druck bis zu $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa teils ausgeprägte strukturelle Veränderungen (siehe Kapitel 9.2.4). Innerhalb des Druckbereichs von $0,0001 \text{ GPa} < P \leq 6,3 \text{ GPa}$ konnten allerdings nur marginale strukturelle Veränderungen identifiziert werden (siehe Abbildung 71a). Insofern kann an **10-d** mindestens für $P \leq 6,3$ GPa der Einfluss von Druck auf den Fortschritt der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden untersucht werden, ohne dass signifikante strukturelle Umbauprozesse die systematische druckabhängige Untersuchung stören bzw. verfälschen.

Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, sollte eine Abschätzung hinsichtlich der Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden anhand des Mn-Si-Atomabstands möglich sein. Die röntgenographische Hochdruckstudie an **10-d** erlaubt ungeachtet experimenteller Einschränkungen durch Verwendung einer Druckzelle (siehe Kapitel 2) eine präzise Bestimmung des Mn-Si-Atomabstands. Abbildung 72a stellt die druckabhängige Entwicklung des Mn-Si-Atomabstands dar. Bis hin zu $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa kann eine kontinuierliche Abnahme des Mn-Si-Abstands um insgesamt $0,1155 \text{ \AA}$ identifiziert werden. Allerdings bildet die Kompression des Mn-Si-Abstands eine Unregelmäßigkeit für $P = 8,2$ GPa und $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa ab. Bei dieser handelt es sich um eine abrupte Abnahme von $d(\text{Mn-Si})$, die besonders hervorzuheben ist, da jene Bindung hauptsächlich entlang des Zellparameters b ausgerichtet ist, der für $7,4 \text{ GPa} < P \leq 9,5 \text{ GPa}$ nahezu stagniert. Der Vergleich der experimentell ermittelten Mn-Si-Atomabstände mit Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen zu **10** zeigt eine gute Übereinstimmung des druckabhängigen Verhaltens bis hin zu $P = 7,4$ GPa auf. Erst oberhalb dieses Drucks weichen die experimentellen von den theoretischen Ergebnissen ab. Während der berechnete Mn-Si-Atomabstand nahezu linear abnimmt, erfährt der experimentell bestimmte Abstand, wie oben bereits erwähnt, eine sprunghafte Abnahme. Ungeachtet dieser Unterschiede weist die ermittelte druckinduzierte Kompression von $d(\text{Mn-Si})$ um etwa $0,0839 \text{ \AA}$ [$0,0863 \text{ \AA}$] bis hin zu $P = 7,4$ GPa auf eine druckbedingte Progression der oxidativen Addition hin. Da die druckabhängige Entwicklung von $d(\text{Mn-Si})$ zwischen Theorie und Experiment auch für $P \geq 8,2$ GPa im Wesentlichen gut übereinstimmt, werden die experimentell ermittelten Werte von $d(\text{Mn-Si})$ im Rahmen der weiteren Analyse als Stützpunkte verwendet. Vergleichend ist festzuhalten, dass für den Titankomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)(\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2)]$ bei dem es sich um ein asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt handelt mit Druckzunahme auf $P = 5,5$ GPa eine Abnahme des $\text{Ti}\cdots\text{Si}$ -Atomabstands um etwa $0,04 \text{ \AA}$ identifiziert werden kann.^[52] Diese druckbedingte Bindungslängenkompression fällt damit geringfügig schwächer aus als für **10-d**, dessen $\text{Mn}\cdots\text{Si}$ -Atomabstand für einen ähnlichen Druckbereich um ca. $0,07 \text{ \AA}$ ($P = 5,2$ GPa) abnimmt.

Unter Berücksichtigung der dreifach abgeschätzten Standardabweichung erfährt neben dem Mn-Si-Atomabstand auch die Si-I-Bindungslänge eine nennenswerte Abnahme, die außerhalb des Fehlerbereiches liegt (siehe Abbildung 72b sowie Tabelle 28 in Kapitel 11.5). Den experimentellen Ergebnissen zu Folge nimmt $d(\text{Si-I})$ infolge der Druckerhöhung auf $6,3$ GPa um etwa $0,0594 \text{ \AA}$ [$0,07237 \text{ \AA}$] ab. Daraufhin kann eine abrupte Zunahme der Bindungslänge in Abbildung 72b erkannt werden, die außerhalb des Fehlerbereichs liegt. Unter Berücksichtigung der weitgehenden Ausrichtung der Si-I-Bindung entlang der Zellparameter b und c korreliert diese Zunahme mit dem sprunghaften Anstieg beider Zellparameter. Wird die hohe Standardabweichung der Si-I-Bindungslänge für $P \geq 7,4$ GPa berücksichtigt, ist von einer konstanten Si-I-Bindungslänge für $7,4 < P \leq 9,5$ GPa auszugehen. Werden dem druckabhängigen Verlauf der Si-I-Bindungslänge die Resultate der Festkörperrechnungen zu **10** gegenübergestellt, kann für die berechnete Bindungslänge wiederum eine monotone Abnahme festgestellt werden. Im Gegensatz zu dem Mn-Si-Atomabstand liegt für die Si-I-

Bindungslänge ein beträchtlicher Versatz zwischen den experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Abstandswerten vor. Dies gilt bereits für $P \leq 6,3$ GPa.^{xxxix} Oberhalb eines Drucks von 6,3 GPa deutet die gegenüber $d(\text{Mn-Si})$ sehr hohe Standardabweichung von $d(\text{Si-I})$ zusammen mit der deutlichen Abweichung vom berechneten druckabhängigen Verhalten jedoch an, dass die Si-I-Bindungslängswerte für $P > 6,3$ GPa kritisch betrachtet werden sollten.

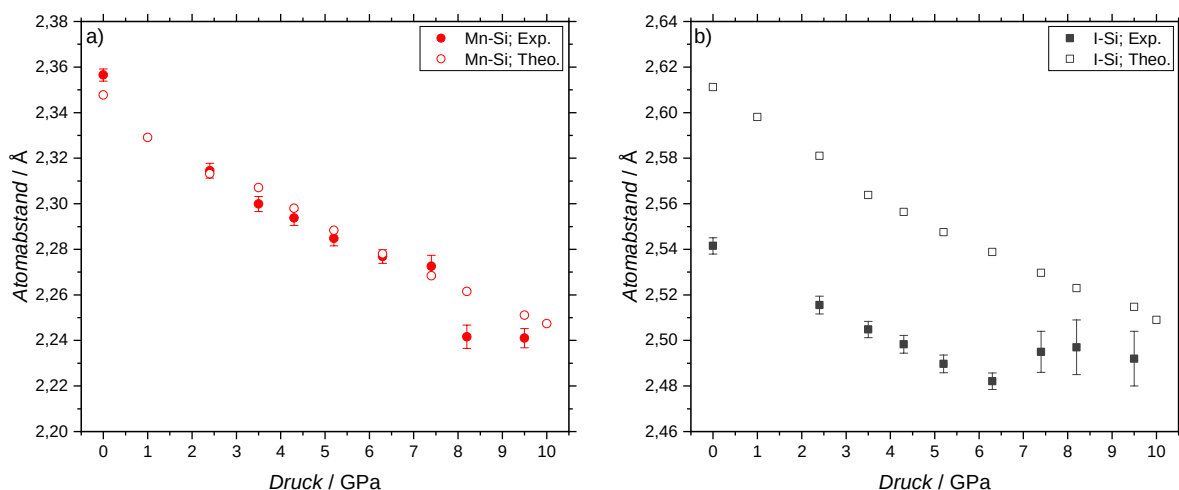


Abbildung 72: Druckabhängige Entwicklung des Mn-Si-Atomabstands (a) und der I-Si-Bindungslänge (b) von **10-d** basierend auf den experimentell gemessenen Beugungsintensitätsdatensätzen bis hin zu $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa (ausgefüllte Symbole). Fehlerbalken repräsentieren die dreifach abgeschätzte Standardabweichung, die sich aus den Strukturverfeinerungen zu **10-d** für die verschiedenen Druckpunkte ergaben. Ergänzend sind die entsprechenden Atomabstände aufgetragen, die auf Festkörperrechnungen zu **10** für $P_{\text{max}} \leq 10,0$ GPa beruhen (leere Symbole).

Während die Bestimmung des druckabhängigen Verhaltens einiger Bindungslängen in dem Kristallstrukturmodell von **10/10-d** aufgrund einer druckbedingten Beschädigung der Probe sowie nicht-hydrostatischer Bedingungen ($P > 6,3$ GPa) erschwert ist, stellt die Lokalisierung der Wasserstoffatome bereits zu Beginn der Druckstudie ein Problem dar. Dies verhindert eine experimentelle Analyse von Bindungslängen an denen Wasserstoffatome beteiligt sind. Inwieweit es möglich ist dieses Problem zu lösen, wenn das in *Olex2* implementierte und in Kapitel 3.4 vorgestellte Modul *NoSpherA2* für die Strukturverfeinerung unter Verwendung der Röntgenbeugungs-Hochdruckdaten herangezogen wird, soll an dieser Stelle geprüft werden.^[111,112] Im Fokus steht dabei aufzuzeigen, ob beispielsweise belastbare Mn-H-, C-H- und Si-H-Bindungslängen aus den druckabhängig ermittelten Kristallstrukturmodellen von **10-d** extrahiert werden können. Wäre dies möglich müsste für die Aufstellung der zugehörigen Strukturmodelle nicht auf Atomabstands-Restraints und Ergebnisse theoretischer Festkörperrechnungen zurückgegriffen werden. Die Ergebnisse zu der Kristallstrukturverfeinerung von **7**, deren zugrundeliegender Datensatz an einer Probe außerhalb einer Druckzelle aufgenommen wurde, sind zunächst vielversprechend (siehe Kapitel 3.4). Sämtliche Wasserstoffatompositionen in **7** konnten deutlich realitätsgetreuer modelliert werden. An dem verwandten Komplex **10** lässt sich nun prüfen, was die Einschränkungen hinsichtlich der Auflösung sowie Vollständigkeit eines druckabhängig aufgenommenen Datensatzes (siehe Kapitel 2) für die Verlässlichkeit von *NoSpherA2* bedeuten. Ausgangspunkt stellt ein Beugungsintensitätsdatensatz an einer einkristallinen Probe von **10** für $T = 100(2)$ K dar.^[33] Die Probe befand sich hierbei außerhalb einer

^{xxxix} Die Durchführung weiterführender Festkörperrechnungen an **10** belegt, dass dieser Versatz nicht in Zusammenhang mit dem für die Rechnungen ausgewählten Basissatz steht.

Druckzelle, womit der zugängliche reziproke Raumausschnitt durch keinen Druckzellenkorpus eingeschränkt war. Das belastbare Auflösungslimit dieses Datensatzes reicht bis hin zu $d = 0,42 \text{ \AA}$ und ähnelt damit dem Beispieldatensatz von **7**. Verglichen mit dem *IAM*-Kristallstrukturmodell von **10** ergibt eine Verfeinerung mittels der von *NoSpherA2* ausgegebenen asphärischen Atomformfaktoren wiederum eine präzisere Lokalisierung der isotrop verfeinerten Wasserstoffatome. Als Referenz hierfür dienen die Ergebnisse molekularer theoretischer Berechnungen zu **10** in der Gasphase.^[33] Dass sich diese u. a. für den Vergleich von Bindungslängen, an denen ein Wasserstoffatom beteiligt ist, eignen, zeigt deren gute Übereinstimmung im Fall von **7** mit den Ergebnissen von Neutronenbeugungsdaten (siehe Kapitel 3.4). Die im Zuge der Anwendung von *NoSpherA2* eingestellten Parameter (Basissatz, Methode, Konvergenzkriterium, etc.) entsprechen den in Kapitel 3.4 aufgeführten. Im Fall von **10** weicht der Mn-H1-Atomabstand des *IAM*-Kristallstrukturmodells nur geringfügig vom Referenzwert ab. Tatsächlich ähnelt der Mn-H1-Atomabstand des *IAM*-Kristallstrukturmodells dem berechneten Abstand eher als der Wert der *NoSpherA2* gestützten Strukturverfeinerung. Betreffend der C-H-Bindungslängen, die aus dem mittels asphärischer Atomformfaktoren verfeinerten Kristallstrukturmodell stammen, fallen die Schwankungen für **10** etwas stärker aus als für **7** (siehe Tabelle 2 in Kapitel 3.4 und Tabelle 9). Auch gleichen die C-H-Bindungslängen für **7** besser den Referenzwerten der Theorie.

Die Ergebnisse aus Kapitel 3.4 zeigen, dass für **7** auch nach schrittweiser Verringerung der Auflösung des Röntgenbeugungsdatensatzes von $d \geq 0,45 \text{ \AA}$ auf $d \geq 0,80 \text{ \AA}$, unter Verwendung asphärischer Atomformfaktoren weiterhin eine präzise Lokalisation der Wasserstoffatome möglich ist. Ob dies noch gilt, wenn zusätzlich die Vollständigkeit des Datensatzes auf das Niveau einer Druckstudie dieser Arbeit herabgesetzt wird, soll im Weiteren anhand von **10** gezeigt werden. Dafür werden in der *hkl*-Datei – im Weiteren als *hkl alt* Datei bezeichnet – der Röntgenbeugungsmessung an **10** ($T = 100(2) \text{ K}$) aufgelistete Bragg-Reflexe^[33] mit jenen Reflexen des 0 GPa Datensatzes zu **10-d** aus dieser Arbeit abgeglichen. Dabei ist zu beachten, dass die in einer DAC-platzierte Probe nicht abgekühlt wurde. Bragg-Reflexe, die nicht in beiden *hkl*-Dateien aufgeführt sind, werden entfernt. Infolgedessen sinkt die Anzahl an Einträgen in der *hkl*-Datei – im Weiteren als *hkl neu* Datei bezeichnet – der Messung bei $T = 100(2) \text{ K}$ von ursprünglich 311854 auf lediglich 22724. Die Vollständigkeit des ursprünglichen Datensatzes der Röntgenbeugungsmessung zu **10** ($T = 100(2) \text{ K}$) nimmt für $d = 0,53 \text{ \AA}$ auf nur noch 62,3 % ab. Eine Verfeinerung des Strukturmodells von **10** unter Verwendung der angepassten *hkl*-Datei (*hkl neu*) und dem Einsatz von *NoSpherA2* zeigt nun deutliche Defizite auf, was die Lokalisation der Wasserstoffatome betrifft. Die Differenz zwischen der minimalen und maximalen C-H-Bindungslänge in **10** nimmt drastisch zu (siehe Tabelle 9). Entsprechend stärker weichen diese nun auch von den Referenzwerten der molekularen theoretischen Berechnungen ab. Auch die U_{eq} -Werte unterscheiden sich durch die Einschränkung des Datensatzes teils deutlich (siehe Tabelle 9). Auffällig ist allerdings, dass der Si-H1- und Mn-H1-Atomabstand in geringerem Maß von Änderungen betroffen sind. Dies steht vermutlich in Zusammenhang mit dem verbrückenden Charakter des Wasserstoffatoms, wodurch dessen Freiheitsgrad eingeschränkt ist.

Wird neben der Vollständigkeit des Datensatzes auch das Auflösungslimit auf $d \geq 0,80 \text{ \AA}$ eingeschränkt, scheint die Belastbarkeit der Ergebnisse unter Zuhilfenahme von *NoSpherA2* weiter abzunehmen. Die Differenz zwischen der minimalen und maximalen C-H-Bindungslänge unterschiedlicher Substituenten nimmt zumeist weiter zu. Die C-H-Bindungslängen-Maxima der Phenyl- und Methylgruppen weichen in besonders kritischem Maße von dem Referenzwert ab (siehe Tabelle 9).

	<i>IAM</i>	<i>NoSpherA2</i>	<i>NoSpherA2</i>	<i>NoSpherA2</i>	Theorie ^[33]
	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>	<i>olex2.refine</i>	
	H-isotrop	H-isotrop	H-isotrop	H-isotrop	
	<i>hkl alt</i>	<i>hkl alt</i>	<i>hkl neu</i>	<i>hkl neu</i>	
Auflösung in <i>d</i> [Å]	0,42	0,42	0,53	0,80	/
<i>d</i> (Mn-Si) [Å]	2,3496(2)	2,34966(18)	2,3492(4)	2,3493(5)	2,358
<i>d</i> (Si-I) [Å]	2,54038(19)	2,54042(17)	2,5411(4)	2,5407(4)	2,536
<i>d</i> (Si-H1) [Å]	1,76(2)	1,822(17)	1,84(2)	1,83(2)	1,780
<i>d</i> (Mn-H1) [Å]	1,51(2)	1,585(17)	1,57(2)	1,57(2)	1,542
∠Mn,H1,Si [°]	91,4(11)	86,9(8)	86,8(11)	86,8(11)	90,2
∠Si,Mn,H1 [°]	48,6(9)	50,7(6)	51,4(9)	51,2(9)	49,0
∠Mn,Si,H1 [°]	40,0(7)	42,3(5)	41,8(7)	41,9(7)	40,8
(C ₆ H ₅): <i>d</i> (C-H)	0,899(18) /	1,043(15) /	1,02(3) /	1,03(3) /	1,083 /
(min./max.) [Å]	1,010(15)	1,098(13)	1,13(3)	1,17(3)	1,086
	D = 0,111	D = 0,055	D = 0,11	D = 0,14	D = 0,003
(η^5 -C ₅ H ₄): <i>d</i> (C-H)	0,870(16) /	1,062(12) /	1,054(18) /	1,05(3) /	1,079 /
(min./max.) [Å]	1,03(2)	1,094(16)	1,10(2)	1,09(2)	1,079
	D = 0,16	D = 0,032	D = 0,046	D = 0,04	D = 0,0
(CH ₃): <i>d</i> (C-H)	0,96(2) /	1,099(16) /	1,08(3) /	1,10(4) /	1,089 /
(min./max.) [Å]	1,08(2)	1,116(16)	1,15(5)	1,19(5)	1,092
	D = 0,12	D = 0,017	D = 0,07	D = 0,09	D = 0,003
(C ₆ H ₅): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,013 /	0,027 /	0,021 /	0,021 /	/
(min./max.) [Å ²]	0,043	0,047	0,046	0,046	/
(η^5 -C ₅ H ₄): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,020 /	0,027 /	0,027 /	0,027 /	/
(min/max) [Å ²]	0,036	0,039	0,040	0,035	/
(CH ₃): <i>U</i> _{eq} H-Atome	0,029 /	0,038 /	0,044 /	0,048 /	/
(min./max.) [Å ²]	0,053	0,046	0,056	0,055	/
<i>U</i> _{eq} H1 [Å ²]	0,043	0,032	0,024	0,022	/
<i>R</i> ₁	2,13	1,96	1,49	1,11	/
<i>wR</i> ₂	4,98	3,86	2,91	2,24	/
<i>Goof</i>	1,0126	1,0221	1,0252	1,0362	/
min./max. in <i>Dr</i> [eÅ ⁻³]	-0,8668 /	-0,9655 /	-0,2486 /	-0,1281 /	/
	1,3091	1,2161	0,2267	0,1400	/
Reflex/Parameter	90,1	90,1	14,1	12,4	/

Tabelle 9: Aufgelistet sind ausgewählte Bindungslängen, Winkel sowie Verfeinerungsparameter von **10** für verschiedene Vorgehensweisen zur Verfeinerung des zugehörigen Kristallstrukturmodells im Rahmen dieser Arbeit. Ausgangspunkt stellte stets der Beugungsintensitätsdatensatz von **10** an einer einkristallinen Probe für $P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K außerhalb einer DAC dar.^[33] Ergänzend sind die Ergebnisse theoretischer Rechnungen zu **10** in der Gasphase aufgeführt.^[33]

Insgesamt zeigen die Ergebnisse bezüglich der Verfeinerung des Kristallstrukturmodells von **10** unter Verwendung von *NoSpherA2*, dass ein unvollständiger Datensatz die Belastbarkeit der Resultate erheblich herabsetzt. Da für die Röntgendiffraktions-Hochdruckstudien dieser Arbeit die Vollständigkeit der Beugungsintensitätsdatensätze allerdings stets erheblich eingeschränkt war, stellte die Verwendung von *NoSpherA2* bislang keine verlässliche Methode zur Lokalisierung der Wasserstoffatome dar. Ein Versuch das für den ersten Druckpunkt bestimmte Strukturmodell von **10-d**

unter Verwendung von *NoSpherA2* zu verfeinern, wurde deshalb nicht weiterverfolgt. Die Anwendung von *NoSpherA2* wird darüber hinaus erschwert, da die meisten metallorganischen Komplexe dieser Dissertation im monoklinen Kristallsystem vorliegen, weshalb die Vollständigkeit der Datensätze noch stärker eingeschränkt ist als für **10**. Basierend der vorgestellten Erkenntnisse wurde in dieser Arbeit daher von einer Verfeinerung der Kristallstrukturmodelle unter Zuhilfenahme von *NoSpherA2* abgesehen. Allerdings kann in Abhängigkeit des vorliegenden Kristallsystems durch eine optimierte Orientierung der Probe in der DAC eine beträchtliche Steigerung der Vollständigkeit des Beugungsintensitätsdatensatzes erreicht werden.^[120] Ein ausreichend großer Öffnungswinkel der Druckzelle u. a. in Kombination mit einer verbesserten Orientierung können den Gebrauch von *NoSpherA2* prinzipiell ermöglichen.^[120]

In Hinblick auf die Probleme bei der Lokalisierung der Wasserstoffatome, auch unter Anwendung von *NoSpherA2*, empfiehlt sich zur Beurteilung der druckabhängigen Entwicklung der Mn-H-, C-H- und Si-H-Bindungslänge im Rahmen dieser Arbeit weiterhin auf Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zurückzugreifen.

Die auf Basis der druckabhängigen Bindungslängenanalyse von **10-d** herausgearbeitete Abnahme von $d(\text{Mn-Si})$ impliziert eine Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden unter Ausübung externen Drucks. Um diese Hypothese weiter zu untermauern, liegt der Fokus der nachfolgenden Diskussion auf den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchung von **10** sowie **10-d**. Denn sollte die druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von **10/10-d** eine Blauverschiebung der asymmetrischen sowie symmetrischen Carbonyl-Streckschwingungsmoden zeigen, würde dies ebenfalls auf einen Fortschritt der oxidativen Addition hinweisen. Dies gilt unter der Annahme, dass die druckbedingte Progression der oxidativen Addition zu ähnlichen Modifikationen im IR-Spektrum führt wie sie auch im Rahmen der Substitutionsreihe **6** → **8** → **11** → **12** beobachtet werden konnten.^[33]

Die druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von **10** wurde innerhalb des Druckintervalls 0,0001 GPa < P ≤ 9,0 GPa untersucht (siehe Abbildung 73 und Abbildung 134 in Kapitel 11.5). Da für die Druckstudie auf Stickstoff als Druckmedium zurückgegriffen wurde, dessen quasi-hydrostatisches Limit etwa 13 GPa^[64] beträgt, wurde infolge der Druckerhöhung auf $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa das quasi-hydrostatische Limit nicht überschritten. Zusätzliche, im Zuge der Druckreduktion aufgenommene IR-Spektren für $P_{\text{Abläss}} = 3,5$ GPa und $P_{\text{Abläss}} = 1,6$ GPa (siehe Kapitel 9.1.2.1) deuten auf eine Reversibilität sämtlicher druckinduzierter Veränderungen hin, die im Nachfolgenden genauer beschrieben werden.

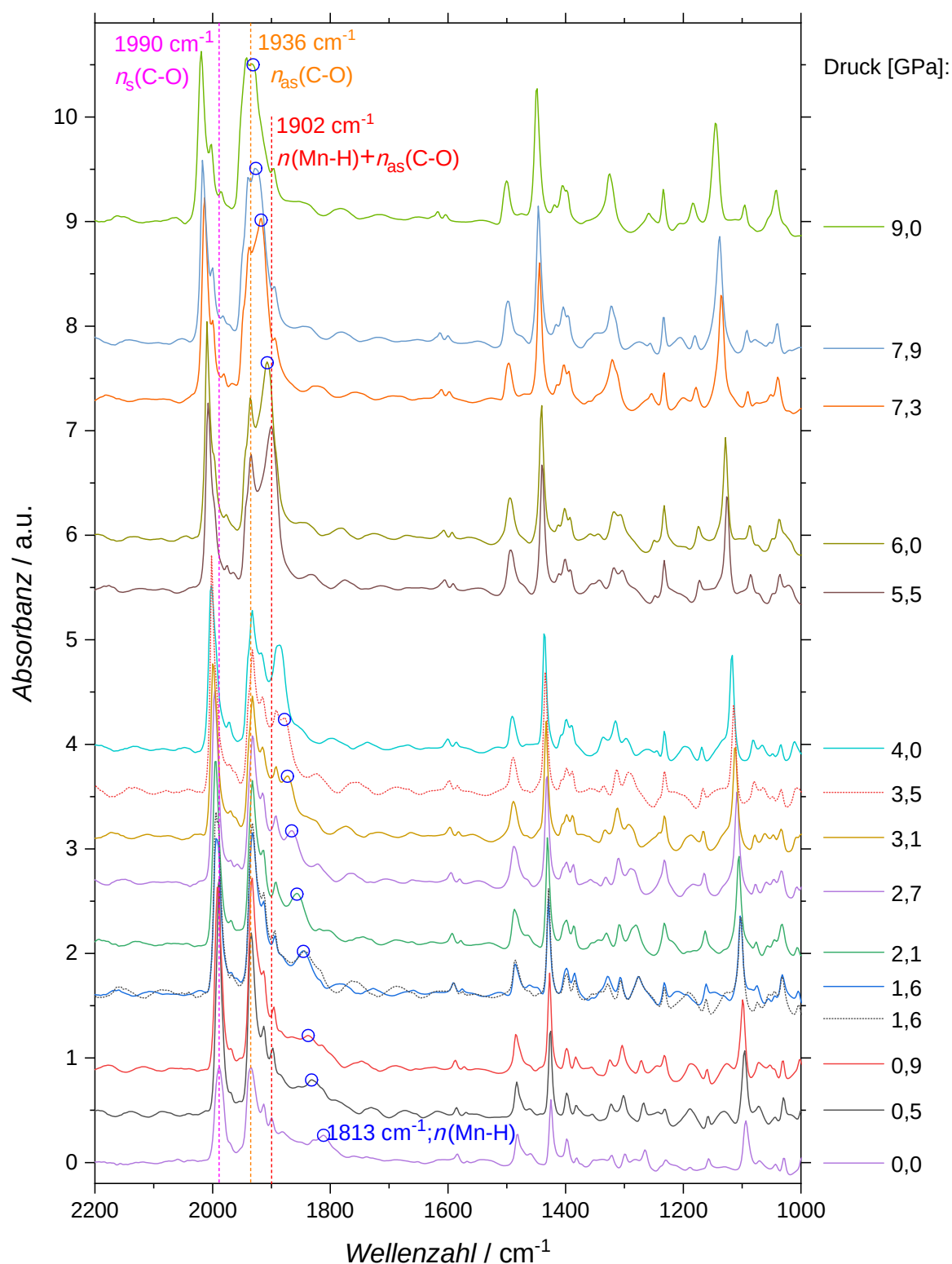


Abbildung 73: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **10** bis zu $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von 2200 – 1000 cm^{-1} . Durchgezogene Linien bilden IR-Spektren ab, die im Zuge des Druckanstiegs aufgenommen wurden, während mit Verringerung des Drucks aufgezeichnete Spektren mittels gepunkteter Linien dargestellt sind. Gestrichelte Linien heben die Position der $\nu_s(\text{C-O})$ - (pink), $\nu_{as}(\text{C-O})$ - (orange), und $\nu(\text{Mn-H}) + \nu_{as}(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmoden (rot) unter Umgebungsbedingungen hervor. Blaue Kreise beschreiben den druckabhängigen Verlauf der $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode.

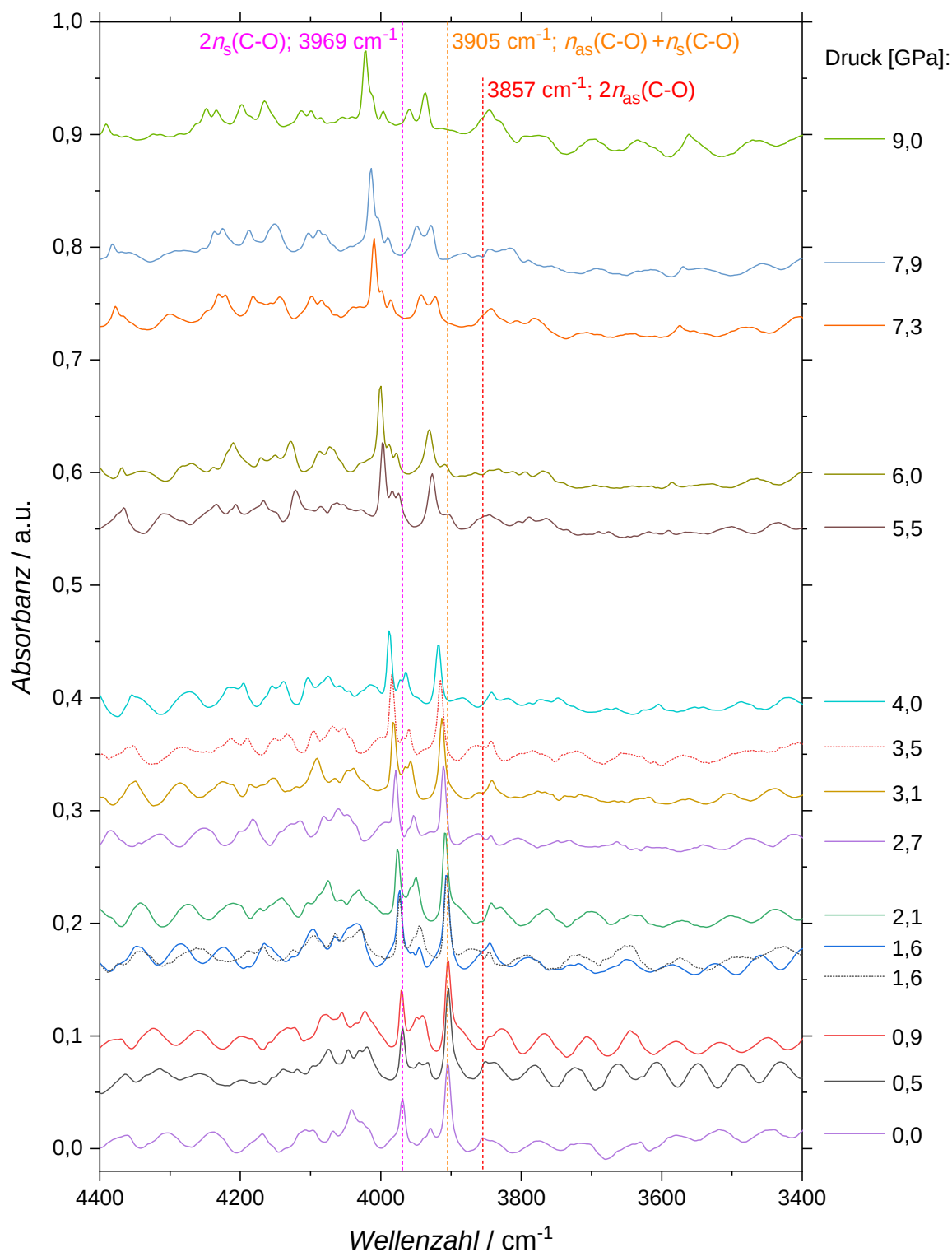


Abbildung 74: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **10** für den Spektralbereich von $4400 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ bis zu $P_{\text{max}} = 9,0 \text{ GPa}$. Durchgezogene Linien repräsentieren mit Druckzunahme aufgenommene IR-Spektren, wohingegen gepunktete Linien IR-Spektren darstellen, die im Zuge der Druckreduktion aufgezeichnet wurden. Gestrichelte Linien heben die Positionen von $2\nu_{as}(\text{C-O})$ (rot), $\nu_{as}(\text{C-O}) + \nu_s(\text{C-O})$ (orange) und $2\nu_s(\text{C-O})$ (pink) unter Umgebungsbedingungen hervor. Damit genannte Banden in den Spektren besser identifiziert werden können, wurde die Skalierung im Vergleich zu Abbildung 73 verändert.

Unter Umgebungsbedingungen liegen die Maximumpositionen der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - und der $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmode bei 1936 cm^{-1} bzw. 1990 cm^{-1} vor. Eine Druckerhöhung auf $0,5\text{ GPa}$ bedingt sowohl für die $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - als auch $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmode eine marginale Rotverschiebung um etwa 2 cm^{-1} . Für $P > 0,5\text{ GPa}$ unterscheidet sich das druckabhängige Verhalten mit weiterer Druckzunahme deutlich (siehe Abbildung 75). Im Fall der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Schwingungsmode ist eine weitere geringfügige Rotverschiebung um 2 cm^{-1} mit Erreichen von $P = 0,9\text{ GPa}$ zu verzeichnen. Nach einer Stagnation der Absorptionsbandenposition bis hin zu $P = 4,0\text{ GPa}$ ist die Druckerhöhung auf $P_{\text{max}} = 9,0\text{ GPa}$ mit einer moderaten Blauverschiebung um 10 cm^{-1} verbunden (siehe graue Symbole in Abbildung 75a). Im Gegensatz dazu kann für $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ eine kontinuierliche Blauverschiebung um insgesamt 31 cm^{-1} für $P > 0,5\text{ GPa}$ identifiziert werden (siehe grüne Symbole in Abbildung 75b). Um auszuschließen, dass die druckabhängige Entwicklung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ durch die vorliegenden Überlagerungen von Absorptionsbanden verfälscht wurde, wird deren Druckabhängigkeit anhand der jeweiligen Obertöne $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $2\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ bei 3857 cm^{-1} bzw. 3969 cm^{-1} überprüft (siehe Abbildung 74 und Abbildung 75).

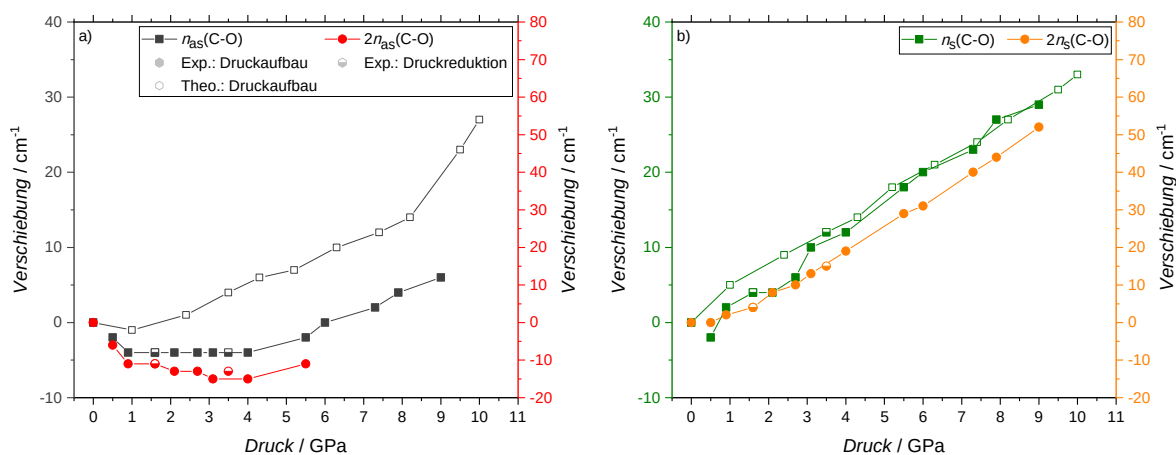


Abbildung 75: Gegenüberstellung der druckbedingten Verschiebung von (a) $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ (grau) und dessen ersten Oberton $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ (rot) sowie von (b) $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ (grün) und dessen ersten Oberton $2\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ (orange) in **10** bis zu $P_{\text{max}} = 9,0\text{ GPa}$. Zur besseren Vergleichbarkeit druckabhängiger Trends wurde der y-Achsenabschnitt der Obertöne doppelt so groß gewählt wie für die entsprechenden Grundschwingungen. Ergänzt sind die druckinduzierten Verschiebungen von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$, die sich aus den Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen zu **10** ergeben (leere Symbole). Symbolkodierung in (b) entspricht der von (a).

Ein Vergleich der unter Druckzunahme ermittelten Verschiebung der Maximumpositionen von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ mit $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ mit $2\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ bildet lediglich geringfügige Unterschiede ab. So erfährt der erste Oberton von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ auch für den Druckbereich $0,9\text{ GPa} \leq P \leq 3,1\text{ GPa}$ eine minimale Rotverschiebung (siehe rote Symbole in Abbildung 75a). Die Blauverschiebung von $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ scheint ebenfalls für $P > 4,0\text{ GPa}$ einzusetzen. Mit Erreichen von $P = 6,0\text{ GPa}$ erschwert die geringe Intensität der $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Absorptionsbande, die sich auch zuvor nur kaum vom Untergrund abhebt, deren zweifelsfreie Identifikation, weshalb für $P > 5,5\text{ GPa}$ von einer weiteren Analyse dieser Bandenposition abgesehen wird. Die sich deutlicher im IR-Spektrum von **10** abzeichnende $2\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Absorptionsbande (siehe Abbildung 74) behält die ursprüngliche Position bis hin zu $P = 0,5\text{ GPa}$ bei, ehe ein weiterer Druckanstieg in einer kontinuierlichen Blauverschiebung resultiert (siehe orangene Symbole in Abbildung 75b). Die Kombinationsmode der asymmetrischen sowie symmetrischen Carbonyl-Streckschwingungsmode $\nu_{\text{as}}(\text{C-O}) + \nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ bei 3905 cm^{-1} schiebt infolge der Druckerhöhung auf

0,5 GPa um etwa 2 cm^{-1} rot. Für $P > 0,9\text{ GPa}$ bedingt die ausgeprägte Blauverschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ eine kontinuierliche Blauverschiebung der Kombinationsmode um insgesamt 56 cm^{-1} bis zu P_{max} (siehe blaue Symbole in Abbildung 78).

Die theoretisch berechneten IR-Spektren für **10** (für Details zu den Rechnungen siehe Kapitel 9.4.2) zeigen in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zunächst eine geringfügige Rotverschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$. Diese Rotverschiebung geht für $P > 1,0\text{ GPa}$ in eine monotone Blauverschiebung über (siehe leere graue Symbole in Abbildung 75 sowie Tabelle 10). Für $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ liegt den Rechnungen entsprechend bereits zu Beginn der Druckstudie eine Blauverschiebung vor. Mit fortschreitender Druckerhöhung auf $P = 8,2\text{ GPa}$ ist die Blauverschiebung von $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ mit 27 cm^{-1} (siehe leere grüne Symbole Abbildung 75b) fast doppelt so stark ausgeprägt wie für $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ (14 cm^{-1}). Infolge der Druckzunahme auf $10,0\text{ GPa}$ erfährt $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ eine beschleunigte Blauverschiebung (siehe Abbildung 75a), wodurch sich die druckinduzierte Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ nur noch um 6 cm^{-1} unterscheidet (siehe Tabelle 10). Allgemein spiegeln die aus den theoretischen Rechnungen hervorgegangenen druckabhängigen Verläufe von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ die experimentell ermittelten Trends wider. Dies gilt gerade für die Streckschwingungsmode $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$, für welche selbst die absolut bestimmte Verschiebung über einen großen Druckbereich weitgehend übereinstimmt (siehe grüne Symbole Abbildung 75b). Sowohl in der Theorie als auch im Experiment fällt die Blauverschiebung für $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ somit stärker aus als für $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und zeigt eine nahezu lineare Druckabhängigkeit. Hinsichtlich der experimentellen Daten würde lediglich die druckbedingte Blauverschiebung von $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ mit dem aus der Substitutionsreihe **6** – **12** abgeleiteten Trend, nämlich einer Blauverschiebung von $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ übereinstimmen und auf einen Fortschritt der oxidativen Addition infolge geminderter $L_{\text{n}}\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation unter Stärkung der C-O-Bindung (s.o.) hindeuten.^[33] Eine differenzierte Betrachtung, ob sich die Verschiebung als Sonde zur Beurteilung der Progression der oxidativen Addition eignet, erfolgt an späterer Stelle des Kapitels.

Druck ^[Exp.] [GPa]	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ [cm ⁻¹]	$2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ [cm ⁻¹]	$2\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ [cm ⁻¹]	Druck ^[Theo.] [GPa]	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ [cm ⁻¹]
0,0	1936	3857	1990	3969	0,0	1981	2029
0,5	1934	3851	1988	3969	1,0	1980	2034
0,9	1932	3846	1992	3971	2,4	1982	2038
1,6	1932	3846	1994	3973	3,5	1985	2041
2,1	1932	3844	1994	3977	4,3	1987	2043
2,7	1932	3844	1996	3979	5,2	1988	2047
3,1	1932	3842	2000	3982	6,3	1991	2050
4,0	1932	3842	2002	3988	7,4	1993	2053
5,5	1934	3846	2008	3998	8,2 ^{xl}	1995	2056
6,0	1936		2010	4000	9,5	2004	2060
7,3	1938		2013	4009	10,0	2008	2062
7,9	1940		2017	4013			
9,0	1942		2019	4021			

Tabelle 10: Auflistung der experimentell bestimmten Maximumspositionen der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmode von **10** sowie derer jeweiligen ersten Obertöne in Abhängigkeit des Drucks

^{xl} Ab diesem Druckpunkt ändern sich die Eigenvektoren deutlich in Richtung einer gekoppelten $\nu(\text{Mn-H})/\nu(\text{C-O})$ -Streckschwingungsmode.

($P \leq 9,0$ GPa). Ergänzend sind die Positionen (unskaliert) der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Absorptionsbanden aufgeführt, die aus Festkörperrechnungen zu **10** für $P \leq 10,0$ GPa hervorgegangen sind.

Abgesehen von einer Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition anhand der Verschiebung der Carbonyl-Streckschwingungsmoden, würde sich die $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode als mögliche Sonde anbieten. Tatsächlich impliziert die beträchtliche Blauverschiebung der $\nu(\text{Mn-H})$ -Mode (siehe blaue Kreise in Abbildung 73) eine druckbedingte Zunahme der Kraftkonstante der Mn-H1-Bindung und damit einen Fortschritt der oxidativen Addition. Ausgehend von der unter Umgebungsbedingungen vorliegenden Maximumsposition von $\nu(\text{Mn-H})$ bei 1813 cm^{-1} erfährt die Absorptionsbande infolge der moderaten Druckerhöhung auf 3,1 GPa eine signifikante kontinuierliche Blauverschiebung um 60 cm^{-1} . Überlagerungen mit anderen Schwingungsmoden unterbinden im Druckbereich von 4,0 GPa bis 5,5 GPa allerdings eine zweifelsfreie Analyse des druckabhängigen Verhaltens von $\nu(\text{Mn-H})$. Nichtsdestotrotz weist die weitere schrittweise Druckerhöhung bis zu $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa auf eine andauernde Blauverschiebung um insgesamt 121 cm^{-1} hin. Gemäß der in Abhängigkeit des Drucks theoretisch berechneten IR-Spektren erfährt die $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode für $0,0\text{ GPa} < P \leq 9,5\text{ GPa}$ eine Blauverschiebung um insgesamt 86 cm^{-1} .^{xli} Basierend auf den optimierten Kristallstrukturmodellen der Festkörperrechnungen geht die druckinduzierte Verschiebung von $\nu(\text{Mn-H})$ mit einer stetigen Abnahme des Mn-H1-Atomabstands einher (siehe blaue Symbole in Abbildung 76a). Beläuft sich $d(\text{Mn-H1})$ für $P = 0,0$ GPa noch auf $1,557\text{ \AA}$, beträgt dieser für $P = 9,5$ GPa noch $1,543\text{ \AA}$, womit sich eine Differenz von $0,014\text{ \AA}$ ergibt. Da sich das H1-Atom auf einer verbrückenden Position zwischen dem Mangan- und dem Siliziumatom befindet, könnte auch die Si $\cdots$ H1-Atomabstandsentwicklung einen Parameter darstellen anhand dessen ein möglicher druckinduzierter Fortschritt der oxidativen Addition beurteilt werden kann. Daher ist die relative Druckabhängigkeit von $d(\text{Si}\cdots\text{H1})$ zusätzlich zu $d(\text{Mn-Si})$ und $d(\text{Mn-H1})$ in Abbildung 76a aufgetragen (siehe cyan-farbene Symbole). Dabei deutet sich für $P > 3,5$ GPa eine Abschwächung der druckbedingten Kompression von $d(\text{Si}\cdots\text{H1})$ an (siehe cyan-farbenen Pfeil in Abbildung 76a). Wird die Si $\cdots$ H1-Atomabstandsänderung zudem gegenüber der berechneten druckbedingten Verschiebung der $\nu(\text{Si}\cdots\text{H1})$ -Streckschwingungsmode [$P = 0,0$ GPa: 1068 cm^{-1}] aufgetragen, fällt auf, dass das Ausmaß der Kompression des Si $\cdots$ H1-Atomabstands zusammen mit der Blauverschiebung von $\nu(\text{Si}\cdots\text{H1})$ für $P > 3,5$ GPa deutlich abnimmt (siehe cyan-farbene Symbole in Abbildung 76b). Dies könnte auf eine relative Abschwächung der Wechselwirkung zwischen dem Silizium- und dem H1-Atom hindeuten und damit auf eine Progression der oxidativen Addition verweisen. Ohne interne Referenz, also Informationen über das druckabhängige Verhalten einer Si-H-Bindung, die nicht an der oxidativen Addition beteiligt ist, ist eine eindeutige Aussage allerdings nicht möglich (siehe Kapitel 6). Eine identische Auftragung von $d(\text{Mn-H1})$ gegenüber $\nu(\text{Mn-H1})$ zeigt keinen vergleichbar markante Trendänderung mit Druckzunahme (siehe blaue Symbole in Abbildung 76b).

Deutlich stärker als für $d(\text{Mn-H})$ und $d(\text{Si}\cdots\text{H})$ fällt die relative druckbedingte Kompression des Mn-Si-Atomabstands aus, der sich, wie zu Beginn des Kapitels festgestellt, prinzipiell als Sonde zur Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition eignet. Basierend auf den Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen beträgt die relative Kompression von $d(\text{Mn-Si})$ bis hin zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa etwa 4,3 % (Mn-H1: -1,0 %; Si1 $\cdots$ H1: -1,2 %). Vergleichbar zur druckabhängigen Entwicklung von

^{xli} Die $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode liegt nicht isoliert vor, sondern koppelt mit den C-O-Streckschwingungen der Carbonylgruppen. Dies kann die Interpretation des Einflusses von Druck auf die Mn-H-Bindung basierend auf den spektroskopischen Ergebnissen erschweren. Allerdings untermauert die starke druckinduzierte Blauverschiebung der Absorptionsbande bei 1813 cm^{-1} , die deutlich ausgeprägter ist als für $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$, dass der Anteil der $\nu(\text{Mn-H})$ -Schwingungsmode an der Blauverschiebung überwiegt. Folglich scheint die Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition anhand der Position von $\nu(\text{Mn-H})$ prinzipiell möglich.

$d(\text{Si}\cdots\text{H1})$ kann für $P > 2,4$ GPa eine Änderung im druckbedingten Verhalten des Mn-Si-Atomabstands erkannt werden. Diese zeigt sich ebenfalls im druckabhängigen Verhalten der Winkel des (Mn,H,Si)-Strukturfragments. Für die beiden Winkel $\angle\text{H1,Si,Mn}$ und $\angle\text{Si,Mn,H1}$ resultiert die druckabhängige Entwicklung der Atomabstände des (Mn,H,Si)-Strukturfragments gemäß den theoretischen Rechnungen in einer Zunahme um jeweils etwa 2° (siehe graue bzw. orangene Symbole in Abbildung 76c). Im Gegensatz dazu kann für den Winkel $\angle\text{Si,H1,Mn}$ eine kontinuierliche Abnahme um insgesamt ca. $3,7^\circ$ beobachtet werden (siehe Abbildung 76d). Äußert sich die Progression der oxidativen Addition in Form einer ausgeprägten Abnahme des Mn-Si-Atomabstands, so kann auch die druckinduzierte Abnahme des Winkels $\angle\text{Si,H1,Mn}$ als indirekter Parameter zur Abschätzung des druckbedingten Fortschritts der oxidativen Addition herangezogen werden.

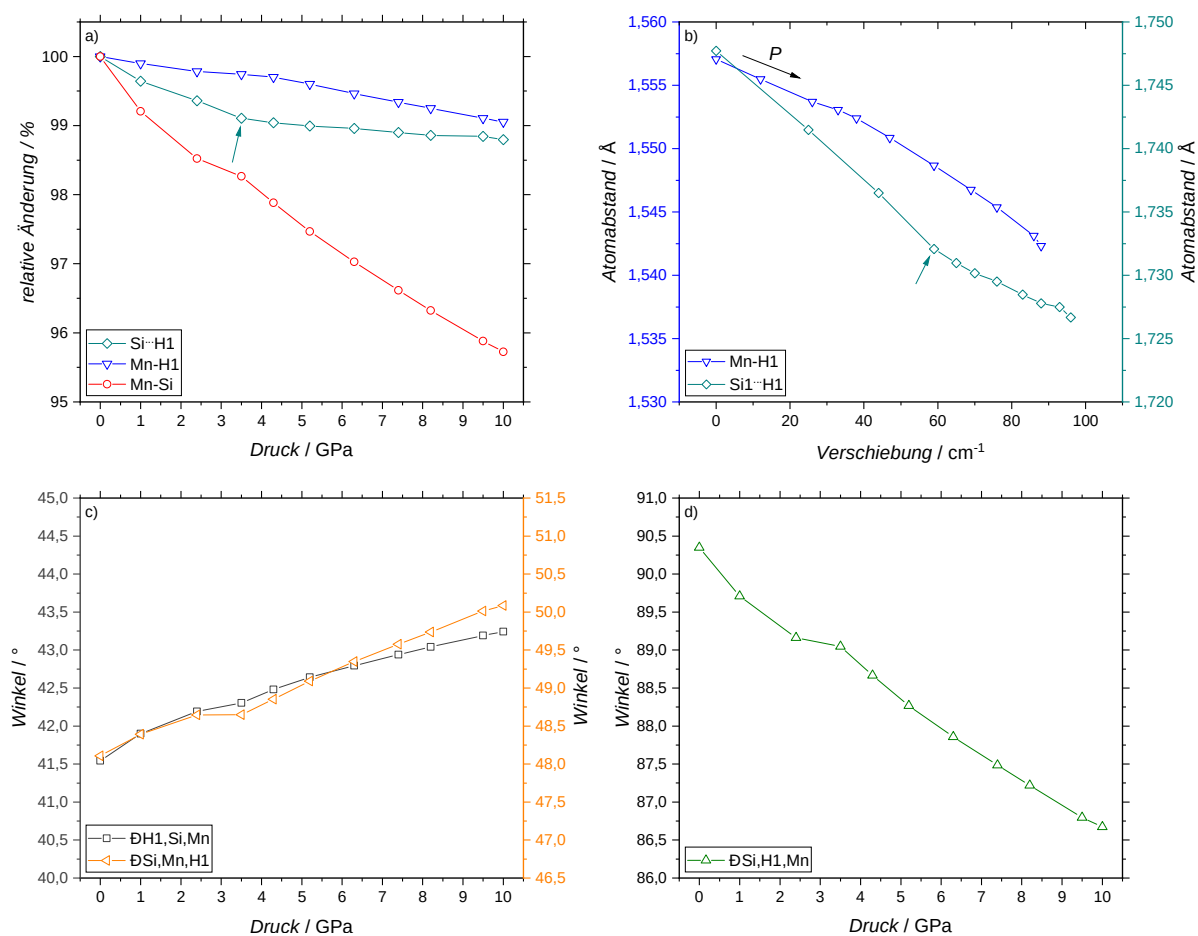


Abbildung 76: a) Relative Druckabhängigkeit des Si $\cdots$ H1- (cyan), Mn-H1- (blau) und Mn-Si-Atomabstands (rot). b) Änderung des Mn-H1-/Si $\cdots$ H1-Atomabstands aufgetragen gegenüber der Blauverschiebung der $\nu(\text{Mn-H})$ -/ $\nu(\text{Si}\cdots\text{H1})$ -Streckschwingungsmode. Zusätzlich ist die Druckabhängigkeit, der in dem (Mn,H,Si)-Strukturfragment von **10** vorliegenden Winkel c) $\angle\text{H1,Si,Mn}$ (grau) und $\angle\text{Si,Mn,H1}$ (orange) sowie d) $\angle\text{Si,H1,Mn}$ (grün) gezeigt. Sämtliche der abgebildeten Werte basieren auf Resultaten druckabhängiger Festkörperrechnungen an **10** für $0,0 \text{ GPa} \leq P \leq 10,0 \text{ GPa}$. Cyan-farbene Pfeile heben Datenpunkte hervor ab welchen sich das lineare Verhalten des Si $\cdots$ H1-Atomabstands ändert.

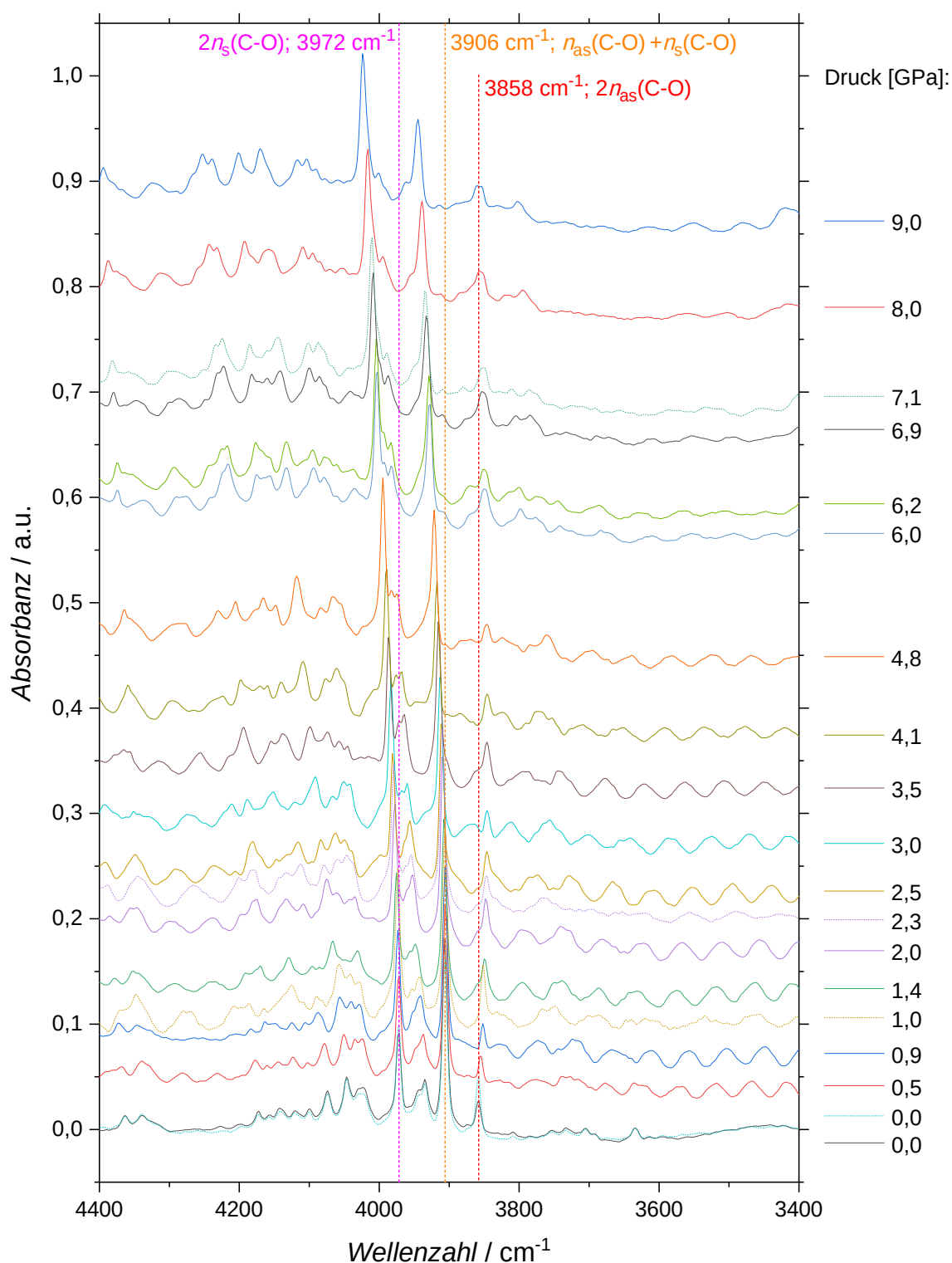


Abbildung 77: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **10-d** in dem Spektralbereich von $4400 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ bis zu $P_{\text{max}} = 9,0 \text{ GPa}$. Durchgezogene Linien bilden mit Erhöhung des Drucks aufgenommene IR-Spektren ab, während gepunktete Linien IR-Spektren zeigen, die im Zuge der Druckverringerung aufgezeichnet wurden. Gestrichelte Linien heben die Positionen von $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ (rot), $\nu_{\text{as}}(\text{C-O}) + \nu_s(\text{C-O})$ (orange) und $2\nu_s(\text{C-O})$ (pink) unter Umgebungsbedingungen hervor. Damit genannte Banden in den abgebildeten Spektren besser identifiziert werden können, wurde die Skalierung im Vergleich zu Abbildung 135 (Kapitel 11.5) angepasst.

Mit Hilfe einer zusätzlichen IR-spektroskopischen Untersuchung an dem zu **10** analogen deuterierten Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10-d**) (siehe Kapitel 9.1.2.2) wurde versucht, Lücken in der druckabhängigen Bestimmung von Bandenpositionen im IR-Spektrum von **10** zu füllen. Ursächlich für die Lücken waren Überlagerungen mit benachbarten Schwingungsmoden. Im Fall des druckabhängigen Verhaltens der $\nu(\text{Mn-D})$ -Streckschwingungsmoden, die unter Umgebungsbedingungen bei 1328 cm^{-1} vorzufinden ist, war dies jedoch nicht möglich. Denn hierfür treten erneut zahlreiche u. a. druckbedingte Überlagerungen der $\nu(\text{Mn-D})$ -Schwingungsmoden mit benachbarten Absorptionsbanden auf. Nichtsdestoweniger verzeichnen sämtliche der Schwingungsmoden in dem Spektralbereich von $1310\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ bis hin zu einem Druck von mindestens $4,8\text{ GPa}$ eine Blauverschiebung (siehe Abbildung 135 in Kapitel 11.5). Für die Carbonyl-Streckschwingungsmoden $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ von **10-d** kann mit Erhöhung des Drucks eine reversible Verbreiterung des Absorptionsbandenprofils festgestellt werden, die besonders deutlich im Fall der symmetrischen Streckschwingungsmoden $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ zum Vorschein kommt.^{xlii}

Aufgrund des beobachteten Absorptionsverhaltens von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ wird von einer weiteren druckabhängigen Interpretation dieser Schwingungsmoden abgesehen. Um dennoch Rückschlüsse hinsichtlich deren druckinduzierter Verschiebung zu erhalten, werden wiederum die jeweiligen Obertöne sowie deren Kombinationsschwingungsmoden betrachtet (siehe Abbildung 77).^{xliii} Bezüglich des ersten Obertons $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ erlauben es die Daten der IR-Druckstudie an **10-d** die bisherigen Informationen zu dessen druckabhängigen Verhalten für $P > 5,5\text{ GPa}$ zu vervollständigen (siehe rote Symbole in Abbildung 78 und Abbildung 136 in Kapitel 11.5). Demnach erfährt die $2\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Schwingungsmoden für $P > 4,8\text{ GPa}$ eine kontinuierliche Blauverschiebung. Betreffend $2\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ kann eine gute Übereinstimmung der druckabhängigen Entwicklung für die IR-spektroskopischen Druckstudien an **10** bzw. **10-d** festgestellt werden (siehe orangene Symbole in Abbildung 78). Für die Kombinationsmoden $\nu_{\text{as}}(\text{C-O}) + \nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ gilt dies für $0,0001\text{ GPa} \leq P \leq 6,0\text{ GPa}$ hingegen nur eingeschränkt. Für $P > 6,0\text{ GPa}$ fällt die druckinduzierte Blauverschiebung der Kombinationsmoden von **10-d** etwas schwächer aus als für **10** (siehe blaue Symbole in Abbildung 78).

^{xlii} In Anlehnung an Ref. 41 kommt für die Verbreiterung des Absorptionsbandenprofils eine Übersättigung der intensiven $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Banden als Erklärung in Frage. Dabei wird die gesamte elektromagnetische IR-Strahlung, welche die Probe erreicht und den geeigneten Spektralbereich abdeckt, zur Anregung symmetrischer sowie asymmetrischer Carbonyl-Streckschwingungen absorbiert. Dass in dem IR-Spektrum kein flaches Plateau, sondern ein relativ aufgerautes Bandenprofil vorherrscht, in dem mehrere Absorptionsmaxima erkannt werden können, liegt vermutlich an der Verrechnung der IR-Transmissionsmessung der Probe mit jener der Referenzfläche (siehe Kapitel 9.1). Infolgedessen würde das dem Plateau aufgesetzte Bandenprofil aus dem Messsignal der Referenzfläche resultieren.^[41] Wesentlichen Einfluss nehmen hierauf Absorptionsprozesse der Diamantstempel deren Absorptionsverhalten gerade in dem Spektralbereich $2300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ signifikant ausgeprägt ist.^[41,174]

^{xliii} Die Analyse der IR-Spektren von **10** und **10-d** (siehe Abbildung 73 bzw. Abbildung 135 in Kapitel 11.5) zeigt zudem die Rotverschiebung einer Schulter der asymmetrischen Carbonyl-Streckschwingungsmoden bei 1902 cm^{-1} (1900 cm^{-1} für **10**; siehe Abbildung 73). Die qualitative druckabhängige Entwicklung dieser Absorptionsbande ähnelt dem der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Moden. Druckabhängige Festkörperrechnungen zu **10** (siehe Kapitel 9.4.2) spiegeln den experimentellen druckinduzierten Trend im Wesentlichen wider und zeigen, dass es sich bei der Absorptionsbande zunächst um eine gekoppelte Mn-H- sowie asymmetrische C-O-Streckschwingungsmoden handelt. Ab einem Druck von ca. $P = 6,3\text{ GPa}$ liegt hauptsächlich noch eine Mn-H-Streckschwingung vor.

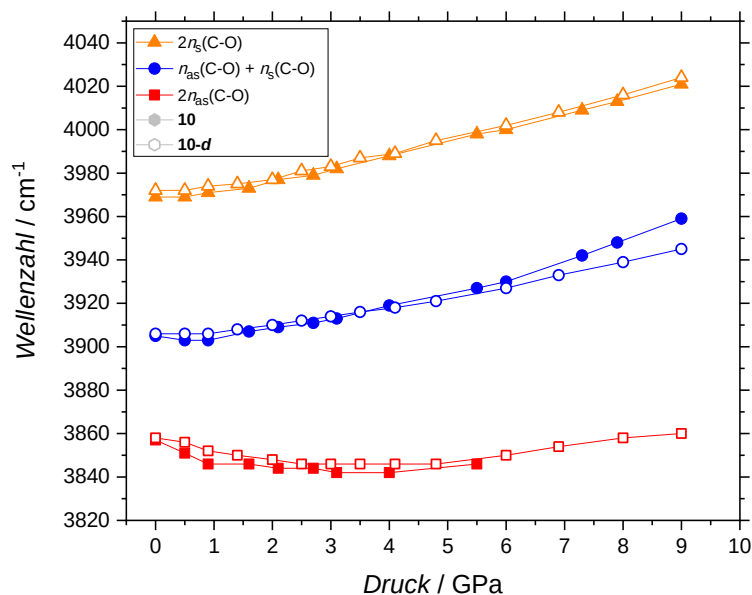


Abbildung 78: Gegenüberstellung der druckabhängigen Entwicklung der Bandenposition von $2\nu_{as}(\text{C-O})$ (rot) und $2\nu_s(\text{C-O})$ (orange) sowie der Kombinationsmode $\nu_{as}(\text{C-O}) + \nu_s(\text{C-O})$ (blau) in dem IR-Spektrum von **10** bzw. **10-d**.

Im Gegensatz zu $\nu_{as}(\text{C-O})$ mit dessen erst für $P > 4,0$ GPa – im Fall der Festkörperrechnungen für $P > 1,0$ GPa – auftretenden Blauverschiebung, könnte die ausgeprägte druckinduzierte Blauverschiebung von $\nu_s(\text{C-O})$ sowie $2\nu_s(\text{C-O})$ in Übereinstimmung mit der druckbedingten Abnahme des Mn-Si-Atomabstands auf ein Voranschreiten der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden hindeuten. Die ausgeprägte Blauverschiebung von $\nu_s(\text{C-O})$, die den Festkörperrechnungen zur Folge bereits für $P > 0$ GPa vorliegt, könnte wie zu Beginn des Kapitels erläutert, durch eine Stärkung der $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-I})$ -Rückdonation, die mit einer Schwächung der $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation einhergeht, erklärt werden. Für die Bindungsordnungen der Carbonyl-Liganden impliziert dies, dass der Druckanstieg die Mn-C-Bindungen hin zur Bindungsordnung von 1 und die C-O-Bindungen hin zur Bindungsordnung von 3 drängt (siehe Abbildung 67b). Daher wäre mit Druckerhöhung von einer Zunahme der Mn-C-Bindungslänge und einer Abnahme der C-O-Bindungslänge auszugehen. Bis hin zu $P = 7,4$ GPa geht aus der druckabhängigen Entwicklung des Kristallstrukturmodells von **10-d** jedoch weder für eine der Mn-C- (siehe Abbildung 79a) noch der C-O-Bindungslängen (siehe Abbildung 79b) ein solcher Trend hervor. Vielmehr schwanken die Bindungslängen im Rahmen des Dreifachen ihrer abgeschätzten Standardabweichung und erscheinen annähernd konstant.

Im Fall der druckabhängigen theoretischen Festkörperrechnungen an **10** kann für die Mn-C-Bindungslängen mit Erreichen von $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa eine geringfügige Abnahme um $-0,033$ Å (Mn-C1) bzw. $-0,021$ Å (Mn-C2) festgestellt werden (siehe leere Symbole in Abbildung 79a), welche der vermuteten Bindungslängenzunahme entgegensteht. Die druckinduzierte Kompression erfolgt dabei jeweils nahezu linear. Das Ausmaß der druckbedingten Bindungslängenverkürzung ist damit insgesamt jedoch gering und liegt beispielsweise unterhalb der druckbedingten Bindungslängenabnahme von Si-C15 ($-0,047$ Å), Si-C9 ($-0,039$ Å) sowie Si-I ($-0,102$ Å). Auch für die beiden C-O-Bindungslängen kann in Übereinstimmung mit dem Experiment in der Theorie keine wesentliche Bindungslängenänderung bis hin zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa beobachtet werden (siehe Abbildung 79b). Vielmehr stagniert sowohl die C1-O1- ($-0,004$ Å) als auch C2-O2-Bindungslänge ($-0,001$ Å) weitgehend.

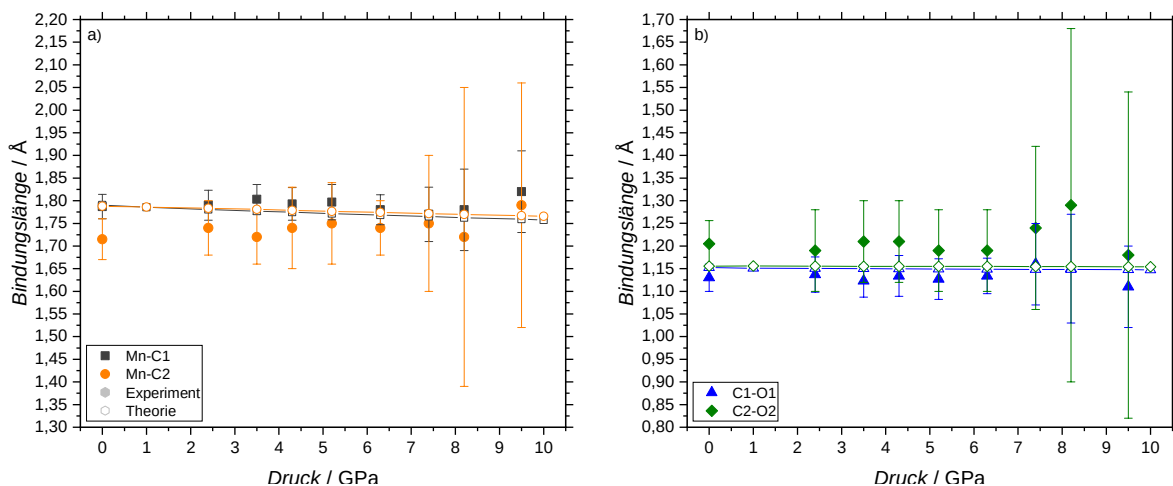


Abbildung 79: Druckabhängigkeit der a) Mn-C1- (grau) und Mn-C2-Bindungslänge (orange) sowie b) der C1-O1- (blau) bzw. C2-O2-Bindungslänge (grün) von **10-d** bis zu $P_{\max} = 9,5$ GPa. Fehlerbalken zeigen die dreifach abgeschätzte Standardabweichung einer Bindungslänge wie sie sich aus den Strukturverfeinerungen zu **10-d** ergibt. Ergänzend sind die Druckabhängigkeiten der verschiedenen Bindungslängen dargestellt, die sich aus Festkörperrechnungen zu **10** für $P \leq 10,0$ GPa ergeben.

Damit liegt für keine der C-O-Bindungen eine eindeutig feststellbare Verkürzung über den untersuchten Druckbereich vor, obgleich der erwartete Effekt einer Verringerung der Bindungslänge ausgehend von der Abnahme der $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation durch die druckbedingte Kompression verstärkt werden sollte. Diese, nur auf den ersten Blick widersprüchlichen Resultate lassen sich anhand eines Vergleichs mit literaturbekannten Ergebnissen zu Übergangsmetallcarbonylkomplexen einordnen. Für klassische Carbonyl-Komplexe wie $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ wurde mit Druckzunahme eine Stagnation oder Blauverschiebung für sämtliche C-O-Streckschwingungsmoden beobachtet.^[175,176] Dabei zeigen manche dieser C-O-Streckschwingungsmoden für $P > 2,0$ GPa eine mit dem Druckanstieg einhergehende Zunahme der Steigung dv/dP , was auf einen möglichen Phasenübergang zurückgeführt wurde.^[175,176] Die Blauverschiebung der C-O-Streckschwingungsmoden anstelle der grundsätzlich zu erwartende Rotverschiebung ist in der Literatur auf eine mögliche druckinduzierte Zersetzung der Komplexe zurückgeführt worden.^[175,176] Wird nun beispielsweise einer der Carbonylliganden durch einen π -Liganden wie (C_5H_5) ersetzt, so zeigen die Ergebnisse einer druckabhängigen Untersuchung an dem $d^6\text{-Re(I)}$ -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ eine veränderte Druckabhängigkeit der C-O-Streckschwingungsmoden.^[177] Für diesen, zum $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragment von **10** elektronisch eng verwandten Komplex, wurde für die $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Mode bei 1904 cm^{-1} eine Rotverschiebung bis zu einem Druck von etwa 1 GPa beobachtet. Die zugehörige $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ -Mode weist hingegen eine kontinuierliche Blauverschiebung auf.^[177] Dieses Druckverhalten ist quantitativ mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen für **10** vergleichbar, d. h. das Ausmaß der Rotverschiebung für $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ ähnelt mit etwa 3 cm^{-1} für $P \approx 0,7$ GPa jenem in **10** mit 4 cm^{-1} ($P = 0,9$ GPa) stark.^[177] Die druckbedingte Blauverschiebung von $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ bei 2016 cm^{-1} , die bis zu einem Druck von etwa 4 GPa einen Versatz um ca. 13 cm^{-1} erfährt, gleicht ebenfalls der Druckabhängigkeit von $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ in **10** (Blauverschiebung bis zu $P = 4,0$ GPa: 12 cm^{-1}).^[177] Die anfängliche Rotverschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ wird ähnlich wie für das System $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, das ein vergleichbares druckabhängiges Verhalten besitzt, auf eine druckbedingte Stärkung der $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{C-O})$ Rückdonation infolge der Kompression der Probe zurückgeführt.^[177–180] Das gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ veränderte Verhalten der C-O-Streckschwingungsmoden lässt dabei auf eine Konkurrenz zwischen den verschiedenen π -Liganden um die $M \rightarrow \pi^*$ -Rückdonationseffekte des Metallatoms in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ bzw. **10** schließen. Die erst bei Vorliegen eines zum

Carbonylliganden verschiedenen Liganden sichtbare Rotverschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ deutet darauf hin, dass erst mit Vorliegen von Liganden mit synergistisch wirkenden π -Akzeptor- (CO) und π -Donoreigenschaften ($\text{C}_5\text{H}_5/\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) die erwartete Schwächung der C-O-Bindung in den IR-spektroskopischen Daten detektierbar wird. Die mit der Zunahme der $M \rightarrow \pi^*(\text{C-O})$ -Rückdonation verbundene Bindungsschwächung (s.o.) ist allerdings offenbar nicht so stark ausgeprägt, dass sie – entgegen des einwirkenden Drucks – wie für **10** in Form einer C-O-Bindungselongation detektierbar wird. Anhand der bislang vorliegenden Daten lässt sich damit nicht schlüssig belegen, welche Rolle das Hydrosilanfragment von **10** via $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-I})$ -Rückdonation in diesem Wettbewerb um die π -Elektronendichte des Manganatoms einnimmt. Um dessen π -Akzeptoreinfluss auf die elektronische Struktur am Manganatom und der Carbonylliganden druckabhängig herauszuarbeiten, müssen in Zukunft weitere Studien an verwandten Komplexen wie **6** oder **12** durchgeführt werden.^{xliv} Die hierbei vorliegende chemische Veränderung der π -Akzeptor-Eigenschaften des Hydrosilanfragments sollte es ermöglichen, die elektronischen Einflüsse der jeweils verschieden weit fortgeschrittenen oxidativen Additionsreaktion zu isolieren. Zu erwarten sind hier z. B. Veränderungen in den Steigungsverläufen $d\nu/dP$ in den entsprechenden druckabhängigen Entwicklungen der C-O-Streckschwingungsmoden.

