Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21236–21243
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202010309
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202010309

Chalkogenbindung

Die Natur starker Chalkogenbindungen unter Beteiligung chalkogenhaltiger Heterocyclen

Gebhard Haberhauer und Rolf Gleiter**

Abstract: *Chalkogenbindungen sind Sigma-Hole-Wechselwirkungen und kommen seit einiger Zeit als Alternative zu Wasserstoffbrückenbindungen zum Einsatz. In der Regel werden das elektrostatische Potential am Chalkogenatom und Delokalisierungseffekte für die Orientierung der Chalkogenbindung verantwortlich gemacht. Wir konnten jedoch mithilfe von SAPT-Berechnungen zeigen, dass weder der induktive Term (Delokalisierungseffekte) noch der elektrostatische Term die räumliche Orientierung starker Chalkogenbindungen in tellurhaltigen Aromaten verursacht. Stattdessen sind sterische Wechselwirkungen (Pauli-Abstoßung) für die Geometrie der Chalkogenbindung ausschlaggebend. Entgegen der chemischen Intuition sind die Dispersionsenergien der untersuchten tellurhaltigen Aromaten im Vergleich zu den Dispersionsenergien der entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen weitaus weniger relevant für die Gesamtanziehungskraft. Unsere Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der häufig übersehenen sterischen Wechselwirkungen (Pauli-Repulsion) in der Konformationskontrolle von Sigma-Hole-Wechselwirkungen.*

Einleitung

In den letzten Jahren erlebte die Forschung im Bereich der Chalkogenbindungen[1] einen regelrechten Boom. Chalkogenbindungen entstehen durch Anziehungskräfte zwischen einem elektronenarmen Chalkogenatom E (E = O, S, Se, Te) und einer Lewis-Base.[1] Während anfangs das grundsätzliche Konzept von Chalkogenbindungen im Fokus stand,[2–8] rückte in jüngster Zeit die Anwendung starker Chalkogenbindungen immer mehr in den Vordergrund.[9–11] So konnte gezeigt werden, dass dieser Bindungstypus auch im Crystal-Engineering,[12–14] bei der molekularen Erkennung in Lösung[15–21] und in der Katalyse[11,22–28,20] verwendet werden kann. Besonders starke und vielversprechende Chalkogenbindungen findet man bei elektronenarmen Tellurverbindungen wie Isotellurazoloxiden[21,29] oder Tellurdiazolen.[18,30,31] Diese tellurhaltigen Systeme bilden in Lösung stark assoziierende Dimere und Oligomere[21] und können deshalb als molekulare Erkennungseinheiten in der supramolekularen Chemie eingesetzt werden.[18] Neben Isotellurazoloxiden und Tellurdiazolen werden neuerdings auch Tellurazole als vielversprechende Bausteine zum Aufbau starker Chalkogenbindungen verwendet.[12,32] Es konnte gezeigt werden, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Telluratom des Tellurazols und dem Sauerstoffatom einer Amidgruppe zur Bildung supramolekularer Drähte und organischer Gerüstverbindungen in fester Phase führen.[33]

Infolge grundlegender theoretischer Untersuchungen gilt das Prinzip der Chalkogenbindung hinsichtlich Stärke und Orientierung als verstanden.[14,34,35] Drei wesentliche Komponenten tragen zur Stärke einer Chalkogenbindungen bei: die Elektrostatik, die Orbitalmischung (induktive Wechselwirkung) und die Dispersion.[9] Letztere ist bei Systemen des Typus Me_2EEMe_2 der entscheidende Term und beträgt 70–90 % der Summe aller anziehenden Terme.[6,8] Experimentelle Untersuchungen zur Konformation chalkogenhaltiger Aromaten lassen hingegen den Schluss zu, dass elektrostatische und van-der-Waals-Dispersionskräfte nicht für die experimentell beobachteten Trends verantwortlich sind.[36] Stattdessen werden diese Chalkogenbindungen von $n \rightarrow \sigma^*$ Wechselwirkungen dominiert.[36]

Die relative Orientierung der Atome, die an einer Chalkogenbindung beteiligt sind, wird oft durch Orbitalwechselwirkungen und/oder das elektrostatische Potential erklärt.[9] Typischerweise wird der elektrostatische Beitrag durch ein Sigma-Hole[35,37,38] beschrieben, das einem Bereich mit positivem elektrostatischen Potential entspricht, der sich am Chalkogenatom auf der entgegengesetzten Seite der E-R-Bindung befindet. Je mehr Elektronen durch den Substituenten R am Chalkogenatom entzogen werden, umso positiver ist das Potential am Sigma-Hole. Die relative Orientierung des Chalkogenatoms und der Lewis-Base mit der niedrigsten Energie lässt sich dadurch erklären, dass sich der Bereich mit positivem elektrostatischen Potential an der Außenseite des Chalkogenatoms dem negativen Bereich der Lewis-Base annähert. Der Beitrag der Orbitalmischung kann als attraktive Wechselwirkung zwischen dem besetzten Orbital der Lewis-Base (n) und dem leeren σ^*(E-R)-Orbital des Chalkogenatoms betrachtet werden (n(Lewis-Base) $\rightarrow$ σ^*(E-R)). Diese stabilisierende Wechselwirkung führt zu einer eindeutigen Ausrichtung der Zentren, die an der Chalkogenbindung beteiligt sind. Auch hier erniedrigen elektronenziehende Substituenten R das Energieniveau des niedrigsten unbesetz-

[*] G. Haberhauer
Institut für Organische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 7, 45117 Essen (Deutschland)
E-Mail: gebhard.haberhauer@uni-due.de
R. Gleiter
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: rolf.gleiter@oci.uni-heidelberg.de
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: https://doi.org/10.1002/ange.202010309 zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

ten Molekülorbitals (LUMO), was dazu führt, dass das σ*-Orbital ein besserer Elektronenakzeptor ist.

Werden die drei attraktiven Wechselwirkungsterme betrachtet, wird rasch klar, dass tellurhaltige Verbindungen die stärksten Chalkogenbindungen ausbilden können:[9] Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit des Telluratoms zeigen Tellurverbindungen hohe Dispersionswechselwirkungen, große Sigma-Holes und tiefliegende LUMOs.

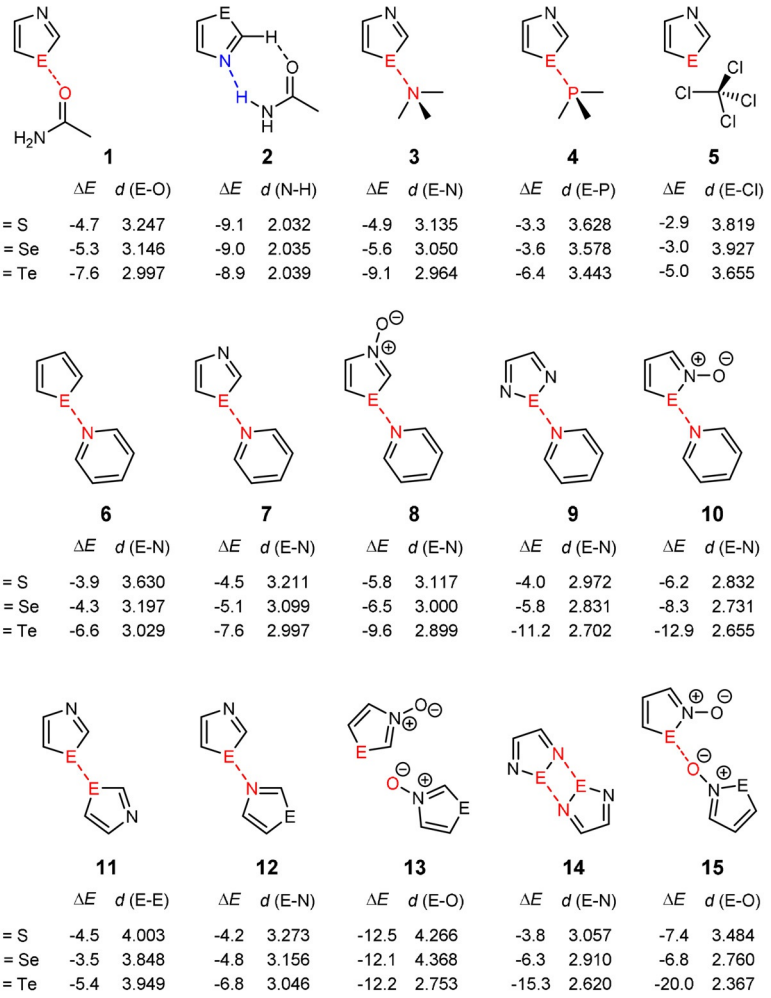
Mittels SAPT-Rechnungen (symmetry-adapted intermolecular perturbation theory) untersuchen wir im Folgenden die Natur starker Chalkogenbindungen, die aus einem tellurhaltigen Aromaten und unterschiedlichen Lewis-Basen gebildet werden. Im Fokus steht vor allem die Frage, welche Energieterme (elektrostatische, induktive oder Dispersionswechselwirkung) am meisten zur Bildung der starken Chalkogenbindung beitragen. Ferner soll mithilfe eines Modells geklärt werden, welche Wechselwirkungen für die räumliche Orientierung der Chalkogenbindungen verantwortlich sind.

Ergebnisse und Diskussion

Analyse der Chalkogenbindungen mittels SAPT-Rechnungen

Der Fokus unserer Studien lag auf der Untersuchung der Natur starker Chalkogenbindungen, die vornehmlich zwischen tellurhaltigen Stickstoff-Heterocyclen und verschiedenen Lewis-Basen existieren.[12,15,17,18,21,30–33] Letztere sind beispielsweise Sauerstoff- oder Stickstoffatome von Heterocyclen oder Amiden. Für diese Studie wählten wir tellurhaltige Aromaten als Modellverbindungen und berechneten die Dimere sowie deren Komplexe mit Acetamid, Trimethylamin, Trimethylphosphin, Tetrachlormethan und Pyridin (Abbildung 1). Zwecks Vergleiches wurden auch die entsprechenden schwefel- und selenhaltigen Komplexe untersucht.

Um die Strukturen der Monomere und der Komplexe **1**–**15** zu optimieren, wurde das Doppelhybrid-Dichtefunktional B2PLYP[39] eingesetzt. Im Rahmen dieser Approximation wird ein Teil der Korrelationsenergie mittels Störungstheorie zweiter Ordnung berechnet.[39] Da es für diese Art von Komplexen essentiell ist, die Dispersionswechselwirkung in geeigneter Weise zu berücksichtigen,[6,14,40] wurde die Dis-



	1 ΔE	1 d (E-O)	2 ΔE	2 d (N-H)	3 ΔE	3 d (E-N)	4 ΔE	4 d (E-P)	5 ΔE	5 d (E-Cl)
a: E = S	-4.7	3.247	-9.1	2.032	-4.9	3.135	-3.3	3.628	-2.9	3.819
b: E = Se	-5.3	3.146	-9.0	2.035	-5.6	3.050	-3.6	3.578	-3.0	3.927
c: E = Te	-7.6	2.997	-8.9	2.039	-9.1	2.964	-6.4	3.443	-5.0	3.655

	6 ΔE	6 d (E-N)	7 ΔE	7 d (E-N)	8 ΔE	8 d (E-N)	9 ΔE	9 d (E-N)	10 ΔE	10 d (E-N)
a: E = S	-3.9	3.630	-4.5	3.211	-5.8	3.117	-4.0	2.972	-6.2	2.832
b: E = Se	-4.3	3.197	-5.1	3.099	-6.5	3.000	-5.8	2.831	-8.3	2.731
c: E = Te	-6.6	3.029	-7.6	2.997	-9.6	2.899	-11.2	2.702	-12.9	2.655

	11 ΔE	11 d (E-E)	12 ΔE	12 d (E-N)	13 ΔE	13 d (E-O)	14 ΔE	14 d (E-N)	15 ΔE	15 d (E-O)
a: E = S	-4.5	4.003	-4.2	3.273	-12.5	4.266	-3.8	3.057	-7.4	3.484
b: E = Se	-3.5	3.848	-4.8	3.156	-12.1	4.368	-6.3	2.910	-6.8	2.760
c: E = Te	-5.4	3.949	-6.8	3.046	-12.2	2.753	-15.3	2.620	-20.0	2.367