Hinsichtlich der soeben dargelegten Erkenntnisse empfiehlt es sich daher die Abschätzung eines möglichen druckinduzierten Fortschritts der oxidativen Addition in **10** anhand der Druckabhängigkeit von $d(\text{Mn-Si})$ und $\nu(\text{Mn-H})$ vorzunehmen. Sowohl die beträchtliche druckinduzierte Abnahme des Mn-Si-Atomabstands als auch die stark ausgeprägte Blauverschiebung der $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmoden weisen auf eine druckbedingte Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanfragments hin. Inwiefern sich das Ausmaß des druckbedingt ermittelten Fortschritts der oxidativen Addition von dem unterscheidet, welches in Ref. 33 für die Komplexe **6** – **12** durch den Austausch der Substituenten des Hydrosilanfragments erzielt werden konnte, wird im Weiteren herausgearbeitet.

Abbildung 80a stellt $d(\text{Mn-Si})$ für die Komplexe **6** – **12** nach Ref. 33 sowie den darin angegebenen Referenzen dar und legt offen, dass der bloße Austausch der Halogenatome in der Reihe **7** – **10** nur einen geringfügigen Einfluss auf $d(\text{Mn-Si})$ ausübt. Ursache hierfür ist, dass sowohl eine Zunahme der Elektronegativität als auch ein Anstieg der Polarisierbarkeit des Halogenatoms am Hydrosilanfragment in einer Progression der oxidativen Addition resultieren.^[33] Ein Fortschritt der oxidativen Addition deutet sich dagegen durch die schrittweise Substitution der Phenylgruppen des Hydrosilanfragments in der Reihe $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$ ($n = 1$ (**8**), 2 (**11**), 3 (**12**)) an. Für **12** ist $d(\text{Mn-Si})$ mit $2,254(1) \text{ \AA}^{[162]}$ am kürzesten, weshalb dieser Komplex weiter am Ende der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition des Hydrosilans einzuordnen ist als die Verbindungen **6** – **11**.^[33] Entsprechend ist der für **10-d** ermittelte Mn-Si-Atomabstand mit $2,3565(9) \text{ \AA}$ ($P = 0,0001 \text{ GPa}$ und $T = 293(2) \text{ K}$) bzw. $2,350(1) \text{ \AA}$ (**10**; $P = 0,0001 \text{ \AA}$ und $T = 100(2) \text{ K}$)^[33] deutlich größer als für **12**. Die oxidative Addition des Hydrosilanliganden ist für diesen Komplex infolgedessen weniger weit fortgeschritten.

^{xliv} Eine ausgeprägte Sensitivität der u. a. getesteten Komplexe **7** und **8** gegenüber Druckmedien wie einer 1:1 Volumenmischung aus iso/*n*-Pentan oder einer 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol erfordert für die systematische druckabhängige Untersuchung der zu **10** verwandten Komplexe der Substitutionsreihe **6** – **12** die Verwendung inerter Druckmedien wie Stickstoff oder Argon. Ein im Rahmen dieser Doktorarbeit installierter Präparationsaufbau (siehe Kapitel 7.2) ermöglicht die Durchführung eines kryogenen Argon-Füllprozesses innerhalb von Argon-Gloveboxen vorzunehmen, was gerade hinsichtlich der Luft- sowie Feuchtigkeitssensitivität dieser Systeme von erheblichem Vorteil ist.

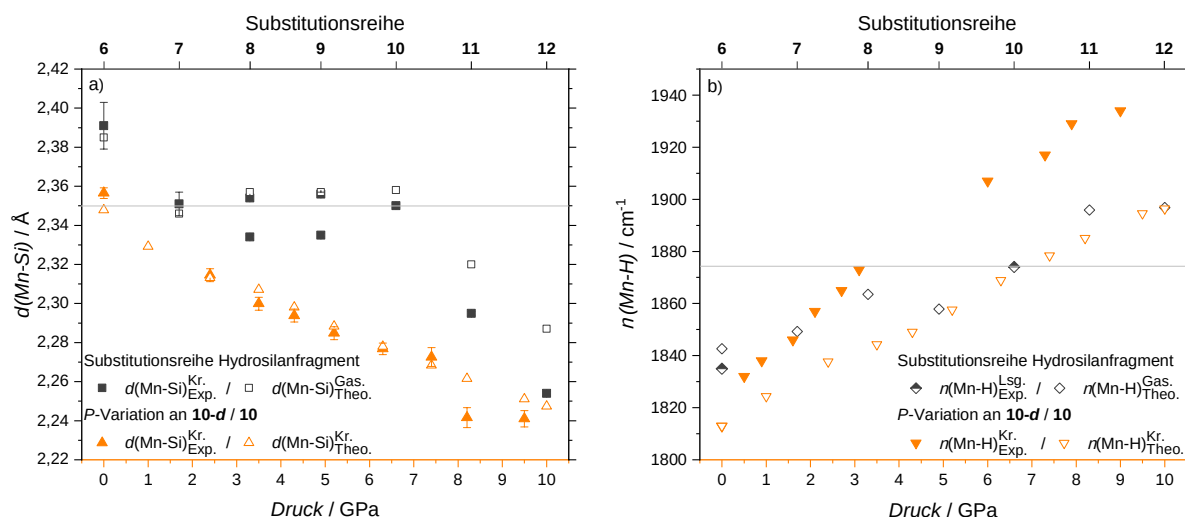


Abbildung 80: Fortschritt der oxidativen Addition in ausgewählten Hydrosilanmangankomplexen, der durch Substitution des Halogenatoms bzw. der Phenylgruppen des Hydrosilanfragments in den Komplexen **6** – **12** (graue Symbole, Werte aus Ref. 33 sowie den darin angegebenen Referenzen) oder durch Anlegen externen Drucks (orangene Symbole) im Fall **10** bzw. **10-d** erzielt werden kann. Neben experimentellen Resultaten (vollständig bzw. teilweise gefüllte Symbole) sind die Ergebnisse theoretischer Rechnungen (leere Symbole) abgebildet. Die aufgetragenen Absorptionsbandenpositionen, die sich durch Substitution des Halogenatoms des Hydrosilanfragments ergaben, wurden anhand der IR-Spektren an Tetrachlorethenlösungen (Lsg.) bestimmt (teilweise gefüllte Symbole).^{xlv} Hinsichtlich der berechneten Datenpunkte ist auf die Anwendung von Skalierungsfaktoren zu verweisen.^{xlvi} Die kombinierte Graphik zeigt die Mn-Si-Atomabstände (a) sowie die Positionen der ν(Mn-H)-Absorptionsbande (b). Da nicht für sämtliche Komplexe alle Werte ermittelt werden konnten, liegen Lücken in den Datenmengen vor. Die druckabhängig ermittelten Abstände wurden bei $T = 293(2)$ K an einer kristallinen (Kr.) Probe ermittelt. Fehlerbalken repräsentieren die einfach bzw. im Fall der P -abhängigen Daten die dreifach abgeschätzte Standardabweichung, die sich aus den jeweiligen Strukturverfeinerungen ergab. Graue Linien heben den jeweils experimentellen Wert von **10** hervor, der im Zuge der Untersuchung zur Substitutionsreihe **6** – **12** bestimmt wurde.

Durch Ausübung externen Drucks nimmt $d(\text{Mn-Si})$ von **10/10-d** beständig ab und liegt für $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa unterhalb des Mn-Si-Atomabstands von Komplex **12** (siehe Abbildung 80a). Damit deutet sich eine druckinduzierte Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden an, welche möglicherweise den im Rahmen der Substitutionsreihe von **6** – **12** erzielten Fortschritt der oxidativen Addition übertrifft. Untermauert wird diese Hypothese durch die im Vergleich zur Reihe **8** → **11** → **12** deutlich stärker ausfallenden druckinduzierten Blauverschiebung der ν(Mn-H)-Mode von **10** (siehe Abbildung 80b).^{xlvii} Dabei liegt die druckbedingte Blauverschiebung von ν(Mn-H) in **10** für $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa mit 121 cm^{-1} [86 cm^{-1} ; unskalierter Wert für $P = 9,5$ GPa] auch signifikant oberhalb des

^{xlv} Für Komplex **5** liegen die Werte für $\nu(\text{Mn-H})_{\text{Exp.}}^{\text{Lsg.}}$ und $\nu(\text{Mn-H})_{\text{Theo.}}^{\text{Gas.}}$ (Gas.: Gasphase) aufeinander.

^{xlvi} Für die Spektren der molekularen theoretischen Berechnungen^[33] wurde auf einen Skalierungsfaktor von 0,95079 zurückgegriffen und für die Ergebnisse der Festkörperrechnungen auf einen Skalierungsfaktor von 0,94822.

^{xlvii} Für diesen Vergleich muss weitgehend auf Daten theoretischer Berechnungen zurückgegriffen werden, da kaum experimentelle Ergebnisse zur Position der ν(Mn-H)-Streckschwingungsmode in den Lösungs-IR-Spektren der Komplexe **6** – **12** (siehe halbausgefüllte graue Symbole in Abbildung 80b) vorliegen.^[33] Im Fall der literaturbekannten Resultate aus Ref. 33 handelt es sich um Berechnungen an einem isolierten Molekül in der Gasphase.

Werts von 20 cm^{-1} der gemäß der aus Ref. 33 erhaltenen Resultate zur Substitutionsreihe **6** – **12** überschritten werden sollte, um von einer Progression der oxidativen Addition ausgehen zu können.^{xlvi}

Allgemein sind die bisherigen Kriterien anhand derer der Fortschritt der oxidativen Addition beurteilt wird, nämlich die Blauverschiebung von $\nu(\text{Mn-H})$ sowie die Kompression des Mn-Si-Atomabstands, jedoch schwierig von den prinzipiellen Druckeffekten, wie der Kompression von Bindungslängen, abzugrenzen. Einzig die Steigungsänderung wie sie für $d(\text{Si}\cdots\text{H})$ beobachtet wurde, deutet hier auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse hin. Den rein druckbedingten Anteil in der Blauverschiebung von $\nu(\text{Mn-H})$ bzw. der Verkürzung von $d(\text{Mn-Si})$ herauszuarbeiten und von der Stärkung/Schwächung chemischer Effekte, wie Änderungen in der Wechselwirkungsstärke, zu unterscheiden ist in Abwesenheit einer internen Referenz nicht möglich. Eine geeignete interne Referenz würde eine Metallhydridbindung darstellen, die an der oxidativen Additionsreaktion nicht beteiligt ist. Welche zusätzlichen Erkenntnisse über die druckbedingte Einflussnahme auf den Reaktionsprozess der oxidativen Addition gewonnen werden können, wenn eine solche Referenz vorliegt, zeigt sich am Beispiel des in Kapitel 6 betrachteten Tantalocensilyldihydridkomplexes. Nichtsdestoweniger zeigt Abbildung 80a, dass die Änderung in $d(\text{Mn-Si})$, die durch chemische Variation der Ligandensphäre des Übergangsmetallatoms erzielt wird und mit einer Progression der oxidativen Addition in Verbindung gebracht wird, der druckinduzierten Kompression von $d(\text{Mn-Si})$ stark ähnelt. Abschließend deuten die Resultate druckabhängiger röntgenographischer sowie IR-spektroskopischer Druckstudien an **10** somit darauf hin, dass Druck als Kontrollparameter bezüglich einer Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden dienen kann. Unter Umgebungsdruck ist **10** entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition noch deutlich vor **12** einzuordnen. Durch Ausübung externen Drucks kann für **10** jedoch ein zu **12** vergleichbarer Fortschritt der oxidativen Addition erzielt werden.

^{xlvi} Als Grund für die Einführung dieses Grenzwerts wird die Tatsache der nicht isoliert vorliegenden $\nu(\text{Mn-H})$ -Schwingungsmoden aufgeführt, weshalb die Kopplung mit anderen Schwingungsmoden die Interpretation verfälschen könnte.

6 Druckabhängige Untersuchung des klassischen Tantalocensilyldihydridkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$

Im vorangegangenen Kapitel konnte der Einfluss externen Drucks auf den Hydrosilanmangankomplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) herausgearbeitet werden. Dieser Komplex repräsentiert ein isolierbares Intermediat für das die oxidative Addition des Hydrosilanliganden noch nicht abgeschlossen ist.^[33] Den Ergebnissen dieser Arbeit folgend scheint durch Ausübung externen Drucks auf die Probe eine Progression der oxidativen Addition erzielt werden zu können. Diese Einschätzung basiert neben der deutlichen druckbedingten Kompression des Mn-Si-Atomabstands in **10** auf der erheblichen Blauverschiebung der $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode (siehe Kapitel 5). Um zu untermauern, dass diese druckbedingten Veränderungen tatsächlich einen Fortschritt der oxidativen Addition des Hydrosilanliganden implizieren, wurde im Weiteren die Analyse des Einflusses von Druck auf einen Übergangsmetallkomplex forciert, für welchen die oxidative Addition bereits nahezu abgeschlossen ist. Hier sollte u. a. die druckinduzierte Kompression, der nun weitgehend vollständig ausgebildeten M-Si-Bindung geringer ausfallen als noch für **10**. Dieser und mögliche weitere zu identifizierende Unterschiede im druckabhängigen Verhalten der Verbindungen könnten helfen einzuschätzen, inwieweit durch Ausübung externen Drucks ein Fortschritt der oxidativen Additionsreaktion erzielt werden kann.

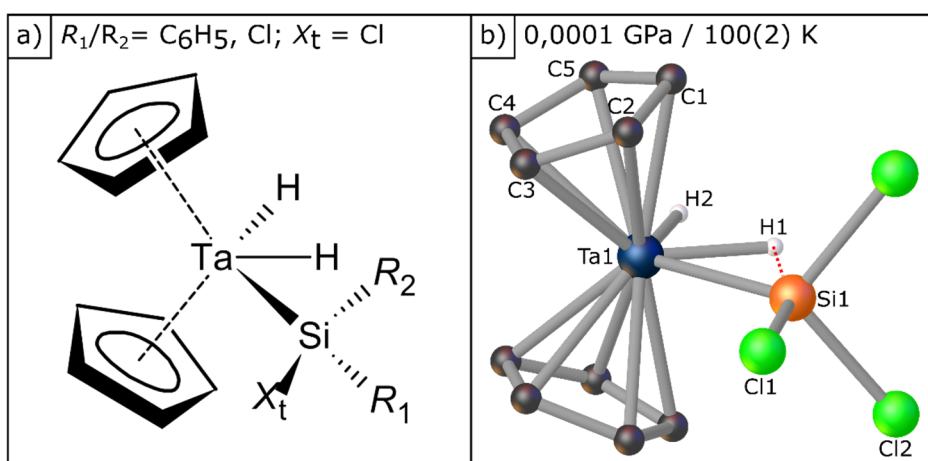


Abbildung 81: a) Schematische Darstellung der Tantalocensilyldihydridkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$ ($n = 1$ (**13**), $n = 2$ (**14**) und $n = 3$ (**15**)). b) Kugel-Stab-Darstellung^[111] des Strukturmodells von **15** für $P = 0,0001$ GPa und $T = 100(2)$ K.^[33] Wasserstoffatome, die nicht an das Tantalatom gebunden sind, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Als geeignete Modellkomplexe für die druckbedingten röntgenographischen sowie schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden die d_0 -Tantalocensilyldihydridkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$ ($n = 1$ (**13**), $n = 2$ (**14**), $n = 3$ (**15**)) identifiziert (siehe Abbildung 81a).^[33] Im Fall dieser Komplexe ist je nach Koordination des Silyl-Liganden zwischen zwei Konfigurationsisomeren zu unterscheiden.^[33] Für **14** und **15** wird primär die in Abbildung 81a dargestellte Konfiguration gefunden.^[33] Die Verbindung **13** favorisiert hingegen ähnlich wie die verwandten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**16**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**17**) eine davon abweichende Konfiguration, die sich lediglich durch einen Substituenten am Silyl-Liganden unterscheiden. Hier koordiniert der Hydrosilanligand innerhalb der äquatorialen Ebene nicht wie in Abbildung 81b für **15** gezeigt in lateraler, sondern in zentraler Position an das Tantalatom. Statt einer benachbarten Anordnung der Ta-H1- und Ta-H2-Bindung liegt für letztere Konfiguration dann die

Ta-Si-Bindung zwischen den beiden Ta-H-Bindungen.^[33] Werden nun beispielsweise Strukturparameter der Tantalocensilyldihydridkomplexe verglichen, muss darauf geachtet werden, dass die Proben in einer identischen Konfiguration vorliegen. Allerdings lassen sich bislang nicht für sämtliche der Komplexe beide Konfigurationsisomere in Kristallform isolieren.^[33]

Die Bindungsverhältnisse, die den jeweiligen (Ta,H,Si)-Strukturfragmenten zugrunde liegen, können, wie schon für **10**, unter Verwendung eines modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells beschrieben werden (siehe Kapitel 5).^[33] Dass die Tantalocensilyldihydridkomplexe zu Ende der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition einzuordnen sind, darauf deuten die Resultate experimenteller sowie theoretischer Analysen hin.^[33,181] Dazu zählen die Ergebnisse von NBO-Analysen, die Charakterisierung von Kristallstrukturmodellen verwandter Verbindungen sowie deren NMR- und IR-spektroskopische Untersuchung.^[33]

Für die schwingungsspektroskopische- sowie Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie dieser Arbeit wurde der Komplex **15** ausgewählt, für welchen das Siliziumatom drei Chlorsubstituenten aufweist. Der Tantalocensilyldihydridkomplex **15** kristallisiert in dem orthorhombischen Raumgruppentyp *Pnma* [Int. Tables: N°: 62^[150]].^[33] Abbildung 81b stellt eine Kugel-Stab-Darstellung des Kristallstrukturmodells von **15** bei Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K dar.^[33] Im Gegensatz zu dem in Kapitel 5 untersuchten Komplex **10** sind an das Übergangsmetallatom von **15** keine Carbonylgruppen gebunden. Stattdessen besitzt dieses zwei Hydrid-Liganden, einen Trichlorsilyl-Liganden sowie zwei zueinander verkippte Cyclopentadienyl-Liganden. Der niedrigste Winkel zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Liganden ist mit $82,56(8)^\circ$ der DC4,Ta,C4 Winkel. Im Fall von Verbindung **15** liegt mit $2,542(1)$ Å gemäß Ref. 33 die bisher kürzeste Ta-Si-Bindungslänge innerhalb eines Übergangsmetallkomplexes vor. Darüber hinaus existiert infolge der Anordnung des Trichlorsilyl-Liganden ein relativ kurzer Si-H1-Atomabstand von $1,99(4)$ Å.^[33] Die beiden in **15** vorliegenden experimentell ermittelten M-H-Bindungslängen belaufen sich für Ta-H1 auf $1,74(4)$ Å und für Ta-H2 auf $1,71(4)$ Å.^[33] Damit ähneln diese Ta-H-Bindungslängen jenen des literaturbekannten klassischen Tantalhydrids $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_3]$ für welches die gemittelte Ta-H-Bindungslänge basierend auf Neutronenbeugungsexperimenten $1,774(3)$ Å^[182] beträgt.^[33] Anders als das Cl2-Atom befindet sich das Cl1-Atom des Trichlorsilyl-Liganden wie auch das H2-Atom in der Ebene, die von dem Ta-, H1- und Si-Atom aufgespannt wird (siehe Abbildung 81b).^[33] Zurückzuführen ist die Anordnung sämtlicher Liganden des Tantalatoms in einer Ebene zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden auf die gewinkelte Ausrichtung letzterer Liganden in axialer Richtung und der damit einhergehenden Ausrichtung der Grenzorbitale von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}]$.^[33,183] Dass sich u. a. die Ta-Si-Bindungslänge zwischen **14** und **15** kaum unterscheidet und auch die Ta-H-Bindungen bereits äußerst kurz sind, wird als Indiz für eine nahezu vollständig abgeschlossene oxidative Addition in **15** gewertet.^[33]

Da für den Tantalocensilyldihydridkomplex **15** eine Luft- sowie Feuchtigkeitssensitivität festgestellt werden konnte^[33], erfolgte die Probenpräparation sowie der Füllprozess der Druckzelle unter Schutzgasatmosphäre. Im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Tests wiesen die Probe nicht als laserempfindlich aus (siehe Kapitel 9.3). Dies vereinfacht den Prozess anschließender Druckbestimmungen via Rubinfluoreszenzmessungen und ermöglicht die Durchführung Raman-spektroskopischer Untersuchungen. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte unter Verwendung des Raman-Mikroskops der AG Volkmer an der Universität Augsburg (siehe Kapitel 9.3). Der Aufbau dieses Mikroskops ermöglicht die spektroskopische Untersuchung von Proben innerhalb einer MB-DAC, die auch für die Röntgenbeugungs-Hochdruckstudien eingesetzt wird. Damit können komplementäre röntgenographische sowie schwingungsspektroskopische Untersuchungen an derselben einkristallinen Probe von **15**^[33] sowie das Raman-Spektrum, das an dem für die Druckstudien ausgewählten

Einkristall von **15** für $P = 0,1$ GPa aufgenommen wurde. Ergänzt ist in Abbildung 82b das auf Festkörperrechnungen basierende IR-Spektrum von **15** ($P = 0,0$ GPa und $T = 0$ K; siehe Kapitel 9.4.3).

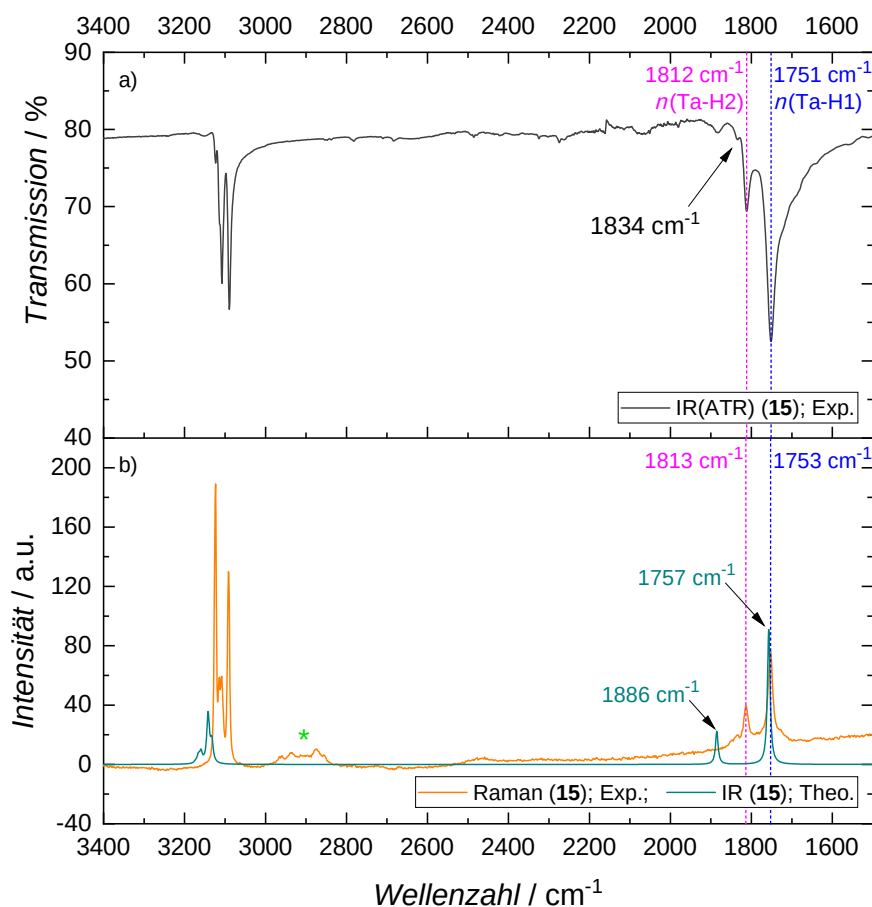


Abbildung 82: a) Bei Raumtemperatur aufgenommenes IR(ATR)-Spektrum an einer Festkörperprobe von **15**.^[33] b) Überlagerung des experimentellen Raman-Spektrums von **15** für $P = 0,1$ GPa und $T = 293(2)$ K mit dem auf Festkörperrechnungen beruhenden IR-Spektrum ($P = 0,0$ GPa). Letzteres Spektrum wurde mit einem Skalierungsfaktor von $0,965^{[155,156]}$ multipliziert. Das experimentelle Raman-Spektrum von **15** wurde entlang der y-Achse versetzt, damit dieses etwa auf dem berechneten IR-Spektrum zum Liegen kommt. Ein grüner Stern hebt den vermutlich von Schwingungsmoden des Druckmediums stammenden Untergrundbereich hervor. Gestrichelte Linien markieren die Maximumpositionen von $\nu(\text{Ta-H1})$ (blau) und $\nu(\text{Ta-H2})$ (magenta) in den experimentellen Spektren.

In dem unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR(ATR)-Spektrum von **15** (siehe Abbildung 82a) können bei 1751 cm^{-1} und 1812 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden identifiziert werden, die theoretischen Berechnungen zur Folge Ta-H-Streckschwingungen zugeordnet werden können.^[33] Gemäß Ref. 33 liegen allerdings keine isolierten $\nu(\text{Ta-H1})$ -/ $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden vor, sondern vielmehr koppeln diese miteinander. Die tieferliegende Absorptionsbande wurde im Zuge dessen als asymmetrische und die höherliegende Bande als symmetrische Ta-H-Streckschwingungsmoden klassifiziert.

Die Betrachtung der Eigenvektoren für die Ta-H-Streckschwingungsmoden, die aus Festkörperrechnungen dieser Arbeit hervorgehen (siehe Kapitel 9.4.3), zeigt jedoch, dass die in den theoretischen Rechnungen als asymmetrisch charakterisierbare Ta-H-Streckschwingungsmoden [1757 cm^{-1} (Skalierungsfaktor: $0,965^{[155,156]}$)] im Wesentlichen auf einer Ta-H1-Streckschwingung

beruht. Die Ta-H2-Bindung wird kaum zur Schwingung angeregt wie der Abbildung 83a zu entnehmen ist. Im Fall der Absorptionsbande, die als symmetrische Ta-H-Streckschwingungsmode $[1886\text{ cm}^{-1}$ (Skalierungsfaktor: 0,965)^[155,156] klassifiziert wurde, ist eine maximale Anregung der Ta-H2-Streckschwingung festzustellen, die nicht mit einer Ta-H1-Schwingungsmoden koppelt (siehe Abbildung 83b). Diesen Beobachtungen zur Folge werden die Ta-H-Streckschwingungen im Weiteren nicht als asymmetrische oder symmetrische Schwingungsmoden angesehen, sondern als isolierte Ta-H1-/Ta-H2-Streckschwingungsmoden. Dass $\nu(\text{Ta-H1})$ bei tieferliegenden Wellenzahlen identifiziert werden kann, deckt sich mit der gegenüber der Ta-H2-Bindung etwas größeren Ta-H1-Bindungslänge, die auf eine schwächere kovalente Bindung hindeutet und damit wiederum darauf hinweist, dass auch in diesem Komplex die oxidative Addition des Hydrosilanliganden an das Übergangsmetallatom nur annähernd vollständig ist.

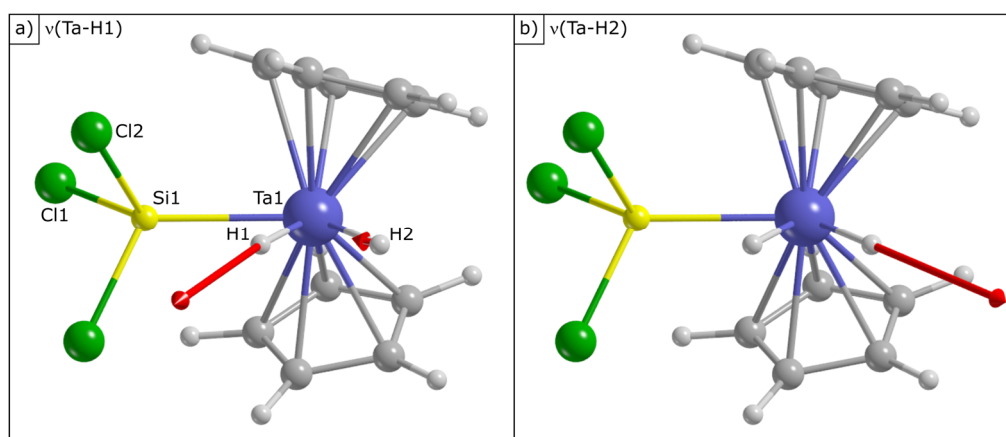


Abbildung 83: Mittels Festkörperrechnungen bestimmte Eigenvektoren der a) $\nu(\text{Ta-H1})$ - und b) $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden von **15**.

Die sowohl IR- als auch Raman-aktiven $\nu(\text{Ta-H1})$ - und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden liegen in dem für $P = 0,1\text{ GPa}$ aufgenommenen Raman-Spektrum (siehe orangene Linie in Abbildung 82b) bei 1753 cm^{-1} bzw. 1813 cm^{-1} . Damit weichen diese Positionen kaum von denen im IR(ATR)-Spektrum ab ($\nu(\text{Ta-H1}) = 1751\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{Ta-H2}) = 1812\text{ cm}^{-1}$)^[33]. In dem im Rahmen dieser Arbeit berechneten IR-Spektrum ($P = 0,0\text{ GPa}$, siehe cyan-farbene Linie in Abbildung 82b) können die $\nu(\text{Ta-H1})$ - und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden nach Anwendung eines Skalierungsfaktors von 0,965^[155,156] bei 1763 cm^{-1} bzw. 1855 cm^{-1} vorgefunden werden. Damit sind diese Schwingungsmoden im Vergleich zum Experiment zu höheren Wellenzahlen verschoben. Im Fall von $\nu(\text{Ta-H1})$ scheint der global auf das theoretisch berechnete IR-Spektrum angewandte Skalierungsfaktor von 0,965 anders als für $\nu(\text{Ta-H2})$, in einer besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu resultieren.

Nach der Beschreibung wesentlicher struktureller sowie spektroskopischer Charakteristika von **15** unter Umgebungsdruck wird zunächst auf Basis der Beugungsintensitätsdatensätze der Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie an **15** geprüft, welchen Einfluss die Ausübung von Druck auf dessen Kristallstrukturmodell nimmt.^{xlix} Einen ersten Hinweis darauf, ob es zu signifikanten strukturellen Veränderungen bzw. einem strukturellen Phasenübergang im Zuge der Druckerhöhung kommt, gibt die Entwicklung der Zellparameter.

^{xlix} Die röntgenographische Hochdruckstudie ($P_{\text{max}} = 5,1\text{ GPa}$) erfolgte in Kombination mit der Raman-spektroskopischen Druckstudie ($P_{\text{max}} = 7,8\text{ GPa}$) an derselben einkristallinen Probe. Hinsichtlich der Druckbestimmung von $P_{\text{max}} = 7,8\text{ GPa}$ liegt eine gewisse Unsicherheit vor (siehe Kapitel 9.3).

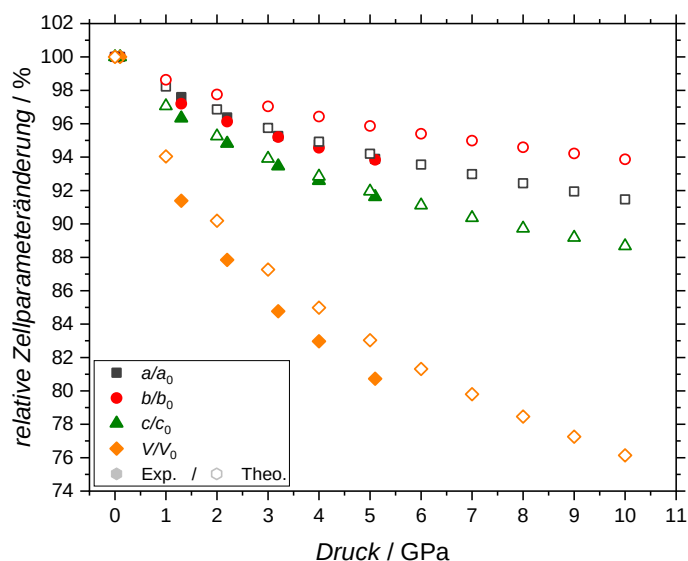


Abbildung 84: Relative Änderung der experimentell bestimmten Zellparameter a (grau), b (rot), c (grün) und V (orange) von **15** bis hin zu $P = 5,1$ GPa. Ergänzend sind für $P \leq 10$ GPa die mittels Festkörperrechnungen ermittelten relativen Zellparameteränderungen dargestellt (leere Symbole).

Die relative druckabhängige Entwicklung der Zellparameter a , b , c sowie des Einheitszellvolumens V von **15** weist bis hin zu $P = 5,1$ GPa eine kontinuierliche Abnahme auf (siehe Abbildung 84). Für keinen der Zellparameter liegt eine abrupte druckbedingte Änderung vor, die auf einen strukturellen Phasenübergang bzw. markante strukturelle Veränderungen hindeuten würde.^[154] Daher sollte eine systematische Untersuchung des Einflusses von Druck auf die Probe **15** möglich sein. Gleiches gilt für die aus theoretischen Festkörperrechnungen zu **15** (siehe Kapitel 9.4.3) stammenden Zellparameter. Der berechnete Wert für b liegt dabei stets deutlich oberhalb des experimentell ermittelten Wertes, wohingegen die experimentelle und berechnete Druckabhängigkeit für a und c nahezu übereinstimmt. Folglich ist auch das berechnete Einheitszellvolumen stets etwas größer als das experimentell bestimmte Volumen. Grund für diese Unterschiede könnte die Schichtung der Moleküle entlang von b sein (siehe Abbildung 85) deren intermolekulare Wechselwirkungen im Zuge der durchgeführten Festkörperrechnungen möglicherweise nicht exakt erfasst werden (Dispersionswechselwirkungen wurden wie schon für **10/10-d** nicht berücksichtigt).¹

¹ Der Einfluss von Dispersionswechselwirkungen auf die Ergebnisse von **15** wurde anhand theoretischer Festkörperrechnungen unter Verwendung einer Grimme-D3 Dispersionskorrektur geprüft.^[173,184] Eine Berücksichtigung dieser Korrektur resultierte weder in einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten noch in einer Änderung druckabhängiger Trends (siehe Kapitel 9.4.3).

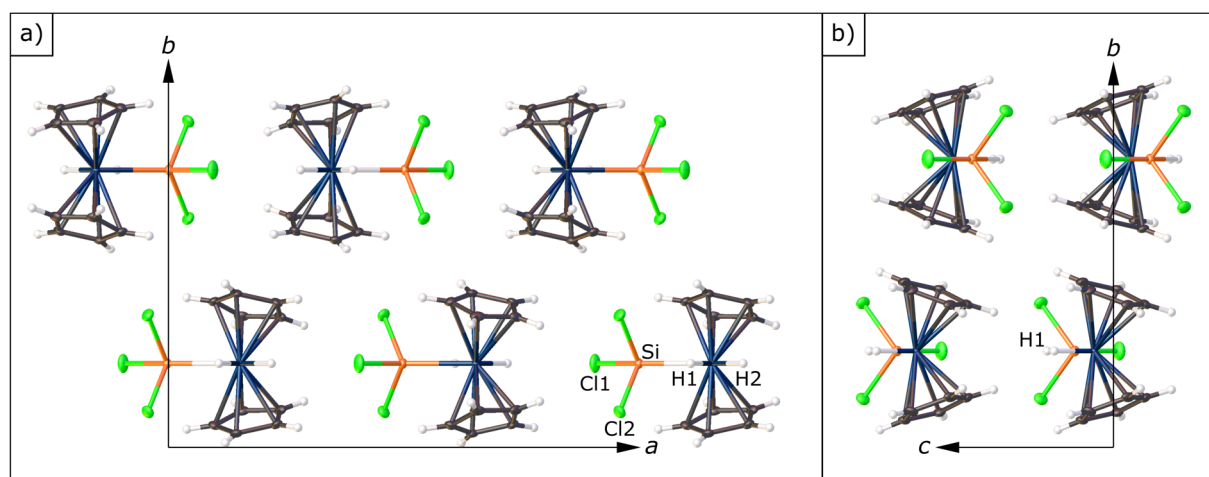


Abbildung 85: Blick auf die Ortep-Darstellung des Strukturmodells von **15** (50% Ellipsoide) entlang des Zellparameters c (a) bzw. a (b).^[111] Das Strukturmodell beruht auf Röntgenbeugungsmessungen an einem Einkristall von **15** bei $T = 100(2)$ K.^[33]

Wie die druckabhängige Entwicklung der Zellparameter vermuten lässt, gehen auch aus der Überlagerung der asymmetrischen Einheit von **15** für $P = 0,1$ GPa, $P = 3,2$ GPa und $P = 5,1$ GPa keine markanten strukturellen Veränderungen hervor (siehe Abbildung 86).^{li} Die unter Druckzunahme mit am ausgeprägtesten strukturellen Änderungen sind für das H1- und H2-Atom zu verzeichnen. So werden die Wasserstoffatome H1 und H2 beständig weiter in Richtung der Ta-Si-Bindung gedrückt. Hinsichtlich der Tantal-Silizium-Bindung selbst ist lediglich eine geringfügige Kompression zu identifizieren.

Die Identifikation von Merkmalen betreffend, anhand derer eine Beurteilung des Fortschritts der oxidativen Addition möglich sein könnte, steht u. a. die druckabhängige Entwicklung der Ta-H-Bindungslängen sowie des Si...H1-Atomabstands im Fokus der weiteren Strukturanalyse. Diese Atomabstände werden basierend auf den Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen zu **15** diskutiert. Die Druckabhängigkeit des ebenfalls relevanten Ta-Si-Atomabstands wird sowohl auf Basis experimenteller als auch berechneter Resultate bestimmt. Die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen zu **15** wurden bis hin zu $P = 10,0$ GPa berücksichtigt und können den Graphiken zur Druckabhängigkeit von Bindungslängen bzw. Atomabständen entnommen werden (siehe beispielsweise Abbildung 87 und Abbildung 88). Allerdings beschränkt sich die weitere Diskussion zunächst auf einen Druckbereich von $P \leq 5,0$ GPa, der vergleichbar mit dem der experimentellen Röntgenbeugungsmessungen ist.

^{li} Die an das Tantalatom gebundenen Wasserstoffatome H1 und H2 in den Kristallstrukturmodellen von **15** sind unter Zuhilfenahme der Resultate druckabhängiger Festkörperrechnungen positioniert. Berücksichtigt für die Positionierung des H1-Atoms wurden die Ta-H1- und Si...H1-Atomabstände, die mittels DFIX-Restraints an die berechneten Werte angepasst wurden. Die Standardabweichung der Ta-H1- und Si...H1-DFIX-Restraints wurde auf $0,001$ Å gesetzt, womit die jeweiligen Atomabstände im Zuge der Strukturverfeinerung nicht nachverfeinert werden. Im Fall des H2-Atoms kamen DFIX-Restraints für den Ta-H2- und Si...H2-Atomabstand zum Einsatz, wobei nur für letzteren eine niedrige Standardabweichung von $0,01$ Å verwendet wurde (für Details siehe Kapitel 9.3).

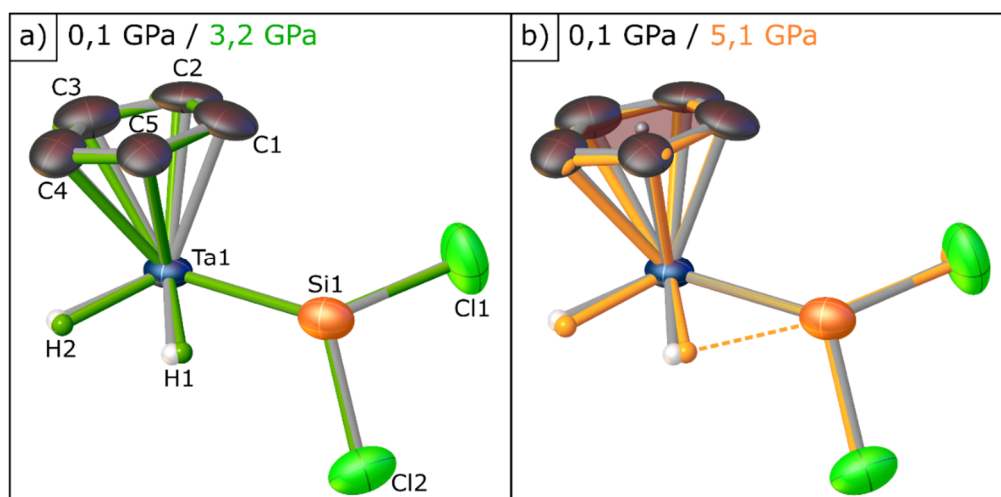


Abbildung 86: Überlagerung der asymmetrischen Einheit von **15** in einer Ortep-Darstellung (50% Ellipsoide) für a) $P = 0,1$ GPa und $P = 3,2$ GPa (grün) bzw. b) $P = 0,1$ GPa und $P = 5,1$ GPa (orange).^[111] Die Wasserstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Der geometrische Ebenenschwerpunkt (graue Kugel in roter Ebene) des Cyclopentadienyl-Liganden ist für $P = 0,1$ GPa in b) exemplarisch gezeigt. Eine orange gestrichelte Linie hebt die Wechselwirkung zwischen dem Silizium- und H1-Atom für $P = 5,1$ GPa hervor.

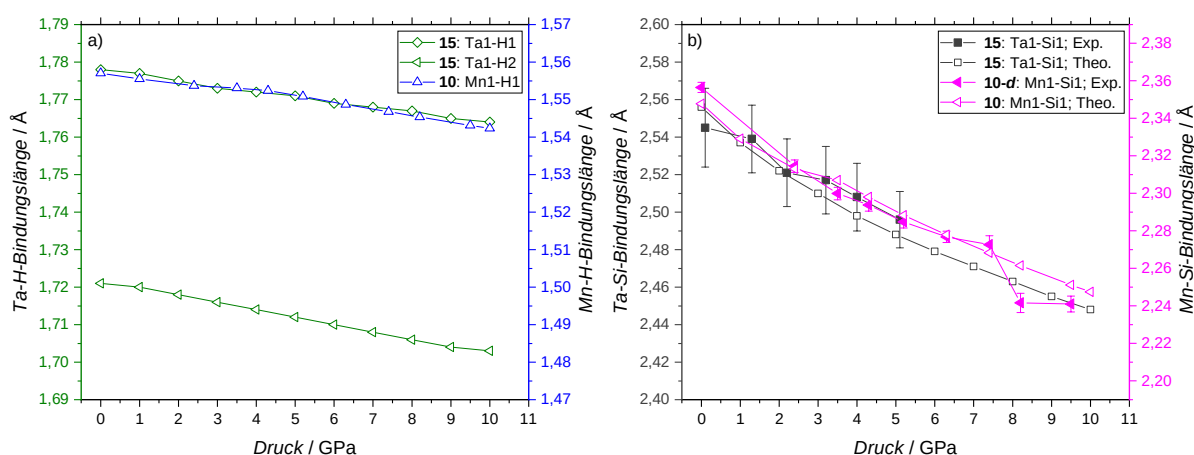


Abbildung 87: Druckabhängige Entwicklung a) der Ta-H1-/Ta-H2-Bindungslänge und b) des Ta-Si-Atomabstands von **15**. Zusätzlich ist die Druckabhängigkeit der Mn-H1-Bindungslänge (a) und des Mn-Si-Atomabstands (b) von **10** bzw. **10-d** gezeigt. Vollständig ausgefüllte Symbole stellen die experimentellen Ergebnisse zu **15** für $0,1 \text{ GPa} \leq P \leq 5,1 \text{ GPa}$ und zu **10-d** für $0,0 \text{ GPa} \leq P \leq 9,5 \text{ GPa}$ dar, während leere Symbole die Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zu **15** und **10** für $P \leq 10,0 \text{ GPa}$ repräsentieren. Fehlerbalken der experimentellen Datenpunkte entsprechen dem Dreifachen der abgeschätzten Standardabweichung.

Wie oben bereits herausgestellt wurde, weichen die Ta-H1- und Ta-H2-Bindungslängen mit $1,778 \text{ Å}$ bzw. $1,721 \text{ Å}$ unter Umgebungsbedingungen lediglich geringfügig voneinander ab, wobei erstere etwas länger ist. Beide Bindungslängen durchlaufen bis hin zu $P = 5,0 \text{ GPa}$ gemäß den theoretischen Berechnungen eine marginale Abnahme um $0,007 \text{ Å}$ bzw. $0,009 \text{ Å}$ (siehe Abbildung 87a). Wird die druckbedingte Kompression der Ta-H2-Bindung gegen die der Ta-H1-Bindung bis hin zu $P = 10,0 \text{ GPa}$ aufgetragen, zeichnet sich ein nahezu lineares Verhalten ab (siehe Abbildung 137 in Kapitel 11.6).

Damit gleicht die Druckabhängigkeit der Ta-H1-Bindung jener der Ta-H2-Bindung, was die Klassifikation von **15** als Metallhydrid unterstützt. Für $P = 10,0$ GPa kann für die Ta-H1-Bindung eine in ähnlichem Maße ausgeprägte Bindungslängenabnahme wie für die Mn-H1-Bindung von **10** verzeichnet werden (siehe grüne Vierecke und blaue Dreiecke in Abbildung 87a). Auch die relative Kompression fällt für die Mn-H1-Bindung (-1,0 %) vergleichbar mit jener der Ta-H1-Bindung (-0,8 %) aus. Insgesamt deuten diese Erkenntnisse an, dass die Bildung der Mn-H1-Bindung in **10** übereinstimmend mit der Ta-H1-Bindung in **15** weitgehend abgeschlossen ist.

Dass es in **10** ungeachtet der minimalen Änderungen der Mn-H1-Bindungslänge zu einem druckbedingten Fortschritt der oxidativen Addition kommt, wird in Kapitel 5 mitunter an der ausgeprägten Kompression des Mn-Si-Atomabstands festgemacht. Inwiefern sich die Druckabhängigkeit des Mn-Si-Atomabstands nun von der druckinduzierten Ta-Si-Bindungslängenkompression in dem Metallhydrid **15** unterscheidet, wird im Nachfolgendem betrachtet. Noch vor Druckausübung beträgt die experimentell bestimmte Ta-Si-Bindungslänge $2,545(7)$ Å ($P = 0,1$ GPa) und der Mn-Si-Atomabstand $2,3565(9)$ Å ($P = 0,0$ GPa).

Die experimentell ermittelte Verkürzung der Ta-Si-Bindungslänge von **15** beläuft sich für $P = 5,1$ GPa auf insgesamt ca. $0,049$ Å [$P = 5,0$ GPa: $0,068$ Å], womit diese etwas geringer ausfällt als die Abnahme des Mn-Si-Atomabstands von **10-d** (siehe Abbildung 87b) mit $0,072$ Å ($P = 5,2$ GPa). Ausgehend von den Referenzwerten für die Ta-Si-Bindungslänge ($P = 0,1$ GPa, $T = 293(2)$ K) bzw. dem Mn-Si-Atomabstand ($P = 0,0$ GPa, $T = 293(2)$ K) beläuft sich die relative Abnahme auf 1,9 % bzw. 3,0 %. Die unter Druckzunahme stärkere relative Kompression des Mn-Si-Atomabstands in **10-d** würde die Hypothese einer gegenüber **15** weiter voranschreitenden oxidativen Addition für **10-d** unterstützen. Die berechnete druckbedingte Kompression des Ta-Si- bzw. Mn-Si-Atomabstands zeigt dabei prinzipiell eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten (siehe leere Symbole in Abbildung 87b). Allerdings fällt die auf den Rechnungen basierende absolute (siehe Abbildung 87b) sowie relative Kompression von $d(\text{M-Si})$ im Fall von **15** ($P = 5,0$ GPa: -2,7 %) etwas stärker aus als für **10** ($P = 5,2$ GPa: -2,6 %) und weicht damit etwas vom experimentell gefundenen Trend ab. Insgesamt ist es jedoch erstaunlich, dass die bereits unter Umgebungsbedingungen bemerkenswert kurze Ta-Si-Bindungslänge überhaupt eine ausgeprägte druckbedingte Abnahme erfährt.^{lii} Hinsichtlich der ähnlichen absoluten Kompression des Ta-Si- sowie Mn-Si-Atomabstands (siehe Abbildung 87b), erscheint es fraglich, inwieweit der Fortschritt der oxidativen Addition von **10** anhand der druckbedingten Verringerung des M-Si -Atomabstands abgeschätzt werden kann. Bei Vergleich der Druckabhängigkeit der M-Si -Abstände von **15** und **10** muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass es sich bei Tantal um ein Übergangsmetallatom der sechsten und bei Mangan um ein Übergangsmetallatom der vierten Periode handelt. Inwiefern die voneinander abweichenden chemischen Charakteristika der Elemente das druckbedingte Kompressionsverhalten der M-Si -Bindung beeinflussen, muss erst im Detail untersucht werden.

^{lii} Die experimentelle druckabhängige Entwicklung von $d(\text{Si-Cl1})$ zeigt anders als für $d(\text{Si-Cl2})$ keine kontinuierliche Verkürzung infolge eines Druckanstiegs auf. Insgesamt sind die Bindungslängenänderungen allerdings gering und liegen für $P \leq 5,1$ GPa innerhalb des Bereichs der dreifach abgeschätzten Standardabweichung. Entsprechend der Resultate theoretischer Festkörperrechnungen liegt sowohl für $d(\text{Si-Cl1})$ als auch $d(\text{Si-Cl2})$ eine monotone Abnahme vor, die sich bis hin zu $P = 10,0$ GPa fortsetzt.

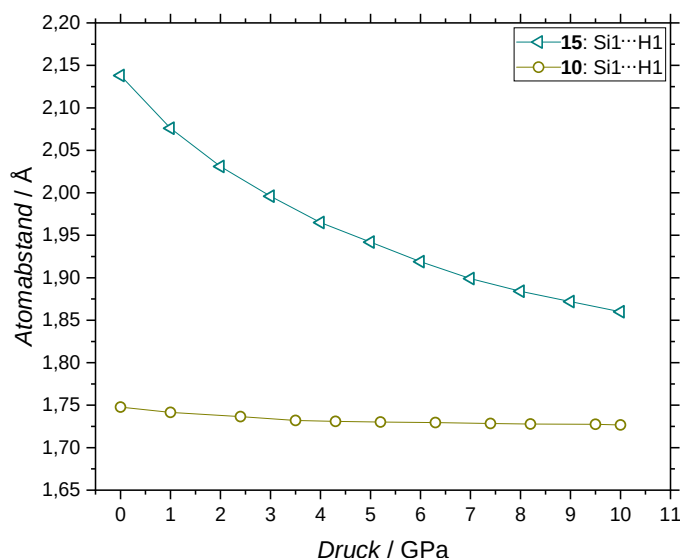


Abbildung 88: Druckabhängigkeit der mittels Festkörperrechnungen zu **15** und **10** für $P \leq 10,0$ GPa ermittelten Si...H1-Atomabstände.

Signifikant von der Druckzunahme betroffen sind, gemäß der Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zu **15**, die Atomabstände Si...H1 sowie Si...H2 mit einer Kompression um 0,196 Å (siehe cyan-farbene Symbole in Abbildung 88) bzw. 0,144 Å. Besonderes Interesse kommt dem Si...H1-Atomabstand zu, da sich dessen druckabhängiges Verhalten drastisch von dem des Si...H1-Atomabstands in **10** unterscheidet (siehe dunkelgelbe Symbole in Abbildung 88). Während der Si...H1-Atomabstand von **15** mit Druckanstieg zunächst eine ausgeprägte Verringerung erfährt, die erst mit weiterer Druckzunahme abflacht, ändert sich der Si...H1-Atomabstand von **10** infolge der Druckerhöhung kaum. Zurückzuführen ist die gegenüber **10** beträchtliche Abnahme des Si...H1-Atomabstands in **15** u. a. auf den zu Beginn der Druckstudie beträchtlich höheren Atomabstand. So ist für $P = 0,0$ GPa der Si...H1-Atomabstand in **15** mit 2,138 Å um etwa 0,390 Å größer als in **10**, was im Gegensatz zu letzterer Verbindung auf einen nahezu vollständigen Bruch der Si-H-Bindung in **15** und somit auf eine weitgehend abgeschlossene oxidative Addition hindeutet. Folglich ist anders als für **10** von kaum vorhandenen Wechselwirkungen zwischen dem Silizium- und Wasserstoffatom auszugehen, wodurch sich der Si...H1-Atomabstand leicht komprimieren lässt. Die ermittelten $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten zu **10** und **15** bestätigen die Einschätzung bezüglich der Wechselwirkungsstärke zwischen dem Silizium- und H1-Atom.^[33]

Aus Abbildung 88 geht außerdem hervor, dass sich der Si...H1-Atomabstand von **15** infolge der Druckerhöhung stark dem Si...H1-Atomabstand von **10** annähert. Dieser druckinduzierten Änderung folgend gleicht sich auch der Winkel $\angle \text{Si}, \text{H1}, \text{Ta}$ (+ 3,12°; siehe lila Symbole in Abbildung 89a) druckbedingt dem in **10** äquivalenten Winkel $\angle \text{Si}, \text{H1}, \text{Mn}$ (siehe blaue Symbole in Abbildung 89a) stetig an. Ähnliches gilt für den Winkel $\angle \text{Si}, \text{Ta}, \text{H1}$, der mit einer Änderung um 4,78° beträchtlich abnimmt (siehe orangene Symbole in Abbildung 89b). Lediglich der Winkel $\angle \text{H1}, \text{Si}, \text{Ta}$ (+ 1,66°), zeigt eine vergleichbare druckabhängige Entwicklung wie der Winkel $\angle \text{H1}, \text{Si}, \text{Mn}$ (siehe graue bzw. grüne Symbole in Abbildung 89b). Insgesamt wird daher unter Druckerhöhung die Geometrie des (Ta,H,Si)-Fragments immer weiter in Richtung der Geometrie des (Mn,H,Si)-Fragments gezwungen, also der Geometrie, die ein Intermediat der oxidativen Addition repräsentiert.^[33] Insofern stellt sich die Frage, ob **15** durch Ausübung hoher Drücke in eine Geometrie überführt wird, die Voraussetzung für eine druckbedingt einsetzende reduktive Eliminierung des Hydrosilanliganden sein könnte.

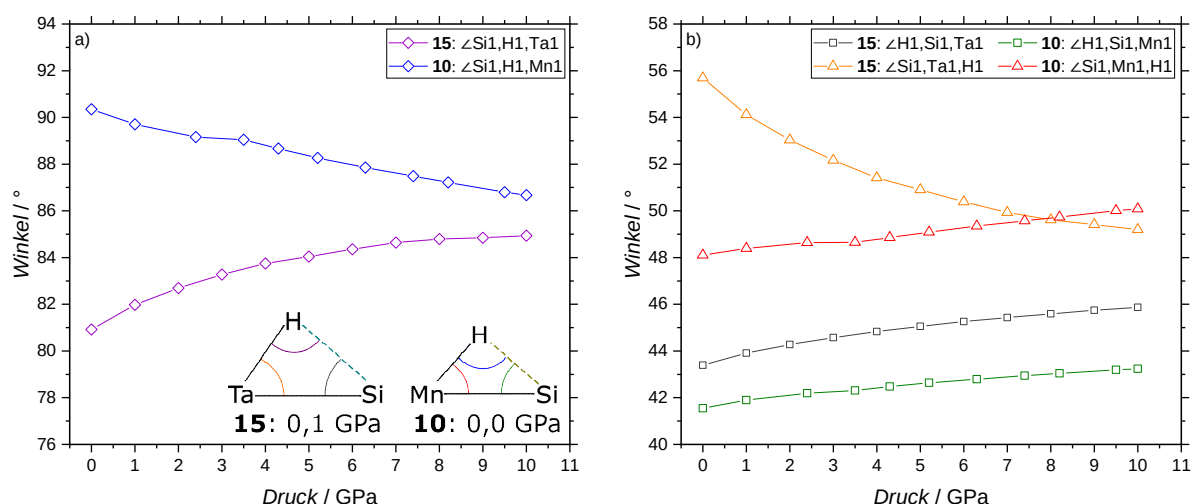


Abbildung 89: Druckinduzierte Änderungen der in dem (Ta,H,Si)-Strukturfragment von **15** aufgespannten Winkel $\angle\text{Si1,H1,Ta1}$ (a, lila Symbole) sowie $\angle\text{H1,Si1,Ta1}$ und $\angle\text{Si1,Ta1,H1}$ (b, graue bzw. orangene Symbole). Ergänzt sind die entsprechenden Winkel des Übergangsmetallkomplexes **10** aufgetragen. Dargestellt sind die Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zu **15** und **10** für $P \leq 10,0$ GPa. Ein Einsatz in a) zeigt das (Ta,H,Si)-Strukturfragment von **15** für $P = 0,1$ GPa und das entsprechende (Mn,H,Si)-Strukturfragment von **10** für $P = 0,0$ GPa.

Abgesehen von der markanten Druckabhängigkeit des Mn-Si-Atomabstands wurde in Kapitel 5 davon ausgegangen, dass auch die ausgeprägte druckinduzierte Blauverschiebung der $\nu(\text{Mn-H1})$ -Streckschwingungsmode von **10** eine Progression der oxidativen Addition implizieren könnte. Daher wird im Folgenden analysiert welchen Einfluss die Ausübung externen Drucks auf die Position der $\nu(\text{Ta-H1})$ - und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmode im Raman-Spektrum von **15** nimmt. Von wesentlichem Interesse ist es dabei, mögliche Unterschiede zwischen $\nu(\text{Mn-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H1})$ herauszuarbeiten, da diese Schwingungsmoden Informationen über die Kraftkonstante der Bindung zwischen dem Übergangsmetallatom und dem H1-Atom in **10** und **15** enthalten. Die Analyse des druckabhängigen Verhaltens von $\nu(\text{Ta-H2})$ dient als interne Referenz, inwiefern sich eine Druckzunahme auf eine Metallhydridbindung auswirkt, die an der oxidativen Additionsreaktion weder direkt beteiligt ist noch war. Kommt es in **15** zur druckinduzierten Schwächung der Ta-H1-Bindung (Rotverschiebung von $\nu(\text{Ta-H1})$) sowie zur Ausbildung attraktiver Wechselwirkungen zwischen dem H1- und dem Siliziumatom (Herausbildung einer $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmode) würde dies die aus der strukturellen Analyse hervorgegangene Hypothese untermauern, wonach unter Druckzunahme eine reduktive Eliminierung des Hydrosilanliganden initiiert wird.

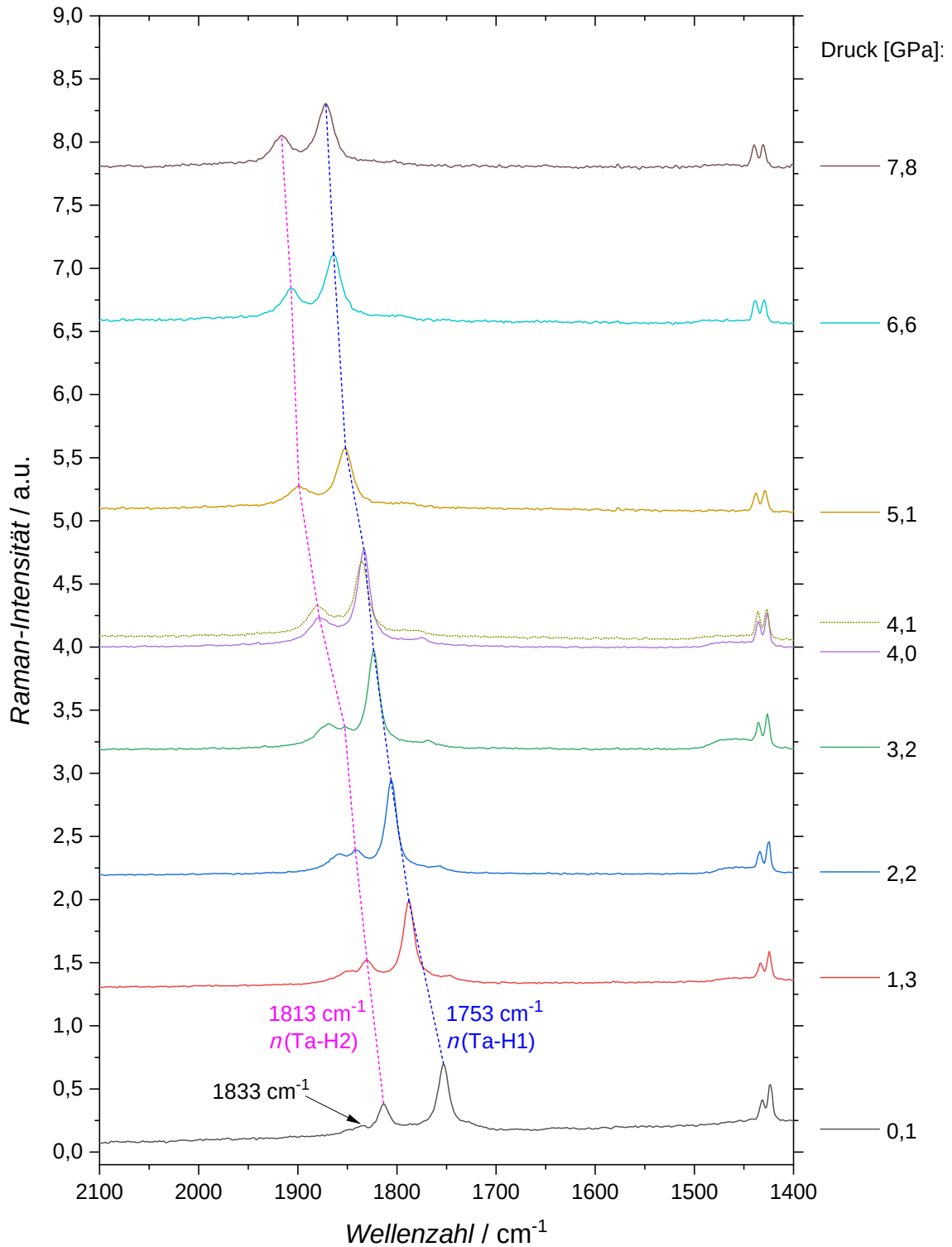


Abbildung 90: Druckabhängigkeit des Raman-Spektrums von **15** bis zu $P_{\text{max}} = 7,8$ GPa innerhalb des Spektralbereichs von $2100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Durchgezogene Linien repräsentieren Raman-Spektren, die im Zuge der Druckerhöhung aufgenommen wurden. Das mittels gepunkteter Linie dargestellte Spektrum wurde während der erneuten Verringerung des Drucks aufgezeichnet. Die Raman-Spektren wurden auf die Intensität der $\nu(\text{Ta-H1})$ -Schwingungsmode normiert. Gestrichelte Linien heben die Druckabhängigkeit von $\nu(\text{Ta-H1})$ (blau) und $\nu(\text{Ta-H2})$ (magenta) ausgehend von deren Position für $P = 0,1$ GPa und $T = 293(2)$ K hervor. Die Verschiebung der Raman-Spektren von **15** entlang der y-Achse spiegelt in etwa den Druck wider, bei welchem das jeweilige Spektrum aufgenommen wurde.

Druck ^{a)} [GPa]	$\nu(\text{Ta-H1})^{\text{a)}$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{Ta-H2})^{\text{a)}$ [cm ⁻¹]	OT/KM ^{a)} [cm ⁻¹]	Druck ^{b)} [GPa]	$\nu(\text{Ta-H1})^{\text{b)}$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{Ta-H2})^{\text{b)}$ [cm ⁻¹]
0,1	1753	1813	1833	0,0	1821	1954
1,3	1788	1830	1845	1,0	1836	1963
2,2	1806	1842	1858	2,0	1851	1974
3,2	1824	1853	1869	3,0	1863	1990
4,0	1833	1879 (1864)		4,0	1874	2001
5,1	1853	1899 (1879)		5,0	1882	2013
6,6	1864	1907 (1898)		6,0	1890	2025
7,8	1872	1916 (1914)		7,0	1898	2037
4,1	1835	1880		8,0	1906	2048
				9,0	1914	2058
				10,0	1921	2068

Tabelle 11: Auflistung der druckabhängigen Maximumspositionen der $\nu(\text{Ta-H1})$ - und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden von **15**. Aufgeführt sind die Resultate aus der a) experimentellen Raman-spektroskopischen-Untersuchung an **15** sowie b) den ergänzend durchgeführten Festkörperrechnungen. Da es im Experiment für $P > 3,2$ GPa zu einer Überlagerung der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Schwingungsmoden mit einer benachbarten Absorptionsbande, bei der es sich um einen Oberton (OT) oder eine Kombinationsmode (KM) handelt, kommt, kann nicht mehr zwischen beiden Banden unterschieden werden. In runden Klammern angegebene Werte wurden auf Basis einer linearen Anpassung (Details siehe Text) bestimmt. Werte in grau hinterlegten Feldern wurden im Zuge der Druckreduktion ermittelt.

Da gemäß Ref. 33 der Prozess der oxidativen Addition für **15** aller Wahrscheinlichkeit nach weitgehend abgeschlossen ist, sind unter Druckzunahme zunächst allerdings ähnlich starke Änderungen bzw. Verschiebungen für die $\nu(\text{Ta-H1})$ - und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden zu erwarten. Im Fall von Komplex **10**, der entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition weniger weit fortgeschritten ist, sollte die Mn-H1-Bindungsbildung noch nicht vollständig abgeschlossen sein.^[33] Für die deshalb vermutlich stärkere kovalente Ta-H1-Bindung ist daher von einem geringeren Einfluss externen Drucks auf die Bandenposition von $\nu(\text{Ta-H1})$ auszugehen als noch für $\nu(\text{Mn-H1})$. Um die genannten Annahmen zu prüfen, wurde das Raman-Spektrum von **15** in Abhängigkeit des Drucks bis zu $P_{\text{max}} = 7,8$ GPa untersucht. Der in Abbildung 90 dargestellte Spektralbereich von 2100 – 1400 cm⁻¹ zeigt die auf die Intensität der $\nu(\text{Ta-H1})$ -Streckschwingungsmoden normierten Raman-Spektren von **15** für verschiedene Drücke. Ein größerer Spektralbereich der Raman-Spektren ist in Abbildung 138 (Kapitel 11.6) dargestellt.

Aus Abbildung 90 geht eine signifikante Blauverschiebung sowohl für $\nu(\text{Ta-H1})$ als auch $\nu(\text{Ta-H2})$ hervor. Im Fall von $\nu(\text{Ta-H2})$ erschwert allerdings eine druckbedingte Überlagerung mit einer benachbarten Schwingungsmoden ($P = 0,1$ GPa: 1833 cm⁻¹) eine zweifelsfreie Bestimmung der zugehörigen Maximumsposition. In den im Rahmen dieser Arbeit berechneten IR-Spektren von **15** (siehe Abbildung 82b) kann diese Schwingungsmoden, die auch in dem IR(ATR)-Spektrum von Ref. 33 zu erkennen ist (siehe schwarzen Pfeil in Abbildung 82a), nicht identifiziert werden, weshalb es sich bei dieser vermutlich um eine Kombinationsmode (KM) oder einen Oberton (OT) handelt (siehe Tabelle 11). Für $P \geq 4,0$ GPa zeichnet sich der mutmaßliche OT bzw. die mutmaßliche KM in den experimentellen Raman-Spektren nicht weiter als isolierte Schwingungsmoden ab. Daher kann für diesen Druckbereich lediglich die Maximumsposition der überlagerten Raman-Banden für die Lage der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden angegeben werden. Dieser Spektrenanalyse folgend beläuft sich die Blauverschiebung für $\nu(\text{Ta-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ auf insgesamt 119 cm⁻¹ bzw. 103 cm⁻¹ (siehe Tabelle 11). Die Blauverschiebung würde für $\nu(\text{Ta-H1})$ somit etwas stärker ausfallen als für $\nu(\text{Ta-H2})$.

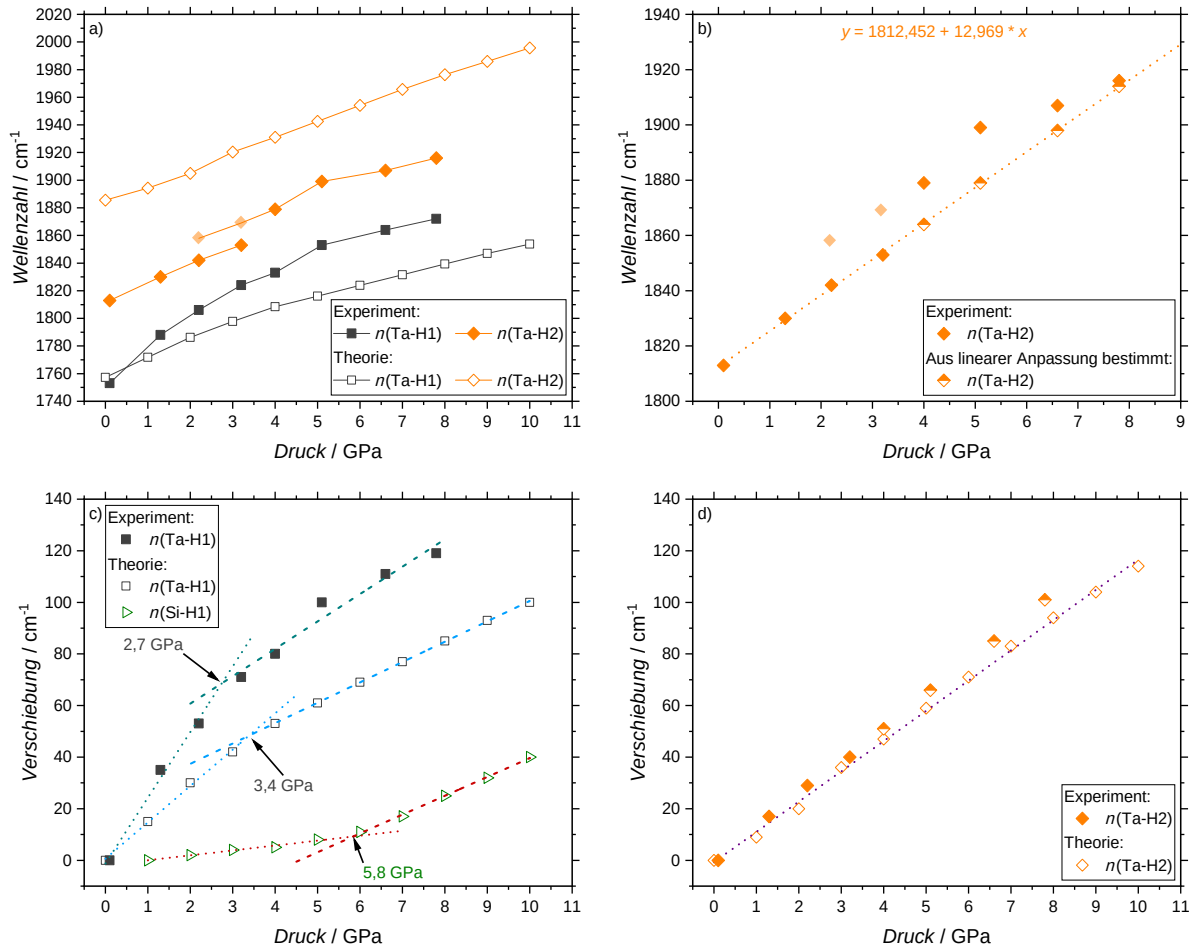


Abbildung 91: a) Druckabhängigkeit der $\nu(\text{Ta-H1})$ - (grau) und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden (orange) von 15. Aufgetragen sind sowohl die experimentell ermittelten (ausgefüllte Symbole; $P_{\text{max}} = 7,8 \text{ GPa}$) als auch theoretisch berechneten Absorptionsbandenpositionen (leere Symbole; $P_{\text{max}} = 10,0 \text{ GPa}$). Teilweise transparente Symbole repräsentieren die Position einer Raman-Bande, die für $P > 3,2 \text{ GPa}$ mit der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Schwingungsmoden überlagert. b) Aus a) herausgegriffener Kurvenverlauf von $\nu(\text{Ta-H2})$. An den Datenpunkten für $P \leq 3,2 \text{ GPa}$ erfolgt eine lineare Anpassung (orangefarbene gepunktete Linie). Die halb ausgefüllten Symbole sind für die experimentellen Druckwerte mit Hilfe des Ausdrucks der linearen Anpassung bestimmt worden. c/d) Beschreibung der experimentellen und/oder theoretischen Druckabhängigkeit der $\nu(\text{Ta-H1})$ -, $\nu(\text{Ta-H2})$ - sowie $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmoden mittels linearer Anpassungen (gepunktete/gestrichelte Linien). Schwarze Pfeile heben die Schnittpunkte zweier linearer Anpassungen für einen Kurvenverlauf hervor.

Werden die bestimmten Maximumpositionen für $\nu(\text{Ta-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ zur besseren Vergleichbarkeit gegen den Druck aufgetragen (siehe Abbildung 91a) deutet sich für $P > 3,2 \text{ GPa}$ ein Sprung in der Bandenposition von $\nu(\text{Ta-H2})$ an. Dieser ist auf die oben genannte Überlagerung der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden mit der benachbarten Raman-Bande ($P = 0,1 \text{ GPa}$: 1833 cm^{-1}) zurückzuführen. Die ermittelte Maximumposition beschreibt daher im Zuge der weiteren Druckerhöhung nicht nur die Lage der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Schwingungsmoden und ist somit fehlerbehaftet. Im Gegensatz dazu deutet sich in der druckabhängigen Entwicklung der berechneten $\nu(\text{Ta-H2})$ -Frequenzen kein Sprung, sondern eine lineare Blauverschiebung bis hin zu $P_{\text{max}} = 10,0 \text{ GPa}$ an (siehe leere orangefarbene Symbole in Abbildung 91a; auf theoretisch bestimmte Absolutwerte angewandter Skalierungsfaktor: $0,965^{[155,156]}$). Ein ähnliches druckabhängiges Verhalten zeichnet sich für $P \leq 3,2 \text{ GPa}$ auch in den

experimentellen Daten ab und scheint sich für $P > 4,0$ GPa wiederum einzustellen. Unter der Annahme, dass sich die zu Beginn der Druckstudie zu erkennende Linearität für die Bandenposition der $\nu(\text{Ta-H}_2)$ -Streckschwingungsmode nicht ändert, erfolgt eine lineare Anpassung der Datenpunkte für $P \leq 3,2$ GPa (siehe ausgefüllte orangene Symbole in Abbildung 91b). Beschrieben wird die so erzeugte Gerade durch Gleichung (3).

$$\nu(\text{Ta} - \text{H}_2) = 1812,452 \text{ cm}^{-1} + 12,969 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}} \cdot P \quad (3)$$

Mittels dieses Ausdrucks können für die experimentell angelegten Druckwerte von 4,0 GPa, 5,1 GPa, 6,6 GPa und 7,8 GPa Positionen für $\nu(\text{Ta-H}_2)$ von 1864 cm^{-1} , 1879 cm^{-1} , 1898 cm^{-1} und 1914 cm^{-1} abgeschätzt werden (siehe halb-gefüllte Symbole in Abbildung 91b). Diese Werte sind um den als fälschlich angenommenen Versatz in der Maximumsposition, bedingt durch die Überlagerung von Schwingungsmoden, korrigiert. Wird die Verschiebung der Bande von $\nu(\text{Ta-H}_2)$, die auf den teils abgeschätzten Werten beruht, mit der Theorie verglichen, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung (siehe orangene Symbole in Abbildung 91d). Für die Beschreibung der theoretisch bestimmten Bandenposition von $\nu(\text{Ta-H}_2)$ für $P \leq 10,0$ GPa genügt eine einzelne lineare Anpassung.

Für $\nu(\text{Ta-H}_1)$ stimmen die absoluten Werte der Bandenposition zwischen Experiment und Theorie (Skalierungsfaktor: $0,965^{[155,156]}$) zwar weniger gut überein als für $\nu(\text{Ta-H}_2)$, doch liegen identische Trends vor (siehe graue Symbole in Abbildung 91c). So deutet sich unter Druckzunahme jeweils eine Änderung in der Steigung der Blauverschiebung an, womit zwei unterschiedliche Teilbereiche mit linearem Verhalten herausgearbeitet werden können. In dem ersten Teilbereich weist die lineare Anpassung in der Theorie wie auch im Experiment eine höhere Steigung auf als für den zweiten Teilbereich. Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt basierend auf den experimentellen Daten bei etwa 2,7 GPa bzw. bei ca. 3,4 GPa, wenn die theoretisch berechneten Resultate betrachtet werden (siehe Abbildung 91c).

Dass sich trotz Druckerhöhung die Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H}_1)$ gegenüber der von $\nu(\text{Ta-H}_2)$ abschwächt, impliziert eine Abweichung von der druckinduzierten linearen Zunahme der Kraftkonstante der Ta-H1-Bindung. Als mögliche Erklärung kommt der druckbedingte Aufbau einer konkurrierenden Wechselwirkung in Frage, an der das H1-Atom beteiligt ist. Anhand der vorangegangenen druckabhängigen Strukturanalyse von **15** ist die Ausbildung einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem H1- und Siliziumatom als Ursache für die Abschwächung der Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H}_1)$ naheliegend. Die sich in den berechneten IR-Spektren erst druckbedingt ausbildende $\nu(\text{Si-H}_1)$ -Streckschwingungsmode ($P \geq 1,0$ GPa), für die eine Verstärkung der druckinduzierten Blauverschiebung ausgemacht werden kann (siehe grüne Dreiecke in Abbildung 91c), untermauert die aufgestellte Hypothese wonach es durch Ausübung von Druck zum Einsetzen einer reduktiven Eliminierung des Hydrosilanliganden kommt. Ein Einsatz in Abbildung 92 zeigt den auf Basis von Festkörperrechnungen zu **15** ($P = 8,0$ GPa) ermittelten Eigenvektor, der nicht vollständig isoliert vorliegenden $\nu(\text{Si-H}_1)$ -Streckschwingungsmode. Wie schon für $\nu(\text{Ta-H}_1)$ kann die druckabhängige Entwicklung von $\nu(\text{Si-H}_1)$ in zwei Teilbereiche mit jeweils linearem Verhalten unterteilt werden. Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei einem Druck von etwa 5,8 GPa. Verglichen mit dem experimentellen/theoretischen Kurvenverlauf von $\nu(\text{Ta-H}_1)$, setzt die Steigungsänderung für $\nu(\text{Si-H}_1)$ damit erst bei einem deutlich höheren Druck ein.

Wird die druckabhängige Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H}_1)$ gegenüber dem $\text{Si}\cdots\text{H}_1$ -Atomabstand aufgetragen zeigt sich wiederum, dass mit Druckanstieg bzw. Abnahme des $\text{Si}\cdots\text{H}_1$ -Atomabstands eine signifikante Zunahme der Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H}_1)$ zu verzeichnen ist (siehe grüne Dreiecke in Abbildung 92a). Gemäß der erneuten Beschreibung des Kurvenverlaufs von $\nu(\text{Si-H}_1)$ mittels zweier linearer Anpassungen (siehe braun gestrichelte Linien in Abbildung 92b) beläuft sich der kritische $\text{Si}\cdots\text{H}_1$ -Atomabstand $d(\text{Si}\cdots\text{H}_1)_{\text{kr}}$, ab welchem attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Silizium-

und H1-Atom eine beschleunigte Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H1})$ bewirken, auf 1,92 Å. Die Absorptionsbanden von $\nu(\text{Ta-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ erfahren dahingegen trotz einer lediglich geringfügigen Abnahme der Ta-H-Bindungslängen eine beträchtliche Blauverschiebung (siehe graue bzw. orangene Symbole in Abbildung 92a). Dass sich die Druckabhängigkeit der Ta-H1-Bindung von der Ta-H2-Bindung unterscheidet, wird in Abbildung 92a im Wesentlichen anhand der zusammenrückenden Datenpunkte der Ta-H1-Bindung deutlich. Zu erklären ist das bemerkenswerte druckabhängige Verhalten von $\nu(\text{Si-H1})$ vermutlich durch die sich erst ausbildende $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Wechselwirkung, wohingegen zwischen dem Tantalatom und dem H1- bzw. H2-Atom bereits nahezu bzw. vollständig ausgebildete Ta-H-Bindungen vorliegen.

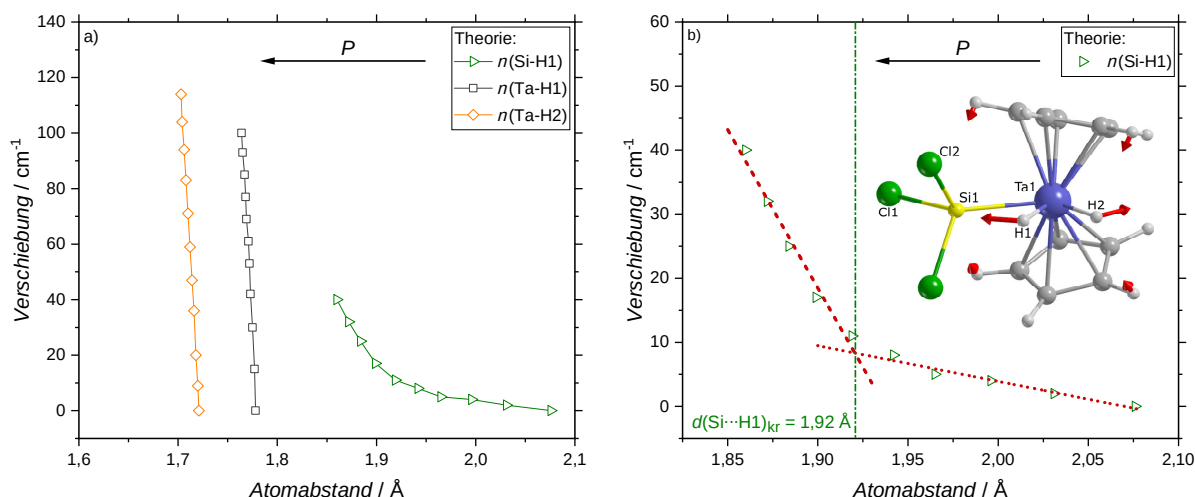


Abbildung 92: a) Druckinduzierte Blauverschiebung der $\nu(\text{Si-H1})$ -, $\nu(\text{Ta-H1})$ - sowie $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmoden von **15** aufgetragen gegen die zugehörige Bindungslänge bzw. den zugehörigen Atomabstand. b) Aus a) herausgegriffener Kurvenverlauf von $\nu(\text{Si-H1})$, der mittels zweier linearer Anpassungen (gepunktete/gestrichelte Linien) beschrieben wird. Eine grüne Strich-Punkt-Linie hebt den Schnittpunkt der linearen Anpassungen hervor. Sämtliche Datenpunkte beruhen auf Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen zu **15**. Ein Einsatz in b) zeigt den mittels Festkörperrechnungen zu **15** bestimmten Eigenvektor für die $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmoden bei $P = 8,0 \text{ GPa}$.

Zusammengenommen weisen die Resultate der druckabhängigen Untersuchungen an **15** infolge der (i) Abschwächung der Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H1})$ gegenüber der internen Referenz $\nu(\text{Ta-H2})$, (ii) druckinduzierten Ausbildung der $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmoden sowie deren druckbedingt verstärkte Blauverschiebung und (iii) druckerzwungenen geometrischen Annäherung des (Ta,H1,Si)-Strukturfragments an das (Mn,H1,Si)-Fragment von **10** (vgl. Abbildung 93a und b) somit in der Tat auf eine Umkehrung der oxidativen Additionsreaktion hin. Die beträchtliche druckinduzierte Abnahme des $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Atomabstands in **15** scheint die Voraussetzung für die Ausbildung einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Silizium- und dem H1-Atom, zu schaffen, die in der Lage ist, die Ta-H1-Bindung relativ zur Ta-H2-Bindung zu aktivieren.

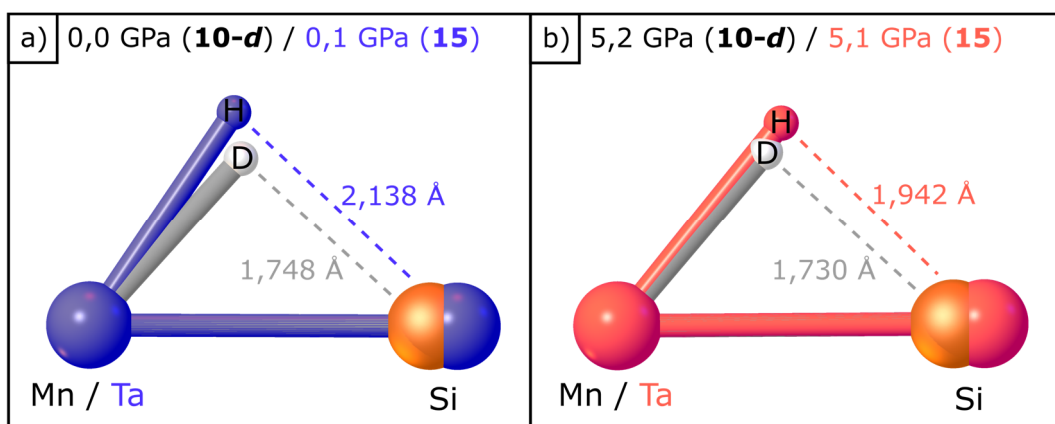


Abbildung 93: Überlagerung der (M,H/D,Si)-Fragmente der Kugel-Stab-Kristallstrukturmodelle von **15** mit jenen von **10-d** für $P = 0,1$ GPa (blau) bzw. $P = 0,0$ GPa (a) und $P = 5,1$ GPa (rot) bzw. $P = 5,2$ GPa.^[111] Gestrichelte Linien deuten die jeweiligen Wechselwirkungen zwischen dem Silizium- und Wasserstoffatom an.

Um zu untersuchen, wie stark die druckinduzierte Aktivierung der Ta-H1-Bindung durch die Wechselwirkung des H1-Atoms zum Siliziumatom ausfällt, wird deren Druckabhängigkeit relativ zu der als internen Referenz für eine Metallhydridbindung dienenden Ta-H2-Bindung im Detail betrachtet. Hierzu wird die Differenz in der Verschiebung von $\nu(\text{Ta-H2})$ und $\nu(\text{Ta-H1})$ bestimmt. Wird die unter Druckzunahme ermittelte Absorptionsbandenposition von $\nu(\text{Ta-H2})$ von der Position der $\nu(\text{Ta-H1})$ -Streckschwingungsmode abgezogen, zeichnet sich für $P \leq 2,0$ GPa zunächst eine gegenüber $\nu(\text{Ta-H2})$ stärkere Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H1})$ ab (siehe braune Symbole in Abbildung 94a). Infolgedessen ist zu vermuten, dass die Ta-H1-Bindung zu Beginn der Druckstudie relativ zur Ta-H2-Bindung noch nicht vollständig ausgebildet ist und die oxidative Additionsreaktion durch Druckerhöhung zunächst weiter vorangetrieben werden könnte. Für $P > 2,0$ GPa geht die Blauverschiebung von $D[\nu(\text{Ta-H1}) - \nu(\text{Ta-H2})]$ erstaunlicherweise in eine nahezu linear verlaufende Rotverschiebung über. Dies impliziert mit Druckerhöhung eine kontinuierlich voranschreitende Aktivierung der Ta-H1-Bindung relativ zur Ta-H2-Bindung. Das Einsetzen der Rotverschiebung von $D[\nu(\text{Ta-H1}) - \nu(\text{Ta-H2})]$ korreliert mit einer druckbedingten Unterschreitung des Si...H1-Atomabstands von etwa $2,0 \text{ \AA}$. Damit scheint die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Silizium- und H1-Atom erstmals unterhalb dieses kritischen Atomabstands ausreichend stark zu sein, um die Ta-H1-Bindung effektiv aktivieren zu können. Diese auf theoretischen Festkörperrechnungen zu **15** basierenden Erkenntnisse decken sich im Wesentlichen mit den experimentellen Resultaten. Für die Interpretation der experimentellen Raman-Spektren jenseits von $3,2$ GPa wird für die Position von $\nu(\text{Ta-H2})$ auf Werte zurückgegriffen, die sich unter Berücksichtigung von Gleichung (3) ergaben. Die experimentell bestimmte Blauverschiebung der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmode fällt für $P \leq 7,8$ GPa zunächst schwächer aus als für $\nu(\text{Ta-H1})$, weshalb sich der Schnittpunkt der Kurvenverläufe von $\nu(\text{Ta-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ im Gegensatz zur Theorie erst bei höherem Druck andeutet. Die experimentelle Differenz $D[\nu(\text{Ta-H1}) - \nu(\text{Ta-H2})]$ stagniert in einem Druckbereich von $3,2 \text{ GPa} \leq P \leq 5,1 \text{ GPa}$ nahezu und zeigt erst für $P > 5,1 \text{ GPa}$ eine kontinuierliche Rotverschiebung.

Damit wäre die attraktive Si···H1-Wechselwirkung mit Erreichen des theoretisch berechneten Si···H1-Atomabstands von ca. 1,94 Å stark genug, um eine merkliche Aktivierung der Ta-H1-Bindung hervorrufen zu können.^{liii}

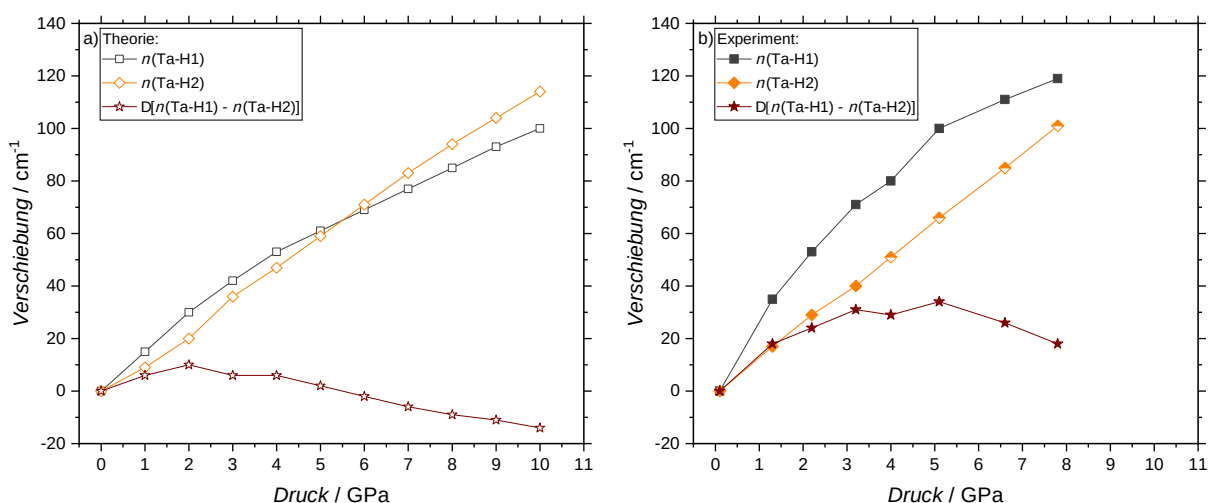


Abbildung 94: a) Auf den Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen zu **15** basierende druckabhängige Verschiebung der $\nu(\text{Ta-H1})$ - (grau) sowie $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmode (orange). Ergänzend ist die Differenz beider Verschiebungen $D[\nu(\text{Ta-H1})-\nu(\text{Ta-H2})]$ (braun) aufgetragen. b) Zu a) entsprechende Graphik basierend auf den experimentellen Daten. Für $P > 3,2$ GPa wurde die Position von $\nu(\text{Ta-H2})$ mit Hilfe des Ausdrucks einer linearen Anpassung bestimmt (halbgefüllte Symbole; für Details siehe Text).

Die Knicke in den Kurvenverläufen von $\nu(\text{Si-H1})$ und $D[\nu(\text{Ta-H1})-\nu(\text{Ta-H2})]$ in Abbildung 92 bzw. Abbildung 94 stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wendepunkt im Verlauf der Potentialenergiekurve des Si···H-Atomabstands des Silyl-Liganden in der Komplexgeometrie von **15** (siehe Abbildung 139 in Kapitel 11.6 sowie Kapitel 9.4.3 für Details zur Rechenmethodik). Dieser Wendepunkt liegt bei einem Si···H-Atomabstand von 1,975 Å und trennt das Minimum der Potentialenergiekurve des Si···H-Atomabstands, das bei 1,45 – 1,50 Å liegt, von dem abflachenden Kurvenverlauf hin zu höheren Si···H-Atomabständen ab. Die Abflachung der Kurve ist das Resultat abnehmender attraktiver Wechselwirkungen zwischen dem Wasserstoff- und dem Siliziumatom mit Zunahme des Atomabstands. Dahingegen nimmt die attraktive Wechselwirkungsstärke unterhalb des Si···H-Atomabstands des Wendepunkts stark zu und die Gesamtenergie fällt weiterhin signifikant ab. Insofern erschließt sich die Verstärkung der Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H1})$ und die relative Aktivierung der Ta-H1-Bindung, wenn, infolge der druckbedingten Kompression, der Si···H-Atomabstand 1,975 Å unterschritten wird und es zur Ausbildung einer Si-H-Bindung kommt.

Insgesamt bestätigt sich, dass die druckabhängigen spektroskopischen Studien eine sensitive Methodik darstellen, um druckinduzierte Bindungsaktivierungen bzw. Wechselwirkungsänderungen erkennen und analysieren zu können. Hinsichtlich dieses Zwecks sind die spektroskopischen

^{liii} Der Si···H-Atomabstand von 1,94 Å ähnelt dabei dem Si···H-Atomabstand von 2,090 Å in dem (Ni,H,Si)-Strukturfragment des Komplexes $\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})$ (iPr_2Im = 1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden).^[45] Gemäß Ref. 45 handelt es sich bei diesem d⁸-Nickelkomplex um ein symmetrisches oxidatives Additionsprodukt (siehe Kapitel 1) mit remanenter Si···H-Wechselwirkung und noch nicht vollständig abgeschlossenem Si-H-Bindungsbruch. Diese Einschätzung würde die Hypothese einer sich ausbildenden attraktiven Si···H-Wechselwirkung in **15** mit Unterschreiten eines Si···H-Atomabstands von 1,94 Å bekräftigen.

Untersuchungsmethoden der röntgenographischen Analyse bzw. auch der strukturellen Aufklärung basierend auf theoretischen Festkörperrechnungen überlegen. Denn die spektroskopisch herausgearbeiteten Trendänderungen in der Position von Schwingungsmoden, die beispielsweise eine Aktivierung der Ta-H1-Bindung implizieren, zeichnen sich nicht bzw. erst verzögert in der druckabhängigen Bindungslängenanalyse ab.

Nachdem sämtliche experimentellen sowie theoretischen Resultate zu **15** auf eine druckinduzierte reduktive Eliminierung des Hydrosilanliganden hindeuten, wird im Nachfolgenden behandelt, inwieweit sich die Druckabhängigkeit von $\nu(\text{Ta-H1})/\nu(\text{Si-H1})$ von der der $\nu(\text{Mn-H1})/\nu(\text{Si-H1})$ -Schwingungsmoden in **10** unterscheiden. Sollte durch Ausübung externen Drucks, wie in Kapitel 5 vermutet, ein stetiger Fortschritt der oxidativen Addition in **10** erzielt werden können, so müssten gegenläufige Trends für die jeweiligen Druckabhängigkeiten der Schwingungsmoden zu **15** vorliegen. Da die Bildung der Mn-H1-Bindung gemäß den Resultaten von Ref. 33 bereits weitgehend abgeschlossen ist, sollte vielmehr eine Ähnlichkeit in der druckabhängigen Entwicklung von $\nu(\text{Mn-H1})$ zu $\nu(\text{Ta-H2})$ bestehen. Ist dem der Fall würde dies bei der Findung von Kriterien helfen, mit Hilfe derer beurteilt werden kann, ob die Ausübung externen Drucks zur Steuerung der oxidativen Addition geeignet ist. Diese Fragestellung wird anhand der Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zu **15** und **10** im Weiteren diskutiert.

Die Gegenüberstellung der druckbedingten Verschiebung von $\nu(\text{Mn-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H1})$ bildet in der Tat ab, dass $\nu(\text{Mn-H1})$ anders als $\nu(\text{Ta-H1})$ bis hin zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa eine nahezu durchgängige lineare Blauverschiebung erfährt (siehe lila Dreiecke in Abbildung 95a). Damit gleicht die Druckabhängigkeit von $\nu(\text{Mn-H1})$ eher der von $\nu(\text{Ta-H2})$. Die lineare Anpassung, welche die Blauverschiebung von $\nu(\text{Mn-H1})$ beschreibt, hebt sich gegenüber der linearen Anpassung der $\nu(\text{Ta-H2})$ -Streckschwingungsmode lediglich durch eine etwas niedrigere Steigung ab (siehe rot gepunktete Linie in Abbildung 95b). Dieser Unterschied in der Steigung ist vermutlich auf die weiterhin vorliegende attraktive $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Wechselwirkung in **10** zurückzuführen, welche die druckinduzierte Stärkung der Kraftkonstante der Mn-H1-Bindung gegenüber der weitgehend unbeeinflussten Metallhydridbindung Ta-H2 abschwächt.

Im Fall der $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmode von **10** zeigt sich für $P > 2,3$ GPa eine signifikante Abschwächung der druckbedingten Blauverschiebung (siehe dunkelgelbe Kreise in Abbildung 95c). Sowohl für $P \leq 2,3$ GPa als auch für $P > 2,3$ GPa zeichnet sich eine lineare Abhängigkeit der druckinduzierten Verschiebung von $\nu(\text{Si-H1})$ ab, die wiederum mittels zweier linearer Anpassungen beschrieben werden können. Der Schnittpunkt der beiden linearen Anpassungen liegt bei etwa 3,1 GPa. Damit weist der Kurvenverlauf der $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmode von **10** andere Trends im Vergleich zu **15** auf. Für letztere Verbindung kam es für $P > 5,0$ GPa zu einer druckbedingten Verstärkung der Blauverschiebung. Gemäß der für **15** herausgearbeiteten Erkenntnisse impliziert die für **10** bestimmte Abschwächung der Blauverschiebung eine Verringerung der druckbedingten Wechselwirkungszunahme zwischen dem Silizium- und H1-Atom. Dies deutet auf eine relative Aktivierung der Si-H1-Bindung hin. Damit wird die Hypothese gestützt, dass im Fall von **10** ein druckinduzierter Fortschritt der oxidativen Addition erzielt werden kann.

Wird die Verschiebung der $\nu(\text{Si-H1})$ -Streckschwingungsmode von **10** und **15** nicht gegen den Druck, sondern den $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Atomabstand aufgetragen fällt auf, dass für **10** anders als für **15** eine geringfügige Änderung im $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Atomabstand mit einer signifikanten Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H1})$ verbunden ist (siehe dunkelgelbe bzw. grüne Symbole in Abbildung 95d). Damit ähnelt der Verlauf von $\nu(\text{Si-H1})$ gegen den Atomabstand eher der Entwicklung von $\nu(\text{Mn-H1})$, $\nu(\text{Ta-H1})$ sowie $\nu(\text{Ta-H2})$ (siehe Abbildung 95d). Im Fall der $\nu(\text{Si-H1})$ -Schwingungsmode von **10** ist die sehr stark ausgeprägte Blauverschiebung infolge der ersten beiden Druckerhöhungen hervorzuheben. Die Ähnlichkeit in der druckbedingten Entwicklung von $\nu(\text{Si-H1})$ zu $\nu(\text{Mn-H1})$, $\nu(\text{Ta-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ unterstreicht, dass für **10** noch immer eine ausgeprägte Si-H1-Bindung oder zumindest eine stark attraktive Wechselwirkung

zwischen dem Silizium- und H1-Atom vorliegt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Ref. 33, wonach für die in Kapitel 5 vorgestellten nicht-klassischen Hydrosilanmangankomplexe eine beträchtlich stärkere Wechselwirkung zwischen dem Silizium- und H1-Atom besteht als in den Tantalocensilyldihydridkomplexen. Rückschluss auf diese Erkenntnis gibt beispielsweise die Gegenüberstellung der Resultate NMR-spektroskopischer Untersuchungen^[33,140] sowie ergänzender DFT-Rechnungen in Ref. 33. Insgesamt scheint es, als ob $\nu(\text{Si-H1})$ aufgetragen gegenüber den Si-H1-Atomabstand ein asymptotisches Verhalten beschreibt. Allerdings handelt es sich bei dem Grenzwert nicht um die Si-H-Bindungslänge des isolierten Hydrosilanliganden (SiHPh_2I) von **10**, dessen theoretisch berechneter Wert deutlich kürzer ist und etwa 1,49 Å beträgt (siehe dunkelgelbe gestrichelte Linie in Abbildung 95d sowie Kapitel 9.4.2).

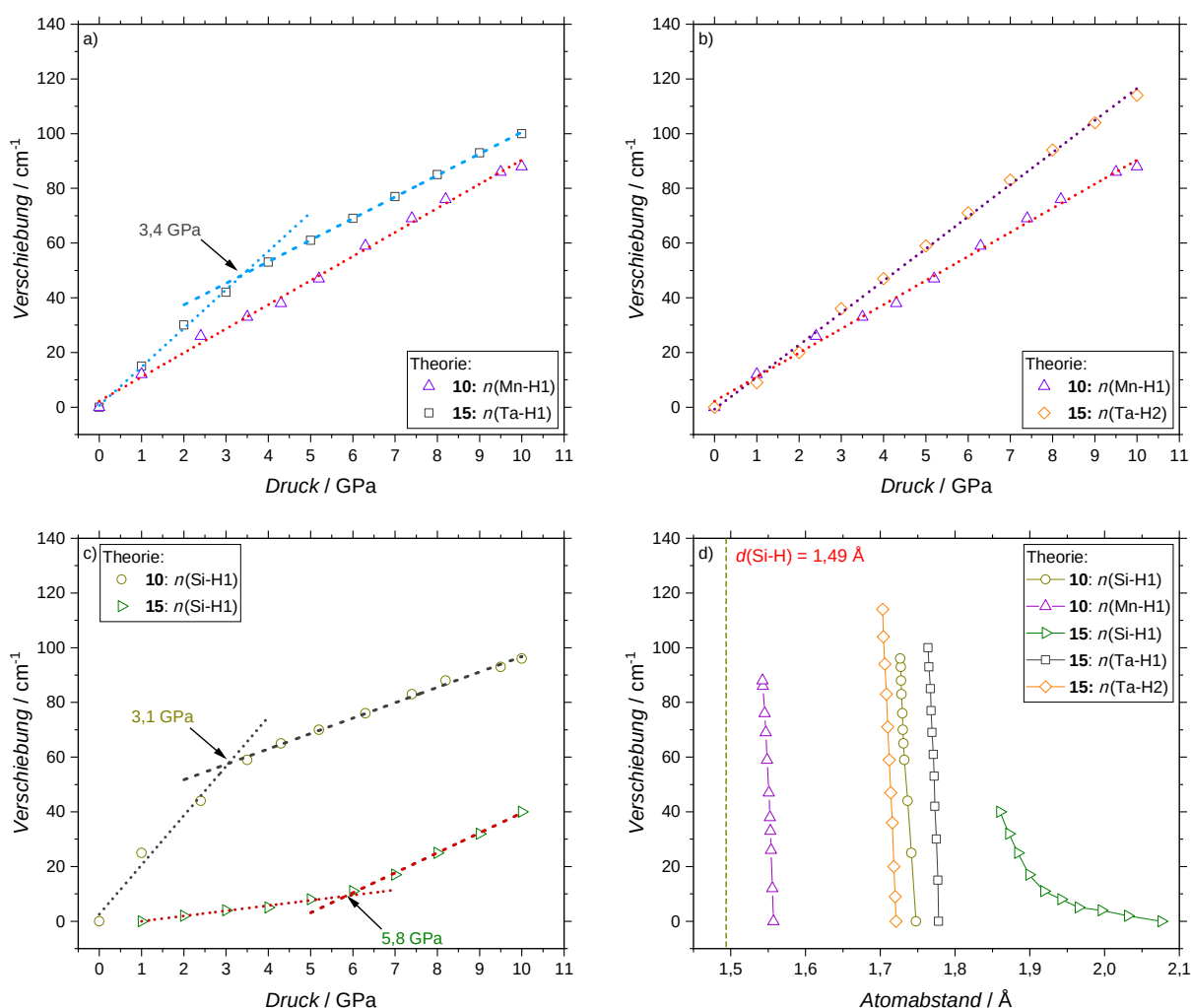


Abbildung 95: Gegenüberstellung der Druckabhängigkeit von a) $\nu(\text{Mn-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H1})$, b) $\nu(\text{Mn-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ sowie c) $\nu(\text{Si-H1})$ sowohl für **10** als auch **15**. Gepunktete/gestrichelte Linien in a) – c) repräsentieren lineare Anpassungen an die verschiedenen Kurvenverläufe der Strettschwingungsmoden. Schwarze Pfeile heben den Schnittpunkt zweier linearer Anpassungen eines Kurvenverlaufs hervor. d) Druckinduzierte Verschiebung der $\nu(\text{Si-H1})$ - und $\nu(\text{Mn-H1})$ -Strettschwingungsmoden von **10** sowie der $\nu(\text{Si-H1})$ -, $\nu(\text{Ta-H1})$ - und $\nu(\text{Ta-H2})$ -Strettschwingungsmoden von **15** gegen den zugehörigen Atomabstand. Eine dunkelgelbe gestrichelte Linie hebt die berechnete Si-H-Bindungslänge in dem unkoordinierten (SiHPh_2I)-Fragment für $P = 0,0$ GPa hervor. Sämtliche Datenpunkte beruhen auf Resultaten theoretischer Festkörperrechnungen zu **10** und **15**.

Allgemein helfen die experimentellen sowie theoretischen Erkenntnisse zu **15** bei der Beurteilung der Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit zu **10** herausgearbeitet werden konnten. Der Tantalocensilyldihydridkomplex **15** bietet im Gegensatz zum Hydrosilanmangankomplex **10** den Vorteil, dass zwei Ta-H-Bindungen vorliegen, von welchen eine, nämlich die Ta-H₂-Bindung, als interne Referenz für eine vollständig ausgebildete Metallhydridbindung herangezogen werden kann. Unter anderem die druckinduzierte Verschiebung der $\nu(\text{Ta-H}_2)$ -Streckschwingungsmode kann direkt dem druckabhängigen Verhalten der entsprechenden Schwingungsmode der Ta-H₁-Bindung gegenübergestellt werden, die sich infolge der oxidativen Additionsreaktion ausgebildet hat. Die mit Druckerhöhung durchgängig lineare Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H}_2)$ erlaubt es, die druckbedingte Abschwächung der Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H}_1)$ als relative Aktivierung der Ta-H₁-Bindung einzuordnen. Wird die Position von $\nu(\text{Ta-H}_1)$ gegen den Druck aufgetragen zeichnet sich diese Aktivierung als Knick in dem linearen Kurvenverlauf von $\nu(\text{Ta-H}_1)$ ab. Dieser deutet einen Rückschritt der Verbindung entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition an, infolgedessen sich erneut eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Silizium- und dem H₁-Atom ausbildet. Vorangehen dieser Beobachtung druckinduzierte strukturelle Veränderungen, die eine erneute Annäherung der Geometrie des (Ta,H,Si)-Strukturfragments an einen Zwischenzustand der oxidativen Additionsreaktion bewirken, wie er auch für **10** in dem (Mn,H,Si)-Fragment vorgefunden werden kann. Dies beinhaltet eine beträchtliche Abnahme des Si...H₁-Atomabstands.

Liegt wie für $\nu(\text{Mn-H}_1)$ ein durchgängig linearer Verlauf für die druckabhängige Verschiebungen der Streckschwingungsmode vor ist es schwierig abzuschätzen, inwieweit die zugehörige Bindung aktiviert wird bzw. inwieweit ein Fortschritt der oxidativen Addition vorliegt. Dies gilt insbesondere, wenn wie im Fall von **10**, keine interne Referenzbindungen für die im Fokus der Untersuchung stehenden Mn-H₁- und Si-H₁-Bindungen existieren.

Basierend auf den druckbedingt ermittelten Erkenntnissen zu **15** weist der druckinduzierte Knick im Kurvenverlauf der $\nu(\text{Si-H}_1)$ -Streckschwingungsmode von **10**, oberhalb welchem lediglich noch eine abgeschwächte Blauverschiebung erfolgt, auf einen druckbedingten Fortschritt der oxidativen Addition hin. Denn die Abschwächung in der Blauverschiebung ist vermutlich die Folge einer relativen Aktivierung der Si-H₁-Bindung. Um diese Hypothese zu untermauern, bieten sich insbesondere theoretische Berechnungen zu **6** (siehe Kapitel 5) an, für den neben der Si-H₁-Bindung noch eine weitere Si-H-Bindung vorliegt, die als interne Referenz dienen kann. Nichtsdestoweniger stützt die abgeschwächte Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H}_1)$ die Vermutung, wonach es in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Substitutionsreihe zu **6**^[33] und den spektroskopischen sowie röntgenographischen Hochdruckstudien an **10** (siehe Kapitel 5) zu einem druckbedingten Fortschritt der oxidativen Addition kommt.

7 Optimierung instrumenteller Methoden

7.1 Rubinfluoreszenzmessungen

Die Rubinfluoreszenzmethodik ermöglicht es den in der Druckkammer einer Diamantstempelzelle vorliegenden Druck zu ermitteln (siehe Kapitel 2).^[74–76] Die Grundlagen der Rubinfluoreszenzmethodik, der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rubinfluoreszenzaufbau und dessen Optimierung im Zuge dieser Dissertation werden im Nachfolgenden erläutert. Für die Beschreibung des Grundprinzips der Rubinfluoreszenz wird maßgeblich auf die Referenzen 64 und 185 zurückgegriffen, für tiefergehende Details sei auf die darin angegebene Literatur verwiesen.

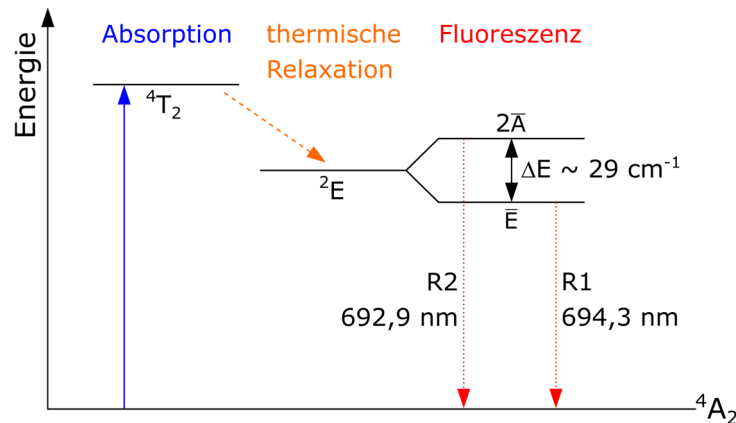


Abbildung 96: Veranschaulichung des der Druckbestimmung zugrundeliegenden Rubinfluoreszenzvorgangs unter Zuhilfenahme eines schematischen Energieniveaudiagramms in Anlehnung an Ref. 185.

Die Rubinfluoreszenzmethodik basiert darauf, dass die Energieniveaus der d -Elektronen der Cr^{3+} Ionen in Rubinen ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) in Abhängigkeit des Drucks angehoben oder abgesenkt werden. Dies kann u. a. anhand zweier charakteristischer Fluoreszenzlinien, den R -Linien, detektiert werden. Wird dem System mittels Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge Energie zugeführt, können Elektronen der d -Orbitale der Cr^{3+} Ionen aus dem elektronischen Grundzustand $^4\text{A}_2$ durch Absorption von Photonen in elektronisch angeregte Zustände wie den Zustand $^4\text{T}_2$ angehoben werden (siehe Abbildung 96).^[64,185] Im Zuge thermischer Relaxationsprozesse gelangen energetisch angeregte Elektronen in das Energieniveau ^2E , das im Fall der Cr^{3+} Ionen aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung und einem trigonal verzerrten oktaedrischen Kristallfeld aufgespalten ist (siehe Abbildung 96). Der Energieunterschied infolge der Aufspaltung in die Zustände $\bar{\text{E}}$ und $2\bar{\text{A}}$ beträgt etwa 29 cm^{-1} .^[64,185] Im Fluoreszenzspektrum der Rubine äußert sich diese Aufspaltung hinsichtlich der anschließenden Übergänge der Elektronen in den Grundzustand $^4\text{A}_2$ in Form von zwei charakteristischen Linien R1 und R2 (siehe Abbildung 96).^[64,74,185] Die R1 Linie liegt unter Umgebungsbedingungen bei einer Wellenlänge von etwa $694,3\text{ nm}$.^[185] Damit entspricht die Energie der emittierten Photonen dem Übergang von Elektronen aus dem Energieniveau $\bar{\text{E}}$, das im Vergleich zu dem Energieniveau ^2E energetisch abgesenkt ist, in den Grundzustand $^4\text{A}_2$.^[185] Die R2 Linie hingegen liegt bei ca. $692,9\text{ nm}$ und resultiert aus dem Übergang von Elektronen aus dem energetisch höher liegenden Zustand $2\bar{\text{A}}$ in den Grundzustand $^4\text{A}_2$.^[185] Die aus der Druckerhöhung resultierende Verschiebung dieser beiden charakteristischen Fluoreszenzlinien R1 und R2 zu größeren Wellenlängen zeigt ein lineares Verhalten auf^[64,74], das sich im Fall von R1 bis hin zu $P \approx 20\text{ GPa}$ fortsetzt und bereits intensiv untersucht wurde.^[76,186] Somit ist eine Druckbestimmung beispielsweise basierend auf der vorliegenden R1-Linienposition möglich.^[74–76,78,79,186,187] Eine Veränderung der Temperatur bewirkt jedoch ebenfalls eine Verschiebung der Linienpositionen

(siehe die Referenzen 64, 73, 75 und 185 sowie Literatur darin). Der Effekt einer Temperaturänderung um 5 – 6 K entspricht dabei dem einer Druckänderung von etwa 0,1 GPa.^[73,188] Daher ist es essenziell, auf isotherme Bedingungen bei Durchführung der Rubinfluoreszenzmessungen zu achten. Neben der Möglichkeit der Druckbestimmung erlaubt die Position der Fluoreszenzlinien zueinander und deren Linienbreite auch Rückschlüsse hinsichtlich der hydrostatischen Bedingungen in der Druckkammer (siehe z. B. die Referenzen 64, 74, 79, 185 und 189–191). Nimmt beispielsweise die Linienbreite der R-Fluoreszenzlinien im Zuge der Hochdruckstudie zu, kann dies auf einen Verlust der hydrostatischen Bedingungen hindeuten.

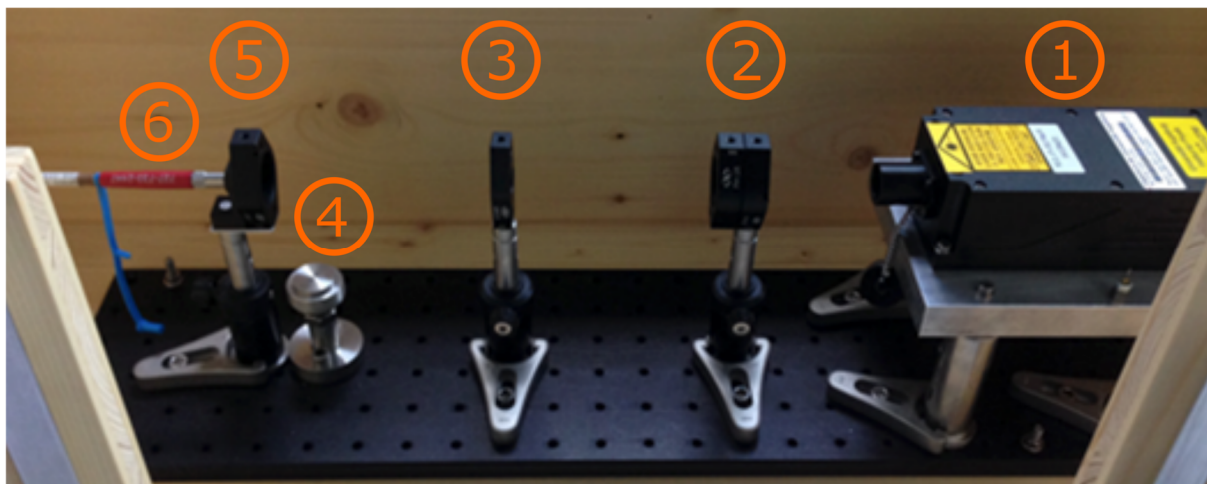


Abbildung 97: Zu Beginn der vorliegenden Arbeit verwendeter Rubinfluoreszenzaufbau. Orangene Zahlen heben die wesentlichen Komponenten des Aufbaus hervor: 1) DPSS-Laser, 2) Neutraldichtefilter zur Abschwächung der Intensität der Laserstrahlung, 3) Plankonvexe Linse zur Fokussierung der Laserstrahlung, 4) Halterung für Goniometerkopf mit Druckzelle, 5) Langpassfilter und 6) Faseroptik, die das Fluoreszenzsignal zum Spektrometer führt.

Im Zuge einer vorangegangenen Dissertation^[41] wurde am Lehrstuhl CPM ein Rubinfluoreszenzaufbau in Betrieb genommen, zu dessen wesentlichen Komponenten ein *diode-pumped solid-state* (DPSS)-Laser, ein Neutraldichtefilter, eine plankonvexe Linse, eine Haltevorrichtung für die Druckzelle, ein Langpassfilter und eine Faseroptik, die das Fluoreszenzsignal des Rubins zu einem Spektrometer führt, zählt (siehe Abbildung 97). Sämtliche Komponenten sind auf einer Montageplatte angebracht, die sich zur Abschirmung etwaiger Streustrahlung in einem verschließbaren Aufbau aus Holz befindet. Bei dem DPSS-Laser (1) handelt es sich um einen Klasse 3b Nd³⁺:YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) Laser (CNI MGL-FN-532nm-50mW), der im Dauerstrichbetrieb arbeitet und dessen emittierte Laserstrahlung eine Wellenlänge von $\lambda = 532(\pm 1)$ nm aufweist. Die Laserstrahlung besitzt eine nominelle Ausgangsleistung von 50 mW und trifft zunächst auf einen Neutraldichtefilter (2), der die Intensität der transmittierten Laserstrahlung entsprechend der vorliegenden optischen Dichte abschwächt. Durch Kombination mehrerer Neutraldichtefilter addiert sich deren jeweilige optische Dichte auf, weshalb bereits eine geringe Anzahl an Neutraldichtefiltern eine Vielzahl an Möglichkeiten zur benutzerdefinierten Abschwächung der Laserstrahlung zulässt. Daraufhin trifft die Laserstrahlung auf eine plankonvexe Linse (3), die eine Brennweite von 100 mm aufweist und der Fokussierung der Laserstrahlung dient. In einem auf die Brennweite der Linse abgestimmten Abstand befindet sich die Druckkammer der Diamantstempelzelle, welche auf einem Goniometerkopf (Fa. Huber), der eine Justage der DAC in xyz Richtung ermöglicht, montiert ist. Während die Verstellung in y-Richtung eine Feinjustage der Rubinposition auf die Brennweite der Linse gewährt, können einzelne Rubine durch die Bewegung der Druckkammer in x- und z-Richtung in den Brennfleck der fokussierten Laserstrahlung

bewegt werden. Da die Druckkammer optisch allerdings nicht zugänglich ist, muss zur Positionierung der Rubine auf deren rötliches Fluoreszenzsignal als Orientierungshilfe während der Justage zurückgegriffen werden. Der hinter der DAC liegende Langpassfilter (5) mit einer Grenzwellenlänge von $590(\pm 5)$ nm sorgt dafür, dass lediglich das angeregte Fluoreszenzsignal eines Rubins (und nicht die Laserstrahlung) die Faseroptik (6) und das daran angeschlossene *OceanOptics* HR2000+ Spektrometer erreicht. Der CCD-Detektor des Spektrometers verfügt über einen Messbereich von ca. 650 – 750 nm, ist aus 2048 Pixel zusammengesetzt und besitzt ein Auflösungsvermögen von 0,07 nm.

Die Durchführung von Hochdruckstudien an teils laserlichtsensitiven metallorganischen Verbindungen mit dem in Abbildung 97 vorgestellten Fluoreszenzaufbau erwiesen sich im Rahmen dieser Arbeit jedoch als problematisch. Testmessungen an den metallorganischen Komplexen $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**3**) außerhalb einer Druckzelle zeigten, dass sich die Proben lokal verdunkeln oder eintrüben, wenn sie direkt dem Laserstrahl ausgesetzt werden. Auch ein Testkristall der Probe **4** in einer Druckzelle zeigte nach einer Belichtung von mehreren Minuten optische Veränderungen. Dass diese Beschädigungen hierbei erst später bzw. verzögert auftreten, ist durch eine partielle Abschwächung der Laserstrahlung zu erklären. So verringert sich die Intensität des Laserprimärstrahls infolge des Strahlengangs durch einen Diamanten. Außerdem resultiert der hohe Brechungsindex des Diamanten ($n_D > 2,4^{[192]}$) und der Unterschied zu dem entsprechenden Brechungsindex des Druckmediums in der Druckkammer in einer verschlechterten Fokussierung des Laserstrahls.^[41]

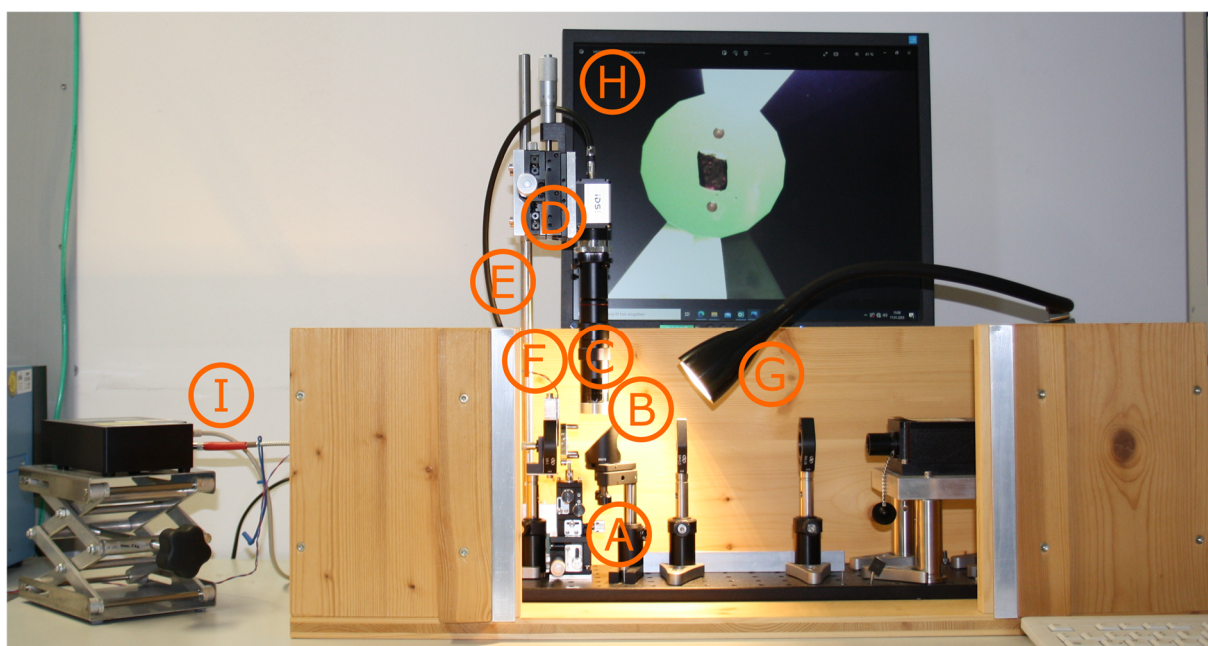


Abbildung 98: Der im Rahmen dieser Arbeit optimierte Rubinfluoreszenzaufbau. Gekennzeichnet sind die ergänzten Komponenten: A) Kinematische Optikhalterung erlaubt Verkippung um $\pm 5^\circ$, B) 45° Halterung inklusive einer Strahlteilerplatte, C) Am Kameraobjektiv angebrachter Langpassfilter, D) x-y-Tisch inklusive der daran montierten Kamera, E) Parallel zum Strahlengang verstellbares Stativ zur Halterung des Kameraaufbaus, F) Höhenverstellbare LED-Lichtquelle, G) Verstellbare LED-Lichtquelle, H) Computerbildschirm zur Kontrolle der Druckkammerposition und I) Optimierte Spektrometerposition inklusive einer kürzeren Faseroptik.

Um die Gefahr zu minimieren, Proben noch während der Druckbestimmung bzw. der Abrasterung der Druckkammer auf der Suche nach dem Fluoreszenzsignal eines Rubins zu beschädigen, war es ein Ziel

dieser Arbeit, den vorhandenen Rubinfluoreszenzaufbau für Hochdruckstudien an laserlichtsensitiven Proben zu optimieren. Die optische Einsehbarkeit der Druckkammer ist hierbei von wesentlicher Bedeutung, damit die Rubine für die Fluoreszenzmessungen in x- und z-Richtung gezielt angefahren werden können. Daher wurde der Fluoreszenzaufbau um einige Komponenten ergänzt (siehe Abbildung 98). Dazu zählt eine Strahlteilerplatte für den sichtbaren Spektralbereich (B), die in den Strahlengang zwischen plankonvexer Linse und der Druckzelle eingesetzt wird. Diese Strahlteilerplatte (50% Reflexion und 50% Transmission) ist in einem 45° Halter befestigt. Da es zu einem geringfügigen optischen Versatz der transmittierten Laserstrahlung kommen kann, ist der 45° Halter auf einer kinematischen Optikhalterung (A) montiert. Diese ermöglicht eine Verkipfung der Strahlteilerplatte um bis zu 5° und erlaubt damit den Strahlengang der Laserstrahlung gegebenenfalls zu justieren. Senkrecht zum Strahlengang auf Höhe der Strahlteilerplatte wird eine Kamera (IDS; U3-3880SE-C-HQ) mit dazu passendem Objektiv (D) angebracht, sodass der Druckkammerinhalt optisch zugänglich wird. Zur Abstimmung der Brennweite des Kameraobjektivs auf die Position der Druckkammer ist die Kamera an einem x-y-Tisch (D) montiert. Dadurch kann diese sowohl in Richtung des Strahlteilers verschoben werden als auch parallel dazu. Das Stativ (E), das den x-y-Tisch und die daran befestigte Kamera trägt, kann zudem parallel zum Strahlengang versetzt werden, sodass eine Ausrichtung der Kameraposition in alle drei Raumrichtungen möglich ist. Das Kameraobjektiv wurde mit einem Langpassfilter (C) (Grenzwellenlänge: 550(±5) nm) versehen, um eine Überbelichtung des Kamerasensors durch die Laserstrahlung zu vermeiden. Der Brennfleck der Laserstrahlung wird von dem Langpassfilter nicht vollständig herausgefiltert. Daher kann während der Rubinfluoreszenzmessung die Position des Laserstrahls durchgehend auf dem vom Computerbildschirm (H) ausgegebenen Kamerabild, erkannt werden. Für eine verbesserte Ausleuchtung des Druckkammerinhalts ist unmittelbar hinter der Druckzelle eine LED-Lichtquelle (F) angebracht. Über eine Führungsschiene kann dieses Rücklicht nach Justage der Rubinposition für die eigentliche Fluoreszenzmessung aus dem Strahlengang herausgefahren werden. Eine zusätzlich installierte LED-Lampe (G) dient als Vorderlicht und verbessert die Lichtverhältnisse in der Druckkammer weiter. Durch Verwendung eines deutlich kürzeren Lichtleiters (I) kann das Spektrometer direkt auf Höhe der Druckzelle positioniert werden, wodurch Biegungen des Lichtleiters vermieden werden.

Bevor eine Druckbestimmung im Zuge von Hochdruckstudien an laserlichtsensitiven Proben mit dem optimierten Rubinfluoreszenzaufbau erfolgen kann, gilt es, das Intensitätsmaximum der fokussierten Laserstrahlung zu ermitteln und die Kameraposition auf die Druckkammerposition abzustimmen. Dafür wird das Fluoreszenzsignal eines in der Druckkammer befindlichen Rubins durch Bewegung der Druckzelle in xyz Richtung maximiert und die Kameraposition entsprechend angepasst. Der Umriss des Rubins wird auf dem Kamerabild markiert, da auch andere Rubine im Zentrum dieser Markierung zumeist ihr maximales Fluoreszenzsignal aufweisen. Somit ist es möglich weitere Rubine präzise für die jeweiligen Rubinfluoreszenzmessungen zu positionieren noch ehe der Laser angeschaltet wird.

Eine möglichst exakte Positionierung der Druckkammer in den Brennpunkt der Linse ist notwendig, da der Brennfleckdurchmesser bei einer Abweichung signifikant ansteigt, wie Abbildung 99 zeigt. Für diese Abbildung wurde sowohl die obere als auch die untere Hälfte eines Kristalls des laserlichtsensitiven metallorganischen Komplexes **4** der Laserstrahlung ausgesetzt. Diese Testreihe sowie die nachfolgenden Tests wurden lediglich unter Verwendung der unteren Zellhälfte einer Diamantstempelzelle durchgeführt, um Veränderungen an der Probe schneller zu erkennen. Die weiteren messspezifischen Details sowohl für diese als auch für alle anderen Messreihen dieses Kapitels sind in den entsprechenden Bildunterschriften in runden Klammern aufgeführt. Die Bestrahlung der oberen Kristallhälfte des in Abbildung 99 abgebildeten Kristalls fand an der optimierten Druckzellenposition statt und ergab einen elliptischen Brennfleck von ca. 75 µm x 60 µm. Die Bestrahlung der unteren Kristallhälfte wurde bei einer deutlich entlang des Strahlengangs versetzten Position der Druckzelle aufgenommen und ergab einen signifikant größeren Brennfleck. Da der

Druckkammerdurchmesser im Rahmen einer Druckstudie kleiner als 300 μm ist, wird die Relevanz einer präzisen Ausrichtung der Druckzelle entlang des Strahlengangs deutlich.

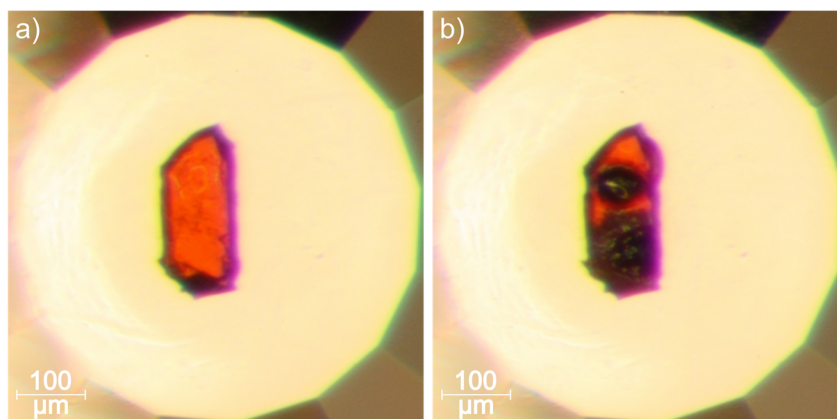


Abbildung 99: Testkristall des laserlichtsensitiven metallorganischen Komplexes **4** auf dem Diamantenculet einer DAC a) noch vor Bestrahlung mit einem Laser und b) nachdem sowohl die obere als auch untere Kristallhälfte je zwei Minuten der Laserstrahlung ausgesetzt war. Die Druckzelle war lediglich für die Einbrennung in der oberen Kristallhälfte auf die Brennweite der plankonvexen Linse abgestimmt. (Abschwächung der Laserstrahlung mittels Neutraldichtefilter einer optischen Dichte von 0,5)

Gerade diese Justage ist in der Praxis jedoch am fehleranfälligsten, denn sie kann lediglich bezüglich einer Maximierung der Intensität des Fluoreszenzsignals erfolgen. Die Intensitäten der *R*-Linien reagieren im vorliegenden Fall allerdings kaum auf Änderungen der DAC-Position entlang des Strahlengangs. Im Fall einer Hochdruckstudie gilt es außerdem, die Kameraposition und die Druckkammerposition an die veränderten optischen Voraussetzungen, bedingt durch den weiteren Diamantstempel, anzupassen. Veränderungen des Brechungsindex der Diamanten während der Druckstudie^[193–195] sind jedoch schwierig zu berücksichtigen.

Neben der optimalen Fokussierung des Laserstrahls ist auch die Platzierung der Rubine relativ zur Probe ein wichtiges Kriterium, um Strahlungsschäden an der Probe zu vermeiden. Tests an einem zweiten Kristall der laserlichtsensitiven metallorganischen Verbindung **4** zeigten hierbei, dass Fluoreszenzmessungen an Rubinen bis hin zu einem Abstand von mindestens 20 μm zur Probe prinzipiell möglich sind, ohne an dieser optische Veränderungen feststellen zu können. Beschädigungen an der Probe traten nur auf, wenn der für die Fluoreszenzmessung verwendete Rubin (2 und 5 in Abbildung 100) unmittelbar neben der Probe positioniert war. Dies lässt vermuten, dass der eigentliche Brennfleck des Laserstrahls etwas kleiner ist als die zuvor festgehaltenen Abmessungen von 75 μm x 60 μm . Da die ausgewählten Einkristalle für druckabhängige Röntgendiffraktionsstudien grundsätzlich bevorzugt im Zentrum und die Rubine am Rand der Druckkammer platziert werden, sollte ein direkter Kontakt zwischen Probe und Rubin im Zuge einer Hochdruckstudie ohnehin vermieden werden.

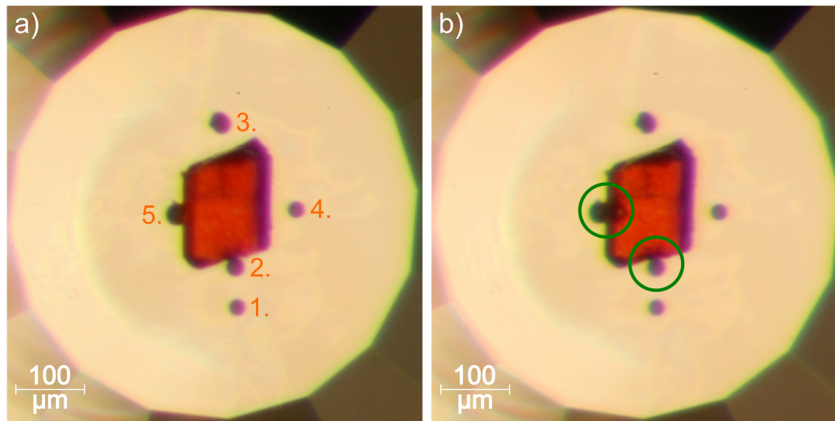


Abbildung 100: Testkristall der Probe 4 und die darum platzierten Rubine auf dem Diamantenculet einer Diamantstempelzelle a) bevor einer der Rubine der Laserstrahlung ausgesetzt wurde und b) nachdem die Rubine nacheinander belichtet wurden. Grüne Ringe heben Beschädigungen an der Probe infolge der Belichtung von Rubin 2 und Rubin 5 hervor. (Dimensionen des Testkristalls: $180 \times 135 \times 90 \mu\text{m}^3$; Verwendung der unteren Zelhälfte einer Diamantstempelzelle; minimaler Abstand von Probenumriss zu 1. Rubin: $40 \mu\text{m}$; minimaler Abstand von Probenumriss zu 2. und 5. Rubin: $0 \mu\text{m}$; minimaler Abstand von Probenumriss zu 3. und 4. Rubin: $20 \mu\text{m}$; Abschwächung der Laserstrahlung durch einen Neutralsichtfilter mit einer optischen Dichte von 0,5; Belichtungszeit pro Rubin: 2 min).

Bei Durchführung von Rubinfluoreszenzmessungen gilt es darauf zu achten, den Laserprimärstrahl so weit abzuschwächen, dass eine Erwärmung der Rubine möglichst vermieden wird. Ein mitunter beträchtlicher Temperaturanstieg würde ansonsten – wie die Druckerhöhung selbst – in einer Rotverschiebung der charakteristischen *R*-Fluoreszenzlinien resultieren.^[41,64,74,75,185,188] Prinzipiell kann die vorliegende Temperatur bei der Druckbestimmung mittels entsprechender Korrekturfaktoren berücksichtigt werden, doch im Fall des vorliegenden Aufbaus kann die Temperatur der Rubine während der Fluoreszenzmessung nicht ermittelt werden.^[64] Daher ist vor der Druckbestimmung zu prüfen, inwieweit die Laserstrahlung abgeschwächt werden muss, um eine Rotverschiebung der *R*-Linien aufgrund einer Erwärmung der Rubine ausschließen zu können. Dies ist auch nach Ergänzung der Strahlteilerplatte, die die Intensität der Laserstrahlung bereits abschwächt, wichtig, wobei nun ein Neutralsichtfilter mit niedrigerer optischer Dichte genügt, um eine Rotverschiebung der *R*-Linien zu vermeiden. Nichtsdestoweniger muss weiterhin vor Durchführung der Druckbestimmung geprüft werden, welche optische Dichte der Neutralsichtfilter aufweisen muss.

Der Vergleich der Rubinfluoreszenzspektren verschiedener Rubine zeigt, dass die Spektren ein ähnliches Profil aufweisen und neben den charakteristischen *R*-Fluoreszenzlinien an identischen Stellen relativ scharfe Zusatzlinien besitzen (siehe beispielsweise Abbildung 101a). Deren Intensität steigt mit zunehmender Aufnahmezeit eines Spektrums an. Testmessungen ergaben, dass die Zusatzlinien auch bei abgeschalteter Laserlichtquelle, und selbst bei verschlossener Faseroptik detektiert werden können (siehe Abbildung 101b), weshalb diese dem Hintergrundsignal des Spektrometers selbst zuzuordnen sind.

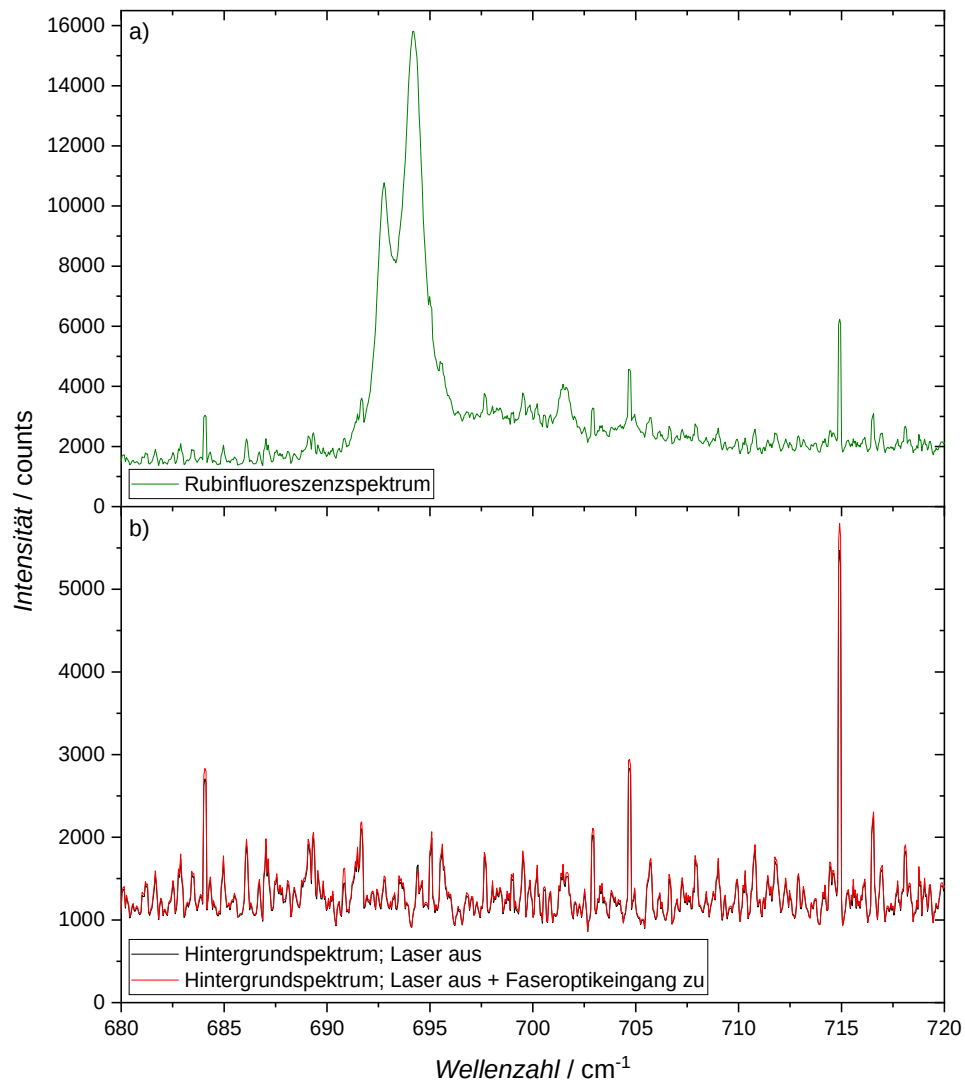


Abbildung 101: Vergleich eines Rubinfluoreszenzspektrums (a) mit den einander gegenübergestellten Hintergrundspektren (b) aufgenommen bei abgeschaltetem Laser (grau) und verschlossenem Eingang der Faseroptik zum Spektrometer (rot). Für die Spektren ist der Spektralbereich von 680 bis 720 nm dargestellt. Die Skalierung der y-Achse unterscheidet sich zwischen a) und b). (Rubinfluoreszenzspektrum: Rubin liegt auf Diamantenculet einer nicht zusammengebauten Druckzelle; Hintergrundspektrum bei abgeschaltetem Laser: Keine Druckzelle im Strahlengang; Rubinfluoreszenzspektrum bzw. Hintergrundspektrum: Aufnahmezeit für die Spektren pro Scan: 13 s; Gezeigte Spektren sind das Mittel aus 10 aufgenommenen Scans).

Die Rubinfluoreszenzspektren können jedoch weitgehend von dem Hintergrundsignal bereinigt werden, indem direkt nach der Aufnahme des Fluoreszenzspektrums eines Rubins der Laser abgeschaltet und ein weiteres Spektrum mit derselben Aufnahmezeit gemessen wird. Das Hintergrundspektrum kann dann von dem Rubinfluoreszenzsignal abgezogen werden. Anhand des in Abbildung 102 dargestellten Beispiels wird deutlich, dass das resultierende Spektrum deutlich weniger verrauscht ist. Damit können in der Folge die charakteristischen R1 und R2 Linien wesentlich besser durch eine geeignete Anpassungsmethode wie der Lorentz-Anpassung beschrieben werden.^[196] Dies geht beispielsweise aus der niedrigeren Standardabweichung für die ausgegebenen Zentrumspositionen I_z der R1 und R2 Linien sowie einem verbesserten R^2 -Wert für die Lorentz-Anpassungen hervor (siehe Tabelle 12). Die absoluten I_z Werte sind allerdings sowohl ohne als auch nach Abzug des Hintergrundsignals nahezu

identisch. Die resultierende Druckdifferenz beläuft sich für dieses Beispiel auf 0,01 GPa.^[197–199] Für die ermittelten *R*-Linienbreiten bei halber Intensität liegen ebenfalls nur geringfügige Unterschiede vor (siehe Tabelle 12).

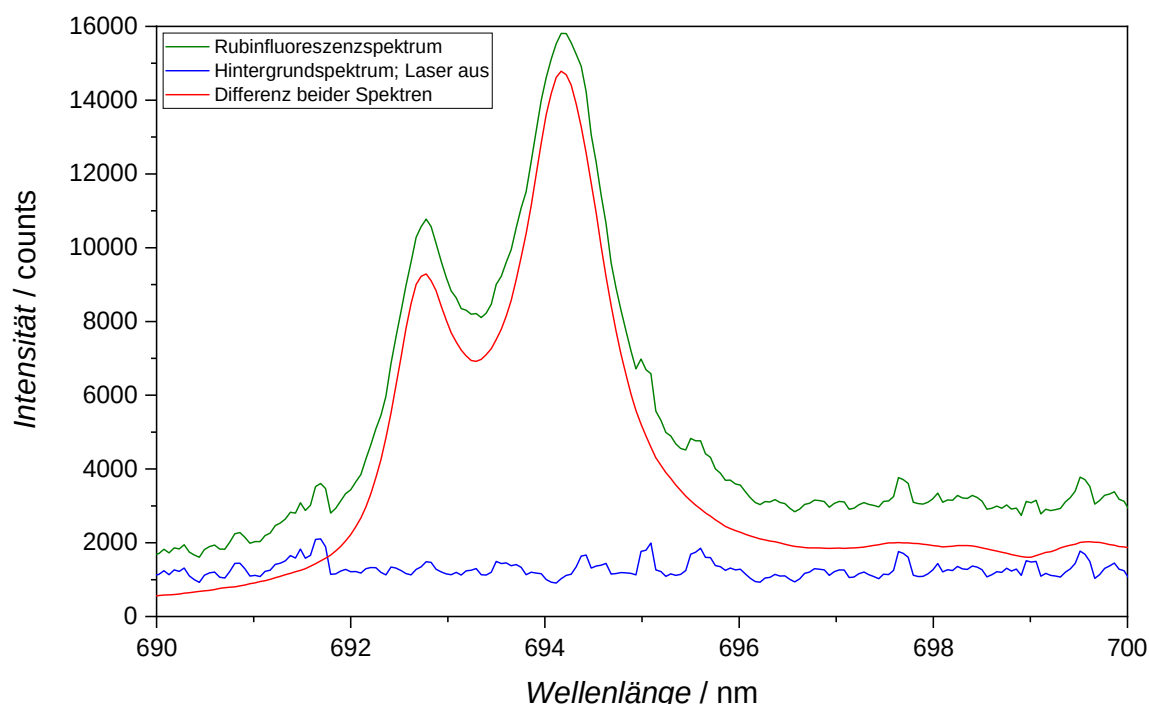


Abbildung 102: Gegenüberstellung eines Rubinfluoreszenzspektrums (grün) und des zugehörigen Hintergrundspektrums (blau). Das aus der Differenz der Spektren resultierende Rubinfluoreszenzspektrum ist in rot dargestellt. Abgebildet sind die Spektren über den Spektralbereich von 690-700 nm. (Rubin liegt auf Diamantenculet einer nicht zusammengebauten Druckzelle; Abschwächung der Laserstrahlung mittels Neutraldichtefilter einer optischen Dichte von 0,5; Aufnahme des Hintergrundspektrums erfolgte bei abgeschaltetem Laser; Aufnahmezeit pro Scan: 18 s; gezeigte Spektren sind das Mittel von 10 Scans)

Verwendete Spektren	Vor Hintergrundabzug	Nach Hintergrundabzug
I_z (R1)	$694,189 \pm 0,010$ nm	$694,185 \pm 0,007$ nm
FWHM (R1)	$1,282 \pm 0,030$ nm	$1,275 \pm 0,023$ nm
I_z (R2)	$692,749 \pm 0,012$ nm	$692,749 \pm 0,009$ nm
FWHM (R2)	$0,619 \pm 0,040$ nm	$0,627 \pm 0,031$ nm
R^2	0,879	0,924

Tabelle 12: Zentrumspositionen I_z für die R1 und R2 Linie sowie deren jeweilige Breite bei halber Höhe des entsprechenden Linienmaximums (FWHM; *Full Width Half Maximum*) basierend auf einer Lorentz-Anpassung. Zusätzlich ist der R^2 -Wert der Lorentz-Anpassung aufgeführt. Je eine Lorentz-Anpassung erfolgte an dem Rubinfluoreszenzspektrum vor und nach Abzug des Hintergrundsignals. Ergänzt sind die aus den Lorentz-Anpassungen hervorgegangenen Standardabweichungen (Experimentelle Details siehe Abbildung 102).

Besonders für die bei hohem Druck aufgenommenen Rubinfluoreszenzspektren kann der Hintergrundabzug von Nutzen sein, da mit Druckzunahme die Intensität des mit dem Fluoreszenzaufbau gemessenen Fluoreszenzsignals der *R*-Linien typischerweise abnimmt. Zurückzuführen ist dies nach

Ref. 41 möglicherweise auf die druckbedingte Annäherung der Brechungsindizes von Druckmedienkomponenten und Diamantstempel. Infolgedessen nimmt der Brennfleckdurchmesser, der auf den Rubin trifft, zu. Dadurch wird eine geringere Fluoreszenz generiert und das Fluoreszenzsignal des Rubins ist nach Austritt aus der DAC weniger fokussiert, weshalb ein geringerer Anteil des Fluoreszenzsignals den Lichtleiter erreicht. Um die verringerte Intensität des Fluoreszenzsignals zu kompensieren, kann entweder die Aufnahmezeit für ein Spektrum erhöht oder auf einen Neutraldichtefilter mit niedrigerer optischer Dichte zurückgegriffen werden. Allerdings kann die Verwendung eines schwächeren Neutraldichtefilters wiederum eine größere temperaturbedingte Rotverschiebung der *R*-Fluoreszenzlinien mit sich bringen. Die Erhöhung der Aufnahmezeit bedingt die Zunahme des Hintergrundsignals, wodurch die charakteristischen *R*-Fluoreszenzlinien relativ aufgeraut erscheinen, doch sollte mit Hilfe des Hintergrundabzugs eine präzise Beschreibung der *R*-Fluoreszenzlinien mittels Lorentz-Anpassung möglich sein. Dies gilt es jedoch noch genauer zu untersuchen. Da sich die ermittelten Druckwerte basierend auf der jeweiligen vom Lorentz-Fit ausgegebenen Maximumsposition der R1-Linie kaum unterscheiden, scheinen die ermittelten Druckwerte für bislang durchgeführte Druckbestimmungen, bei denen das Hintergrundsignal nicht aus dem entsprechenden Rubinfluoreszenzspektrum entfernt wurde, weiterhin valide.