Abbildung 1. Strukturen der untersuchten Komplexe zwischen chalkogenhaltigen Aromaten und verschiedenen Lewis-Basen. Die Komplexbildungsenergien (Δ*E*) sind in kcal mol^{-1} angegeben und wurden mittels CCSD(T)/TZVP,aug-cc-pVTZ berechnet. Die Abstände [Å] zwischen den Chalkogenzentren und den elektronenschiebenden Atomen wurden mit B2PLYP-D3/TZVP,aug-cc-pVTZ ermittelt.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

persionskorrektur mittels Becke-Johnson-Dämpfung[41] (D3BJ) verwendet. Als Basissatz für die leichten Elemente C, H, N, P, O, S, Se und Cl kam TZVP (Triple-Zeta-Valenz-Basissatz mit Polarisationsfunktionen) zum Einsatz, während aug-cc-pVTZ-PP (augmentierter korrelationskonsistenter polarisierter Valenz-Triple-Zeta-Basissatz) für Tellur verwendet wurde. Die darauffolgenden Frequenzanalysen zeigten, dass alle Strukturen Minima auf den Potentialhyperflächen darstellen. Des Weiteren wurden anhand der B2PLYP-optimierten Strukturen Single-Point-Rechnungen mittels B3LYP,[42–44] B3LYP-D3,[41] B2PLYP und CCSD(T)[45] durchgeführt. Da sich B3LYP und B3LYP-D3 auf dasselbe Dichtefunktional beziehen, ist die Differenz zwischen den beiden ein Hinweis auf das Ausmaß der intermolekularen Dispersionsenergien.[46,47] Die so berechneten Daten der Strukturen der Komplexe **1**–**15** sind in den Tabellen S1 und S2 sowie in Abbildung 1 aufgeführt.

Ein Blick auf die Komplexgeometrien zeigt, dass es nicht in allen Fällen zur Ausbildung von Chalkogenbindungen kommt: Im Fall von **2a–c** und **13a**,**b** sind die beiden Einheiten über zwei Wasserstoffbrücken miteinander verbunden (Abbildungen S4-S6 und S37-S38); bei **5a–c**, **11a** und **15a** liegen van-der-Waals-Komplexe zwischen zwei aromatischen Systemen (**11a** und **15a**) bzw. zwischen einem aromatischen System und Tetrachlorkohlenstoff (**5a–c**) vor (Abbildungen S13–S15, S31 und S43). Die mit CCSD(T) berechneten Bildungsenergien für die Komplexe mit Chalkogenbindungen liegen im Fall der schwefelhaltigen Verbindungen zwischen −3.3 und −6.2 kcal mol^{-1} (Abbildung 1). Für die selenhaltigen Verbindungen sind die Bildungsenergien der Chalkogenbindungen in der Regel nur 1–2 kcal mol^{-1} höher. Wie erwartet ergibt sich ein deutlicher Sprung für die Bildungsenergien der Chalkogenbindungen tellurhaltiger Aromaten. Hier werden Werte bis zu −20 kcal mol^{-1} (**15c**) gefunden. In der weiteren Diskussion werden die Komplexe zur Vereinfachung in zwei Gruppen eingeteilt: Komplexe mit schwacher Chalkogenbindung (E = S, Se) und Komplexe mit starker Chalkogenbindung (E = Te). Die Energien für die Komplexe, die mittels B2PLYP, B3LYP-D3 und B3LYP berechnet wurden, unterscheiden sich zwar in der Größe der Werte, die Tendenz, dass Tellurverbindungen die stärksten Chalkogenbindungen ausbilden, bleibt jedoch bestehen (Tabellen S1–S2).

Im nächsten Schritt nutzten wir das DFT-SAPT[48–51]-Programm (density-functional theory – symmetry-adapted intermolecular perturbation theory), um die Wechselwirkungsenergie zwischen den Einheiten in den Komplexen **1**–**15** zu bestimmen. Die SAPT-Methode liefert eine Aufteilung der Wechselwirkungsenergie in unterschiedliche Terme; und zwar in den elektrostatischen ($E^{(1)}_{ELST}$), den induktiven ($E^{(2)}_{IND} = E^{(2)}_{ind} + E^{(2)}_{exch-ind}$), den Dispersions- ($E^{(2)}_{DISP} = E^{(2)}_{disp} + E^{(2)}_{exch-disp}$) und den Austauschterm ($E^{(1)}_{EXCH}$).[48] Der Term $E^{(1)}_{EXCH}$ hängt mit der Pauli-Repulsion zusammen und beschreibt im Wesentlichen den abstoßenden Anteil der Wechselwirkung bedingt durch die Überlappung der Elektronendichte der interagierenden Einheiten. Die Pauli-Repulsion wird auch mit der sterischen Wechselwirkung assoziiert.[52] Um Beiträge höherer Ordnung miteinzubeziehen, fügten wir den δ(HF)-Term zur SAPT-Wechselwirkungsenergie hinzu:[48]

$$E^{SAPT} = E^{(1)}_{ELST} + E^{(1)}_{EXCH} + E^{(2)}_{IND} + E^{(2)}_{DISP} + \delta(HF)$$

Die Daten der SAPT-Wechselwirkungsenergien und die Größe der einzelnen Terme für die Komplexe **1**–**15** sind in den Tabellen S3 und S4 zusammengefasst. Zusätzlich sind die prozentualen Beiträge der anziehenden Wechselwirkungen zur Gesamtanziehung (Dispersion ($E^{(2)}_{DISP}$), Induktion ($E^{(2)}_{IND}$), Elektrostatik ($E^{(1)}_{ELST}$) und $\delta(HF)$-Term) in Abbildung 2 aufgeführt. Ein Vergleich zeigt, dass die Dispersionsenergie in den van-der-Waals-Komplexen **5a–c**, **11a** und **15a** die dominierende Anziehungskraft darstellt. In den Komplexen mit schwachen Chalkogenbindungen (E = S, Se) sind der Dispersionsterm und der elektrostatische Term dominierend. Letzterer ist in der Regel etwas größer. Interessanterweise spielt der induktive Term kaum eine Rolle und trägt nur mit 3–12 % zu den anziehenden Wechselwirkungen bei.

Ein vollständig anderes Bild ergibt sich bei den starken Chalkogenbindungen (E = Te). Hier spielt der induktive Term für die Komplexbildung eine sehr bedeutende Rolle, und es kann folgender Trend beobachtet werden: Je höher die Komplexbildungsenergie ist, umso größer ist der Prozentsatz der induktiven Energie an den anziehenden Wechselwirkungen. Beispiele, die diese Aussage stützen, sind die Komplexe **14c** ($\Delta E = -15.3$ kcal mol^{-1} berechnet mit CCSD(T)) und **15c** (CCSD(T): $\Delta E = -20.0$ kcal mol^{-1}). Der Anteil von $E^{(2)}_{IND}$ beträgt 41 % für **14c** und 46 % für **15c**. Bei **15c** ist der induktive Term der größte innerhalb der attraktiven Wechselwirkungen. In allen anderen Fällen der starken Chalkogenbindungen dominiert der elektrostatische Term.