Nicht nur hinsichtlich der Minimierung des Hintergrundsignals gilt es die Aufnahmezeit für ein Spektrum gering zu halten, sondern auch zur Reduzierung des Risikos, eine möglicherweise laserlichtsensitive Probe in der Druckkammer zu beschädigen. Daher sollten neben der Verwendung eines Neutraldichtefilters möglichst geringer optischer Dichte nur Rubine mit intensivem Fluoreszenzsignal in die Druckkammer eingesetzt werden und eine präzise Justage des Fluoreszenzaufbaus vorliegen. Zur weiteren Verbesserung des Fluoreszenzaufbaus bzw. Verringerung der Messdauer wurde die bisher verwendete zwei Meter lange Faseroptik durch eine nur 0,35 m lange Faseroptik ersetzt und das Spektrometer direkt auf Höhe des Ausgangs der Faseroptik aus dem Gehäuse positioniert (siehe Abbildung 98). Somit verläuft die Faseroptik frei von nennenswerten Biegungen zum Spektrometer, womit der Intensitätsverlust des Fluoreszenzsignals abnimmt.

Hinsichtlich des instrumentellen Fehlers ist außerdem auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers mit 0,07 nm und dem Fehler durch den Abstand der Pixel auf dem CCD-Detektor mit 0,05 nm zu verweisen. Unter anderem auf Basis des Pixelabstands beträgt die abgeschätzte Standardabweichung für den ursprünglichen Rubinfluoreszenzaufbau mindestens $\pm 0,1$ GPa.^[41] Da im Rahmen der Optimierung des Fluoreszenzaufbaus das Spektrometer nicht ausgetauscht wurde, wird auch weiterhin von einem instrumentellen Fehler von etwa $\pm 0,1$ GPa ausgegangen.

Der tatsächliche Fehler in der Druckbestimmung wird jedoch zumeist höher liegen, was u. a. von der Qualität des Fluoreszenzspektrums und dem Fehler der mittels Lorentz-Funktion angepassten R1 und R2 Linie abhängt. Auch können Abweichungen in der *R*₁-Bandenposition mit $\leq 0,05$ nm für verschiedene Rubine bei Umgebungsdruck vorliegen.^[41,196] Um den Fehler zu minimieren, der aus der Verwendung unterschiedlicher Rubine resultiert, kann noch vor der Druckstudie für die jeweiligen in der Druckkammer angebrachten Rubine eine Referenzwellenlänge für die R1-Linie bestimmt werden.^[41] Anhand deren relativer druckabhängigen Verschiebung wird dann der Druck ermittelt. Dieser Prozess vereinfacht sich im Fall des optimierten Rubinfluoreszenzaufbaus deutlich, da es nun möglich ist die Rubine in der Druckkammer gezielt anzufahren, sodass einer Verwechslung der Rubine vorgebeugt werden kann. Nichtsdestotrotz wird in dieser Arbeit aufgrund der Ungenauigkeit in der Bestimmung einer abgeschätzten Standardabweichung von der Angabe eines allgemein gültigen Fehlers für die Druckwerte abgesehen. Dies gilt gerade unter dem Aspekt, dass im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Rubinfluoreszenzaufbauten (siehe zusätzlich Kapitel 9.1) sowie verschiedene Druckkalibrierungen verwendet wurden (siehe Kapitel 9).

Zusammenfassend konnte der Rubinfluoreszenzaufbau im Rahmen dieser Arbeit durch gezielte Verbesserungsmaßnahmen deutlich optimiert werden und sollte nun eine Druckbestimmung im Zuge von Hochdruckstudien ermöglichen, ohne etwaige laserlichtsensitive Proben zu beschädigen. Von wesentlichem Vorteil ist die Ergänzung der Strahlteilerplatte in dem Strahlengang, die Anbringung einer Kamera und die Integration von LED-Lichtquellen, wodurch die Druckkammer optisch einsehbar ist. Über das ausgegebene Kamerabild und der nun bekannten Position des Laserintensitätsmaximums können die in der Druckkammer befindlichen Rubine in Messposition gebracht werden, ehe die Laserstrahlung angeschaltet wird. Dadurch reduziert sich die Arbeitszeit mit eingeschaltetem Laser beträchtlich, was nicht zuletzt aus Laserschutztechnischen Gründen von Vorteil ist. Darüber hinaus ist es nun möglich, die einzelnen Rubine in der Druckkammer gezielt anzufahren und zu messen. So kann sichergestellt werden, dass das Fluoreszenzspektrum desselben Rubins über eine Druckstudie hinweg für die Druckbestimmung herangezogen wird. Dies ist vorteilhaft, da sich die zur Druckbestimmung herangezogene R1-Linienpositionen von Rubin zu Rubin selbst bei Umgebungsdruck geringfügig unterscheiden können. Des Weiteren kann nun die druckabhängige Verschiebung der R-Fluoreszenzlinien an allen in der Druckkammer platzierten Rubinen selektiv überprüft werden, wodurch sich ein Druckgradient in der Druckkammer feststellen lässt. Dies ist besonders bei Drücken nahe bzw. oberhalb des hydrostatischen Limits des verwendeten Druckmediums von Interesse. Da die Druckkammer auch während der Fluoreszenzmessungen einsehbar ist, kann im Fall einer Veränderung der Probenposition der Laser direkt abgeschaltet werden, um die laserlichtsensitive Probe zu schützen.

Darüber hinaus konnte aufgeklärt werden, dass es sich bei den systematisch vorliegenden Ausreißern in den Rubinfluoreszenzspektren um Zusatzlinien des Hintergrundsignals des Spektrometers handelt. Gerade bei langer Aufnahmezeit für ein Spektrum zeigte sich infolge des Abzugs des Hintergrundspektrums vom Rubinfluoreszenzspektrum eine erheblich verbesserte Abbildung der charakteristischen R1 und R2 Linie. Die Beschreibung der R-Fluoreszenzlinien mittels Lorentz-Fit ist im Fall der von dem Hintergrundsignal bereinigten Spektren weniger fehlerbehaftet.

Durch die Implementierung eines kürzeren Lichtleiters und einer entsprechend angepassten Spektrometerposition konnte zudem die Abschwächung des Fluoreszenzsignals im Zuge der Signalübertragung zum Spektrometer verringert werden. Zwar ist anzumerken, dass die Justage des optimierten Fluoreszenzaufbaus durch die zusätzlichen Komponenten etwas aufwendiger geworden ist, doch überwiegen die durch die Verbesserungen erzielten Vorteile diesen Aufwand bei Weitem.

7.2 Konstruktion und Installation eines Aufbaus für kryogene Füllprozesse

Neben der Laserlichtsensitivität mancher in dieser Arbeit untersuchten metallorganischen Komplexe (siehe Kapitel 9) stellt deren Sensitivität gegenüber einigen Druckmedien eine besondere experimentelle Herausforderung dar. Standardmäßig nutzbare Druckmedien, wie eine 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol (4:1 MeOH:EtOH) oder aber eine 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan (1:1 iso-/n-Pentan) konnten daher in einigen Fällen nicht verwendet werden. Bei Kontakt der metallorganischen Proben mit diesen Druckmedien tritt häufig eine optisch erkennbare Veränderung der Kristalle ein. Dabei kann es sich u. a. um eine Verfärbung, Eintrübung oder aber deutliche Abnahme der Probendimensionen durch Auflösungsprozesse handeln. Abbildung 103 stellt exemplarisch die Eintrübung sowie Oberflächenaufrauung eines Testkristalls von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) bei Kontakt mit 4:1 MeOH:EtOH bzw. das partielle Auflösen eines Testkristalls von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) bei Kontakt mit 1:1 iso-/n-Pentan dar. Hält sich die Löslichkeit der Probe in dem Druckmedium in Grenzen schließt dies das Druckmedium für eine Hochdruckstudie nicht zwangsläufig aus (siehe Kapitel 9.2.4). Allerdings verringert sich die Anzahl möglicher Füllversuche mit dem Kristall, ehe dieser für die beispielsweise vorgesehenen Röntgenbeugungs-

Hochdruckstudien zu klein ist. Daher sollte die Abnahme der Probendimensionen bei der Auswahl eines für die Messmethode geeigneten Einkristalls berücksichtigt werden. Als Alternative zu diesen lösungsmittelbasierten Druckmedien steht prinzipiell das (Germanium-alkyl) Öl Daphne 7575 der Firma Idemitsu Kosan zur Verfügung.^[88] Dieses zeigte jedoch bei Kontakt mit sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit getesteten metallorganischen Verbindungen eine ausgeprägte Reaktivität mit der Probe selbst und kommt somit nicht als Druckmedium infrage. Exemplarisch ist in Abbildung 103c an einem Testkristall von **10** die drastische Änderung der Morphologie nach Zugabe von Daphne 7575 gezeigt. Die sich bildenden Bläschen, welche die Probe umgeben, deuten auf eine ausgeprägte Zersetzung der Probe unter Gasentwicklung (ev. Freisetzung von CO) und somit auf eine Reaktion mit dem Druckmedium hin.

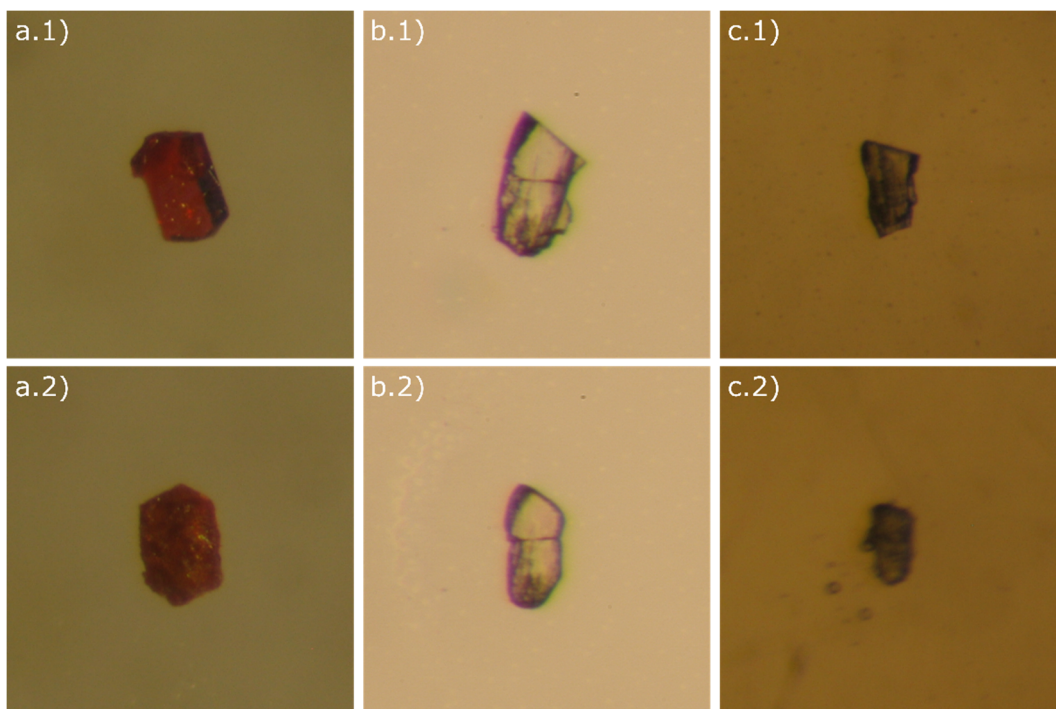


Abbildung 103: Bilder mit der Ziffer 1 zeigen die jeweilige Probe vor Zugabe des in Frage kommenden Druckmediums und Bilder mit der Ziffer 2 nach erfolgter Zugabe des Druckmediums. a) Testkristall von **4** vor bzw. nach Zugabe einer etwa 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol. b) Testkristall von **10** vor bzw. nach Zugabe von 1:1 iso-/n-Pentan. c) Testkristall von **10** vor bzw. nach Zugabe des Druckmediums Daphne 7575.

Hinsichtlich dieser Problematik wird deutlich, dass für die routinemäßige Durchführung druckabhängiger Untersuchungen an metallorganischen Komplexen ein möglichst inertes Druckmedium benötigt wird. Als Option kommen hierfür beispielsweise Edelgase oder aber Stickstoff infrage (siehe Kapitel 2.1.4). Bezüglich der Auswahl eines dieser Druckmedien gilt es die Komplexität des jeweiligen Füllprozesses einer DAC zu berücksichtigen. Denn bevor die Füllung einer Diamantstempelzelle mit einem dieser Gase als Druckmedium erfolgen kann, müssen diese zunächst verdichtet werden. Dies ist notwendig, da aufgrund der hohen Kompressibilität der Gase anderenfalls kein ausreichend großer Widerstand der Verringerung des Druckkammerdurchmessers während des Schließprozesses entgegenwirken würde (siehe Kapitel 2.1.4). Im Fall von Stickstoff und Argon mit Siedepunkten von 77,3 K^[24] bzw. 87,3 K^[24] ist die Durchführung kryogener Füllprozesse mit den jeweilig verflüssigten Gasen eine vergleichsweise einfach zu verwirklichende Option.^[64] Anders als beispielsweise für Helium, das aufgrund seines deutlich tieferliegenden Siedepunkts durch Ausübung

von Druck verdichtet werden muss, müssen für den kryogenen Füllprozess einer Druckzelle keine Behältnisse konstruiert werden, die Drücken von etwa 0,1-0,2 GPa standhalten (siehe Kapitel 2.1.4).^[64,67] Aus diesen Gründen wurde eine Konstruktion angestrebt, die kryogene Füllprozesse von Druckzellen unter Verwendung von flüssigem Stickstoff bzw. Argon ermöglicht. Bei der Konstruktion entsprechender Versuchsaufbauten lag das Hauptaugenmerk zunächst auf der Durchführbarkeit von Füllprozessen mit flüssigem Stickstoff als Druckmedium. Grund hierfür ist u. a. das verglichen mit Argon höhere hydrostatische (N_2 : 2,4 GPa; Ar: 1,2 GPa)^[64] bzw. quasi-hydrostatische Limit (N_2 : 13 GPa; Ar: 9 GPa)^[64] von N_2 .

Grundsätzlich kann für den kryogenen Füllprozess die vorbereitete und noch geöffnete Diamantstempelzelle in einem beispielsweise von außen mittels flüssigen Stickstoffs gekühltem Behältnis platziert werden, das anschließend mit dem kondensierten bzw. kondensierenden Gas gefüllt wird. Sobald davon ausgegangen werden kann, dass das verflüssigte Gas über den Zwischenraum eines Diamanten und dem Gasket in die Druckkammer gelangt ist und diese vollständig ausfüllt, wird der Schließprozess der DAC noch in dem Behältnis abgeschlossen.^[64,67,200]

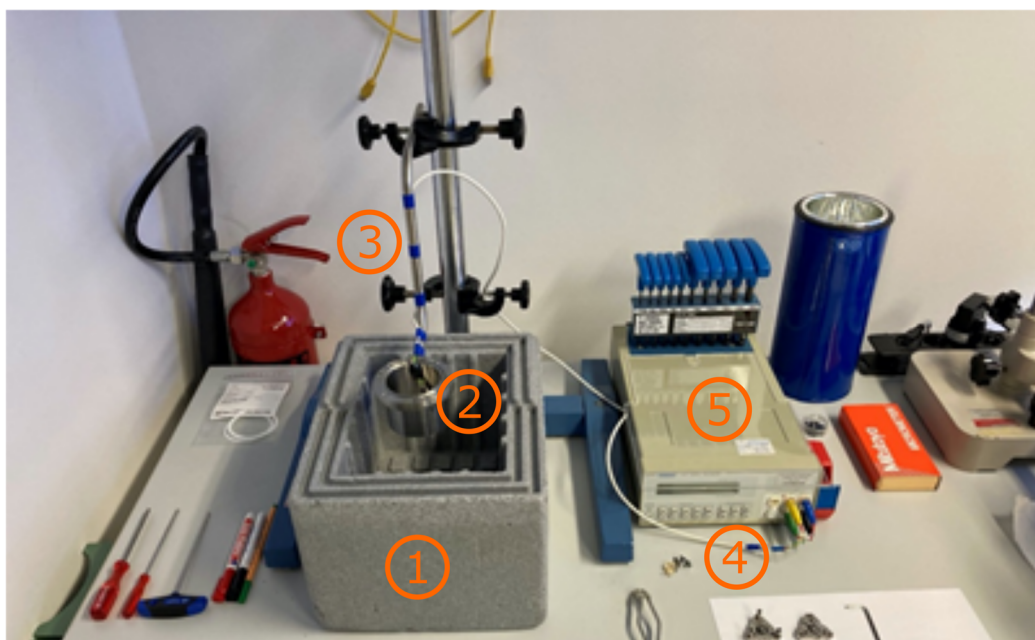


Abbildung 104: Aufbau zur Füllung von Merrill-Bassett-DACs mit flüssigem Stickstoff als Druckmedium. Orangene Ziffern heben die wesentlichen Komponenten des Aufbaus hervor. 1) Mit flüssigem Stickstoff gefüllte Styroporbox. 2) Edelstahlgefäß mit der darin eingesetzten noch geöffneten Druckzelle und dem am Boden angebrachten Temperatursensor. 3) Ein Edelstahlrohr verbindet das Edelstahlgefäß mit dem Stativ und ermöglicht dessen Höhenverstellbarkeit. 4) Ein mit dem Temperatursensor verbundenes digitales Multimeter (PREMA 5017) gibt die Temperatur in Nähe der Druckzelle aus. 5) Zugeschnittene Plexiglasscheibe zur passgenauen Abdeckung der Styroporbox.

Als Vorlage für die Konstruktion eines solchen Aufbaus, der die Füllung von Merrill-Bassett-DACs mit flüssigem Stickstoff erlaubt, diente eine entsprechende Vorrichtung am Paul-Scherer-Institut (PSI) in der Schweiz. Entsprechend den Bedürfnissen der im Zuge der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurde ein geringfügig modifizierter Aufbau konstruiert und installiert (siehe Abbildung 104). Dieser setzt sich im Wesentlichen aus einer Styroporbox, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann und einem höhenverstellbaren Edelstahlgefäß zusammen. Die für den Füllprozess vorbereitete Druckzelle wird in das Edelstahlgefäß eingesetzt, in dessen Boden eine der Grundfläche der MB-DAC entsprechende Vertiefung hineingefräst wurde. Dadurch wird bei anschließender Durchführung des

Schließprozesses der Druckzelle ein Verdrehen der DAC verhindert. Dementsprechend ist die vorliegende Konstruktion allerdings nur für den MB-Druckzellentyp geeignet. Für Füllungen mit einem anderen Druckzellentyp muss ein weiteres Edelstahlgefäß mit entsprechend abgestimmter Vertiefung angefertigt werden. Neben der in das Edelstahlgefäß hineingefrästen Vertiefung ist ein Temperatursensor (Pt100) mittels Tieftemperaturkleber (Stycast) befestigt, der mit einem digitalen Multimeter (PREMA 5017) verbunden ist, und eine Bestimmung der Temperatur in Nähe der DAC erlaubt. Das Edelstahlgefäß ist durch ein Edelstahlrohr an einem Stativ befestigt, wodurch eine einfache Höhenverstellung gewährleistet wird. Eine zugeschnittene Plexiglasscheibe erlaubt nach Absenkung des Edelstahlgefäßes in das Stickstoffbad ein passgenaues Abdecken der Styroporbox. Somit kann sich in der Styroporbox eine Stickstoffatmosphäre ausbilden und die Menge des sich in der Box ablagernden Eises reduziert werden, ohne dass der optische Zugang in das Edelstahlgefäß blockiert wird.

Im Folgenden wird der Ablauf eines kryogenen Füllprozesses unter Verwendung des im Rahmen dieser Arbeit installierten Aufbaus skizziert und auf die Herausforderungen des Füllprozesses eingegangen. Nach Positionierung der Probe und der Rubine in der Druckkammer der MB-DAC (siehe Kapitel 2.2.1) wird diese zunächst zusammengesetzt. Die Schrauben der Druckzelle, die der Druckgenerierung dienen, sind so weit zu lösen, dass die obere Zellohlfte etwas angehoben werden kann. Dieser Abstand zwischen dem Diamanten der oberen Zellohlfte und dem Gasket ist erforderlich, damit das Druckmedium in die Druckkammer gelangen kann. Kontrastreiche Markierungen auf den Schraubenköpfen helfen, um auch unterhalb der Oberfläche des flüssigen Stickstoffs deren Position und Ausrichtung zu erkennen. Die vorbereitete Druckzelle wird anschließend in das Edelstahlgefäß eingesetzt und dieses bis zu dessen Oberkante in flüssigen Stickstoff abgesenkt, mit welchem die Styroporbox zu etwa zwei Drittel gefüllt ist. Daraufhin empfiehlt es sich, die Styroporbox mit der Plexiglasscheibe abzudecken. Sobald der Temperatursensor am Boden des Edelstahlgefäßes eine Temperatur von etwa -196 °C anzeigt und diese stabil ist, wird das Edelstahlgefäß weiter abgesenkt, sodass sich dieses mit flüssigem Stickstoff füllt. Nachdem die Menge an aufsteigenden Gasblasen signifikant abgenommen hat, können die Schrauben der DAC schrittweise angezogen und der Schließprozess abgeschlossen werden. Da die Druckkammer während des Schließprozesses optisch nicht einsehbar ist, kann nicht beurteilt werden, ob die Probe und/oder einer bzw. mehrere der Rubine während des Füllprozesses aus der Druckkammer herausgeschwemmt worden sind. Auch kann nicht beurteilt werden, ob die Schrauben weit genug angezogen wurden, um eine Versiegelung der Druckkammer garantieren zu können. Jedoch ist von einem übermäßigen Anziehen der Schrauben zur Sicherstellung einer Versiegelung abzusehen, damit nicht bereits zu Beginn der Druckstudie ein allzu hoher Druck in der Druckkammer generiert wird. Ob der Füllprozess erfolgreich war, zeigt sich erst nach Herausnahme der Druckzelle aus dem Edelstahlgefäß und einer darauffolgenden Inspektion der wieder auf Raumtemperatur aufgewärmten DAC unter dem Mikroskop oder der Durchführung von Rubinfluoreszenzmessungen zur Druckbestimmung (siehe Kapitel 2.1.5).

Im Zuge der Charakterisierung des kryogenen Füllprozesses werden die Auswirkungen der thermischen Beanspruchung der Druckzellen deutlich. So löst sich der auf Passung in den Edelstahlkorpus der oberen Zellohlfte der DAC geklemmte Wolframcarbidsitz mit dem darin eingelassenen Diamantstempel (siehe Kapitel 2.2.1) nach wenigen Füllversuchen aus dem Verbund (siehe Abbildung 105a). Ursächlich hierfür sind vermutlich die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsfaktoren der einzelnen Komponenten der DAC. Problematisch ist das Herauslösen des Wolframcarbidsitzes, da dadurch die aufeinander abgestimmte Justage der Diamantstempel beider Zellohlfte verloren geht (siehe Kapitel 2.2.1). Folglich muss in diesem Fall zunächst eine Justage der Diamantstempel stattfinden, ehe eine weitere Druckstudie absolviert werden kann. Um die Anzahl möglicher Füllzyklen mit den MB-DACs zu erhöhen, wird der Wolframcarbidsitz der oberen Zellohlfte nach erfolgter Justage der Diamantstempel zusätzlich mit einem Tieftemperaturkleber (Stycast) fixiert (siehe Abbildung 105b).

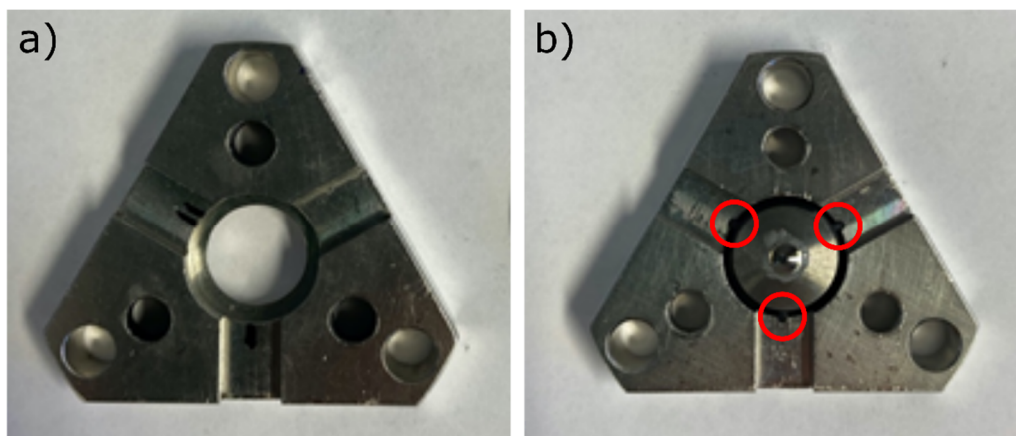


Abbildung 105: Aufsicht auf die obere Zelhälfte einer MB-DAC. a) Nach Durchführung kryogener Füllprozesse löste sich der Wolframcarbidsitz mit dem daran befestigten Diamanten aus dem Edelstahlkorpus. b) Erneut in die obere Zelhälfte eingesetzter Wolframcarbidsitz. Rote Kreise heben die Verbindungsstellen hervor an denen der Wolframcarbidsitz mit Stycast an dem Edelstahlkorpus befestigt wurde.

Darüber hinaus korrodieren infolge der Stickstoff-Füllprozesse, die außerhalb einer inerten Schutzgasatmosphäre erfolgen, die aus Stahl gefertigten Führungsstifte der MB-DAC. Diese Problematik kann minimiert werden, wenn der Füllprozess beispielsweise innerhalb einer mit Schutzgas gefüllten Glovebox durchgeführt wird. Statt auf flüssigen Stickstoff wird hier auf Argon als Druckmedium zurückgegriffen (siehe Kapitel 2.1.4), welches direkt aus der Argonatmosphäre der Glovebox kondensiert wird. Ein Vorteil dieses Vorgehens für den Füllprozess ist zudem, dass auch stark hygroskopische und/oder luftempfindliche Proben in eine DAC eingebaut und druckabhängig untersucht werden können. Denn neben der gesamten Probenpräparation könnte auch der Füllprozess der DAC innerhalb einer Argon-Glovebox erfolgen. Für die Kondensation des Argons aus der Argonatmosphäre einer Glovebox macht sich der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Aufbau (siehe Abbildung 106), wie auch das in Ref. 67 skizzierte Schema, den etwa 10 K oberhalb von flüssigem Stickstoff liegenden Siedepunkt von Argon zu Nutze.^{liv} Der Aufbau dieser Arbeit umfasst ein in die Argon-Glovebox eingebrachtes Kupfergefäß, welches dem für die Stickstofffüllungen konstruierten Edelstahlgefäß ähnelt. Auf Kupfer wurde wegen dessen höheren Wärmeleitfähigkeit gegenüber Edelstahl zurückgegriffen. In den Boden des Kupfergefäßes wurde wiederum eine Einkerbung hineingefräst, welche der Grundfläche der MB-DACs entspricht und einer Verdrehung der Druckzelle während des Schließvorgangs der DAC vorbeugt. Eingefasst ist das Kupfergefäß von einem höheren Edelstahlzylinder, der nach außen hin isoliert und über eine Dichtung an der Bodenplatte der Argon-Glovebox angebracht ist. Innerhalb des Edelstahlzylinder ist ein Zwischenboden angebracht, welcher mit Hilfe von nach außen hin zugänglichen Anschlüssen mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann. Der flüssige Stickstoff in dem Zwischenboden wird durch einen beständigen Nachfluss stetig ausgetauscht. Durch diesen Mechanismus wird dem erwähnten Prinzip kryogener Füllprozesse folgend eine Abkühlung der innerhalb der Argon-Glovebox liegenden Kontaktfläche des Kupfergefäßes unterhalb der Siedetemperatur von Argon erreicht, wodurch gasförmiges Argon in dem Gefäß kondensiert. Mittels Regulierung der Durchflussmenge flüssigen Stickstoffs durch den Zwischenboden des Edelstahlzylinders ist eine Kontrollierung der Füllgeschwindigkeit des Kupfergefäßes mit flüssigem Argon möglich.

^{liv} Siehe dazu den von Wittlinger *et al.* beschriebenen Aufbau zur kryogenen Füllung einer Druckzelle, wobei verflüssigtes Argon in ein stickstoffgekühltes Behältnis hinzugegeben wird in dem sich die DAC befindet.^[200]

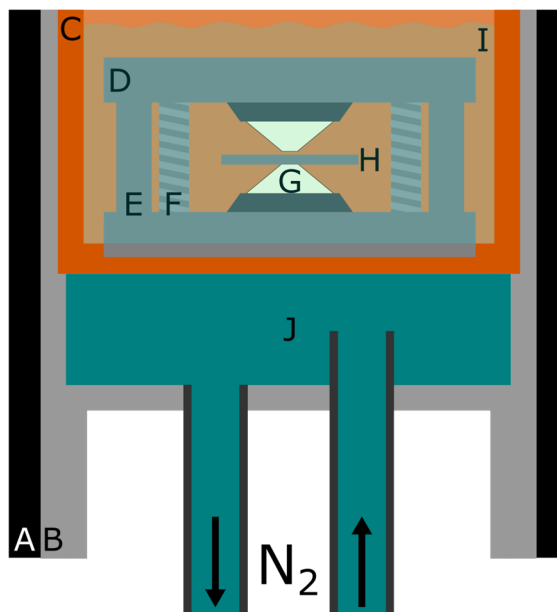


Abbildung 106: Aufgeschnittene schematische Darstellung des konstruierten und innerhalb einer Argon-Glovebox installierten Aufbaus zur Durchführung kryogener Füllprozesse von MB-DACs unter Verwendung von flüssigem Argon als Druckmedium. A: Isolierung des Edelstahlzylinder; B: Edelstahlzylinder; C: in Edelstahlzylinder eingelassenes Kupfergefäß; D: MB-DAC; E: Führungsstifte der MB-DAC; F: Schrauben der MB-DAC zur Druckgenerierung; H: Edelstahlgasket; G: Diamantstempel; I: kondensiertes Argon; J: Mit flüssigem Stickstoff gefüllter Zwischenboden des Edelstahlzylinders.

Das wesentliche Prozedere sowie die Herausforderungen des Füllvorgangs einer Diamantstempelzelle mit flüssigem Argon gleicht jenem mit flüssigem Stickstoff. Entsprechend wird auch in dem noch leeren Kupfergefäß innerhalb der Argon-Glovebox eine MB-DAC platziert, deren obere Zellhälfte leicht angehoben ist. Durch den so vorliegenden Spalt zwischen dem Gasket und dem Diamanten der oberen Zellhälfte kann das kondensierte Argon in die Druckkammer gelangen. Sobald flüssiges Argon die Druckzelle vollständig umgibt und keine weiteren Gasblasen mehr aufsteigen, werden die Schrauben der DAC schrittweise angezogen und die Druckkammer somit versiegelt. Wiederum an den Schraubenköpfen der MB-DAC angebrachte Markierungen helfen einzuschätzen, inwieweit diese angezogen werden müssen, ohne bereits zu hohe Drücke innerhalb der Probenkammer zu generieren. Ob der Füllprozess erfolgreich war, kann auch in diesem Fall erst nach erneuter Aufwärmung der Diamantstempelzelle auf Raumtemperatur bestimmt werden.

Abschließend ist festzuhalten, dass die im Rahmen dieser Doktorarbeit angefertigten sowie installierten Aufbauten die Durchführung kryogener Füllprozesse von MB-DACs sowohl mit flüssigem Stickstoff als auch mit Argon als Druckmedium zulassen. Damit stellen diese Aufbauten eine essenzielle Ergänzung des Equipments für Hochdruckstudien am Lehrstuhl CPM dar. Denn die Verwendung von Stickstoff bzw. Argon als Druckmedium stellt die zur Untersuchung reaktiver metallorganischer Verbindungen benötigte inerte Umgebung bereit. Dadurch ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit, reaktive metallorganische Verbindungen mittels druckabhängiger Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen untersuchen zu können. Bislang können die kryogenen Füllprozesse mit den hier vorgestellten Aufbauten lediglich mit Merrill-Bassett-DACs durchgeführt werden. Die installierten Aufbauten bieten nach Konstruktion eines angepassten Edelstahl- sowie Kupfergefäßes allerdings auch die Möglichkeit, beispielsweise auch auf die vorliegende Boehler-Platten-DAC^[41,82] zurückgreifen zu können.

7.3 Hochdruckstudien an einem neuen Röntgendiffraktometer

Bislang erfolgten druckabhängige Röntgendiffraktionsstudien am Lehrstuhl CPM unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Bruker SMART-APEX Diffraktometers. Ausgestattet ist dieses Standard-Röntgendiffraktometer mit einem D8 Goniometer, das eine *fixed θ* Geometrie aufweist, einem APEXII CCD-Detektor sowie einer $\text{I}\mu\text{S}$ Ag- K_α Mikrofokus-Röntgenstrahlungsquelle (Incoatec) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$. Darüber hinaus beinhaltet das Gerätesetup eine *open flow* Stickstoffkühlung, bei welcher es sich um das System Cryostream 700 von Oxford Cryosystems handelt.^[201] Diese Stickstoffkühlung ermöglicht die routinemäßige Durchführung von Röntgendiffraktionsstudien unter Normaldruckbedingungen bis hin zu $T \sim 80 \text{ K}$. Als herausfordernd erweist sich hingegen die Durchführung von Hochdruckstudien an diesem nicht speziell dafür ausgerüsteten Diffraktometer. Dies betrifft u. a. die Justage der in einer DAC eingesetzten Probe in das Goniometerzentrum. Denn die schräge, gekippte Ausrichtung der Druckzelle im Zuge der Zentrierung bedingt beispielsweise für eine MB-DAC mit deren relativ hohen Eigengewicht häufig eine Verdrehung der DAC noch während der Justage. Auch während des Röntgenbeugungsexperiments ist eine Dejustage der zuvor zentrierten Druckzelle möglich, wodurch die Datenqualität stark beeinträchtigt werden kann.

Aus diesem Grund stellt die Inbetriebnahme eines Röntgendiffraktometers, das speziell auf die Anforderungen von Ladungsdichtestudien und die strukturelle Untersuchung von Proben unter extremen Bedingungen abgestimmt ist, einen erheblichen Vorteil dar. Unter dem Begriff der extremen Bedingungen wird hier die Ausübung hoher Drücke sowie die Abkühlung von Proben hin zu tiefen Temperaturen verstanden. Eine detaillierte Beschreibung zur Funktionsweise von Hard- und Software sowie den einzelnen Bestandteilen dieses Hochdruck-Tieftemperatur-Diffraktometers (HTD2) ist dem Artikel 202 zu entnehmen. Hervorzuheben ist die Möglichkeit einer simultanen Ausübung hoher Drücke P und einer Variation der Temperatur T in Experimenten unter Verwendung des neu installierten Diffraktometersetups. Die Durchführbarkeit solcher kombinierter Hochdruck-Tieftemperatur-Röntgenbeugungsstudien, die häufig nur an Messaufbauten von Synchrotroneinrichtungen erfolgen, stellt eine Besonderheit dieses Aufbaus dar (siehe beispielsweise die Referenzen 203 – 206). Erste mit dem HTD2 durchgeführte P - sowie T -abhängige Röntgendiffraktionsstudien an einkristallinen Proben der Festkörperverbindung Sc_3CoC_4 , die in Kooperation mit Herrn Jan Langmann durchgeführt und deren Ergebnisse in den Artikeln 202 und 207 vorgestellt wurden, belegen den hohen Stellenwert der P - T -abhängigen Röntgenbeugungsexperimenten bei der Untersuchung physikalischer Phänomene zukommt (siehe auch Kapitel 7.3.2). Erwähnenswert ist, dass die wesentlichen Komponenten des HTD2 allesamt kommerziell erhältlich sind. Lediglich ergänzende Komponenten wie die Probenhalterungen für den Kryostathalter, die Detektorhalterung oder die Kollimatorhalterung wurden entsprechend der experimentellen Anforderungen lehrstuhlintern entworfen. Die Software für den Betrieb des HTD2 wurde ebenfalls von Grund auf lehrstuhlintern von Herrn Jan Langmann, Dr. Andreas Fischer und PD Dr. Georg Eickerling entwickelt. Im Nachfolgenden werden die hinsichtlich des Schwerpunktes druckabhängiger Röntgenbeugungsstudien zentralen Komponenten des HTD2, deren Anordnung und das eigens entwickelte Zentrierungsprozedere für einkristalline Proben vorgestellt.

7.3.1 Gerätekonzept und Hochdruckstudien bei Raumtemperatur

Bei dem Goniometer des HTD2 handelt es sich um eine 4-Kreis Eulerwiege (Fa. *Huber*, 1 in Abbildung 107). Als Röntgenstrahlungsquelle kommt eine $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 Upgrade Ag- K_α Quelle (*Incoatec*, 2 in Abbildung 107) zum Einsatz. Die Bragg-Reflexe der Probe werden von einem Pilatus3 R 300 K Pixeldetektor (*Dectris*, 3 in Abbildung 107) detektiert, der eine CdTe-Schicht besitzt und einen hohen dynamischen Bereich aufweist.^[208,209] Ein Vorteil dieser neuen Generation von Hybrid-Pixeldetektoren ist, dass diese nahezu kein intrinsisches Hintergrundsignal aufweisen.^[210] Zudem ermöglicht der hohe

dynamische Bereich der Detektoren die Aufnahme schwacher Bragg-Reflexe ohne eine zwangsläufige Überbelichtung intensiverer Reflexe zur Folge zu haben.

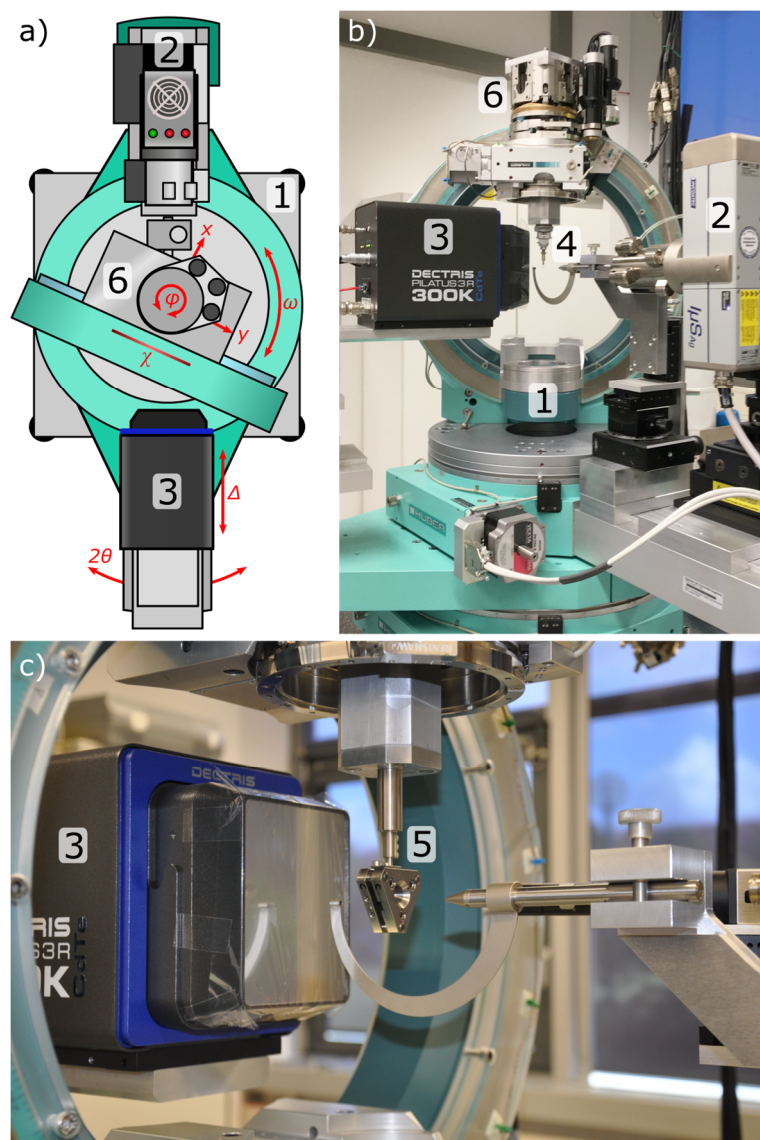


Abbildung 107: a) Schematische Darstellung des Hochdruck-Tieftemperatur-Diffraktometers (HTD2). b) Dargestellt ist ein Foto des HTD2, im Zuge der Aufnahme eines hochauflösenden Beugungsintensitätsdatensatzes bei Raumtemperatur, wobei sich die einkristalline Probe auf einem Goniometerkopf der Fa. *Huber* befindet. c) An der Probenhalterung für Hochdruckstudien angebrachte MB-DAC. Die Zuordnung der Komponenten zu den Ziffern ist dem Text zu entnehmen. Graphik a) und b) sind minimal abgewandelt aus Ref. 202 übernommen.^{lv}

Für die Fixierung von Proben auf das Goniometer stehen verschiedene Halterungen zur Verfügung, die es nach Art des Röntgenbeugungsexperiments auszuwählen gilt. So gibt es Probenhalterungen für rein temperaturabhängige Röntgenbeugungsstudien (z. B. ein Goniometerkopf der Fa. *Huber*, 4 in Abbildung 107), Hochdruckstudien (5 in Abbildung 107) oder kombinierte Hochdruck-Tieftemperatur-Studien (siehe Abbildung 111). Der für Hochdruckmessungen bei Raumtemperatur konstruierte Halter

^{lv} Nachdruck aus Ref. 202 (publiziert unter der CC 4.0 Lizenz: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) mit Genehmigung zur Weiterverwendung durch die IUCr Journale (<https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S160057672200766X>).

erlaubt eine stabile Befestigung selbst schwerer Druckzellen unter Verwendung mehrerer Klemmschrauben. Damit ist für Druckzellen wie die Merrill-Bassett-DAC eine Verschiebung der DAC bzw. Probe selbst bei extremen Goniometerpositionen nahezu ausgeschlossen. Die Gerätegeometrie des HTD2 ermöglicht außerdem eine Anbringung der DAC parallel zur Hauptachse φ des Goniometers (siehe Abbildung 107), was die Justage der Probe erheblich vereinfacht. Für die optische Zentrierung der Probe ist das Diffraktometer mit einer CMOS-Kamera ausgestattet, die sich auf Höhe des Röntgenstrahls befindet und in der Horizontalebene um etwa 27° zu dieser verdreht ($\omega = 27^\circ$) ist. Bei geeigneter Ausrichtung des Goniometers bzw. der Druckzelle gewährt die senkrecht zur DAC liegende Kamera einen Einblick in die Druckkammer. Die Probe kann mit Hilfe der Schrittmotoren des an dem χ -Kreis befestigten Kryostalthalters (6 in Abbildung 107) entlang der Achsen x_{cryo} , y_{cryo} und z_{cryo} verfahren und so präzise in das Zentrum des Röntgenprimärstrahls justiert werden. Die z_{cryo} -Achse verläuft dabei parallel zur φ -Achse. Durch eine 180° Drehung der Druckzelle um die φ -Achse kann die Probenposition überprüft und gegebenenfalls optimiert werden. Dabei ist anzumerken, dass geometrische Einschränkungen des Kryostalthalters eine Drehung um mehr als 180° ausschließen. Damit sind Vorder- und Rückseite der DAC nur bei wenigen Goniometereinstellungen mit der Kamera einsehbar. Auch für druckabhängige Röntgenbeugungsstudien bedeutet der eingeschränkte φ -Bereich einen Nachteil, da damit der ohnehin durch den Druckzellenkorpus nur eingeschränkt zugängliche reziproke Raum nicht durch redundante Daten ergänzt werden kann.

Im Fall von Diamantstempelzellen unterliegt die optische Justage der Probe allerdings einer gewissen Unsicherheit, wie es von den Autoren Angel *et al.* beschrieben wird.^[192] So kann der hohe Brechungsindex der Diamanten ($n_D > 2,4$) bei einer abweichenden senkrechten Ausrichtung des Diamantstempels zur Kameraachse einen optischen Versatz bedingen (Parallaxe). Aus einer Verkippung der DAC bzw. des Diamantstempels um 2° gegenüber der optischen Achse der Kamera kann beispielsweise ein optischer Versatz der Probe um ca. $30\ \mu\text{m}$ resultieren.^[192] Hinsichtlich der MB-DACs kommt erschwerend hinzu, dass zur Druckerhöhung die Schrauben der DAC einzeln angezogen werden. Dadurch kann im Verlauf der Hochdruckstudie eine konstant parallele Ausrichtung der Diamantstempel zueinander nicht garantiert werden. Wird die DAC zur Kontrolle der Justage der Probe von der Vorder- auf die Rückseite gedreht, so kann es auch aufgrund dessen zu Abweichungen in der Probenposition kommen. Darüber hinaus ergibt sich für die beabsichtigten P - sowie T -abhängigen Röntgendiffraktionsstudien die Notwendigkeit, die Druckzelle in speziellen Probenkammern zu platzieren (siehe Kapitel 7.3.2). Diese können beispielsweise aus Beryllium gearbeitet sein (siehe Abbildung 109a) und den optischen Zugang zur Probe verhindern. Aus diesen Gründen ist eine Justagemethodik von Nutzen bzw. erforderlich, die eine Zentrierung der Probe in das Goniometerzentrum des Diffraktometers unter Zuhilfenahme des Messsignals erlaubt und dabei ohne optischen Zugang zur Probe durchführbar ist (siehe beispielsweise die Referenzen ^[211–213]).

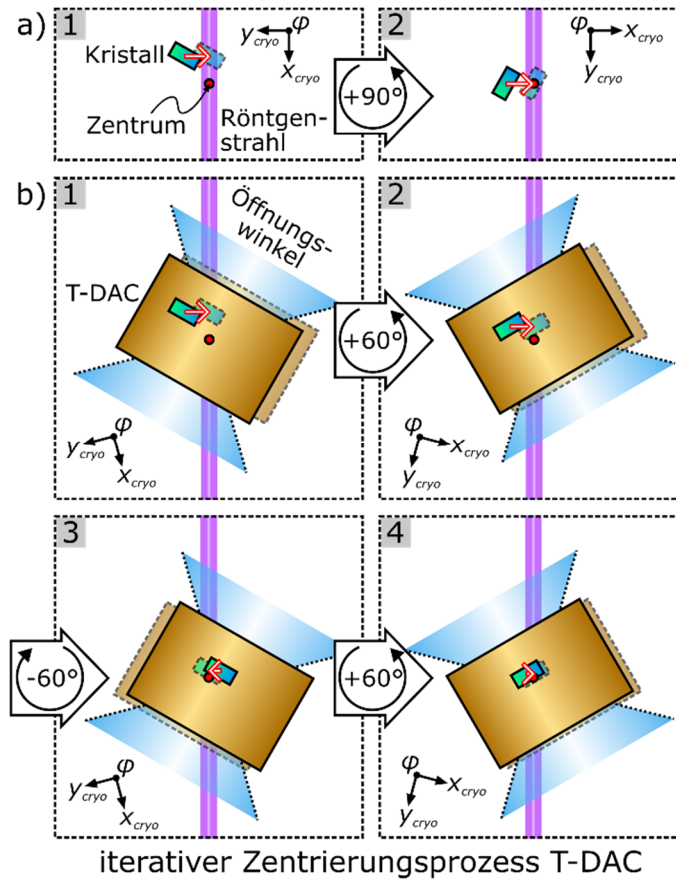


Abbildung 108: Schematische Darstellung der am HTD2 eingeführten Zentrierungsroutine für freistehende Proben (a) und für Proben innerhalb einer Diamantstempelzelle wie der T-DAC (b). Gezeigt ist jeweils die Aufsicht auf die Probe bzw. die T-DAC entlang der φ - bzw. z_{cryo} -Achse. Die zugrundeliegende Abbildung wurde aus Ref. 202 entnommen und wurde hier minimal abgewandelt.^{lv}

Der für das HTD2 verfolgte Zentrierungsansatz sieht vor, die Probenzentrierung auf Basis der Intensitätsmaximierung von Bragg-Reflexen vorzunehmen und wird entsprechend zu Ref. 202 im Nachfolgenden vorgestellt. Die Maximierung der Reflexintensitäten wird im Wesentlichen erreicht, wenn sich ein Großteil des Volumens der einkristallinen Probe im Röntgenprimärstrahl befindet. Um dies zu bewerkstelligen, wird die Probe nacheinander entlang dreier senkrecht zueinanderstehender Achsen durch den Röntgenprimärstrahl bewegt (siehe Abbildung 108). Ermöglicht wird diese Abrasterung durch die Bewegung der motorisierten Achsen x_{cryo} , y_{cryo} und z_{cryo} des Kryostathalters. Wichtig ist, dass die Probe für die einzelnen Achsen-Scans senkrecht durch den Röntgenprimärstrahl bewegt wird, da andernfalls verbreiterte Profile für die Bragg-Reflexe vorliegen, was die Genauigkeit der Justagemethodik herabsetzt. Im Zuge der Röntgenbeugungsexperimente bzw. der Achsenscans werden in äquidistanten Versetzungsschritten der Probe Beugungsbilder aufgenommen, wofür für viele Proben bereits Belichtungszeiten von 1 – 2 s ausreichend sind.

Die Programmierung des HTD2 ermöglicht die Durchführung des Justageverfahrens bei beliebigen Goniometerpositionen. Um jedoch weiterhin die für eine optimierte Justage erforderliche senkrechte Bewegung der DAC bzw. der Probe durch den Röntgenstrahl sicherzustellen, erlaubt die Software des HTD2 eine kombinierte Bewegung mehrerer Kryostatachsen. Diese Möglichkeit erweist sich gerade bei Durchführung druckabhängiger Röntgenbeugungsstudien als vorteilhaft. Zwar ist eine Drehung der Druckzelle um 90° zwischen zwei Justage-Schritten prinzipiell umsetzbar, doch verhindert der eingeschränkte Öffnungswinkel der Druckzellen ein Eintreten des Röntgenprimärstrahls in die

Druckkammer. Dementsprechend kann lediglich auf einen Rotationswinkel kleiner 90° zurückgegriffen werden, was eine senkrechte Bewegung der DAC durch den Röntgenprimärstrahl entlang von x_{cryo} und y_{cryo} verhindert. Zumeist erfolgt die Zentrierung der Probe deshalb an zwei Zentrierungspositionen, zwischen denen eine Drehung der DAC um 60° liegt (siehe Abbildung 108b). Der Unterschied zwischen den Translationsvektoren von weniger als 90° bedingt jedoch, dass jene nicht unabhängig voneinander sind und deshalb ein iteratives Vorgehen im Zuge der Zentrierung erforderlich ist (siehe Abbildung 108b). Lediglich für die z_{cryo} -Achse genügt weiterhin ein einzelner Translationsachsen-Scan für die Höhenausrichtung des Kristalls. Eine optische Justage der Probe in das Goniometerzentrum stellt jeweils die Ausgangssituation für die auf Bragg-Reflexintensitäten basierende Zentrierungsroutine dar. Kommt es im Fall von temperaturabhängigen Messungen zu einer Kontraktion der Probenhalterung, führt dies gerade entlang z_{cryo} zu einem Versatz der Probe aus dem Röntgenstrahl.^[202] Daher wurde der oben beschriebene Justagevorgang von Herrn Jan Langmann, Dr. Andreas Fischer und PD Dr. Georg Eickerling vollständig softwareseitig automatisiert, so dass er beispielsweise bei Temperaturscans nach jedem Temperaturschritt automatisch ausgeführt werden kann.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde für Röntgendiffraktions-Hochdruckstudien am HTD2 bei Raumtemperatur ein Standardmessprogramm bestehend aus neun φ -Scans erstellt (siehe Tabelle 13). Anwendung fand dieses u. a. für die druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien an den Proben $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**3**) (siehe Kapitel 9.2.2), $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) (siehe Kapitel 9.2.3) und $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSil}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10-d**) (siehe Kapitel 9.2.4). Das Standardmessprogramm setzt sich aus drei Messblöcken bestehend aus je drei φ -Scans zusammen. Die φ -Scans eines Messblocks werden bei identischen 2θ - bzw. ω -Winkeln, jedoch unterschiedlichen ϵ -Winkeln ausgeführt. Letztere decken in 30° Schritten einen ϵ -Winkelbereich von 60° ab (siehe Tabelle 13). Die 2θ - bzw. ω -Winkel liegen standardmäßig bei 0° , -14° und -28° . Wird auf eine vollständige optische Justage der in der Druckzelle eingebauten Probe verzichtet und die Zentrierung lediglich unter Verwendung der optimierten Justagemethodik des HTD2 durchgeführt, können Röntgenbeugungsexperimente auch bei 2θ - bzw. ω -Winkeln von 0° , -28° und $+28^\circ$ erfolgen (siehe Kapitel 9.2.1). Eine rein optische Justage der Proben verhindert die Durchführung von Röntgendiffraktionsmessungen bei einem 2θ - bzw. ω -Winkel von $+28^\circ$ aufgrund der hierfür erforderlichen Ausrichtung der DAC auf dem Goniometer und den bestehenden Limitierungen des Kryostathalters für Drehungen um φ . Mit der Änderung des 2θ -/ ω -Winkels zwischen den Messblöcken ist eine Zunahme der auf die jeweilige Probe abgestimmten Belichtungszeit (Dt) verbunden. Der Abstand (D) zwischen Probe und Detektor ist standardmäßig auf 70 mm festgesetzt. Die Schrittweite ($D\varphi$) liegt bei $0,5^\circ$. Ein φ -Scan einer Hochdruck-Röntgenbeugungsmessung beinhaltet die Aufnahme eines φ -Scanbereichs ($SD\varphi$) von ca. $84,0^\circ$ und deckt somit die Öffnungswinkel der verwendeten Diamantstempelzellen ab. Den Startwinkel eines φ -Scans (φ_{start}) gilt es für jeden Druckpunkt neu zu prüfen, da dieser nach erneuter Befestigung der Druckzelle auf dem Goniometer geringfügig variiert. Für die Messblöcke zwei und drei muss der Winkel φ_{start} entsprechend der vorliegenden Drehung um ω korrigiert werden (siehe Tabelle 13).

$\varphi_{\text{start}} [^\circ]$	$D\varphi [^\circ]$	$SD\varphi [^\circ]$	$Dt [s]$	$c [^\circ]$	$\omega [^\circ]$	$2\theta [^\circ]$	$D[\text{mm}]$
4,0	0,5	84,0	20,0	180,0	0,0	0,0	70,0
4,0	0,5	84,0	20,0	150,0	0,0	0,0	70,0
4,0	0,5	84,0	20,0	210,0	0,0	0,0	70,0
-10,0	0,5	84,0	50,0	180,0	-14,0	-14,0	70,0
-10,0	0,5	84,0	50,0	150,0	-14,0	-14,0	70,0
-10,0	0,5	84,0	50,0	210,0	-14,0	-14,0	70,0
-24,0	0,5	84,0	90,09	180,0	-28,0	-28,0	70,0
-24,0	0,5	84,0	90,09	150,0	-28,0	-28,0	70,0
-24,0	0,5	84,0	90,09	210,0	-28,0	-28,0	70,0

Tabelle 13: Standardmessprogramm für die Durchführung druckabhängiger Röntgendiffraktionsstudien unter Verwendung des HTD2. Die Werte für den Startwinkel φ_{start} und die Belichtungszeit Dt sind beispielhaft aus dem Messprogramm zur Druckstudie an $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz}-N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) für $P = 2,3$ GPa entnommen (siehe Kapitel 9.2.3). Die Einfärbung der Felder in unterschiedliche Grautöne grenzt die drei Messblöcke eines Röntgenbeugungsexperiments voneinander ab (siehe Text).

Die Auswertung der in dieser Arbeit aufgenommenen Datensätze erfolgt mit Hilfe der Software *CrysAlis^{Pro}* (siehe Kapitel 9.2 und 9.3).^[214,215] Detektorbilder die im Zuge von Röntgenbeugungsexperimenten mit dem HTD2 aufgezeichnet wurden, können aufgrund der Euler-Geometrie des Diffraktometers jedoch nicht ohne Weiteres in *CrysAlis^{Pro}* ausgewertet werden. Stattdessen ist eine Konvertierung der Bilder bzw. der zugehörigen Geometrieinformationen in die von *CrysAlis^{Pro}* standardmäßig verwendete k -Geometrie erforderlich. Dazu wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit in Kooperation mit Dr. Andreas Fischer ein in Perl entwickeltes Konvertierungsprogramm geschrieben, welches die Konvertierung der Bilder vornimmt. Dieses Skript invertiert das Vorzeichen des $2\theta/\omega$ -Winkels, ordnet den φ -Scans bei $c = \pm 30^\circ$ den entsprechenden k -Winkel zu, und passt den ω - und φ_{start} -Winkel entsprechend des bestimmten k -Winkels an.^[216,217]

7.3.2 Druck- und temperaturabhängige Röntgendiffraktionsstudien

Für ein grundlegendes Verständnis physikalischer Phänomene wie dem Zusammenhang von Ladungsdichtewellen und einer auftretenden Supraleitung kann es notwendig sein, sowohl den Parameter Druck P als auch die Temperatur T zu verändern. Dies zeigt sich beispielsweise an den niederdimensionalen Systemen $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$ ^[218], TiSe_2 ^[219] und CsV_3Sb_5 ^[220].^[202] Um strukturelle Hochdruck-Tiefteperatur-Untersuchungen auch lehrstuhlintern an einem weiteren interessanten Beispiel wie dem niederdimensionalen Festkörpersystem Sc_3CoC_4 durchführen zu können, das im Rahmen P - T -abhängiger Magnetisierungsmessungen einen signifikanten Anstieg der Volumensupraleitung zeigt^[207,221], wurde sowohl die Hard- als auch die Software des HTD2 kontinuierlich erweitert. Innerhalb dieses Unterkapitels werden nun die Komponenten des HTD2 eingeführt, die eine Durchführung T - sowie P - T -abhängiger Röntgenbeugungsmessungen erlauben. Hinsichtlich der strukturellen Erkenntnisse die aus den erfolgten P - T -abhängigen Röntgenbeugungsstudien an Sc_3CoC_4 unter Verwendung des HTD2 erhalten werden konnten, sei auf die Referenzen 202 und 207 verwiesen.

Für die Abkühlung einkristalliner Proben stehen am HTD2 u. a. ein *closed cycle* Helium Kryostat (DE-202SG) als auch ein Helium-flow Kryostat (Helitran LT-3G) zur Verfügung, die beide von ARS stammen. Die mit diesen Kühlvorrichtungen zugänglichen Temperaturbereiche liegen für ersteren Aufbau bei $300\text{ K} > T > 6\text{ K}$ und für letzteren bei $80\text{ K} > T > 2\text{ K}$.^[202] Eine am Kühlfinger angebrachte

Heizspule in Kombination mit einem PID-Temperatur-Regler vom Typ 331/335 von Lake Shore erlaubt ein präzises Ansteuern und Halten von Messtemperaturen. Auskunft über die Messtemperatur geben zwei Temperatursensoren (Lakeshore DT-670-SD), wovon ersterer am Kühlfinger und letzterer in Probennähe angebracht ist. Für rein temperaturabhängige Röntgendiffraktionsstudien, die als Referenz für die Hochdruck-Tiefemperatur-Studien dienen, befindet sich die jeweilige an einen *MiTeGen* Micromount angebrachte Probe in einer mittels Vakuumpumpe evakuierten Probenkammer. Die Wärme- bzw. Vakuumschilde dieser Kammer sollten nur geringfügig mit der Röntgenstrahlung wechselwirken und ein möglichst niedriges Untergrundsignal auf dem Pixeldetektor generieren.^[222] Hierzu stehen für das HTD2 zwei Optionen zur Auswahl: (i) Eine Kombination zweier unterschiedlich großer Beryllium-Wärme- bzw. Vakuumschilde (siehe auch Abbildung 109a) und (ii) eine Kombination zweier Edelstahl-Wärme- bzw. Vakuumschilde mit kreisrunden Öffnungen bzw. Fenstern, wobei es sich um den DMX Würfel von ARS handelt (siehe Abbildung 109b). Problematisch bei der Verwendung von (i) ist, dass die Probe mit diesen Schildern optisch nicht mehr einsehbar ist und Detektoraufnahmen durch einen stark strukturierten Untergrund kontaminiert werden (siehe Abbildung 109a).^[202,223–225] Dieser Untergrund stellt insbesondere bei der Auswertung der Beugungsintensitätsdatensätze eine Herausforderung dar. Zudem ist im Zusammenhang mit den Berylliumschilden hervorzuheben, dass erst Ergänzungen in der Software, die die Zentriermethode betreffen, erlaubten trotz des fehlenden optischen Zugangs eine präzise Justage einkristalliner Proben durchzuführen, welche für den Ablauf von Röntgenbeugungsexperimenten essenziell ist. Aus der Kombination beider Berylliumschilde resultiert eine effektive Abschirmung von Wärmestrahlung, wodurch die Probe auf Temperaturen von etwa 6 K (*closed cycle* Helium Kryostat) bzw. 2 K (Helium-flow Kryostat) abgekühlt werden kann. Die rundum gleichmäßig beschaffenen Berylliumschilde sind dabei so konstruiert, dass diese den zugänglichen reziproken Raum nicht zusätzlich einschränken.

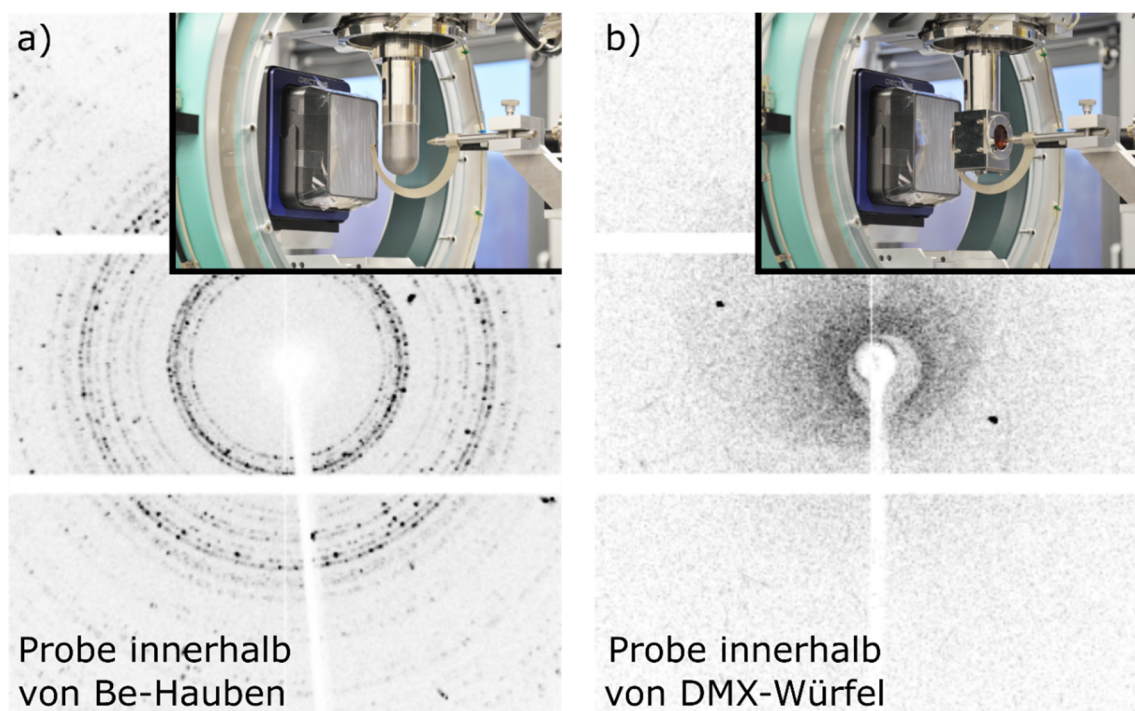


Abbildung 109: a) Befindet sich eine einkristalline Probe von Sc_3CoC_4 innerhalb der von den Be-Wärme- bzw. Vakuumschilden vorgegebenen Probenkammer (siehe eingesetztes Foto) ergibt sich auf dem Bild des Pixeldetektors ein ausgeprägter Untergrund. b) Ist die Sc_3CoC_4 -Probe von dem DMX-Würfel umgeben, dessen zwei Fenster mit Kaptonfolie verkleidet sind (siehe eingesetztes Foto), ist ein beträchtlicher Teil der Detektorfläche abgeschattet. Sowohl a) als auch b) wurden der Veröffentlichung 202 entnommen und minimal abgewandelt.^{lv}

Im Gegensatz dazu wird der zugängliche reziproke Raum im Fall von (ii) erheblich eingeschränkt. Verantwortlich dafür ist maßgeblich das innere Edelstahl-Konvektionsschild mit dessen vier kreisrunden Öffnungen, das zumeist mit dem DMX-Würfel kombiniert wird. Durch Drehung des Kryostathalters inklusive der Probenhalterung um die φ -Achse trifft der Röntgenprimärstrahl im Zuge eines φ -Scans unvermeidlich auf den Edelstahlkorpus zwischen zwei Fenstern, wodurch der Messbereich signifikant eingegrenzt wird. Testweise durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente mit dem inneren Edelstahl-Konvektionsschild zeigten, dass der Öffnungswinkel der Fenster etwa 70° beträgt. Aus Abbildung 109b geht hervor, dass durch den geringen Durchmesser der Fenster keine vollständige Ausleuchtung der Detektorfläche möglich ist. Die vier kreisrunden Fenster des DMX-Würfels weisen einen größeren Durchmesser auf und schränken den Messbereich nicht weiter ein. Jeweils zwei gegenüberliegende Fenster des Würfels sind mit Kaptonfolie bzw. Edelstahlplatten versehen und dichten die Probenkammer ab (siehe Abbildung 109b). Durch Verwendung der Edelstahlplatten statt weiterer Kaptonfenster wird eine optimierte Abschirmung von Wärmestrahlung erreicht, infolgedessen die Probe zu tieferen Temperaturen abgekühlt werden kann. Um die Abschirmung der Wärmestrahlung weiter zu verbessern wurden die Öffnungen des inneren Edelstahlschildes, welche zu den Edelstahlplatten ausgerichtet sind, mit Aluminiumfolie verkleidet. Auch wenn trotz dieser Maßnahmen, die mit dem *closed cycle* Helium Displex und dem DMX-Würfel erreichbare Tiefsttemperatur oberhalb derer liegt, die mit den Berylliumschilden realisiert werden kann ($T \approx 6$ K), so ist doch die weiterhin gewährleistete optische Zugänglichkeit zur Probe vorteilhaft. Dies ermöglicht mitunter auch bei tiefen Temperaturen eine optische Vorzentrierung der Probe. Außerdem wird von den Kaptonfenstern kein strukturierter, sondern vielmehr ein kontinuierlicher Untergrund auf den Bildern des Pixeldetektors generiert (siehe Abbildung 109b).^[202,223] Testweise Röntgenbeugungsexperimente bei Raumtemperatur an einem Sc_3CoC_4 -Einkristall in und außerhalb der Probenkammer des DMX-Würfels zeigten allerdings, dass sehr schwach ausgeprägte Beugungsmuster aufgrund der Kaptonfenster bereits nicht mehr detektiert werden können. So genügt die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Kaptonfenstern, um die für Sc_3CoC_4 charakteristischen diffusen Streifen im reziproken Raum nicht mehr detektieren zu können.^[226]

Für die druckabhängigen Röntgendiffraktionsstudien bei tiefen Temperaturen wird auf die in Kapitel 2.2.3 vorgestellte Diacell Tozer-DAC (T-DAC) von Almax easyLab^[109] zurückgegriffen.^{lvi} Die mit einem Durchmesser von lediglich 11,5 mm gegenüber anderen Druckzellen dieser Arbeit sehr kompakte T-DAC (siehe Abbildung 110) sollte dabei u. a. eine Abkühlung unter Zuhilfenahme von *open flow* Stickstoffkühlungen ermöglichen, die an labortypischen Diffraktometern angebracht werden können. Tests mit der T-DAC unter Verwendung einer standardmäßigen *open flow* Stickstoffkühlung (*Oxford Cryosystems*; Cryostream 700), die an einem *Bruker SMART-APEX* Diffraktometer montiert ist (siehe Kapitel 7.3), erwiesen sich allerdings aufgrund von Eisbildung als problematisch. So wird u. a. durch das schon im Zuge der Justage auf den Diamanten abgelagerte Eis eine präzise optische Probenzentrierung erheblich erschwert. Zurückzuführen ist die Eisbildung vermutlich auf Verwirbelungen des Stickstoffstroms, dessen Durchmesser nicht genügt, um die Druckzelle vollständig zu umschließen.

^{lvi} Die weiteren in Kapitel 2.2 vorgestellten Druckzellen eignen sich u. a. hinsichtlich der von den verschiedenen Wärme- bzw. Vakuumschilden vorgegeben Probenkammerdimensionen sowie der Kühlleistung der Kryostaten nicht für Hochdruck-Tieftemperatur-Röntgenbeugungsmessungen.

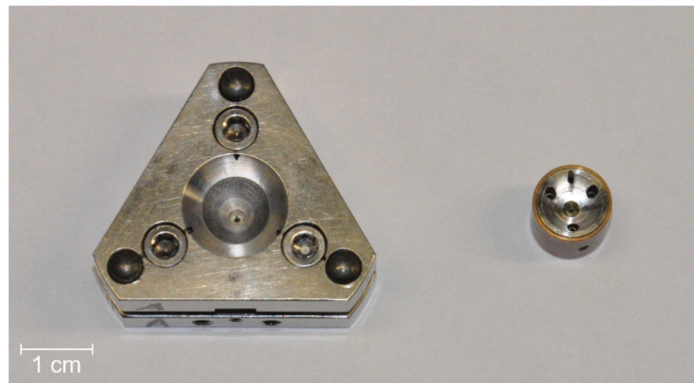


Abbildung 110: Direkter Vergleich der Ausmaße einer MB-DAC (links) gegenüber jenen der kompakteren T-DAC (rechts). Die Druckzellen können wie abgebildet auf einem Goniometer eines Röntgendiffraktometers angebracht werden.

Um im Zuge von P - T -abhängigen Röntgenbeugungsexperimenten die T-DAC innerhalb der vorgestellten Probenkammern des HTD2 zu befestigen und gleichzeitig eine optimierte Wärmeankopplung der T-DAC an den Kühlfinger der Kryostaten zu gewährleisten, dient eine speziell hierfür in Kooperation mit Dr. Andreas Fischer konstruierte Kupferhalterung (siehe Abbildung 111). Diese setzt sich mitunter aus einem Kupferzylinder zusammen, in welchen die T-DAC eingesetzt und gegen Verdrehung gesichert werden kann. Eine Abflachung an der Zylinderaußenseite ermöglicht das Festklemmen eines Temperatursensors (Lake Shore DT-670-SD) in Nähe der T-DAC (siehe Abbildung 111). Befindet sich die T-DAC in der Probenkammer des DMX-Würfels, so liegt die an der Kupferhalterung ermittelte Temperatur etwa 10 – 20 K oberhalb der unmittelbar am Kühlfinger gemessenen Temperatur.

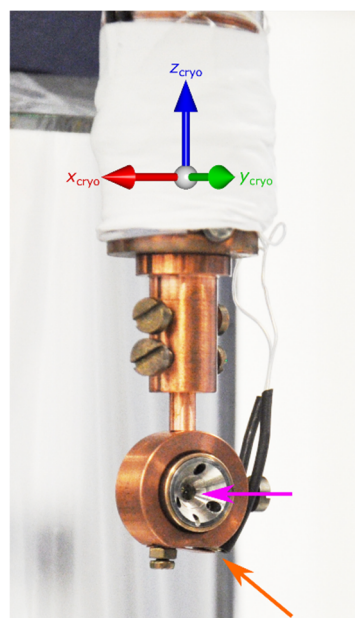


Abbildung 111: Für die T-DAC konstruierte Kupferhalterung zur optimierten Wärmeankopplung der Druckzelle an den Kühlfinger des verwendeten Kryostaten. Ein Koordinatensystem stellt die Orientierung der Achsen des Kryostathalters dar. Ein pinkfarbener Pfeil hebt die Position der Probe innerhalb der T-DAC hervor, während ein orangener Pfeil auf den am Kupferferring festgeklemmten Temperatursensor deutet. Die ursprüngliche hier leicht abgewandelte Abbildung stammt aus Ref. 202.^{iv}

Im Gegensatz zur Temperatur wird der innerhalb der Druckkammer der DAC vorliegende Druck bislang lediglich vor Beginn und nach Beendigung eines *P-T*-abhängigen Röntgendiffraktionsexperiments bestimmt. Für die Druckermittlung wird sich der Rubinfluoreszenzmethodik bedient (siehe Kapitel 2.1.5 sowie Literatur in den Referenzen 202 und 207). Gerade zu Beginn der Hochdruck-Tieftemperatur-Röntgendiffraktionsstudien an Sc_3CoC_4 Einkristallen konnte ein teils signifikanter Druckanstieg nach erneuter Aufwärmung der T-DAC von bis zu 0,7 GPa festgestellt werden.^[207] Mit Erreichen eines Drucks von etwa 4,0 GPa fiel die ermittelte Druckdifferenz vor und nach Abkühlung der T-DAC allerdings deutlich geringer aus. Dass es im Zuge der Abkühlung einer Druckzelle, die wie die T-DAC auf dem „Spannschloss-Konzept“ basiert, zu einem erheblichen Druckanstieg kommen kann, berichtet auch Graf *et al.*^[109] Aus diesem Grund wäre es von Vorteil, wenn die Druckbestimmung an der gekühlten Druckzelle und somit direkt vor Beginn eines Röntgenbeugungsexperiments vorgenommen werden könnte.

Um dieses Ziel in Zukunft umzusetzen wäre es beispielsweise weiterhin möglich auf Rubinfluoreszenzmessungen zurückzugreifen oder die Druckbestimmung mittels zusätzlicher Röntgenbeugungsexperimente an Druckkalibranten in der DAC vorzunehmen.

Für *in situ* Rubinfluoreszenzmessungen, für welche sich die T-DAC noch in der Probenkammer des HTD2 befindet, wären weitere Ergänzungen des Gerätesetups notwendig. So würde es u. a. der Ergänzung eines Lasers zur Anregung des Rubinfluoreszenzsignals sowie der Installation eines Spektrometers zur Signalverarbeitung benötigen. Im Fall der von den Beryllium-Wärmeschilden vorgegebenen Probenkammer wären hinsichtlich des fehlenden optischen Zugangs in die Druckkammer zusätzliche optische Komponenten erforderlich, um beispielsweise die Laserstrahlung in die Probenkammer einzukoppeln. Wie dies funktionieren kann, zeigen z. B. die Autoren Povedano *et al.*^[206] Allerdings unterliegt der Messaufbau dieser Autoren etwas weniger Limitierungen, da jene keine Beugungsmessungen in Transmission, sondern in „Rückstreuung“ planen. Prinzipiell eignet sich der DMX-Würfel mit dessen transparenten Kaptonfenstern daher besser für diese Art der Druckbestimmung, da der Laser hier von außen in die Probenkammer eingekoppelt werden könnte. Damit wäre dieser Aufbau vergleichbar mit dem von Nakano *et al.* beschriebenem Setup, deren *closed-cycle* Helium-Kühlung allerdings statt der Kapton-Fenster mit Mylar-Fenstern ausgestattet ist.^[186] Abgesehen von der Erzeugung des Rubinfluoreszenzsignals stellt auch dessen Übertragung an das Spektrometer eine Herausforderung dar. Denn die Faseroptik, die das Rubinfluoreszenzsignal zum Spektrometer leitet, sollte sich idealerweise möglichst nahe an der Druckkammer befinden.

Den experimentellen Herausforderungen zum Trotz kommt den *in-situ* Rubinfluoreszenzmessungen im Rahmen von Hochdruck-Tieftemperatur-Studien an Synchrotroneinrichtungen hohes Interesse zu.^[186,203,206,227,228]

Die zweite erwähnte Methodik der *in situ* Druckbestimmung im Zuge von Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen macht sich die Zellparameter- bzw. Zellvolumenänderung der Einheitszelle von hochsymmetrischen Druckkalibranten wie NaCl oder SiO_2 von Nutzen (siehe Kapitel 2.1.5). Die Genauigkeit, mit welcher der Druck bestimmt werden kann, hängt hier generell von der Präzision der ermittelten Zellparameter ab. Voraussetzung zur Durchführung zunächst notwendiger Testmessungen am HTD2 ist die Identifikation eines geeigneten Druckkalibranten für den zu messenden Druck- und Temperaturbereich mit einer dazu vorliegenden präzisen Kalibration in Form einer Zustandsgleichung. Ein möglicherweise geeigneter Druckkalibrant für die Tests stellt NaCl dar, für dessen Anwendung in der Literatur einige Beispiele sowie Diskussionen zu finden sind.^[228–231] Einen allgemeinen Nachteil dieser Druckbestimmungsmethodik stellen allerdings die zusätzlichen Bragg-Reflexe des Druckkalibranten dar, welche mit Reflexen der Probe überlagern können (siehe Kapitel 2.1.5) und damit die Auswertung der Röntgenbeugungsdaten erschweren.

Zusammenfassend wird durch Inbetriebnahme des HTD2 sowohl die standardmäßige Durchführung struktureller Hochdruckstudien bei Raumtemperatur vereinfacht als auch die Umsetzung von

Hochdruck-Tieftemperatur-Röntgendiffraktionsstudien ermöglicht. Dass letztere Experimente damit auch außerhalb von Synchrotroneinrichtungen durchgeführt werden können, stellt eine besonders hervorzuhebende Eigenschaft des HTD2 dar. Für die Realisierung der P - sowie T -abhängigen Röntgenbeugungsmessungen erwies sich die von Almax easyLab vertriebene Tozer-DAC (siehe Kapitel 2.2.3) als geeignet. Im Zuge der bislang erfolgten Hochdruck-Tieftemperatur-Röntgendiffraktionsstudien wurden Drücke bis zu $P = 5,5$ GPa generiert und Tieftemperaturen von etwa 2 K erreicht.^[202,207] Eine Druckerhöhung jenseits von 5,5 GPa ist dabei grundsätzlich möglich.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bestand darin, aufzuklären, inwieweit die Ergebnisse von Hochdruckstudien an metallorganischen Komplexen zum Verständnis des Mechanismus einer C-H-/Si-H-Bindungsaktivierung beitragen können. Insbesondere stand dabei die Frage im Fokus, ob Druck einen geeigneten Kontrollparameter zur Steuerung der Bindungsaktivierung darstellt. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte Verbindungen dreier metallorganischer Komplexreihen druckabhängig untersucht, die Intermediate entlang der Reaktionskoordinate einer oxidativen Additionsreaktion repräsentieren. Zu Beginn der Reaktionskoordinate ist der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**5**)^[39] – sowie dazu verwandte Verbindungen – einzuordnen. Weiter fortgeschritten ist die oxidative Additionsreaktion im Fall von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**)^[33,47]. Das zuletzt betrachtete Tantalocensilyldihydrid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (**15**)^[33] repräsentiert einen Komplex nahezu am Ende der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition. Zur Diskussion druckinduzierter M-H-/M $\cdots$ H-, C-H- und Si-H-Atomabstandsänderungen wurde im Folgenden – in Abwesenheit von Neutronenbeugungsdaten – auch auf Resultate theoretischer Festkörperrechnungen zurückgegriffen. Strukturverfeinerungen eines literaturbekannten Röntgenbeugungsdatensatzes zu $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ bei Umgebungsdruck zeigen zwar, dass für hochauflösende Röntgenbeugungsdaten mit Unterstützung durch DFT-Methoden wie z. B. im Fall des *NoSpherA2*^[111,112] Ansatzes (siehe Kapitel 3.4) Bindungslängen zu Wasserstoffatomen approximativ modelliert werden können, jedoch hat sich diese Methode für die betrachteten Druckstudien bei inhärent niedriger Auflösung/Datenvollständigkeit als unzureichend herausgestellt (siehe Kapitel 5). Daher wurden C-H-Bindungsaufweitungen bzw. -kompressionen mit Hilfe von Rot- bzw. Blauverschiebungen der entsprechenden Streckschwingungen via IR- bzw. Ramanspektroskopie nachgewiesen und quantifiziert.

η^1 σ -Alkan-Pt(II)-Komplexe: Druckstudien am Beginn der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition einer C-H-Bindung

Unter Umgebungsdruck erfolgte Untersuchungen zu **5** und den verwandten Verbindungen $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**2-d**) und $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) belegen eine signifikante Aktivierung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls infolge der Koordination an das Platinatom. Diese C-H-Bindungsaktivierung äußert sich sowohl in einer Rotverschiebung der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode als auch in einer Elongation der an das Platinatom koordinierenden C-H-Bindung.^[33,40,41,46] Die stärkste C-H-Bindungsaktivierung liegt dabei für **5** vor. Dahingegen scheint die Substitution einer Phenylgruppe durch elektronenziehende Liganden wie Brom oder Chlor, die die Ladungsdichte am Übergangsmetallatom verringern, für die Stärke der Fixierung des Trichlormethan-Moleküls an den Pt(II)-Komplex und die damit verbundene Aktivierung der C-H-Bindung von Nachteil zu sein. Dies wird mit einer Schwächung der für die Bindungsaktivierung relevanten $\text{Pt}(\text{d}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ Rückdonation in Zusammenhang gebracht.^[33,40,46] Koordiniert die C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls nicht an das Platinatom, sondern im Fall von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**3**) an dessen Chlorido-Liganden fällt die Bindungsaktivierung nochmals deutlich schwächer aus. Diese Beobachtung bekräftigt die Einschätzung, dass es sich bei der $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung in den Komplexen **2-d**, **4** und **5** – anders als für die $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wechselwirkung in **3** – um keine klassische Wasserstoffbrückenbindung handelt.^[33,40,46]

Durch Druckerhöhung kann der Abstand zwischen der η^1 -koordinierenden C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls und dem Platinatom verringert werden, wodurch eine Verstärkung der attraktiven Wechselwirkung erzielt wird. Neben der Stärkung bestehender $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen erfolgt durch die Kompression der Probe auch die Ausbildung sekundärer attraktiver $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen, die durch die druckabhängigen Untersuchungen des unkoordinierten Pt(II)-

Komplexes $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (**1**; siehe Kapitel 4.1.1)^[33,40] erstmals dokumentiert wurden. Diese attraktiven, sekundären intermolekularen $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen wurden dabei von C-H-Bindungen eines (btz- N,N')-Liganden eines benachbarten Moleküls ausgebildet. Damit allerdings merkliche C-H-Bindungsaktivierungen eintreten, bedarf es eines kritischen $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstands von $\leq 2,9$ Å bzw. einer $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Distanz von $\leq 3,8$ Å (siehe Kapitel 4.3.1). Erst mit Unterschreiten dieser kritischen Atomabstände liegt eine ausreichend starke $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung vor, die eine druckbedingte Zunahme der C-H-Kraftkonstante kompensieren oder gar überkompensieren kann. Bemerkenswerterweise kann dieser Effekt auch bei bereits relativ hohen Drücken von etwa 6,0 GPa noch auftreten. In Abwesenheit partiell-kovalenter oder sekundärer intermolekularer $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen erfährt $\nu(\text{C-H})$ für $P > 0$ GPa typischerweise eine nahezu linear verlaufende Blauverschiebung. Liegt hingegen eine ausreichend starke $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung vor, die für $P > 0$ GPa eine Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ bewirken kann, so nimmt das Ausmaß der Rotverschiebung in der Regel mit Druckanstieg ab und geht zumeist bei einem Druck von etwa 4 GPa in eine Blauverschiebung über. Fällt der $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Atomabstand unter einen Wert von 3,2 Å – bzw. der $\text{Pt}\cdots\text{H}$ -Atomabstand unterhalb von ca. 2,1 Å – konnte für keinen der betrachteten Komplexe eine sich fortsetzende Rotverschiebung festgestellt werden (siehe Kapitel 4.3.1).

Die Druckstudien zur Untersuchung der $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung belegen somit, dass hydrostatischer Druck als externer Kontrollparameter zur Steuerung der C-H-Bindungsaktivierung herangezogen werden kann. Im Fall der $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung in **3** ist dagegen die druckinduzierte Rotverschiebung der zum Trichlormethan-Molekül gehörenden $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode im Vergleich zur $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung in **2-d**, **4** und **5** (siehe Kapitel 4.3.1) gering. Möglicherweise beruhen diese Unterschiede auf der unterschiedlichen Natur der $\text{Cl}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ -(klassische Wasserstoffbrückenbindung) und $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung (η^1 σ -Alkanbindung oder nicht-klassische Metall-Wasserstoffbrückenbindung). Eine eindeutige Aussage, inwieweit dies nun auf den unterschiedlichen Wechselwirkungsmodus zurückzuführen ist, kann allerdings nicht getroffen werden. Für **5** fällt die druckinduzierte C-H-Bindungsaktivierung des Trichlormethan-Moleküls am stärksten aus.^[40] Neben einer ausgeprägten Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ kann hierbei – in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 1 beschriebenen ersten Szenario – auch eine druckbedingte Zunahme der C-H-Bindungslänge festgestellt werden (siehe Kapitel 4.3.1). Die Rotverschiebung einer C-H-Streckschwingungsmode ist allerdings nicht zwangsläufig mit einer Elongation der C-H-Bindung verbunden. Häufig konnte für den Druckbereich schwacher Rot- sowie Blauverschiebungen von $\nu(\text{C-H})$ -Banden lediglich eine teilweise Kompensierung der druckbedingten Kompression der C-H-Bindungslänge festgestellt werden. Somit scheint die Rotverschiebung von $\nu(\text{C-H})$ -Banden zunächst einen Schwellwert erreichen zu müssen, ehe eine signifikante C-H-Bindungslängenzunahme beobachtet werden kann (siehe Kapitel 4.3.1). Im Fall der stark ausgeprägten druckinduzierten C-H-Bindungsaktivierung in **5** kann ein nahezu lineares Verhalten zwischen dem Anstieg der C-H-Bindungslänge und der Rotverschiebung der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode festgestellt werden (siehe Kapitel 4.3.1). Abweichungen von der Linearität ergeben sich gerade bei höheren Drücken durch die dann überwiegende druckbedingte Bindungskompression. Für Komplexe mit schwächeren $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen wird die Rotverschiebung der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode bereits bei niedrigeren Drücken durch die druckinduzierte Bindungskompression unterdrückt. Sobald letztere ein kritisches Ausmaß erreicht hat, kann auch für die zunächst aktivierte C-H-Bindung ein lineares Kompressionsverhalten beobachtet werden, was sich in einer linearen Blauverschiebung manifestiert. In diesem Fall zeichnet sich ein nahezu linearer Zusammenhang – wie er bereits von McKean^[61,62] etablierte wurde – zwischen der C-H-Bindungslänge und spektraler Position der $\nu(\text{C-H})$ -Bande ab. Die Übereinstimmung ist insofern bemerkenswert, als dass dem von McKean ermittelten Trend keine druckabhängigen Untersuchungen zugrunde liegen, sondern lediglich Korrelationen von C-H-Bindungslängen chemisch unterschiedlicher Verbindungen und entsprechender $\nu(\text{C-H})$ -Bandenlagen

bei Normaldruck. In Abwesenheit einer attraktiven intermolekularen Wechselwirkung liegt von Beginn an eine lineare Abhängigkeit zwischen der druckinduzierten C-H-Bindungslängenkompression und Blauverschiebung der entsprechenden $\nu(\text{C-H})$ -Bande vor. Die lineare Anpassung dieser druckabhängigen Entwicklung stimmt dabei sehr gut mit der chemisch gefundenen Korrelation von McKean überein.

Neben der Beobachtung der Auswirkung von Druck auf die Parameter $\nu(\text{C-H})$, $d(\text{C-H})$ und $d(\text{Pt}\cdots\text{H})/d(\text{Pt}\cdots\text{C})$, ermöglicht es die detaillierte druckabhängige Untersuchung der verwandten Pt(II)-Komplexe allerdings auch herauszuarbeiten, inwieweit elektronische Modifikationen der Ligandensphäre des Übergangsmetallatoms und/oder strukturelle Unterschiede die C-H-Bindungsaktivierung beeinflussen (siehe Kapitel 4.3.2). So ist es auffallend, dass die druckbedingte C-H-Bindungsaktivierung von **5** um ein Vielfaches stärker ausfällt als beispielsweise für **2-d** und **4** (für experimentelle Ergebnisse zu **5** und **2-d** siehe Referenzen 40 und 41). Diese Beobachtung konnte auf strukturelle Unterschiede wie die Orientierung der koordinierenden C-H-Bindung zu dem quasi-quadratisch planaren Pt(II)-Komplexfragment zurückgeführt werden. Die Lage der koordinierenden C-H-Bindung bezüglich der molekularen z-Achse kontrolliert dabei die Stärke der Donations- bzw. Rückdonationsprozesse zwischen den Pt(d)- und $\sigma/\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbitalen (siehe Kapitel 4.3.2). Beispielsweise liegt für **5** im Gegensatz zu **4** bei hohem Druck ein nahezu lineares Pt $\cdots$ H-C-Fragment vor. So liegt der theoretisch berechnete Winkel $\angle\text{Pt,H,C}$ im Fall von **5** mit ca. $165,1^\circ$ ($P = 2,0$ GPa) deutlich näher an 180° als für **4** mit lediglich etwa $159,3^\circ$ ($P = 2,0$ GPa). Damit entspricht die Koordination des Trichlormethan-Moleküls in **5** eher dem Idealbild einer η^1 σ -Koordinationsgeometrie und ist entsprechend vorteilhaft für die dominante Pt($5d_z^2$) $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation ausgerichtet. Die signifikanten Abweichungen von der idealen Koordinationsgeometrie in **4** sind jedoch auf druckinduzierte strukturelle Veränderungen, hervorgerufen durch sterische Effekte, zurückzuführen. Für eine bestmögliche Beurteilung der Orientierung der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls an das Pt(II)-Komplexfragment dienen die Winkel $\angle\text{Pt,H,C}$, $\angle\text{N,Pt,H}$ sowie $\angle\text{N,Pt,C}$. Abgesehen von der Orientierung der C-H-Bindung scheinen zudem die sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Liganden am Platinatom den Fortschritt der C-H-Bindungsaktivierung zu begünstigen. Durch den damit einhergehenden erhöhten Abstand zwischen benachbarten Molekülen liegt ein Trichlormethan-Molekül in **5** isolierter als in **4** vor und ist von einer druckbedingten Kompression der Probe, die der Bindungsaktivierung entgegenwirkt, zunächst weniger stark betroffen. Vorläufige Ergebnisse zu **2** und **5** unterstützen die Schlussfolgerung, wonach nicht nur die Unterschiede in der lokalen elektronischen Struktur des Platinatoms, sondern auch sterische Effekte in Verbindung mit der Kristallpackung für die Unterschiede der druckinduzierten C-H-Bindungsaktivierung verantwortlich sind (siehe Kapitel 4.3.2).^[157] Im Fall molekularer theoretischer Rechnungen und damit in Abwesenheit sterischer Effekte, können so auch nahezu identische druckabhängige Trends für $\nu(\text{C-H})$ von **2** und **5** identifiziert werden. In beiden Fällen erfährt $\nu(\text{C-H})$ eine kontinuierliche Rotverschiebung, die für **2** zwar etwas geringer ausgeprägt ist, jedoch ebenfalls mit einer Elongation der C-H-Bindung des Trichlormethan-Moleküls korreliert.

η^2 σ -Hydrosilanmangankomplexe: Studien zum druckinduzierten Fortschritt der oxidativen Addition einer Si-H-Bindung

Im Fall der Komplexe $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (**15**) stand die druckabhängige Entwicklung von $M\cdots\text{H-Si}$ -Wechselwirkungen ($M = \text{Mn}, \text{Ta}$), die bereits unter Umgebungsbedingungen stärker ausgebildet sind als die oben betrachteten Pt $\cdots$ H-C-Wechselwirkungen, im Fokus der Untersuchungen. Stärker ausgeprägte $M\cdots\text{H-Si}$ -Wechselwirkungen implizieren hierbei einen fortgeschrittenen Prozess der Si-H-Bindungsaktivierung bzw. der oxidativen Additionsreaktion. Im Gegensatz zu den Pt(II)-Komplexen – die zu Anfang der Reaktionskoordinate

der oxidativen Addition einzuordnen sind – konnte die Ausübung von Druck keine Rotverschiebung von $\nu(\text{Si-H})$ -Streckschwingungsmoden bzw. Elongationen von $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Atomabständen in **10** (siehe Kapitel 5) und **15** (siehe Kapitel 6) erzielen. Eine Erklärung hierfür liefert vermutlich die bereits nahezu bzw. weitgehend vollständig abgeschlossene Ausbildung der M-H -Bindung und das Vorliegen einer Kristallpackung, die einer signifikanten Änderung der Komplexgeometrie entgegenwirkt. Für die Beurteilung des druckinduzierten Fortschritts oder einer Regression der Si-H -Bindungsaktivierung bzw. der oxidativen Addition wurden daher u. a. Änderungen im Steigungsverlauf der druckbedingten Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H})$ herangezogen (siehe in Kapitel 1 beschriebenes Szenario 2).

Untersuchungen zur Substitutionsreihe von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ ($X_t = \text{H}$ (**6**), F (**7**), Cl (**8**), Br (**9**), I (**10**)) sowie $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$ ($n = 1$ (**8**), 2 (**11**), 3 (**12**)) zeigten, dass die Progression der oxidativen Addition für alle Komplexe dieser Reihe weniger weit fortgeschritten ist als für Komplex **15**.^[33] Diese und weitere Studien identifizierten dabei den Mn-Si -Atomabstand $d(\text{Mn-Si})$ als geeigneten Parameter, anhand dessen eine Abschätzung des Fortschritts der oxidativen Addition vorgenommen werden kann. Hierbei gilt: Je kürzer $d(\text{Mn-Si})$, desto weiter vorangeschritten die oxidative Addition.^[33,45,51,52,56,140,161,162] Aus früheren Studien war ebenso bekannt, dass innerhalb der Reihe **8** $\rightarrow$ **11** $\rightarrow$ **12** eine nennenswerte Blauverschiebung der $\nu(\text{Mn-H})$ -Streckschwingungsmode vorliegt, die auf einen Fortschritt der oxidativen Addition verweist.^[33]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nun gezeigt werden, dass durch Ausübung externen Drucks $d(\text{Mn-Si})$ von **10/10-d** beständig abnimmt und für $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa unterhalb des Mn-Si -Atomabstands von **12** liegt (siehe Kapitel 5). Damit weisen die Resultate der Hochdruckstudien auf eine druckinduzierte Progression der oxidativen Addition des Hydrosilanfragments hin, deren Effekt die bislang festgestellten elektronischen Effekte innerhalb der oben aufgeführten Substitutionsreihe übertrifft. Folglich spielt auch im Fall von ASOAP-Komplexen, in denen eine asymmetrische oxidative Addition der Si-H -Bindung an das Metallfragment vorliegt, der hydrostatische Druck als Kontrollparameter eine wichtige Rolle. Gestützt wird diese Hypothese von der druckabhängigen Entwicklung von $\nu(\text{Mn-H1})$. So impliziert die beträchtliche druckinduzierte Blauverschiebung von $\nu(\text{Mn-H1})$ in **10** (Experiment ($\text{DP} = 9,0$ GPa): 121 cm^{-1} ; Theorie ($\text{DP} = 9,5$ GPa): 86 cm^{-1}), die deutlich stärker ausfällt als für die Reihe **8** $\rightarrow$ **11** $\rightarrow$ **12** (Theorie: 35 cm^{-1})^[33], eine druckbedingte Zunahme der Kraftkonstante der Mn-H1 -Bindung und damit einen Fortschritt der oxidativen Addition. Entsprechend der Resultate theoretischer Festkörperrechnungen ist die druckinduzierte Verschiebung von $\nu(\text{Mn-H1})$ mit einer kontinuierlichen Abnahme von $d(\text{Mn-H1})$ gekoppelt.

Da sich das H1 -Atom auf einer verbrückenden Position zwischen dem Mangan- und dem Siliziumatom befindet, kann auch die $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Atomabstandsentwicklung bzw. das druckabhängige Verhalten der entsprechenden Kraftkonstante für die Beurteilung eines möglichen druckinduzierten Fortschritts der oxidativen Addition herangezogen werden. Dabei zeigt sich mit Druckanstieg sowohl für die druckbedingte Kompression von $d(\text{Si}\cdots\text{H1})$ als auch die druckinduzierte Blauverschiebung von $\nu(\text{Si}\cdots\text{H1})$ eine deutliche Abschwächung (siehe Kapitel 5). Diese Beobachtungen könnten auf eine druckbedingte Abnahme der Wechselwirkungsstärke zwischen dem Silizium- und dem H1 -Atom und damit ebenfalls auf eine Progression der oxidativen Addition hindeuten. In Abwesenheit einer internen Referenz, die Informationen über das druckabhängige Verhalten einer Si-H -Bindung liefert, die nicht an der oxidativen Additionsreaktion beteiligt ist, ist jedoch eine zweifelsfreie Aussage hinsichtlich der Bindungsstärkenentwicklung nicht möglich. Für $d(\text{Mn-H1})$ bzw. $\nu(\text{Mn-H1})$ sind außerdem keine vergleichbar markanten Trendänderung mit Druckzunahme ersichtlich.

Da neben der druckbedingten Abnahme von $d(\text{Mn-Si})$ auch die markante Blauverschiebung von $\nu(\text{Mn-H1})$ eine Progression der oxidativen Addition impliziert, scheint sich der Druck als Kontrollparameter zur Steuerung des Fortschritts der oxidativen Addition zu eignen. Allgemein sind die genannten

Kriterien, anhand derer der Fortschritt der oxidativen Addition beurteilt wird, jedoch schwierig von den typischen Druckeffekten abzugrenzen. Den rein druckbedingten Anteil in der Blauverschiebung von $\nu(\text{Mn-H1})$ bzw. der Verkürzung von $d(\text{Mn-Si})$ herauszuarbeiten und von der Stärkung/Schwächung chemischer Effekte, wie Änderungen in der Wechselwirkungsstärke, zu unterscheiden, ist insbesondere in Abwesenheit entsprechender interner Referenzen nicht möglich und bedarf daher weiterführender Untersuchungen. Als geeignete interne Referenz würde sich abgesehen von der erwähnten nicht-koordinierenden Si-H-Bindung – wie sie in dem verwandten Komplex **6** vorliegen würde – auch das Vorliegen einer zusätzlichen Metallhydridbindung erweisen, die an der oxidativen Additionsreaktion nicht beteiligt ist. Eine solche unabhängige M-H-Referenzbindung liegt in dem Komplex **15** vor.

Tantalocensilyldihydridkomplexe: Studien zum Endstadium der oxidativen Addition einer Si-H-Bindung

Welche zusätzlichen Erkenntnisse über die druckbedingte Einflussnahme auf den Reaktionsprozess der oxidativen Addition gewonnen werden können, wenn eine solche interne Referenz vorliegt, wird anhand des Tantalocensilyldihydridkomplexes **15** deutlich. Durch Ausübung hydrostatischen Drucks erfährt das H1-Atom, das sich auf verbrückender Position zwischen dem Tantal- und Siliziumatom von **15** befindet, einen signifikanten Versatz hin zum Siliziumatom (siehe Kapitel 6). Damit nimmt der Si...H1-Atomabstand im Gegensatz zum entsprechenden Abstand in **10** beträchtlich ab. Erklärt werden kann dies durch die zu Beginn der Druckstudie nur schwach ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen dem H1- und dem Siliziumatom, da es sich im Fall von **15** um einen Komplex handelt, der den Abschluss der Reaktionskoordinate der oxidativen Additionsreaktion markiert (siehe auch Ref. 33). Damit nähert sich die Geometrie des (Ta,H,Si)-Strukturfragments mit Druckanstieg kontinuierlich der des (Mn,H,Si)-Strukturfragments an, also derjenigen Geometrie, die ein Intermediat der oxidativen Addition repräsentiert. Inwieweit sich die erneut ausbildenden attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Silizium- und H1-Atom auf die Ta-H1-Bindung auswirken, geht aus einem Vergleich mit dem druckabhängigen Verhalten der Ta-H2-Bindung, als interne Referenz für eine weitgehend isolierte Metallhydridbindung, hervor.

Anhand der Gegenüberstellung der druckbedingten Kompression von $d(\text{Ta-H1})$ und $d(\text{Ta-H2})$ sind in theoretischen Studien keine signifikanten Unterschiede festzustellen, was die Zuordnung von **15** als Komplex, welcher den Terminus der Reaktionskoordinate der oxidativen Additionsreaktion markiert stützt (siehe Kapitel 6). Dass das druckabhängige Verhalten von $d(\text{Mn-H1})$ in **10** dem der linearen Kompressibilität von $d(\text{Ta-H1})$ ähnelt, bekräftigt zudem die Klassifizierung der Mn-H1-Bindung als kovalente Metallhydridbindung (siehe auch Ref. 33). Somit kann **10** als ASOAP Komplex eingruppiert werden, bei dem die oxidative Addition asymmetrisch erfolgt ist und zumindest die Metallhydridbildung abgeschlossen ist. Im Gegensatz dazu weichen die druckabhängigen Trends der Streckschwingungsmoden $\nu(\text{Ta-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ deutlich voneinander ab. So erfährt die Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H1})$ – anders als die Blauverschiebung von $\nu(\text{Ta-H2})$ – eine druckbedingte Abschwächung, was sich in Form einer Steigungsänderung des ursprünglich linearen Verlaufs äußert. Relativ zur druckabhängigen Entwicklung von $\nu(\text{Ta-H2})$ – lineare Zunahme der Kraftkonstante der Ta-H2-Bindung – deutet die druckabhängige Entwicklung von $D[\nu(\text{Ta-H1})-\nu(\text{Ta-H2})]$ sogar eine geringfügige druckinduzierte Rotverschiebung an, die eine Aktivierung der Ta-H1-Bindung mit Druckanstieg impliziert (siehe Kapitel 6). Zurückgeführt werden kann diese Bindungsaktivierung auf die neuerliche Ausbildung attraktiver Wechselwirkungen zwischen dem H1- und dem Siliziumatom unter Druckzunahme. Entsprechend der Hypothese einer sich erst mit Druckerhöhung ausbildenden attraktiven Si...H1-Wechselwirkung zeichnet sich die entsprechende $\nu(\text{Si...H1})$ -Streckschwingungsmode auch erst in den für $P > 0$ GPa berechneten IR-Spektren ab. Infolge des Druckanstiegs kann für $\nu(\text{Si...H1})$ eine zusätzliche Verstärkung der rein druckbedingten Blauverschiebung beobachtet werden. Der kritische Si...H1-Atomabstand $d(\text{Si...H1})_{\text{kr}}$, unterhalb dessen

attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Silizium- und H1-Atom eine elektronisch-bedingte Verstärkung der Blauverschiebung von $\nu(\text{Si}\cdots\text{H1})$ bewirken, beträgt dabei etwa 1,92 Å. Die erwähnte Rotverschiebung von $D[\nu(\text{Ta-H1})-\nu(\text{Ta-H2})]$ setzt ebenfalls erst mit Unterschreiten eines $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Atomabstands von etwa 2,0 Å ein. Damit scheint die attraktive $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Wechselwirkung erstmals unterhalb eines Atomabstands von etwa 2,0 Å ausreichend stark zu sein, um die Ta-H1-Bindung effektiv aktivieren zu können. Dies deckt sich dabei mit Erkenntnissen zu dem symmetrischen oxidativen Additionsprodukt $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$, dessen berechneter $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Atomabstand in dem $(\text{Ni},\text{H},\text{Si})$ -Strukturfragment 2,090 Å beträgt und für welches remanente $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Bindungswechselwirkungen festgestellt wurden.^[45] Somit deuten sämtliche der für **15** herausgearbeiteten druckinduzierten Effekte auf eine druckbedingte Regression der oxidativen Additionsreaktion des Hydrosilanliganden hin.

Die für **15** herausgearbeiteten Resultate stützen wiederum die für **10** aufgestellte Hypothese einer druckbedingten Progression der oxidativen Addition. So impliziert die elektronisch-bedingte Schwächung der druckabhängigen Blauverschiebung von $\nu(\text{Si-H1})$ im Fall von **10** eine Aktivierung der Si-H1-Bindung. Darüber hinaus kann eine hohe Ähnlichkeit in der druckabhängigen Entwicklung von $\nu(\text{Mn-H1})$ und $\nu(\text{Ta-H2})$ erkannt werden, was auf eine stetige Zunahme der Kraftkonstante der Mn-H1-Bindung und damit eine kontinuierliche Progression der oxidativen Additionsreaktion hindeutet (siehe Kapitel 6). Lediglich das Ausmaß der Blauverschiebung fällt für **10** etwas geringer aus. Dieser Umstand hängt vermutlich mit der weiterhin vorliegenden attraktiven $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Wechselwirkung zusammen, welche die druckinduzierte Zunahme der Kraftkonstante der Mn-H1-Bindung dämpft.

Die Ergebnisse der Hochdruckstudien zu **15** konnten demnach eindrucksvoll zeigen, dass eine Bindungsaktivierung nicht nur vorliegt, wenn eine absolute Rotverschiebung von $\nu(\text{Si-H})$ -Streckschwingungsmoden festzustellen ist. Vielmehr kommt – gerade im Fall bereits ausgeprägter $\text{M}\cdots\text{H-Si}$ -Wechselwirkungen – der Identifikation von Änderungen im linearen Steigungsverhalten von Streckschwingungsmoden und/oder Bindungslängen eine wesentliche Bedeutung zu. So kann beispielsweise eine Veränderung im Steigungsverlauf ein Indiz für Veränderungen der $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen sein. Ob diese Veränderungen bereits eine Bindungsaktivierung indizieren, ist allerdings erst bei Gegenüberstellung mit der druckabhängigen Entwicklung einer internen Referenzbindung abzuschätzen.

Zusammenfassend gilt es hervorzuheben, dass druckabhängige Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudien in Kombination mit Festkörperrechnungen basierend auf DFT-Methoden detaillierte Einblicke in den Prozess der C-H-/Si-H-Bindungsaktivierung gewähren. Zur Identifikation und Analyse druckinduzierter Bindungsaktivierungen bzw. Wechselwirkungsänderungen eigneten sich insbesondere IR- und Ramanspektroskopische Untersuchungsmethoden, welche im Gegensatz zu Bindungslängenanalysen auch geringe Änderungen in der elektronischen Struktur der untersuchten Komplexe identifizieren können.

9 Experimentelle Details

9.1 Experimentelle Details zu den IR-spektroskopischen Hochdruckstudien

Die Transmissions-Infrarot-Hochdruckstudien dieser Arbeit werden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Kuntscher (Universität Augsburg) durchgeführt. Hierbei stehen zwei experimentelle Messaufbauten zur Verfügung:

- (i) Bruker IR-Scope II Infrarotmikroskop an das ein Bruker Vertex 80v Fourier-Transform Infrarotspektrometer angekoppelt ist
- (ii) Bruker Hyperion 1000 Infrarotmikroskop an das ein Bruker Vertex 80v Fourier-Transform Infrarotspektrometer angeschlossen ist.

Für die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen druckabhängigen Infrarotstudien werden „Mercury Cadmium Telluride“ (MCT) Detektoren eingesetzt, die schwingungsspektroskopische Untersuchungen in einem Spektralbereich von etwa 560 bis 8000 cm^{-1} erlauben. Für sämtliche IR-spektroskopische Druckstudien wird auf die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Syassen-Holzapfel Diamantstempelzelle zurückgegriffen. Unter Verwendung der SH-DAC werden in Edelstahlgaskets mit einer ursprünglichen Dicke von 250 μm Eindrücke von 70 – 90 μm generiert. Mittels Funkenerosion werden mit einer 150 μm Wolframcarbidnadel die Druckkammern in die Zentren der jeweiligen Gasketeindrücke gebohrt. In der Druckkammer der DAC werden Rubine, die als Manometer dienen platziert (siehe Kapitel 2.1.5 und Kapitel 7.1). Diese erlauben unter Anwendung der Rubinfluoreszenzmethodik eine in situ Druckbestimmung während der IR-spektroskopischen Hochdruckstudie.^[74–76] Für die Erzeugung der Rubinfluoreszenzbanden kommt ein „diode pump solid state“ (DPSS) Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ und einer Leistung von 20 mW zum Einsatz, der direkt an das Bruker IRScope II Infrarotmikroskop angeschlossen ist. Diese Kopplung erlaubt es optisch – unter Verwendung einer geeigneten Laserschutzbrille – verfolgen zu können an welcher Stelle in der Druckkammer der Primärstrahl des Lasers auftrifft. Über die im Mikroskop integrierten Blenden unterschiedlicher Größe ist es zudem möglich den Durchmesser des in die Druckkammer gelangenden Laserprimärstrahls zu beschränken. Dadurch kann die den Kristall erreichende Streustrahlung reduziert und die Druckbestimmung via Rubinfluoreszenzmethodik auch für relativ laserlichtsensitive Proben angewandt werden. Eine Faseroptik führt das vom Rubin emittierte Fluoreszenzsignal zu einem CCD-Detektor im Inneren eines Oriel® MS260i™ Spektrographen.

Zur Identifikation einer für die Druckstudie geeigneten kristallinen Probe werden mehrere Probenstücke auf dem Diamantenculet einer Druckzelle platziert und IR-Spektren von diesen aufgenommen. Für die Druckstudie wird eine Probe mit möglichst starkem Signal ausgewählt und in der Druckkammer der SH-DAC platziert. Für den Füllprozess wird immer auf flüssigen Stickstoff als Druckmedium zurückgegriffen (siehe Kapitel 2.2.2 und Kapitel 7.2). Sowohl die Auswahl der Probe als auch die Präparation bzw. der Füllprozess der SH-DAC können jedoch nicht unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Im Fall der luftempfindlichen Modellsysteme wird versucht die Verweilzeit an Luft gering zu halten und die Platzierung der Probe, wenn möglich unter Argonschutzgasatmosphäre in einer Glovebox durchzuführen.

Für die druckabhängigen Transmissions-IR-Messungen ist für jeden Druckpunkt neben der eigentlichen Messung an der Probenposition noch eine Referenzmessung erforderlich. Diese wird unter identischen experimentellen Bedingungen (u. a. gleicher Fokus/identische Blendengröße/unveränderte Anzahl an Scans pro Messung) an einer Position neben der Probe durchgeführt. Aus der Division des Intensitätssignals der Probe (I_{Pr}) durch das Referenzsignal (I_{Re}) geht das Transmissionsspektrum T_{Pr}

hervor, das auf den Anteil der von der Probe absorbierten Strahlung in Abhängigkeit der Wellenzahl rückschließen lässt. Vorteilhaft an der Aufnahme der Referenzmessung an einer Stelle in der Druckkammer ist die weitgehend mögliche Korrektur des Transmissionsspektrums von Absorptionseffekten der Diamanten bzw. des Druckmediums. Ausgehend vom Transmissionsspektrum kann die Absorbanz A durch den logarithmischen Zusammenhang $A = -\log T$ bestimmt werden.^[41,232] Im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene IR-Spektren zeigen jeweils die gegenüber der Wellenzahl aufgetragene Absorbanz.

9.1.1 Druckabhängige IR-spektroskopische Studien an Pt(II)-Komplexen

9.1.1.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$

Das an der SH-DAC angebrachte Edelstahlgasket wies im Eindruckzentrum eine Druckkammer mit etwa 170 μm Durchmesser und einer Höhe von 75 μm auf. Neben der Probe befanden sich in der Druckkammer zwei Rubine zur Druckbestimmung.^[78,233] Um Schäden an der Probe durch den Laserprimärstrahl vorzubeugen, erfolgten die Fluoreszenzmessungen der Druckaufbaureihe an dem von der Probe weiter entfernten Rubin. Die Dimensionen der Probe waren 100 x 88 x 38 μm^3 . Für die IR-Messungen wurde auf Messaufbau (i) zurückgegriffen. Noch vor dem Füllprozess wurde ein IR-Spektrum an der Probe unter Umgebungsbedingungen aufgenommen, für welches lediglich die untere Zelhälfte der DAC in das IR-Mikroskop eingesetzt wurde.

Sämtliche IR-Messungen setzen sich aus 128 Scans zusammen. Die Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **1** wurde bis hin zu einem Maximaldruck von $P_{\text{max}} = 14,0 \text{ GPa}$ untersucht. Mit Druckanstieg war zunächst eine Abnahme des Druckkammerdurchmessers verbunden. Infolgedessen verkleinerte sich die für die Referenzmessung benötigte Fläche, weshalb der Blendendurchmesser sowohl ab Drücken von 1,1 GPa (0,75 $\rightarrow$ 0,6) als auch 4,1 GPa (0,6 $\rightarrow$ 0,45) jeweils verringert werden musste. Ab $P = 11,7 \text{ GPa}$ erlaubte es die bis dahin erfolgte druckbedingte Ausdehnung der Druckkammer für die IR-Messungen auf eine größere Blende (0,45 $\rightarrow$ 0,6) zurückzugreifen. Rubinfluoreszenzmessungen für P_{max} an beiden in der Druckkammer eingesetzten Rubinen (siehe Abbildung 16a in Kapitel 4.1.1) deuteten auf einen Druckgradienten von etwa 0,4 GPa hin.

Im Rahmen der Druckreduktion erfolgten drei IR-Messungen bei etwa 5,6 GPa, 2,6 GPa und 1,8 GPa. Dabei konnte ein starker Druckabfall während der IR-Messungen für $P_{\text{Abläss}} \approx 5,6 \text{ GPa}$ und $P_{\text{Abläss}} \approx 2,6 \text{ GPa}$ von $\Delta P \geq 0,5 \text{ GPa}$ festgestellt werden. Der angegebene Druckwert entspricht daher dem Mittelwert der Druckwerte vor und nach Aufnahme der IR-Messungen. Die Messposition der Probe kann nach Verringerung des Drucks auf $P_{\text{Abläss}} \approx 2,6 \text{ GPa}$ von den vorangegangenen Messungen abweichen, da sich die Probe versetzt hat. Eine neuerliche Rubinfluoreszenzmessung an beiden Rubinen konnte nach Druckreduktion auf 1,8 GPa nicht erfolgen, da die Probe einen der Rubine verdeckte. Zudem wurde von einer IR-Messung nach vollständigem Ablassen des Drucks abgesehen, da die Probe nahezu komplett schwarz erschien. Dies folgt vermutlich aus der stark fortgeschrittenen Beschädigung der Probe. Ein Einsetzen dieser Beschädigung konnte ab $P = 1,6 \text{ GPa}$ optisch deutlich erkannt werden (siehe Abbildung 16a in Kapitel 4.1.1). Gleichzeitig war eine deutliche Abnahme der Signalintensität an der Messposition zu verzeichnen.

Eine zweite Druckstudie an einem weiteren Probenstück von **1** diente dem Zweck die Verdunklung der Probe und die druckinduzierten Modifikationen im IR-Spektrum genauer zu untersuchen. Das an der SH-DAC montierte Edelstahlgasket wies eine Druckkammer mit etwa 170 μm Durchmesser und einer Dicke von ca. 80 μm auf. Die Dimensionen des orange transparenten Probenstücks betrugen 100 x 63 x 38 μm^3 . Die Druckbestimmung erfolgte an zwei in der Druckkammer platzierten Rubinen (siehe Abbildung 16b in Kapitel 4.1.1).^[78,233] Ein Referenz-IR-Spektrum der Probe wurde noch vor Durchführung des Füllprozesses aufgenommen. Wiederum setzten sich sämtliche IR-Messungen aus 128 Scans zusammen. Allerdings musste bereits zu Beginn der IR-Studie eine kleinere Blendengröße

(0,6) für die IR-Messungen verwendet werden als für die erste Druckstudie.

Im Zuge der Druckerhöhung war es notwendig aufgrund der verkleinerten Referenzfläche für $P \geq 4,4$ GPa zu einer kleineren Blendengröße ($0,6 \rightarrow 0,45$) zu wechseln. Erneut ging der Druckanstieg mit einer erheblichen Beschädigung der Probe einher. Besonders durch die Druckerhöhungen auf 2,3 GPa und 5,8 GPa schritt diese stark voran. Damit verbunden war eine jeweils recht deutliche Abnahme der Signalintensität. Insgesamt umfasste die IR-spektroskopische Druckstudie einen Druckbereich von 0,0001 GPa bis 9,9 GPa. Für $P_{\max}$ wurde erstmals eine Fluoreszenzmessung an dem näher zur Probe befindlichen Rubin aufgenommen. Hierbei konnte kein wesentlicher Druckgradient in der Druckkammer festgestellt werden.

Im Rahmen der Druckreduktion erfolgten IR-Messungen für $P_{\text{Abläss}} = 8,2$ GPa, 5,0 GPa, 2,9 GPa, 2,0 GPa, 1,1 GPa und 0,4 GPa. Anders als für die erste IR-Druckstudie blieben signifikante Druckschwankungen während den IR-Messungen aus. Nach Abschluss der IR-Messung bei 2,9 GPa konnte ein Spalt zwischen zwei sich gebildeten Probenfragmenten erkannt werden (siehe Abbildung 16b in Kapitel 4.1.1) infolgedessen die Messposition angepasst werden musste. Die nachfolgenden IR-Messungen wurden am rechten Probenfragment (siehe Abbildung 16b in Kapitel 4.1.1) durchgeführt. Mit fortschreitender Verringerung des Drucks wurde die Beschädigung der Probe deutlicher. Für $P_{\text{Abläss}} = 0,4$ GPa erschien die Probe nahezu komplett schwarz, was vermutlich auf die weitreichende Beschädigung der Probe zurückzuführen ist. Zudem nahm der Druckkammerdurchmesser während des Druckablasses so weit ab, dass wiederum eine kleinere Blendengröße ($0,45 \rightarrow 0,3$) verwendet werden musste.

9.1.1.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$

Montiert an der SH-DAC war ein Edelstahlgasket, das eine 70 μm hohe Druckkammer mit einem Durchmesser von etwa 195 μm aufwies. Drei am Druckkammerrand angebrachte Rubine, wobei zwei davon direkt nebeneinander lagen, dienten der Druckbestimmung.^[78,233] Die Dimensionen der orangenen sowie plättchenförmigen Probe betrugen 88 x 63 x 25 μm^3 (siehe Abbildung 38a in Kapitel 4.1.3). Aufgrund des sehr geringen Abstands einer der Rubine zur laserlichtsensitiven Probe, erfolgte die Druckbestimmung ausschließlich an den beiden zusammenhängenden Rubinen. Von einer Überprüfung der hydrostatischen Bedingungen durch Rubinfluoreszenzmessungen an sämtlichen Rubinen in der Druckkammer wurde daher abgesehen.

Die IR-spektroskopischen Messungen wurden unter Verwendung von Gerätesetup (i) durchgeführt. Noch vor dem Füllprozess der DAC wurde ein Referenzspektrum von der Probe in der Druckkammer aufgenommen. Die IR-Spektren setzen sich jeweils aus 128 Scans zusammen. Nach Abschluss des Füllprozesses betrug der Druck etwa 0,5 GPa. Im Rahmen der Druckstudie wurden IR-Spektren bis hin zu $P_{\max} = 15,9$ GPa aufgezeichnet. Dabei konnte mit Druckanstieg eine voranschreitende Verdunklung der Probe festgestellt werden. Für $P_{\max}$ erschien die Probe nahezu schwarz (siehe Abbildung 38a in Kapitel 4.1.3). Ebenfalls konnte mit Druckzunahme eine erhebliche Kompression der Probe identifiziert werden, weshalb ab $P = 6,2$ GPa auf eine kleinere Blende ($0,75 \rightarrow 0,6$) für die Aufnahmen der IR-Spektren zurückgegriffen werden musste. Wie der Abbildung 38a (Kapitel 4.1.3) zu entnehmen ist, waren die optischen Veränderungen durch erneute Verringerung des Drucks nahezu vollständig reversibel. Dementsprechend waren nach Abschluss der Druckstudie keine nennenswerten Beschädigungen an der Probe festzustellen. Im Zuge der Druckreduktion wurden IR-Spektren bei $P_{\text{Abläss}} = 13,3, 10,1, 7,0, 4,1, 1,6, 1,4$ und 0 GPa aufgezeichnet, um eine eventuelle Reversibilität der Modifikationen im IR-Spektrum von **3** bestimmen zu können.

9.1.1.3 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CDCl}_3)]$

Das präparierte und im Zentrum noch 74 μm dicke Edelstahlgasket wies in seiner Mitte eine Bohrung mit einem Durchmesser von 180 μm auf. Drei am Druckkammerrand platzierte Rubine konnten zur

Druckbestimmung herangezogen werden.^[78,233] Die Probe von **3-d** wurde aus einer polykristallinen Kugel herausgeschnitten und hatte die Dimensionen von etwa $100 \times 88 \times 30 \mu\text{m}^3$ (siehe Abbildung 38b in Kapitel 4.1.3). Für die IR-spektroskopischen Messungen wurde auf Messaufbau (i) zurückgegriffen.

Vor Beginn der Druckstudie, wurde eine Referenzmessung an der Probe in der noch leeren Druckkammer aufgenommen. Im Rahmen der Druckstudie erfolgten IR-spektroskopische Messungen innerhalb eines Druckintervalls von 0,5 – 14,1 GPa. Da, nach Abschluss des Füllvorgangs, die Rubine nebeneinander lagen, wurde die Druckbestimmung über die gesamte Druckstudie hinweg an derselben Position durchgeführt. Ab $P = 6,0$ GPa musste für die IR-Messungen auf eine kleinere Blende (0,9 → 0,75) zurückgegriffen werden.

Wie schon für **3** konnte mit Druckzunahme eine Verdunklung und Kompression der Probe beobachtet werden (siehe Abbildung 38b in Kapitel 4.1.3). Die Genauigkeit der Druckbestimmung war für $P > 12,8$ GPa erheblich herabgesetzt, da die Rubine beinahe vollständig vom Gasketmaterial verdeckt wurden und das Messsignal entsprechend schwach war.

IR-spektroskopische Messungen im Zuge der Druckreduktion erfolgten für $P_{\text{Abläss}} = 10,3$ GPa und $P_{\text{Abläss}} = 5,2$ GPa. Infolge der Verringerung des Drucks war eine erneute Aufhellung sowie Ausdehnung der Probe festzustellen (siehe Abbildung 38b in Kapitel 4.1.3). Die Zunahme der Probendimensionen in Kombination mit einer wiederum ausreichend großen Referenzfläche ermöglichte es für die IR-spektroskopische Messung bei $P_{\text{Abläss}} = 5,2$ GPa auf eine größere Blende zurückzugreifen. Nach einer Unterbrechung von 11 Tagen wurde die IR-Hochdruckstudie um eine IR-spektroskopische Messung bei $P = 0$ GPa ergänzt. Hierbei musste allerdings eine noch kleinere Blendengröße (0,75 → 0,6) als für die bisherigen IR-Messungen verwendet werden, da Verschmutzungen am Druckkammerrand in die Referenzfläche hineinreichten. Von einem Messpunkt im Druckbereich von $0 < P < 5,2$ GPa wurde abgesehen, da die nun vollständig vom Gasketmaterial verdeckten Rubine keine Druckbestimmung ermöglichten.

9.1.1.4 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$

Das an der SH-DAC angebrachte Gasket stellte eine $77 \mu\text{m}$ hohe Druckkammer mit einem Durchmesser von etwa $188 \mu\text{m}$ bereit. Drei in der Druckkammer platzierte Rubine konnten zur Druckbestimmung mittels Rubinfluoreszenzmessungen herangezogen werden.^[78,233] Der in der Druckkammer eingesetzte rötlich gefärbte plättchenförmige Kristall hatte die Dimensionen $88 \times 75 \times 30 \mu\text{m}^3$. Die IR-spektroskopischen Messungen wurden mittels Messaufbau (i) aufgenommen. Die Blendengröße (0,75) musste während des Experiments nicht verändert werden. Die Referenzmessung an **4** bei geöffneter Druckzelle setzt sich aus 64 Scans zusammen, wohingegen die Anzahl der Scans für die IR-Messungen der Druckstudie auf 128 erhöht wurde. Die Hochdruckstudie wurde bis hin zu einem Maximaldruck von etwa 10,0 GPa fortgesetzt. Für $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa wurde durch eine Rubinfluoreszenzmessung an einem weiteren Rubin in der Druckkammer überprüft, ob hydrostatische Bedingungen vorliegen. Im Rahmen der Genauigkeit der Druckbestimmungsmethode war kein Druckgradient zu verzeichnen. Zuvor wurde aufgrund der Laserlichtsensitivität der Probe (siehe Kapitel 9.2.3) von einer Überprüfung der Hydrostatizität abgesehen. Optisch waren nach der Kontrollmessung keine Veränderungen am Kristall auszumachen.

IR-spektroskopische Messungen im Zuge der Druckreduktion erfolgten für $P_{\text{Abläss}} = 7,7, 4,4, 2,7, 1,4$ und 0 GPa. Nach Beendigung der Druckstudie war der Kristall an der bereits zu Beginn der Studie auszumachenden verdunkelten Stelle gerbrochen. Während des Verlaufs der Druckstudie konnten optisch keine markanten Indizien beobachtet werden, die auf eine voranschreitende Zerstörung der Probe hingedeutet hätten.

9.1.1.5 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$

Das für die Druckstudie verwendete Gasket wies im Zentrum eine Druckkammer mit einem Durchmesser von 188 μm und einer Höhe 89 μm auf. In der Druckkammer platzierte Rubine erlaubten eine Druckbestimmung anhand des Rubinfluoreszenzsignals.^[78,233] Die Dimensionen der rötlich gefärbten plättchenförmigen Probe betrugen 113 x 88 x 50 μm^3 . Lediglich der am weitesten von der Probe entfernte Rubin wurde hinsichtlich der Laserlichtsensitivität von **4-d** für die Fluoreszenzmessungen verwendet. Die Aufnahme der IR-spektroskopischen Messungen erfolgte unter Verwendung von Gerätesetup (i). Für die Referenzmessung, die sich aus 64 Scans zusammensetzt, befand sich die Probe in der zusammengebauten jedoch noch nicht gefüllten SH-DAC. Die weiteren IR-spektroskopischen Messungen wurden mit je 128 Scans aufgenommen. Der maximal angelegte Druck im Rahmen der Hochdruckstudie belief sich auf $P_{\text{max}} = 11,2 \text{ GPa}$. Die Blendengröße musste mit Erreichen von $P = 0,5 \text{ GPa}$ ($0,9 \rightarrow 0,75$) aufgrund einer verringerten Druckkammergröße verkleinert werden.

Ab einem Druck von 2,4 GPa zog sich u. a. im Bereich der Messposition ein Bruch durch den Kristall, erkennbar an einer lokal stark ausgeprägten Verdunklung. Eine weitere merkliche Verschlechterung der Kristallqualität konnte bis hin zu P_{max} nicht beobachtet werden. Infolge der Druckreduktion nahm die Kristallqualität allerdings drastisch ab. Dies äußerte sich in einer signifikanten Verdunklung des Kristalls, vermutlich hervorgerufen durch eine Vielzahl von den Kristall durchziehenden Brüchen. Mit weiterer Verringerung des Drucks verschlechterte sich die Kristallqualität zunehmend. Aufgrund dessen konnte lediglich für $P_{\text{Abläss}} = 5,1 \text{ GPa}$ ein verwendbares IR-Spektrum an der Messposition aufgenommen werden.

9.1.2 Druckabhängige IR-spektroskopische Untersuchungen an einem nicht-klassischen Hydrosilanmangankomplex

9.1.2.1 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

In der Druckkammer des an der SH-DAC befestigten Gaskets mit einer Druckkammerhöhe von ca. 80 μm und einem Durchmesser von etwa 170 μm befanden sich zwei nebeneinanderliegende Rubine zur Druckbestimmung.^[78,233] Die hellgelbe plättchenförmige Probe von **10** besaß die Dimensionen 100 x 88 x 30 μm^3 . Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten unter Verwendung von Gerätesetup (i). Für das Referenzspektrum befand sich die Probe in der zusammengebauten jedoch ungefüllten Druckzelle. Nach abgeschlossenem Füllprozess lag die Probe direkt neben den Rubinen (siehe Abbildung 112). Im Zuge der Hochdruckstudie wurde der Druck schrittweise bis hin zu $P_{\text{max}} = 9,0 \text{ GPa}$ erhöht. Auch während der Druckreduktion erfolgte die Aufnahme von IR-Spektren für $P_{\text{Abläss}} = 3,5 \text{ GPa}$ und $P_{\text{Abläss}} = 1,6 \text{ GPa}$. Anders als die restlichen IR-Spektren setzen sich die Spektren der Referenzmessung, der 0,5 GPa Messung, und der Messungen im Rahmen der Druckreduktion aus 64 Scans statt 128 Scans zusammen. Die Druckerhöhung bedingte, wie Abbildung 112 zu entnehmen ist, keine wesentliche Beschädigung der Probe.

Die erhebliche Abnahme des Druckkammerdurchmessers mit Druckzunahme erforderte eine schrittweise Verringerung der verwendeten Blendengröße ab $P = 1,6 \text{ GPa}$ ($0,9 \rightarrow 0,75$) und $P_{\text{max}} = 9,0 \text{ GPa}$ ($0,75 \rightarrow 0,6$), um auch weiterhin Messungen an einer Referenzfläche frei von Verunreinigungen aufnehmen zu können.

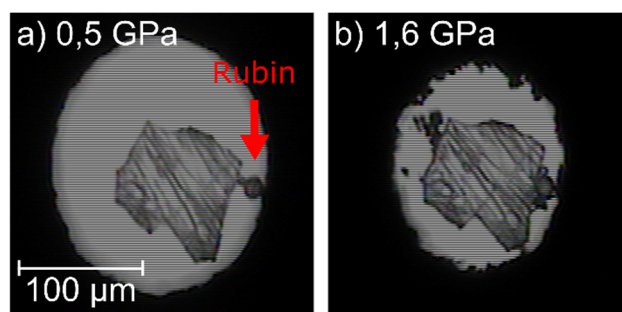


Abbildung 112: In der Druckkammer einer SH-DAC platzierte Probe von **10** a) bei $P = 0,5$ GPa und b) im Zuge der Druckreduktion bei $P_{\text{Abläss}} = 1,6$ GPa. Mit Druckanstieg nahm der Druckkammerdurchmesser drastisch ab und es konnte eine beträchtliche Verunreinigung der Druckkammer festgestellt werden. Ein roter Pfeil hebt die Position des größten Rubins in der Druckkammer hervor. Der eingefügte Maßstab erlaubt eine Abschätzung der Dimensionen von Probe und Druckkammer.

9.1.2.2 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Das an der SH-DAC befestigte Edelstahlgasket war mit einer ca. $86\text{ }\mu\text{m}$ hohen Druckkammer versehen. Der Druckkammerdurchmesser betrug etwa $195\text{ }\mu\text{m}$. Zwei am Druckkammerrand platzierte Rubine dienten der Druckbestimmung.^[78,233] Einer der Rubine befand sich in unmittelbarer Nähe zur laserlichtsensitiven Probe **10-d** deren Abmessungen $88 \times 75 \times 30\text{ }\mu\text{m}^3$ betrugen (siehe Abbildung 113). Daher erfolgten die Rubinfluoreszenzmessungen in der Regel an dem weiter von der Probe entfernten Rubin. Für die Aufnahme der IR-spektroskopischen Messungen wurde auf das Gerätesetup (ii) zurückgegriffen. Die Rubinfluoreszenzmessungen sind unter Zuhilfenahme des Bruker IR-Scope II Infrarotmikroskops aufgenommen worden. Für die bei Umgebungsdruck aufgezeichneten IR-Spektren befand sich die Probe auf dem Diamantenculet einer anderen Diamantstempelzelle. Die Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von **10-d** wurde bis hin zu $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa untersucht. Neben den IR-Spektren der Druckaufbaureihe sind vier weitere IR-Spektren im Zuge der Druckreduktion bei $7,1$ GPa, $2,3$ GPa, $1,0$ GPa und $0,0001$ GPa aufgezeichnet worden. Aus Mangel einer ausreichend großen Referenzfläche, die zudem frei von Verunreinigungen ist (siehe exemplarisch Abbildung 113d), musste die Größe der Blende mit Verringerung des Drucks zwei Mal verkleinert werden ($P_{\text{Abläss}} = 2,3$ GPa: $0,9 \rightarrow 0,75$; $P_{\text{Abläss}} = 1,0$ GPa: $0,75 \rightarrow 0,6$). Mit Ausnahme des Referenzspektrums bei Umgebungsdruck, das sich aus 64 Scans zusammensetzt, wurden sämtliche IR-Spektren mit 128 Scans aufgenommen. Über den gesamten Druckbereich hinweg konnten an der Probe keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden (siehe Abbildung 113).

Der Vergleich des nach Abschluss der Druckstudie bei Umgebungsdruck aufgenommenen IR-Spektrums von **10-d** mit dem IR-Spektrum vor Durchführung der Druckstudie belegt die Reversibilität der druckinduzierten Modifikationen (siehe Abbildung 135 und Abbildung 136 in Kapitel 11.5).

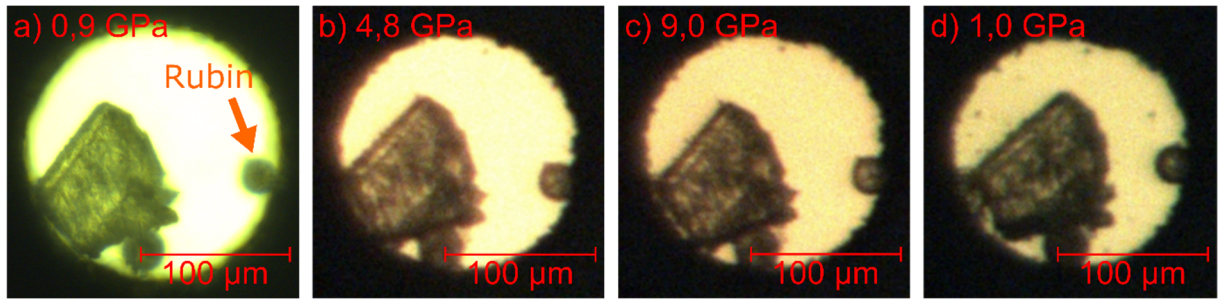


Abbildung 113: Kristalline Probe von **10-d** in der Druckkammer der SH-DAC bei a) $P = 0,9$ GPa, b) $P = 4,8$ GPa, c) $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa und d) $P_{\text{Abläss}} = 1,0$ GPa. Die in b) - d) gezeigten Fotos des Druckkammerinhalts unterscheiden sich von a) in Kontrast und Vergrößerung, da für diese u. a. ein anderes Mikroskop verwendet wurde. Für $P_{\text{Abläss}} = 1,0$ GPa können signifikante Verunreinigung über einen Großteil der Druckkammerfläche identifiziert werden.

9.2 Experimentelle Details zu den druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien

9.2.1 Der Komplex [Pt(C₆H₅)Cl(btz-*N,N'*)]

Vorbereitungen der Probe und Durchführung der druckabhängigen Röntgendiffraktionsstudie:

Der Druckstudie an [Pt(C₆H₅)Cl(btz-*N,N'*)] (**1**) vorangegangene Tests zeigten keine ausgeprägte Empfindlichkeit der Probe gegenüber der Laserstrahlung des für die Druckbestimmung verwendeten Fluoreszenzaufbaus (siehe Kapitel 7.1). Die Leistung des Laserprimärstrahls wurde für diese Tests u. a. von einem optischen Dichtefilter (OD = 1,0) abgeschwächt. Nach dem optischen Dichtefilter entspricht die Laserleistung noch etwa 10 % des ursprünglichen Werts. Weiterführende Untersuchungen legten offen, dass für die druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien an **1** auf eine 4:1 Volumenmischung aus Methanol-Ethanol als Druckmedium zurückgegriffen werden kann. Für die Präparation eines für die Druckstudie geeigneten Einkristalls sowie die Füllung der Druckzelle ist keine Schutzgasatmosphäre erforderlich. Auch die der Druckstudie vorausgehenden Röntgenbeugungsexperimente, bei denen Testkristalle mittels eines perfluorierten Polyethers an einem *MiTeGen* MicroMesh angebracht wurden, können an Luft und unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. Sämtliche Röntgenbeugungsmessungen an **1** erfolgten unter Verwendung des Hochdruck-Tiefemperatur-Diffraktometers HTD2. Die Zentrierung der Probe erfolgte jeweils durch Maximierung von Bragg-Reflexintensitäten (siehe Kapitel 7.3). Ein Röntgenbeugungsexperiment eines Druckpunktes setzt sich aus neun φ -Scans zusammen. Abgesehen von Restriktionen durch den Druckzellenkorpus, die Einfluss auf den abfahrbaren Winkelbereich von φ nehmen, und den Belichtungszeiten der Probe sind die φ -Scans der freistehenden sowie druckabhängigen Röntgenbeugungsmessungen im Wesentlichen identisch.

φ_{start} [°]	$D\varphi$ [°]	$\Sigma D\varphi$ [°]	Dt [s]	χ [°]	ω [°]	2θ [°]	D [mm]
-90,0	0,5	180,0	20	180,0	0,0	0,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	20	150,0	0,0	0,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	20	210,0	0,0	0,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	50	180,0	28,0	28,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	50	150,0	28,0	28,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	50	210,0	28,0	28,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	50	180,0	-28,0	-28,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	50	150,0	-28,0	-28,0	-70,0
-90,0	0,5	180,0	50	210,0	-28,0	-28,0	-70,0

Tabelle 14: Liste der φ -Scans, die das Röntgenbeugungsexperiment an dem freistehenden Einkristall von **1** umfasst. Für einen φ -Scan wird beginnend bei dem Winkel φ_{start} in 0,5° Inkrementen ($D\varphi$) ein Winkelbereich ($\Sigma D\varphi$) von insgesamt 180° abgefahren. Neben diesen Parametern sind die Belichtungszeit (Dt), die Winkel χ , ω , 2θ und der Detektorabstand D je φ -Scan aufgeführt.

Als Referenzmessung des Systems **1** diente ein unter Umgebungsbedingungen aufgenommener Beugungsintensitätsdatensatz eines freistehenden Einkristalls der Probe mit den Dimensionen 150 x 60 x 45 μm^3 . Das zugehörige neun φ -Scans umfassende Röntgenbeugungsexperiment ist in Tabelle 14 aufgelistet. Die druckabhängige Untersuchung der Verbindung **1** an der erwähnten einkristallinen Probe musste allerdings bereits im Zuge der Druckerhöhung auf etwa 2 GPa beendet werden. Grund hierfür war ein infolge der Druckerhöhung auftretendes Loslösen der Probe von dem Diamantenculet woraufhin keine stabile Messposition vorlag. Daher wurde die Hochdruck-Röntgenbeugungsstudie an einer zweiten Probe wiederholt. Dieser Kristall wies Abmessungen von ca. 150 x 75 x 60 μm^3 auf. Im Gegensatz zu der vorangegangenen Probe wurde für diesen Kristall von der Aufnahme einer vollständigen Referenzmessung unter Umgebungsbedingungen abgesehen. Stattdessen

lag die Prüfung der Probe auf deren Einkristallinität und Streuvermögen im Fokus der Testmessung. Daher erfolgt die Identifikation druckinduzierter struktureller Veränderungen basierend auf den Daten bzw. dem Kristallstrukturmodell der bereits erwähnten Referenzmessung. Für die druckabhängige Untersuchung wird auf eine Merrill-Bassett-DAC zurückgegriffen deren Diamanten einen Culetdurchmesser von etwa 600 μm aufweisen. Unter Verwendung dieser Druckzelle wurde in einem ursprünglich etwa 250 μm dicken Edelstahlgasket ein Eindruck erzeugt in dessen Mitte die Gasketdicke daraufhin noch 92 μm maß. Im Zentrum dieses Eindrucks wurde mittels Funkenerosion ein Loch generiert, welches die Druckkammer repräsentiert. Am Druckkammerrand wurden drei Rubine platziert, die der Druckbestimmung via Rubinfluoreszenzmethodik dienen.^[76,197–199] Im Zentrum der Druckkammer wird ein Einkristall der Probe **1** angebracht. Sowohl Probe als auch Rubine sind zur Befestigung mit perfluoriertem Polyether benetzt. Im Zuge des Füllprozesses mit einer 4:1 Volumenmischung aus Methanol-Ethanol wurde ein Rubin aus der Druckkammer geschwemmt. Im Anschluss an den erfolgreichen Füllvorgang wurde der Druck auf ca. 1,1 GPa erhöht, um die Wahrscheinlichkeit etwaiger Reaktionen der Probe mit dem Druckmedium zu verringern (vgl. Beobachtungen von Ref. 41 zu 5). Für das Röntgenbeugungsexperiment wurde die Druckzelle an dem Goniometer des HTD2 befestigt. Die Liste der φ -Scans dieses Experiments unterscheidet sich von jener der Referenzmessung hinsichtlich des Startwinkels φ_{start} (Scan 1–3: -41° ; Scan 4–6: -13° ; Scan 7–9: -69°), dem abfahrbaren Winkelbereich $\Sigma\Delta\varphi$, der aufgrund von Restriktionen des Druckzellenkorpus von 180° auf 84° abnimmt sowie der Belichtungszeit. Letztere beläuft sich für die φ -Scans mit einem 2θ -/ ω -Winkel von 0° auf 30 s und für einen 2θ -/ ω -Winkel von $\pm 28^\circ$ auf 130 s.

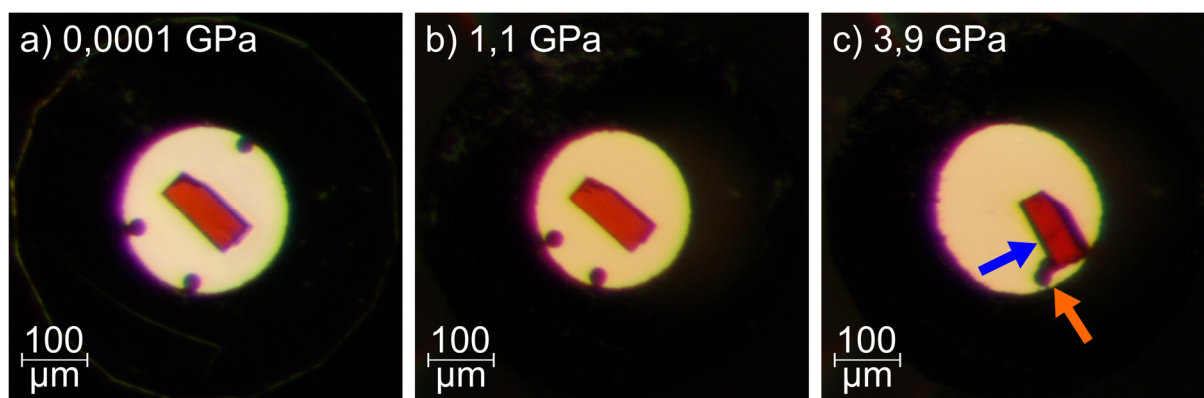


Abbildung 114: a) Im Zentrum der Druckkammer platzierte einkristalline Probe von **1** und drei am Druckkammerrand positionierte Rubine noch vor Durchführung des Füllprozesses. b) Druckkammerinhalt nach erfolgtem Röntgenbeugungsexperiment für $P = 1,1$ GPa. c) Druckkammerinhalt nach Abschluss der Röntgenbeugungsstudie bei $P = 3,9$ GPa zeigt drastischen Versatz der Probe. Ein orangener Pfeil hebt die nun teilweise übereinander liegenden Rubine hervor. Der blaue Pfeil weist hingegen auf einen sich ausbildenden Riss durch die Probe.

Im Zuge der weiteren Druckerhöhung auf etwa 2 GPa konnte wiederum festgestellt werden, dass sich sowohl die Probe als auch einer der Rubine von dem Diamantenculet lösen und frei beweglich waren. Durch gezielte Bewegung der DAC konnte die Probe erneut in der Mitte der Druckkammer platziert werden. Indem der Druck weiter erhöht wurde, wurde versucht die Probenposition zu stabilisieren. Dies gelang mit Erreichen eines Druckes von 3,9 GPa. Eine Folge der Druckerhöhung auf $P > 1,1$ GPa war die Ausbildung eines Risses in der Probenmitte, welcher in Abbildung 114c) zu erkennen ist. Im Zuge der Zentrierung des Einkristalls in das Goniometerzentrum änderte sich die Probenposition abermals. Grund hierfür waren höchstwahrscheinlich die ruckartigen Bewegungen der Druckzelle während der Zentrieroutine. Allerdings stabilisierte sich die Probenposition nahe des Druckkammerrands und ein

Abschluss der Justage sowie die Durchführung eines Röntgenbeugungsexperiments war möglich. Da die Probenposition nur bedingt stabil war, wurde die Scanliste des Druckpunktes insofern angepasst als das zunächst die drei φ -Scans ohne χ -Offset erfolgten. Somit kam es während dieser ersten drei φ -Scans zu keiner Verkipfung der Druckzelle. Abgesehen von der Reihenfolge der φ -Scans war das Röntgenbeugungsexperiment identisch zu dem vorangegangenen Druckpunkt. Es zeigte sich allerdings, dass die Probeposition nach Abschluss des Experiments nicht derjenigen zu Beginn der Messung entsprach.

Datenintegration und Datenreduktion: Die weiterführende Auswertung sämtlicher Beugungsintensitätsdatensätze erfolgte mit der Auswertungssoftware *CrysAlis^{Pro}*.^[215] Dabei ist festzuhalten, dass vor dem Import der Bilder des Röntgenbeugungsexperiments in *CrysAlis^{Pro}*, die in den Bildern beinhaltete Information der Euler-Geometrie in die Kappa-Geometrie konvertiert werden musste (siehe Kapitel 7.3.1). Im Fall der Daten des 3,9 GPa Druckpunktes zeigte die Auswertung, dass eine wesentliche Änderung der Probenposition erst nach dem dritten φ -Scan erfolgte. Jede weitere Änderung des χ -Winkels war mit einem abrupten Versatz der Probe verbunden, weshalb im Weiteren lediglich die Daten der $\chi = 180^\circ$ φ -Scans verwendet wurden.

Bragg-Reflexe, die den Diamanten der Druckzelle zuzuschreiben sind, wurden für die Datenintegration und Datenreduktion nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für Bilder zu Beginn und Ende eines φ -Scans, deren Untergrund sich hinsichtlich von Abschattungen durch den Zellkörper der MB-DAC signifikant von dem Untergrund anderer Bilder des φ -Scans unterscheidet. Im Rahmen der Datenreduktion erfolgten die Skalierung sowie empirische Absorptionskorrektur der Daten basierend auf dem in *CrysAlis^{Pro}* implementierten Modul SCALE3 ABSPACK.^[215] Dass für den Beugungsintensitätsdatensatz des Druckpunktes bei $P = 3,9$ GPa geringfügige Abweichungen zwischen den berechneten und den tatsächlichen Reflexpositionen verschiedener φ -Scans vorliegen, deutet auf einen moderaten Versatz der Probe bereits während der ersten drei φ -Scans des Röntgenbeugungsexperiments hin. Daher wurde für diesen Druckpunkt die Maskengröße für die Profilanpassung während der Datenintegration vergrößert.

Strukturlösung und Strukturverfeinerung: Unter Verwendung der aus *CrysAlis^{Pro}* erhaltenen Daten erfolgt in *Olex2* die Strukturlösung sowie Strukturverfeinerung mit Hilfe der Programme SHELXS-2013/1 und SHELXL-2018/3.^[111,234–236] Allerdings gilt darauf hinzuweisen, dass für die Strukturlösung der Druckpunkte von $P = 0,0001$ GPa und $P = 1,1$ GPa auf Dateien des literaturbekannten Strukturmodells von **1** zurückgegriffen wurde.^[33] Basierend auf den Daten des Druckpunktes von $P = 3,9$ GPa war dieses Vorgehen nicht möglich, da mit der Druckerhöhung beträchtliche strukturelle Veränderungen verbunden waren (siehe Kapitel 4.1.1). So ist die veränderte Ausrichtung der asymmetrischen Einheit von **1** in der zugehörigen Einheitszelle mit deutlich modifizierten Atomkoordinaten verbunden. Eine Lösung der Struktur war jedoch weiterhin im Raumgruppentyp $P2_1/c$ möglich. Die hervorragende Datenqualität der Druckpunkte $P = 0,0001$ GPa und $P = 1,1$ GPa erlaubt eine anisotrope Verfeinerung der Auslenkungsfaktoren aller in der asymmetrischen Einheit enthaltenen nicht-Wasserstoffatome. Die isotropen Auslenkungsfaktoren der mittels geeigneter HFIX-Kommandos positionierten Wasserstoffatome belaufen sich auf das 1,2-fache des isotropen Auslenkungsfaktors des benachbarten Kohlenstoffatoms. Für den Datensatz von $P = 3,9$ GPa wurden lediglich die Schweratome Platin, Schwefel und Chlor anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden identisch zu den vorangegangenen Druckpunkten behandelt. Eine wesentliche druckbedingte Verschlechterung der Kristallqualität konnte nicht festgestellt werden. So konnte beispielsweise keine erhebliche Verbreiterung der Bragg-Reflexe der Probe beobachtet werden. Für die Verfeinerung der Kristallstrukturmodelle von **1** wurden Daten einer Auflösung von $d \geq 0,58$ Å verwendet. Auf Bragg-Reflexe für $d < 0,58$ Å wurde verzichtet, um die Anzahl an Reflexen mit einem $I/\sigma(I)$ Verhältnis kleiner 3 möglichst gering zu halten.