Interessant ist die Tatsache, dass der Dispersionsterm bei starken Wechselwirkungen an Bedeutung verliert, obwohl das an der Chalkogenbindung beteiligte Element Tellur ist, das aufgrund seiner Polarisierbarkeit besonders große Dispersionswechselwirkungen ausbilden kann. Allerdings steigen in den Chalkogenbindungen von Schwefel zu Tellur nicht nur die Dispersionswechselwirkungen, sondern auch die Austauschenergien (Pauli-Repulsion) sowie die induktiven und elektrostatischen Terme. Da letztere von Schwefel zu Tellur stärker zunehmen als $E^{(2)}_{DISP}$, sinkt die Bedeutung der Dispersionsenergie von Schwefel zu Tellur. Im Fall der stärksten Chalkogenbindungen (**14c** und **15c**) beträgt die Dispersionsenergie nur etwa 15 %. Dies ist sogar weniger als der Anteil der Dispersionswechselwirkungen in den Wasserstoffbrückenbindungen des Essigsäuredimers (17 %; siehe Tabelle S4). Interessant ist auch der Vergleich mit den Komplexen **2a–c** und **13a**,**b**, die durch Wasserstoffbrücken gebildet werden. In diesen Komplexen entspricht die Dispersionsenergie ungefähr einem Viertel aller attraktiven Kräfte. Dies zeigt, dass die Dispersionsenergie bei starken Chalkogenbindungen von ähnlicher Bedeutung für die attraktiven Kräfte ist wie die Dispersionsenergie bei Wasserstoffbrücken.

Ursache für die Orientierung der Chalkogenbindungen

Es ist allgemein anerkannt, dass die relative Orientierung der Atome, die an einer Chalkogenbindung beteiligt sind, durch elektrostatische Effekte und Orbitalwechselwirkungen

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

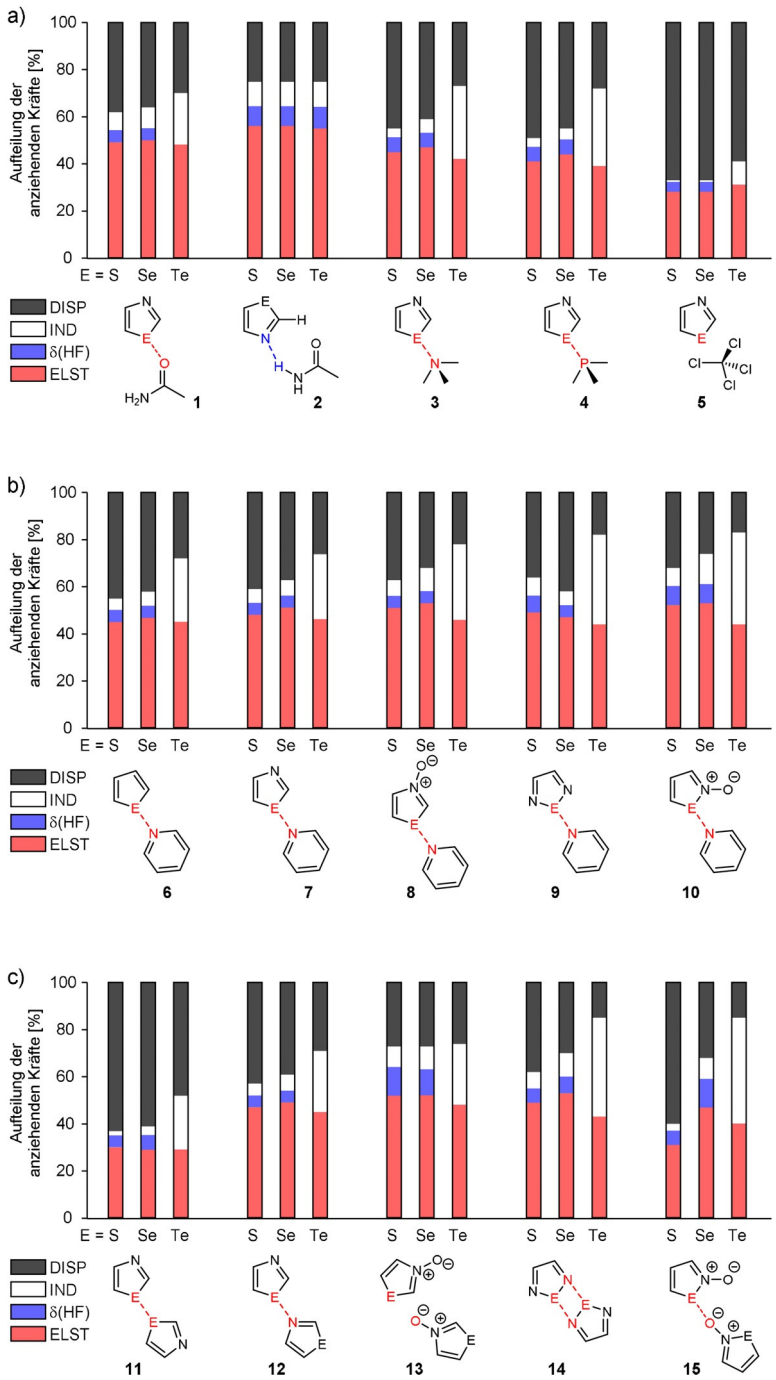
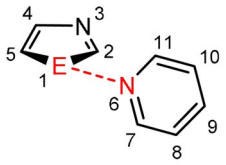


Abbildung 2. Prozentuale Beiträge der anziehenden Teile (Dispersionsterm ($E^{(2)}_{DISP}$), Induktionsterm ($E^{(2)}_{IND}$) und elektrostatischer Term ($E^{(1)}_{ELST}$) sowie Korrekturen höherer Ordnung $\delta(HF)$) zur Gesamtanziehung (E^{SAPT}), die mittels DFT-SAPT-Programm für die Modellsysteme **1**–**5** (a), **6**–**10** (b) und **11**–**15** (c) erhalten wurden.

erklärbar ist.[14,34–36] Letztere weisen eine Ähnlichkeit zu dem DFT-SAPT-Induktionsterm auf. Wir wollten nun klären, welcher der beiden Terme bei den schwachen bzw. starken Chalkogenbindungen relevanter für die räumliche Orientierung ist. Deshalb entwarfen wir das Modellsystem **7**^{m} (Abbildung 3). Dieses besteht aus einem Chalkogenazol und Pyridin. Die geometrischen Parameter des Chalkogenazols und des Pyridins wurden aus den B2PLYP-D3-Optimierungsrechnungen der Monomere entnommen. Der Abstand zwischen E1 und N6 wurde auf 3 Å festgelegt und die Atome E1, N6 und C9 sollten in einer Linie liegen ($\gamma = 180°$). Zusätzlich stehen die Ebenen der beiden aromatischen Ringe senkrecht aufeinander ($\theta = 90°$). Zur Bestimmung der Ursache für die Orientierung der Chalkogenbindungen wurden bei diesem Modell die Winkel α und β von 80° bis 140° bzw. von 90° bis 180° variiert.