Die Bragg-Reflexe, deren Intensität durch eine teilweise Überlagerung mit einem Bragg-Reflex der Diamantstempel oder infolge einer Abschattung durch den Druckzellenkörper verfälscht sind, wurden aus dem Datensatz für die Strukturverfeinerung entfernt, wenn diese die Qualität des zugehörigen Kristallstrukturmodells erheblich verschlechtern. Ein möglicher Grund für die zu geringe Intensität der Bragg-Reflexe kann die teilweise Abschattung des Reflexes durch den Körper der Druckzelle sein. Auch werden Reflexe ausgeschlossen deren Intensität beispielsweise durch eine teilweise Überlagerung mit Bragg-Reflexen der Diamanten höher ist als die berechnete. Die finalen kristallographischen Daten sowie Parameter zu den Kristallstrukturmodellen von **1** sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Summenformel,		C ₁₄ H ₁₇ ClN ₂ PtS ₂ ,	
molare Masse [g mol ⁻¹]		507,95	
F ₀₀₀		968	
Kristallsystem,		monoklin,	
Raumgruppe, Z:		P2 ₁ /c, 4	
DAC	nein	ja	ja
P [GPa]	0	1,1	3,9
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)
a [Å]	6,48134(9)	6,31192(14)	5,9467(6)
b [Å]	17,2782(2)	16,7996(6)	16,5565(18)
c [Å]	14,5633(2)	13,9967(6)	13,3692(16)
β [°]	98,4468(13)	97,436(3)	101,102(8)
V [Å ³]	1613,20(4)	1471,70(9)	1291,7(2)
Reflexe (Zelle)	47190	9445	3069
l [Å]		0,56087	
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2,091	2,293	2,612
μ [mm ⁻¹]	4,907	5,379	6,129
T _{min} , T _{max}	0,75998,	0,90560,	0,80271,
	1,00000	1,00000	1,00000
θ-Bereich [°]	2,169–28,914	2,236–28,884	2,296–28,880
	-11 ≤ h ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10	-6 ≤ h ≤ 6
Miller-Indizes	-29 ≤ k ≤ 29	-24 ≤ k ≤ 23	-22 ≤ k ≤ 22
	-25 ≤ l ≤ 25	-18 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ l ≤ 18
Reflexe	89031	16800	4512
Vollständigkeit bis d 0,58 Å			
[%]	99,9	64,0	55,1
I/σ(I)	42,6	32,9	22,2
Durchschnittliche			
Redundanz	10,3	4,8	2,2
R _{int}	0,0487	0,0411	0,0344
R _{sigma}	0,0235	0,0304	0,0451
unabhängige Reflexe	8624	3529	2071
Reflexe I > 2σ(I)	7123	2896	1526
Parameter (Restraints)	181 (0)	181 (0)	101 (0)
Goodness-of-Fit für F ²	1,045	1,097	1,092
R ₁ [I > 2σ(I)],	0,0228	0,0236	0,0269
(R ₁ alle Daten)	0,0309	0,0339	0,0460
wR ₂ [I > 2σ(I)],	0,0501	0,0576	0,0682
(wR ₂ alle Daten)	0,0523	0,0636	0,0828
Restelektronendichte max. /	0,668 /	0,669 /	0,877 /
min. [e Å ⁻³]	-1,401	-1,207	-0,822

Tabelle 15: Kristallographische Daten und Messparameter erhalten aus der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **1**. Angegebene Werte basieren auf der mit *CrysAlis^{Pro}* erfolgten Datenintegration und der darauffolgenden Absorptionskorrektur mit *SCALE3 ABSPACK*. Die Daten der unter Umgebungsbedingungen durchgeführten Referenzmessung stammen von einer anderen einkristallinen Probe als diejenigen der Druckpunkte für $P = 1,1$ GPa und $P = 3,9$ GPa.

9.2.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$

Vorbereitungen der Probe und Durchführung der druckabhängigen Röntgendiffraktionsstudie:

Der Durchführung der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ (**3**) gingen Tests zur Ermittlung eines geeigneten Druckmediums voraus. Dabei konnte beispielsweise bei Kontakt der Probe mit Methanol optische Veränderungen an kristallinen Proben des Komplexes festgestellt werden. Diese deuten auf eine Reaktion der Probe mit den getesteten Druckmedien hin. Wie schon für die druckabhängigen IR-spektroskopischen Untersuchungen an **3** wurde daher auch für die Röntgendiffraktionsstudie auf flüssigen Stickstoff als Druckmedium zurückgegriffen.

Die druckabhängige Röntgendiffraktionsstudie erfolgte unter Verwendung einer Merrill-Bassett-DAC (siehe Kapitel 2.2.1). Die konischen in Wolframcarbidsitze eingelassenen Diamantstempel dieser Druckzelle weisen einen Culetdurchmesser von 500 μm auf. In einem ursprünglich 250 μm dicken Edelstahlgasket wurde mittels Druckzelle ein Eindruck erzeugt in dessen Mitte die Gasketdicke infolgedessen noch etwa 80 μm betrug. Durch Funkenerosion wurde im Zentrum des Eindrucks ein Loch generiert, das einen Durchmesser von ca. 210 μm besitzt und die Druckkammer darstellt. Am Rand der Druckkammer wurden drei Rubine angebracht, die der Druckermittlung via der Rubinfluoreszenzmethodik dienen.^[76,78,233] Im Zentrum der Druckkammer wurde ein transparenter, dunkelroter Einkristall der Probe **3** mit den Dimensionen 120 x 90 x 45 μm^3 positioniert. Sowohl Probe als auch Rubine waren zur Befestigung mit einem perfluorierten Polyether benetzt. Nach Durchführung des Füllprozesses mit flüssigem Stickstoff wurde der Druck schrittweise auf 1,7 GPa erhöht. Die Abbildung 115 zeigt, dass sich die Probe infolge des Füllprozesses versetzte und teilweise auf einem der Rubine zu Liegen gekommen ist. An der Kontaktstelle zwischen Probe und Rubin war eine Beschädigung der Probe festzustellen. Zudem konnte an einer weiteren Stelle des Kristalls ein sich ausbildender Riss erkannt werden. Ausgehend von diesen Beschädigungen hatte eine weitere Druckerhöhung die Progression der Risse zur Folge, wodurch sich die Probenqualität weiter verschlechterte. Ab einem Druck von 4,6 GPa waren die Beschädigungen an der ehemals einkristallinen Probe so weit fortgeschritten, dass aus der Röntgenbeugungsstudie keine hochqualitativen Beugungsintensitätensätze mehr erhalten werden konnten. Daher wurde die Druckstudie nicht weiter fortgesetzt. An dem Einkristall von **3** konnten somit Beugungsintensitätensätze bei Drücken von 1,7 GPa, 3,2 GPa und 4,6 GPa aufgenommen werden.

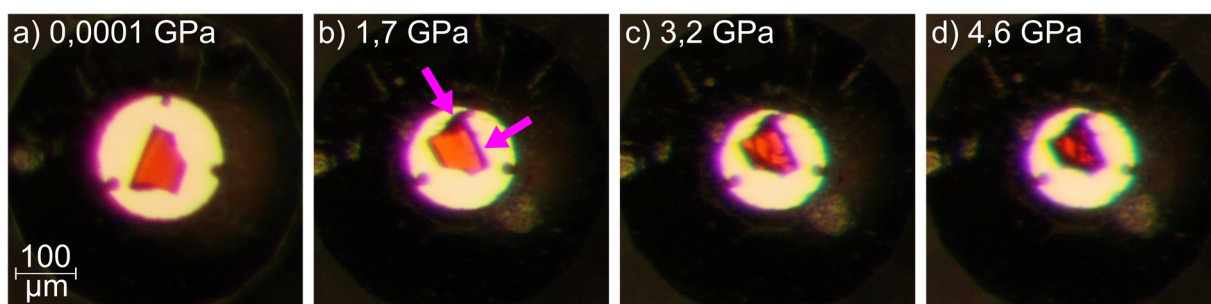


Abbildung 115: Infolge des Füllprozesses der DAC verschob sich der in der noch leeren Druckkammer zunächst mittig platzierte Einkristall der Probe **3** (a) an den Druckkammerrand und kam teilweise auf einem der Rubine zum Liegen (b; $P = 1,7$ GPa). Pfeile (magenta) deuten in (b) auf Beschädigungen des Einkristalls hin. Die Druckerhöhungen auf 3,2 GPa (c) und 4,6 GPa (d) resultierten in einer voranschreitenden Zerstörung der Probe.

Um detailliertere Informationen über das druckabhängige Verhalten von **3** bei höheren Drücken zu erhalten, wurde das Hochdruck-Röntgendiffraktionsexperiment an einem zweiten Einkristall des Systems wiederholt. Für die Druckerzeugung wurde wiederum auf eine Merrill-Bassett-DAC

zurückgegriffen, wobei die in WC-Sitze eingefassten konischen Boehler-Almax Diamantstempel^[81] einen Culetdurchmesser von 600 μm aufwiesen. Das für diese Druckstudie vorbereitete Edelstahlgasket war mit einer 78 μm dicken Druckkammer versehen, die einen Durchmesser von 225 μm aufwies. Der mittig in der Druckkammer platzierte transparent-dunkelrote Einkristall der Probe **3** besaß die Abmessungen 105 x 90 x 53 μm^3 (siehe Abbildung 116a). Am Druckkammerrand wurden zuvor drei Rubine angebracht, die wiederum der Druckbestimmung dienten. Sowohl die einkristalline Probe als auch die Rubine waren für die Befestigung in der Druckkammer mit einem perfluorierten Polyether benetzt. Als Druckmedium für den Füllprozess wurde erneut auf flüssigen Stickstoff zurückgegriffen. Nach Abschluss des Füllprozesses konnte festgestellt werden, dass einer der Rubine im Zuge der Füllung aus der Druckkammer gespült worden war. Die Probe hat ihre ursprüngliche Position beibehalten und sich lediglich geringfügig verkippt. Allerdings konnte eine signifikante Verdunklung der Probe festgestellt werden, die auf einen relativ hohen Druck in der Druckkammer hindeutete. Entsprechend einer Rubinfluoreszenzmessung belief sich der auf die Probe einwirkende Druck nach erfolgreichem Füllprozess bereits auf etwa 4,8 GPa. Neben dem Einkristall konnte ein Konglomerat aus Kristallen identifiziert werden, bei welchen es sich höchstwahrscheinlich um Eiskristalle handelte, die im Zuge des Füllprozesses in die Druckkammer gelangten. Im weiteren Verlauf der Druckstudie wurde der Druck auf 6,1 GPa und schließlich auf 8,2 GPa erhöht. Mit Anstieg des Drucks schritt die Verdunklung der Probe voran. Ab einem Druck von 8,2 GPa konnte an der einkristallinen Probe eine Einkerbung erkannt werden, die auf deren Beschädigung hindeutet (siehe Abbildung 116c). Im Zuge des Druckablasses hellte sich die Probe teilweise auf und offenbarte das Ausmaß der fortgeschrittenen Beschädigung (siehe Abbildung 116d). Das Konglomerat aus Eiskristallen löste sich im Zuge der Reduzierung des Drucks auf. Zusätzlich zu den Messungen im Zuge der Druckerhöhung erfolgten Röntgenbeugungsmessungen im Rahmen der Druckreduktionsreihe bei Drücken von 5,9 GPa, 2,7 GPa, 1,5 GPa, 0,7 GPa und 0,0001 GPa. Es ist anzumerken, dass es sich bei den angegebenen Druckwerten um Mittelwerte des Drucks vor und nach durchgeführtem Röntgenbeugungsexperiment handelt. Lediglich im Fall der $P = 4,8$ GPa und $P_{\text{Abläss}} = 5,9$ GPa Messungen konnte ein im Zuge der Röntgendiffraktion etwas stärkerer Druckabfall von 0,3 GPa verzeichnet werden.

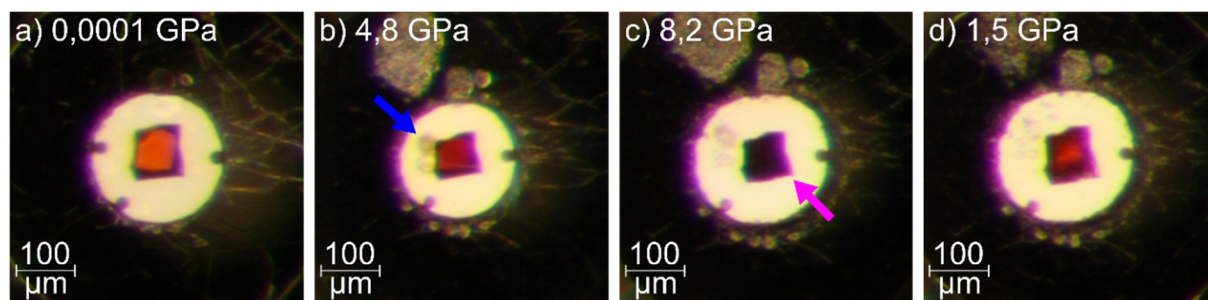


Abbildung 116: Transparent-dunkelroter Einkristall der Probe **3** im Zentrum der noch leeren Druckkammer (a). b) Druckkammerinhalt nach abgeschlossenem Füllprozess ($P = 4,8$ GPa), infolgedessen einer der Rubine aus der Druckkammer gespült wurde. Der Druckanstieg war mit einer signifikanten Verdunklung der Probe verbunden. Ein blauer Pfeil in (b) weist auf ein mögliches Konglomerat aus Eiskristallen hin. Eine Druckerhöhung auf 8,2 GPa bedingte eine zunehmende Verdunklung der Probe (c). Ein Pfeil (magenta) hebt ab diesem Druck eine auszumachende Beschädigung an der Probe hervor. Eine Verringerung auf $P_{\text{Abläss}} = 1,5$ GPa ging mit einer teilweisen Aufhellung der Probe einher, die die Beschädigung der Probe aufzeigte (d).

Für die Durchführung der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien wurde auf das Hochdruck-Tiefemperatur-Diffraktometer HTD2 (siehe Kapitel 7.3) zurückgegriffen. Im Rahmen der Röntgendiffraktionsmessungen wurde für jeden Druckpunkt im Zuge der Druckerhöhung neun j -Scans

aufgezeichnet. Diese lassen sich in drei Blöcke bestehend aus je drei j -Scans unterteilen. Diese drei Blöcke unterscheiden sich zueinander durch voneinander verschiedene $2\theta/w$ -Offsets, die für dieses Experiment 0° , -14° und -28° betrugen. Die drei j -Scans eines Messblocks weichen voneinander durch deren jeweiligen χ -Offset ab, der bei 0° bzw. $\pm 30^\circ$ lag. Mit einer Veränderung des $2\theta/w$ -Offsets war eine Erhöhung der Belichtungszeit (Belichtungszeiten für die 2. Druckstudie sind in Klammern angegeben) von 40 s (40 s) auf 100 s (100 s) und 160 s (150 s) verbunden. Im Zuge der Druckablassmessungen für die 2. Druckstudie wurden lediglich die ersten sechs j -Scans aufgenommen, da hierbei zunächst die Untersuchung der Reversibilität der Zellparameteränderungen im Vordergrund stand. Lediglich für $P_{\text{Ablass}} = 1,5 \text{ GPa}$ und $P_{\text{Ablass}} = 0,0001 \text{ GPa}$ wurden sämtliche neun j -Scans aufgenommen mit dem Ziel die entsprechenden Kristallstrukturmodelle von **3** zu lösen und zu verfeinern.

Zur Quantifizierung der druckinduzierten Veränderungen diente ein Kristallstrukturmodell, welches auf dem Beugungsintensitätsdatensatz einer unter Umgebungsbedingungen untersuchten, einkristallinen Probe von **3** basiert. Der verwendete Einkristall hatte die Dimensionen $104 \times 109 \times 226 \mu\text{m}^3$ und wurde für die Messung mit etwas perfluorierten Polyether an einem *MiTeGen* Micromount befestigt. Der Beugungsintensitätsdatensatz wurde unter Verwendung eines Bruker D8 SMART-APEXII Diffraktometers aufgezeichnet. Als Strahlungsquelle diente eine $\text{I}\mu\text{S}$ Silber-Röntgenröhre von INCOATEC mit einer Wellenlänge λ von $0,56087 \text{ \AA}$. Zur Monochromatisierung durchläuft die Röntgenstrahlung Montel Spiegeloptiken, welche an der Strahlungsquelle angeschlossen sind. Erfasst wurden die Bragg-Reflexe der Probe von einem APEXII-CCD Detektor dessen Abstand zur Probe sich auf 6 cm belief. Das Messprogramm des Röntgenbeugungsexperiments setzte sich aus 12 ω -Scans (180° , $\Delta\omega = 0,5^\circ$) zusammen. Die 12 ω -Scans können in drei Sets von je vier Scans unterteilt werden, die sich in ihrem 2θ - und ω_{start} -Winkel unterscheiden ($2\theta/\omega_{\text{start}} = 0^\circ, -14^\circ, -28^\circ$). Mit dem Anstieg bzw. der Abnahme des $2\theta/\omega_{\text{start}}$ -Winkels war eine Erhöhung der Belichtungszeit von 5 s auf 30 s und letztlich 120 s verbunden. Die vier ω -Scans eines Sets unterscheiden sich voneinander durch einen φ -Offset, der sich für jeden Scan um 90° änderte.

Datenintegration und Datenreduktion: Für die Auswertung der Beugungsintensitätsdatensätze sämtlicher Röntgenbeugungsmessungen wurde auf die Auswertungssoftware *CrysAlis^{Pro}* zurückgegriffen.^[215] Im Gegensatz zu den Bildern der Referenzmessung mussten die in den Bildern der druckabhängigen Röntgenbeugungsmessungen hinterlegten Informationen zunächst von der Euler- in die Kappa-Geometrie überführt werden (siehe Kapitel 7.3.1). Dafür wurde ein im Rahmen dieser Arbeit erstelltes Skript verwendet. Im Fall der Daten der Hochdruck-Röntgenbeugungsstudie wurden vor der Datenintegration und Datenreduktion Bragg-Reflexe, die den Diamanten der Druckzelle zugeordnet werden können, aussortiert. Ebenfalls wurden Bilder zu Beginn und Ende eines φ -Scans von der Auswertung ausgeschlossen deren Untergrundsignal sich wegen Abschattungen durch den Zellkörper erheblich von dem anderer Bilder unterschied. Eine Skalierung sowie empirische Absorptionskorrektur der Daten erfolgte mittels des in *CrysAlis^{Pro}* implementierten Softwaremoduls SCALE3 ABSPACK.^[215]

Strukturlösung und Strukturverfeinerung: Basierend auf den aus *CrysAlis^{Pro}* erhaltenen integralen Intensitäten erfolgte in *Olex2* eine Strukturlösung sowie -verfeinerung unter Verwendung von SHELXS-2013/1 und SHELXL-2018/3.^[111,234–236] Dabei galt es für die Erstellung des Kristallstrukturmodells für $P \leq 4,6 \text{ GPa}$ die Fehlordnung des an das Pt(II)-Fragment koordinierenden Chloroform-Moleküls zu beachten. Für eine korrekte Beschreibung der Geometrie des Chloroform-Liganden wurde zusätzlich auf SADI-Restraints für die C-Cl- und Cl...Cl-Atomabstände zurückgegriffen. Für eine realitätsgetreuere Abbildung der C15-H15- bzw. C15A-H15A-Bindungslänge gerade bezüglich der Druckabhängigkeit wurde ein DFIX-Restraint eingeführt. Dieser ermöglicht eine Fixierung der C15-H15-/C15A-H15A-Bindungslänge auf einen Wert, der aus einer Berechnung mit

dem leicht abgewandelten von McKean empirisch gefundenen Ausdruck stammt (siehe Formel 2 in Kapitel 4.1.2 sowie Kapitel 4.1.3). Als Grundlage für die Berechnung dienten die aus den druckabhängigen IR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgegangenen Maximumspositionen der $\nu(\text{C-D}_{\text{br}})$ -Stretschwingungsmode (siehe Kapitel 4.1.3). Für die Druckpunkte der Röntgenbeugungsstudie bei 1,7 GPa, 3,2 GPa und 4,6 GPa wurde auf die ermittelten Maximumspositionen von $\nu(\text{C-D}_{\text{br}})$ bei Drücken von 1,7 GPa, 3,2 GPa und 4,9 GPa zurückgegriffen. Auch im Fall der Kristallstrukturmodelle für $P = 4,8$ GPa und $P = 6,1$ GPa, für welche keine Fehlordnung des Chloroform-Liganden identifiziert werden konnte, wurde die C15-H15-Bindungslänge in ähnlicher Weise eingefügt. Die Maximumsposition für $\nu(\text{C-D}_{\text{br}})$ stammte dafür von den bei 4,9 GPa und 6,0 GPa aufgenommenen IR-Spektren. Um eine Veränderung der C15-H15- bzw. C15A-H15A-Bindungslänge im Zuge der Strukturverfeinerung zu verhindern, wurde die Standardabweichung des DFIX-Restraints jeweils auf $0,0001 \text{ \AA}$ gesetzt. Für sämtliche in dieser Arbeit aufgestellten Kristallstrukturmodelle von **3** wurde ein zusätzlicher SADI-Restraint betreffend des Atomabstands der Chlor-Atome des Chloroform-Liganden zum H15/H15A-Atom ergänzt.

Im Rahmen der Verfeinerung des Kristallstrukturmodells wurde auf Daten bis hin zu einer Auflösung von $d \geq 0,72 \text{ \AA}$ zurückgegriffen. Dies diente dem Ausschluss von Reflexen mit einem $I/\sigma(I)$ Verhältnis kleiner 3,0. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde dieser Grenzwert für sämtliche Kristallstrukturmodelle verwendet. Eine Ausnahme stellt das Strukturmodell bei einem Druck von 4,6 GPa dar für welches der Grenzwert für d aufgrund der verschlechterten Datenqualität auf $0,83 \text{ \AA}$ festgelegt wurde. Allerdings sind hier noch immer Reflexe mit einem $I/\sigma(I)$ Verhältnis kleiner 3,0 enthalten. Die beeinträchtigte Qualität der Daten setzte die Einführung zweier zusätzlicher SADI- und eines FLAT-Restraints voraus mittels derer der Phenyl-Ligand besser beschrieben werden konnte. Während für die Kristallstrukturmodelle bei $P \leq 1,7$ GPa mit Ausnahme der Wasserstoffatome sämtliche Atome anisotrop verfeinert werden konnten, wurde für $P = 3,2$ GPa das C15- bzw. C15A-Atom isotrop verfeinert. Infolge einer Druckzunahme auf 4,6 GPa konnten lediglich noch die Schweratome Platin, Schwefel und Chlor anisotrop verfeinert werden. Damit korrelierte die im Rahmen der ersten Druckstudie auftretende beständige Verschlechterung der Qualität des Kristallstrukturmodells mit der erwähnten druckbedingt voranschreitenden Beschädigung der Probe (siehe Abbildung 115). Diese äußerte sich u. a. durch eine erhebliche Abnahme der Streukraft des Kristalls (siehe Tabelle 16) sowie in einer Aufspaltung und Verbreiterung der zugehörigen Bragg-Reflexe. Allerdings wurde u. a. wegen des hohen Anteils an sich überlagernden Bragg-Reflexen von einer Unterscheidung von Domänen abgesehen.

Für die Druckpunkte $P = 4,8$ GPa und $P = 6,1$ GPa der zweiten druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Abgesehen von H15 bzw. H15A wurden sämtliche Wasserstoffatome der für diese Arbeit erstellten Kristallstrukturmodelle von **3** mittels HFIX-Constraints angebracht. Die isotropen Auslenkungsparameter sämtlicher der über ein „Riding“-Modell gebundenen Wasserstoffatome betragen das 1,2-fache des isotropen Auslenkungsfaktors des Kohlenstoffatoms an welches diese binden. Gleiches gilt für das an das C15- bzw. C15A-Atom gebundene Wasserstoffatom.

Bragg-Reflexe der Probe deren Intensität beispielsweise durch eine teilweise Überlagerung mit einem Bragg-Reflex des Diamanten oder durch eine teilweise Abschattung durch den Zellkörper der DAC verfälscht wurden, galt es für die Strukturverfeinerung zu entfernen. Andernfalls unterliegt das erstellte Kristallstrukturmodell Unsicherheiten. Die mindere Qualität des Beugungsintensitätsdatensatzes für $P = 4,6$ GPa infolge einer Beschädigung der Probe erschwerte jedoch die Identifikation von Reflexen deren Intensität verfälscht ist. Dies hängt mit der für diesen Druckpunkt insgesamt höheren Anzahl kritischer Bragg-Reflexe zusammen.

Die mit Druckerhöhung von 6,1 GPa auf 8,2 GPa einhergehende voranschreitende Beschädigung der für die zweite Röntgenbeugungsstudie verwendeten Probe resultierte in einer drastischen Abnahme des Streuvermögens sowie in einer Aufspaltung und erheblichen Verbreiterung von Bragg-Reflexen. Hinsichtlich dieser Veränderungen wurde im Rahmen der Auswertung die Maskengröße für die Profilanpassung während der Datenintegration von 1,0 auf 0,5 herabgesetzt. Aufgrund der verringerten Qualität des Beugungsintensitätsdatensatzes für $P = 8,2$ GPa wurde von einer vollständigen Interpretation eines zugehörigen Kristallstrukturmodells abgesehen (siehe auch Tabelle 17). Lediglich in Abbildung 60a und c von Kapitel 4.3.1 ist der Pt1...C3-Atomabstand eines Kristallstrukturmodells für $P = 8,2$ GPa als Stützpunkt enthalten. Für die Erstellung dieses Modells wurde auf Daten einer Auflösung von $d \geq 0,83$ Å zurückgegriffen. Anisotrop verfeinert wurden das Platinatom sowie die Schwefel- und Chloratome. Für die Beschreibung des Phenyl-Liganden wurden wie schon für den 4,6 GPa Druckpunkt zwei SADI- und ein FLAT-Restraint verwendet. Zur Beschreibung des Chloroform-Moleküls wurde für die Cl...H- als auch die Cl...Cl-Atomabstände auf SADI-Restraints zurückgegriffen. Insgesamt gilt allerdings zu berücksichtigen, dass hinsichtlich der Datenqualität sowohl für $P = 8,2$ GPa als auch für die Röntgenbeugungsmessungen im Rahmen der Druckreduktion der Fokus der Auswertung hauptsächlich in der Bestimmung der Zellparameter lag.

Um jedoch festzustellen, inwiefern die beobachteten druckinduzierten strukturellen Veränderungen für $P > 4,6$ GPa reversibel sind, wurde für $P_{\text{Abläss}} = 1,5$ GPa ein weiteres Kristallstrukturmodell erstellt. Für die Strukturverfeinerung wurden Bragg-Reflexe bis hin zu einer Auflösung von $d = 0,83$ Å verwendet. Zudem wurden dieselben SADI- und FLAT-Restraints wie schon für den 4,6 GPa-Druckpunkt eingeführt. Trotz zahlreicher Restraints bleibt die Struktur jedoch stark verzerrt. Die C15-H15-Bindungslänge wurde wiederum mittels eines DFIX-Restraints mit Standardabweichung von 0,0001 Å auf eine Länge von 1,095 Å fixiert. Dieser Wert beruht auf dem abgewandelten von McKean empirisch gefundenen Ausdruck, in welchen die Maximumsposition der $\nu(\text{C-D})$ -Streckschwingungsmode bei einem Druck von 1,7 GPa eingesetzt worden ist (siehe Kapitel 4.1.3). Lediglich die Schweratome der asymmetrischen Einheit konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden identisch zu den bereits beschriebenen Druckpunkten behandelt.

Summenformel,	$C_{15}H_{18}Cl_4N_2PtS_2$,			
molare Masse [g mol ⁻¹]	627,32,			
F_{000}	1200			
Kristallsystem,	monoklin,			
Raumgruppe, Z:	$P2_1/c$, 4			
DAC	nein	ja	ja	ja
P [GPa]	0,0	1,7	3,2	4,6
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
a [Å]	6,77258(11)	6,31943(14)	6,11471(15)	6,0152(10)
b [Å]	20,4604(3)	19,4500(6)	19,2158(6)	19,019(4)
c [Å]	15,0000(2)	14,3720(8)	14,1039(9)	13,936(7)
β [°]	98,9838(15)	96,865(3)	95,794(4)	95,56(3)
V [Å ³]	2053,05(6)	1753,84(12)	1648,73(12)	1586,8(9)
Reflexe (Zelle)	66711	11058	7323	1409
I [Å]	0,56087			
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2,030	2,376	2,527	2,626
μ [mm ⁻¹]	4,081	4,777	5,081	5,280
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,83302,	0,81932,	0,78857,	0,60051,
	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
θ -Bereich [°]	1,571–22,923	2,000–22,920	2,027–22,922	2,049–19,745
	$-9 \leq h \leq 9$	$-8 \leq h \leq 8$	$-7 \leq h \leq 8$	$-7 \leq h \leq 7$
Miller-Indizes	$-28 \leq k \leq 28$	$-22 \leq k \leq 25$	$-22 \leq k \leq 24$	$-20 \leq k \leq 21$
	$-20 \leq l \leq 20$	$-14 \leq l \leq 15$	$-14 \leq l \leq 15$	$-13 \leq l \leq 13$
Reflexe	88687	17491	16162	12933
Vollständigkeit in %	100,0 (0,72)	61,6 (0,72)	61,4 (0,72)	59,5 (0,83)
(d)				
$I/\sigma(I)$	58,1	36,5	26,7	13,2
Durchschnittliche				
Redundanz	15,4	6,5	6,5	7,5
R_{int}	0,0588	0,0433	0,0551	0,1124
R_{sigma}	0,0172	0,0274	0,0374	0,0756
unabhängige Reflexe	5766	2681	2499	1718
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	4996	2292	1965	1109
Parameter (Restraints)	260 (47)	260 (47)	250 (47)	170 (80)
Goodness-of-Fit für F^2	1,112	1,056	1,083	1,096
R_1 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0248	0,0261	0,0400	0,1130
(R_1 alle Daten)	0,0316	0,0336	0,0579	0,1705
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0554	0,0705	0,0934	0,2620
(wR_2 alle Daten)	0,0578	0,0742	0,1027	0,3067
Restelektronendichte	1,736 /	0,915 /	1,419 /	2,659 /
max. / min. [e Å ⁻³]	-0,606	-0,702	-0,701	-1,617

Tabelle 16: Kristallographische Daten und Messparameter erhalten aus der ersten druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **3** bis hin zu $P_{\text{max}} = 4,6$ GPa. Angegebene Werte basieren auf der mit *CrysAlis^{Pro}* erfolgten Datenintegration und der darauffolgenden Absorptionskorrektur mit *SCALE3 ABSPACK*. Die Daten der unter Umgebungsbedingungen durchgeführten Referenzmessung stammen von einer anderen einkristallinen Probe von **3**.

Summenformel,	$C_{15}H_{18}Cl_4N_2PtS_2$,			
molare Masse [g mol ⁻¹]	627,32,			
F_{000}	1200			
Kristallsystem,	monoklin,			
Raumgruppe, Z:	$P2_1/c$, 4			
DAC	nein	ja	ja	ja
P [GPa]	4,8	6,1	8,2	1,5
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
a [Å]	5,6079(2)	5,48740(14)	5,449(3)	6,336(4)
b [Å]	19,1611(12)	18,9236(6)	18,713(8)	19,562(10)
c [Å]	14,6838(11)	14,5663(6)	14,313(6)	14,464(9)
β [°]	93,624(4)	93,047(3)	92,87(4)	97,23(5)
V [Å ³]	1574,66(17)	1510,45(9)	1457,7(13)	1778,5(18)
Reflexe (Zelle)	8811	10727	752	631
I [Å]	0,56087			
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2,646	2,759	2,858	2,343
μ [mm ⁻¹]	5,320	5,546	5,747	4,680
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,44409,	0,74615,	0,13735,	0,04775,
	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
θ -Bereich [°]	2,004–22,919	2,026–22,922	2,053–19,745	1,989–19,746
	$-7 \leq h \leq 7$	$-7 \leq h \leq 7$	$-6 \leq h \leq 6$	$-7 \leq h \leq 7$
Miller-Indizes	$-21 \leq k \leq 24$	$-21 \leq k \leq 23$	$-20 \leq k \leq 20$	$-21 \leq k \leq 21$
	$-16 \leq l \leq 15$	$-16 \leq l \leq 15$	$-14 \leq l \leq 14$	$-15 \leq l \leq 14$
Reflexe	16426	15642	12797	15417
Vollständigkeit in %	66,1 (0,72)	66,1 (0,72)	65,1 (0,83)	65,5 (0,83)
$I/\sigma(I)$	26,7	34,6	6,2	4,9
Durchschnittliche	6,4	6,3	7,4	7,2
Redundanz				
R_{int}	0,0528	0,0421	0,2053	0,2637
R_{sigma}	0,0374	0,0289	0,1613	0,2022
unabhängige Reflexe	2575	2474	1739	2128
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	2189	2228	794	833
Parameter (Restraints)	220 (4)	220 (4)	132 (39)	135 (43)
Goodness-of-Fit für F^2	1,057	1,076	1,704	1,438
R_1 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0271	0,0342	0,2109	0,1839
(R_1 alle Daten)	0,0363	0,0391	0,3243	0,3246
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0658	0,0936	0,4744	0,4275
(wR_2 alle Daten)	0,0688	0,0959	0,5320	0,5047
Restelektronendichte	0,719 /	1,503 /	7,703 /	4,399 /
max. / min. [e Å ⁻³]	-0,620	-1,731	-3,944	-1,971

Tabelle 17: Kristallographische Daten und Messparameter erhalten aus der zweiten druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **3** bis hin zu $P_{\text{max}} = 8,2$ GPa. Im Zuge der Druckreduktion erfolgte u. a. eine zusätzliche Messung für $P_{\text{Ablass}} = 1,5$ GPa. Angegebene Werte basieren auf der mit *CrysAlis^{Pro}* erfolgten Datenintegration und der darauffolgenden Absorptionskorrektur mit *SCALE3 ABSPACK*.

9.2.3 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$

Vorbereitungen der Probe und Durchführung der druckabhängigen Röntgendiffraktionsstudie:

Für die Druckerzeugung wurde auf eine MB-DAC zurückgegriffen deren konische Diamanten einen Culetdurchmesser von 500 μm aufweisen (siehe Kapitel 2.2.1). Unter Verwendung dieser DAC wurde in einem 250 μm dicken Edstahlgasket ein Eindruck generiert in dessen Mitte die Gasketdicke anschließend noch ca. 90 μm maß. Mittels Funkenerodierens wurde im Zentrum des Eindrucks ein Loch mit einem Durchmesser von ca. 240 μm generiert. Am Druckkammerrand der vorbereiteten DAC wurden zwei Rubine für die Druckbestimmung platziert.^[76,78,233] In der Druckkammermitte wurde ein Einkristall von **4** mit den Dimensionen 98 x 90 x 50 μm^3 positioniert. Sowohl die Rubine als auch die Probe waren mit einem perfluorierten Polyether benetzt. Da ein Test mit einer 4:1 Volumenmischung aus Methanol und Ethanol zeigte, dass der Komplex **4** mit diesem potenziellen Druckmedium reagiert und sich der Kristall bei Kontakt verdunkelt wurde auf eine 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan als Druckmedium zurückgegriffen (quasi-hydrostatisches Drucklimit ca. 7 GPa^[79]). Basierend auf den Erkenntnissen aus Ref. 41, wonach der verwandte Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ in 1:1 iso-/n-Pentan bei niedrigen Drücken ($P = 0$ GPa) nicht stabil ist, wurde der auf den Einkristall von **4** einwirkende Druck nach erfolgtem Füllprozess direkt auf etwa 2,3 GPa erhöht. Hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Laserlichtsensitivität von **4** erfolgten die Rubinfluoreszenzmessungen unter Verwendung des Fluoreszenzaufbaus der AG von Frau Prof. Dr. Kuntscher (siehe Kapitel 9.1). Infolge der Druckerhöhung auf $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa konnte eine Verdunklung der kristallinen Probe von **4** festgestellt werden (siehe Abbildung 117). Mit Erreichen von $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa wurden zudem Risse sichtbar, die sich durch den gesamten Kristall ziehen. Ein Druckgradient in der Probenkammer konnte im Zuge der Hochdruckstudie nicht identifiziert werden.

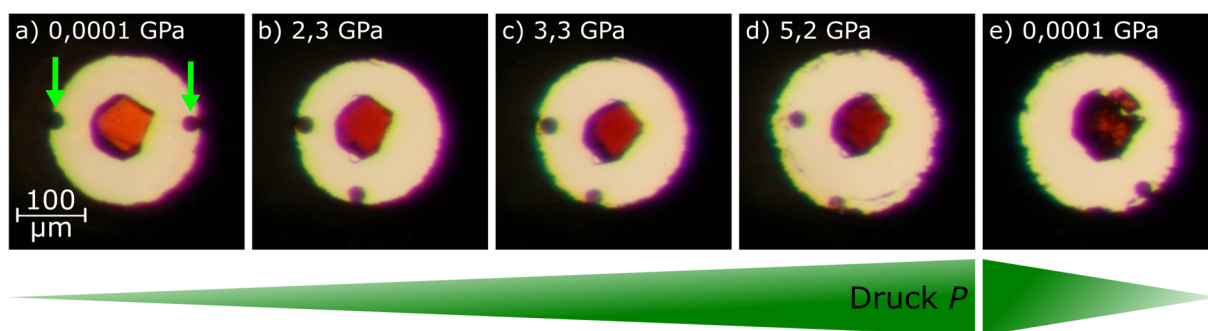


Abbildung 117: a) Einkristall des metallorganischen Komplexes **4** im Zentrum der Druckkammer noch vor Durchführung des Füllprozesses. Zwei grüne Pfeile heben am Druckkammerrand platzierte Rubine hervor. Die Fotos b) – d) stellen den Druckkammerinhalt bis hin zu $P_{\text{max}} = 5,2$ GPa dar. Für P_{max} können mehrere Risse erkannt werden, die die Probe durchziehen. e) Druckkammerinhalt nach Abschluss der Öffnungsprozesses der DAC.

Für die druckabhängigen Röntgenbeugungsmessungen wurde die MB-DAC auf einer 4-Kreis Eulerwiege justiert (siehe Kapitel 7.3). Als Strahlungsquelle dient eine I μ S Ag K_α Röntgenröhre ($\lambda = 0,56087$ Å) von Incoatec. Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung erfolgt mittels Montel Spiegeloptiken. Detektiert wurden die Bragg-Reflexe von einem Dectris Pilatus CdTe 300K Pixeldetektor, dessen Abstand zur Probe 7 cm betrug. Für die Druckpunkte von 2,3 GPa bis 5,2 GPa wurden im Wesentlichen identische Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, die sich aus 9 j -Scans mit je 168 Bildern zusammensetzen, wobei die Schrittweite 0,5° beträgt. Diese 9 j -Scans können in 3 Blöcke mit unterschiedlichen 2θ - bzw. ω -Winkeln unterteilt werden, die wiederum jeweils 3 j -Scans enthalten. Die $2\theta/\omega$ -Winkel sind 0°, -14° und -28°. Mit Verringerung des $2\theta/\omega$ -Winkels ist eine

Erhöhung der Belichtungszeit pro Bild von 20 s auf 50 s und 90 s verbunden. Die 3 j -Scans eines Blocks wurden bei c -Winkeln von 0° und $\pm 30^\circ$ aufgenommen. Im Zuge des Röntgenbeugungsexperiments von $P_{\max} = 5,2$ GPa konnte infolge der in dem Einkristall ausgebildeten Risse (siehe Abbildung 117) eine teilweise Aufspaltung bzw. eine signifikante Verbreiterung der Bragg-Reflexe sowie eine deutliche Abnahme der Reflexintensitäten festgestellt werden. Aufgrund dessen wurden die Belichtungszeiten für die j -Scans bei einem $2\varphi/w$ -Winkel von -14° und -28° auf 70 s bzw. 120 s erhöht.

Zur Einschätzung des Ausmaßes druckinduzierter struktureller Veränderungen ist eine Referenzmessung an einem Einkristall von **4** unter Umgebungsbedingungen erforderlich. Dafür wurde ein Einkristall (Kristalldimensionen: $135 \times 90 \times 53 \mu\text{m}^3$) mit perfluorierten Polyether auf einem *MiTeGen* MicroMesh angebracht und an dem Goniometer des HTD2 befestigt. Da der zugängliche reziproke Raum nun nicht mehr durch den Edelstahlkorpus der DAC beschränkt wird, konnten 180° j -Scans, die sich infolge einer Schrittweite von $0,5^\circ$ aus 360 Bildern zusammensetzen, durchgeführt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit waren die restlichen Parameter des Röntgenbeugungsexperiments identisch zu denen der Hochdruckstudie an **4**. Mit Voranschreiten des Experiments nahm die Kristallqualität signifikant ab, was sich u. a. an der Aufspaltung von Bragg-Reflexen, einer Verbreiterung von Reflexprofilen und einer Abnahme der Reflexintensität bemerkbar machte. Aufgrund der ungenügenden Datenqualität wurde von einer Auswertung der Daten abgesehen. Unter dem Mikroskop konnte eine Eintrübung der Probe sowie eine Vielzahl an Rissen erkannt werden.

Für die finale Referenzmessung wurde die Probe daher auf 275(2) K – und damit möglichst nahe Raumtemperatur – abgekühlt, wodurch die Aufnahme eines zufriedenstellenden Datensatzes gelang. Der verwendete Einkristall des deuterierten Komplexanalogons **4-d** (Probendimensionen: $270 \times 165 \times 83 \mu\text{m}^3$) war mit perfluorierten Polyether auf einem *MiTeGen* Micromount befestigt. Für die Messung wurde die Probe an dem D8 Goniometer eines Bruker SMART-APEX Diffraktometers angebracht und mittels einer „open flow“ Stickstoffkühlung – Cryostream 700 von Oxford Cryosystems – abgekühlt. Als Strahlungsquelle dient eine $\text{I}\mu\text{S}$ Ag K_α Röntgenröhre von Incoatec. Die Monochromatisierung und Fokussierung der Röntgenstrahlung erfolgt durch Montel Spiegeloptiken. Detektiert wurden die Bragg-Reflexe von einem APEX2 CCD Detektor von Bruker, wobei der Proben-Detektor-Abstand auf 6 cm festgesetzt war. Das Röntgenbeugungsexperiment besteht aus 8 w -Scans mit je 360 Bildern, wobei die Schrittweite $0,5^\circ$ beträgt. Die 8 w -Scans können in 2 Blöcke mit je 4 w -Scans unterteilt werden, wobei der Unterschied wieder in den $2\varphi/w_{\text{start}}$ -Winkeln liegt die 0° und -14° betragen. Mit einer Verringerung des 2φ -Winkels ist eine Zunahme der Belichtungszeit von 5 s auf 30 s verbunden. Die 4 w -Scans eines Blocks finden jeweils bei einem um 90° voneinander versetzten j -Winkel statt.

Datenintegration und Datenreduktion: Zur Analyse der Daten wurden die Detektoraufnahmen eines Röntgenbeugungsdatensatzes in die Auswertungssoftware *CrysAlis^{Pro}* importiert.^[214] Im Fall der am HTD2 durchgeführten Röntgendiffraktionsstudie wurden die in den Bildern hinterlegten Informationen zuvor von der Euler in die Kappa-Geometrie konvertiert (siehe Kapitel 7.3.1). Für die druckabhängigen Röntgenbeugungsexperimente gilt es noch vor dem Datenanalyseprozess diejenigen Bragg-Reflexe, die den Diamanten der DAC zugeordnet werden können, zu selektieren und von der weiteren Auswertung auszuschließen. Ebenfalls werden Bilder zu Beginn und Ende eines φ -Scans von der Auswertung ausgeschlossen, die von einer Abschattung durch den Druckzellenkorpus betroffen sind. Im Anschluss erfolgten in *CrysAlis^{Pro}* die Datenintegration, Datenreduktion sowie empirische Absorptionskorrektur. Sowohl die Skalierung als auch die empirische Absorptionskorrektur im Zuge der Datenreduktion erfolgte durch das in *CrysAlis^{Pro}* implementierte *SCALE3 ABSPACK* Softwaremodul.^[214] Das Vorgehen für die Auswertung der druckabhängig aufgenommenen Datensätze ähnelt sich mit Ausnahme des

$P_{\max} = 5,2$ GPa Datensatzes. Hier wurde wegen der beträchtlichen Verbreiterung der Bragg-Reflexe die Maskengröße im Zuge der Datenintegration vergrößert.

Strukturlösung und Strukturverfeinerung: Unter Verwendung der aus *CrysAlis^{Pro}* erhaltenen Daten erfolgte in *Olex2* die Strukturverfeinerung von **4** bzw. **4-d** basierend auf dem Strukturmodell aus Ref. 40 mit SHELXL-2018/3.^[111,234–236] Sowohl auf Basis der Daten der Referenzmessung als auch jener der Druckpunkte bei 2,3 GPa, 3,3 GPa und 4,2 GPa ist mit Ausnahme der Wasserstoffatome eine anisotrope Verfeinerung sämtlicher Atome der jeweiligen Kristallstrukturmodelle möglich. Im Fall des Strukturmodells für $P_{\max}$ wurden hinsichtlich der verschlechterten Datenqualität nur die Schweratome (Pt, Br, S, Cl) anisotrop verfeinert. Außerdem wurde für die Verfeinerung dieses Kristallstrukturmodells lediglich auf Daten einer Auflösung $d \geq 0,75$ Å zurückgegriffen. Grund hierfür war die signifikante Abnahme des I/σ -Verhältnisses. Für die restlichen Druckpunkte lag das Auflösungslimit bei $d \geq 0,58$ Å und für die Referenzmessung bei $d \geq 0,72$ Å. Die Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit wurden mittels geeigneter HFIX-Kommandos hinzugefügt, die geometrische Überlegungen berücksichtigen. Der isotrope Auslenkungsfaktor der Wasserstoffatome beläuft sich auf den 1,2-fachen Wert des isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen C-Bindungspartners. Davon abgesehen wurde die C-H-/C-D-Bindungslänge des CHCl_3 - bzw. CDCl_3 -Liganden durch Anwendung eines DFIX-Restraints auf denjenigen Wert gesetzt, der auf Basis des von McKean empirisch ermittelten Zusammenhangs aus den druckabhängigen $\nu(\text{C-H})$ -/ $\nu(\text{C-D})$ -Bandenpositionen bestimmt worden ist (siehe Kapitel 4.2.1). Zusätzlich wurde ein SADI-Restraint angewendet, der eine ungefähre Anpassung der Abstände zwischen den Chloratomen des Trichlormethan-Moleküls und dem H-/D-Atom bezweckt. Dadurch wird eine Verzerrung des Chloroform-Liganden verhindert.

Bragg-Reflexe, deren Intensität beispielsweise durch eine teilweise Überlagerung mit einem Bragg-Reflex der Diamantstempel oder eine teilweise Abschattung durch den Druckzellenkörper verfälscht sind, wurden von der Strukturverfeinerung ausgeschlossen.

Im Fall der bei $T = 275$ K aufgenommenen Referenzmessung konnten neben der Hauptdomäne noch weitere – deutlich kleinere – Zusatzdomänen identifiziert werden deren Streukraft jedoch signifikant niedriger war als jene der Hauptdomäne. Mittels Zwillingsintegrationen sowohl mit den drei als auch den zwei größten Domänen wurde überprüft, ob sich das Strukturmodell von **4-d** durch Berücksichtigung der Zusatzdomänen verbessert. Der Vergleich mit dem Kristallstrukturmodell, das auf den Daten einer Datenreduktion basiert, wofür lediglich die Hauptdomäne berücksichtigt wurde, ließ durch Verwendung der Zusatzdomänen jedoch keine wesentlichen Verbesserungen des Strukturmodells erkennen. Daher werden die Zusatzdomänen zur Erstellung des finalen Strukturmodells der Referenzmessung vernachlässigt. Im Gegensatz dazu konnten in dem Datensatz des 2,3 GPa Druckpunkts keine Zusatzdomänen indiziert werden.

Den in Tabelle 18 aufgelisteten kristallographischen Kennwerten der Druckpunkte ist entgegen den Erwartungen bei einem Druck von 3,3 GPa eine Grenzwertzunahme des Miller-Indices l zu entnehmen. Erklären lässt sich dies vermutlich durch eine veränderte Probenposition in der Druckkammer (siehe Abbildung 117), infolgedessen sich die Orientierungsmatrix des Einkristalls ändert. Hierdurch kann es trotz Druckerhöhung und Abnahme der Zellparameter zu atypischen Änderungen der hkl -Grenzwerte kommen, die mit einem Anstieg der Reflexanzahl verbunden sein kann. Im Verlauf der weiteren Druckstudie bleibt die Probenorientierung nahezu unverändert und es erfolgt eine kontinuierliche Abnahme der hkl -Grenzwerte. Allerdings führt die Zersplitterung der Probe ab einem Druck von 5,2 GPa und die damit einhergehende Abschwächung der Streukraft zu einer abrupten Abnahme der Reflexanzahl und der hkl -Grenzwerte. Diese drastische Verschlechterung der Kristallqualität bedingt für $P_{\max}$ ein ungenaueres Strukturmodell und geht mit einer sprunghaften Zunahme der kristallographischen R -Werte sowie der Restelektronendichtewerte einher.

Probe,	4-d	4			
molare Masse [g mol ⁻¹]	672,79,		671,78,		
F ₀₀₀	1272		1272		
Kristallsystem,	Monoklin,		Monoklin,		
Raumgruppe, Z:	P2 ₁ /n, 4		P2 ₁ /n, 4		
DAC	nein	ja	ja	ja	ja
P [GPa]	0,0	2,3	3,3	4,2	5,2
T [K]	275(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
a [Å]	8,23814(16)	7,51787(14)	7,38668(15)	7,27694(15)	7,1839(5)
b [Å]	14,1258(3)	13,6198(10)	13,5414(7)	13,4635(7)	13,3895(15)
c [Å]	17,6227(3)	16,8735(7)	16,7272(8)	16,5915(9)	16,435(2)
β [°]	89,1288(17)	93,780(3)	94,133(3)	94,391(3)	94,905(10)
V [Å ³]	2050,52(7)	1723,96(15)	1668,80(12)	1620,76(12)	1575,0(3)
Reflexe (Zelle)	41307	11397	11792	11252	3814
I [Å]			0,56087		
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2,179	2,588	2,674	2,753	2,833
μ [mm ⁻¹]	5,035	5,989	6,187	6,370	6,555
T _{min} , T _{max}	0,65624,	0,80252,	0,83795,	0,67812,	0,65764,
	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
θ-Bereich [°]	1,824–	2,287–	2,263–	2,280–	2,301–
	22,888	28,907	28,911	28,908	21,946
	10 ≤ h ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 9	-12 ≤ h ≤ 9	-12 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9
Miller-Indizes	-19 ≤ k ≤ 19	-14 ≤ k ≤ 16	-15 ≤ k ≤ 18	-15 ≤ k ≤ 18	-15 ≤ k ≤ 15
	-24 ≤ l ≤ 24	-25 ≤ l ≤ 17	-23 ≤ l ≤ 16	-21 ≤ l ≤ 15	-18 ≤ l ≤ 15
Reflexe	53789	19859	19205	17795	13702
Vollständigkeit in % (d)	100,0 (0,72)	59,0 (0,58)	59,8 (0,58)	58,8 (0,58)	58,7 (0,75)
I/σ(I)	52,9	31,8	32,2	31,7	16,9
Durchschnittliche Redundanz	10,4	5,5	5,4	5,4	6,5
R _{int}	0,0477	0,0407	0,0424	0,0414	0,0751
R _{sigma}	0,0189	0,0314	0,0311	0,0315	0,0591
unabhängige Reflexe	5170	3595	3570	3276	2092
Reflexe I > 2σ(I)	4537	3061	3067	2840	1584
Parameter (Restrains)	220 (4)	220 (4)	220 (4)	220 (4)	135 (4)
Goodness-of-Fit für F ²	1,069	1,033	1,085	1,073	1,118
R ₁ [I > 2σ(I)],	0,0305	0,0263	0,0291	0,0277	0,0942
(R ₁ alle Daten)	0,0375	0,0338	0,0364	0,0340	0,1235
wR ₂ [I > 2σ(I)],	0,0627	0,0608	0,0804	0,0713	0,2437
(wR ₂ alle Daten)	0,0653	0,0633	0,0837	0,0746	0,2631
Restelektronendichte	1,217 /	0,762 /	1,071 /	1,032 /	4,998 /
max. / min. [e Å ⁻³]	-1,007	-1,205	-1,553	-1,599	-3,086

Tabelle 18: Kristallographische Daten und Messparameter erhalten aus der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **4** (Summenformel: C₁₅H₁₈Cl₃BrN₂PtS₂) bis hin zu P_{max} = 5,2 GPa. Angegebene Werte basieren auf der mit *CrysAlis^{Pro}* erfolgten Datenintegration und der darauffolgenden Absorptionskorrektur mit *SCALE3 ABSPACK*. Die Daten der für P = 0,0001 GPa und T = 275(2) K durchgeführten Referenzmessung stammen von einer einkristallinen Probe von **4-d** (Summenformel: C₁₅H₁₇DCl₃BrN₂PtS₂).

9.2.4 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Vorbereitungen der Probe und Durchführung der druckabhängigen Röntgendiffraktionsstudie:

Anhand von Kristallen des Komplexes $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) wurde sowohl dessen Sensitivität gegenüber verschiedenen Druckmedien als auch Laserstrahlung untersucht. Tests mit den Druckmedien Daphne 7575, Methanol und einer 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan (siehe Kapitel 2.1.4) belegten eine Reaktivität des Probensystems mit all diesen Druckmedien. Während im Fall von Daphne 7575 und Methanol eine starke Reaktivität zu beobachten war, wurde der Kristall bei Zugabe von 1:1 iso-/n-Pentan lediglich geringfügig gelöst. Daher wurde für die Druckstudie auf eine 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan als Druckmedium zurückgegriffen dessen hydrostatisches Limit bei etwa 7 GPa^[79] liegt. Hinsichtlich der Löslichkeit von **10** in dem gewählten Druckmedium gilt zu beachten, dass mit einem Einkristall nur eine begrenzte Anzahl an Füllversuchen durchgeführt werden kann, ehe die Kristalldimensionen zu stark abgenommen haben. Auch konnte eine Sensitivität von **10** gegenüber einem Klasse 3b Laser festgestellt werden. Nachdem ein Testkristall von **10** dieser Laserstrahlung ausgesetzt wurde, konnte eine signifikante Abnahme der Bragg-Reflexintensitäten und eine markante Verbreiterung der Bragg-Reflexprofile festgestellt werden.

Zeitabhängige IR-spektroskopische Messungen und Röntgenbeugungsexperimente zeigten, dass das System für wenige Stunden luftstabil ist. Ein zügiger nicht unter Schutzgasatmosphäre erfolgender Füllprozess einer Druckzelle, wie in dieser Arbeit, ist daher möglich.

Für die druckabhängige Röntgenbeugungsstudie an **10-d** wurde auf eine MB-DAC zurückgegriffen deren konische Böhler-Almax Diamantstempel einen Culetdurchmesser von 600 μm besitzen (siehe Kapitel 2.2.1). Im Zentrum eines 250 μm dicken Edelstahlgaskets wurde unter Verwendung der MB-DAC ein Eindruck erzeugt in dessen Mitte die Gasketdicke daraufhin noch 85 μm maß. Mittels Funkenerodierens wurde in der Mitte dieses Eindrucks ein Loch mit einem Durchmesser von 293 μm gebohrt, das die Druckkammer repräsentiert. Zwei zueinander versetzte Rubine wurden am Rand der Druckkammer platziert und ermöglichen eine Druckbestimmung via Rubinfluoreszenzmethodik.^[76,78,233] Im Zentrum der Druckkammer wurde ein farbloser, plättchenförmiger Einkristall mit den Dimensionen von 165 x 135 x 53 μm^3 positioniert. Sowohl die Probe als auch die Rubine waren mit einem perfluorierten Polyether benetzt. Infolge des Füllprozesses der DAC mit einer 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan verschob sich der Kristall in der Druckkammer und es kam zur erwähnten Abnahme der Kristalldimensionen. Während die Probenlänge mit 165 μm unverändert blieb, nahm die Probenbreite um 30 μm auf 105 μm ab (siehe Abbildung 118). Über die Änderung der Dicke des Einkristalls konnte keine Aussage getroffen werden. Die dunklen Eintrübungen am Rand des Kristalls sind vermutlich auf feine Risse zurückzuführen.

Für die Rubinfluoreszenzmessungen im Zuge der Druckstudie wurde auf Grund der Laserlichtsensitivität des Systems auf den Fluoreszenzaufbau der AG von Frau Prof. Dr. Kuntscher zurückgegriffen (siehe Kapitel 9.1). Für die Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten wurde die MB-DAC an dem Hochdruck-Tieftemperatur-Diffraktometer (HTD2)^[202] montiert (siehe Kapitel 7.3). Das Diffraktometer ist u. a. mit einem Dectris Pilatus CdTe 300K Pixeldetektor und einer I μ S Ag K α Röntgenröhre ($\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$) von Incoatec ausgestattet. Die Monochromatisierung sowie Fokussierung der Röntgenstrahlung erfolgt mittels Montel Spiegeloptiken. Für die Messungen betrug der Proben-Detektor-Abstand 7 cm. Je Druckpunkt wurden 9 j -Scans mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ aufgenommen deren Winkelbereich durch den Edelstahlkorpus der DAC auf etwa 84° beschränkt wurde. Diese 9 j -Scans können in 3 Blöcke mit je 3 j -Scans unterteilt werden, die bei gleichem $2\theta/\omega$ -Winkel aber unterschiedlichen χ -Winkel ($\chi = 0^\circ, \pm 30^\circ$) aufgenommen worden sind. Mit einer Veränderung des $2\theta/\omega$ -Winkels von 0° auf -14° und -28° war eine Erhöhung der Belichtungszeit von 40 s auf 100 s bzw. 160 s verbunden. Insgesamt wurden 9 Druckpunkte bei 0 GPa, 2,4 GPa, 3,5 GPa, 4,3 GPa, 5,2 GPa, 6,3 GPa, 7,4 GPa, 8,2 GPa und 9,5 GPa aufgenommen. Hierbei sei darauf

hingewiesen, dass für die letzten drei Druckpunkte das bei etwa 7 GPa liegende hydrostatische Limit des Druckmediums überschritten war. Daher wurden ab 7,4 GPa Rubinfluoreszenzmessungen an beiden Rubinen durchgeführt, um einen möglicherweise vorliegenden Druckgradienten in der Probenkammer quantifizieren zu können. Es zeigte sich, dass ab einem Druck von 8,2 GPa ein geringfügiger Druckgradient von 0,2 GPa (8,2 GPa vs. 8,4 GPa) vorlag, der infolge der nächsten Druckerhöhung auf 0,5 GPa (9,5 GPa vs. 10,0 GPa) anstieg. Der angegebene Druckwert für $P > 0$ GPa ergibt sich aus der Mittelung des Drucks vor und nach Durchführung eines Röntgenbeugungsexperiments.

Mit Voranschreiten der Druckstudie zerbrach der Kristall bei $P = 3,5$ GPa in zwei unterschiedlich große Kristallfragmente, die lückenlos nebeneinander lagen. Eine weitere Druckerhöhung auf 4,3 GPa war mit einer zusätzlichen Abspaltung mehrerer kleiner Kristallbruchstücke und einem Auseinanderdriften der beiden großen Kristallfragmente verbunden. Im weiteren Verlauf der Druckstudie entfernten sich die Kristallfragmente voneinander, wobei dies maßgeblich auf einen Versatz des kleineren Kristallfragments zurückzuführen war. Ab $P = 6,3$ GPa war der Abstand zwischen den beiden größten Fragmenten groß genug, sodass es für die weiteren Druckpunkte möglich war nur noch auf das größte Kristallfragment zu zentrieren (siehe Abbildung 118).

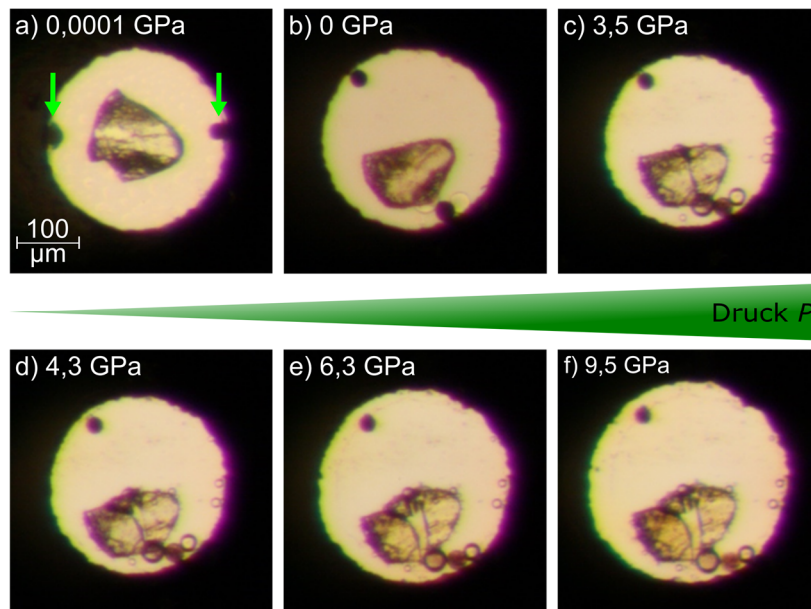


Abbildung 118: a) Einkristall von **10-d** im Zentrum der noch leeren Druckkammer. Grüne Pfeile heben die am Druckkammerrand platzierten Rubine hervor. b) Im Zuge des Füllprozesses nahmen die Kristalldimensionen ab und die Probe verschob sich. Mit Druckzunahme auf $P = 3,5$ GPa (c) durchzog ein Riss die Probe. Für $P > 3,5$ GPa drifteten u. a. die beiden größten Kristallfragmente auseinander (d – f). Bei den Blasen, die insbesondere den rechten Rubin umgaben, handelte es sich vermutlich um perfluorierten Polyether.

Datenintegration und Datenreduktion: Nach Konvertierung der in den Bildern der druckabhängigen Röntgenbeugungsmessungen hinterlegten Informationen von der Euler- in die Kappa-Geometrie (siehe Kapitel 7.3.1) wurden die Bilder für deren Auswertung in das Softwarepaket *CrysAlis^{Pro}* importiert.^[214] Sowohl Bragg-Reflexe, die den Diamanten der Druckzelle zugeordnet werden können, als auch Bilder zu Beginn und Ende eines φ -Scans mit starker Abschattung, wurden von dem weiteren Analyseprozess ausgeschlossen. Eine Skalierung sowie empirische Absorptionskorrektur der Daten erfolgte mittels des in *CrysAlis^{Pro}* implementierten Softwaremoduls SCALE3 ABSPACK.^[214]

Strukturlösung und Strukturverfeinerung: Basierend auf den aus *CrysAlis^{Pro}* erhaltenen Reflexintensitäten erfolgte die Lösung sowie Verfeinerung der druckspezifischen Kristallstrukturmodelle von **10-d** innerhalb der Software *Olex2* unter Verwendung der Programme SHELXS-2013/1 und SHELXL-2018/3.^[111,234–236] Bereits bei Verfeinerung des zum 2,4 GPa Druckpunkt gehörenden Kristallstrukturmodells wurde offensichtlich, dass nicht sämtliche Atome der asymmetrischen Einheit anisotrop verfeinert werden können. Darauf wiesen die negativen anisotropen Auslenkungsfaktoren mehrere Kohlenstoffatome hin. Aufgrund dessen wurden sowohl für den 0 GPa Druckpunkt als auch für alle weiteren Druckpunkte lediglich die Schweratome (Mn, Si, I) anisotrop verfeinert. Für die Positionierung des verbrückenden Wasserstoff- bzw. Deuteriumatoms zwischen dem Mangan- und Siliziumatom des Strukturmodells wurde auf Ergebnisse theoretischer Festkörperrechnungen zurückgegriffen (siehe Kapitel 5 sowie Kapitel 9.4.2). Die restlichen Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit wurden hingegen auf Basis geometrischer Überlegungen mittels entsprechender HFIX-Kommandos generiert. Dabei beträgt der isotrope Auslenkungsfaktor der über ein „Riding“-Modell an den Cp- und Phenylringen befindlichen Wasserstoffatome das 1,2-fache des isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen C-Bindungspartners. Im Fall der Wasserstoffatome der Methylgruppe beläuft sich dieser Faktor hingegen auf das 1,5-fache des isotropen Auslenkungsfaktors des Kohlenstoffatoms. Für die Verfeinerung der Kristallstrukturmodelle von **10-d** wurden bis hin zu $P_{\max}$, stets Daten mit einer Auflösung von $d \geq 0,8 \text{ \AA}$ verwendet. Bragg-Reflexe der Probe deren Intensität beispielsweise durch eine teilweise Überlagerung mit einem Bragg-Reflex des Diamanten oder durch eine teilweise Abschattung durch den Zellkörper der DAC verfälscht wurden, wurden für die Strukturverfeinerung aus dem Datensatz entfernt.

Während für die ersten beiden Druckpunkte der Röntgenbeugungs-Hochdruckstudie an **10-d** nur eine Hauptdomäne vorlag, konnte mit Zerschneiden der Probe bei $P = 3,5 \text{ GPa}$ in mehrere Kristallfragmente (siehe Abbildung 118) eine weitere Hauptdomäne im reziproken Raum identifiziert werden. Daher wurde geprüft, inwiefern die Datenanalyse beeinträchtigt wird, wenn lediglich die größte Domäne im weiteren Auswertungsprozess berücksichtigt wird. Bezüglich der Hauptdomänen der Kristallfragmente gilt zu erwähnen, dass die zweite Domäne kleiner und um weniger als 1° zur größeren Hauptdomäne verkippt ist. Somit lag eine gute Übereinstimmung mit den für $P = 3,5 \text{ GPa}$ beschriebenen optischen Veränderungen vor. Die Erstellung eines Kristallstrukturmodells von **10-d** für dessen Datenanalyse die beiden größten Hauptdomänen berücksichtigt wurden, resultierte in einem BASF-Wert von etwa 0,22. Da die Verfeinerung des zur größeren Domäne gehörenden Strukturmodells basierend auf den Daten einer Zwillingsintegration zu keiner Verbesserung der kristallographischen Parameter gegenüber jener Datenauswertung, für welche die zweitgrößte Domäne vernachlässigt wurde führte, wurden die Zusatzdomänen nicht weiter berücksichtigt. Zudem wäre für $P \geq 6,3 \text{ GPa}$ eine Kristallstrukturverfeinerung unter Verwendung eines *hklf5* Datensatzes nicht sinnvoll, da für diese Röntgenbeugungsmessung lediglich auf das größere Kristallfragment zentriert wurde. Mit Druckerhöhung auf $4,3 \text{ GPa}$ war eine fortschreitende Zerstörung des Kristalls verbunden woraufhin weitere, jedoch deutlich kleinere Domänen auftraten. Ab einem Druck von $7,4 \text{ GPa}$ war eine signifikante Abnahme des Streuvermögens zu beobachten, wobei dies allerdings nicht mit merklichen optischen Veränderungen an dem größeren Kristallfragment einherging. Im reziproken Raum äußerte sich die Beschädigung der Probe in einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe.

Die Verschlechterung der Kristallqualität, die sich u. a. in einer Zunahme der Restelektronendichte äußert, bedingte für die Strukturverfeinerungen ab $P \geq 8,2 \text{ GPa}$ die Einführung von SADI und FLAT-Restraints. Diese wurden auf die beiden Phenylgruppen und den ($\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$)-Liganden angewendet. Mittels SADI-Restraints wurden die C-C-Atomabstände innerhalb der jeweiligen Phenylgruppen und dem Cp-Ring des ($\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$)-Liganden aneinander angeglichen. Der FLAT-Restraint gibt darüber hinaus eine planare Anordnung der Kohlenstoffatome innerhalb der Phenylgruppen und des ($\eta^5\text{-$

CH₃C₅H₄)-Liganden vor. Kristallographische Daten sowie die Verfeinerungsparameter sämtlicher druckbedingt ermittelten Kristallstrukturmodelle von **10-d** können der Tabelle 19 und Tabelle 20 entnommen werden. Die in den beiden Tabellen aufgelisteten Werte zeigen eine abrupte Abnahme der Anzahl unabhängiger Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ infolge der Druckerhöhungen auf 2,4 GPa, 3,5 GPa und 7,4 GPa an. Die erste Anomalie kann auf die signifikante Druckdifferenz von 2,4 GPa zurückgeführt werden, die mit einer beträchtlichen Abnahme der Zellparameter (bzw. Zunahme der reziproken Zellparameter) in der Größenordnung von 4,4 – 7,5 % korreliert. Die daraus resultierende Zunahme des Abstands zwischen den Bragg-Reflexen führt dazu, dass eine beträchtliche Anzahl ursprünglich detektierter Reflexe nicht mehr auf der Detektorfläche zum Liegen kommt. Dieser Effekt ist für die nachfolgenden Druckpunkte aufgrund der geringer ausfallenden druckbedingten Kompression sowie den kleineren Druckerhöhungsschritten nicht so stark ausgeprägt. Die zweite Anomalie bei $P = 3,5$ GPa kann auf das Zerschlagen des Kristalls in zwei unterschiedlich große Kristallfragmente und dem dadurch bedingten Verlust an Streukraft erklärt werden. Mit der signifikanten Verschlechterung der Kristallqualität für $P = 7,4$ GPa ist ein weiterer Verlust an Streukraft verknüpft, der in einer beträchtlichen Abnahme der Anzahl unabhängiger Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ resultiert. Die Minderung der Kristallqualität spiegelt sich für $P \geq 7,4$ GPa in einer Zunahme der kristallographischen R -Werte (R_{int} , R_1 , wR_2) wider (siehe Tabelle 19 und Tabelle 20).

Summenformel,	C ₂₀ H ₁₇ DIMnO ₂ Si,				
molare Masse [g mol ⁻¹]	501,28,				
F ₀₀₀	984				
Kristallsystem,	Orthorhombisch,				
Raumgruppe, Z:	Pna2 ₁ , 4				
DAC	ja	ja	ja	ja	ja
P [GPa]	0,0	2,4	3,5	4,3	5,2
a [Å]	15,360(3)	14,212(4)	13,995(8)	13,958(7)	13,814(6)
b [Å]	16,5812(5)	15,8550(4)	15,6929(8)	15,6067(7)	15,5035(6)
c [Å]	7,7063(2)	7,27194(18)	7,1937(3)	7,1492(3)	7,0859(3)
V [Å ³]	1962,6(3)	1638,6(5)	1579,8(9)	1557,3(8)	1517,5(7)
Reflexe (Zelle)	8602	9867	8028	8336	7890
l [Å]			0,56087		
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1,696	2,032	2,108	2,138	2,194
μ [mm ⁻¹]	1,221	1,463	1,517	1,539	1,580
T _{min} , T _{max}	0,78503,	0,69155,	0,46315,	0,23406,	0,43268,
	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
θ-Bereich [°]	2,203–	2,321–	2,348–	2,060–	2,073–
	20,509	20,520	20,449	20,511	20,520
	-11 ≤ h ≤ 11	-7 ≤ h ≤ 7	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6
Miller-Indizes	-20 ≤ k ≤ 20	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19
	-9 ≤ l ≤ 9	-9 ≤ l ≤ 9	-8 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ l ≤ 8
Reflexe	17058	14197	13122	12405	13421
Vollständigkeit bis d					
0,8 Å [%]	62,1	47,6	44,3	45,1	44,4
I/σ(I)	32,7	37,3	32,1	29,4	33,0
Durchschnittliche					
Redundanz	7,2	9,5	9,8	9,0	10,1
R _{int}	0,0417	0,0430	0,0539	0,0539	0,0503
R _{sigma}	0,0306	0,0268	0,0312	0,0340	0,0303
unabhängige Reflexe	2383	1502	1335	1379	1324
Reflexe I > 2σ(I)	2118	1437	1258	1265	1234
Parameter (Restraints)	120 (4)	120 (4)	120 (4)	120 (4)	120 (4)
Goodness-of-Fit für F ²	1,035	1,151	1,035	1,080	1,133
R ₁ [I > 2σ(I)],	0,0325	0,0272	0,0275	0,0299	0,0265
(R ₁ alle Daten)	0,0401	0,0300	0,0308	0,0363	0,0313
wR ₂ [I > 2σ(I)],	0,0682	0,0713	0,0626	0,0671	0,0611
(wR ₂ alle Daten)	0,0703	0,0727	0,0648	0,0704	0,0657
Restelektronendichte	0,329 /	0,440 /	0,445 /	0,394 /	0,381 /
max. / min. [e Å ⁻³]	-0,286	-0,303	-0,254	-0,263	-0,306

Tabelle 19: Erster Teil der kristallographischen Daten und Messparameter, die aus der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **10-d** bis hin zu $P = 5,2$ GPa erhalten wurden. Angegebene Werte basieren auf der mit *CrysAlis^{Pro}* erfolgten Datenintegration und der darauffolgenden Absorptionskorrektur mit *SCALE3 ABSPACK*.

Summenformel,	C ₂₀ H ₁₇ DI MnO ₂ Si,			
molare Masse [g mol ⁻¹]	501,28,			
F ₀₀₀	984			
Kristallsystem,	Orthorhombisch,			
Raumgruppe, Z:	Pna2 ₁ , 4			
DAC	ja	ja	ja	ja
P [GPa]	6,3	7,4	8,2	9,5
a [Å]	13,707(6)	13,016(7)	12,586(14)	12,322(17)
b [Å]	15,4156(6)	15,5217(7)	15,6032(19)	15,592(2)
c [Å]	7,0463(3)	7,1856(4)	7,2056(10)	7,1925(9)
V [Å ³]	1488,9(6)	1451,7(8)	1415,0(16)	1381,9(19)
Reflexe (Zelle)	8160	4363	2422	1914
I [Å]	0,56087			
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2,236	2,294	2,353	2,409
μ [mm ⁻¹]	1,610	1,651	1,694	1,735
T _{min} , T _{max}	0,84820,	0,62394,	0,36560,	0,30513,
	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
θ-Bereich [°]	2,085–	2,071–	2,060–	2,061–
	20,507	20,492	20,510	20,513
	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 5	-6 ≤ h ≤ 5
Miller-Indizes	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19
	-8 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ l ≤ 8	-9 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ l ≤ 8
Reflexe	12999	12036	11795	11158
Vollständigkeit bis d	44,7	44,8	44,1	44,0
0,8 Å [%]				
I/σ(I)	34,4	26,6	19,6	16,4
Durchschnittliche	9,9	9,5	9,7	9,6
Redundanz				
R _{int}	0,0475	0,0615	0,0894	0,0970
R _{sigma}	0,0291	0,0376	0,0511	0,0611
unabhängige Reflexe	1310	1261	1210	1165
Reflexe I > 2σ(I)	1233	1097	990	904
Parameter (Restraints)	120 (4)	120 (4)	120 (93)	120 (93)
Goodness-of-Fit für F ²	1,089	1,129	1,085	1,111
R ₁ [I > 2σ(I)],	0,0261	0,0444	0,0739	0,0677
(R ₁ alle Daten)	0,0291	0,0573	0,0930	0,0961
wR ₂ [I > 2σ(I)],	0,0564	0,0865	0,1525	0,1234
(wR ₂ alle Daten)	0,0576	0,0957	0,1609	0,1327
Restelektronendichte	0,429 /	0,700 /	0,933 /	0,667 /
max. / min. [e Å ⁻³]	-0,282	-0,593	-0,643	-0,460

Tabelle 20: Zweiter Teil der kristallographischen Daten und Messparameter, die aus der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudie an **10-d** bis hin zu $P_{\max} = 9,5$ GPa erhalten wurden. Angegebene Werte basieren auf der mit *CrysAlis^{Pro}* erfolgten Datenintegration und der darauffolgenden Absorptionskorrektur mit *SCALE3 ABSPACK*.

9.3 Experimentelle Details zu Hochdruckstudien an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$

Vorarbeiten und Durchführung der Hochdruckstudien: Hinsichtlich der Luftsensitivität der Kristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (**15**) erfolgten sämtliche Präparationsschritte für die Messungen unter Ar-Schutzgasatmosphäre.^[33] Inwiefern der Komplex **15** empfindlich gegenüber Laserstrahlung reagiert wurde anhand eines Testkristalls mit den Abmessungen $175 \times 140 \times 105 \mu\text{m}^3$ geprüft, der mit einem perfluorierten Polyether in einer Glaskapillare befestigt wurde. Dieser Testkristall wurde dazu für mehrere Minuten Laserstrahlung ausgesetzt. Hierfür wurde der in Kapitel 7.1 vorgestellte Rubinfluoreszenzaufbau, welcher noch keinen Strahlenteiler aufwies, mit einem optischen Dichtefilter von 1,0 verwendet. Optisch waren an der Probe keine Veränderungen festzustellen. Auf den Detektoraufnahmen eines Röntgenbeugungsdatensatzes an der Probe konnten weiterhin sich scharf abzeichnende Bragg-Reflexe erkannt werden. Eine Wiederholung des Laserlichtsensitivitätstests mit neuerlichem Röntgenbeugungsexperiment zeigte, dass die aus einer Datenintegration bestimmte mittlere Reflexintensität nahezu mit jener des vorangegangenen Röntgendiffraktionsexperiments übereinstimmt. Somit wiesen weder die optischen Prüfungen der Probe noch die Röntgenbeugungsexperimente auf eine Sensitivität der Probe gegenüber Laserstrahlung hin. Aufgrund dessen ist die Durchführung einer kombinierten Röntgenbeugungs- sowie Raman-spektroskopischen Hochdruckstudie an **15** möglich.

Für die bei Raumtemperatur durchgeführten Druckstudien wurde auf eine Merrill-Bassett-DAC zurückgegriffen deren konische Diamantstempel einen Culetdurchmesser von $600 \mu\text{m}$ besitzen (siehe Kapitel 2.2.1). Unter Verwendung dieser DAC wurde in einem $250 \mu\text{m}$ dicken Edeldstahlgasket ein Eindruck generiert in dessen Mitte sich die Gasketdicke daraufhin noch auf $100 \mu\text{m}$ belief. Im Zentrum dieses Eindrucks wurde mittels Funkenerosion ein Loch mit einem Durchmesser von etwa $275 \mu\text{m}$ erzeugt. An dem Druckkammerrand wurden drei Rubine platziert (siehe Abbildung 119), die via Rubinfluoreszenzmethodik im Verlauf der Druckstudie als internes Manometer fungieren (siehe Kapitel 2.1.5).^[197,199,237] Die Probenpräparation sowie der Füllprozess der Druckzelle fanden in einer Argon-Glovebox statt. Ein blockförmiger, transparenter Einkristall von **15** dessen Probendimensionen $158 \times 88 \times 53 \mu\text{m}^3$ betragen wurde auf dem Culet der oberen Zelloberfläche positioniert. Sowohl die Rubine als auch die Probe waren zur besseren Befestigung mit einem perfluorierten Polyether benetzt. Die Auswahl der Probe erfolgte auf Basis von Tests mit polarisiertem Licht, die auf deren Einkristallinität hindeutete. Allgemein ist anzumerken, dass die Kristalle beim Versuch diese zu schneiden sehr leicht brechen oder aber Risse bekommen. Insofern war eine Reduzierung der Kristalldicke nahezu nicht realisierbar. Aufgrund der Löslichkeit der in Dichlormethan rekristallisierten Kristalle^[33] in Methanol scheidet die Verwendung einer 4:1-Volumenmischung aus Methanol und Ethanol als Druckmedium aus. Daher wurde für den Füllprozess der DAC auf eine 1:1 Volumenmischung aus iso-/n-Pentan als Druckmedium zurückgegriffen. Dieses besitzt ein hydrostatisches Drucklimit von etwa 7 GPa.^[79]

Nach dem Füllprozess betrug der Druck in der Druckkammer etwa 0,1 GPa. Infolge einer Druckerhöhung auf 1,3 GPa konnte in dem Kristall die Ausbildung eines Risses beobachtet werden (siehe Abbildung 119). Bei den zusätzlich auszumachenden Bläschen handelte es sich vermutlich um Ansammlungen von perfluorierten Polyalkylether mit welchem Kristall und Rubine benetzt waren. Zudem löste sich während des Röntgenbeugungsexperiments bei $P = 1,3 \text{ GPa}$ einer der Rubine und änderte seine Position in der Druckkammer. Der erwähnte Riss in der Probe trat bis hin zu $P = 4,0 \text{ GPa}$ immer deutlicher hervor, wobei jedoch keine Absplitterung von Kristallbruchstücken festzustellen war. Allerdings konnte mit Erreichen eines Drucks von 4,0 GPa eine Vielzahl kleiner Kristallite am Boden der Druckkammer identifiziert werden, die bis zur Probe reichen. Der darauffolgende Druckanstieg auf 5,1 GPa war mit der Ausbildung eines weiteren Risses in der Probe verknüpft, der sich nahezu über die gesamte Länge des Kristalls erstreckte. Dieser schien sich mit dem bereits bei $P = 4,0 \text{ GPa}$ festgestellten

Riss zu verbinden. Eine markante Veränderung hinsichtlich der Anzahl und Größe der erwähnten Kristallite konnte mit Druckzunahme nicht registriert werden. Inwieweit diese allerdings die Hydrostatizität in der Druckkammer beeinträchtigten, kann kaum beurteilt werden. Jedoch deuteten zumindest die aus Rubinfluoreszenzmessungen an verschiedenen Rubinen in der Druckkammer hervorgegangenen absoluten Druckwerte bis hin zu $P = 5,1 \text{ GPa}$ auf keinen wesentlichen Druckgradienten hin.

Mit Erreichen von $P = 6,6 \text{ GPa}$ scheint der Bruch in der Probe deutlicher hervorzutreten. Hinsichtlich der deutlichen Zunahme des Druckkammerdurchmessers ab einem Druck von etwa 6 GPa konnte aufgrund der Kristallite eine Grenzfläche zu dem vorangegangenen Druckkammerdurchmesser erkannt werden. Für $P_{\text{max}} = 7,8 \text{ GPa}$ waren keine weiteren Veränderungen am Druckkammerinhalt feststellbar. Infolge des Druckablasses auf $P_{\text{Ablass}} = 4,1 \text{ GPa}$ trat das Ausmaß der Beschädigung der Probe deutlich hervor. Auch scheint die Größe und Anzahl an Kristalliten in der Druckkammer zuzunehmen. Nach Abschluss des Öffnungsprozesses konnten in Abbildung 119 eine Vielzahl an Kristallbruchstücken identifiziert werden. Kristallite lagen in der Druckkammer nicht länger vor.

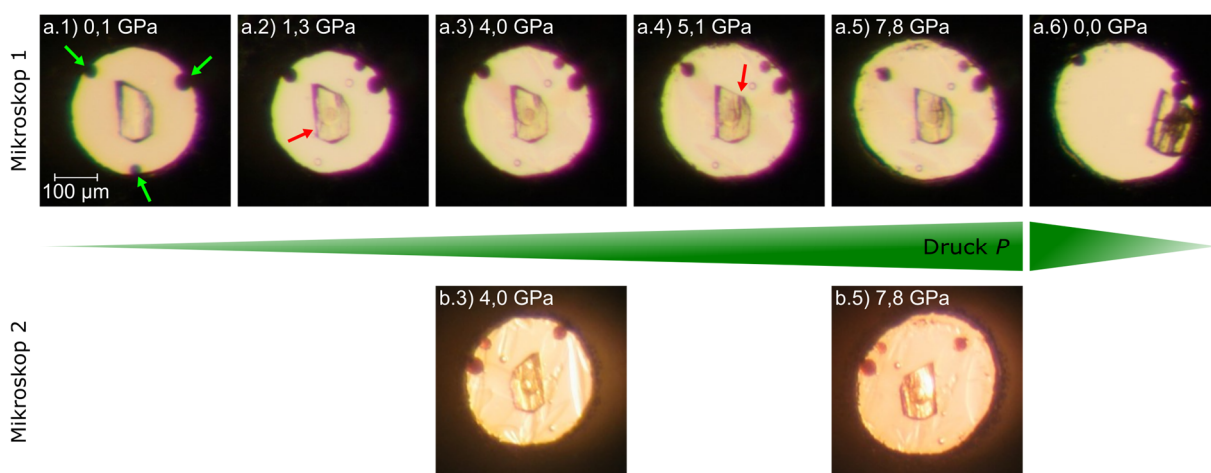


Abbildung 119: a.1) Einkristalline Probe von 15 nach abgeschlossenem Füllprozess. Grüne Pfeile heben die in der Druckkammer platzierten Rubine hervor. Mit Druckerhöhung auf $1,3 \text{ GPa}$ war im Kristall ein Riss, hervorgehoben durch einen roten Pfeil, zu erkennen (a.2). Bläschen, vermutlich aus perfluoriertem Polyether, können sowohl neben als auch unter dem Kristall identifiziert werden. Ab $P = 4,0 \text{ GPa}$ konnten Kristallite in der Druckkammer festgestellt werden (a.3), die unter einem anderen Lichtmikroskop (Mikroskop 2) besser zu erkennen waren (b.3). Ab $P = 5,1 \text{ GPa}$ durchzog ein weiterer Riss den Kristall (a.4), der mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist. a.5) und b.5) bilden den Druckkammerinhalt für $P_{\text{max}} = 7,8 \text{ GPa}$ ab. Nach dem Öffnungsprozesses der Druckzelle wurde das Ausmaß der Zerstörung des Kristalls deutlich (a.6).

Für die Aufnahme der druckspezifischen Röntgenbeugungsdaten wurde die MB-DAC auf dem D8 Goniometer eines Bruker SMART-APEX Diffraktometers angebracht. Das Diffraktometer ist mit einem APEXII-CCD Detektor von Bruker und einer $\text{I}\mu\text{S Ag K}\alpha$ Röntgenröhre ($\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$) der Firma Incoatec ausgestattet. An die Röntgenröhre schließen sich Montel Spiegeloptiken zur Monochromatisierung und Fokussierung der Strahlung an. Der Proben-Detektor-Abstand betrug 6 cm . Das Röntgenbeugungsexperiment eines Druckpunkts setzte sich aus 24ω -Scans mit einer Schrittweite von je $0,5^\circ$ zusammen. Diese Scans lassen sich in zwei identische Gruppen von je 12ω -Scans unterteilen, die bei einem φ -Winkel von 0° bzw. 180° aufgenommen wurden. Von den 12ω -Scans einer Gruppe erfolgten jeweils 4 Scans bei einem 2θ -Winkel von 0° , $\pm 14^\circ$ und $\pm 28^\circ$. Während die Belichtungszeit für die Scans bei einem 2θ -Winkel von 0° noch bei 10 s und 30 s lag, stieg diese mit Abnahme bzw. Zunahme des 2θ -Winkels auf 60 s bzw. 120 s an. Da der Edelstahlkorpus der DAC den

Scanbereich ausgehend von der Startposition des jeweiligen Scans geometriebedingt stark einschränkte, beinhalten die ω -Scans zwischen 62 und 158 Bilder. Röntgenbeugungsexperimente fanden bei einem Druck von 0,1 GPa, 1,3 GPa, 2,2 GPa, 3,2 GPa, 4,0 GPa und 5,1 GPa statt. Ein Röntgenbeugungsexperiment für $P = 6,6$ GPa wurde hinsichtlich der fortgeschrittenen Beschädigung der Probe und der damit verbundenen stark beeinträchtigten Datenqualität nicht weiter berücksichtigt. Die aufgeführten Druckwerte repräsentieren jeweils den Mittelwert, der sich aus der Druckermittlung vor und nach dem erfolgten Röntgenbeugungsexperiment ergab.

Die Geometrie des D8 Goniometers bedingte eine gekippte Platzierung der an einem Goniometerkopf angebrachten Druckzelle. Dieses Setup erschwert eine exakte Justage der Druckzelle mit ihrem relativ hohen Eigengewicht und kann die finale Justage destabilisieren. Im Fall der bei $P = 0,1$ GPa und $P = 4,0$ GPa erfolgten Röntgenbeugungsexperimente konnte eine Dejustage mit Fortschritt der Messung festgestellt werden. Für $P = 0,1$ GPa zog die Dejustage einen Abbruch des Experiments nach Durchlaufen des sechzehnten ω -Scans nach sich.

An das Röntgenbeugungsexperiment eines Druckpunkts schlossen sich jeweils Raman-spektroskopische-Messungen an. Diese wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dirk Volkmer (Universität Augsburg) durchgeführt. Für die Raman-spektroskopischen Messungen wurde die Druckzelle unter dem Mikroskop eines „DXR SmartRaman Spektrometer“ der Firma THERMO-FISHER-Scientific platziert. Das verwendete Objektiv (20x/0.25 FN26.5) hatte eine 20-fache Vergrößerung. Bei dem verbauten Laser handelt es sich um einen Nd:YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge λ von 532 nm und einer maximalen Leistung von 10 mW.

Für die Messungen der Druckstudie betrug die maximale Laserleistung 3,0 mW. Die in Kapitel 6 gegenübergestellten Raman-Spektren wurden mit einer Laserleistung von 1,0 mW und einer Belichtungszeit von 40 s aufgenommen. Ein Spektrum setzt sich aus vier Messungen zusammen. Die abgeschätzte Auflösung des Spektrographen dessen Gitter 900 Linien pro mm aufweist liegt bei $2,7 - 4,1 \text{ cm}^{-1}$.^{lvii} Ungeachtet der fortgeschrittenen Beschädigung der Probe für $P = 6,6$ GPa (siehe Abbildung 119) umfasste die Raman-spektroskopische-Untersuchung im Vergleich zur Röntgenbeugungsstudie noch einen weiteren Druckpunkt bei $P_{\text{max}} = 7,8$ GPa. Die Druckbestimmung für P_{max} unterliegt allerdings Unsicherheiten, da Rubinfluoreszenzmessungen an den Rubinen – vor und nach Aufnahme der Raman-spektroskopischen Messungen – stark verrauscht sind, der Druck im Zuge der Raman-Messung abnahm und vermutlich ein Druckgradient in der Druckkammer vorlag.

Allgemein gilt, dass das bei einem spezifischen Druckpunkt aufgenommene Raman-Spektrum von **15** neben dem Messignal der Probe auch Schwingungsmoden beinhaltet, die den Diamantstempeln, dem Druckmedium und möglicherweise auch dem perfluorierten Polyether in der Druckkammer der DAC zuzuordnen sind. Eine Gegenüberstellung von Raman-Spektren der Probe (siehe durchgezogene Linien in Abbildung 120) mit Spektren, für welche der Laser des Raman-Mikroskops etwas neben dem Kristall positioniert wurde (siehe gepunktete Linien in Abbildung 120), stellt deutlich heraus welche Schwingungsmoden nicht von der Probe stammen. In Abbildung 120 sind Spektralbereiche, mit markantem Messsignal des Druckkammervolumens, durch grüne Sterne hervorgehoben. Hier zeigt sich, dass der in Abbildung 90 (siehe Kapitel 6) dargestellte Ausschnitt des druckabhängig aufgenommenen Raman-Spektrums von **15** ($2100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) weitgehend frei von Raman-Banden des Druckmediums ist. Bei der intensivsten Schwingungsmode jedes Raman-Spektrums, die für $P = 0,1$ GPa beispielsweise bei 1333 cm^{-1} vorliegt, handelt es sich um die „*zone center optical phonon mode*“ der Diamantstempel. Diese erfährt im Zuge der Druckerhöhung eine kontinuierliche Blauverschiebung.^[238]

^{lvii} Die Raman-spektroskopischen-Messungen der Druckpunkte wurden nicht an derselben Kristallposition oder bei gleichem Fokus aufgenommen. Dies ist u. a. mit dem wiederholten Einbauprozess der Druckzelle in das Raman-Mikroskop, dem nicht exakt im Fadenkreuz liegenden Laserstrahl und der Verwendung eines kleinen Stiftlochs, durch welches der Laserstrahl geleitet wird (Durchmesser: $25 \mu\text{m}$), zu begründen.

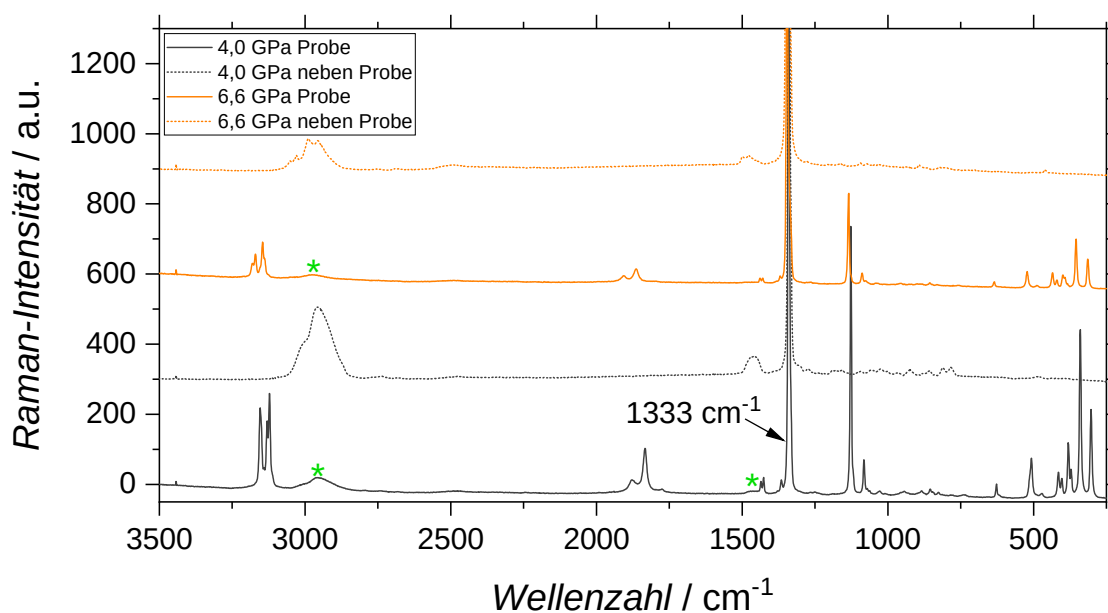


Abbildung 120: Durchgezogene Linien repräsentieren Raman-Spektren von **15** für $P = 4,0$ GPa (grau) und $P = 6,6$ GPa (orange). Gepunktete Linien stellen Raman-Spektren dar, die an einer Stelle in der Druckkammer neben der Probe aufgenommen worden sind, wobei die Geräteeinstellungen beibehalten wurden. Grüne Sterne heben auffällige Bereiche in den Raman-Spektren zu **15** hervor deren Signal vermutlich auf das Druckmedium zurückzuführen ist.

Eine Raman-spektroskopische Messung im Zuge des Druckablasses bei $P_{\text{Ablass}} = 4,1$ GPa diente der Prüfung, inwieweit die druckinduzierten Modifikationen reversibel sind.

Datenintegration und Datenreduktion zur Röntgenbeugungsdatensätze: Für die Auswertung der druckabhängigen Röntgenbeugungsexperimente wurden die Detektoraufnahmen eines Druckpunkts in die Auswertungssoftware *CrysAlis^{Pro}* importiert.^[214] Bragg-Reflexe, die eindeutig den Diamanten der DAC zugeordnet werden konnten, wurden vom weiteren Datenanalyseprozess ausgeschlossen. Gleiches galt für Detektoraufnahmen zu Beginn und Ende eines ω -Scans, die aufgrund der Druckzellegeometrie stark abgeschattet sind. Anschließend erfolgte die Datenintegration, Datenreduktion und die experimentelle Absorptionskorrektur. Sowohl für die Skalierung während der Datenreduktion als auch für die experimentelle Absorptionskorrektur kam das in *CrysAlis^{Pro}* implementierte Softwaremodul SCALE3 ABSPACK zum Einsatz.^[214]

Für keinen der final ausgewerteten Druckpunkte erwies sich die Berücksichtigung zusätzlicher Domänen als notwendig. Sobald der Druck 4,0 GPa erreichte, konnte eine beträchtliche Zunahme der Reflexanzahl verzeichnet werden, die nicht mit der identifizierten Einheitszelle beschrieben werden können. Deren Anteil nahm mit Druckerhöhung auf $P = 5,1$ GPa weiter zu. Besonders betroffen ist der reziproke Raumausschnitt niedriger Auflösung. Zudem scheint die Breite der Bragg-Reflexe insgesamt anzusteigen. Die Ursache für genannten Beobachtungen liegt vermutlich in der voranschreitenden Beschädigung der Probe. Für den Druckanstieg von 4,0 GPa auf 5,1 GPa ist außerdem die stärkste Änderung in der Orientierungsmatrix der Einheitszelle festzustellen, die im Zuge der Hochdruckstudie auftritt.

Strukturlösung und Strukturverfeinerung: Die Lösung und Verfeinerung des Kristallstrukturmodells von **15** in Abhängigkeit des Drucks erfolgte innerhalb der *Olex2* Software und unter Verwendung der Programme SHELXS-2013/1 und SHELXL-2018/3.^[111,234–236] Für die Verfeinerung der Strukturmodelle wurde auf Daten einer Auflösung $\geq 0,67$ Å zurückgegriffen.

Abgesehen von den Wasserstoffatomen konnten sämtliche Atome des Kristallstrukturmodells anisotrop verfeinert werden. Für eine physikalisch sinnvollere Beschreibung der anisotropen Auslenkungsfaktoren der Kohlenstoffatome wurde allerdings ein RIGU Restraint eingeführt.^[239] Die Wasserstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden wurden mit Hilfe geeigneter HFIX Befehle positioniert, wobei geometrische Aspekte berücksichtigt werden. Das für die Wasserstoffatome zum Tragen kommende „Riding“-Modell legt deren isotropen Auslenkungsfaktor auf das 1,2-fache des entsprechenden C-Bindungspartners fest. Die an das Tantalatom gebundenen H1- und H2-Atome sind unter Berücksichtigung der Ergebnisse theoretischer Rechnungen (siehe Kapitel 9.4.3) positioniert worden. Dafür wurden die aus den Rechnungen hervorgegangenen Si1···H1-, Si1···H2-, Ta1-H1- und Ta1-H2-Atomabstände unter Verwendung von DFIX-Restraints in das Kristallstrukturmodell übertragen. Im Detail beschrieben ist die Berechnung von H1 und H2 in Kapitel 6. Der isotrope Auslenkungsfaktor der beiden Wasserstoffatome beläuft sich aufgrund des angewandten „Riding“-Modells auf das 1,2-fache des entsprechenden Werts des Tantalatoms. Die Verfeinerungsparameter zur röntgenographischen Hochdruckstudie an **15** sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgeführt.

Der Peak des Restelektronendichtemaximums liegt jeweils in unmittelbarer Nähe (Abstand d : $0,64 \text{ \AA} \leq d \leq 0,71 \text{ \AA}$) zum Tantalatom. Damit stimmt dies mit den typischen Beobachtungen für Strukturen mit Schweratomen überein.^[122] Aus Tabelle 21 und Tabelle 22 geht insgesamt ein starker Anstieg des Restelektronendichtemaximums von $1,335 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ auf $2,930 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ mit Druckzunahme hervor, was vermutlich mit der voranschreitenden Beschädigung der Probe zu erklären ist. Für das Restelektronendichteminimum kann zwar kein eindeutiger Trend jedoch eine Schwankung um einen relativ hohen Wert beobachtet werden.

Eine kontinuierliche Zunahme der Fehler R -Werte mit fortschreitender Beschädigung der Probe von $P = 3,2 \text{ GPa}$ zu $P = 5,1 \text{ GPa}$ (siehe Abbildung 119) zeichnet sich nicht ab. Allerdings resultiert vermutlich aus der zunehmenden Beschädigung der Probe mit Erreichen von $P = 5,1 \text{ GPa}$ und der damit einhergehenden Änderung in der Kristallorientierung ein Anstieg des Miller-Index h . Die Miller-Indizes k und l erfahren hingegen eine Abnahme wie es infolge einer Druckzunahme und der damit verbundenen Kompression der Einheitszelle zu erwarten ist.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{SiTa}$		
M [g mol ⁻¹]; F_{000}	447,59, 840		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe, Z	$Pnma$, 4		
DAC	ja	ja	ja
P [GPa]	0,1	1,3	2,2
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Anzahl ω -Scans	16	24	24
a [Å]	16,056(9)	15,669(6)	15,474(5)
b [Å]	13,1318(12)	12,7639(9)	12,6230(9)
c [Å]	6,1149(4)	5,8907(2)	5,7979(2)
V [Å ³]	1289,2(7)	1178,2(4)	1132,5(4)
Reflexe (Zelle)	7134	10365	10407
λ [Å]		0,56087	
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2,306	2,523	2,625
μ [mm ⁻¹]	4,897	5,359	5,575
T_{min} , T_{max}	0,78769, 1,00	0,81165, 1,00	0,76469, 1,00
θ -Bereich [°]	2,448–24,738	2,519–24,731	2,547–24,736
	$-11 \leq h \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$
Miller-Indizes	$-18 \leq k \leq 18$	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 17$
	$-9 \leq l \leq 9$	$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 8$
Reflexe	14683	19154	18675
Vollständigkeit bis d 0,67 Å [%]	56,5	58,5	59,0
$I/\sigma(I)$	35,1	46,5	47,6
Durchschnittliche Redundanz	13,3	18,4	18,3
R_{int}	0,0579	0,0520	0,0524
R_{sigma}	0,0285	0,0215	0,0210
unabhängige Reflexe	1103	1039	1023
($I > 2\sigma(I)$)	(915)	(915)	(914)
Parameter (Restraints)	77 (34)	77 (34)	77 (34)
Goodness-of-Fit für F^2	1,209	1,289	1,193
R_1 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0479	0,0421	0,0414
R_1 (alle Daten)	0,0663	0,0514	0,0491
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0947	0,0761	0,0807
wR_2 (alle Daten)	0,1013	0,0789	0,0835
Restelektronendichte max. / min. [e Å ⁻³]	1,335 / -1,017	1,714 / -0,811	2,460 / -1,291

Tabelle 21: Kristallographische Daten sowie Verfeinerungsparameter zu den im Druckintervall von 0,1 GPa $\leq P \leq$ 2,2 GPa ermittelten Kristallstrukturmodellen von **15** basierend auf Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{SiTa}$		
M [g mol ⁻¹]; F_{000}	447,59, 840		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe, Z	$Pnma$, 4		
DAC	ja	ja	ja
P [GPa]	3,2	4,0	5,1
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Anzahl ω -Scans	24	24	24
a [Å]	15,296(5)	15,215(6)	15,076(4)
b [Å]	12,5018(8)	12,4174(10)	12,3221(11)
c [Å]	5,7155(2)	5,6621(3)	5,6030(2)
V [Å ³]	1092,9(4)	1069,7(5)	1040,8(3)
Reflexe (Zelle)	10183	9208	9910
λ [Å]		0,56087	
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2,720	2,779	2,856
μ [mm ⁻¹]	5,777	5,902	6,066
T_{min} , T_{max}	0,76705, 1,00	0,75239, 1,00	0,88144, 1,00
θ -Bereich [°]	2,571–	2,589–	2,609–
	24,735	24,743	24,739
	$-11 \leq h \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$	$-13 \leq h \leq 13$
Miller-Indizes	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 17$	$-16 \leq k \leq 16$
	$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 8$
Reflexe	17972	17426	17314
Vollständigkeit bis d 0,67 Å [%]	59,0	58,6	62,3
$I/\sigma(I)$	49,5	42,4	49,8
Durchschnittliche Redundanz	18,3	18,1	17,6
R_{int}	0,0504	0,0547	0,0503
R_{sigma}	0,0202	0,0236	0,0201
unabhängige Reflexe	984	961	981
($I > 2\sigma(I)$)	(885)	(844)	(863)
Parameter (Restraints)	77 (34)	77 (34)	77 (34)
Goodness-of-Fit für F^2	1,221	1,146	1,140
R_1 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0402	0,0408	0,0397
R_1 (alle Daten)	0,0478	0,0516	0,0476
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$],	0,0797	0,0741	0,0739
wR_2 (alle Daten)	0,0824	0,0779	0,0768
Restelektronendichte max. / min. [e Å ⁻³]	2,829 / -1,130	2,861 / -1,411	2,930 / -1,605

Tabelle 22: Kristallographische Daten sowie Verfeinerungsparameter zu den im Druckintervall von 3,2 GPa $\leq P \leq$ 5,1 GPa ermittelten Kristallstrukturmodellen von **15** basierend auf Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten (Fortsetzung von Tabelle 21).

9.4 Quantenchemische Rechnungen

Sämtliche der im Nachfolgenden näher beschriebenen quantenchemischen Rechnungen zu den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Verbindungen erfolgten in Kooperation mit Prof. Dr. Wolfgang Scherer, PD Dr. Georg Eickerling und M.Sc. Hasan Kepenci.

9.4.1 Metallorganische Pt(II)-Modellsysteme

Für alle im Rahmen der Arbeit diskutierten Pt(II)-Modellsysteme sowie das Trichlormethan- und btz-Molekül wurden Geometrieoptimierungen und Berechnungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Diese erfolgten im Festkörper unter Verwendung des B3LYP Funktional^[240,241] und des Programmpakets CRYSTAL17^[242]. Alle Basissätze wurden der Basissatzdatenbank des CRYSTAL Projekts^[243] entnommen und sind im Folgenden anhand der dort verwendeten Akronyme aufgeführt: Pt_doll_2004^[244], Cl_pob_TZVP_2012^[245], Br_pob_TZVP_2012^[245], S_pob_TZVP_2012^[245], C_6-31d1G_gatti_1994^[246], N_6-31d1G_gatti_1994^[246], H_3-1p1G_gatti_1994^[246]. Molekulare Rechnungen an Modellsystemen wurden mittels des BP86 Funktional^[247–249], einem TZVP Basissatz und unter Verwendung der Grimme D4 Dispersionsbeschreibung^[173,184,250] mit dem Programmpaket ADF durchgeführt.^[251,252]

Ausgehend von der bei Umgebungsbedingungen bestimmten experimentellen Struktur des jeweiligen Komplexes wurde zunächst eine Geometrierelaxation bei $P = 0$ GPa durchgeführt. Die so erhaltene Struktur war der Ausgangspunkt für die druckabhängigen Rechnungen zwischen 0 und 12,0 GPa, wobei der Druck in Schritten von 2 GPa gesteigert wurde. Bei einzelnen Komplexen wurden Punkte bei zusätzlichen Drücken berechnet (siehe Kapitel 4). Die anhand der gleichzeitigen Optimierung von Atomkoordinaten und Zellparametern erhaltene Komplexgeometrie eines Druckpunkts diente jeweils als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierung des nächsthöheren Druckpunkts. Das k -Punkt Gitter wurde mittels der Pack-Monkhorst Methode^[253] (Schrumpfungsfaktor 8) erstellt. Dispersionswechselwirkungen wurden anhand der Beschreibung nach Grimme berücksichtigt^[250], die entsprechenden Parameter wurden dabei den Referenzen 250 und 254 entnommen. Die Berechnungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen erfolgten bei den chloroformkoordinierten Komplexen druckabhängig im Allgemeinen nur für das Fragment $\text{Pt}\cdots\text{H-CCl}_3$, das vollständige IR-Spektrum wurde nur für ausgewählte Druckpunkte berechnet. Ein Vergleich der Ergebnisse aus den partiellen Hessematrixberechnung mit den vollständigen Rechnungen zeigte keine relevanten Abweichungen der entsprechenden Schwingungsfrequenzen für das ausgewählte Strukturfragment.

9.4.2 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Druckabhängige Strukturoptimierungen und Berechnungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen an **10** wurden im Rahmen der DFT mittels des Programmpakets CRYSTAL17 durchgeführt. Dabei kamen das B3LYP Funktional sowie in der Basissatzbibliothek des CRYSTAL Projekts hinterlegte Basissätze zum Einsatz, die im Folgenden anhand ihrer dort verwendeten Akronyme gelistet sind: Mn_pob_TZVP_2012^[245], Si_pob_TZVP_2012^[245], C_pob_TZVP_2012^[245], H_pob_TZVP_2012^[245], O_pob_TZVP_2012^[245], I_POB_TZVP_2018^[255]. Ausgehend von der experimentell bei 0 GPa bestimmten Molekülgeometrie wurde die gleichzeitige Relaxation der Atomkoordinaten und Gitterparameter bei Drücken von 0, 1,0, 2,4, 3,5, 4,3, 5,2, 6,3, 7,4, 8,2, 9,5 und 10,0 GPa durchgeführt. Dabei diente die resultierende Geometrie eines Druckpunkts jeweils als Ausgangspunkt für den nächsthöheren Druckpunkt. Das k -Punkt Gitter wurde mittels der Pack-Monkhorst Methode (Schrumpfungsfaktor 6) erstellt. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen wurden für jeden Druckpunkt anhand einer partiellen Berechnung der Hessematrix für das Strukturfragment $(\text{CO})_2\text{MnSiHI}$ bestimmt.

9.4.3 Der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$

Druckabhängige Strukturoptimierungen und Berechnungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen an **15** wurden im Rahmen der DFT mittels des Programmpakets CRYSTAL17 durchgeführt. Dabei kamen das B3LYP Funktional sowie in der Basissatzbibliothek des CRYSTAL Projekts hinterlegte Basissätze zum Einsatz, die im Folgenden anhand ihrer dort verwendeten Akronyme aufgelistet sind: Ta_pob_TZVP_rev2^[256], Si_pob_TZVP_2012, C_pob_TZVP_2012, H_pob_TZVP_2012, Cl_pob_TZVP_2012. Ausgehend von der experimentell bei Umgebungsdruck und $T = 100(2)$ K bestimmten Geometrie^[33] wurde die gleichzeitige Relaxation der Atomkoordinaten und Gitterparameter bei Drücken zwischen 0 und 10,0 GPa in Schritten von 1,0 GPa durchgeführt. Dabei diente die resultierende Geometrie eines Druckpunkts jeweils als Ausgangspunkt für den nächsthöheren Druckpunkt. Das k -Punkt Gitter wurde mittels der Pack-Monkhorst Methode (Schrumpfungsfaktor 6) erstellt. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen wurden für jeden Druckpunkt anhand einer vollständigen Berechnung der Hessematrix bestimmt.

Für die Untersuchung des Einflusses von Dispersionswechselwirkungen auf die Ergebnisse zu **15** wurden testweise theoretische Festkörperrechnungen unter Verwendung einer Grimme-D3 Dispersionskorrektur durchgeführt.^[173,184] Allerdings folgte daraus weder eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten noch eine Änderung druckabhängiger Trends. Tatsächlich weicht die berechnete relative Zellparameteränderung bis hin zu $P = 5,0$ GPa, die im Nachfolgenden in eckigen Klammern angegeben ist, ohne Grimme-Korrektur (oGK) weniger von den experimentellen Resultaten ab ($P = 5,1$ GPa) als mit Grimme-Korrektur (mGK). Die stärkste Abnahme für die Zellparameter a , b und c ist mit etwa 8,4 % [oGK: 8,1 %; mGK: 5,1 %] für c zu verzeichnen. Für a und b beläuft sich die jeweilige Abnahme auf 6,1 % [oGK: 5,8 %; mGK: 3,8 %] bzw. 6,2 % [oGK: 4,1 %; mGK: 3,0 %]. Das Volumen verringert sich durch die Druckzunahme auf $P = 5,1$ GPa um insgesamt 19,3 % [oGK: 17,0 %; mGK: 11,4 %]. Auch hinsichtlich der absolut bestimmten Zellparameter unterscheiden sich die Resultate der theoretischen Festkörperrechnungen unter Verwendung der Grimme-D3 Korrektur stets stärker von den experimentellen Werten als für Rechnungen ohne Grimme-D3-Korrektur.

Der Wendepunkt des Si-H Bindungslängenelongationspotentials wurde mittels einer UB3LYP DFT Rechnung unter Verwendung eines triple- ζ Basissatzes (6-311++G(2d,p)) bestimmt. Hierfür wurde die *scan* Option des Programmpakets GAUSSIAN09^[257] im Rahmen einer *frozen-PES* Rechnung verwendet und die Si-H Bindungslänge basierend auf der 0 GPa Festkörpergeometrieoptimierung (s.o.) zwischen 1,0 und 4,0 Å in Schritten von 0,05 Å variiert.

10 Abkürzungsverzeichnis und Auflistung betrachteter Komplexe

Chemische Abkürzungen:

bpym	2,2'-bipyrimidinyl ($C_8H_6N_4$)
btz	2,2'-Bi-5,6-dihydro-4 <i>H</i> -1,3-thiazin ($C_8H_{12}N_2S_2$)
Cp	Cyclopentadienyl (C_5H_5)
iPr ₂ Im	1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden ($C_{18}H_{32}N_4$)
Me	Methylrest (CH_3)
Ph	Phenylrest (C_6H_5)

Weitere Abkürzungen:

2e3z	2-Elektron-3-Zentren
4e3z	4-Elektron-3-Zentren
ADP	Atomic Displacement Parameter
Ag-I μ S	Silber Microfocus Röntgenröhre
ASOAP	Asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt
ATR	Attenuated Total Reflection
BASF	Batch Scale Factor
CCD	Charge Coupled Device
CHA	C-H-Bindungsaktivierung
cif	Crystallographic Information File
CPM	Chemische Physik und Materialwissenschaften
DAC	Diamond Anvil Cell
DCD	Dewar-Chatt-Duncanson-Modell
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPSS-Laser	Diode-Pumped Solid-State Laser
EDA	Energy Decomposition Analysis
EDM	Electro-Discharge-Machine

esd	Estimated Standard Deviation
Exp.	Experiment
FWHM	Full Width at Half Maximum
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GooF	Goodness of Fit
HAR	Hirshfeld Atom Refinement
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HT	High Temperature
IR	Infrarot
LS	Least Square
LT	Low Temperature
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MB-DAC	Merrill-Basset-DAC
MTO	Methanol To Olefines
NBO	Natural Bond Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NoSpherA2	Non-Spherical Atoms in Olex2
PSI	Paul-Scherer-Institut
QM	Quantenmechanisch
SCF	Self-Consistent Field
SH-DAC	Syassen-Holzapfel-DAC
SK	Sesselkonformation
SOAP	Symmetrisches oxidatives Additionsprodukt
T-DAC	Tozer-DAC
Theo.	Theorie
VdW	Van-der-Waals
WC	Wolframcarbid

WK	Wannenkonformation
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Für diese Arbeit relevante metallorganische Komplexe:

$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$	1
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	2
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$	2-d
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$	3
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$	3-d
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	4
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	4-d
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$	5
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	6
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	7
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	8
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	9
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	10
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	10-d
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5))]]$	11
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_3)]$	12
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	13
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5))]]$	14
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$	15
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	16
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	17

11 Anhang

11.1 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$

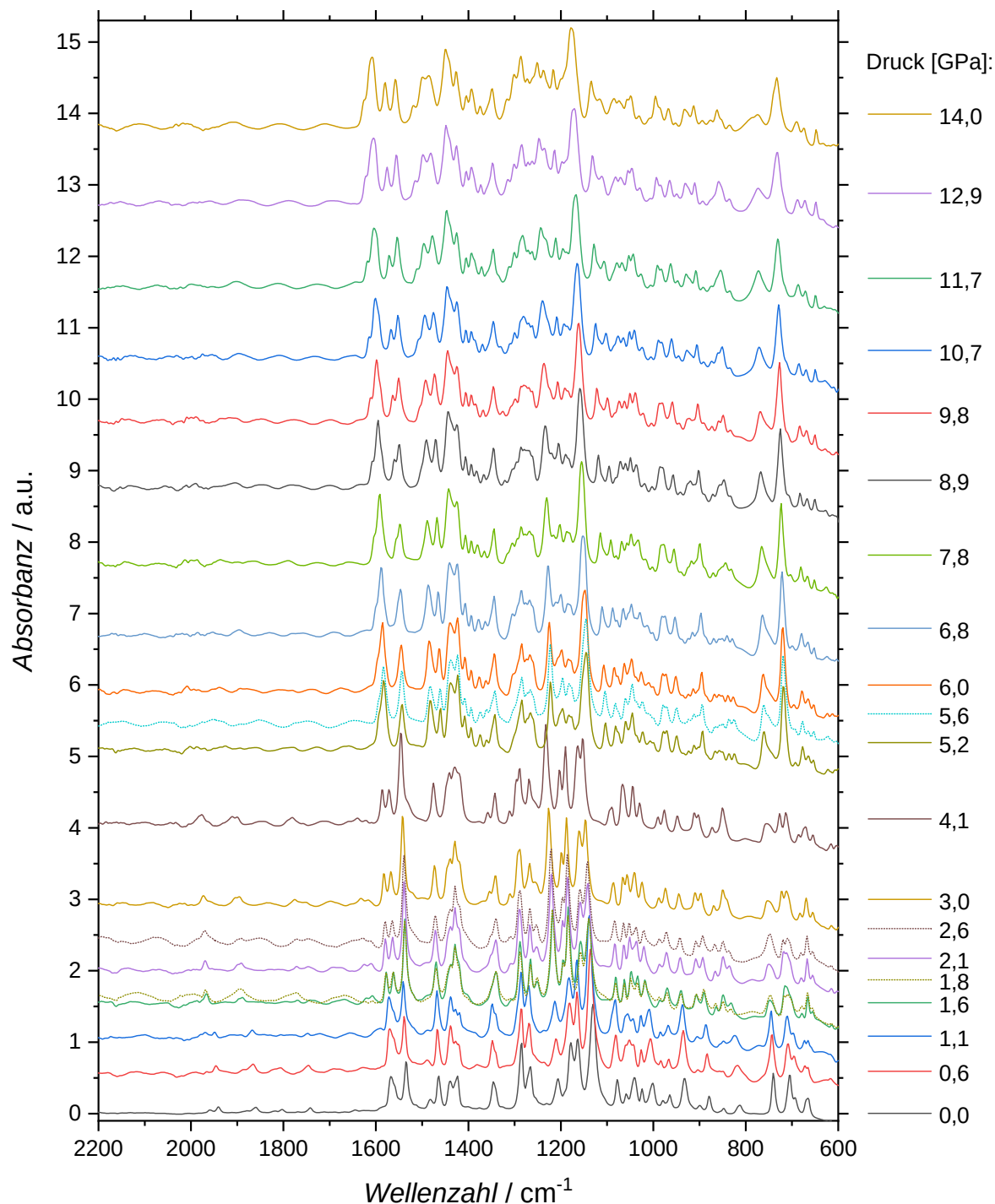


Abbildung 121: Druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (1) für $P \leq 14,0$ GPa. Abgebildet ist der Spektralbereich von 2200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} . Im Rahmen des Druckanstiegs aufgenommene IR-Spektren sind mittels durchgezogener Linien dargestellt. Während der Druckreduktion gemessene IR-Spektren sind mittels gepunkteter Linien abgebildet.

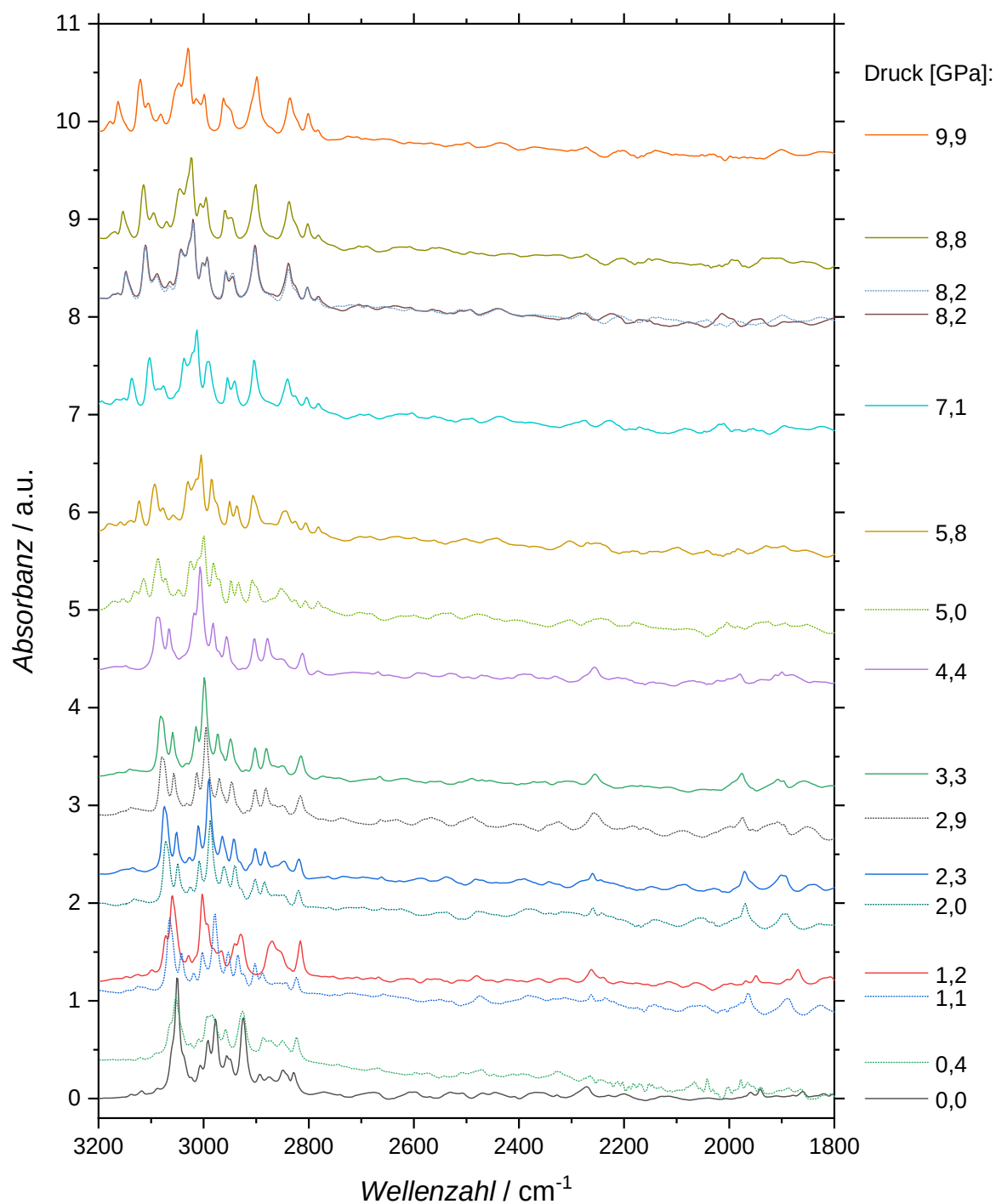


Abbildung 122: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (**1**) basierend auf den Daten der zweiten IR-spektroskopischen Druckstudie an dieser Verbindung bis zu $P_{\text{max}} = 9,9$ GPa. Abgebildet ist der Spektralbereich von 3200 – 1800 cm⁻¹. Durchgezogene und gepunktete Linien stellen IR-Spektren dar, die im Zuge der Druckerhöhung bzw. der Druckreduktion aufgenommen wurden.

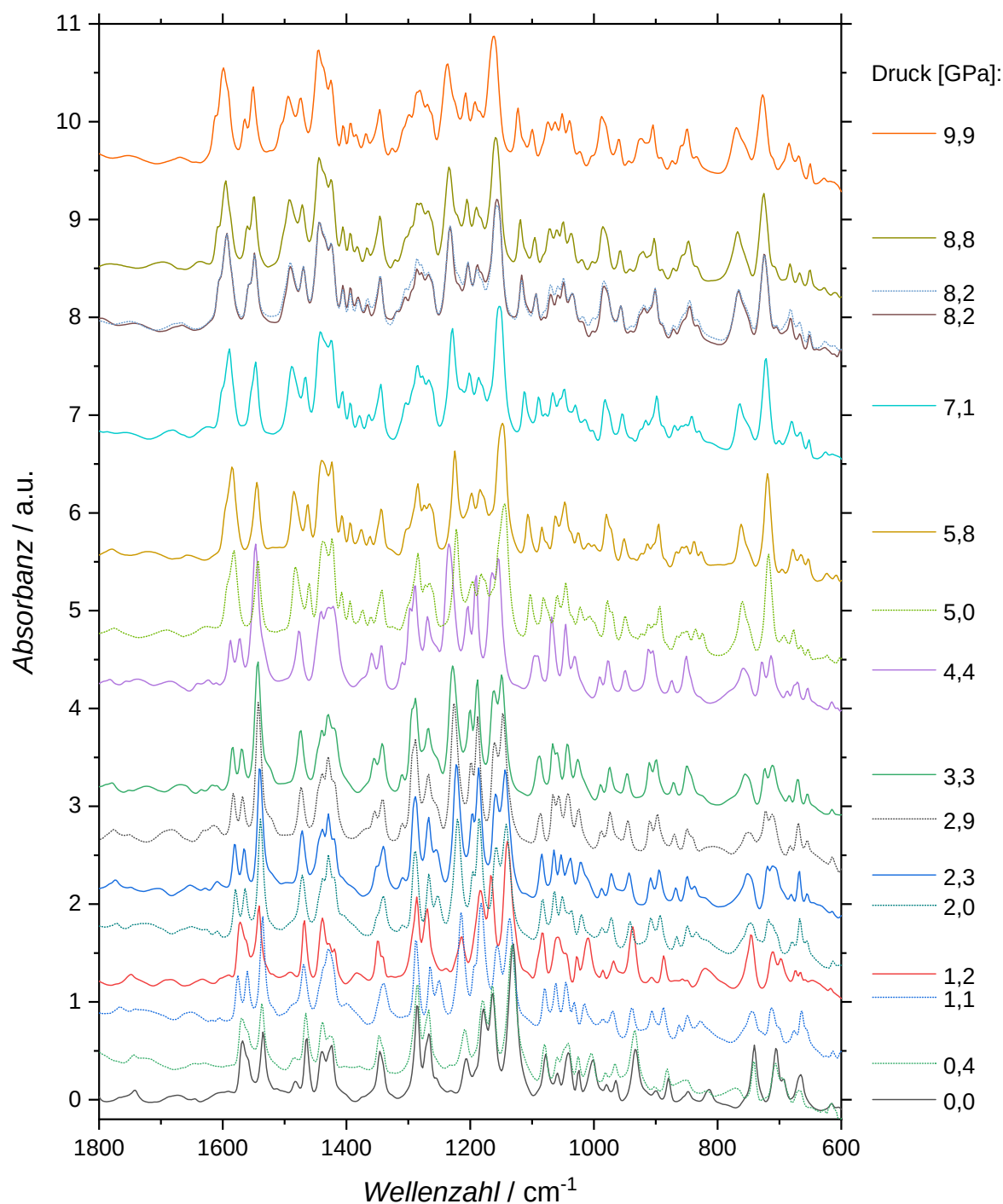


Abbildung 123: Druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ (**1**) für $P \leq 9,9$ GPa ausgehend von den Daten der zweiten IR-spektroskopischen Druckstudie an **1**. Dargestellt ist der Spektralbereich von 1800 – 600 cm^{-1} . Während der Druckerhöhung aufgenommene IR-Spektren sind mittels durchgezogener Linien abgebildet und im Zuge der Druckreduktion gemessene IR-Spektren werden durch gepunktete Linien repräsentiert.

11.2 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CDCl}_3)]$

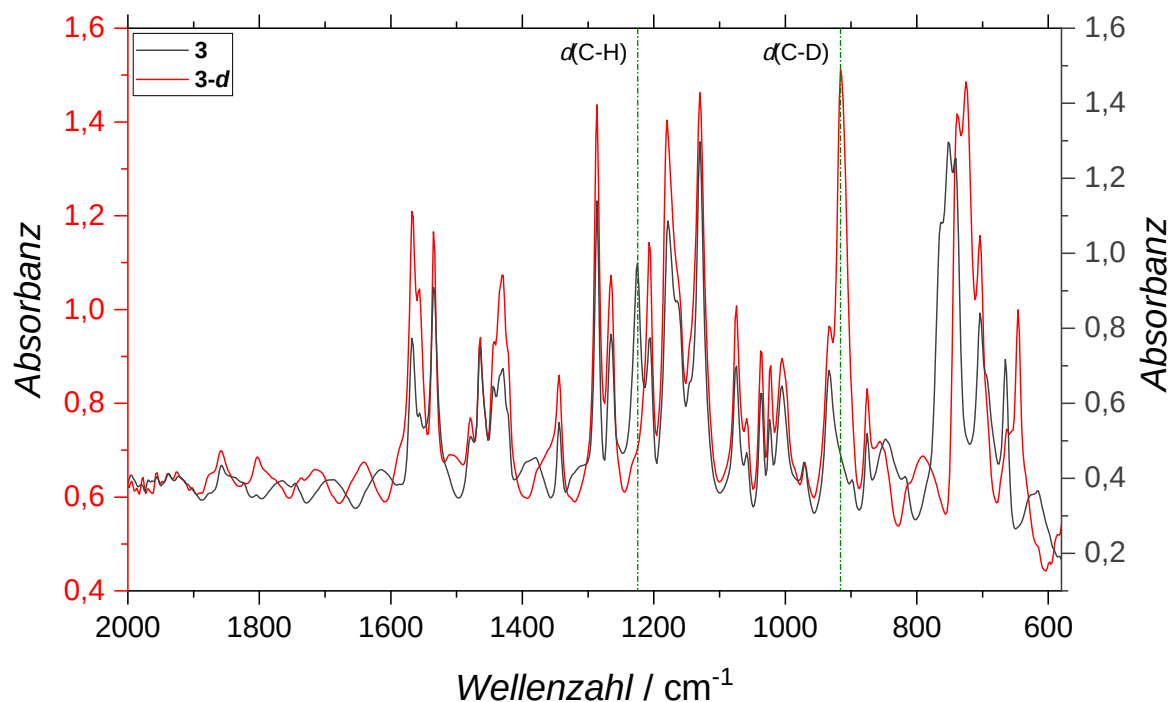


Abbildung 124: Vergleich der bei Umgebungsdruck aufgenommenen IR-Spektren von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ (**3**, grau) und dem deuterierten Komplexanalogon $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CDCl}_3)]$ (**3-d**, rot). Gezeigt ist der Spektralbereich von 2000 – 580 cm^{-1} . Grüne Strich-Punkt-Linien heben die Position der $\delta(\text{C-H})$ - bzw. $\delta(\text{C-D})$ -Deformationsmode des Trichlormethan-Moleküls hervor.

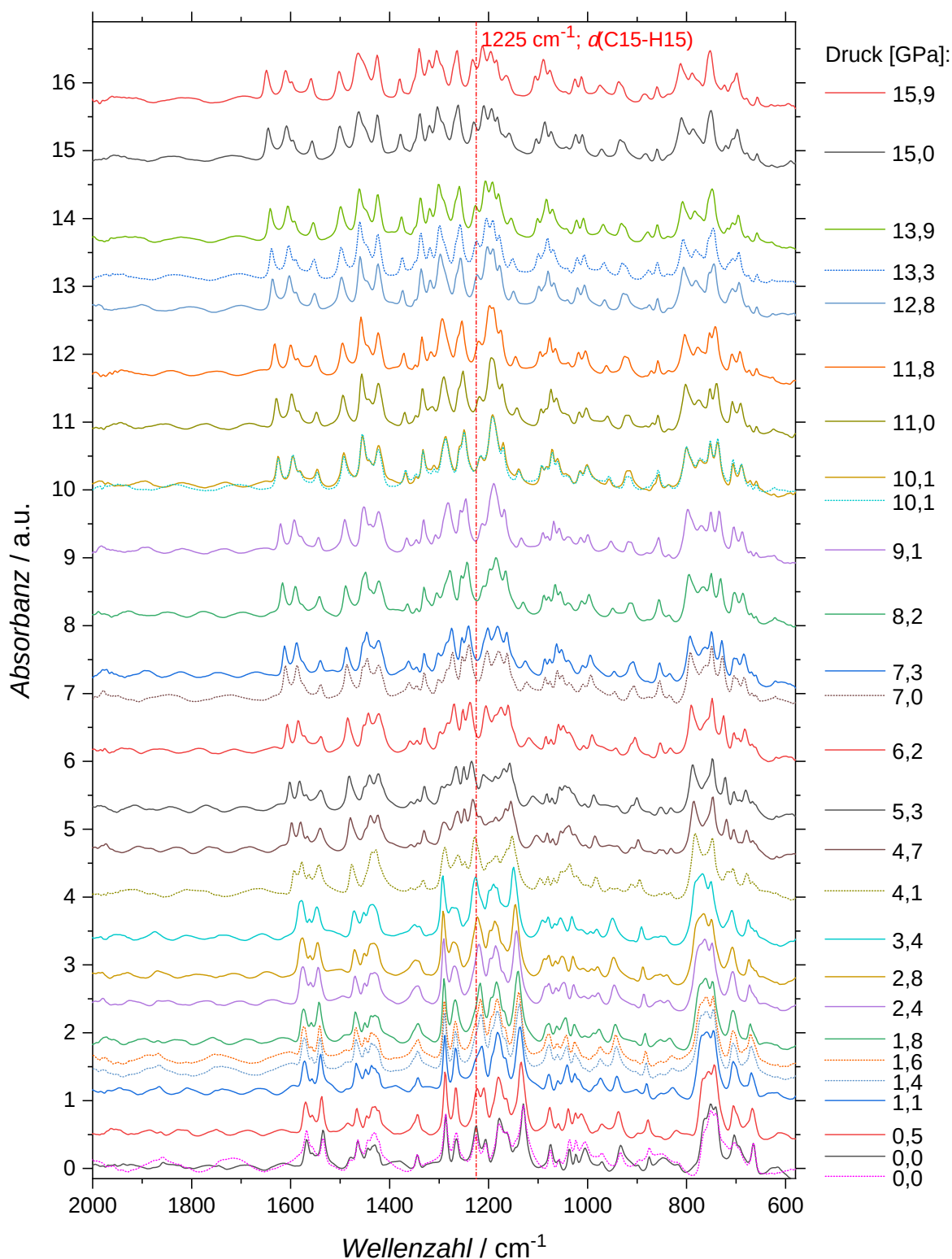


Abbildung 125: Druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')\cdot(\text{CHCl}_3)]$ (3) für $P \leq 15,9$ GPa. Abgebildet ist der Spektralbereich von 2000 – 580 cm^{-1} . Während durchgezogene Linien IR-Spektren darstellen, die im Zuge der Druckerhöhung aufgenommen wurden, repräsentieren gepunktete Linien IR-Spektren der Druckreduktion. Eine rote Strich-Punkt-Linie hebt die Position der $\delta(\text{C15-H15})$ -Deformationsmode bei Umgebungsdruck hervor.

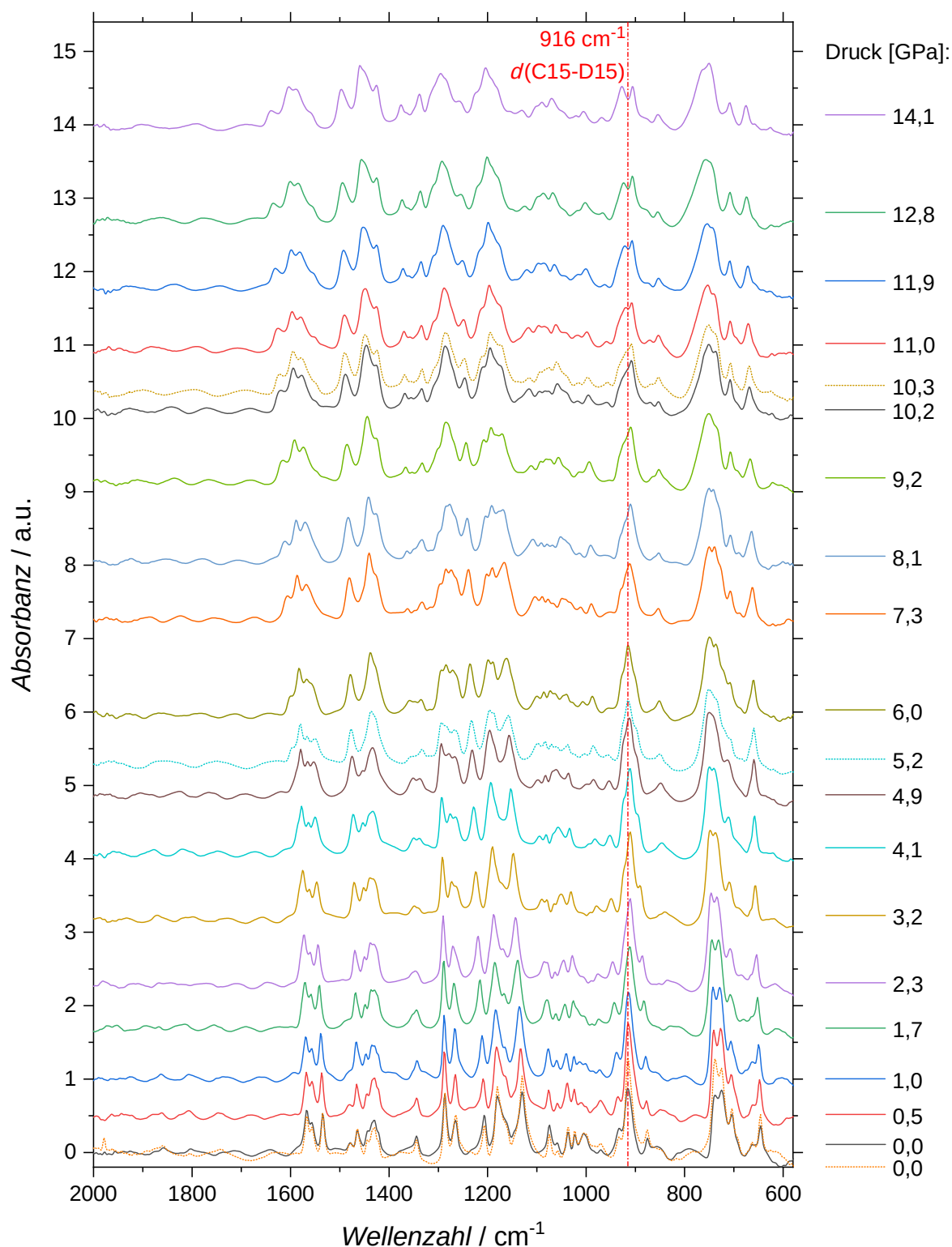


Abbildung 126: Druckabhängige Entwicklung des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N') \cdot (\text{CDCl}_3)]$ (**3-d**) bis zu $P_{\text{max}} = 14,1 \text{ GPa}$. Dargestellt ist der Spektralbereich von $2000 - 580 \text{ cm}^{-1}$. Durchgezogene Linien repräsentieren IR-Spektren, die im Zuge der Druckerhöhung gemessen wurden und gepunktete Linien zeigen IR-Spektren der Druckreduktion. Die rote Strich-Punkt-Linie hebt die Position der $\delta(\text{C15-D15})$ -Deformationsmode bei Umgebungsdruck hervor.

11.3 Der Komplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$

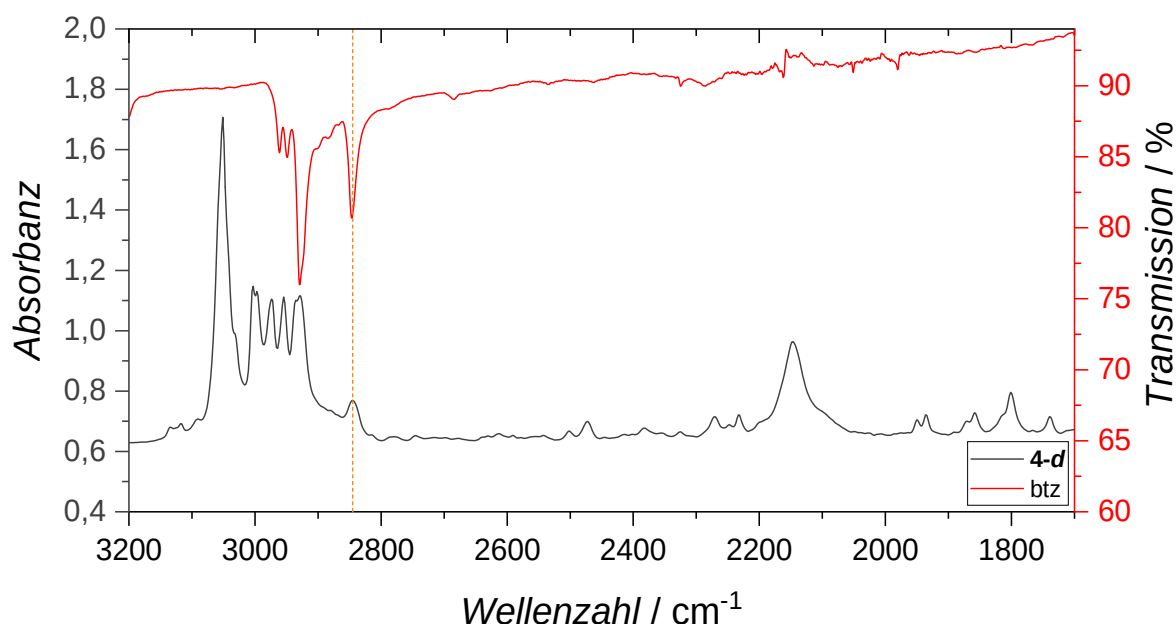


Abbildung 127: Gegenüberstellung des IR(ATR)-Spektrums an pulverförmigen $\text{btz}^{[153]}$ (rot) und des unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen IR-Spektrums von **4-d** (grau). Eine gestrichelte Linie hebt die Absorptionsbande bei etwa 2845 cm^{-1} hervor, die vermutlich einer $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmoden des $(\text{btz-}N,N')$ -Liganden des Platinatoms zugeordnet werden kann.

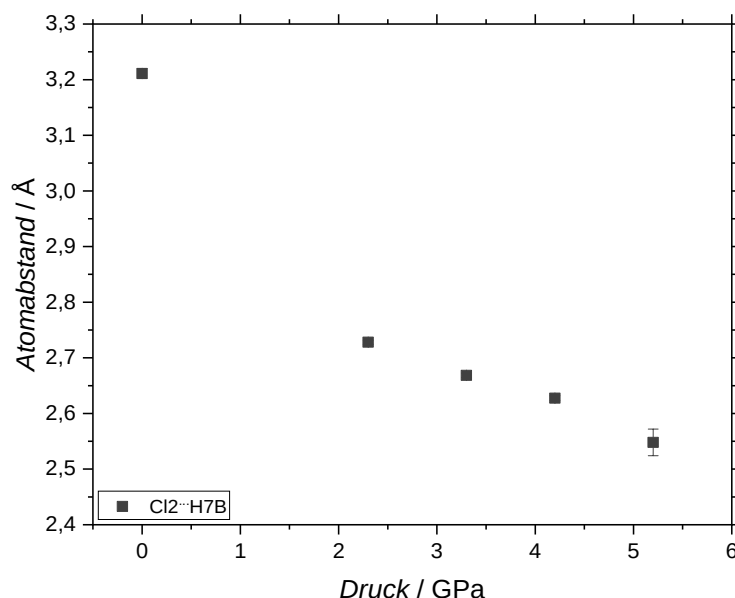


Abbildung 128: Druckabhängige Entwicklung des $\text{Cl}_2\cdots\text{H}_7\text{B}$ -Atomabstands – zwischen einem Pt(II) -Komplexfragment und dem daran koordinierenden Trichlormethan-Molekül – von **4-d** für $T = 275(2)\text{ K}$ und $P = 0,0001\text{ GPa}$ bzw. von **4** für $T = 293(2)\text{ K}$ und $2,3\text{ GPa} \leq P \leq 5,2\text{ GPa}$. Fehlerbalken repräsentieren die dreifach abgeschätzte Standardabweichung, die sich aus den entsprechenden Strukturverfeinerungen ergab.

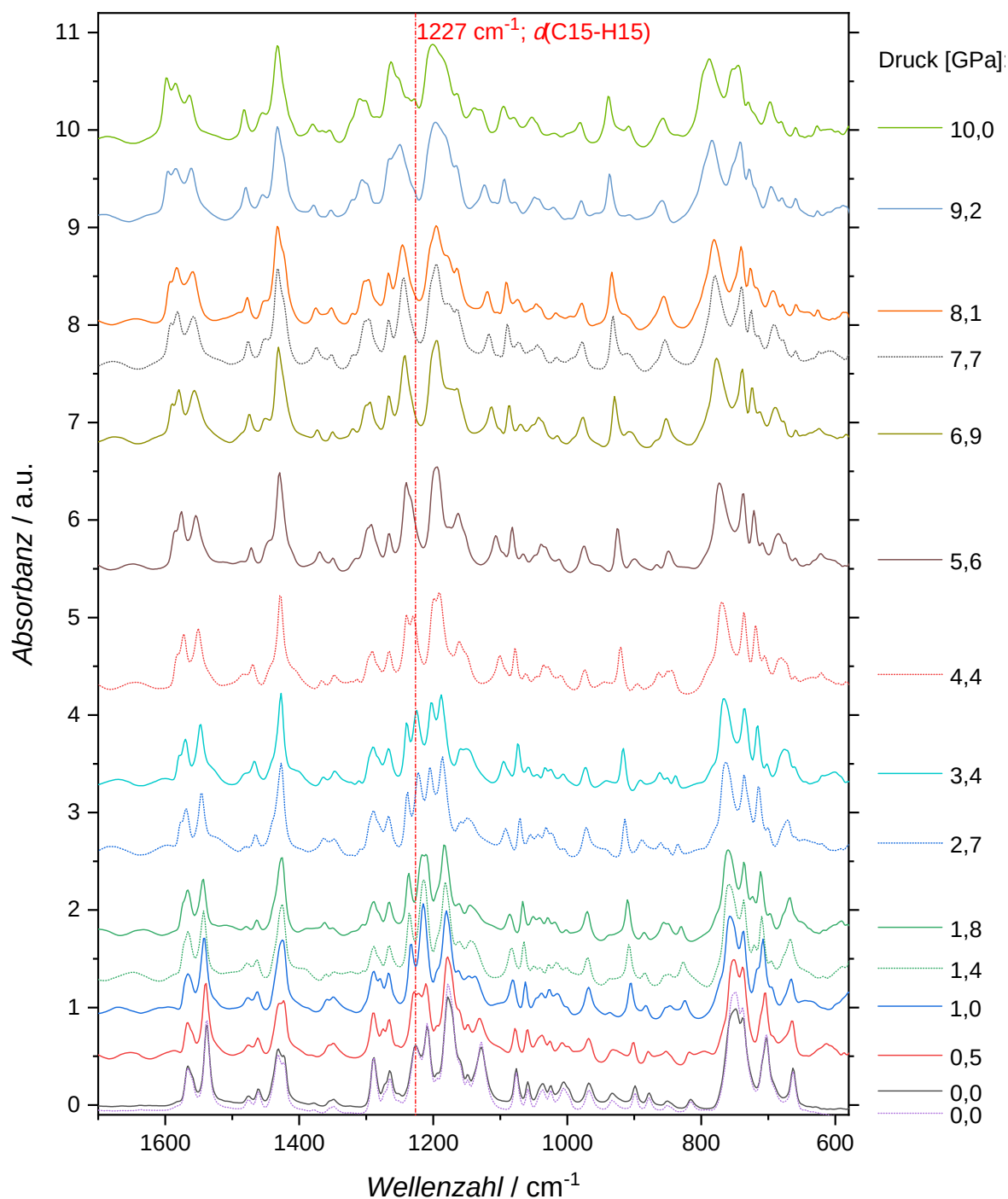


Abbildung 129: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ (**4**) bis zu $P_{\text{max}} = 10,0$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von $1700 - 580 \text{ cm}^{-1}$. Eine rote Strich-Punkt-Linie hebt die Position der $\delta(\text{C15-H15})$ -Deformationsmode des Trichlormethan-Moleküls bei Umgebungsdruck hervor. Während des Druckerstiegs aufgenommene IR-Spektren sind mittels durchgezogener Linien abgebildet und im Zuge der Druckreduktion gemessene IR-Spektren durch gepunktete Linien.