Werden bei diesem Modell der Winkel α auf 80° und der Winkel β auf 180° festgelegt, resultiert die Konformation **7**^{m}**-I** ($\alpha = 80°$, $\beta = 180°$), die den optimierten Geometrien der Komplexe **7** sehr ähnelt: Das Stickstoffatom des Pyridins ist

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH



d (E1-N6) =	3.00 Å
α (C2-E1-N6) =	80° to 140°
β (N3-C2-E1-N6) =	90° to 180°
γ (E1-N6-C9) =	180°
θ (C2-E1-N6-C11) =	90°

7^{m} **a**: E = S
b: E = Se
c: E = Te

Abbildung 3. Modell **7^{m}** zur Bestimmung der Ursache für die räumliche Orientierung der Chalkogenbindungen.

auf den Bereich mit dem positivsten elektrostatischen Potential des Chalkogenazols gerichtet und die n(N) → σ*(E-R)-Wechselwirkung sollte in dieser Position am höchsten sein (Abbildung 4 und S46). Wird der Winkel α auf 140° gesetzt, ergibt sich die Konformation **7^{m}-II** ($\alpha = 140°, \beta = 180°$), in der das Stickstoffatom zentral auf den Chalkogenazolring gerichtet ist (Abbildung 4). An dieser Position sollte für das Telluratom das geringste positive elektrostatische Potential innerhalb dieser Ebene zu finden sein. Auch die n(N) → σ*(E-R)-Wechselwirkungen sollten schwächer sein. Wird der Winkel α bei 80° fixiert und nur der Winkel β auf 90° gesetzt, so wird Konformation **7^{m}-III** erhalten ($\alpha = 80°, \beta = 90°$), in der das Stickstoffatom senkrecht zum Chalkogenazolring steht (Abbildung 4). In diesem Fall ist mit keiner n(N) → σ*(E-R)-Wechselwirkung zu rechnen. Diese Konformation sollte das geringste positive elektrostatische Potential am Telluratom aufweisen (Abbildung S46).

Die Komplexbildungsenergien sowie die Größen der einzelnen SAPT-Terme für dieses Modell sind in den Tabellen S5-S7 aufgelistet. Die SAPT-Energien der Konformationen **I** ($\alpha = 80°, \beta = 180°$) unterscheiden sich nur geringfügig von den Energien der Komplexe **7** (E^{SAPT}(**7^{m}-I**)- E^{SAPT}(**7**): 0.68 kcal mol^{-1} für S; 0.31 kcal mol^{-1} für Se; 0.20 kcal mol^{-1} für Te). Deshalb stellen die Konformationen **7^{m}-I** ein legitimes Modell für **7** dar. Wie erwartet sind von allen Geometrien die Konformationen **II** und **III** energetisch am ungünstigsten. Eine Analyse der einzelnen Terme der Konformationen **I**, **II** und **III** sollte Aufschluss über die Ursache der Orientierung der Chalkogenbindung geben.

Betrachten wir zuerst den induktiven Term ($E^{(2)}_{IND}$) des Modellsystems **7^{m}c** in Abhängigkeit von den Winkeln α und β. Da bei den Tellurverbindungen der induktive Term deutlich größer als bei den Schwefel- und Selenverbindungen ist (siehe oben), sollte seine Abhängigkeit vom Winkel am größten sein. Erstaunlicherweise ändert sich der induktive Term in Abhängigkeit von den Winkeln α und β jedoch nur geringfügig (Abbildung 5a). Der Unterschied für $E^{(2)}_{IND}$ zwischen den Konformationen **I** und **II** beträgt lediglich 0.3 kcal mol^{-1}. Werden die Konformationen **I** und **III** verglichen, steigt der induktive Beitrag um 0.1 kcal mol^{-1}. Da die Konformationen **II** und **III** um 5.1 bzw. 7.7 kcal mol^{-1} ungünstiger sind als **I**, ist der induktive Term für die Orientierung der starken Chalkogenbindung nahezu irrelevant. Auch die Änderung der Dispersionsenergie mit den Winkeln α und β kann die Ursache der Orientierung der Chalkogenbindung in **7c** nicht erklären (Abbildung 5a).

Da der induktive Term der SAPT-Rechnungen mit der Orbitalwechselwirkung zusammenhängt, wurden zur Bestätigung der Ergebnisse NBO-Analysen[53] (natural bond orbital) zu den einzelnen Geometrien von **7^{m}c** durchgeführt. Im Fokus standen die Stabilisierungsenergien ΔE zwischen den „besetzten" (Donor) NBOs und den „unbesetzten" (Akzeptor) NBOs in Abhängigkeit von den Winkeln α und β. In Abbildung 5b ist neben den Stabilisierungsenergien für die beiden n(N6) → σ*(Te1-C2/5)-Wechselwirkungen auch die Summe aller Wechselwirkungsenergien zwischen den beiden Monomeren aufgeführt, die einen Betrag von mehr als 0.5 kcal mol^{-1} ausmachen. Auch wenn durch dieses Cut-off von 0.5 kcal mol^{-1} nicht die gesamten auf Orbitalwechselwirkung beruhenden Stabilisierungsenergien zwischen den Monomeren erfasst werden, sollte eine Tendenz zu erkennen sein. In der Tat ist zu beobachten, dass die n(N6) → σ*(Te1-C5)-Wechselwirkung bei einer Änderung der Winkel α bzw. β stark abnimmt. Allerdings wird sie durch andere Donor-NBO → Akzeptor-NBO-Wechselwirkungen ersetzt, sodass es nur zu einer geringen Änderung der Summe der auf Orbitalwechselwirkung beruhenden Stabilisierungsenergien kommt.