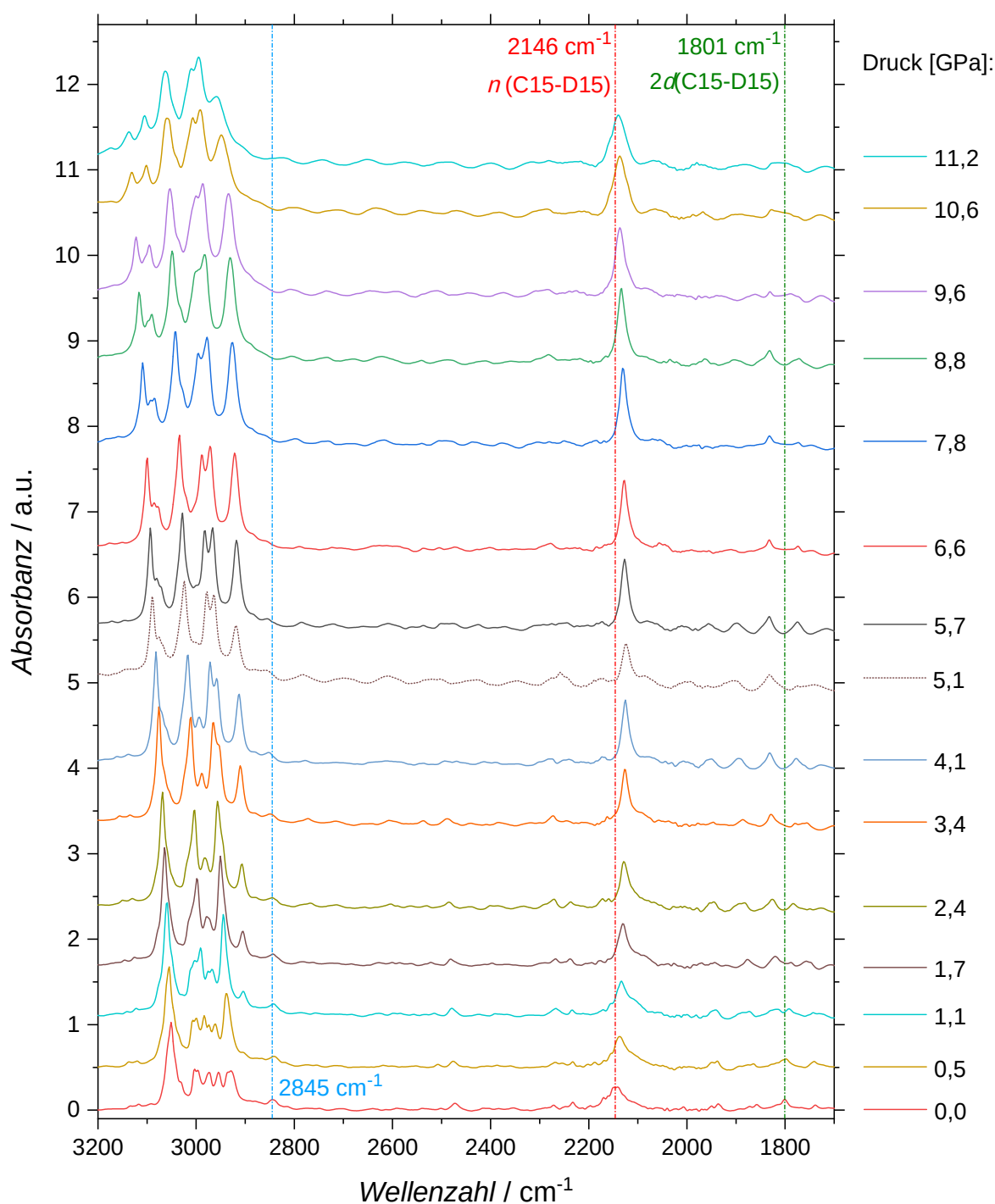


Abbildung 130: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**4-d**) bis $P_{\text{max}} = 11,2$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von $3200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. IR-Spektren, die mittels durchgezogener Linien abgebildet sind, wurden im Rahmen der Druckerhöhung aufgenommen, wohingegen das gepunktete IR-Spektrum bei $P = 5,1$ GPa während der erneuten Druckverringering gemessen wurde. Die rote und grüne Strich-Punkt-Linie heben die Positionen von $\nu(\text{C15-D15})$ und $2\delta(\text{C15-D15})$ bei Umgebungsdruck hervor. Eine blaue Strich-Punkt-Linie markiert die Position einer Absorptionsbande, die bei Umgebungsdruck noch bei 2845 cm^{-1} vorliegt und vermutlich einer $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode des ($\text{btz-}N,N'$)-Liganden zugeordnet werden kann.

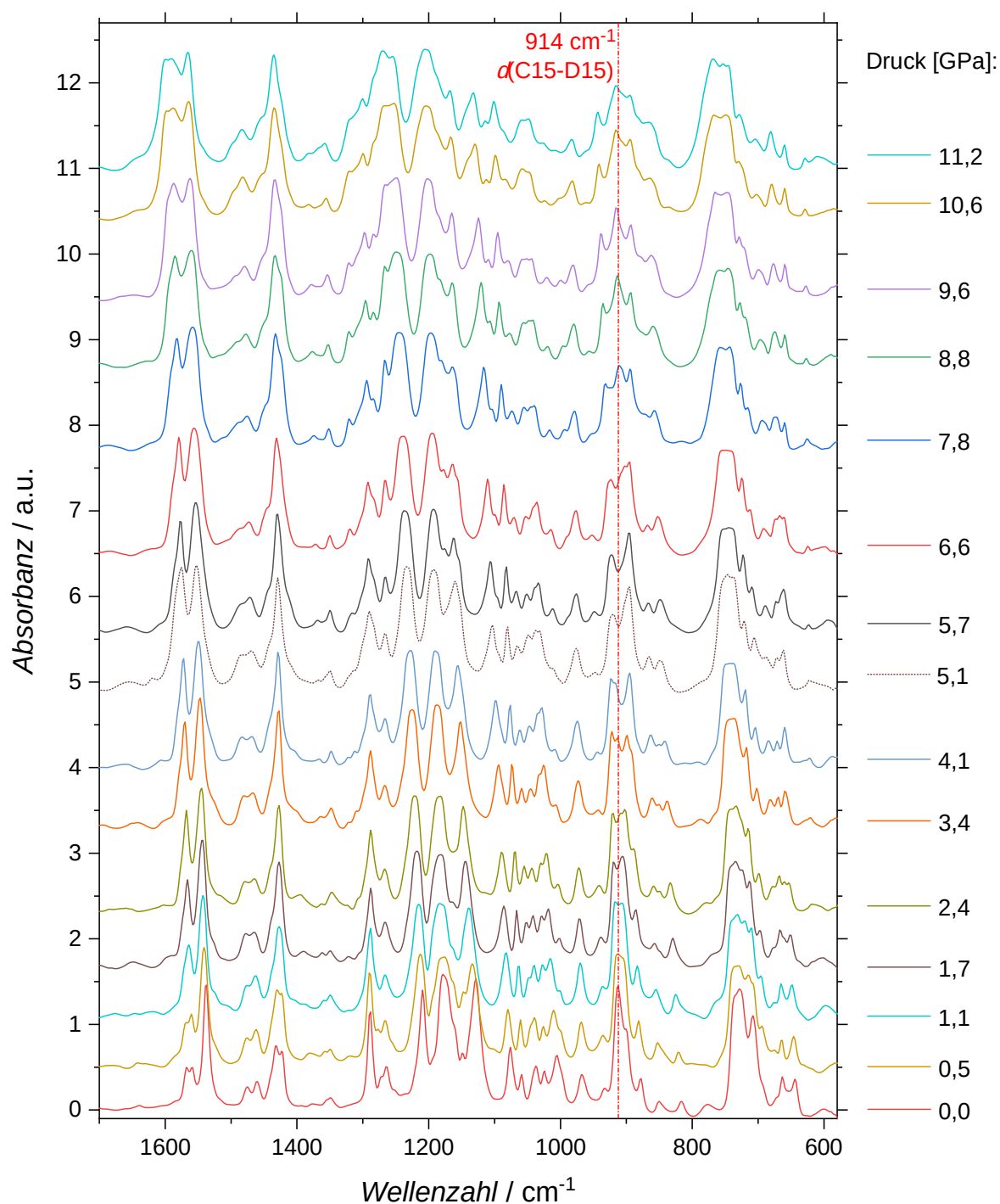


Abbildung 131: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$ (**4-d**) bis $P_{\text{max}} = 11,2 \text{ GPa}$. Abgebildet ist der Spektralbereich von $1700 - 580 \text{ cm}^{-1}$. IR-Spektren, die mittels durchgezogener Linien dargestellt sind, wurden im Zuge des Druckanstiegs gemessen. Das gepunktete IR-Spektrum wurde während der Druckreduktion bei $P = 5,1 \text{ GPa}$ aufgenommen. Eine rote Strich-Punkt-Linie hebt die Position der $\delta(\text{C15-D15})$ -Deformationsbande unter Umgebungsbedingungen hervor.

11.4 Diskussion der Ergebnisse kombinierter Hochdruckstudien an verwandten Pt(II)-Komplexen

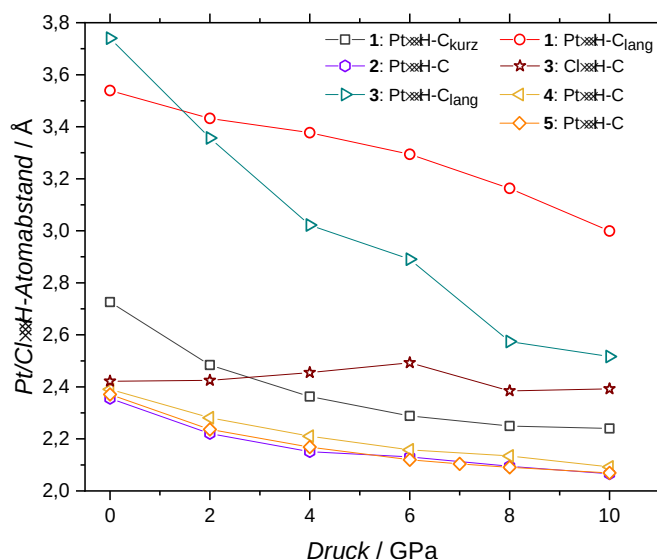


Abbildung 132: Druckabhängigkeit des Pt/Cl...H-Atomabstands für die zu Pt...H-C, Cl...H-C, Pt...H-C_{kurz} und Pt...H-C_{lang} zugehörigen C-H-Bindungen in den Pt(II)-Modellsystemen 1 – 5. Gezeigt sind die Resultate von Festkörperrechnungen.

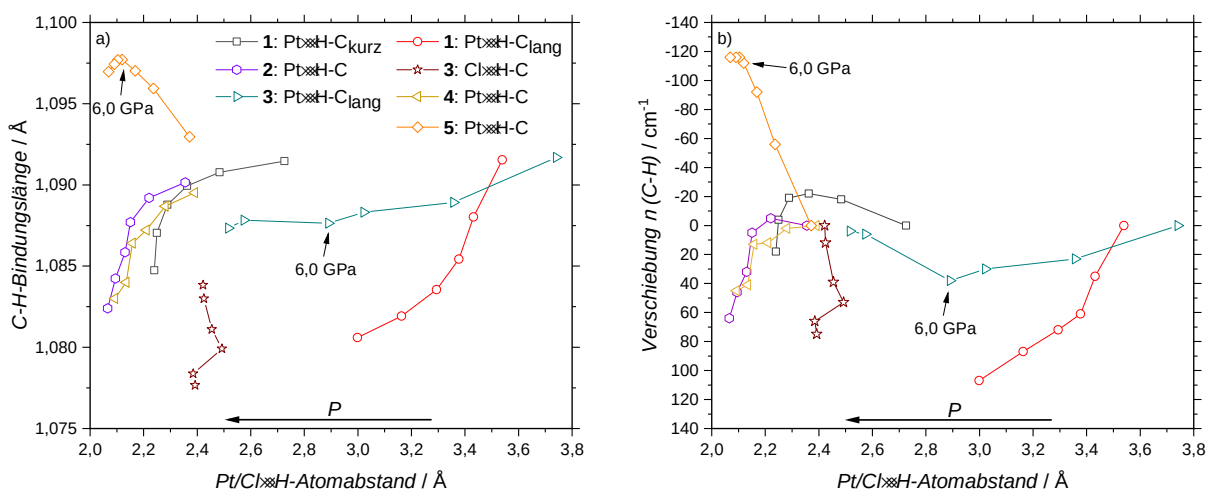


Abbildung 133: a) Entwicklung der C-H-Bindungslänge aufgetragen gegen den zugehörigen Pt/Cl...H-Atomabstand für die verschiedenen Wechselwirkungsmodi Pt...H-C, Cl...H-C, Pt...H-C_{kurz} und Pt...H-C_{lang} in den Pt(II)-Modellsystemen 1 – 5. b) Zu a) entsprechende Graphik, wenn statt der C-H-Bindungslänge die druckinduzierte Verschiebung der zugehörigen $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungsmode gegen deren Pt/Cl...H-Atomabstand aufgetragen wird. Sämtliche Datenpunkte resultieren aus Festkörperrechnungen zu 1 – 5.

1: Pt...H-C _{kurz}		1: Pt...H-C _{kurz}		2: Pt...H-C		2-d: Pt...D-C ^[41]	
Druck [GPa]	Pt...C [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]	Druck [GPa]	Pt...C [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]
0,0	3,830(3)	0,0	0	0,0	3,432	0,0	0
1,1	3,598(5)	1,1	-11	2,0	3,294	2,0	-20
3,9	3,445(8)	4,1	-15	4,0	3,222	4,0	-22
-	-	-	-	6,0	3,169	6,0	-18
-	-	-	-	8,0	3,129	7,0	-14

Tabelle 23: Druckabhängigkeit ausgewählter Pt...C-Atomabstände sowie die druckbedingte Verschiebung der zugehörigen $\nu(\text{C-H})$ -/ $\nu(\text{C-D})$ -Streckschwingungsmode im Fall von Pt...H-C_{kurz} (1) und Pt...H-C (2) bzw. Pt...D-C (2-d). Grau hinterlegt sind Felder deren Werte von Festkörperrechnungen zu 2 stammen.

3: Pt...H-C _{lang}		3: Pt...H-C _{lang}		3: Cl...H-C		3-d: Cl...D-C	
Druck [GPa]	Pt...C [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]	Druck [GPa]	Cl...C [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]
0,0	4,722(4)	0,0	0	0,0	3,686(5)	0,0	0
1,7	4,271(6)	1,8	10	1,7	3,477(5)	1,7	-4
3,2	4,091(13)	2,8	16	3,2	3,487(6)	3,2	-6
4,8	3,785(7)	5,3	18	4,6	3,476(13)	4,9	-8
6,1	3,670(7)	6,2	22	4,8	3,366(7)	4,9	-8
8,0	3,574	8,2	10	6,1	3,308(8)	6,0	-6
8,2	3,61(6)	8,2	10	8,0	3,280	8,1	0
10,0	3,515	10,1	6	10,0	3,263	10,2	8

Tabelle 24: Fortsetzung von Tabelle 23 für Pt...H-C_{lang} (3) und Cl...H-C (3) bzw. Cl...D-C (3-d). Im Fall der Cl...H-C-Wechselwirkung ist anstelle des Pt...C- der Cl...C-Atomabstand bzw. Cl...CA-Atomabstand ($P \leq 4,6$ GPa; siehe Kapitel 4.1.3) aufgelistet. Die grau hinterlegten Werte stammen von Festkörperrechnungen zur *Sesselkonformation* von 3 (siehe Kapitel 4.1.3).

4: Pt...H-C		4: Pt...H-C		5: Pt...H-C ^[40]		5: Pt...H-C ^[40]	
Druck [GPa]	Pt...C [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]	Druck [GPa]	Pt...C [Å]	Druck [GPa]	$\nu(\text{C-H})$ [cm ⁻¹]
0,0	3,478(3)	0,0	0	0,0	3,498(6)	0,0	0
2,3	3,314(3)	2,7	-17	1,0	3,345(11)	0,6	-33
3,3	3,264(3)	3,4	-19	2,6	3,238(19)	2,5	-64
4,2	3,238(3)	4,4	-21	3,9	3,27(2)	3,9	-54
5,2	3,202(5)	5,6	-17	5,0	3,20(3)	5,1	-56
6,0	3,192	5,6	-17	-	-	-	-
8,0	3,153	8,1	-7	-	-	-	-
10,0	3,116	10,0	8	-	-	-	-

Tabelle 25: Fortsetzung von Tabelle 23 im Fall einer Pt...H-C-Wechselwirkung in den Komplexen 4 und 5. Der experimentelle Pt...C-Atomabstand in der zweiten Spalte für $P = 0,0$ GPa ($T = 275$ K) geht aus einer Röntgenbeugungsmessung an 4-d hervor (siehe Kapitel 9.2.3). Grau hinterlegt sind Felder, deren Werte von Festkörperrechnungen zu 4 stammen.

11.5 Der Komplex $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ bzw. $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Druck [GPa]	$a^{[\text{Exp.}]}$ [Å]	$a^{[\text{Theo.}]}$ [Å]	$b^{[\text{Exp.}]}$ [Å]	$b^{[\text{Theo.}]}$ [Å]
0,0	15,360(3)	14,586	16,5812(5)	16,797
1,0	/	14,335	/	16,332
2,4	14,212(4)	14,104	15,8550(4)	16,013
3,5	13,995(8)	14,032	15,6929(8)	15,804
4,3	13,958(7)	13,898	15,6067(7)	15,689
5,2	13,814(6)	13,795	15,5035(6)	15,569
6,3	13,707(6)	13,680	15,4156(6)	15,485
7,4	13,016(7)	13,579	15,5217(7)	15,400
8,2	12,586(14)	13,514	15,6032(19)	15,339
9,5	12,322(17)	13,380	15,592(2)	15,264
10,0	/	13,393	/	15,202

Tabelle 26: Druckabhängigkeit der experimentell [Exp.] bestimmten Zellparameter a und b von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10-d**) bis $P_{\text{max}} = 9,5$ GPa. Ergänzend ist das druckabhängige Verhalten der entsprechenden Zellparameter von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) aufgelistet, das auf Festkörperrechnungen [Theo.] für $P \leq 10,0$ GPa basiert.

Druck [GPa]	$c^{[\text{Exp.}]}$ [Å]	$c^{[\text{Theo.}]}$ [Å]	$V^{[\text{Exp.}]}$ [Å ³]	$V^{[\text{Theo.}]}$ [Å ³]
0,0	7,7063(2)	7,944	1962,6(3)	1946,260
1,0	/	7,628	/	1785,931
2,4	7,27194(18)	7,414	1638,6(5)	1674,543
3,5	7,1937(3)	7,280	1579,8(9)	1614,393
4,3	7,1492(3)	7,244	1557,3(8)	1579,640
5,2	7,0859(3)	7,202	1517,5(7)	1546,906
6,3	7,0463(3)	7,140	1488,9(6)	1512,573
7,4	7,1856(4)	7,088	1451,7(8)	1482,307
8,2	7,2056(10)	7,055	1415,0(16)	1462,508
9,5	7,1925(9)	7,021	1381,9(19)	1433,741
10,0	/	6,989	/	1422,948

Tabelle 27: Fortsetzung von Tabelle 26 für den Zellparameter c sowie das Einheitszellvolumen V von **10-d** bzw. **10**.

Druck [GPa]	Mn-H1 ^[Theo.] [Å]	Si-H1 ^[Theo.] [Å]	Mn-Si ^[Theo.] [Å]	Mn-Si ^[Exp.] [Å]	I-Si ^[Theo.] [Å]	I-Si ^[Exp.] [Å]
0,0	1,557	1,748	2,348	2,3565(9)	2,611	2,5415(12)
1,0	1,555	1,741	2,329	/	2,598	/
2,4	1,554	1,737	2,313	2,3145(11)	2,581	2,5155(13)
3,5	1,553	1,732	2,307	2,2999(11)	2,564	2,5048(12)
4,3	1,552	1,731	2,298	2,2938(11)	2,556	2,4983(13)
5,2	1,551	1,730	2,288	2,2848(11)	2,548	2,4897(13)
6,3	1,549	1,730	2,278	2,2768(10)	2,539	2,4821(12)
7,4	1,547	1,728	2,268	2,2726(16)	2,530	2,495(3)
8,2	1,545	1,728	2,261	2,2416(17)	2,523	2,497(4)
9,5	1,543	1,727	2,251	2,2410(14)	2,515	2,492(4)
10,0	1,542	1,727	2,247		2,509	

Tabelle 28: Auflistung der experimentell [Exp.] ermittelten Mn-Si- und I-Si-Atomabstände von **10-d** in Abhängigkeit des Drucks bis $P_{\max} = 9,5$ GPa. Zudem sind die Mn-H1-, Si-H1-, Mn-Si- und I-Si-Atomabstände aufgeführt, die mittels Festkörperrechnungen [Theo.] zu **10** bis $P_{\max} = 10,0$ GPa bestimmt wurden.

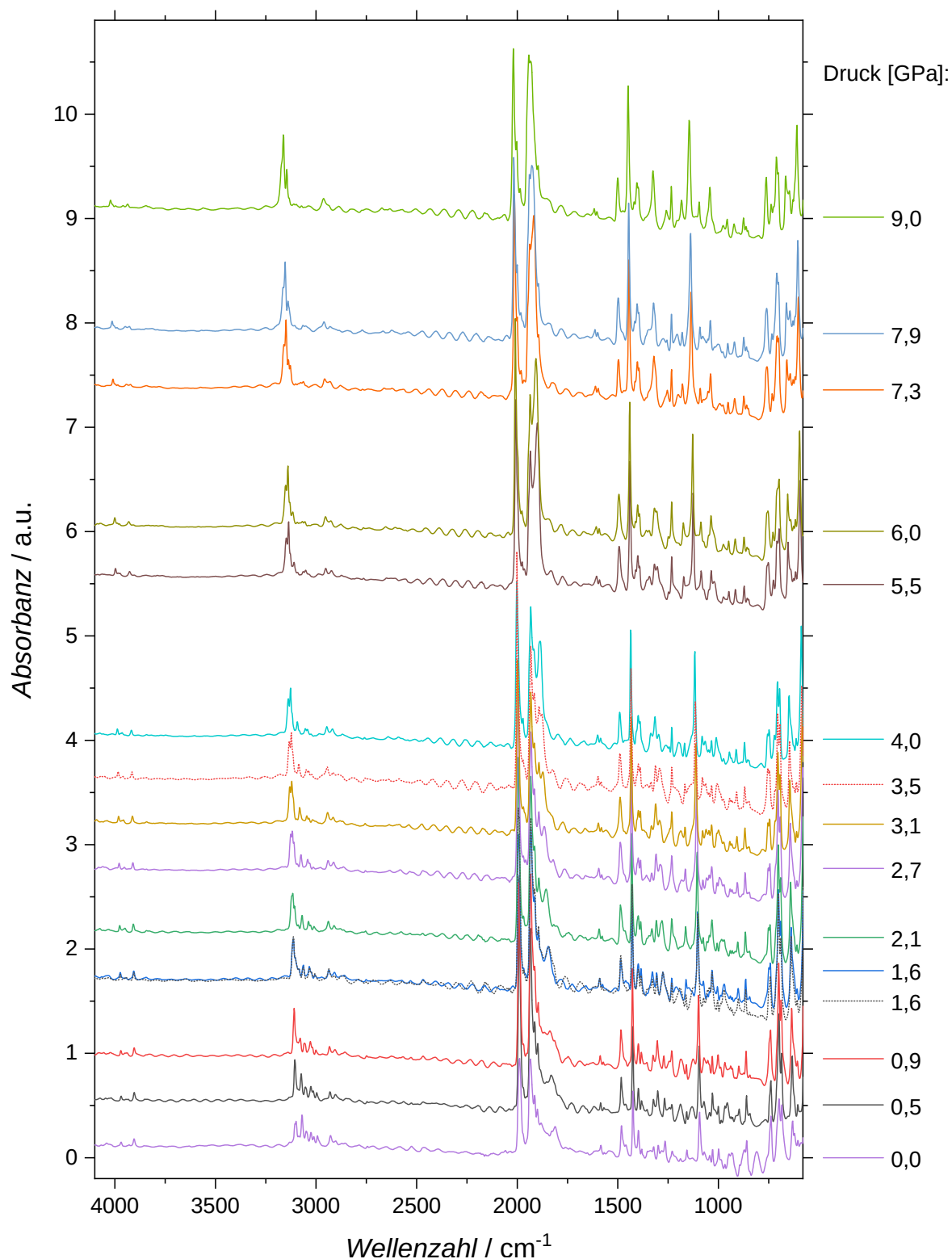


Abbildung 134: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10**) bis $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von 4100 – 580 cm^{-1} . Durchgezogene Linien repräsentieren im Rahmen der Druckerhöhung aufgenommene IR-Spektren und gepunktete Linien bilden IR-Spektren ab, die im Zuge der Druckreduktion gemessen wurden.

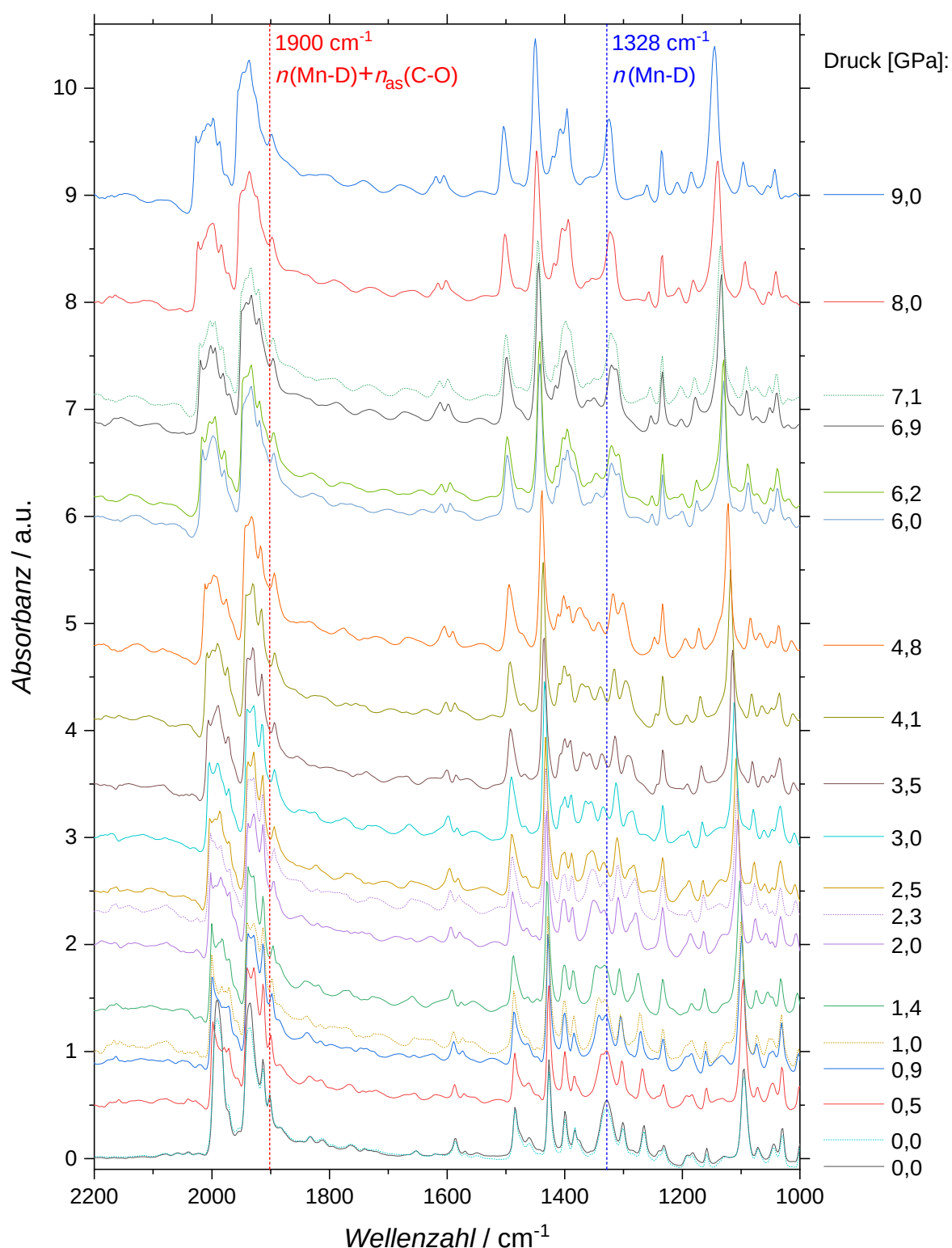


Abbildung 135: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10-d**) bis $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von 2200 – 1000 cm^{-1} . Durchgezogene Linien repräsentieren IR-Spektren, die im Rahmen des Druckanstiegs aufgenommen wurden, und gepunktete Linien bilden IR-Spektren ab, die im Zuge der Druckreduktion gemessen worden sind. Eine rote gestrichelte Linie hebt die Position der $\nu(\text{Mn-D}) + \nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Schwingungsmoden und eine blau gestrichelte Linie die Position der $\nu(\text{Mn-D})$ -Stretschwingungsmoden unter Umgebungsbedingungen hervor.

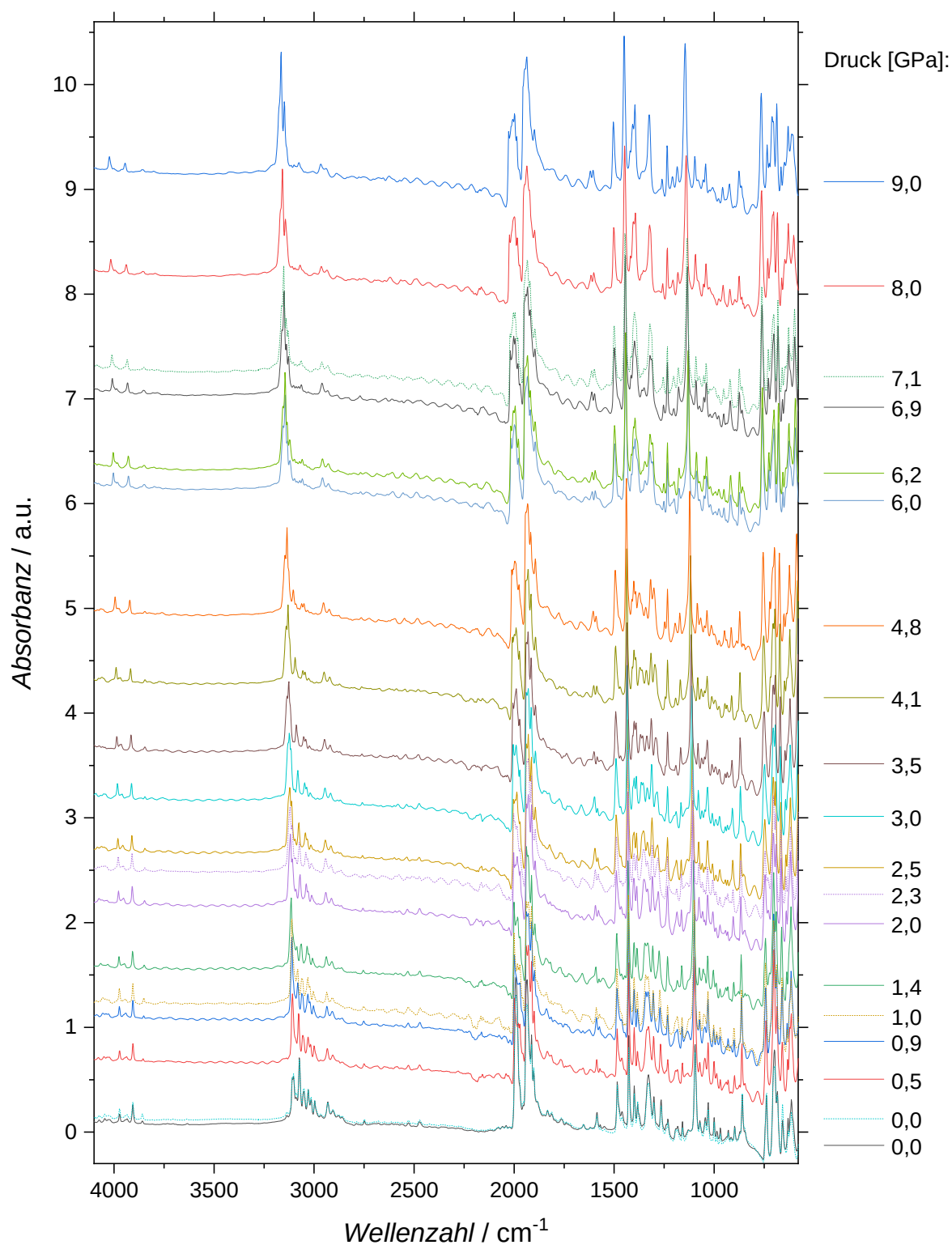


Abbildung 136: Druckabhängigkeit des IR-Spektrums von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10-d**) bis $P_{\text{max}} = 9,0$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von $4100 - 580$ cm^{-1} . Durchgezogene Linien zeigen IR-Spektren, die im Zuge der Druckerhöhung aufgenommen wurden, wohingegen gepunktete Linien IR-Spektren repräsentieren, die während der Druckreduktion gemessen wurden.

11.6 Der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$

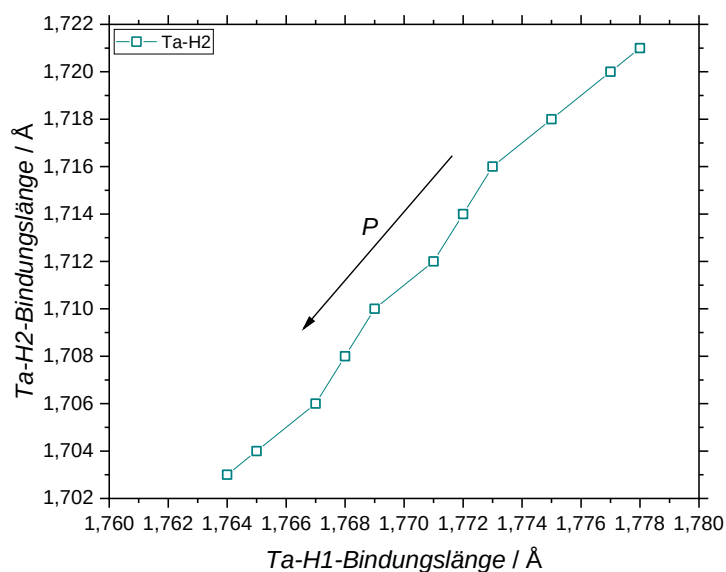


Abbildung 137: Druckabhängige Kompression der Ta-H2-Bindungslänge aufgetragen gegenüber der druckbedingten Abnahme der Ta-H1-Bindungslänge. Der schwarze Pfeil beschreibt die Richtung der Druckzunahme. Aufgetragen sind die Resultate der Festkörperrechnungen zu **15**.

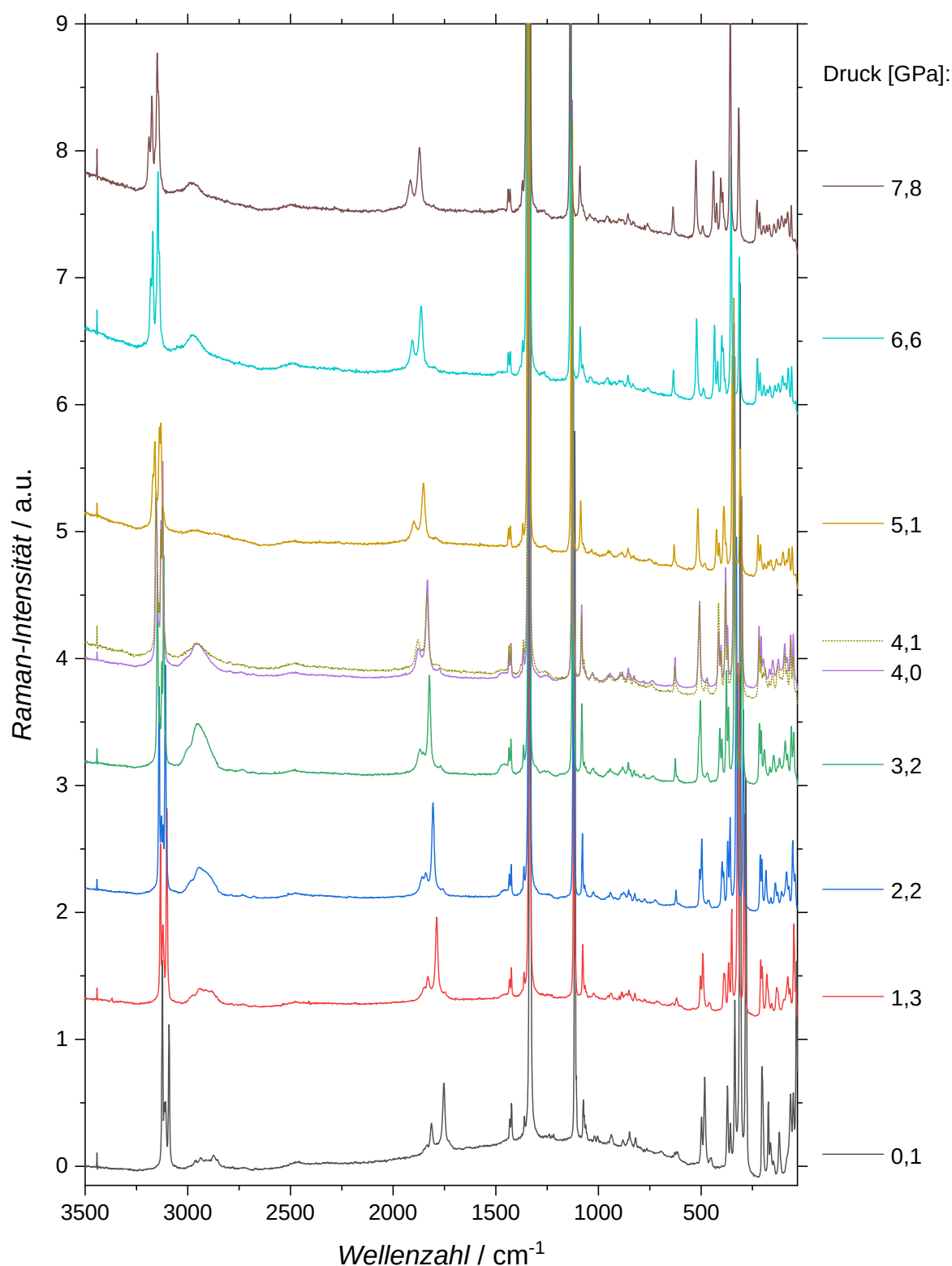


Abbildung 138: Druckabhängigkeit des Raman-Spektrums von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (15) bis $P_{\text{max}} = 7,8$ GPa. Dargestellt ist der Spektralbereich von $3500 - 31 \text{ cm}^{-1}$. Durchgezogene Linien repräsentieren Raman-Spektren, die im Zuge der Druckerhöhung aufgenommen wurden. Das mittels gepunkteter Linie abgebildete Raman-Spektrum ($P = 4,1$ GPa) wurde während der Druckreduktion aufgezeichnet. Die Raman-Spektren wurden auf die Intensität der $\nu(\text{Ta-H1})$ -Stretschwingungsmode normiert.

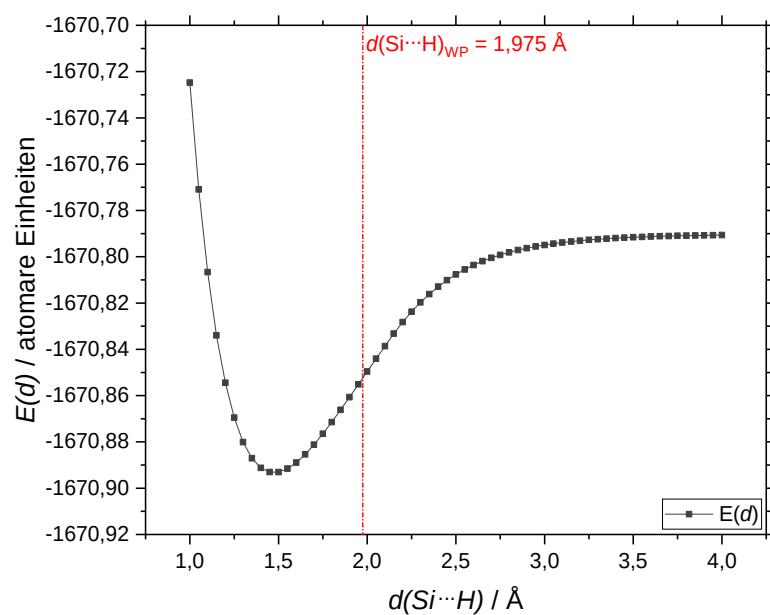


Abbildung 139: Verlauf der Potentialenergiekurve des Si...H-Atomabstands des Silyl-Liganden in der Komplexgeometrie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (**15**). Eine rote Strich-Punkt-Linie hebt den Wendepunkt (WP) im Steigungsverlauf bei etwa 1,975 Å hervor.

12 Literaturverzeichnis

- [1] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, *Erster Anleger für Flüssigerdgaslieferung in Betrieb*, <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/erstes-lng-terminal-2143122>, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [2] FAQ-Liste *Schwimmende Flüssigerdgas-Terminals*, Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, Berlin, **2022**.
- [3] AG Energiebilanzen legt Bericht für 2021 vor, AG Energiebilanzen e.V., Berlin, **2022**.
- [4] *Bp Statistical Review of World Energy 2022*, BP p.l.c., London, **2022**.
- [5] P. Schulz, V. Leckebusch, J. Messner, H. Andruleit, *Nutzen statt Abfackeln von Erdölbegleitgas - Chancen und Herausforderungen für Entwicklung und Treibhausgasminderung*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, **2013**.
- [6] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fakten zur Gasversorgung: Erdgas wichtigster Energieträger für Industrie und private Haushalte*, https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2022/07/PD22_N044_43.html, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [7] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Stromerzeugung 2021: Anteil konventioneller Energieträger deutlich gestiegen*, https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2022/03/PD22_116_43312.html, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [8] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), *Energierohstoffe - Erdgas*, https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Erdgas/erdgas_node.html, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [9] R. Bocksch, *So viel Erdgas verbraucht die deutsche Chemie*, <https://de.statista.com/infografik/27945/erdgasverbrauch-der-deutschen-chemieindustrie/>, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [10] *Die Nationale Wasserstoffstrategie*, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Berlin, **2020**.
- [11] Umweltbundesamt, *Wasserstoff – Schlüssel Im Künftigen Energiesystem*, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/wasserstoff-schluesel-im-kuenftigen-energiesystem>, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [12] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, *Wasserstoff: Schlüsselement für die Energiewende*, <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Dossier/wasserstoff.html>, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [13] *The Future of Hydrogen - Seizing Today's Opportunities*, International Energy Agency, Paris, **2019**.
- [14] A. Caballero, P. J. Pérez, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8809–8820.
- [15] V. N. Cavaliere, D. J. Mindiola, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3356–3365.
- [16] N. J. Gunsalus, A. Koppaka, S. H. Park, S. M. Bischof, B. G. Hashiguchi, R. A. Periana, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8521–8573.
- [17] C. Mesters, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2016**, 7, 223–238.
- [18] K. Natte, H. Neumann, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 6384–6394.
- [19] G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 2636–2639.
- [20] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1922–1938.
- [21] U. Olsbye, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 7294–7295.
- [22] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255–263.
- [23] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570–3582.

- [24] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, p. XXXVI–XXXVII.
- [25] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [26] H. Heiberg, L. Johansson, O. Gropen, O. B. Ryan, O. Swang, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10831–10845.
- [27] P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452.
- [28] A. S. Goldman, K. I. Goldberg, in *Activation and Functionalization of C–H Bonds* (Eds.: K.I. Goldberg, A.S. Goldman), ACS Symposium Series 885, American Chemical Society, Washington, DC, **2004**, pp. 1–43.
- [29] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [30] A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 97–143.
- [31] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [32] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [33] M. Kalter, Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen nichtklassischer Wechselwirkungen in σ -Hydrosilan- und σ -Trichlormethan-Metallkomplexen, Dissertation, Universität Augsburg, **2021**.
- [34] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- [35] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3620–3642.
- [36] D. I. A. Millar, in *Energetic Materials at Extreme Conditions*, Springer, Berlin Heidelberg, **2012**, pp. 1–28.
- [37] M. Ahlquist, R. A. Periana, W. A. Goddard III, *Chem. Commun.* **2009**, 2373–2375.
- [38] A. Paul, C. B. Musgrave, *Organometallics* **2007**, *26*, 793–809.
- [39] G. Bruno, S. Lanza, F. Nicolò, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 765–767.
- [40] D. Schmitz, M. Kalter, A. C. Dunbar, M. Vöst, A. Fischer, K. Batke, G. Eickerling, K. Ruhland, J. Ebad-Allah, C. Kuntscher, W. Scherer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 79–83.
- [41] D. Schmitz, Experimentelle Hochdruckstudien an metallorganischen Modellsystemen mit aktivierten Kohlenstoff-Wasserstoff oder Silizium-Wasserstoff Bindungen, Dissertation, Universität Augsburg, **2018**.
- [42] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova, A. Abakumov, S. Turner, M. Hanfland, E. Bykova, M. Bykov, C. Prescher, V. B. Prakapenka, S. Petitgirard, I. Chuvashova, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, P. Ershov, I. Snigireva, A. Snigirev, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600341.
- [43] S. A. Moggach, S. Parsons, in *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Vol. 40* (Eds.: J. Yarwood, R. Douthwaite, S. Duckett), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**, pp. 324–354.
- [44] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [45] C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996–2004.
- [46] J. Zhang, A. Kundu, T. Elsaesser, P. Macchi, M. Kalter, G. Eickerling, W. Scherer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 4447–4454.
- [47] U. Schubert, B. Wörle, P. Jandik, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 683–683.
- [48] T. S. Thakur, G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, *810*, 143–154.
- [49] G. J. Kubas, in *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Springer, New York, **2001**, pp. vii–viii.
- [50] G. J. Kubas, in *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Springer, New York, **2001**, pp. 327–364.

-
- [51] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988.
- [52] P. Meixner, K. Batke, A. Fischer, D. Schmitz, G. Eickerling, M. Kalter, K. Ruhland, K. Eichele, J. E. Barquera-Lozada, N. P. M. Casati, F. Montisci, P. Macchi, W. Scherer, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7219–7235.
- [53] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [54] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
- [55] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
- [56] G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [57] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79.
- [58] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [59] W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 309–312.
- [60] D. L. Lichtenberger, *Organometallics* **2003**, *22*, 1599–1602.
- [61] D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 399–422.
- [62] D. C. McKean, *J. Mol. Struct.* **1984**, *113*, 251–266.
- [63] A. Katrusiak, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 135–148.
- [64] R. Bini, V. Schettino, in *Materials under Extreme Conditions: Molecular Crystals at High Pressure*, Imperial College Press, London, **2014**, pp. 79–158.
- [65] D. I. A. Millar, in *Energetic Materials at Extreme Conditions*, Springer, Berlin Heidelberg, **2012**, pp. 29–54.
- [66] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1952**, *81*, 165–251.
- [67] R. Miletich, D. R. Allan, W. F. Kuhs, *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**, *41*, 445–519.
- [68] R. Bini, V. Schettino, in *Materials under Extreme Conditions: Molecular Crystals at High Pressure*, Imperial College Press, London, **2014**, pp. 15–22.
- [69] A. W. Lawson, T. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1950**, *21*, 815–815.
- [70] J. C. Jamieson, A. W. Lawson, N. D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 1016–1019.
- [71] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1959**, *63*, 55–62.
- [72] A. Van Valkenburg, *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, *33*, 1462–1462.
- [73] R. J. Angel, D. R. Allan, R. Miletich, L. W. Finger, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 461–466.
- [74] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* **1972**, *176*, 284–285.
- [75] J. D. Barnett, S. Block, G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **1973**, *44*, 1–9.
- [76] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- [77] P. M. Bell, J. Xu, H. K. Mao, in *Shock Waves in Condensed Matter* (Ed.: Y.M. Gupta), Springer, Boston, MA, **1986**, pp. 125–130.
- [78] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **1986**, *91*, 4673–4676.
- [79] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 5377–5382.
- [80] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290–294.
- [81] R. Boehler, K. De Hantsetters, *High Pressure Res.* **2004**, *24*, 391–396.
- [82] R. Boehler, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 115103.
- [83] S. A. Moggach, D. R. Allan, S. Parsons, J. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 249–251.
- [84] D. M. Adams, A. C. Shaw, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1982**, *15*, 1609–1635.
- [85] I. A. Dobrinets, V. G. Vins, A. M. Zaitsev, in *HPHT-Treated Diamonds: Diamonds Forever*, Springer, Berlin Heidelberg, **2013**, pp. 5–25.
- [86] H. Sumiya, S. Satoh, S. Yazu, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **1998**, *7*, 960–965.
- [87] D. J. Dunstan, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3789–3795.
- [88] K. Murata, S. Aoki, *Rev. High Press. Sci. Technol.* **2016**, *26*, 3–7.

- [89] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, S. Aoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 3636–3639.
- [90] K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, S. Aoyama, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 085101.
- [91] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 075413.
- [92] T. Varga, A. P. Wilkinson, R. J. Angel, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 4564–4566.
- [93] V. A. Sidorov, R. A. Sadykov, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S3005–S3008.
- [94] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, L. W. Finger, *Nature* **1996**, *383*, 702–704.
- [95] R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, S. D. Jacobsen, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 26–32.
- [96] P. Richet, J.-A. Xu, H.-K. Mao, *Phys. Chem. Miner.* **1988**, *16*, 207–211.
- [97] A. Eiling, J. S. Schilling, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1981**, *11*, 623–639.
- [98] B. Bireckoven, J. Wittig, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1988**, *21*, 841–848.
- [99] R. J. Angel, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*, L141–L144.
- [100] A. Lacam, C. Chateau, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 366–372.
- [101] J. M. Leger, C. Chateau, A. Lacam, *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 2351–2354.
- [102] F. Datchi, R. LeToullec, P. Loubeyre, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 3333–3339.
- [103] T. Yamanaka, T. Fukuda, T. Hattori, H. Sumiya, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 1458–1462.
- [104] B. A. Zakharov, A. F. Achkasov, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 267–269.
- [105] G. Huber, K. Syassen, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 5123–5128.
- [106] R. Keller, W. B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **1977**, *48*, 517–523.
- [107] K. R. Hirsch, W. B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 52–55.
- [108] B. A. A. Anis, Stabilization of Carbon Nanotubes: An Infrared and Optical Spectroscopy Study on Peapods and Double-Walled Carbon Nanotubes under Pressure, Dissertation, Universität Augsburg, **2013**.
- [109] D. E. Graf, R. L. Stillwell, K. M. Purcell, S. W. Tozer, *High Pressure Res.* **2011**, *31*, 533–543.
- [110] Almax easyLab, *TozerDAC X-Ray 11.5mm - User's Guide*, **2017**.
- [111] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [112] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer, F. White, B. Grundkötter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann, S. Grabowsky, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1675–1692.
- [113] V. Hermann, Übergangsmetalloxide mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung: Die Honigwabenstruktur unter extremem Druck, Dissertation, Universität Augsburg, **2018**.
- [114] N. Casati, A. Kleppe, A. P. Jephcoat, P. Macchi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10901.
- [115] N. Casati, A. Genoni, B. Meyer, A. Krawczuk, P. Macchi, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2017**, *73*, 584–597.
- [116] D. Tchoń, A. Makal, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75*, 343–353.
- [117] N. Casati, P. Macchi, A. Sironi, *Chem. Commun.* **2009**, 2679–2681.
- [118] K. Dziubek, A. Katrusiak, *Defect Diffus. Forum* **2002**, *208–209*, 319–322.
- [119] A. Dawson, D. R. Allan, S. Parsons, M. Ruf, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 410–416.
- [120] D. Tchoń, A. Makal, *IUCrJ* **2021**, *8*, 1006–1017.
- [121] C. Giacovazzo, in *Fundamentals of Crystallography* (Ed.: C. Giacovazzo), Oxford University Press, Oxford; New York, **2011**, pp. 235–300.
- [122] W. Massa, in *Kristallstrukturbestimmung*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2007**, pp. 149–167.
- [123] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3187.
- [124] A. H. Compton, *Nature* **1915**, *95*, 343–344.

-
- [125] W. Massa, in *Kristallstrukturbestimmung*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2007**, pp. 93–128.
- [126] M. Woźńska, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Woźniak, D. Jayatilaka, *Sci. Adv.* **2016**, 2, e1600192.
- [127] C. Giacovazzo, in *Fundamentals of Crystallography* (Ed.: C. Giacovazzo), Oxford University Press, Oxford; New York, **2011**, pp. 157–234.
- [128] D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 383–393.
- [129] S. C. Capelli, H.-B. Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCrJ* **2014**, 1, 361–379.
- [130] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 59–75.
- [131] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [132] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327.
- [133] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
- [134] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, e1606.
- [135] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 129–138.
- [136] J. A. K. Howard, O. Johnson, T. F. Koetzle, J. L. Spencer, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2930–2933.
- [137] N. G. Connelly, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, P. K. Woodley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2003–2009.
- [138] A. Sivaramakrishna, H. Su, J. R. Moss, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, 63, m244–m245.
- [139] U. Schubert, K. Ackermann, B. Wörle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7378–7380.
- [140] U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 303–326.
- [141] U. Schubert, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 30 (Eds.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, San Diego, **1990**, pp. 151–187.
- [142] T. Koritsánszky, S. Howard, T. Richter, Z. W. Su, P. R. Mallinson, N. K. Hansen, XD Program, Freie Universität Berlin, Deutschland, **1997**.
- [143] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 17.5*, University of Western Australia, **2017**.
- [144] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, 11, 19–32.
- [145] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 215–220.
- [146] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, 60, 627–668.
- [147] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3814–3816.
- [148] F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, in *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables* (Ed.: E. Prince), Springer, Dordrecht, **2004**, pp. 790–811.
- [149] A. Kimoto, H. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 1096–1104.
- [150] T. Hahn, Ed., *International Tables for Crystallography Volume A: Space-Group Symmetry*, Springer, Dordrecht, **2005**.
- [151] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [152] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 871–885.
- [153] M. Kalter, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Augsburg, **2020**.
- [154] U. Müller, H. Wondratschek, H. Bärnighausen, in *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2017**, pp. 197–216.
- [155] J. C. Zapata Trujillo, L. K. McKemmish, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, 12, e1584.
- [156] F. Teixeira, A. Melo, M. N. D. S. Cordeiro, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 114109.

- [157] H. Kepenci, DFT Studien zur Druckabhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von Chloroform Platin(II) Komplexen, Masterarbeit, Universität Augsburg, **2022**.
- [158] J. A. Seetula, Y. Feng, D. Gutman, P. W. Seakins, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1658–1664.
- [159] P. Meixner, Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen zur Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in Übergangsmetall-Hydrosilan-Komplexen, Dissertation, Universität Augsburg, **2017**.
- [160] G. Kraft, C. Kalbas, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 247–256.
- [161] U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 96–106.
- [162] U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft, B. Wörle, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, 38B, 1488–1492.
- [163] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 6092–6096.
- [164] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *Organometallics* **1990**, 9, 1686–1690.
- [165] H. Rabaâ, J.-Y. Saillard, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 397–413.
- [166] W. A. G. Graham, W. Jetz, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 4–9.
- [167] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2492–2497.
- [168] F. Aubke, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 483–524.
- [169] C. Elschenbroich, in *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, pp. 304–366.
- [170] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717–774.
- [171] H. Handwerker, H. Beruda, M. Kleine, C. Zybille, *Organometallics* **1992**, 11, 3542–3548.
- [172] M. A. Andrews, S. W. Kirtley, H. D. Kaesz, in *Transition Metal Hydrides*, American Chemical Society, **1978**, pp. 215–231.
- [173] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [174] R. P. Mildren, in *Optical Engineering of Diamond* (Eds.: R.P. Mildren, J.R. Rabeau), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, pp. 1–34.
- [175] S. V. Garimella, V. Drozd, A. Durygin, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 454, 242–246.
- [176] S. Garimella, V. Drozd, A. Durygin, J. Chen, *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 112606.
- [177] Y. Huang, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1098–1102.
- [178] D. M. Adams, I. O. C. Ekejiuba, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 4793–4795.
- [179] C. M. Edwards, I. S. Butler, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 199, 1–53.
- [180] Y. Huang, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, D. Lafleur, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 117–120.
- [181] M.-F. Fan, Z. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 1092–1100.
- [182] R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, A. Kvik, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1775–1781.
- [183] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, in *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2013**, pp. 570–615.
- [184] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [185] H. C. Seat, J. H. Sharp, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **2004**, 53, 140–154.
- [186] K. Nakano, Y. Akahama, Y. Ohishi, H. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, 39, 1249–1251.
- [187] H. K. Mao, P. M. Bell, *Science* **1976**, 191, 851–852.
- [188] W. L. Vos, J. A. Schouten, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 6744–6746.
- [189] R. G. Munro, G. J. Piermarini, S. Block, W. B. Holzapfel, *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 165–169.
- [190] Y. M. Gupta, X. A. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 583–585.
- [191] D. M. Adams, R. Appleby, S. K. Sharma, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1976**, 9, 1140–1144.
- [192] R. J. Angel, R. T. Downs, L. W. Finger, *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**, 41, 559–597.
- [193] N. M. Balzaretti, J. A. H. da Jornada, *Solid State Commun.* **1996**, 99, 943–948.
- [194] R. M. Waxler, C. E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1965**, 69, 325–333.

-
- [195] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, Ju. A. Timofeev, I. A. Trojan, A. N. Utjuzh, A. M. Shirokov, *High Pressure Res.* **1992**, 9, 347–350.
- [196] V. G. Baonza, J. Sánchez-Benítez, in *An Introduction to High-Pressure Science and Technology* (Eds.: J.M. Recio, J.M. Menéndez, A. Otero de la Roza), CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**, pp. 159–187.
- [197] I. Kantor, *Fluorescence Pressure Calculation and Thermocouple Tools*, <https://kantor.50webs.com/ruby.htm>, (aufgerufen am 16.12.2022).
- [198] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fat'yanov, P. D. Asimow, T. Mashimo, R. M. M. Wentzcovitch, *High Pressure Res.* **2020**, 40, 299–314.
- [199] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y. Le Godec, B. Canny, *High Pressure Res.* **2007**, 27, 447–463.
- [200] J. Wittlinger, R. Fischer, S. Werner, J. Schneider, H. Schulz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1997**, 53, 745–749.
- [201] J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 105–107.
- [202] A. Fischer, J. Langmann, M. Vöst, G. Eickerling, W. Scherer, *J. Appl. Crystallogr.* **2022**, 55, 1255–1266.
- [203] T. Yamada, G. Garbarino, H. Takakura, C. P. Gómez, R. Tamura, M. de Boissieu, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, 229, 230–235.
- [204] C. Hejny, V. S. Minkov, *IUCrJ* **2015**, 2, 218–229.
- [205] G. Shen, H. K. Mao, *Rep. Prog. Phys.* **2017**, 80, 016101.
- [206] I. Povedano, A. Bombardi, D. G. Porter, M. Burt, S. Green, K. V. Kamenev, *J. Synchrotron Radiat.* **2020**, 27, 351–359.
- [207] J. Langmann, M. Vöst, D. Schmitz, C. Haas, G. Eickerling, A. Jesche, M. Nicklas, A. Lanza, N. Casati, P. Macchi, W. Scherer, *Phys. Rev. B* **2021**, 103, 184101.
- [208] P. Kraft, A. Bergamaschi, Ch. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott, B. Schmitt, *J. Synchrotron Radiat.* **2009**, 16, 368–375.
- [209] T. Loeliger, C. Brönnimann, T. Donath, M. Schneebeli, R. Schnyder, P. Trub, in *2012 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC)*, IEEE, Anaheim, CA, USA, **2012**, pp. 610–615.
- [210] A. Förster, S. Brandstetter, C. Schulze-Briesse, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2019**, 377, 20180241.
- [211] J. Song, D. Mathew, S. A. Jacob, L. Corbett, P. Moorhead, S. M. Soltis, *J. Synchrotron Radiat.* **2007**, 14, 191–195.
- [212] J. S. Smith, S. Desgreniers, *J. Synchrotron Radiat.* **2009**, 16, 83–96.
- [213] M. R. Probert, C. M. Robertson, J. A. Coome, J. A. K. Howard, B. C. Michell, A. E. Goeta, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 1415–1418.
- [214] Rigaku OD, *CrysAlisPro*, 1.171.38.46, **2017**.
- [215] Rigaku OD, *CrysAlisPro*, 1.171.40.67a, **2019**.
- [216] *NONIUS CAD4/MACH3 User Manual*, Nonius BV, **2000**.
- [217] *Eulerian <-> Kappa Geometry Converter*, <https://id.xray.aps.anl.gov/calculators/kappa.html>, (aufgerufen am 27.01.2023).
- [218] A. Kiswandhi, J. S. Brooks, H. B. Cao, J. Q. Yan, D. Mandrus, Z. Jiang, H. D. Zhou, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 121107.
- [219] Y. I. Joe, X. M. Chen, P. Ghaemi, K. D. Finkelstein, G. A. de la Peña, Y. Gan, J. C. T. Lee, S. Yuan, J. Geck, G. J. MacDougall, T. C. Chiang, S. L. Cooper, E. Fradkin, P. Abbamonte, *Nat. Phys.* **2014**, 10, 421–425.
- [220] F. H. Yu, D. H. Ma, W. Z. Zhuo, S. Q. Liu, X. K. Wen, B. Lei, J. J. Ying, X. H. Chen, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 3645.

- [221] E. Wang, X. Zhu, H.-H. Wen, *EPL* **2016**, *115*, 27007.
- [222] P. Macchi, in *Advanced X-Ray Crystallography* (Ed.: K. Rissanen), Springer, Berlin Heidelberg, **2012**, pp. 33–67.
- [223] M. Meserschmidt, M. Meyer, P. Luger, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1452–1454.
- [224] J. A. Coome, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, M. R. Probert, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 292–298.
- [225] C. J. McMonagle, M. R. Probert, *J. Appl. Crystallogr.* **2019**, *52*, 445–450.
- [226] J. Langmann, C. Haas, E. Wenger, D. Schaniel, W. Scherer, G. Eickerling, *Phys. Rev. B* **2020**, *102*, 094109.
- [227] H. Yamaoka, Y. Zekko, I. Jarrige, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, J. Mizuki, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 124503.
- [228] Y. Feng, R. Jaramillo, J. Wang, Y. Ren, T. F. Rosenbaum, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 041301.
- [229] E. F. Skelton, A. W. Webb, S. B. Qadri, S. A. Wolf, R. C. Lacoe, J. L. Feldman, W. T. Elam, E. R. Carpenter, C. Y. Huang, *Rev. Sci. Instrum.* **1984**, *55*, 849–855.
- [230] D. Bizen, K. Nakatsuka, T. Murata, H. Nakao, Y. Murakami, S. Miyasaka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 224104.
- [231] H. Jin, C. H. Woodall, X. Wang, S. Parsons, K. V. Kamenev, *Rev. Sci. Instrum.* **2017**, *88*, 035103.
- [232] W. Scherer, A. C. Dunbar, J. E. Barquera-Lozada, D. Schmitz, G. Eickerling, D. Kratzert, D. Stalke, A. Lanza, P. Macchi, N. P. M. Casati, J. Ebad-Allah, C. Kuntscher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2505–2509.
- [233] *Pressure determination using Ruby luminescence*, https://assets.uni-augsburg.de/media/filer_public/5d/33/5d3376f9-7690-47f4-a43f-8d8c1053a2ba/rubycalc.html, (aufgerufen am 16.12.2022).
- [234] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [235] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [236] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2018/3, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **2018**.
- [237] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 104102.
- [238] M. Hanfland, K. Syassen, S. Fahy, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Physica B+C* **1986**, *139–140*, 516–519.
- [239] A. Thorn, B. Dittrich, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2012**, *68*, 448–451.
- [240] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [241] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [242] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [243] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa, *CRYSTAL17 User’s Manual*, University of Torino, Torino, **2017**.
- [244] K. Doll, *Surf. Sci.* **2004**, *573*, 464–473.
- [245] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 451–459.
- [246] C. Gatti, V. R. Saunders, C. Roetti, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10686–10696.
- [247] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [248] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [249] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [250] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

-
- [251] ADF 2017.106/2022.103, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [252] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.
- [253] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188–5192.
- [254] R. A. Boto, J. Contreras-García, M. Calatayud, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, 1053, 322–327.
- [255] J. Laun, D. Vilela Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2018**, 39, 1285–1290.
- [256] J. Laun, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2021**, 42, 1064–1072.
- [257] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

13 Publikationsliste

- **Behind the Scenes of Group 4 Metallocene Catalysis: Examination of the Metal-Carbon Bond**
M. R. Machat, A. Fischer, D. Schmitz, M. Vöst, M. Drees, C. Jandl, A. Pöthig, N. P. M. Casati, W. Scherer and B. Rieger, *Organometallics* **2018**, *37*, 2690–2705.
- **Pressure-Enhanced C-H Bond Activation in Chloromethane Platinum(II) Complexes**
D. Schmitz, M. Kalter, A. C. Dunbar, M. Vöst, A. Fischer, K. Batke, G. Eickerling, K. Ruhland, J. Ebad-Allah, C. Kuntscher and W. Scherer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 79–83.
- **Indications for Lifshitz transitions in the nodal-line semimetal ZrSiTe induced by interlayer interaction**
M. Krottenmüller, M. Vöst, N. Unglert, J. Ebad-Allah, G. Eickerling, D. Volkmer, J. Hu, Y. L. Zhu, Z. Q. Mao, W. Scherer and C. A. Kuntscher, *Phys. Rev. B.* **2020**, *101*, 081108(R).
- **Pressure-Induced Excitations in the Out-of-Plane Optical Response of the Nodal-Line Semimetal ZrSiS**
J. Ebad-Allah, S. Rojewski, M. Vöst, G. Eickerling, W. Scherer, E. Uykur, R. Sankar, L. Varrassi, C. Franchini, K.-H. Ahn, J. Kuneš, and C. A. Kuntscher, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *127*, 076402.
- **Structure of the superconducting high-pressure phase of Sc₃CoC₄**
J. Langmann, M. Vöst, D. Schmitz, C. Haas, G. Eickerling, A. Jesche, M. Nicklas, A. Lanza, N. Casati, P. Macchi and W. Scherer, *Phys. Rev. B* **2021**, *103*, 184101.
- **HTD2: a single-crystal X-ray diffractometer for combined high-pressure/low-temperature experiments at laboratory scale**
A. Fischer, J. Langmann, M. Vöst, G. Eickerling and W. Scherer, *J. Appl. Crystallogr.* **2022**, *55*, 1255-1266.

Danksagung

- v **Prof. Dr. Wolfgang Scherer** für die Gelegenheit mich in die interessante Thematik der druckabhängigen Untersuchung von Aktivierungsmechanismen einarbeiten zu können, dass große Interesse hinsichtlich des Fortschritts auf diesem Arbeitsschwerpunkt und die hervorragende fachliche Betreuung ebenso wie die zahlreichen, stets aufschlussreichen Diskussionen. Auch für die Möglichkeit das am Lehrstuhl vorhandene Equipment für die Durchführung von Hochdruckstudien immer weiter ausbauen zu können, möchte ich ihm danken. Darüber hinaus gebührt ihm mein Dank für die Ermöglichung zahlreicher Forschungsaufenthalte an Synchrotroneinrichtungen sowie der Teilnahme an Schulungen.
- v **Prof. Dr. Christine Kuntscher** für die Übernahme des Zweitgutachtens zu dieser Dissertation, die langjährige konstruktive Kooperation bei zahlreichen Projekten, die Möglichkeit zur Durchführung einer Vielzahl IR-spektroskopischer Hochdruckstudien und die Gelegenheit den lehrstuhlgleichen Rubinfluoreszenzaufbau ebenso wie den EDM-Bohrer (Electro-Discharge-Machine) verwenden zu dürfen.
- v **PD Dr. Georg Eickerling** für die quantenchemischen Rechnungen zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen, seine konstruktiven Beiträge hinsichtlich der Optimierung experimenteller Aufbauten und die zahlreichen produktiven Diskussionen zu den im Rahmen dieser Dissertation bearbeiteten Projekte. Auch für seine motivierenden und aufbauenden Zusprüche während der langjährigen Zusammenarbeit bin ich ihm sehr dankbar.
- v **Dr. Dominik Schmitz** für die detaillierte Einführung in die Thematik druckabhängiger Röntgenbeugungsexperimente, sämtlicher hierfür benötigter Grundlagen und den Hilfestellungen hinsichtlich der Auswertung aufgenommener Röntgenbeugungsdatensätze zu Beginn dieser Arbeit. Auch für die angenehme, unterhaltsame Arbeitsatmosphäre ebenso wie seinen stets aufmunternden Worten möchte ich ihm herzlich danken.
- v **Jan Langmann** für die hervorragende Zusammenarbeit bei sämtlichen gemeinsamen Projekten wie der Optimierung des HTD2 für druckabhängige Röntgenbeugungsmessungen und die Durchführung der druckabhängigen Röntgenbeugungsstudien an Sc_3CoC_4 . Auch für die angenehme, produktive Arbeitsatmosphäre u. a. während der Aufenthalte an Großforschungseinrichtungen, der Bereitstellung kleinerer Computerprogramme, die zahlreichen weltpolitischen Diskussionen und die immerzu an den Tag gelegte Hilfsbereitschaft bin ich ihm sehr dankbar.
- v **Dr. Andreas Fischer** für die Erstellung der Konstruktionspläne vieler für die Umsetzung von Röntgendiffraktions-Hochdruckstudien notwendiger Bauteile, die Erstellung von Computerprogrammen und die vielen hilfreichen Diskussionen im Zuge der langjährigen Zusammenarbeit. Auch für die stets gute Arbeitsatmosphäre im Rahmen unserer Aufenthalte an Großforschungseinrichtungen möchte ich ihm danken.
- v **Dr. Marcel Kalter, Hongyan Zhao und Fabian Fink** für die Herstellung der im Zuge dieser Arbeit untersuchten metallorganischen Komplexe und der stets produktiven Zusammenarbeit.

- v **Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt** für die Anregungen hinsichtlich der Aufarbeitung bzw. Präsentation von Ergebnissen, sein stets offenes Ohr, sein Interesse am Fortschritt dieser Arbeit und seine immerzu an den Tag gelegte Hilfsbereitschaft.
- v **Hasan Kepenci** für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen zu den Pt(II)-Komplexen und seiner stets guten Laune.
- v **PD Dr. Klaus Ruhland** für dessen Unterstützung bei der Herstellung manch untersuchter Proben und dem entgegengebrachten Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.
- v **Willi Tratz** für die tatkräftige Unterstützung bei der Konstruktion der Aufbauten für kryogene Füllprozesse von Diamantstempelzellen, der Hilfe bei der Optimierung des Rubinfluoreszenzaufbaus, der allgemeinen Hilfsbereitschaft sowie dessen Geschick bei der Bewältigung mechanischer Probleme und der immerzu hervorragenden Arbeitsatmosphäre.
- v **Martina Falb** für ihre Hilfsbereitschaft bei sämtlichen den Laboralltag betreffenden Fragestellungen, die angenehmen Unterhaltungen, ihr sonniges Gemüt und die nicht zu kurz gekommene Verpflegung mit Süßigkeiten und Pfefferbrezen.
- v **Ursula Fischer** für die äußerst zuverlässige Erledigungen sämtlicher administrativer Aufgaben, die sich im Rahmen der Beschäftigung ergaben und die Hilfestellungen bei der Bearbeitung der Vielzahl an Formularen.
- v **Andreas Mayr, Dr. Christof Haas, Nico Unglert, Michaela Rackl** und sämtlichen (ehemaligen) nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern des Lehrstuhls CPM für die immerzu angenehme und konstruktive Zusammenarbeit.
- v **Dr. Jihaan Ebad-Allah** für die gründliche Einarbeitung in die Methodik druckabhängiger IR-spektroskopischer Studien und die stetige Hilfsbereitschaft im Zuge der langjährigen Kooperation. Auch hinsichtlich der Vielzahl an konstruktiven Diskussionen sowie der hervorragenden Arbeitsatmosphäre möchte ich ihr danken.
- v Sämtlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Kuntscher und im Besonderen **Dr. Markus Krottenmüller, Dr. Fabian Meggle, Serto Rojewski, Matthias Köpf** und **Beate Spörhase** für die Einarbeitung in die Geräteaufbauten wie den Rubinfluoreszenzaufbau oder den EDM-Bohrer sowie die schöne und kollegiale Arbeitsatmosphäre.
- v **Prof. Dr. Dirk Volkmer** für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl Ramanspektroskopische Studien durchführen zu können. Auch seinen Mitarbeitern **Dipl.-Ing. Andreas Kalytta-Mewes, PD Dr. Hana Bunzen** und **Dr. Romy Ettlinger** gebührt mein Dank für die Einarbeitung an dem Raman-Mikroskop sowie der entgegengebrachten Hilfsbereitschaft bei Problemen.
- v **Dr. Anton Jesche** für die umfassende Einarbeitung in die Durchführung druckabhängiger Magnetisierungsmessungen, seine stetige Unterstützung und seine Zeit für wissenschaftlichen Austausch. Auch **Franziska Breitner** und **Theodor Grünwald** möchte ich für deren Unterstützung und die gute Arbeitsatmosphäre danken.

- v **Dr. Nicola Casati** und **Dr. Tomasz Poręba** für deren Unterstützung im Rahmen von Messungen am Paul-Scherer-Institut in der Schweiz sowie der grundlegenden Einführung in den Ablauf kryogener Füllprozesse.
- v Der **Feinmechanischen Werkstatt** der Universität Augsburg für die zuverlässige und gute Anfertigung benötigter Bauteile und der Merrill-Bassett-Druckzellenkörper.
- v **Romy Ettlinger, Philip Netzsch** und **Matthias Hämmer** für die schöne Zeit an der Universität Augsburg während unseres Promotionsstudiums, die immerzu erheiternden Mittagspausen, die Gründung des Motivationsteams und jegliche Unterstützung innerhalb und außerhalb der Universität.
- v Besonderer Dank gilt meiner **Familie**, meinen Eltern **Renate** und **Johann** und meiner Schwester **Nadine** für jegliche nur denkbare Unterstützung und die stets aufbauenden, motivierenden Worte. Vielen Dank für alles!