Da bisher weder der Induktions- noch der Dispersionsterm die Energieänderungen in **7c**, die durch die Geometrie der Chalkogenbindung hervorgerufen werden, erklären konnte, werden im Folgenden die beiden anderen Terme betrachtet. Hierfür sind die elektrostatischen Wechselwirkungen ($E^{(1)}_{ELST}$) und die Austauschwechselwirkungen ($E^{(1)}_{EXCH}$) in den Modellsystemen **7^{m}** in Abhängigkeit von den Winkeln α und β in Abbildung 6 aufgeführt.

Zuerst betrachten wir die Änderungen bei einer Modifikation des Winkels α (Konformationen **I** und **II** in Abbildung 6a). In diesem Fall ist ein klarer Unterschied zwischen den schwa-

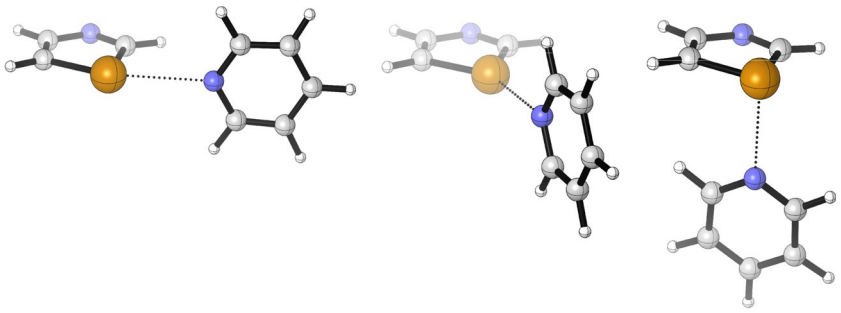


Abbildung 4. Drei Konformationen des Modells **7^{m}c** zur Bestimmung der Ursache für die Orientierung der Chalkogenbindungen: Konformation **7^{m}c-I** (links; $\alpha = 80°, \beta = 180°$) entspricht der Geometrie der optimierten Komplexe **7**. Die Konformationen **7^{m}c-II** (Mitte; $\alpha = 140°, \beta = 180°$) und **7^{m}c-III** (rechts; $\alpha = 80°, \beta = 90°$) stellen sehr ungünstige Geometrien für eine Chalkogenbindung dar.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

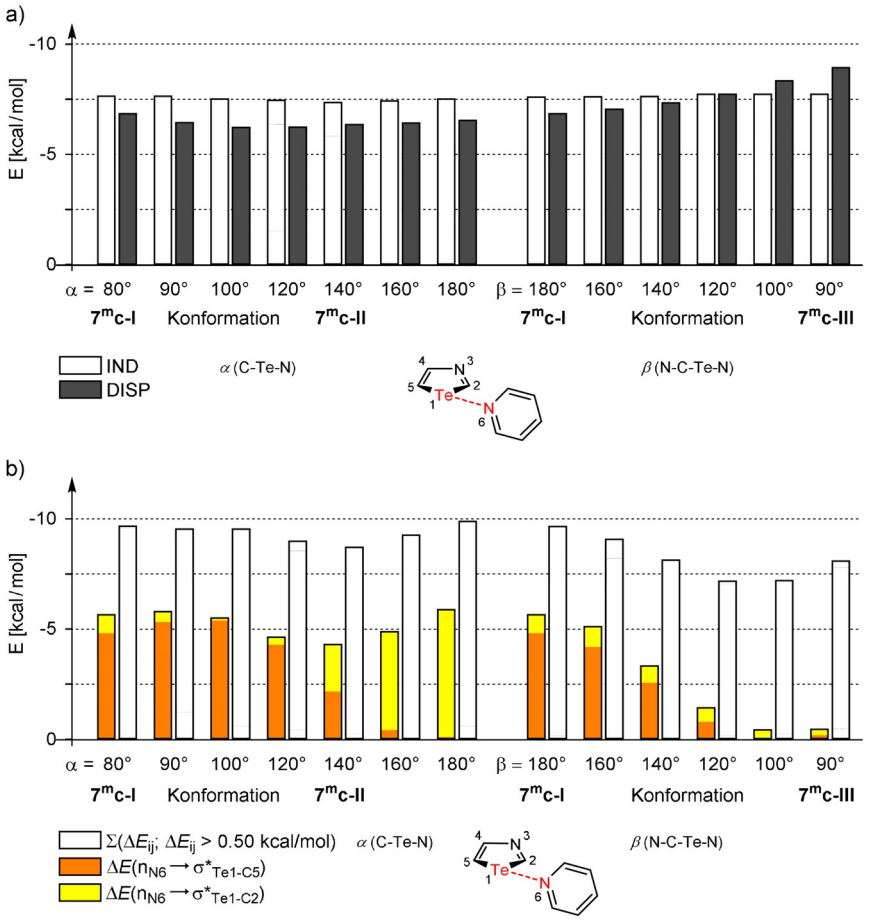


Abbildung 5. a) Induktions- ($E^{(2)}_{IND}$) und Dispersionswechselwirkungen ($E^{(2)}_{DISP}$) im Modellsystem **7^{m}c** in Abhängigkeit von den Winkeln α und β (berechnet mit DFT-SAPT). b) Stabilisierungsenergien Δ*E* zwischen „besetzten" (Donor) NBOs und den „unbesetzten" (Akzeptor) NBOs im Modellsystem **7^{m}c** in Abhängigkeit von den Winkeln α und β (berechnet mittels NBO-Analyse). Neben den beiden n(N6) → σ*(Te1-C2/5)-Wechselwirkungen ist auch die Summe aller Wechselwirkungsenergien zwischen den beiden Monomeren aufgeführt, die mehr als 0.5 kcal mol^{-1} betragen.

chen Chalkogenbindungen (E = S, Se) und der starken Chalkogenbindung (E = Te) zu erkennen. Bei schwachen Chalkogenbindungen ist die Änderung der elektrostatischen Wechselwirkung der dominierende Term; die Änderung des Austauschterms ist deutlich kleiner (E = Se) bzw. nicht existent (E = S). Die treibende Kraft für die Orientierung der Chalkogenbindung ist somit die elektrostatische Wechselwirkung. Im Fall der starken Chalkogenbindung (E = Te) ist hingegen die Änderung des Austauschterms beim Übergang von Konformation **I** zu **II** fast dreimal so groß wie die Änderung des elektrostatischen Terms und somit der dominierende Teil (Abbildung 6a). Ein analoges Phänomen wurde bereits bei Halogenbindungen gefunden: Die Ausrichtung von Halogenbindungen wird der Pauli-Repulsion zugeschrieben.[54,55]

Noch drastischere Änderungen ergeben sich beim Betrachten der Konformationen **I** und **III** von **7^{m}c** (Änderung bei Variation des Winkels β; Abbildung 6b). In diesem Fall beträgt die Änderung des Austauschterms 9.4 kcal mol^{-1}, die Änderung des elektrostatischen Terms liegt hingegen nur bei 0.2 kcal mol^{-1}. Da die Konformation **7^{m}c-III** (−28.4 kcal mol^{-1}, siehe Tabelle S7) in Summe größere attraktive Wechselwirkungen aufweist als **7^{m}c-I** (−26.5 kcal mol^{-1}) und **7^{m}c-II** (−24.8 kcal mol^{-1}), kann angenommen werden, dass die Pauli-Repulsion (sterische Wechselwirkung) die Einnahme der Konformationen **II** und **III** verhindert und somit für die Orientierung der starken Chalkogenbindung in **7c** verantwortlich ist. Die analogen Modelle **8^{m}c**, **10^{m}c**, **12^{m}c** und **15^{m}c** bestätigen die Dominanz der sterischen Wechselwirkungen für die räumliche Orientierung der starken Chalkogenbindungen in **8c**, **10c**, **12c** und **15c** (Tabellen S8–S11). Ein Übergang der Konformation **15^{m}c-I** in die Konformation **15^{m}c-II** bzw. **15^{m}c-III** führt sogar zu einer Erhöhung der elektrostatischen Energie (Tabelle S8).

Anhand des oben beschriebenen Modells kann die Ursache der Nichtlinearität von Chalkogenbindungen[37] erklärt werden. Die Winkel C5-E1-N6 in den Komplexen **7a–c** weichen beispielsweise deutlich von 180° ab und betragen 161° (**7a**), 161° (**7b**) bzw. 156° (**7c**). Ein Vergleich der vier Terme $E^{(1)}_{ELST}$, $E^{(1)}_{EXCH}$, $E^{(2)}_{IND}$, und $E^{(2)}_{DISP}$ in den Modellsystemen **7^{m}a–c** zeigt, dass die elektrostatischen und Dispersionswechselwirkungen die treibenden Kräfte für die Abweichung von der Linearität sind.

Zusammenfassung

Mittels SAPT-Rechnungen wurde die Natur von Chalkogenbindungen zwischen chalkogenhaltigen Aromaten und

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

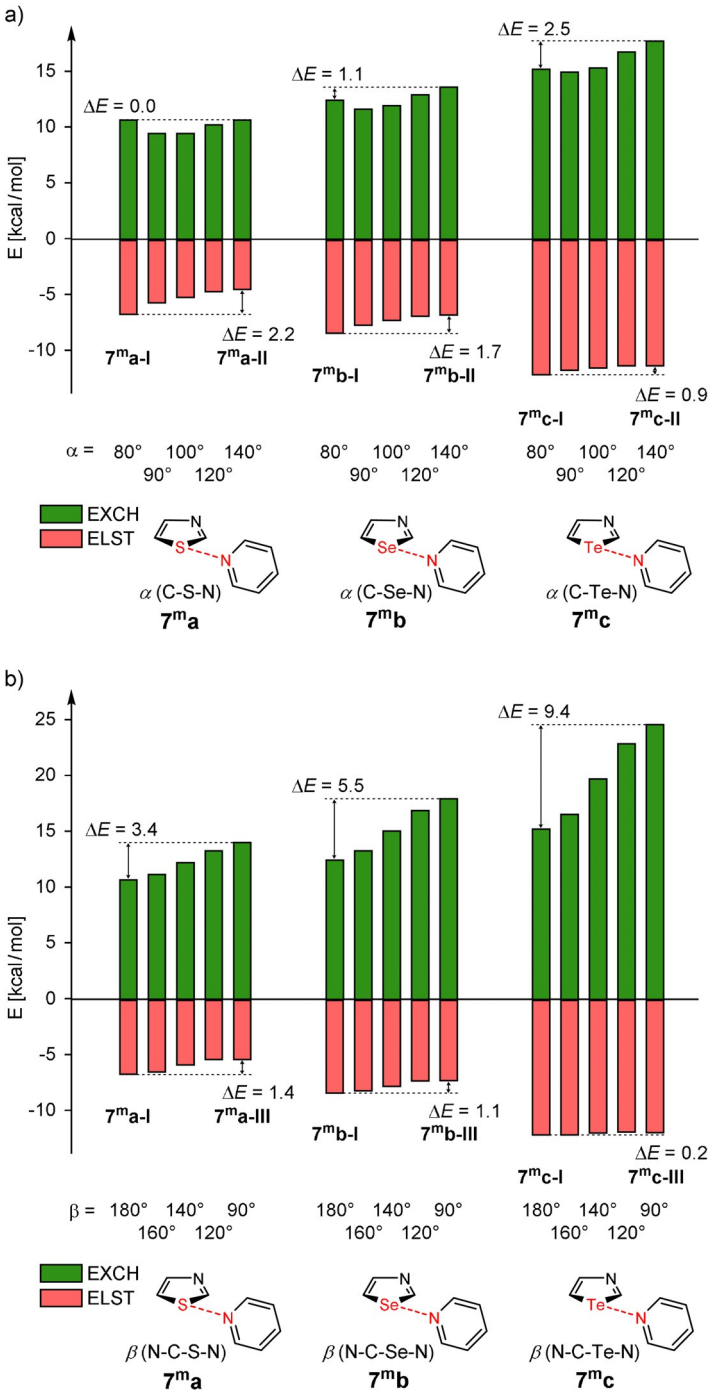


Abbildung 6. Elektrostatische Wechselwirkungen ($E^{(1)}_{ELST}$) und Austauschwechselwirkungen ($E^{(1)}_{EXCH}$) in den Modellsystemen **7**^{m} in Abhängigkeit von den Winkeln α (a) und β (b) (berechnet mit DFT-SAPT).

unterschiedlichen Lewis-Basen untersucht. Wir konnten zeigen, dass sich schwefel- und selenhaltige Verbindungen hinsichtlich der Natur der Chalkogenbindung deutlich von tellurhaltigen Verbindungen unterscheiden. Schwefel- und selenhaltige Chalkogenbindungen sind schwach und werden durch elektrostatische und Dispersionswechselwirkungen dominiert. Wie erwartet sind die Chalkogenbindungen tellurhaltiger Verbindungen deutlich stärker und die attraktiven Wechselwirkungen werden vornehmlich durch den elektrostatischen und den induktiven Term dominiert. Im Gegensatz zu den zahlreichen bisherigen Beispielen spielt der induktive Term, der dem Beitrag der Orbitalwechselwirkung entspricht, für die Orientierung der Chalkogenbindungen keine wesentliche Rolle. Während bei den schwefelhaltigen Verbindungen die elektrostatische Wechselwirkung für die Orientierung verantwortlich ist, steuern bei den tellurhaltigen Verbindungen sterische Wechselwirkungen die Anordnung der Atome der Chalkogenbindung.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; HA 2973/15-1) unterstützt. Ein spezieller Dank geht an Professor Dr. Georg Jansen (Essen) für zahlreiche Diskussionen. Die Autoren danken Dr. Silvia Ernst für die Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Chalkogenbindung · DFT-Rechnungen · SAPT · sterische Wechselwirkungen

[1] C. B. Aakeroy, D. L. Bryce, G. R. Desiraju, A. Frontera, A. C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 1889.
[2] V. Oliveira, D. Cremer, E. Kraka, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 6845 – 6862.
[3] U. Adhikari, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3183 – 3192.
[4] S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1609 – 1620.
[5] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, K. E. Riley, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 541 – 548.
[6] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, H. Köppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249 – 2260.
[7] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1033 – 1038.
[8] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2666 – 2674.
[9] N. Biot, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *413*, 213243.
[10] L. Vogel, P. Wonner, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1880 – 1891; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1896 – 1907.
[11] K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10121 – 10138.
[12] N. Biot, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2904 – 2913.
[13] P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1313 – 1324.
[14] R. Gleiter, G. Haberhauer, D. B. Werz, F. Rominger, C. Bleiholder, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2010 – 2041.
[15] E. Navarro-García, B. Galmés, M. D. Velasco, A. Frontera, A. Caballero, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4706 – 4713.
[16] A. Borissov, I. Marques, J. Y. C. Lim, V. Félix, M. D. Smith, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4119 – 4129.
[17] L. Chen, J. Xiang, Y. Zhao, Q. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7079 – 7082.
[18] L.-J. Riwar, N. Trapp, K. Root, R. Zenobi, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17259 – 17264; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 17506 – 17512.
[19] J. Y. C. Lim, I. Marques, A. L. Thompson, K. E. Christensen, V. Félix, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3122 – 3133.
[20] S. Benz, M. Macchione, Q. Verolet, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9093 – 9096.
[21] P. C. Ho, P. Szydlowski, J. Sinclair, P. J. W. Elder, J. Kübel, C. Gendy, L. M. Lee, H. Jenkins, J. F. Britten, D. R. Morim, I. Vargas-Baca, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11299.
[22] W. Wang, H. Zhu, L. Feng, Q. Yu, J. Hao, R. Zhu, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3117 – 3124.
[23] P. Wonner, T. Steinke, L. Vogel, S. M. Huber, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1258 – 1262.
[24] C. M. Young, A. Elmi, D. J. Pascoe, R. K. Morris, C. McLaughlin, A. M. Woods, A. B. Frost, A. de la Houpliere, K. B. Ling, T. K. Smith, A. M. Z. Slawin, P. H. Willoughby, S. L. Cockroft, A. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3705 – 3710; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3734 – 3739.
[25] K. Strakova, L. Assies, A. Goujon, F. Piazzolla, H. V. Humeniuk, S. Matile, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10977 – 11005.
[26] W. Wang, H. Zhu, S. Liu, Z. Zhao, L. Zhang, J. Hao, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9175 – 9179.
[27] P. Wonner, A. Dreger, L. Vogel, E. Engelage, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16923 – 16927; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17079 – 17083.
[28] S. Benz, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5408 – 5412; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5506 – 5510.
[29] P. C. Ho, J. Rafique, J. Lee, L. M. Lee, H. A. Jenkins, J. F. Britten, A. L. Braga, I. Vargas-Baca, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6570 – 6579.
[30] G. E. Garrett, G. L. Gibson, R. N. Straus, D. S. Seferos, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4126 – 4133.
[31] A. F. Cozzolino, I. Vargas-Baca, S. Mansour, A. H. Mahmoudkhani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3184 – 3190.
[32] A. Kremer, A. Fermi, N. Biot, J. Wouters, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5665 – 5675.
[33] S. Mehrparvar, C. Wölper, R. Gleiter, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, https://doi.org/10.1002/anie.202005374; *Angew. Chem.* **2020**, https://doi.org/10.1002/ange.202005374.
[34] F. De Vleeschouwer, M. Denayer, B. Pinter, P. Geerlings, F. De Proft, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 557 – 572.
[35] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, G. Resnati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32166 – 32178.
[36] D. J. Pascoe, K. B. Ling, S. L. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15160 – 15167.
[37] M. H. Kolář, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5155 – 5187.
[38] T. Clark, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 13 – 20.
[39] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
[40] R. Gleiter, G. Haberhauer, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3846 – 3853.
[41] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456 – 1465.
[42] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200 – 206.
[43] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 – 3100.
[44] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785 – 789.
[45] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910 – 1918.
[46] G. Haberhauer, S. Woitschetzki, H. Bandmann, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3542.
[47] G. Haberhauer, Á. Pintér, S. Woitschetzki, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2945.
[48] G. Jansen, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 127 – 144.
[49] A. Hesselmann, G. Jansen, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014103.
[50] K. Szalewicz, K. Patkowski, B. Jeziorski, *Struct. Bond* **2005**, *116*, 43 – 117.
[51] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887 – 1930.
[52] B. Pinter, T. Fievez, F. M. Bickelhaupt, P. Geerlings, F. De Proft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9846 – 9854.
[53] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899 – 926.
[54] K. E. Riley, *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *744*, 137221.
[55] S. M. Huber, J. D. Scanlon, E. Jimenez-Izal, J. M. Ugalde, I. Infante, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10350 – 10357.

Manuskript erhalten: 28. Juli 2020
Akzeptierte Fassung online: 10. August 2020
Endgültige Fassung online: 7. September 2020

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH