

Neue Haupt- und Nebengruppenmetallverbindungen mit perfluorierten Anionen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Christos Nikolaou

aus Viersen

Düsseldorf, Dezember 2009

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent:	Prof. Dr. W. Frank
Koreferent:	Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2010

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit vom August 2006 bis August 2009 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die interessante Themenstellung und für die Anregungen und wohlwollende Unterstützung während meiner Promotionszeit.

Es wird! die Masse regt sich klarer!

Die Überzeugung wahrer, wahrer:

Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,

Das wagen wir verständig zu probieren,

Und was sie sonst organisieren ließ,

Das lassen wir kristallisieren.

(J. W. von Goethe, Faust, 2. Akt, Laboratorium)

1. EINLEITUNG.....	1
1.1 Schwach koordinierende Anionen.....	1
1.2 Darstellung des Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anions („FAP-Anions“)	2
1.3 Anwendung des Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anions	3
1.4 Trifluoracetate	5
1.5 Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium.....	5
1.6 Die thermische Zersetzung der Trifluoracetate	7
1.7 Dreikernige oxo-zentrierte Trifluoracetate	8
1.8 Molekulare Ringstrukturen	10
2. PROBLEMSTELLUNG	12
3. EIGENE ERGEBNISSE	13
3.1 Neue Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphate („FAP-Salze“).....	13
3.1.1 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (1)	13
3.1.2 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (2) ..	15
3.1.3 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (3) ...	16
3.1.4 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (4)	19
3.1.5 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (5)	20
3.1.6 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (6) ...	21
3.1.7 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (7) ...	22
3.1.8 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (8)	25
3.1.9 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Y}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_3$ (9)	26
3.2 Bis(pentafluorethyl)phosphinate	27
3.2.1 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ (10)	27
3.2.2 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $\{\text{Zn}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ (11)	30
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $\{\text{Ag}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ (12)	33
3.3 Vergleichende Betrachtungen zu den FAP-Salzen und Bis(pentafluorethyl)phosphinaten ...	34
3.3.1 Syntheserouten für die FAP-Salze.....	34
3.3.2 Syntheserouten für die Bis(pentafluorethyl)phosphinate	36

3.3.3 NMR-Spektroskopischer Vergleich der FAP-Salze	37
3.3.4 Thermogravimetrische Analysen der FAP-Salze	40
3.3.5 Katalytische Aktivität der FAP-Salze.....	42
3.4 Tris(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium	44
3.5 Neue Trifluoracetate von Gallium.....	45
3.5.1 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (13)	45
3.5.2 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5][\text{Ga}(\text{Cl})_4]_2$ (14)	48
3.6 Lösemitteladdukte der Tris(trifluoracetate) von Aluminium und Indium.....	50
3.6.1 Eigenschaften und Festkörperstruktur von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (15).....	50
3.6.2 Eigenschaften und Festkörperstruktur von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (16).....	53
3.6.3 Eigenschaften und Festkörperstruktur von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (17)	55
3.7 Neue Trifluoracetate von Aluminium und Indium.....	58
3.7.1 Alternative Synthese und thermisches Verhalten von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	58
3.7.2 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ (18).....	61
3.7.3 Thermisches Verhalten von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	65
3.7.4 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (19).....	66
3.7.5 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (20)	70
3.8 Erste Modellrechnungen an den Systemen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_x$ und $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_y$ (x = 1, 2, 3, 4; y = 1, 2, 3).....	74
4. EXPERIMENTELLER TEIL	83
4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren	83
4.1.1 Verwendete Edukte und Lösungsmittel.....	83
4.1.2 Arbeitsmethoden und Geräte	85
4.2 Synthesevorschriften für FAP-Salze und Phosphinate.....	89
4.2.1 Synthese von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (1)	89
4.2.2 Synthese von Pentakis(acetonitril)kupfer(II)-hexakis(acetonitril)kupfer(II)- tetrakis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (2)	90
4.2.3 Synthese von Hexakis(acetonitril)zink(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (3)	91

4.2.4 Synthese von Tetrakis(acetonitril)silber(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [Ag ^I (NCCH ₃) ₄][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] (4)	92
4.2.5 Synthese von Bis(η ⁶ -toluol)silber(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [Ag ^I (C ₇ H ₈) ₂][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] (5)	94
4.2.6 Synthese von Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) [Fe ^{II} (NCCH ₃) ₆][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] ₂ (6)	95
4.2.7 Synthese von Hexakis(acetonitril)palladium(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) [Pd ^{II} (NCCH ₃) ₄][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] ₂ (7)	96
4.2.8 Synthese von Hexakis(acetonitril)platin(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) [Pt ^{II} (NCCH ₃) ₄][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] ₂ (8)	97
4.2.9 Synthese von Tetrakis(acetonitril)yttrium(III)tris(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) [Y ^{III} (NCCH ₃) ₆][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] ₃ (9)	98
4.2.10 Synthese von Trimethylsilyl-tris(pentafluorethyl)acetonitriltrifluorophosphat [(CH ₃) ₃ Si(NCCH ₃)][PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃]	99
4.2.11 Synthese von <i>catena</i> -Poly[bis(μ-pentafluoroethylphosphinato)kupfer(II)] {Cu[O ₂ P(C ₂ F ₅) ₂] ₂ } _∞ (10)	101
4.2.12 Synthese von <i>catena</i> -Poly[bis(μ-pentafluoroethylphosphinato)zink(II)] {Zn[O ₂ P(C ₂ F ₅) ₂] ₂ } _∞ (11)	101
4.2.13 Synthese von <i>catena</i> -Poly[(μ-pentafluoroethylphosphinato)silber(I)] {Ag[O ₂ P(C ₂ F ₅) ₂] ₂ } _∞ (12)	102
4.3 Synthesevorschriften für die Trifluoracetate	103
4.3.1 Synthese von <i>catena</i> -Poly[dichloro(μ-trifluoracetato)gallium(III)] [GaCl ₂ (O ₂ CCF ₃)] _∞ (13)	103
4.3.2 Kristallisation von Pentadimethylformamid(trifluoracetato)gallium(III)-bis(tetrachloridogallat) [Ga(O ₂ CCF ₃)((H ₃ C) ₂ NCHO) ₅][Ga(Cl) ₄] ₂ (14)	104
4.3.3 Kristallisation von Tris(pyridin)tris(trifluoracetato)indium(III) In(O ₂ CCF ₃) ₃ · 3(H ₃ C) ₂ NCHO (15)	105
4.3.4 Kristallisation von Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)indium(III) In(O ₂ CCF ₃) ₃ · 3C ₅ H ₅ N (16)	106
4.3.5 Kristallisation von Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)aluminium(III) Al(O ₂ CCF ₃) ₃ · 3(H ₃ C) ₂ NCHO (17)	107
4.3.6 Synthese von <i>cyclo</i> -[Hexadecakis(μ-trifluoracetato)(octafluoro)octaaluminium] [AlF(O ₂ CCF ₃) ₂] ₈ (18)	108
4.3.8 Synthese von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ-trifluoracetato)diindium(<i>In-In</i>)] [In ₂ (O ₂ CCF ₃) ₄] _∞ (20)	110

5. ZUSAMMENFASSUNG	111
5.1 FAP-Salze mit ausgewählten Nebengruppenelementen	113
5.2 Neue Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium	114
5. SUMMARY	118
5.1 FAP-salts with selected transition elements.....	120
5.2 New trifluoroacetates of aluminum, gallium and indium	121
6. ABKÜRZUNGS-, ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	125
7. LITERATURVERZEICHNIS.....	129

1. Einleitung

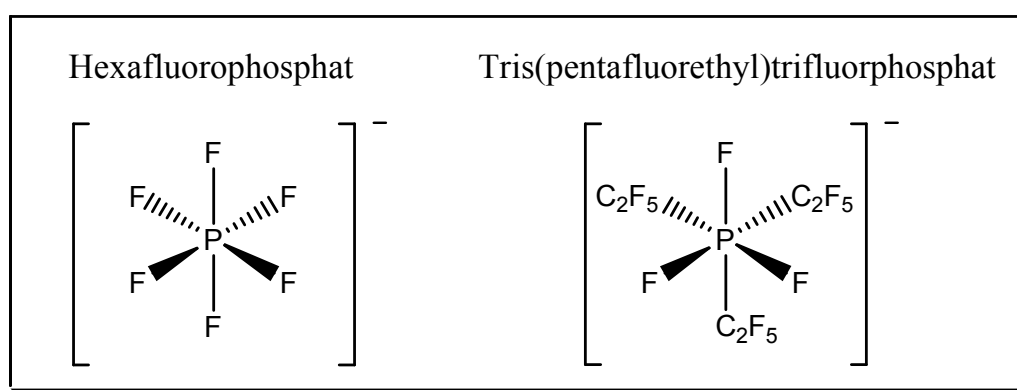
1.1 Schwach koordinierende Anionen

Schwach koordinierende Anionen minimieren Kation-Anion-Wechselwirkungen und werden allgemein als WCA's bezeichnet (WCA = weakly coordinating anion). Die Minimierung der Wechselwirkung wird durch die Verwendung möglichst großer Anionen mit geringer Basizität erreicht. Idealerweise sollte das Anion nur einfach negativ geladen sein und die negative Ladung sollte möglichst delokalisiert vorliegen, was verständlicherweise bei großen Anionen in der Regel besser gelingt.^[1] Desweiteren sind Anionen, die Fluor- oder Wasserstoffatome statt Sauerstoff oder Chlor enthalten, aufgrund der niedrigeren Basizität naturgemäß schwächer koordinierend. $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$ sind also schwächer koordinierend als z.B. $[\text{ClO}_4]^-$ oder $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$.^[1] Zunächst einmal sollten die Anionen stabil gegenüber einem oxidativen Angriff sein und idealerweise auch Löslichkeit in unpolaren Solventien aufweisen.^[2] Als gängige Beispiele für schwach koordinierende Anionen sind $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$ oder $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Cl-I}$; $\text{M} = \text{P, As, Sb etc.}$) zu nennen.^[3] Die komplexen Anionen ersetzen dabei im Salz ein koordinierendes Anion wie z.B. ein Halogenid-Ion. Vor etwa 30 Jahren noch war die Bezeichnung „nicht koordinierendes Anion“ gebräuchlich, durch die Aufklärung zahlreicher Festkörperstrukturen konnte aber belegt werden, dass auch solche Anionen durchaus leicht koordiniert werden können.^[4] Noch schwächer koordinierende Anionen werden auch als „Superweak Anions“ bezeichnet.^[5] Als bekannte Beispiele sind unter anderem Borate wie das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion,^[6] Aluminate wie das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion^[7] und Carborat-Anionen wie zum Beispiel $[\text{1-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl}$),^[8,9] zu nennen. Als ein wichtiger Faktor für die WCA's ist weiterhin auch die kinetische Stabilität gegen Ligandenabstraktion zu beachten. Nur mäßig stark koordinierende Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, und $[\text{SbF}_6]^-$ sind gegenüber einem elektrophilen Angriff instabil und spalten dabei leicht Fluoridionen ab.^[2] Um diesen Nachteil zu beseitigen, können z.B. einige Fluor-Atome des Hexafluorophosphat Anions durch Perfluoralkyl-Gruppen wie im Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anion (FAP-Anion) ersetzt werden.^[10, 11] Wie auch in der Patentliteratur berichtet wird, weist $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ eine höhere hydrolytische und thermische Stabilität als $[\text{PF}_6]^-$ auf.^[10, 11] Das FAP-Anion findet Anwendung in zahlreichen Ionischen Flüssigkeiten wie z.B. 1-Hexyl-3-methylimidazoliumFAP oder auch in Form von LiFAP als Elektrolyt in Li-Ionen-Batterien.^[10, 11] Neben der Stabilisierung von reaktiven, elektrophilen Kationen im Bereich der Grundlagenforschung finden die WCA's auch ihre

Anwendung in der homogenen Katalyse, als bekanntes Beispiel sei die Olefinpolymerisation angeführt.^[12]

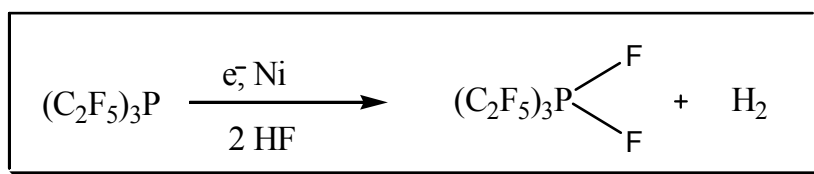
1.2 Darstellung des Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anions („FAP-Anions“)

Ursprünglich verwendete ionische Flüssigkeiten mit dem hydrophoben Hexafluorophosphat $[\text{PF}_6]^-$ sind vor allem bei erhöhten Temperaturen hydrolytisch instabil.^[13] Die Instabilität des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions folgt aus der facialen Protonierung gefolgt von der Abspaltung von HF und der anschließenden Reaktion mit Wasser. Der Mechanismus dieser Hydrolyse von Hexafluorophosphatsalzen wie z.B. $\text{Li}[\text{PF}_6]$ ist hinreichend in der Literatur diskutiert worden.^[14, 15] Um nun diesen Nachteil des Hexafluorophosphat Anions zu beseitigen, wurden einige Fluor-Atome durch Perfluoralkylgruppen ersetzt, hier am Beispiel vom Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat Anion gezeigt (welches auch unter der Abkürzung FAP-Anion geläufig ist).

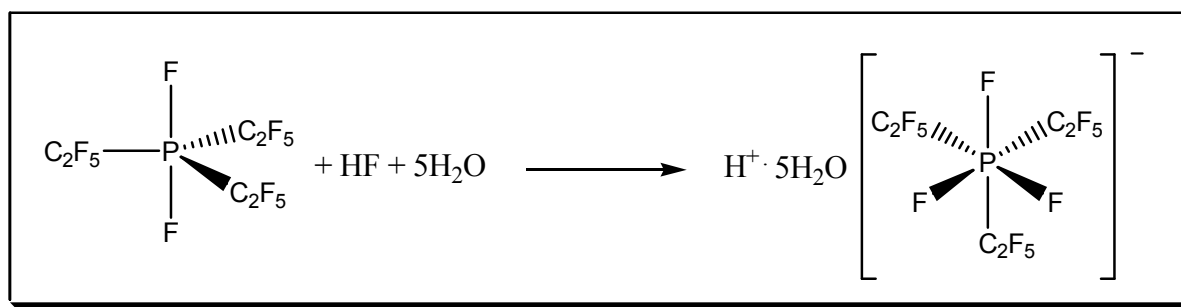


Salze mit Tris(pentafluorethyl)phosphat-Anionen sind seit über 40 Jahren bekannt.^[16, 17, 18] Die übliche Syntheseroute ist die Addition von Alkalimetallfluoriden an Perfluoralkylfluorophosphorane.^[19] Die längerkettigen Perfluoralkylfluorophosphorane sind dabei stabiler^[20] als die kürzerkettigen Trifluormethylfluorophosphorane, welche sogar bei Raumtemperatur unter Abgabe von Difluorocarbon langsam zerfallen.^[21] Ein Weg zur Synthese von Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoranen ist die direkte Fluorierung von Trialkylphosphinen mit F_2 unter komplexen Reaktionsbedingungen und schlechten Ausbeuten.^[22] Ein anderer Syntheseweg ist der von Semenii *et al.* entwickelte, welcher auf einer elektrochemischen Fluorierung (Simons Prozess) von Trialkylphosphinoxiden beruht.^[23] Ein Nachteil dieser Methode sind mäßige Ausbeuten und die Bildung von toxischem OF_2 ,

welches zusammen mit dem im elektrochemischen Fluorierungsprozess gebildeten Wasserstoff schwere Explosionen verursachen kann. Ignat'ev *et al.* haben diese Synthese durch den Einsatz von Trialkylphosphinen als Ausgangsmaterial im elektrochemischen Fluorierungsprozess verbessert.^[24, 25] Zusätzlich zu den verbesserten Ausbeuten wird vor allem die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes OF₂ vermieden:



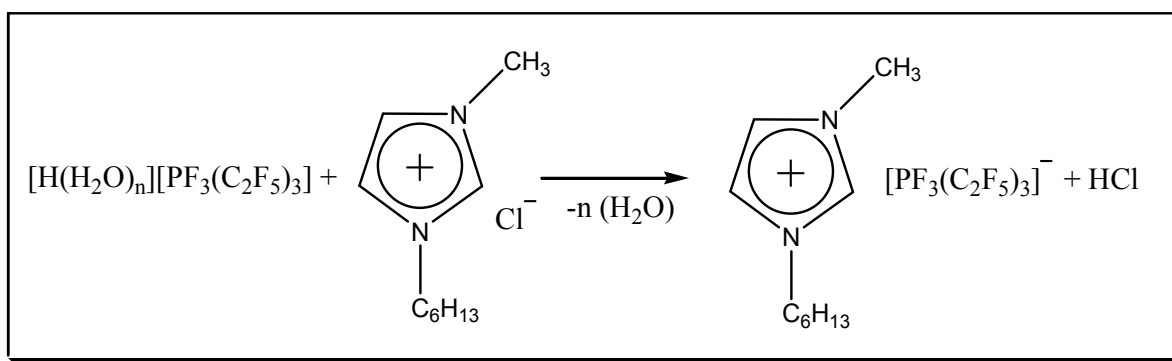
Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran dient unter anderem als Ausgangssubstanz für die Synthese von Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anionen.^[24, 25] Das Phosphoran wird, wie die folgende Reaktionsgleichung zeigt mit HF_(aq) umgesetzt, was aufgrund der hohen Fluoridionen-Affinität nahezu zur quantitativen Bildung des Hydroniumtris(pentafluorethyl)-trifluorophosphates [H(H₂O)_n][FAP] führt.^[10, 11, 26]



[H(H₂O)_n][FAP] bildet sich dabei bevorzugt in der meridionalen Form jedoch ist auch ein Anteil der facialen Form in der Größenordnung von 15% mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie nachgewiesen worden.^[10]

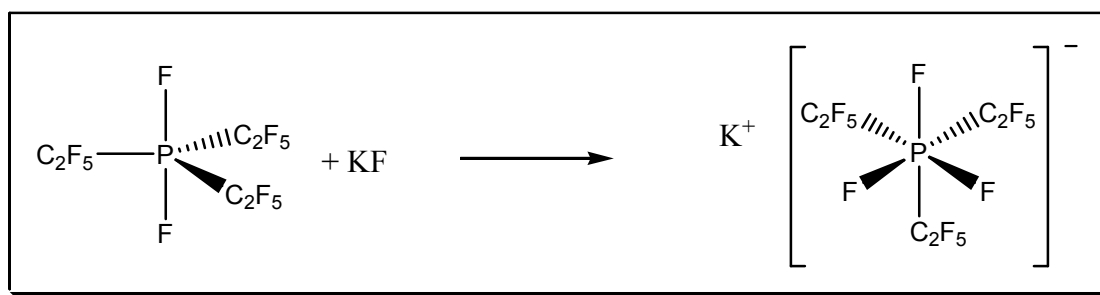
1.3 Anwendung des Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anions

Unlängst wurde nun eine komfortable Methode zur Synthese zahlreicher Salze mit Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten ausgehend von [H(H₂O)_n][FAP], als Ersatz für z.B. Hexafluorophosphat-Salze entwickelt.^[10, 11, 26] Die folgende Reaktionsgleichung zeigt beispielhaft die Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazolium-FAP.



1-Hexyl-3-methylimidazolium-FAP weist einen Schmelzpunkt von unter $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Zersetzungstemperatur von über $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Des Weiteren besitzt die Substanz ein großes elektrochemisches Fenster (mehr als 5.5 V) und eine Abspaltung von Flusssäure kann ausgeschlossen werden. Ionische Flüssigkeiten mit dem FAP-Anion sind verglichen mit $[PF_6]^-$ meist hydrolysestabil und hydrophob und finden aufgrund ihrer Eigenschaften Verwendung als Lösemittel in vielen organischen Synthesen.^[10]

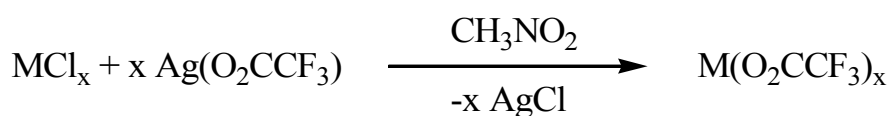
Weiterhin wurden, wie in der letzten Reaktionsgleichung zu sehen ist, ausgehend vom Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran auch FAP-Salze mit Alkalimetall-Kationen wie KFAP synthetisiert.



Auch KFAP kann anstelle von $H(H_2O)_n[FAP]$ zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt werden.^[27] Bisher vorhandene FAP-Salze die als Gegenion ein Metallkation enthalten, sind Lithium-, Natrium-, Kalium- und Cäsium-FAP. Diese Salze haben ihren Anwendungsbereich eher im Gebiet der Energiespeicherung und der Katalyse.^[27] Die Synthese dieser Salze in diversen Alkylcarbonat-Lösungen lieferte interessante Verbindungen.^[28] Vor allem LiFAP wurde als Elektrolyt in Li-Ionen-Batterien erfolgreich getestet. So funktionieren sowohl Li-Graphit Anoden als auch $LiMN_2O_4$ -Kathoden besser mit LiFAP als Elektrolyt, als in den gängigen $LiPF_6$ -Elektrolyt-Lösungen.^[28, 29, 30] Eine industrielle Anwendung für Lithiumionen-Batterien konnte allerdings bisher nicht realisiert werden.

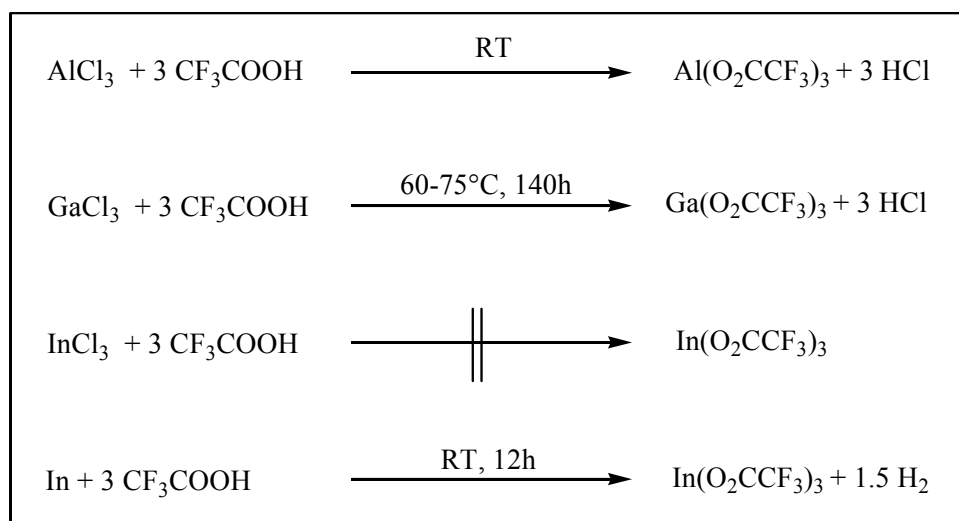
1.4 Trifluoracetate

Anorganische Trifluoracetate sind seit langem bekannt und erste Studien wurden 1922 von Swarts veröffentlicht.^[31] Die ersten Synthesen der Trifluoracetate von Na(I), Ba(II), Al(III), Tl(I), Pb(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Hg(I) und Hg(II) erfolgten durch die Reaktion der entsprechenden Metalloxide, Hydroxide, Carbonate oder Sulfate in einem Überschuss von in Wasser gelöster Trifluoressigsäure.^[32] Untersuchungen zur Löslichkeit von Metallsalzen in Trifluoressigsäure und die daraus resultierenden Synthesen weiterer Trifluoracetate wie die von Lanthaniden und Actiniden folgten 1954 durch R. Hara und G. H. Cady.^[33] Trifluoracetate mit Elementen der 5. Hauptgruppe werden in der Literatur erstmals 1956 von G.S. Fujioka und G.H. Cady erwähnt.^[34] Vor allem die Trifluoracetate des Bismuts und Antimons sind immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung.^[35, 36, 37] Sartori und Weidenbruch entwickelten 1967 diverse Synthesemethoden für die Trifluoracetate mit Elementen der 4. Hauptgruppe.^[38, 39, 40] Ein Jahr später berichteten Sharp *et al.* über die Synthese einer großen Anzahl wasserfreier Übergangsmetall-Trifluoracetate (Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) durch den stöchiometrischen Umsatz von Metallchloriden mit Ag(O₂CCF₃) in Nitromethan.^[41]



1.5 Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium

Die erste Synthese der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium unter strikt wasserfreien Bedingungen gelang Sartori *et al.* 1971.^[42] Während sich die Trifluoracetate des Aluminiums und Galliums durch die Reaktion von Trifluoressigsäure mit Al₂Cl₆ bzw. Ga₂Cl₆ bilden, läuft die analoge Reaktion mit InCl₃ nicht ab. Dagegen reagiert metallisches Indium rasch mit Trifluoressigsäure unter Bildung von Indiumtris(trifluoracetat).^[42] Im folgenden sind die einzelnen Reaktionsgleichungen zusammenfassend dargestellt.

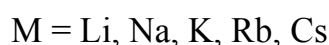


Die so dargestellten Tris(trifluoracetate) sind weiße hygroskopische Pulver. Aufgrund der charakteristischen Lage der IR-Absorptionsbande der Carboxylat-Gruppe sind die Tris(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium sehr gut IR-spektroskopisch unterscheidbar. Die Verbindungen sind daher schwingungsspektroskopisch und auch differenzkalorimetrisch analysiert worden.^[42] Eine Bestimmung der Strukturen der Festkörper mit röntgenographischen Methoden ist bisher jedoch noch nicht gelungen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die Möglichkeit geeignete Kristalle durch eine Umkristallisation zu erhalten, auf polare Lösemittel begrenzt ist. Dies ist durch den ionogenen Charakter der Tris(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium bedingt, die in unpolaren Lösungsmitteln nicht löslich sind.^[42] Die koordinativ ungesättigten Tris(trifluoracetate) zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit Donor-Verbindungen. Es ließen sich zwar schon verschiedene Komplexe der Zusammensetzung $\text{M}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{L}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{L} = \text{polares Lösemittel}$) isolieren,^[42] jedoch ist auch eine kristallstrukturanalytische Aufklärung von Lösemitteladdukten der entsprechenden Trifluoracetate bisher noch nicht erfolgt.

1.6 Die thermische Zersetzung der Trifluoracetate

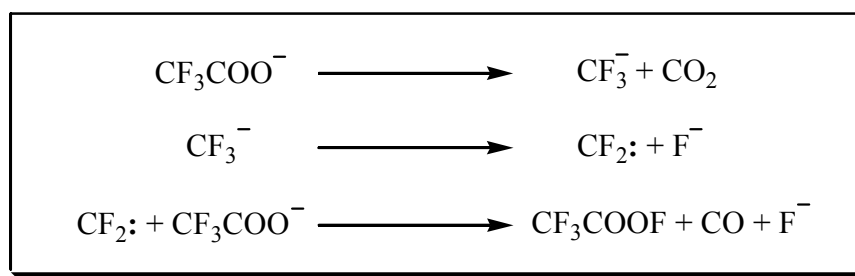
Generell lässt sich feststellen, dass die thermische Stabilität einer Verbindung zunächst einmal von dem Typus und der Struktur des Anions abhängt. Weiterhin spielt natürlich auch die Bindung zwischen den Liganden und dem Zentralatom eine wesentliche Rolle. Die Komplexierung von verschiedenen Anionen kann dabei, aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung, sichtlichen Einfluss auf die thermische Stabilität der Komplexe haben.^[43]

Detaillierte Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Trifluoracetate von Natrium und Kalium wurden zuerst von Dallenbach und Tissot 1977 durchgeführt.^[44] 1981 folgten weitere Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Alkalimetall-Trifluoracetate mittels DTA-TG-Analysen. Desweiteren wurde zusätzlich die Kinetik der thermischen Zersetzung von Natrium- und Kalium-Trifluoracetat geklärt.^[45] Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass sich alle fünf Trifluoracetat-Salze der Alkalimetalle nach folgendem Reaktionsschema zersetzen:



Die Bildung von CO, CO₂ und CF₃COF ist gaschromatographisch und massenspektroskopisch belegt. Die Alkalimetallfluoride in den Reaktionsresten wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen. Diese Ergebnisse decken sich mit früheren Beobachtungen von Swarts. Dessen Untersuchungen zeigen für die Thermolyse von Natriumtrifluoracetat die selben Produkte CF₃COF, CO, CO₂ und NaF.^[31] Seitdem ist dieses Zersetzungsmodell für viele weitere Trifluoracetate dokumentiert worden: Ba(CF₃COO)₂^[46], Ca(CF₃COO)₂^[47] für die Trifluoracetate der Lanthanide^[48, 49] oder auch für Pb(CF₃COO)₂ und Sn(CF₃COO)₂.^[50]

Weiterhin haben Auerbach^[51] und Kirmse^[52] auf dem Gebiet der Thermolyse von Acetaten und Trifluoracetaten in Lösung geforscht. Die Ergebnisse decken sich mit denen von R. Dallenbach und P. Tissot nachdem als erster Schritt der Thermolyse die Decarboxylierung des Trifluoracetat-Ions erfolgt. Es schließen sich zwei weitere Reaktionen an, durch die sich auch die Bildung von F⁻ oder CF₃COOF erklären lässt:



So zeigt auch die Thermolyse der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium die Bildung ähnlicher flüchtiger Produkte: CO, CO₂, COF₂, CF₃COF, (CF₃CO)₂O und CF₄.^[42] Die genannten Trifluoracetate zersetzen sich alle vor dem Erreichen eines Sublimationspunktes bei etwa 260-320 °C.^[42]

1.7 Dreikernige oxo-zentrierte Trifluoracetate

Dreikernige μ₃-oxo zentrierte Carboxylate sind für zahlreiche Metalle bekannt, so z.B. für Cr,^[52] Mn,^[53] Fe^[54] aber auch für Schweratome wie Ru,^[55] Ir^[56] und W^[57]. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass das zentrale Sauerstoffatom von den drei Metallatomen in einer dreieckigen gleichseitigen Aufstellung umgeben werden.^[58] Weiterhin gibt es auch verschiedene gemischt valente Verbindungen dieser Art wie z.B. [Fe₂^{III}M^{II}(μ₃-O)(CF₃COO)₆(H₂O)₃] (M = Mn, Co, Ni).^[59] Die heteronuklearen Komplexe sind unter anderem von Interesse im Bezug auf die Untersuchung von Spin-Kopplungs Wechselwirkungen, da sie eine Substanzklasse mit konstantem geometrischem Aufbau darstellen. Untersuchungen dazu sind unter anderem für Komplexe der Zusammensetzung [M^{III}₂M^{II}O(RCO₂)₆L₃] (M = Fe, Cr, Mn, Co, Ni, L = Pyridin) von A. B. Blake *et al.* durchgeführt worden.^[60] Außerdem sind die basischen dreikernigen Carboxylatkomplexe [M^{III}₃O(RCO₂)₆-L₃]⁺ (M = Cr, Fe) die ersten polynuklearen Komplexe, die auf ihre magnetischen Eigenschaften hin erforscht worden sind.^[61] Eher selten sind jedoch die μ₃-oxo zentrierten Hauptgruppenmetallcarboxylate und nur wenige wurden bisher strukturell charakterisiert. Das erste bekannte oxozentrierte trinukleare Hauptgruppenmetallcarboxylat ist [Ga₃(μ₃-O)(μ-O₂CC₆H₅)₆(4-Mepy)₃][GaCl₄].^[62] Als weiterer Vertreter aus der 3. Hauptgruppe und bisher leichtestes Mitglied der Substanzklasse ist die Verbindung [Al₃(μ₃O)(μ-O₂CCF₃)₆(THF)₃]⁺[(Me₃Si)₃CAI(OC(O)CF₃)₃]⁻ bekannt (siehe Abb.1).^[63]

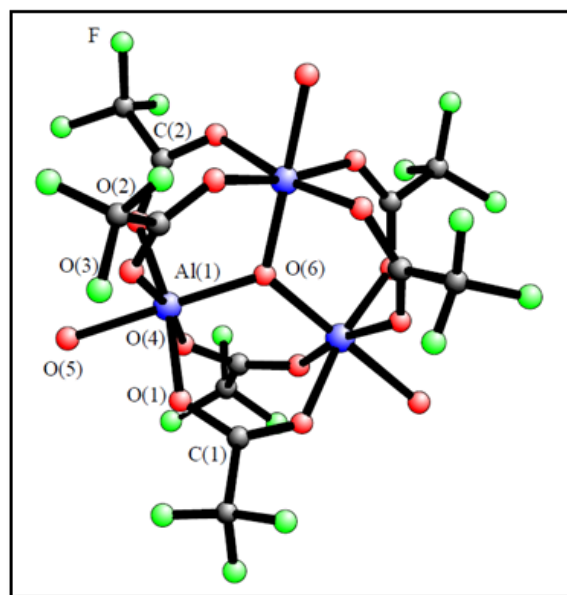


Abb. 1: Molekulare Struktur des $[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3]^+$ Kations. Nur die Sauerstoffatome des THF-Liganden sind abgebildet.

Für Indium ist lediglich eine gemischt valente $\mu_3\text{-OH}$ zentrierte Verbindung mit der Summenformel $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_8]$ bekannt, in der eine pyramidale OH-Gruppe die beiden Indiumatome und das Nickelatom verbrückt und in der zusätzlich Verbrückungen über Trimethylelessigsäure zwischen den Metallzentren vorhanden sind.^[64]

Ein weiteres dreikerniges oxoverbrücktes Hauptgruppenmetallcarboxylat wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank vor wenigen Jahren dargestellt und kristallstruktur-analytisch untersucht.^[36] Die Verbindung ist ein Vertreter aus der Trifluoracetat-Reihe mit der Strukturformel $\{[\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{10}\}$ (Abb. 2).

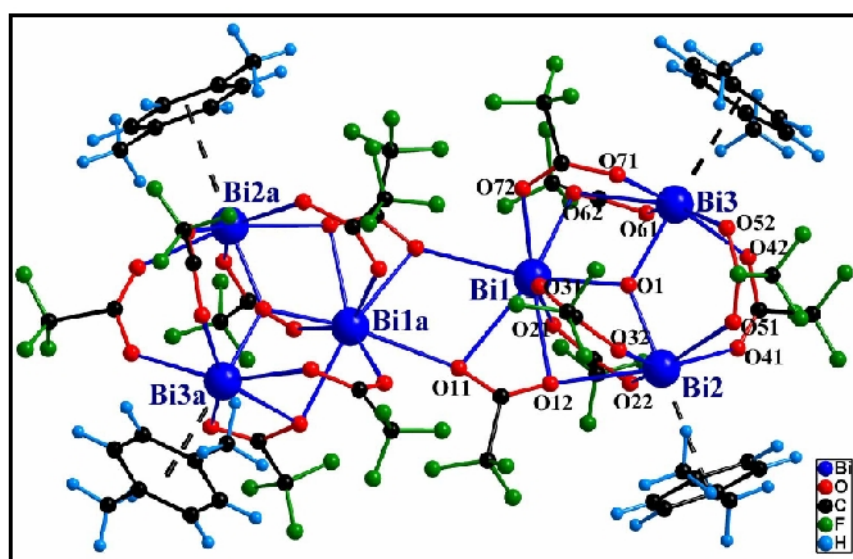


Abb. 2: Molekülstruktur von $\{[\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{10}\}$
(Symmetriekodierung: a = -x, y, 0.5-z).

Es handelt sich jedoch in diesem Fall um keine molekulare Struktur, sondern um dimere Aggregate des basischen Trifluoracetats $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$, die eine Arenhülle aus vier *para*-Xylol-Liganden besitzen. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich wird, werden die beiden dreikernigen oxoverbrückten Bi_3O -Einheiten durch intramolekular verbrückende Trifluoracetatliganden verknüpft.^[36]

Abschließend lässt sich feststellen, dass der Carboxylat-Ligand ein idealer Partner zu sein scheint, um die äquatorialen Positionen der Metallatome mit dem zentralen $\mu_3\text{-O}$ Atom zu verbrücken, auch wenn dieses Baumuster auch für einige andere Liganden belegt ist.

1.8 Molekulare Ringstrukturen

In der Gruppe der molekularen Ringe ist als Prototyp die Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})\}_{10}]$ zu nennen, die auch als „ferric wheel“ bekannt ist^[65] und später auch mit anderen Carboxylaten berichtet wurde.^[66-68] Etwas früher noch als das „ferric wheel“ wurde in der ehemaligen UdSSR 1985 die Verbindung $[\text{CrF}(\text{O}_2\text{CBu}^t)_2]_8$ als ein Oxidationskatalysator patentiert.^[69]

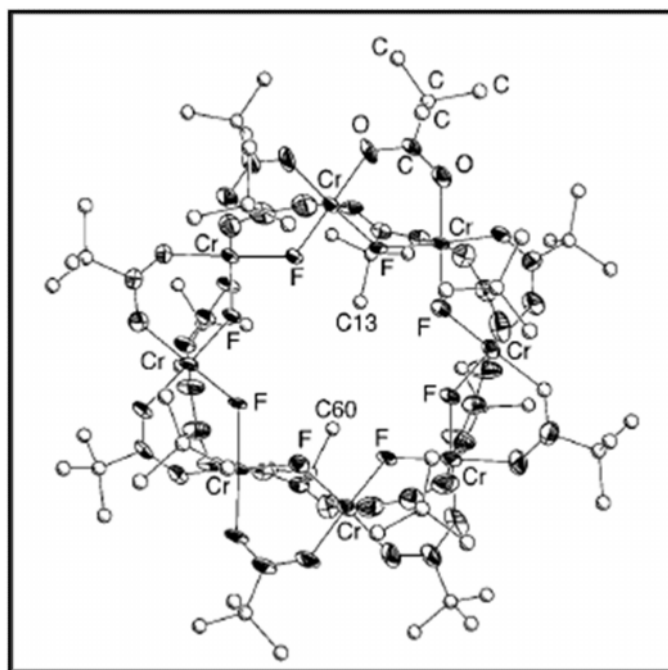


Abb. 3: Molekulare Struktur von $[\text{CrF}(\text{O}_2\text{CBu}^t)_2]_8$.

Desweiteren gibt es neben eisenhaltigen^[65-68] und chromhaltigen^[69, 70, 71] Ringverbindungen noch viele weitere molekulare Ringe mit Nebengruppenmetallen wie $\text{Co}^{[72]}$, $\text{Cu}^{[73]}$, $\text{Mo}^{[74]}$,

Mn^[75], Ni^[76] und V^[77]. Diese Ringverbindungen sind in vielerlei Hinsicht von Interesse. Für paramagnetische 3d-Metall-Atome sind zahlreiche gradzählig gegliederte antiferromagnetische Ringe mit $S = 0$ Grundzustand bekannt. Diese haben sich als ideale Modellsysteme für eindimensionale antiferromagnetische, magnetische Anisotropie- und Quanteneffekte wie z.B. kohärentes Tunneln des Néel-Vektors erwiesen.^[78] Desweiteren gibt es viele Ringe mit großen S-Werten, wie z.B. Ni₁₂^[79], Mn₁₂^[80], und Mn₁₆^[81], die zusätzlich Einzelmolekülmagnete (SMMs) sind.

Im Bereich der Gruppe 13 ist vor allem die zum „ferric wheel“ analoge Ga^{III}- Verbindung [Ga₁₀(OMe)₂₀(O₂CMe)₁₀] zu nennen, die auch als „gallic wheel“ bekannt ist.^[82] Dieses setzt sich aus zehn nahezu oktaedrisch koordinierten Gallium(III)-Ionen zusammen, wobei die jeweils benachbarten Ga(III)-Ionen von einer Acetat- und zwei Methanolat- Gruppen verbrückt werden (Abb.4).

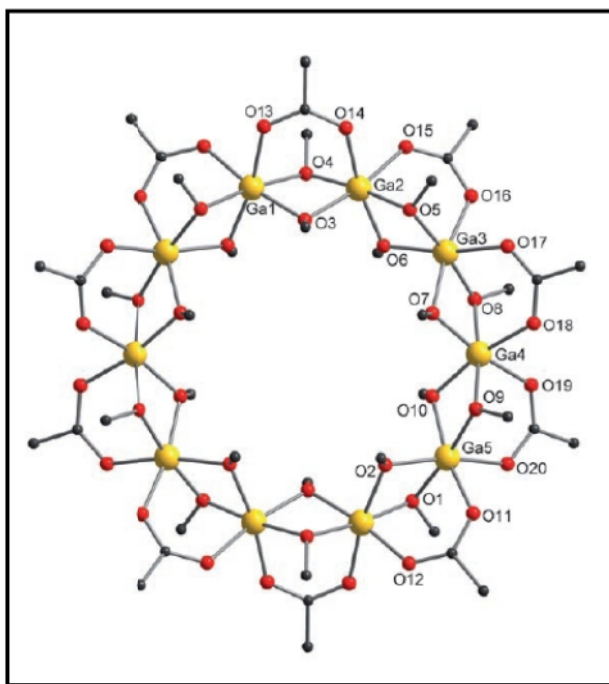


Abb. 4: Molekulare Struktur von [Ga₁₀(OMe)₂₀(O₂CMe)₁₀].

Als eine strukturell sehr ähnliche Verbindung ist noch [Ga(OMe)₂{O₂CC(OH)Ph₂}]₁₀ anzuführen, die sich vom „gallic wheel“ nur durch eine andere Carboxylatgruppe unterscheidet.^[83] Abschließend sei noch bemerkt, dass analoge carboxylatverbrückte Ringstrukturen für die übrigen Vertreter der dritten Hauptgruppe (Al, In, Tl) bisher noch gänzlich unbekannt sind.

2. Problemstellung

Vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist die erstmalige Synthese und strukturelle Charakterisierung von neuen Nebengruppenmetallverbindungen mit dem FAP-Anion (Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anion) und neuen Aluminium-, Gallium- und Indiumverbindungen mit dem Trifluoracetat-Anion.

Bis jetzt gibt es neben den zahlreichen ionischen Flüssigkeiten mit dem $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ -Anion nur wenige FAP-Salze, die als Gegenion ein Metallkation enthalten. Primäres Ziel ist es, FAP-Salze mit ausgewählten Nebengruppenelementen darzustellen. Anschließend soll die katalytische Aktivität der FAP-Verbindungen getestet und mit den analogen Hexafluorophosphat- und Triflat-Salzen, wie z. B. den viel verwendeten Kupfer- und Silbertriflaten verglichen werden.

Die Chemie der Trifluoracetate der 3. Hauptgruppe ist bisher nur zum Teil erforscht worden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Chemie und des Thermolyseverhaltens der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium. Die Forschung ist mit der Erwartung verbunden, neuartige Trifluoracetate der 3. Hauptgruppe darzustellen und falls möglich diese kristallstrukturanalytisch zu charakterisieren. Hintergrund dieses Forschungsbereiches ist die Darstellung von Precursoren für oxidische und oxofluoridische Materialien und außerdem die potentielle Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen in Hauptgruppenelementverbindungen.

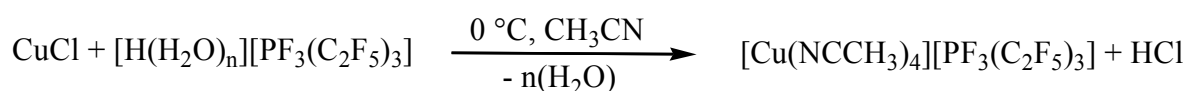
3. Eigene Ergebnisse

3.1 Neue Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphate („FAP-Salze“)

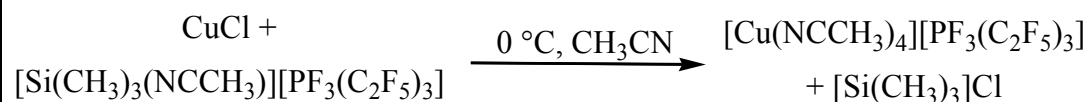
3.1.1 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



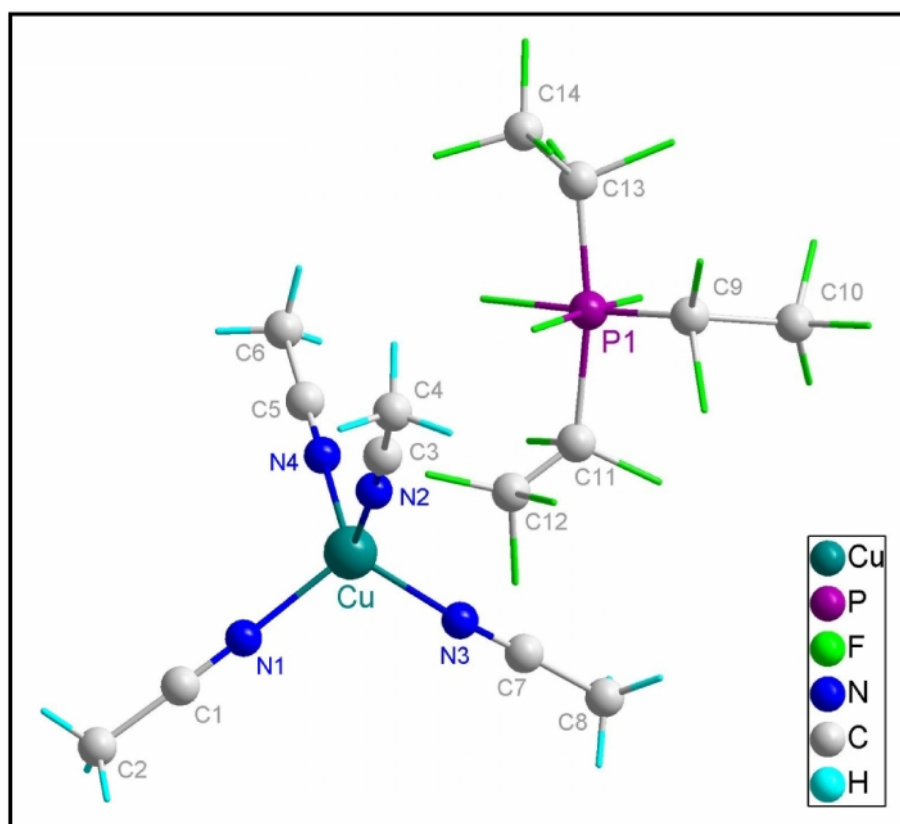
Die Reaktion von Kupfer(I)-chlorid in Acetonitril mit einem Überschuss $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ führt unter Abgabe von HCl zur Bildung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphat (**1**). Die überschüssige Säure wird durch Umkondensieren entfernt und es verbleibt ein hellblaues Pulver von **1**. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt nahezu ein P-Cu-Verhältnis von annähernd 1:1, was für CuFAP auch zu erwarten ist. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Acetonitril-Komplexes von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{FAP}$ mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ schließen. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen auf und bestätigt somit das Vorliegen eines Acetonitril-Adduktes. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **1**. Es lässt sich nun folgende Reaktionsgleichung postulieren:



$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ kann alternativ auch durch die Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril erhalten werden.

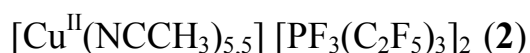


Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **1** ergab die orthorhombische Raumgruppe $Pcab$, mit den Gitterparametern $a = 15.0480(12)\text{ \AA}$, $b = 17.5253(14)\text{ \AA}$, $c = 18.4305(16)\text{ \AA}$ und $Z = 16$.^[84] Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt die durch die durchgeführten Analysen für **1** vermutete Zusammensetzung, die asymmetrische Einheit ist nachfolgend dargestellt (Abb. 5).

Abb. 5: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **1**.

Das Kupfer-Kation weist die erwartete tetraedrische Geometrie auf, mit N-Cu-N-Winkeln im Bereich von $108.326(4)^\circ$ - $112.057(3)^\circ$. Sowohl die Cu-N-C-Winkel ($174.006(5)^\circ$ - $178.296(6)^\circ$) als auch die N-C-C-Winkel ($178.217(7)^\circ$ - $179.084(7)^\circ$) sind mit einer nur leichten Abweichung vom 180° -Winkel als annähernd linear zu betrachten. Die Cu-N-Abstände in **1** liegen zwischen $1.9834(1) \text{ \AA}$ und $1.9900(1) \text{ \AA}$. Die erwähnten Bindungswinkel und Bindungslängen stimmen mit den bisher bekannten Festkörperstrukturen des Kations $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$, das auch Salze mit anderen schwach koordinierenden Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ bildet, nahezu überein.^[85, 86, 87] Das Phosphoratom im FAP-Anion ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Vor allem die axial stehenden Pentafluoroethyl-Gruppen sind aufgrund des sterischen Drucks mit einem C-P-C-Bindungswinkel von $167.740(4)^\circ$ relativ weit von einer linearen Anordnung entfernt.

3.1.2 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von

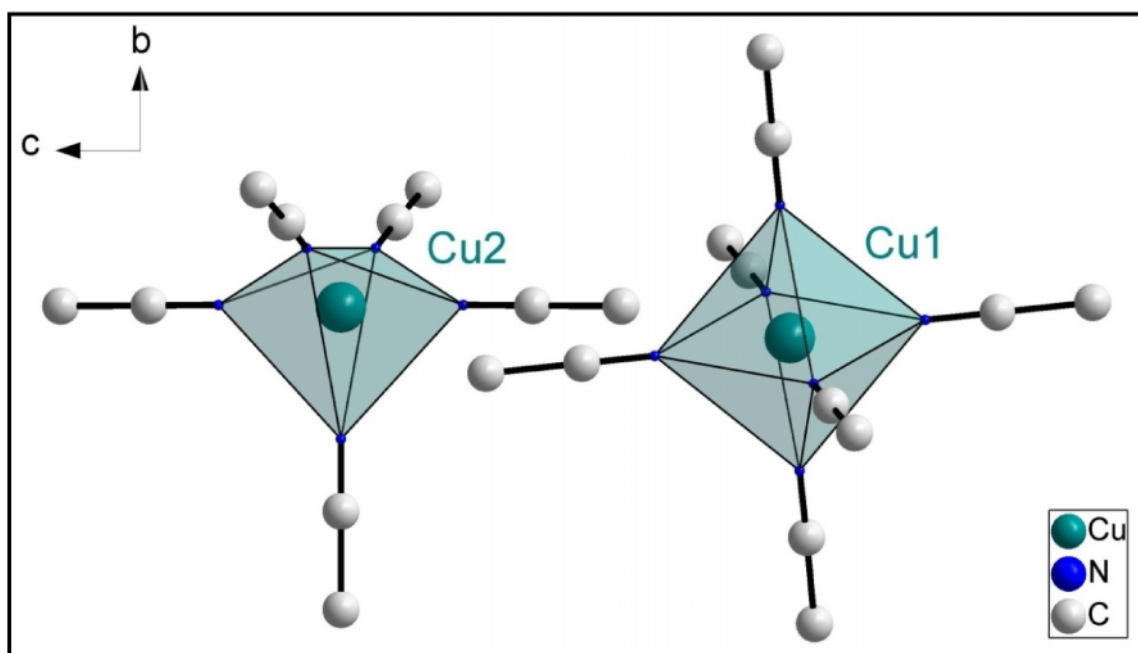


Die Reaktion von Kupfer(II)-fluorid in Acetonitril mit einem Überschuss $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$, führt zur Bildung von Pentakis(acetonitril)kupfer(II)-hexakis(acetonitril)-kupfer(II)-tetrakis-(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) (2) einem hellblauen Feststoff. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt die Präsenz von P und Cu annähernd im Verhältnis 2:1. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Acetonitril-Komplexes mit der vermutlichen Zusammensetzung $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ schließen. Das Infrarot-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen des Acetonitrils auf und bestätigt somit, dass es sich um eine Acetonitril-Addukt handelt. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung des FAP-Salzes. Es lässt nun aufgrund der durchgeführten Analysen für 2 folgende Reaktionsgleichung postulieren:



Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung 2 ergab die monokline Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 33.340(7) \text{ \AA}$, $b = 9.050(2) \text{ \AA}$, $c = 27.720(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95.11(3)^\circ$ und $Z = 8$.^[84] Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt die aufgrund der übrigen durchgeführten Analysen für die Verbindung 2 vermutete Zusammensetzung. Die Festkörperstruktur von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ beinhaltet von Acetonitril penta- und hexakoordinierte Kupfer(II)-Kationen und ist die erste bekannte koordinationsvariante Kupferverbindung dieser Art.

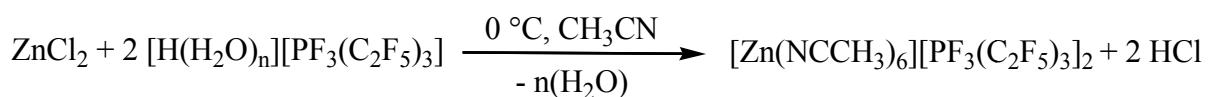
Die transständigen N-Cu1-N-Bindungswinkel ergeben wie für eine oktaedrische Koordination zu erwarten ist 180° . Die N-Cu2-N-Bindungswinkel betragen wie für eine trigonal-bipyramidale Anordnung zu erwarten ist $116.877(9)^\circ$ für die *cis* zueinander stehenden Acetonitril-Liganden und $177.931(15)^\circ$ für die *trans* stehenden Acetonitril-Liganden. Aufgrund der schlechten Datenlage für die Strukturberechnung konnte die Umgebung des FAP-Anions nicht ausreichend bestimmt werden. Daher ist in der folgenden Abbildung nur die Umgebung der beiden kristallographisch unabhängigen und unterschiedlich koordinierten Kupfer(II)-Kationen dargestellt (Abb.6).

Abb. 6: Koordination der Kupfer(II)-Kationen in **2**.

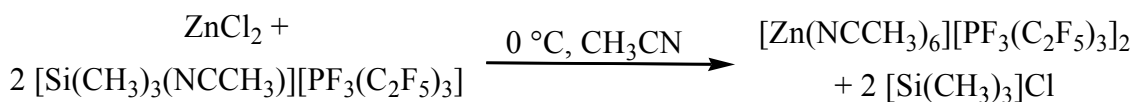
3.1.3 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



Die Reaktion von Zink(II)-chlorid gelöst in Acetonitril mit einem Überschuss von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ führt zur Bildung von Hexakis(acetonitril)zink(II)-bis(tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat) (**3**) einem durchsichtigen kristallinen Feststoff.

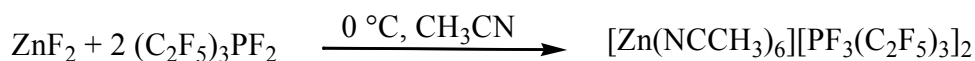


$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ kann alternativ auch durch die Umsetzung von Zink(II)-chlorid mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril erhalten werden.



Desweiteren führt die Reaktion von ZnF_2 gelöst in Acetonitril mit einem Überschuss von $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ebenfalls zur Bildung von **3**. Das überschüssige Lösungsmittel und das

Phosphoran werden durch Umkondensieren entfernt und es verbleiben farblose nadelförmige Kristalle die strukturchemisch untersucht werden.



Die durchgeführten Analysen belegen, dass sich bei allen drei Synthesewegen das gleiche Produkt bildet. Zunächst zeigt die Röntgenfluoreszenzanalyse wie erwartet die Präsenz von P und Zn im Verhältnis von nahezu 2:1. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Acetonitril-Komplexes mit der vermutlichen Zusammensetzung $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ schließen. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen des Acetonitrils auf und bekräftigt somit das es sich um eine Acetonitril-Addukt handelt. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$.

Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **3** ergab die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 22.2809(17)$ Å, $b = 8.8744(4)$ Å, $c = 22.3424(18)$ Å, $\beta = 102.87(1)^\circ$ und $Z = 4$.^[84] Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt die durch die durchgeführten Analysen für die Verbindung **3** vermutete Zusammensetzung, die kationischen und anionischen Bausteine von **3** sind nachfolgend dargestellt.

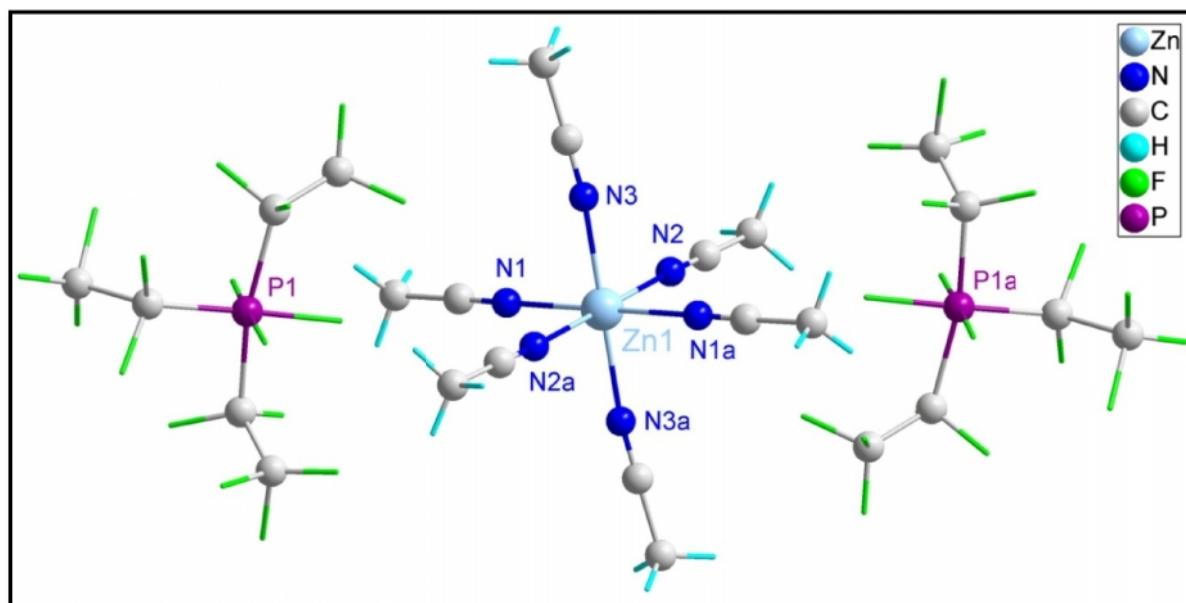


Abb. 7: Kationische und anionische Bausteine von **3**, Symmetriekodierung: (a): 1-x, 1-y, 1-z.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird sind die Zinkkationen in **3** nahezu oktaedrisch von Acetonitril koordiniert. Die transständigen N-Zn-N-Bindungswinkel liegen alle wie erwartet bei 180° und auch die Zn-N-C und N-C-C-Bindungswinkel sind nahezu linear. Die Zn-N-Abstände liegen zwischen 2.1231(2) - 2.1456(1) Å und liegen damit im Bereich, wie sie für die ebenfalls homoleptische Verbindung $[\text{Zn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{AsF}_6]_2$ berichtet werden (2.108(2) - 2.157(2) Å).^[88] Das zweiwertige Metallzentrum ist wie man dem Packungsbild (Abb. 8) entnehmen kann von zwei FAP-Anionen umgeben, in denen das Phosphoratom verzerrt oktaedrisch koordiniert ist. Das FAP-Anion in **3** weist eine beinahe identische Struktur wie das FAP-Anion in **1** und **2** auf. Vor allem die axial stehenden Pentafluorethyl-Gruppen sind wie in **1** und **2** aufgrund des sterischen Drucks mit einem C-P-C-Bindungswinkel von $168.438(4)^\circ$ relativ weit von einer linearen Anordnung entfernt.

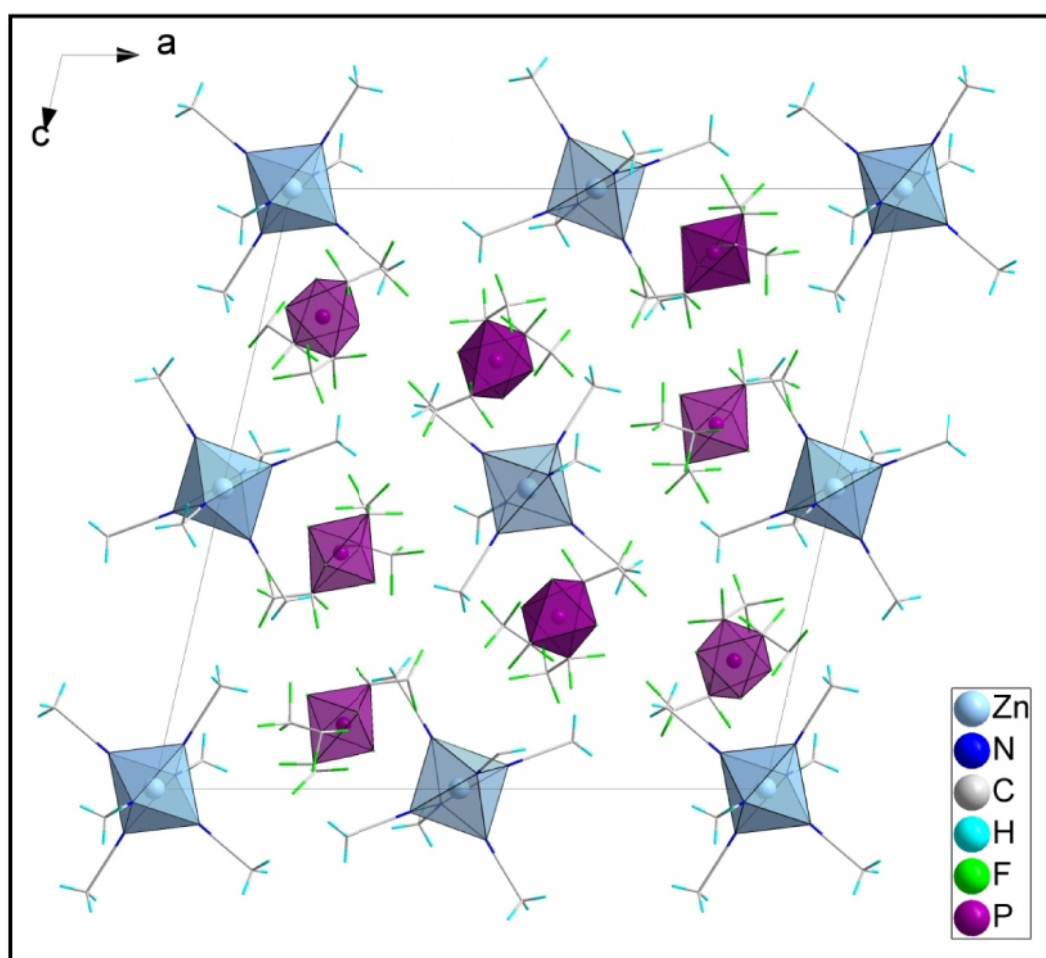
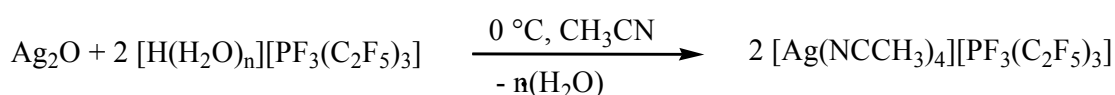


Abb. 8: Packungsbild von **3** entlang der b-Achse.

3.1.4 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



Silber(I)-oxid gelöst in Acetonitril wird mit einem leichten Überschuss von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ versetzt und anschließend über Nacht gerührt. Die überschüssige Säure wird durch Umkondensieren entfernt und es verbleibt eine durchsichtige viskose Flüssigkeit, aus der sich nach wenigen Tagen durchsichtige Kristalle von Tetrakis(acetonitril)silber(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat (**4**) bilden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt wie erwartet ein Phosphor-Silber Verhältnis von etwa 1:1. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Acetonitril-Komplexes von $\text{Ag}^{\text{I}}\text{FAP}$ mit der Zusammensetzung $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ schließen. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen des Acetonitrils auf und bekräftigt somit das es sich um eine Acetonitril-Addukt handelt. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und das ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$.



Auch die Reaktion von AgF gelöst in Acetonitril mit einem Überschuss von $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ führt zur Bildung von **4**. Das überschüssige Lösungsmittel und das Phosphoran werden durch Umkondensieren entfernt und es verbleiben farblose nadelförmige Kristalle die strukturell untersucht werden.

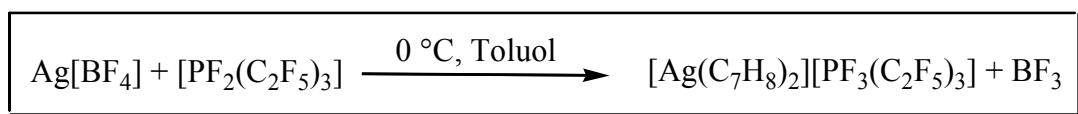


Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **4** ist bisher nicht abschließend gelöst worden.^[84] Es zeigt sich jedoch, dass das Silberkation die erwartete tetraedrische Geometrie aufweist.

3.1.5 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



$\text{Ag}[\text{BF}_4]$ gelöst in Toluol reagiert bei 0°C mit einem Überschuss Tris(perfluoroalkyl)-difluorophosphoran und bildet eine farblose viskose Flüssigkeit von Bis(η^6 -toluol)silber(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat (**5**). Unter Elimination von BF_3 erhält man das Toluol-Addukt $[\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$, wie in der folgenden Reaktionsgleichung dargestellt.



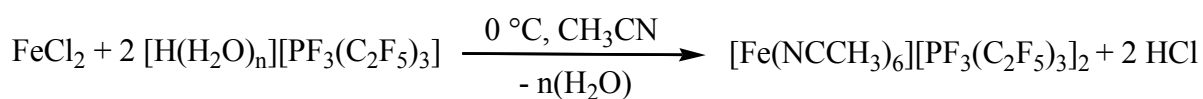
Die erfolgreiche Darstellung von **5** wird durch alle durchgeführten Analysen untermauert. Die Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt wie erwartet ein Phosphor-Silber Verhältnis von annähernd 1:1. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Toluol-Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ schließen. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und Toluol auf. Auch die aufgenommenen ^{19}F -, ^{31}P - und das ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$.

Letztendlich zeigt sich durch die durchgeführte, vorläufige Kristallstrukturanalyse eines Einkristalls von **5**, dass es sich bei der Verbindung um einen kationischen Bis(aren)silber(I)-Komplex handelt der von einem FAP-Anion umgeben wird. Die Festkörperstruktur konnte jedoch bisher nicht abschließend gelöst werden.^[84]

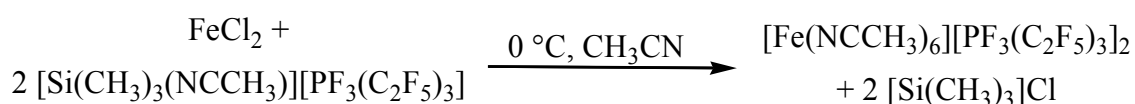
3.1.6 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



Eisen(II)-chlorid reagiert in Acetonitril mit einem Überschuss $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ unter Abgabe von HCl zur Bildung von Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat (**6**) einem gelben kristallinen Feststoff. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt, dass die dargestellte Verbindung Phosphor und Eisen im Verhältnis 3:1 enthält. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Acetonitril-Komplexes mit der vermutlichen Zusammensetzung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ schließen. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen des Acetonitrils auf und bestätigt somit das Vorliegen eines Acetonitril-Adduktes. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **6**. Es lässt sich nun für **6** folgende Reaktionsgleichung postulieren:



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ kann auch alternativ durch die Umsetzung von Eisen(II)-chlorid mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril erhalten werden.



Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **6** ergab die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 22.3551(17) \text{ \AA}$, $b = 8.8896(4) \text{ \AA}$, $c = 22.4552(18) \text{ \AA}$ und $\beta = 102.80(1)^\circ$.^[84] Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt die durch die durchgeführten Analysen für die Verbindung **6** vermutete Zusammensetzung, die kationischen und anionischen Bausteine von **6** sind nachfolgend dargestellt (Abb. 9).

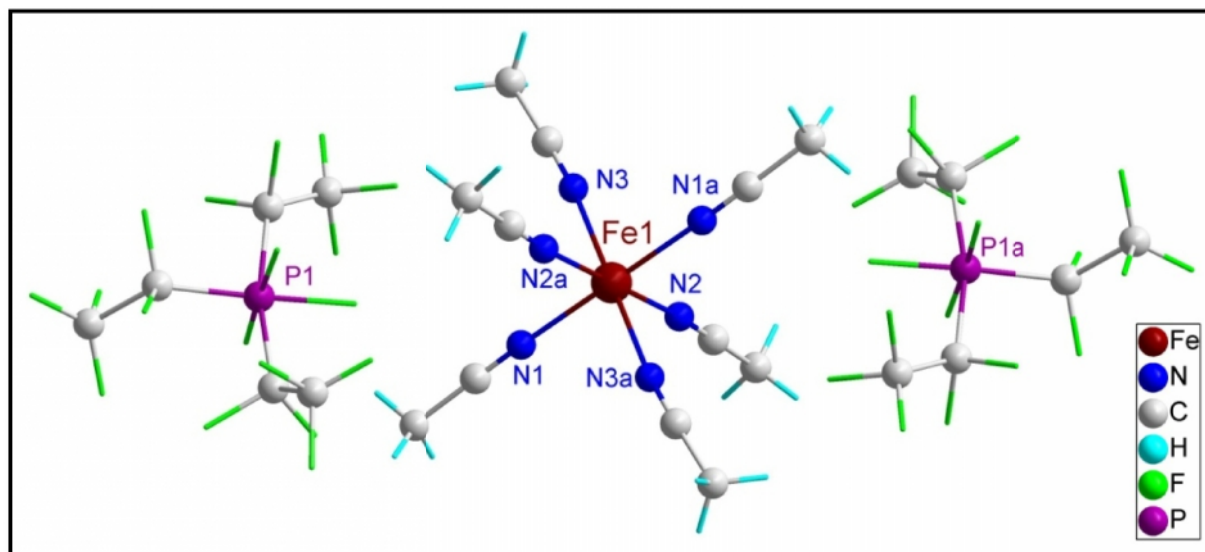


Abb. 9: Kationische und anionische Bausteine von **6**, Symmetriekodierung: (a): 1-x, 1-y, 1-z.

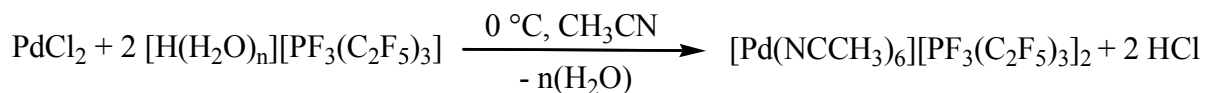
Wie aus der Abbildung 9 ersichtlich wird ist das Eisenkation in **6** nahezu oktaedrisch von Acetonitril koordiniert. Die transständigen N-Fe-N-Bindungswinkel liegen alle wie erwartet bei 180° und auch die cisständigen-Bindungswinkel liegen sehr nahe bei 90° . Auch die Zn-N-C und N-C-C-Bindungswinkel sind als nahezu linear anzusehen. Die Fe-N-Abstände betragen zwischen 2.1326(1) - 2.1673(2) Å und liegen damit im Bereich des Fe-N-Bindungsabstandes wie sie für die ebenfalls homoleptische Verbindung $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6][\text{SbF}_6]_2$ (2.153(2) Å) berichtet wird.^[89] Das zweiwertige Metallzentrum ist in der Festkörperstruktur von zwei FAP-Anionen umgeben, in denen das Phosphoratom erneut verzerrt oktaedrisch koordiniert ist.

3.1.7 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von

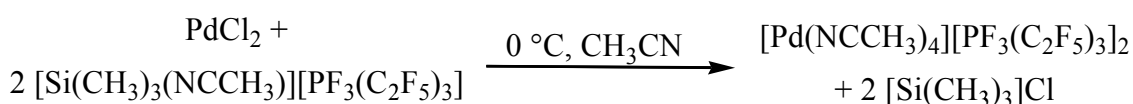


Die Reaktion von Palladium(II)-chlorid gelöst in Acetonitril mit einem Überschuss von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ führt zur Bildung von Hexakis(acetonitril)palladium(II)-bis(tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat) (**7**) einem gelb-orangen kristallinen Feststoff. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt nahezu ein P-Pd-Verhältnis von 2:1. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse lässt auf das Vorliegen eines Acetonitril-Komplexes mit der Summenformel $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ schließen. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-

Schwingungen des Acetonitrils auf und bestätigt somit das Vorliegen eines Acetonitril-Adduktes. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **7**. Es lässt sich nun folgende Reaktionsgleichung postulieren:



$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ kann ebenfalls durch die Umsetzung von Palladium(II)-chlorid mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril erhalten werden.



Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **7** ergab die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 9.007(2)$ Å, $b = 12.093(2)$ Å, $c = 17.085(3)$ Å, $\beta = 103.03(3)^\circ$ und $Z = 2$.^[84] Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt die durch die durchgeführten Analysen vermutete Zusammensetzung. Die kationischen und anionischen Bausteine von **7** sind nachfolgend dargestellt (Abb. 10).

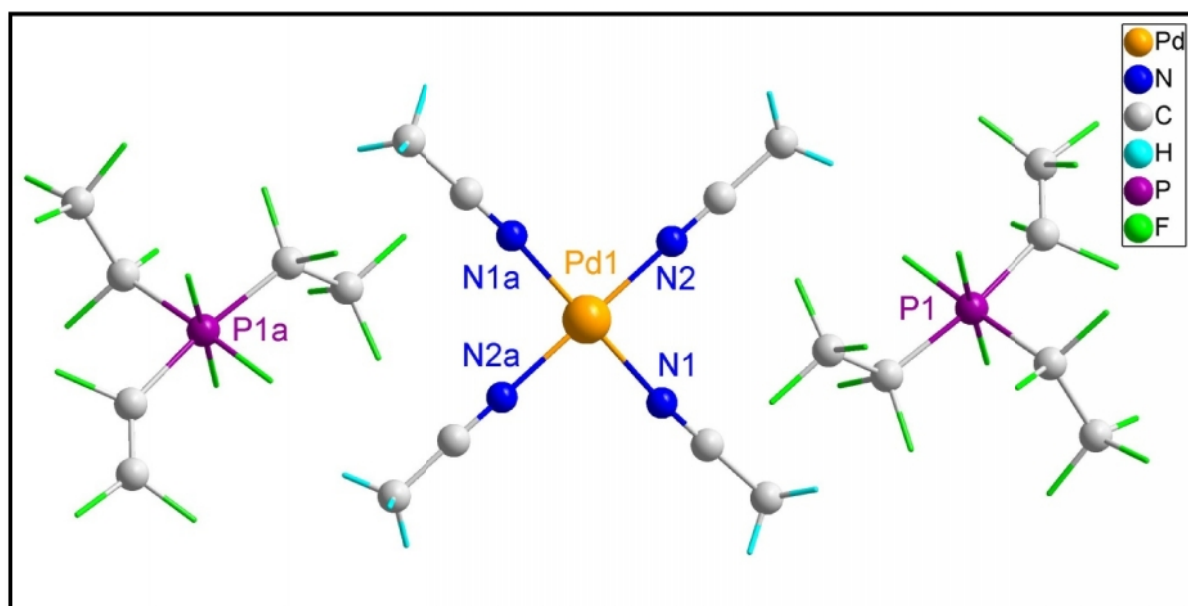


Abb. 10: Kationische und anionische Bausteine von **7**, Symmetriekodierung: (a): 1-x, 1-y, z.

Das Palladium-Kation weist die erwartete quadratisch planare Geometrie auf, mit trans-ständigen N-Pd-N-Winkeln von $180(9)^\circ$ und cis-ständigen N-Pd-N-Winkeln von $88.957(7)^\circ$

und $91.043(8)^\circ$. Sowohl die Pd-N-C-Winkel ($172.578(13)^\circ$ - $176.884(13)^\circ$) als auch die N-C-C-Winkel ($178.644(13)^\circ$ - $179.510(5)^\circ$) sind mit einer nur leichten Abweichung vom 180° -Winkel als annähernd linear zu betrachten. Die Pd-N-Bindungsabstände liegen zwischen $1.9719(3)$ - $1.9775(6)$ Å. Die erwähnten Bindungswinkel und Bindungslängen stimmen mit den Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen des Tetraacetonitrilpalladium(II)-Kations, welches in Salzen mit den Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ kristallisiert, nahezu überein.^[90, 91] Das zweiwertige Metallzentrum wird in der Festkörperstruktur von zwei FAP-Anionen umgeben in denen das Phosphoratom verzerrt oktaedrisch koordiniert ist, wie auch dem Packungsbild von **7** zu entnehmen ist (Abb. 11).

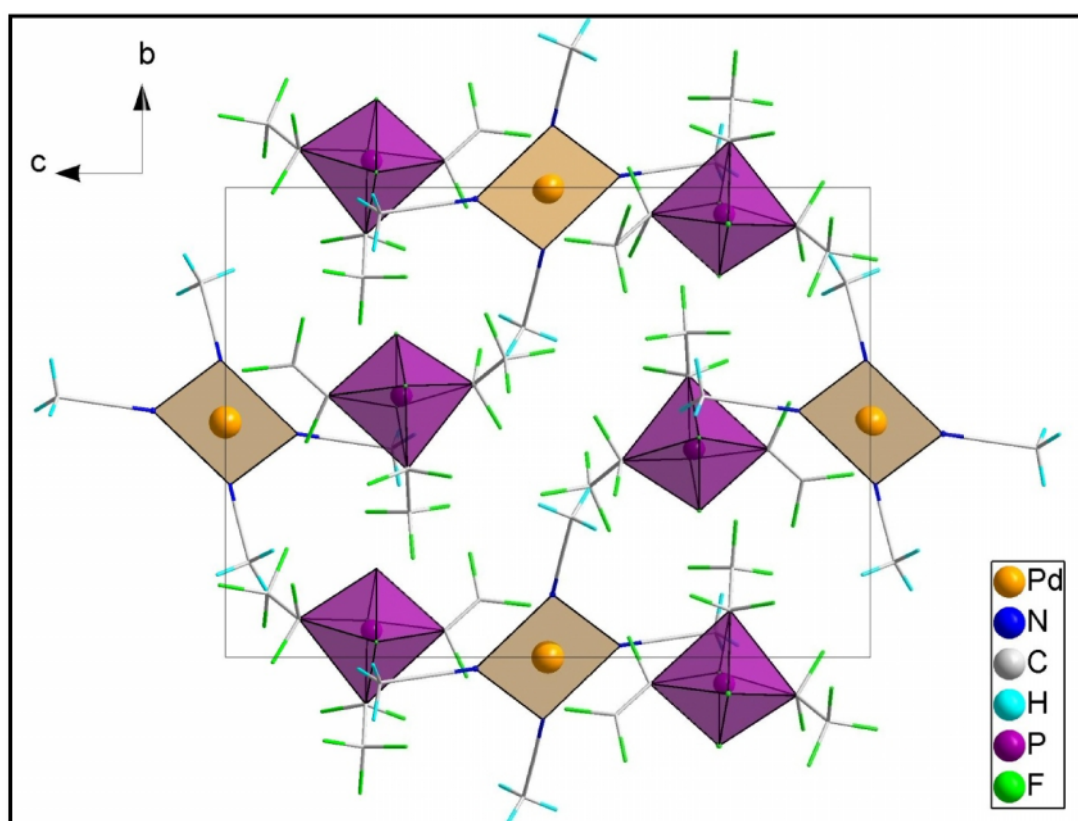
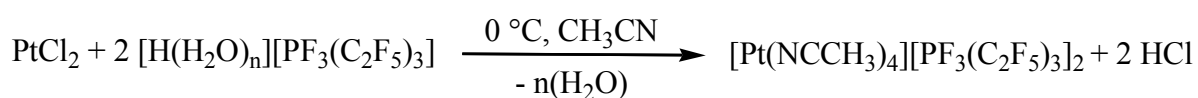


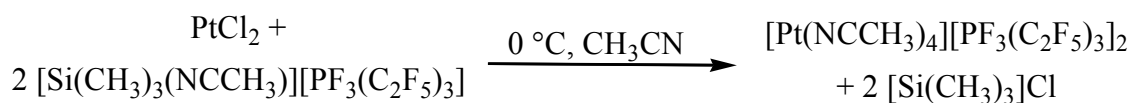
Abb. 11: Packungsbild von **7** entlang der a-Achse.

3.1.8 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (**8**)

Die Reaktion von Platin(II)-chlorid, gelöst in Acetonitril mit einem Überschuss von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ führt zur Bildung von Hexakis(acetonitril)platin(II)-bis(tris(pentafluoräthyl)trifluorophosphat) (**8**) einem gelben kristallinen Feststoff. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt annähernd ein P-Pt-Verhältnis von etwa 1:1, obwohl man nahezu ein 2:1 Verhältnis erwarten würde. Das IR-Spektrum jedoch weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen des Acetonitrils auf, wie sie bereits für die anderen FAP-Salze erhalten wurden und bestätigt somit das Vorliegen eines FAP-Salzes das wiederum als Acetonitril-Addukt anfällt. Auch die aufgenommenen ^{19}F -, ^{31}P - und das ^1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **8**. Es lässt sich nun folgende Reaktionsgleichung postulieren:

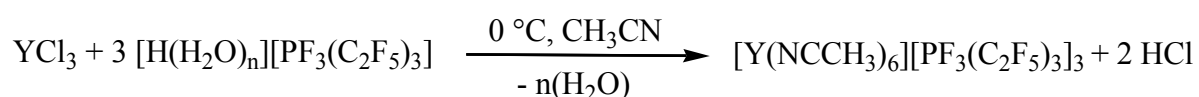


$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_y][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ kann ebenfalls durch die Umsetzung von PtCl_2 mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril erhalten werden.

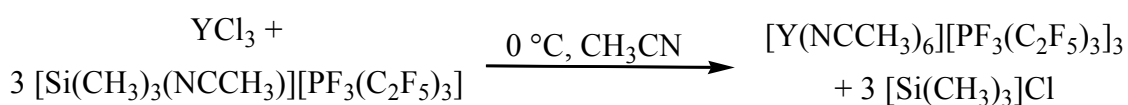


3.1.9 Synthese und Charakterisierung von $[Y^{III}(NCCH_3)_6][PF_3(C_2F_5)_3]_3$ (**9**)

Die Reaktion von YCl_3 gelöst in Acetonitril mit einem Überschuss von $H(H_2O)_n[FAP]$ führt zur Bildung von Tetrakis(acetonitril)yttrium(III)-tris(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat) (**9**), einem weißen Feststoff. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt ein P-Y-Verhältnis von etwa 1:3 wie man es für ein dreifach von FAP koordiniertes Yttriumkation erwarten würde. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das FAP-Anion und für C-N-Schwingungen des Acetonitrils auf und bestätigt somit das Vorliegen eines FAP-Salzes das wiederum als Acetonitril-Addukt anfällt. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und das 1H -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **9**. Es lässt sich nun folgende Reaktionsgleichung postulieren:



$[Y^{III}(NCCH_3)_y][PF_3(C_2F_5)_3]_3$ kann auch durch die Umsetzung von YCl_3 mit $[Si(CH_3)_3(NCCH_3)][PF_3(C_2F_5)_3]$ in Acetonitril erhalten werden.



3.2 Bis(pentafluorethyl)phosphinate

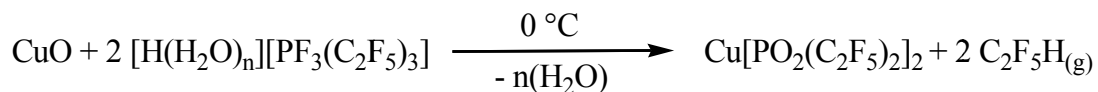
3.2.1 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



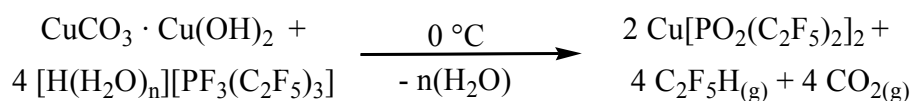
Bei der Umsetzung von Kupfer(II)-oxid mit der Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorigen Säure $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ im Molverhältniss 1:3 bildet sich zunächst eine schwach blaue Lösung. Die leichte Blaufärbung deutet auf einen hydratisierten Kupfer-Komplex hin. Nach dem Umkondensieren der überschüssigen Säure verbleibt ein hellblaues luft- und hydrolyseempfindliches Pulver von *catena*-Poly[bis(μ -pentafluoroethylphosphinato)kupfer(II)] (**10**). Die für **10** durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt ein P-Cu-Verhältnis von 2:1. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für eine Phosphinatverbindung auf. Auch die ^{19}F -, ^{31}P - und das ^1H -NMR-Spektren lassen auf die Darstellung von $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ schließen.

Um das thermische Verhalten der Verbindung **10** zu untersuchen wurde zusätzlich eine DTA/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt. Die Probe wurde mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25 °C bis 650 °C aufgeheizt. Die DTA-Kurve weist zunächst einen endothermen Effekt bei 104.1 °C auf, gefolgt von einem Massenverlust von 9.36% was der Abspaltung eines CF_3 Fragmentes entspricht (theoretischer Massenverlust 10.38%). Weiterhin ist ein endothermer Effekt bei 137.1 °C zu beobachten, gefolgt von einem Massenverlust von 10.2%, was wiederum der Abspaltung eines CF_3 Fragmentes entspricht (theoretischer Massenverlust 10.38%). Sowohl bei 104.1 °C als auch bei 137.1 °C konnte im Massenspektrum eine erhöhte Intensität des Peaks bei $m/z = 69$ (CF_3) detektiert werden. Der folgende endotherme Effekt bei 374.7 °C gefolgt von einem Massenverlust von 40.31% entspricht der Abspaltung von zwei C_2F_5 Fragmenten (theoretischer Massenverlust 35.9%). Der exotherme Effekt bei 441.3 °C und der resultierende gesamte Massenverlust von 59.87% bis zu diesem Punkt, lässt auf die vollständige Zersetzung von **10** und die anschließende Bildung von CuPF_6 schließen (theoretischer Massenverlust 68.64%).

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mittels Elementaranalyse zeigt eine Übereinstimmung zwischen dem bestimmten und dem berechneten Wert für die vermutete Verbindung (14.42% (ber.), 14.27% (gef.)). Es lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Ein weiterer Weg zur Darstellung von **10** ist der Umsatz des basischen Kupfercarbonates $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ bei 0°C mit $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$. Auch hier löst sich das Kupfersalz $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ unter Blaufärbung und nach Umkondensation der Säure verbleiben luft- und hydrolyse- empfindliche hellblaue Kristalle.



Die Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **10** ergab die triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$, mit den Gitterparametern $a = 5.090(1) \text{ \AA}$, $b = 11.010(2) \text{ \AA}$, $c = 17.960(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.30(3)^\circ$, $\beta = 81.90(3)^\circ$, $\gamma = 76.80(3)^\circ$ und $Z = 2$.^[84] Abbildung 12 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **10**.

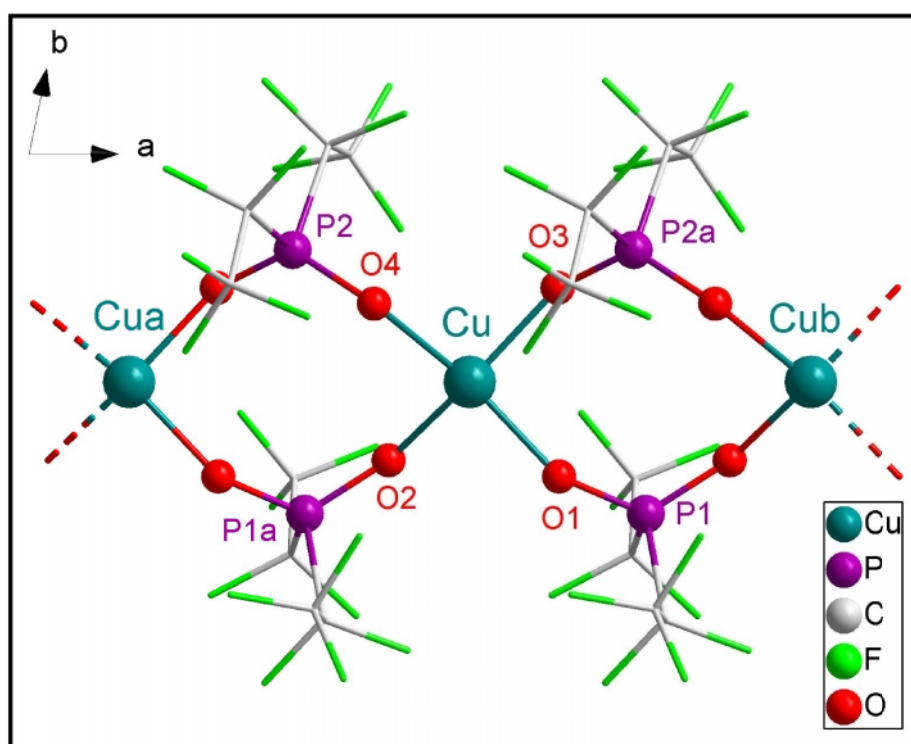


Abb. 12: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **1** in Richtung der c-Achse
Symmetriekodierung: (a): $1+x, y, z$; (b): $-1+x, y, z$.

Die vorläufige Kristallstruktur von **10** besteht aus endlosen Ketten, die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen und sich aus Achtringen zusammensetzen. Jeder der

Achtringe besteht dabei aus zwei Kupferatomen, die über zwei Phosphinatgruppen verbrückt werden. Eine sehr ähnliche Struktur besitzt die analoge Verbindung $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$, die im Gegensatz zu **10** statt Pentafluoroethyl- Ethyl-Gruppen enthält. Die Kupferatome in **10** besitzen analog zu $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ aber auch zu $\{\text{Cu}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ eine abgeflachte tetraedrische Geometrie mit D_{2d} Symmetrie.^[92, 93] Vier der O-Cu-O-Bindungswinkel sind merklich kleiner ($92.15(2)^\circ$ - $92.96(2)^\circ$) und zwei deutlich größer ($145.92(3)^\circ$ - $155.71(3)^\circ$) als der Standardwinkel 109.5° . Die Cu-O-Bindungslängen von **10** liegen zwischen $1.9048(4)$ Å und $1.9336(4)$ Å und kommen somit dem für $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ und $\{\text{Cu}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ ermittelten Werten $1.924(3)$ Å - $1.920(4)$ Å sehr nahe. Die für P-O ($1.4701(5)$ - $1.4849(3)$ Å) bestimmten Bindungslängen sind etwas kürzer als die für $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ $1.526(4)$ Å berichteten Werte.^[92, 93] Die P-C-Abstände in **10** sind vermutlich aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Fluoratome mit $1.8367(4)$ - $1.8768(7)$ Å etwas länger als in $\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ ($1.807(4)$ Å). Der Cu-Cu-Abstand entlang der Kette beträgt $5.090(1)$ Å und ist damit ein wenig länger als in der Ethyl- $4.9555(8)$ Å bzw. n-Butyl- $4.938(2)$ Å analogen Verbindung.^[92, 93] Auch die Bindungswinkel an den Kupfer-, Phosphor- und Sauerstoff-Atomen sind überwiegend übereinstimmend mit den entsprechenden Werten der zuvor genannten analogen Verbindungen.^[92, 93] Im folgenden sind weiterhin die Ausschnitte aus der Kettenstruktur in der kristallographischen Blickrichtung a bzw. b dargestellt (Abb. 13).

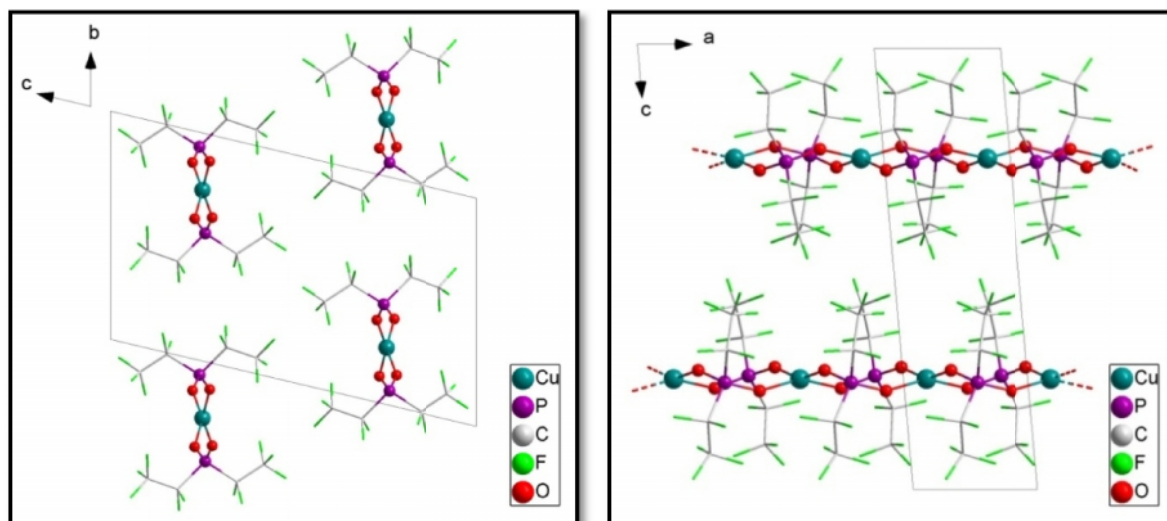


Abb. 13: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **10** in Richtung der a-Achse (links) und b-Achse (rechst).

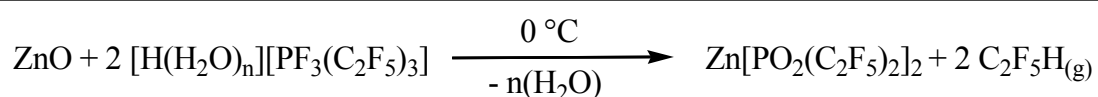
3.2.2 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von



Die Reaktion von Zink(II)-oxid mit $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ im Molverhältniss 1:3 liefert eine farblose Lösung. Nach dem Umkondensieren der überschüssigen Säure verbleiben farblose nadelförmige Kristalle von *catena*-Poly[bis(μ -pentafluoroethylphosphinato)zink(II)] (**11**). Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse von **11** zeigt ein P-Zn-Verhältnis von nahezu 2:1. Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für Phosphinate auf und ist annähernd identisch mit dem für **10** bestimmten IR-Spektrum. Auch die ^{19}F , ^{31}P - und das ^1H -NMR-Spektren lassen auf die Darstellung eines Zinkphosphinates mit der Summenformel $\{\text{Zn}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ schließen.

Um das thermische Verhalten der Verbindung **11** zu untersuchen wurde zusätzlich eine DTA/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt. Die Probe wurde mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25 °C bis 650 °C aufgeheizt. Die DTA-Kurve weist zunächst einen endothermen Effekt bei 102.8 °C auf, gefolgt von einem Massenverlust von 11.25% was der Abspaltung eines CF_3 Fragmentes entspricht (theoretischer Massenverlust 10.34%). Weiterhin ist ein endothermer Effekt bei 133.8 °C zu beobachten gefolgt von einem Massenverlust von 18.38% was der Abspaltung eines C_2F_5 Fragmentes entspricht (theoretischer Massenverlust 17.83%). Der exotherme Effekt bei 438.2 °C und der resultierende gesamte Massenverlust von 80.51% bis zu diesem Punkt, lässt auf die vollständige Zersetzung von **11** und der anschließenden Bildung von ZnF_2 schließen (theoretischer Massenverlust -84.35%).

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mittels Elementaranalyse zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen dem bestimmten und dem berechneten Wert für die vermutete Verbindung (14.40% (ber.), 14.22% (gef.)). Es lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Die vorläufige Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **11** ergab die monokline Raumgruppe $\text{C}2/c$, mit den Gitterparametern $a = 20.486(3) \text{ \AA}$, $b = 10.0837(12) \text{ \AA}$,

$c = 9.8591(12) \text{ \AA}$, $\beta = 102.16(2)^\circ$ und $Z = 8$.^[84] Abbildung 14 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **11**.

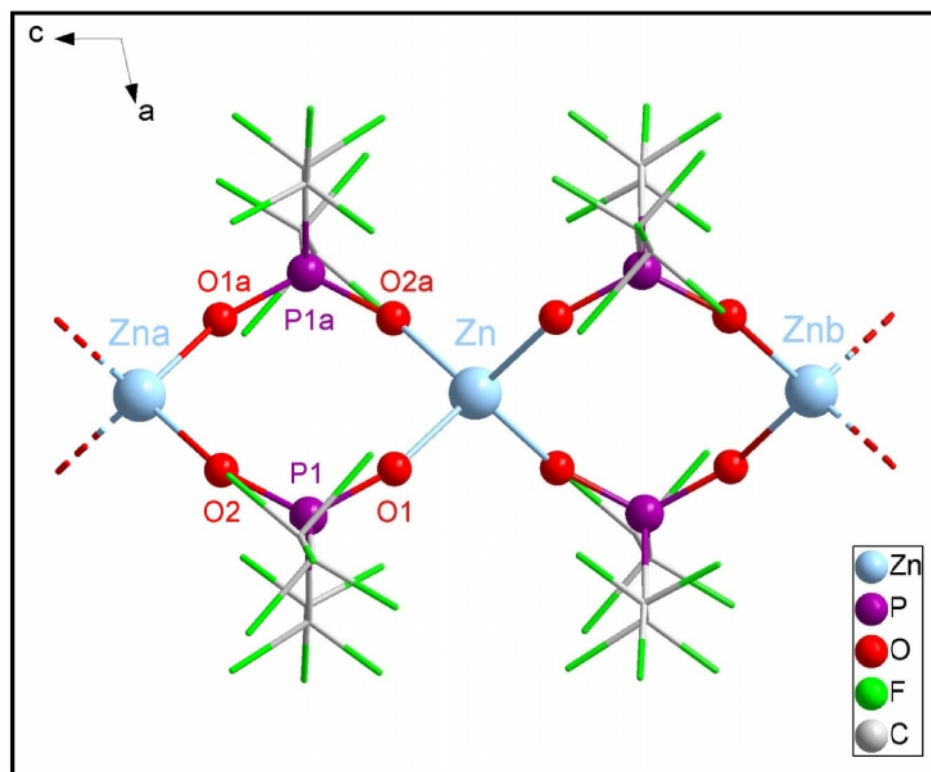


Abb. 14: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **11** in Blickrichtung der b-Achse
Symmetriekodierung: (a): $-x, -y, -z$. (b): $-x, -y, -1-z$.

Die Kristallstruktur von **11** besteht aus endlosen Ketten, die entlang der kristallographischen c-Achse verlaufen und sich aus Achtringen zusammensetzen. Jeweils zwei Zinkatome sind über Achtringe über zwei Phosphinatgruppen verbrückt. Die Struktur ist also durchaus vergleichbar mit **10**, wobei das Zink-Atom eine deutlich weniger verzerrte also nahezu homoleptische tetraedrische Geometrie aufweist. Zwei der O-Zn-O-Bindungswinkel sind etwas kleiner ($103.038(3)^\circ$), zwei etwas größer ($115.072(2)^\circ$ - $116.436(3)^\circ$) als 109.5° und die anderen beiden entsprechen mit $109.867(3)^\circ$ ziemlich genau dem idealen Tetraderwinkel. Auch die übrigen Bindungswinkel an den Kupfer-, Phosphor- und Sauerstoff-Atomen sind überwiegend übereinstimmend mit den entsprechenden Werten der vorab genannten analogen Verbindungen.^[94, 95] Eine Ausnahme stellen die Zn-O-P-Winkel dar ($152.338^\circ(4)$ - $153.514(4)^\circ$) die deutlich gestreckter sind als die für $[\text{Zn}(\text{CH}_2((\text{Ph})\text{PO}_2)_2)]_\infty$ angeführten Bindungswinkel ($120.64(17)^\circ$ - $131.42(17)^\circ$) und eher denen in **10** bestimmten Werten gleichen. Die Zn-O-Bindungslängen von **11** liegen zwischen $1.9136(2) \text{ \AA}$ und $1.9226(3) \text{ \AA}$ und sind somit im Bereich wie sie für ähnliche Substanzen wie $\text{Zn}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_2]_2$ oder $[\text{Zn}(\text{CH}_2((\text{Ph})\text{PO}_2)_2)]_\infty$ berichtet wurden.^[94, 95] Die für P-O ($1.4577(2) \text{ \AA}$ - $1.4579(2) \text{ \AA}$)

bestimmten Bindungslängen sind etwas kürzer als die für $\text{Zn}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_2]_2\}_\infty$ oder auch für $[\text{Zn}(\text{CH}_2((\text{Ph})\text{PO}_2)_2)]_\infty$ berichteten Werte. Die P-C-Abstände sind mit 1.8052(2) - 1.8477(2) Å in Übereinstimmung mit den aus der Literatur gefundenen Werten.^[94, 95] Der Zn-Zn-Abstand entlang der Kette beträgt 4.9301(6) Å, ist also fast identisch mit dem Cu-Cu-Abstand 5.090(1) Å der für **10** ermittelt wurde. Im folgenden sind die Ausschnitte aus der Kettenstruktur von **11** in der kristallographischen Blickrichtung a und b dargestellt (Abb. 15).

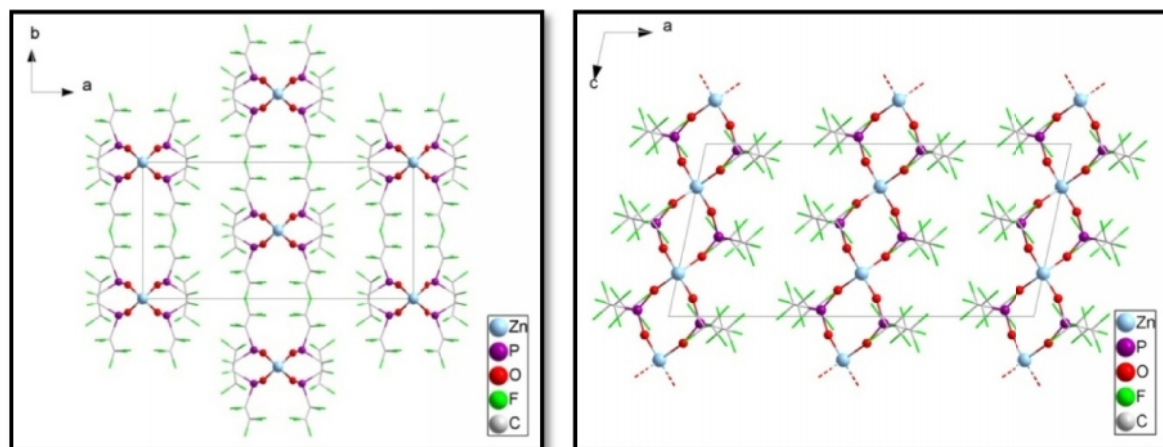


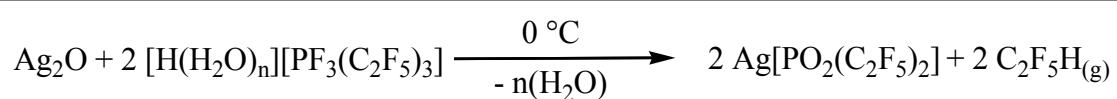
Abb. 15: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **11** in Blickrichtung der a-Achse (links) und b-Achse (rechts).

Bisher sind nur sehr wenige Festkörperstrukturen von Zinkphosphinaten bekannt.^[83,84] Es lässt sich daher feststellen, dass **11** einen weiteren wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser Verbindungsklasse leistet. Alle Zinkphosphinate sind in der Regel monodimensionale Koordinationspolymere mit einfach-, zweifach- oder auch dreifacher Phosphinatverbrückung.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $\{\text{Ag}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_2\}_\infty$ (**12**)

Die Reaktion von Ag_2O mit $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ im Molverhältniss 1:3 liefert eine farblose Lösung. Nach Umkondensation der überschüssigen Säure verbleibt ein weißes Pulver von *catena*-Poly $[(\mu\text{-pentafluoroethylphosphinato})\text{silber(I)}]$ (**12**). Das IR-Spektrum weist spezifische Banden für das Phosphinat auf. Auch die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen die Darstellung von **12**.

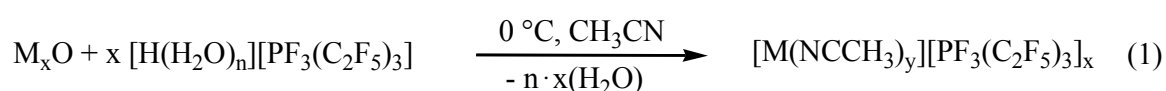
Um das thermische Verhalten der Verbindung **12** zu untersuchen wurde zusätzlich eine DTA/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt. Die Probe wurde mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25 °C bis 650 °C aufgeheizt. Die DTA-Kurve weist zunächst einen endothermen Effekt bei 54.58 °C auf, gefolgt von einem Massenverlust von 14.09% was der Abspaltung eines CF_3 Fragmentes entspricht (theoretischer Massenverlust 16.91%). Weiterhin ist ein starker endothermer Effekt bei 261.3 °C zu beobachten gefolgt von einem Massenverlust von 54.37% was der Abspaltung eines C_2F_5 Fragmentes entspricht (theoretischer Massenverlust 58.3%). Der exotherme Effekt bei 315 °C und der resultierende gesamte Massenverlust von 68.46% bis zu diesem Punkt, lässt auf die vollständige Zersetzung von **12** und der anschließenden Bildung von AgF schließen (theoretischer Massenverlust = 68.9%). Es lässt sich nun für **12** folgende Reaktionsgleichung postulieren:



3.3 Vergleichende Betrachtungen zu den FAP-Salzen und Bis(pentafluorethyl)phosphinaten

3.3.1 Syntheserouten für die FAP-Salze

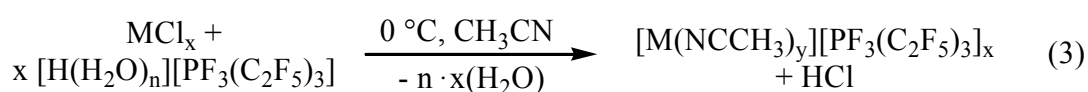
Ein Überblick über die verschiedenen Syntheserouten, um FAP-Salze mit der Zusammensetzung $[M(\text{NCCH}_3)_x][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_x$ bzw. $[M(\text{C}_7\text{H}_8)_x][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ zu synthetisieren ist im folgenden zusammenfassend dargestellt. Ursprünglich war die Darstellung von FAP-Salzen durch die Reaktion der Metalloxide (M_xO) mit $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ nach folgendem Reaktionsschema beabsichtigt (Reaktion 1).



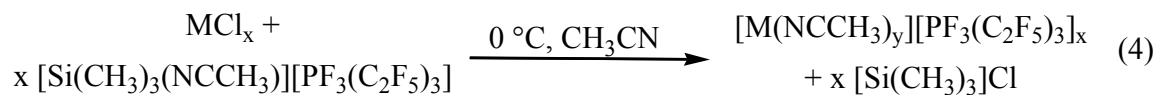
Die Reaktion wurde mit folgenden Metalloxiden durchgeführt: CuO , ZnO , Ag_2O . Nur im Falle von Silber(I)oxid wird unter Abspaltung von Wasser das FAP-Salz $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (**4**) erhalten. **4** erhält man auch durch die Metathesereaktion von $\text{K}[\text{FAP}]$ mit $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ bzw. $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ jedoch nur unter unvollständiger Umsetzung (Reaktion 2).



Desweiteren verläuft die Umsetzung zahlreicher Metallchloride (CuCl , ZnCl_2 , PdCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , PtCl_2 , YCl_3) mit $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ in CH_3CN erfolgreich unter Bildung der entsprechenden FAP-Salze (Reaktion 3).



Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von [FAP]-Salzen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{NCCH}_3)_y][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_x$ ist die Umsetzung der oben genannten Metallchloride mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (Reaktion. 4).



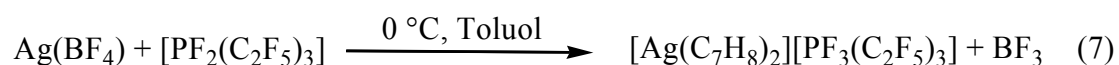
Die Synthese von $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ erfolgt durch die Einkondensation von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}]$ zu $[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril (Reaktion 5).^[136]



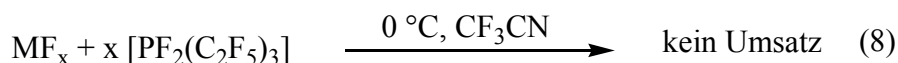
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung dieser Salze ist die Umsetzung von Metallfluoriden (AgF , ZnF_2 , CuF_2) in CH_3CN mit dem Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran (Reaktion 6).



Außerdem wird das folgende Toluol-Addukt eines FAP-Salzes $[\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{FAP}]$ (**5**) bei der Umsetzung von AgBF_4 mit dem Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran unter Abspaltung von BF_3 erhalten (Reaktion 7).

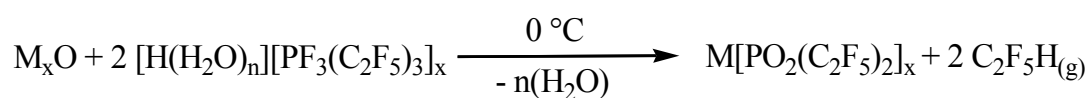


Die Verwendung von diversen anderen Lösungsmitteln wie Diethylether, DME, Diglyme, THF, 1,4-Dioxan, Chloroform, Dichlormethan, n-Hexan und Trifluoracetonitril in den oben gezeigten Syntheserouten führte nicht zur Darstellung der gewünschten FAP-Salze. Nachfolgend ist beispielhaft die Umsetzung des Tris(pentafluorethyl)difluorophosphorans in Trifluoracetonitril mit den entsprechenden Metallfluoriden ($\text{M} = \text{Cu}$, Zn , Ag) dargestellt (Reaktion 8).

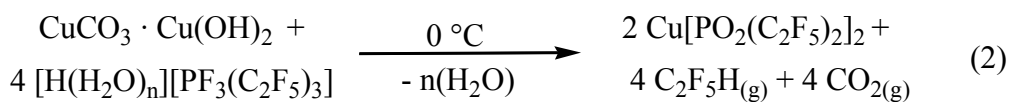


3.3.2 Syntheserouten für die Bis(pentafluorethyl)phosphinate

Von Interesse ist desweiteren das die Syntheseroute $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ mit Metalloxiden wie Ag_2O , CuO , ZnO ohne den Zusatz von Lösemitteln, zur Bildung von Phosphinaten mit der Zusammensetzung $\text{M}[\text{PO}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$ führt. Hierbei wird der Überschuss der Säure $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ jeweils so gewählt, dass sich das entsprechende Oxid vollständig bei 0 °C löst.

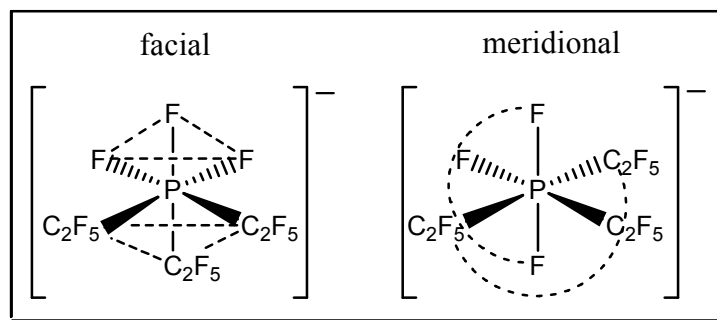


Diesselben Produkte können natürlich auch durch den Einsatz von Carbonaten, wie hier am Beispiel der Umsetzung des basischen Kupfercarbonates mit $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ gezeigt, erhalten werden.



3.3.3 NMR-Spektroskopischer Vergleich der FAP-Salze

Der über die ^{19}F -NMR-Spektren durchgeführte Vergleich zeigt eine große Varianz in den Verhältnissen der Anteile an meridionaler und facialer Anordnung des FAP-Anions in den dargestellten Verbindungen. In der facialen Form sitzen die gleichartigen Liganden jeweils an den Ecken einer Dreiecksfläche (Fläche = lat. facies) und in der meridionalen Form auf einem Teil eines Längskreises (Meridian).



So bildet das Kupfer(II)-Salz nur die meridionale Form aus. Das Zink(II)- und das Kupfer(I)-Salz beinhalteten mit etwa 3% und 6% nur geringe Anteile an der facialen Form. Beide Silber(I)-Salze und das Yttrium(III)-Salz liegen mit etwa 9% facialer Form in der Nähe der von uns für die Säure $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ bestimmten Werte. Eisen(II)- und Palladium(II)-FAP haben mit etwa 13% bzw. 20% den höchsten Anteil an der facialen Form (Tab. 1).

Tab. 1: Anteil an meridionaler und facialer Form in den FAP-Salzen.

Verbindungen	Anteil an meridionaler und facialer Form
$\text{H}(\text{aq})[\text{FAP}]$	92% / 8%
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{FAP}]_2$ (2)	100% / 0%
$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$ (3)	97% / 3%
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (1)	94% / 6%
$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{FAP}]$ (5)	91.5% / 8.5
$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (4)	91% / 9%
$[\text{Y}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_3$ (9)	91% / 9%
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$ (6)	87% / 13%
$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$ (7)	80% / 20%

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{FAP}]_2$ ist im folgendem dargestellt (Abb.16). Im Spektrum sind die Dublett-Signale der PF - und PF_2 -Gruppen erkennbar (-46.19 d ($^1J_{\text{P,F}} = 889 \text{ Hz}$, PF); -90.09 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 898 \text{ Hz}$, PF_2)) es liegt also nur die meridionale Form vor (Abb. 17).

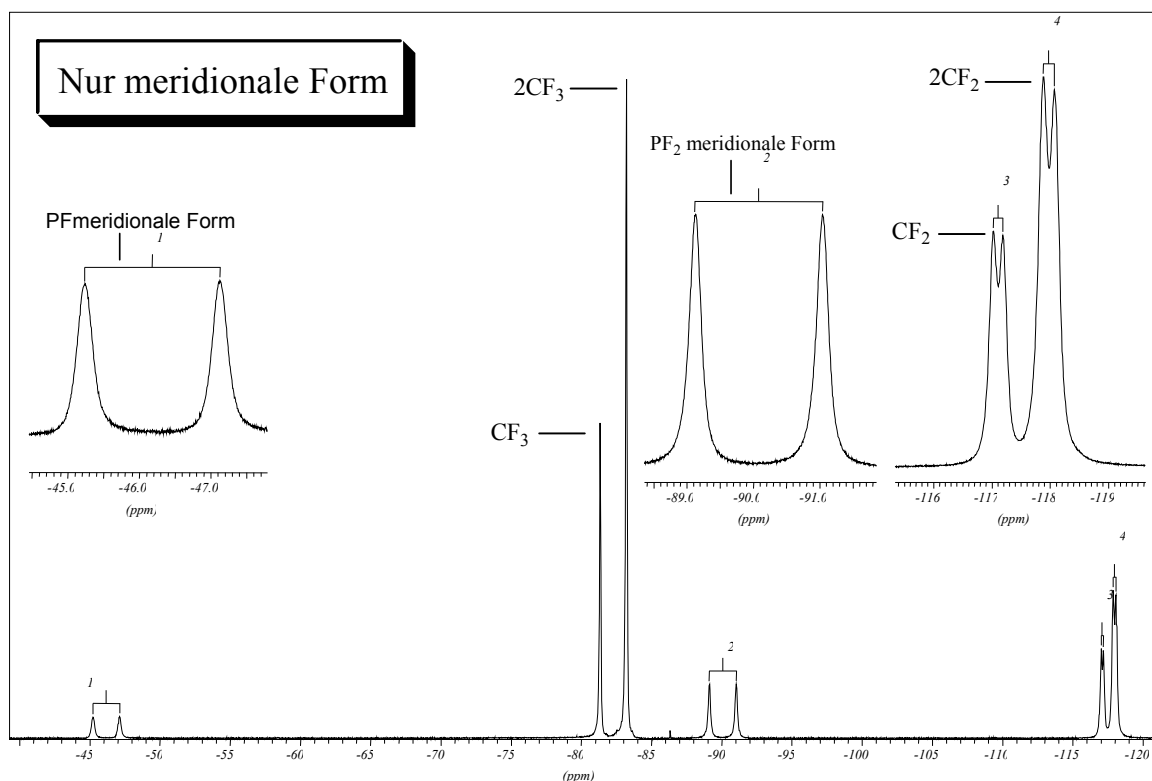


Abb. 16: ^{19}F -NMR $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{FAP}]_2$.

Im ^{19}F -NMR von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$ taucht zusätzlich zu diesen Signalen das Dublett der PF_3 -Gruppe der facialen Form auf (-45.28 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 890 \text{ Hz}$, PF); -69.54 d, (PF); -88.73 d, m (PF_2)) (Abb. 17). Die übrigen Signale sind in allen von uns aufgenommenen Spektren für die FAP-Salze nahezu identisch. Sie lassen sich den CF_3 - (-81.34 m (CF_3); -83.04 m, (2CF_3)) und CF_2 - (-116.72 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 81 \text{ Hz}$, 1CF_2); -117.34 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 98 \text{ Hz}$, 2CF_2)) Gruppen zuordnen. Auch alle ^{31}P -NMR-Spektren der FAP-Salze sind nahezu identisch und zeigen alle ein Dublett vom Triplett vom Multipllett bei etwa -146.6 ppm auf. Die genauen NMR-Daten und die dazugehörigen Kopplungskonstanten für alle dargestellten Verbindungen sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

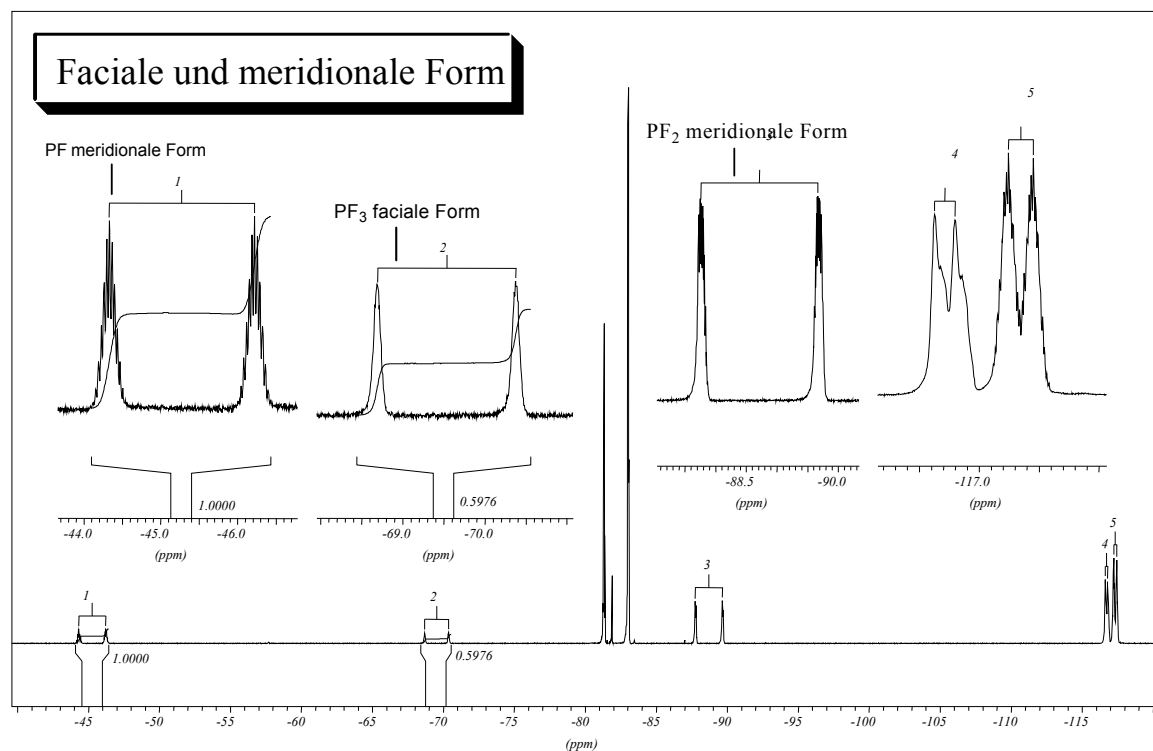


Abb. 17: ^{19}F -NMR $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Anteile an meridionaler und facialer Form unabhängig von der gewählten Syntheseroute (Metathese- bzw. Säure-Base- Reaktion) in den dargestellten Salzen identisch sind. Es besteht also eine Abhängigkeit vom Metallzentrum, was die Anteile an facialer bzw. meridionaler Form in den FAP-Salzen anbelangt.

3.3.4 Thermogravimetrische Analysen der FAP-Salze

Um das thermische Verhalten der dargestellten FAP-Salze zu untersuchen wurde eine DTA/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt (Abb. 18). Die Proben wurden mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25 °C bis 670 °C aufgeheizt. Abbildung 20 zeigt die thermische Zersetzung von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$.

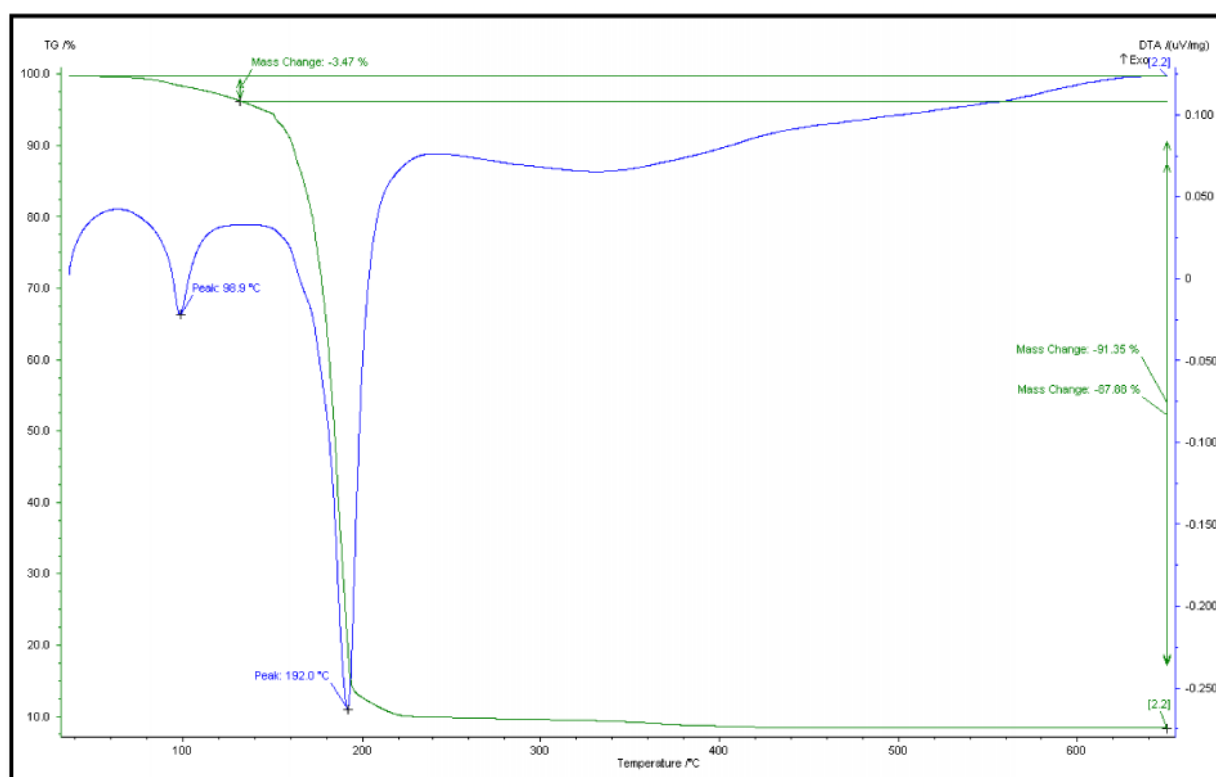


Abb. 18: DTA/TG-Messungen von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$.

Ein erster endothermer Effekt ist bei 89.9 °C zu beobachten, gekoppelt mit einem Massenverlust von etwa 3.5% der auf die Abspaltung eines Acetonitril Liganden schließen lässt (theoretischer Massenverlust 3.3%). Der endotherme Effekt bei 192 °C und der Gesamtmassenverlust von 91.3% bis zu dieser Temperatur, lässt auf die Bildung von ZnF_2 schließen (theoretischer Massenverlust 91.3%).

In der folgenden Tabelle sind die DTA/TG-Messungen für einige FAP-Salze aufgeführt (Tab. 2). Bei allen Messungen ist zunächst die Abspaltung eines Acetonitril-Liganden zu verzeichnen, welcher anschließend mit einer raschen Zersetzung der Salze verbunden ist und in deren Umwandlung in die entsprechenden Metallfluoride endet. Eine Abspaltung eines Acetonitril-Liganden durch eine gezielte Thermolyse ohne eine einsetzende Zersetzung

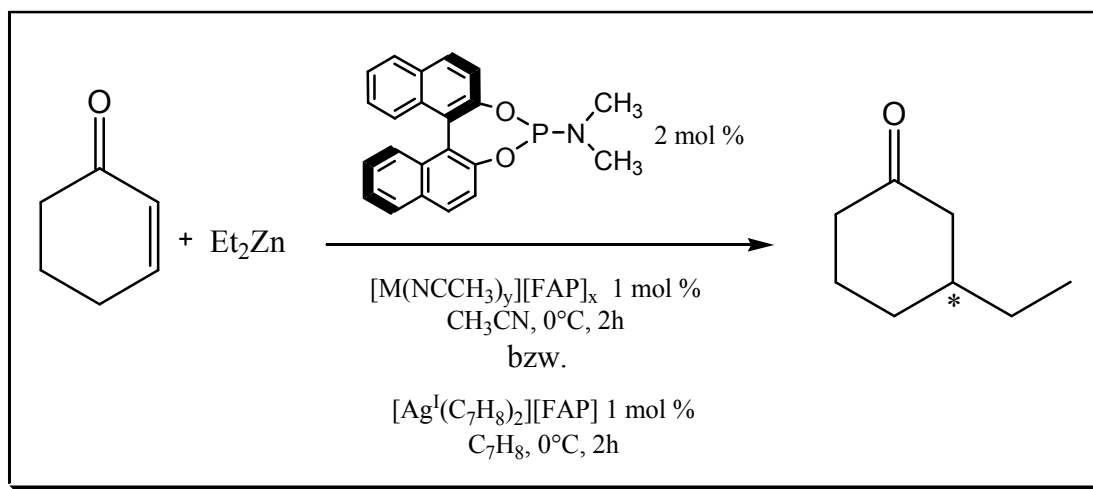
scheint also theoretisch durchaus möglich zu sein, ist jedoch in der Praxis bisher nicht gelungen.

Tab. 2: DTA/TG-Messungen der FAP-Salze.

FAP-Salz	Endotherme Effekte	Umwandlung in die entsprechenden Fluoride
$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$ (7)	84.4 °C, 183.6 °C	190 °C
$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$ (3)	98.9 °C, 192 °C	195 °C
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$ (6)	62.8 °C, 193.4 °C, 254.5 °C, 371 °C, 400.1 °C	200 °C
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{FAP}]_2$ (2)	115.7 °C, 199.2 °C	210 °C
$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{FAP}]$ (5)	77.1 °C, 200.4 °C, 237.4 °C, 371.5 °C, 446 °C	240 °C
$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (4)	53 °C, 273.1 °C	275 °C
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (1)	65.9 °C, 204.5 °C, 274 °C, 356.9 °C	290 °C

3.3.5 Katalytische Aktivität der FAP-Salze

Um die katalytische Wirkung der dargestellten FAP-Salze zu testen wurde eine Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexenone unter Verwendung des chiralen Liganden R-Monophos durchgeführt.



Die meisten FAP-Salze lieferten nach 24 Stunden Reaktionsdauer mit 7 - 15% nur geringe Ausbeuten. $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$ liefern als Katalysatoren in dieser Reaktion bessere Ausbeuten von 25 und 40% des gewünschten Produktes (Tab. 3).

Tab. 3: Übersicht über die mit den eingesetzten FAP-Salzen erhaltenen Ausbeuten in der Katalysereaktion.

Eingesetztes [FAP]-Salz	Isolierte Ausbeute
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5.5}][\text{FAP}]_2$ (2)	7%
$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$ (3)	9%
$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (4)	10%
$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{FAP}]$ (5)	11%
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$ (6)	13%
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]$ (1)	25%
$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$ (7)	40%

Für Vergleichszwecke wurde die Katalyse mit dem üblicherweise genutzten Katalysator $\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ durchgeführt und liefert in unseren Versuchen Ausbeuten von 78% in Acetonitril und 96% in Toluol. Es zeigt sich also, dass auch bei der Verwendung von Kupfer(II)triflat als Katalysator in Acetonitril, schlechtere Ausbeuten erzielt werden als in Toluol. Dies lässt sich durch die Abschirmung des Metallzentrums durch den koordinierenden Liganden Acetonitril im Gegensatz zu Toluol erklären. Somit ist wohl auch bei den von uns dargestellten FAP-Salzen davon auszugehen, dass eine Verbesserung der katalytischen Aktivität durch die Abspaltung einiger CH_3CN -Liganden einhergehen könnte. Dies ist jedoch bisher weder durch den Versuch der Generierung azeotroper Gemische z.B. mittels 1,4-Dioxan, noch durch die vorsichtige Thermolyse der FAP-Salze gelungen. Wie bereits im Kapitel 3.34 beschrieben, ist die Thermolyse der Salze bisher unter Zersetzung verlaufen. Obwohl aufgrund der erhaltenen Erkenntnisse davon auszugehen ist, dass die Abspaltung einzelner Lösemittel-Liganden generell möglich ist. Der Einsatz von $[\text{Ag}^I(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{FAP}]$ in der Katalyse führte unerwartet nur zu einer Ausbeute von 11%, dies ist auf die Bildung zahlreicher Nebenprodukte in der Reaktion zurückzuführen, was auch durch die durchgeführte GC-MS belegt werden kann.

3.4 Tris(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium

Die erste Synthese der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium unter wasserfreien Bedingungen gelang wie bereits erwähnt 1971 P. Sartori *et al.*^[42] Aluminiumtrichlorid reagiert schon bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäure sehr schnell unter Abgabe von HCl zum Aluminiumtrifluoracetat. Galliumtrichlorid setzt sich dagegen deutlich schwieriger und erst nach 140 Stunden in siedender Trifluoressigsäure zum Galliumtrifluoracetat um. Die analoge Reaktion mit Indiumtrichlorid läuft zwar nicht ab, jedoch reagiert elementares Indium mit Trifluoressigsäure zum Indiumtrifluoracetat.^[42]

Die Synthesen der Trifluoracetate unter den genannten Bedingungen gelingen unter vollständigem Umsatz, liefern jedoch in allen Fällen keine kristallinen, sondern hygroskopische weiße pulverförmige Substanzen. Die Ergebnisse der für Aluminium, Gallium- und Indiumtrifluoracetat durchgeführten Analysen (Ir-, Raman-Spektren, Elementaranalysen) decken sich mit den in der Literatur gefundenen Daten.^[42]

Alle der zuvor genannten Trifluoracetate zersetzen sich vor dem Erreichen eines Sublimationspunktes bei etwa 260 - 320 °C. Als flüchtige Produkte entstehen dabei CO, CO₂, COF₂, CF₃COF, (CF₃CO)₂O und CF₄.^[42] Die Darstellung dieser Trifluoracetate in kristalliner Form und folglich auch deren einkristallstrukturanalytische Untersuchung ist in der Literatur bisher nicht bekannt. Geeignete Kristalle durch eine Sublimation zu erhalten, scheint aufgrund der erwähnten Zersetzung der Trifluoracetate ausgeschlossen zu sein. Eine Thermolyse im geschlossenen System könnte dennoch von Interesse sein, da sie Fragmente hervorbringt (F⁻, CF₃COF, (CF₃CO)₂O), die unter geeigneten Bedingungen wieder an das entsprechende Metallkation koordinieren können.

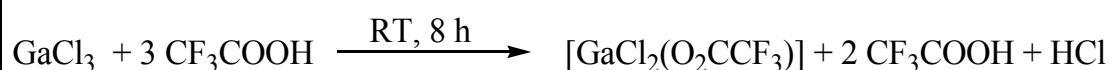
Desweiteren ist zu bemerken, dass die Möglichkeit geeignete Kristalle durch eine Umkristallisation zu erhalten, auf polare Lösemittel begrenzt ist. Schon P. Sartori *et al.* berichten, dass die Trifluoracetate des Aluminiums, Galliums und Indiums aufgrund ihres ionogenen Charakters nicht in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind.^[42] Da die Tris(trifluoracetate) koordinativ ungesättigt sind, zeigt sich eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit Donor-Verbindungen. So ließen sich verschiedene Komplexe der Zusammensetzung M(O₂CCF₃)₃ · 3L (M = Al, Ga, In; L = polares Lösemittel) isolieren.^[42] Jedoch ist auch eine kristallstrukturanalytische Aufklärung von Lösemitteladdukten der entsprechenden Tris(trifluoracetate) bisher noch nicht erfolgt.

3.5 Neue Trifluoracetate von Gallium

3.5.1 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von

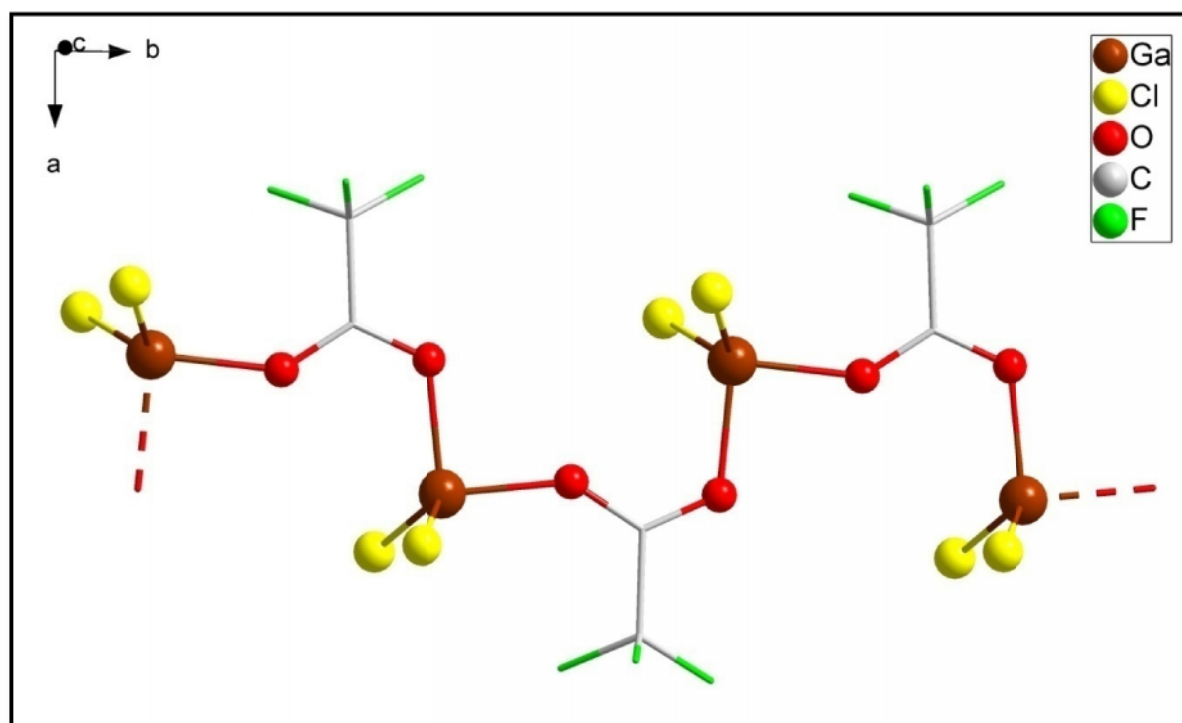


Die Reaktion von Galliumtrichlorid und drei Äquivalenten Trifluoressigsäure zu Galliumtrifluoracetat, einem weißen hygroskopischem Pulver, erfolgt wie bereits erwähnt erst nach 140 h bei 70 °C.^[42] Setzt man Galliumtrichlorid jedoch im gleichen stöchiometrischen Verhältnis bei Raumtemperatur um, so erhält man nach folgender Reaktionsgleichung die bisher noch unbekannte Verbindung *catena*-Poly[dichloro(μ -trifluoracetato)gallium(III)] (**13**).



Die äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung wird elementaranalytisch, IR-, Raman-, NMR-spektroskopisch und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1704 bis 1605 cm⁻¹ und der symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1494 bis 1472 cm⁻¹. Die Elementaranalyse zeigt eine leichte Abweichung zwischen dem berechneten und gefundenen prozentualen Kohlenstoffanteil in **13** (berechnet: 9.46%, gefunden: 10.43%).

13 lässt sich in einem Überschuss von Trifluoressigsäure lösen und durch vorsichtiges Umkondensieren können Einkristalle von $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ erhalten werden. Die vorläufige Kristallstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **13** ergab die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterparametern $a = 17.070(3) \text{ \AA}$, $b = 8.540(2) \text{ \AA}$, $c = 10.450(2) \text{ \AA}$ und $Z = 4$.^[84] Die Röntgenstrukturanalyse von **13** zeigt, dass im Festkörper die Verbindung als Ketten-Koordinationspolymer vorliegt, welches durch verbrückende Trifluoracetatliganden generiert wird (Abb. 19). Die Kette resultiert dabei aus einer Schraubenachse entlang der kristallographischen b-Achse.

Abb. 19: Kettenstruktur von $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$.

In der Koordinationssphäre von Gallium befinden sich zwei Sauerstoff- und zwei Chlor-Atome. Die Koordinationsfigur um das Galliumatom ist verzerrt tetraedisch. Die Ga-Cl-Bindungslängen betragen 2.099(3) und 2.124(3) Å und entsprechen im Mittel der Summe der Valenzradien von Gallium und Chlor (2.108 Å). Die Ga-O-Bindungslängen betragen 1.914(4) und 1.934(4) Å und sind somit charakteristisch für diese Bindungsart. Die μ_2 -verbrückenden Trifluoracetatliganden sind, wie aus Abbildung 20 ersichtlich wird, innerhalb der Kette abwechselnd angeordnet, so dass die CF_3 -Gruppen den größtmöglichen Abstand zueinander aufweisen. Die Galliumatome sind dabei in einem Zick-Zack-Muster entlang der Kette angeordnet und der Abstand der symmetrieabhängigen benachbarten Galliumatome in der Kette beträgt 4.695(8) Å. Ein ähnliches Strukturmotiv findet sich z.B. in den Bismutverbindungen $\text{BiCl}_2(\text{O}_2\text{CCCl}_3) \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$ und $\text{BiCl}_2(\text{O}_2\text{CCCl}_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ wieder, die jedoch nicht von Trifluoracetat- sondern von Trichloracetat-Gruppen verbrückt werden.^[96] Außerdem gehen diese beiden Verbindungen zusätzlich eine π -Arenkomplexierung mit p-Xylol beziehungsweise Toluol ein. **13** ist im Gegensatz zu diesen Verbindungen völlig frei von Lösungsmitteln und eine ähnliche Verbrückung eines Dichlorogalliumfragmentes durch Carboxylatliganden wie in der Verbindung **13** ist in der Literatur bisher nicht dokumentiert worden.

Die einzelnen Ketten werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der CF_3 -Gruppen locker zusammengehalten, wie die Packungsschicht in Blickrichtung der b-Achse verdeutlicht (Abb. 20). In der Aufsicht zeigt sich, dass zwei parallel verlaufende Ketten immer leicht versetzt zueinander angeordnet sind.

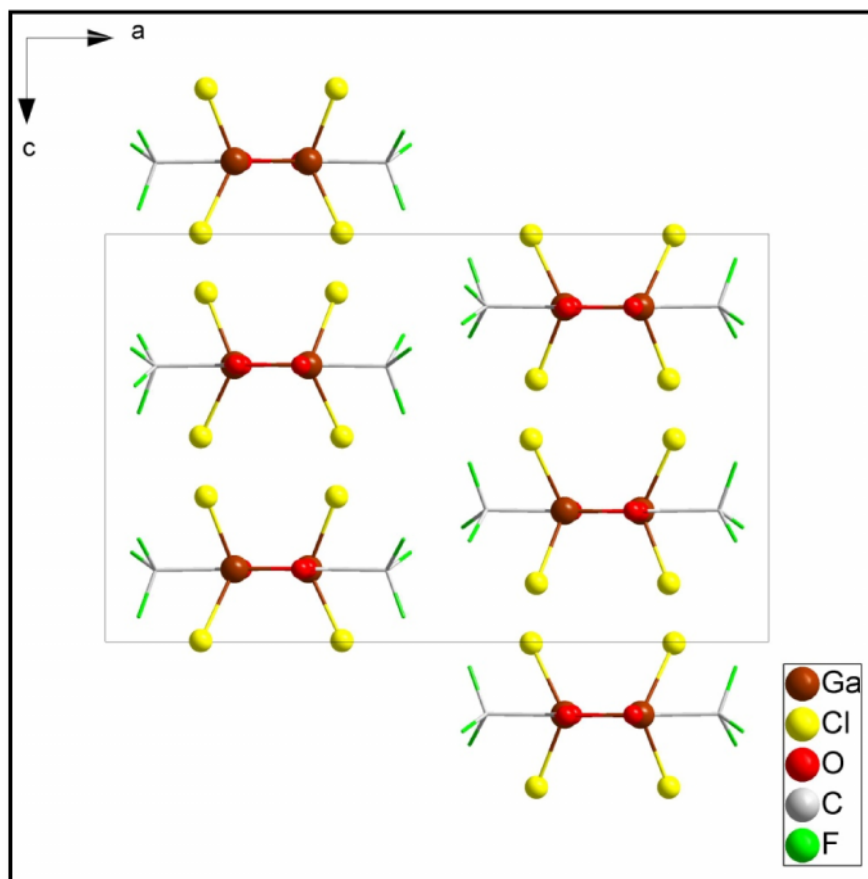


Abb. 20: Zum Inhalt der Elementarzelle von **13** entlang der b-Achse.

3.5.2 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von



Löst man ein Gemisch von $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ und GaCl_3 zusammen in DMF, so erhält man als Resultat eines Autoionisationsprozesses $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5][\text{GaCl}_4]_2$ (**14**). Penta-dimethylformamid(trifluoracetato)gallium(III)-bis(tetrachloridogallat) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 28.200(6) \text{ \AA}$, $b = 12.050(2) \text{ \AA}$, $c = 25.610(5) \text{ \AA}$, $\beta = 116.84(3)^\circ$ und $Z = 4$ in Form von farblosen, sechseckigen länglichen Kristallen.^[84]

14 hat eine komplexe Struktur mit zwei formal doppelt positiv geladenen $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{DMF})_5]^{2+}$ -Kationen und vier negativ geladenen Gallat-Anionen $[\text{GaCl}_4]^-$ (Abb.21).

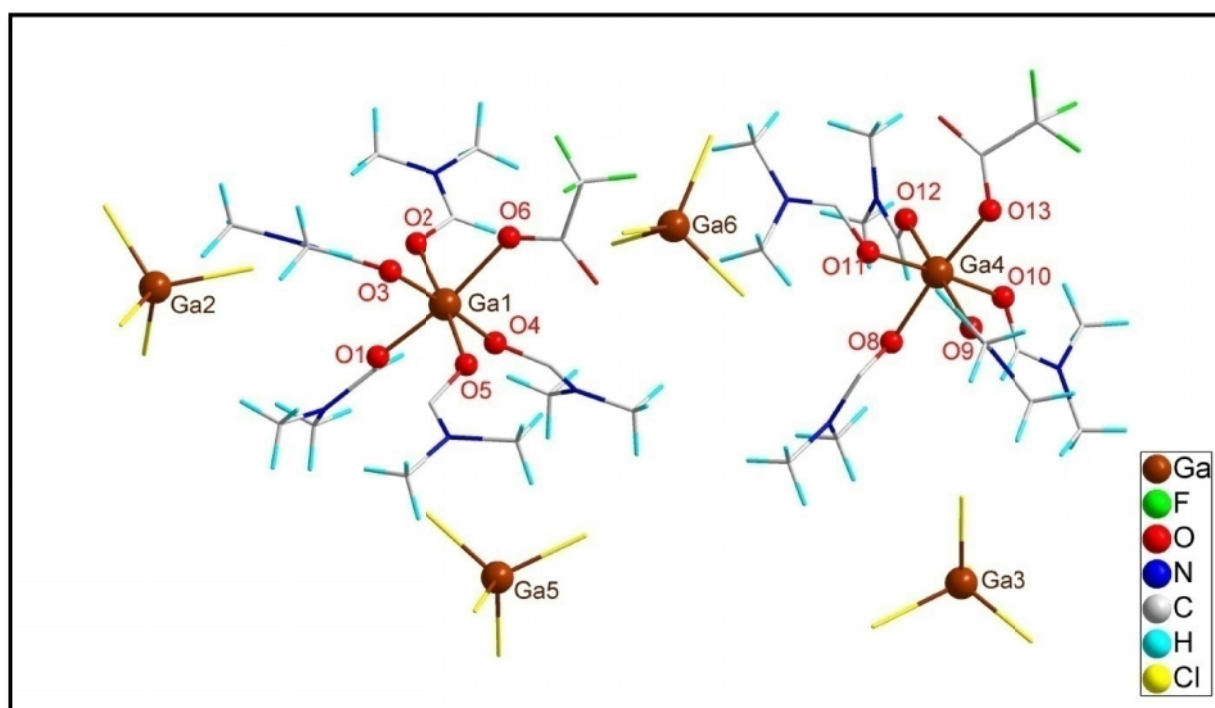


Abb. 21: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von **14**

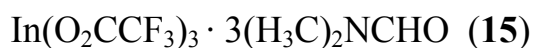
Die ionischen Komponenten von **14** liegen wie erwähnt im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 vor. Diese Art von ionischer Struktur ist schon für die Dihalide Ga_2Cl_4 und Ga_2Br_4 ($\text{Ga}^+ \text{GaCl}_4^-$ bzw. $\text{Ga}^+ \text{GaBr}_4^-$) bekannt.^[97, 98] Monovalentes Gallium kommt desweiteren auch in den Monohaliden GaCl , GaBr , GaI ^[99, 100, 101] oder auch in den mit Ga_2Cl_4 isomorphen Verbindungen GaAlCl_4 und GaAlBr_4 vor.^[102] Die beiden Galliumatome in den $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$ -Kationen (Ga1, Ga4) weisen eine leicht verzerrte oktaedrische

Koordination auf. Die transständigen O-Ga-O-Bindungswinkel liegen zwischen $171.379(29)^\circ$ und $179.184(20)^\circ$. Wie erwartet tritt bedingt durch sterische Effekte eine Abweichung vom idealen 180° -Winkel auf. Die Trifluoracetatgruppen sind einzähnig gebunden und die Ga-O-Bindungen der Trifluoracetatgruppen sind mit $1.937(4)$ - $2.138(4)$ Å charakteristisch für diese Bindungsart. Die vier Gallat-Anionen $[\text{GaCl}_4]^-$ weisen die erwartete tetraedrische Koordination auf.

Die Darstellung von **14** ist so zu verstehen, dass Galliumtrifluoracetat sich durch die Zugabe von DMF zunächst in einer Autoionisationsreaktion zu einem $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$ -Kation und einem bisher nicht bekannten Anion umsetzt. Das bei der Darstellung von $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ als Edukt eingesetzte GaCl_3 liegt in fester Phase in Form kantenverknüpfter GaCl_4 -Tetraeder (dimere $(\text{GaCl}_3)_2$ Moleküle) vor.^[103] Es lässt sich nun vermuten, dass sich durch die Zugabe des Lösungsmittels DMF zu unreaktiertem GaCl_3 infolge eines Autoionisationsprozesses GaCl_4^- -Anionen und GaCl_2^+ -Kationen bilden. Die Gallatanionen kristallisieren anschließend zusammen mit dem $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5]^{2+}$ -Kation in Form des Komplexes $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5][\text{GaCl}_4]_2$ aus. Die Verbindung **14** kann formal auch als ein Austauschprodukt von **13** interpretiert werden. Die Kettenverbrückung wird zersetzt und zwei Chloratome an dem einen Galliumatom werden durch DMF-Liganden ersetzt, so dass sich ein $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$ -Kation ausbildet. Im zweiten Galliumatom wird der μ_2 -verbrückende (O_2CCF_3) -Ligand durch die zwei Chloridionen ausgetauscht, so dass ein GaCl_4^- -Anion resultiert. In der Literatur sind einige Komplexe mit der Summenformel $[\text{L}_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ belegt, die durch die Umsetzung von in Ether gelöstem Gallium(III)-chlorid mit diversen in Toluol gelösten N-Heterocyclen (L = Indazol, Pyrazole, etc.) dargestellt werden.^[104] Vier dieser Substanzen wurden sogar positiv auf ihre anti-HIV Aktivität getestet. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für Ga(III)-Verbindungen (vor allem für Nitrate) ist ihre anti-Tumor Aktivität wie durch diverse klinischen Studien belegt werden konnte.^[105]

3.6 Lösemitteladdukte der Tris(trifluoracetate) von Aluminium und Indium

3.6.1 Eigenschaften und Festkörperstruktur von



Die Synthese von kristallinem Tris(pyridin)tris(trifluoracetato)indium(III) (**15**) erfolgt durch die langsame Zugabe von DMF zu $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ und anschließender vorsichtiger Umkondensation des Lösungsmittels.

Generell kann ein Carboxylatligand als einzähniger Ligand, als chelatisierender Ligand oder als verbrückender Ligand vorliegen (Abb. 22).

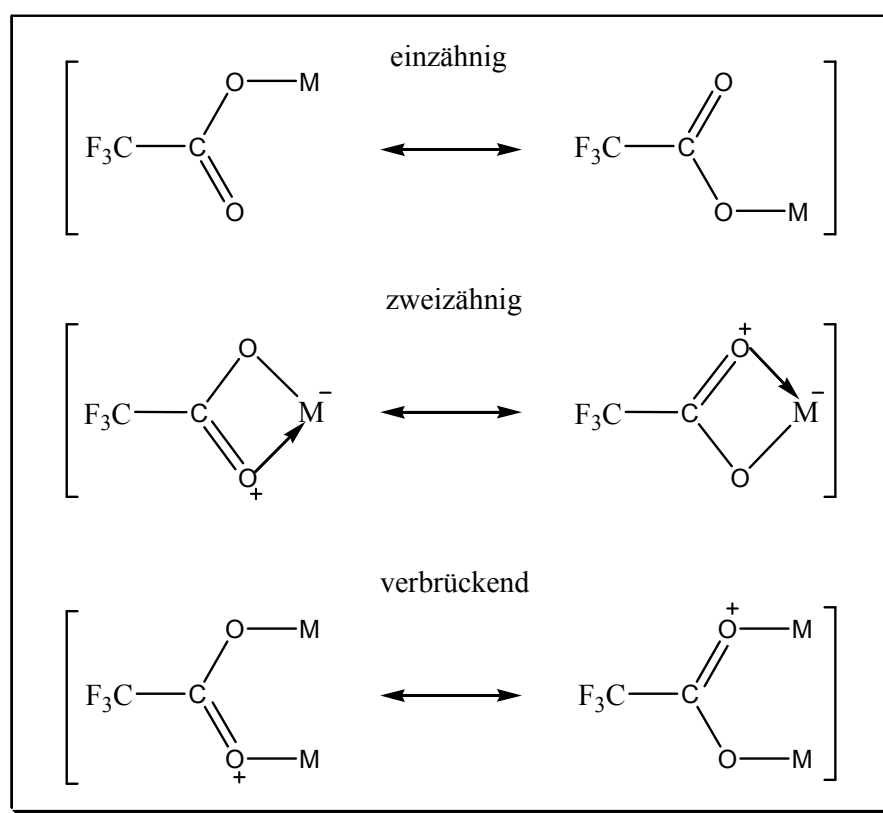


Abb. 22: Hauptsächliche Valenzbindungsstrukturen von einzähnig, chelatisierenden und verbrückenden Trifluoracetat-Gruppen.

Deacon and Philips sind durch Untersuchungen an IR-Spektren von vielen Acetaten und Trifluoracetaten (mit bekannter Kristallstruktur) zu dem Schluss gekommen, dass einzähnige Liganden eine größere Wellenlängen-Differenz (Δ) der asymmetrischen und symmetrischen CO-Schwingung aufweisen als die Carboxylationen in ionischen Verbindungen.^[106] Zweizähnigbindende Liganden zeigen wiederum eine erheblich geringere Wellenlängen-

Differenz als die Carboxylationen in ionischen Verbindungen. Bei verbrückenden Liganden in Komplexen ist Δ dagegen wieder größer als bei chelatartigen Liganden und sehr nah an dem Δ der ionischen Verbindungen.

Wie aus folgendem IR-Spektrum ersichtlich wird unterscheidet sich die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden von der des unkomplexierten Indiumtris(trifluoracetats). Der Bindungszustand der Trifluoracetat-Gruppe wird also durch die Komplexbildung durchaus beeinflusst (Abb. 23).

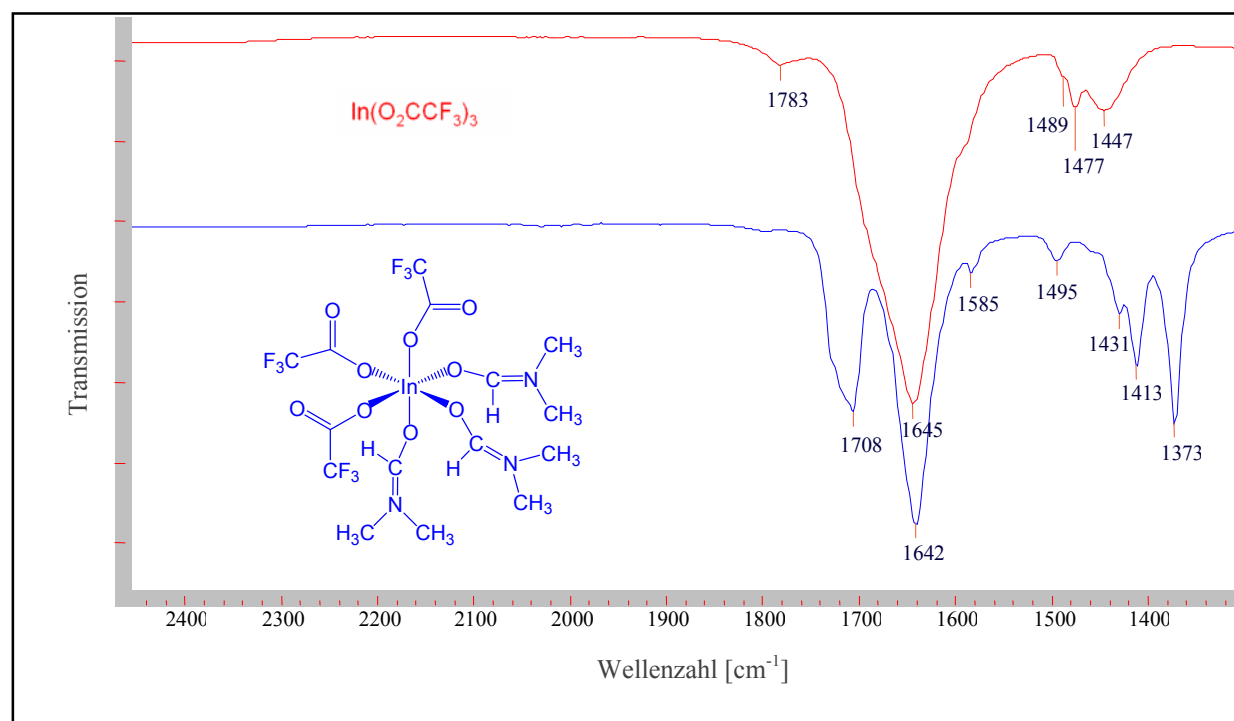
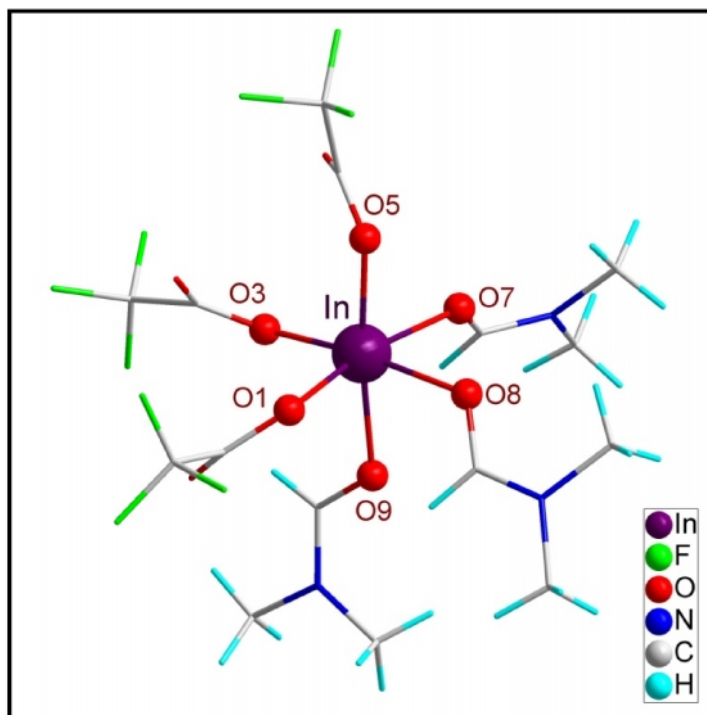


Abb. 23: IR-Spektren von In(O₂CCF₃)₃ (rot) und In(O₂CCF₃)₃ · 3(H₃C)₂NCHO (blau).

Die Banden der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen von In(O₂CCF₃)₃ liegen bei 1645 cm⁻¹ und 1489/1477/1447 cm⁻¹. Die Wellenlängendifferenz von 168 cm⁻¹ deutet auf chelatartig gebundene Trifluoracetatliganden hin. Für **15** lassen sich die asymmetrischen CO-Valenzschwingungen der Trifluoracetat-Gruppen bei 1642 cm⁻¹ und die symmetrischen bei 1431/1413 cm⁻¹ zuordnen. Die Wellenlängendifferenz liegt bei 211 cm⁻¹, was auf eine einzählige Bindung hindeutet.

Dies wird auch durch die durchgeführte Kristallstrukturanalyse von In(O₂CCF₃)₃ · 3(H₃C)₂NCHO bestätigt. **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁/*na* mit den Gitterparametern $a = 18.380(4)$ Å, $b = 9.020(2)$ Å, $c = 14.930(3)$ Å in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle.^[84] Die asymmetrische Einheit der Substanz ist in Abb. 24 gezeigt.

Abb. 24: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von **15**

$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ ist ein einfacher molekularer Komplex mit leicht verzerrt oktaedrisch koordinierten Indium-Atomen. Die In-O-Bindungsängen der Trifluoracetatgruppen (2.1201(3) - 2.1384(3) Å) ähneln den In-O-Abständen in den Anionen $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{3-}$ (2.153(1) Å) und $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^{2-}$ (2.136(2) - 2.163(1) Å).^[88] Die O-In-O-Bindungswinkel liegen zwischen 166.382(8)° und 173.304(9)°, bedingt durch sterische Effekte tritt eine Abweichung vom idealen 180°-Winkel auf. Im Gegensatz zu **15** sind die O-In-O-Bindungswinkel für $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{3-}$ mit exakt 180° angegeben.^[88] Die C-O-Abstände sind im üblichen Bereich für Carboxylatliganden, kürzer als eine C-O-Einfachbindung und länger als eine C-O-Doppelbindung. Die In-O-Bindungen zum DMF-Liganden sind mit 2.1594(3) - 2.1974(3) Å wie erwartet etwas länger als die der Trifluoracetatgruppen.

3.6.2 Eigenschaften und Festkörperstruktur von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**16**)

Die Synthese von Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)indium(III) (**16**) erfolgt durch die langsame Zugabe von Pyridin zu $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$. Auch im IR-Spektrum von **16** ist die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden aufgrund des veränderten Bindungszustandes etwas verschoben verglichen mit dem unkomplexierten Indium(tris(trifluoracetat)) (Abb. 25).

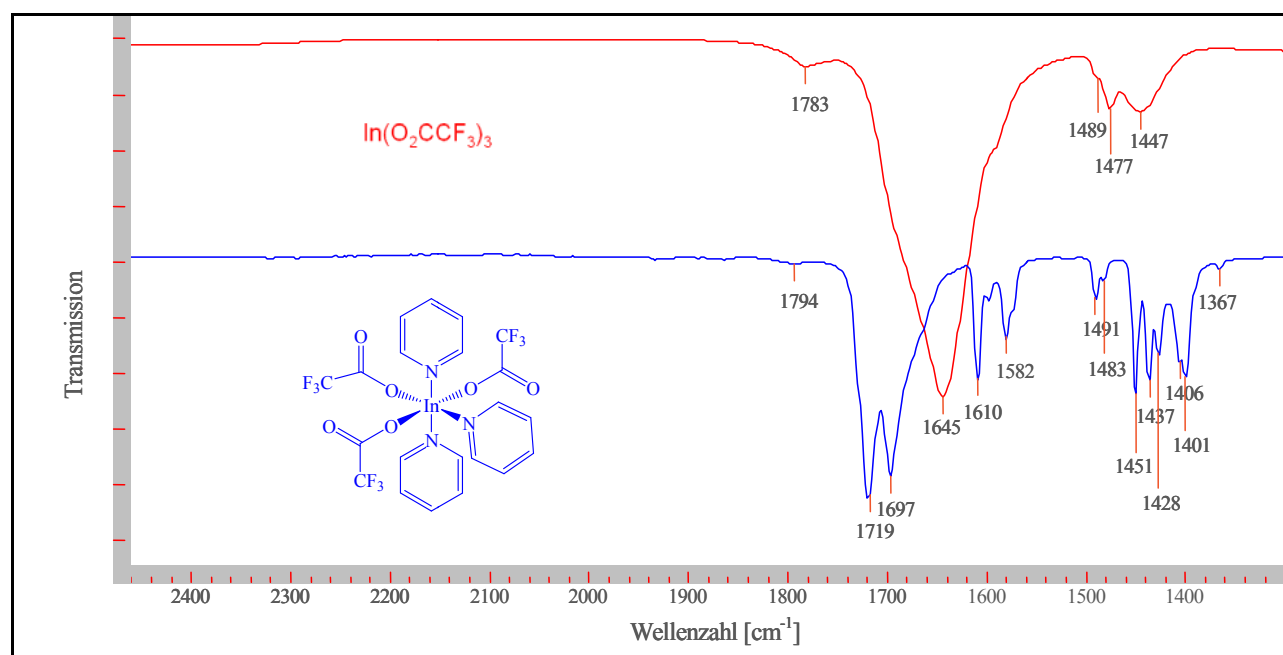
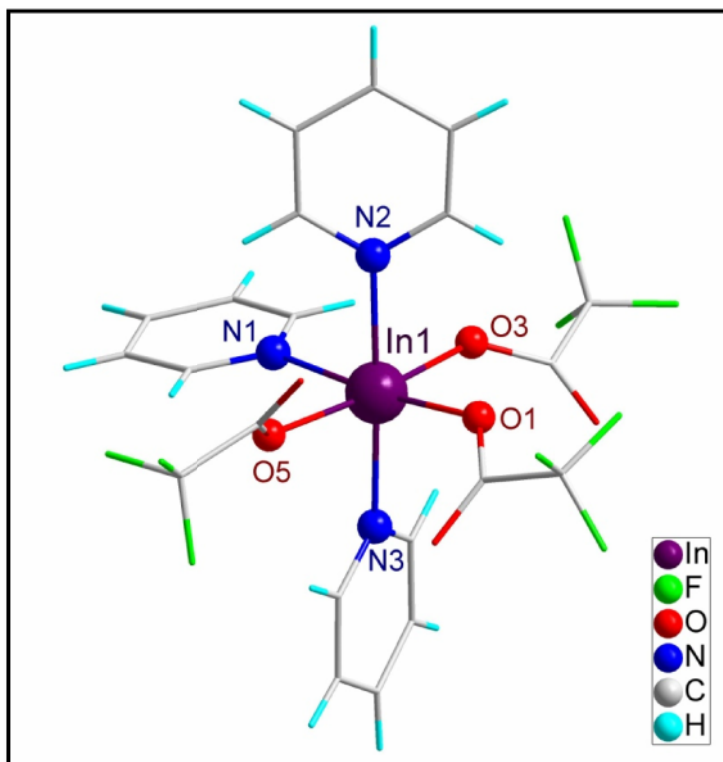


Abb. 25: IR-Spektren von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (rot) und $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (blau).

Die Banden der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ liegen bei 1645 cm^{-1} und $1489/1477/1447\text{ cm}^{-1}$. Die Wellenlängendifferenz von 168 cm^{-1} deutet auf chelatartig gebundene Trifluoracetatliganden hin. Bei **16** lassen sich die asymmetrischen CO-Valenzschwingungen der Trifluoracetat-Gruppen bei 1697 cm^{-1} und die symmetrischen bei $1491/1483\text{ cm}^{-1}$ zuordnen. Die Wellenlängendifferenz liegt bei 206 cm^{-1} , was auf eine monodentale Bindung hindeutet.

Dies wird auch durch die durchgeführte Kristallstrukturanalyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ bestätigt. **16** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 9.5437(7)\text{ \AA}$, $b = 16.3025(8)\text{ \AA}$, $c = 16.5611(12)\text{ \AA}$, $\beta = 105.25(1)^\circ$ in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle.^[84] Die asymmetrische Einheit der Substanz ist in Abb. 26 abgebildet.

Abb. 26: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von **16**.

Die hier gezeigte Verbindung ist wie **15** ein einfacher molekularer Komplex mit einem annähernd oktaedrisch koordinierten Indium-Atom. Die drei Trifluoracetatgruppen sind ebenfalls wie in $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ einzähnig gebunden und auch die In-O-Bindungen der Trifluoracetatgruppen ähneln mit 2.1309(1) - 2.1390(2) Å den für **15** bestimmten Werten (2.1201(3) - 2.1384(3) Å). Die Trifluoracetatgruppen in den Anionen $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{3-}$ (2.153(1) Å) und $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^{2-}$ (2.136(2) - 2.163(1) Å) haben als monodental gebundene Liganden sehr ähnliche In-O-Abstände.^[107] Die In-N-Bindungen zu den Pyridin-Molekülen sind mit 2.2434(1)-2.2792(1) Å erwartungsgemäß etwas länger als die In-O-Bindungen. Die O-In-O-Bindungswinkel liegen zwischen 172.544(3)° und 176.259(2)°. Beide Winkel weichen damit nur leicht vom idealen 180°-Winkel ab.

3.6.3 Eigenschaften und Festkörperstruktur von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (**17**)

Löst man $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ vorsichtig in DMF, so erhält man das Lösemitteladdukt Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)-aluminium(III) (**17**). Die Banden im IR-Spektrum der Trifluoracetatgruppen von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ und **17** unterscheiden sich nur unmerklich voneinander. Die einzählige Bindung der Trifluoracetatliganden in $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ bestätigt somit den bereits vermuteten hohen ionischen Bindungsanteil in dem nicht komplexierten Aluminiumtris(trifluoracetat).

Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 8.8070(18) \text{ \AA}$, $b = 10.125(2) \text{ \AA}$, $c = 13.974(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.43(3)^\circ$, $\beta = 86.76(3)^\circ$, $\gamma = 87.26(3)^\circ$ mit $Z = 2$ in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle.^[84] Wie der Festkörperstruktur des Aluminiumtrifluoracetat $3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ Adduktes zu entnehmen ist (Abb. 27) hat eine durch das Lösemittel DMF bedingte Eigenionisation stattgefunden.

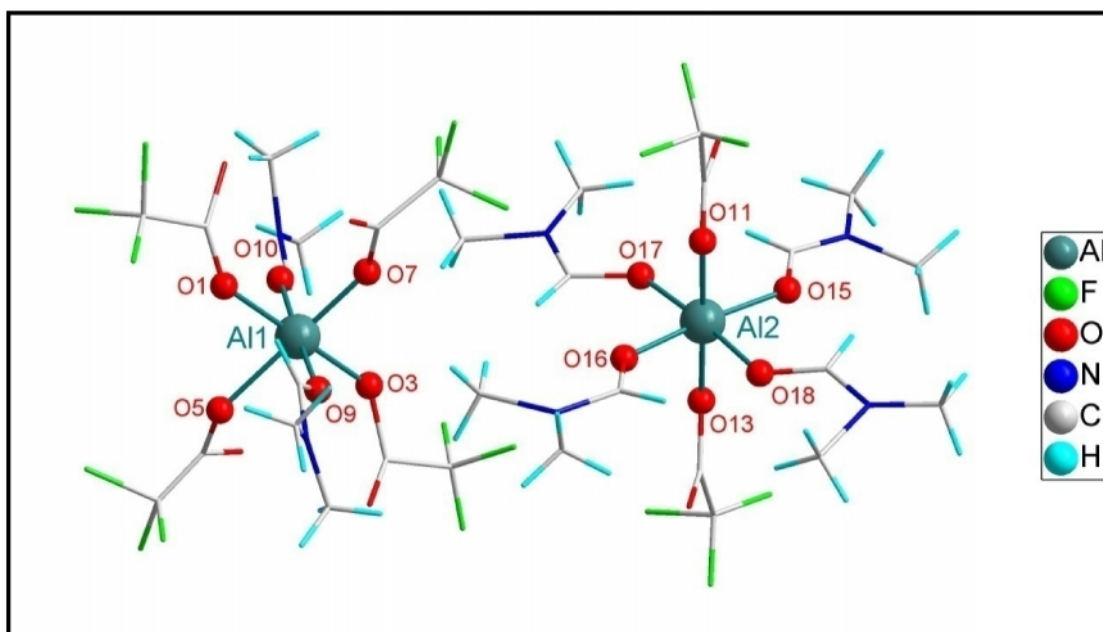
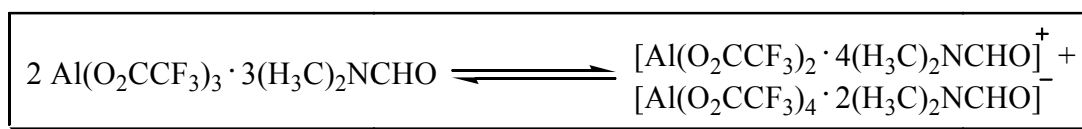


Abb. 27: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von **17**.

Diese Autoionisation lässt sich nach folgender Reaktionsgleichung formulieren:



Wie aus der Abbildung 27 ersichtlich wird liegt in der asymmetrischen Einheit ein Anion $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_2]^-$ und ein Kation $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_4]^+$ vor. Im $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_2]^-$ Anion ist das Aluminiumatom vierfach von Trifluoracetatliganden und zweifach von N,N-Dimethylformamid koordiniert (Abb. 28 rechts). Das $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_4]^+$ Kation ist folglich von zwei Trifluoracetatliganden und vier N,N-Dimethylformamidliganden komplexiert (Abb. 28 links).

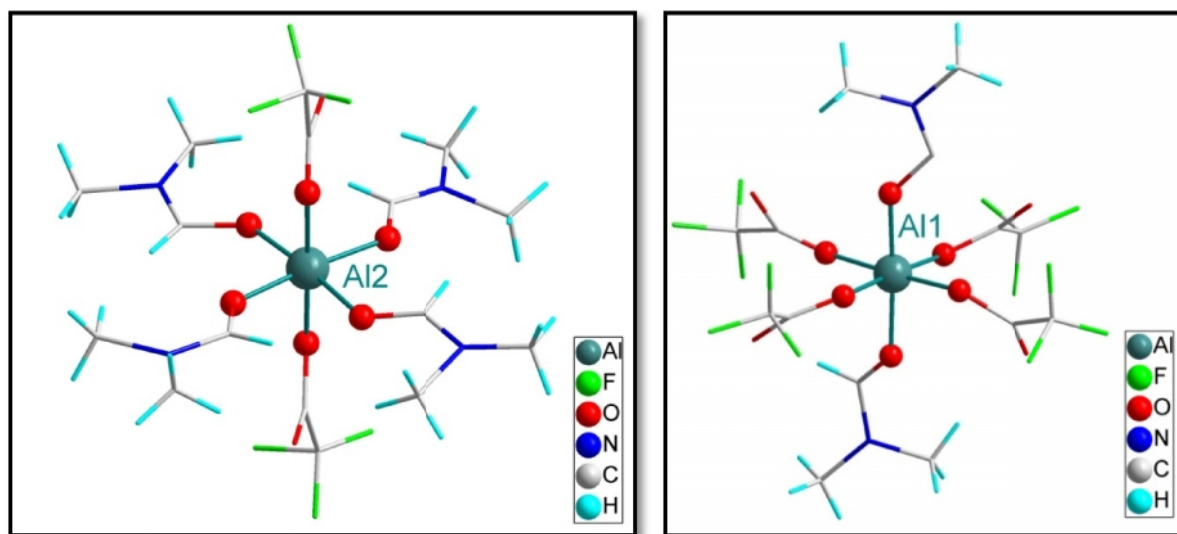


Abb. 28: $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_4]^+$ Kation (links) und $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_2]^-$ Anion (rechts).

Al1 und Al2 sind dabei jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Dies wird durch die jeweils transständigen O-Al-O-Bindungswinkel deutlich, welche dem optimalen Wert von 180° sehr nahe kommen. Im Anion liegen diese zwischen $174.88(2) - 177.55(3)^\circ$ und im Kation zwischen $175.02(2) - 178.20(3)^\circ$. Die Al-O-Abstände liegen zwischen $1.795(5) - 1.982(6) \text{ \AA}$ im Anion und $1.836(5) - 1.897(5) \text{ \AA}$ im Kation. Die Al-O(Carboxylat)Abstände (Mittelwert: $1.86 \text{ \AA}$) sind durchaus vergleichbar mit anderen ähnlichen Verbindungen.^[108]

Auch die Al-O-Abstände zum DMF (Mittelwert: $1.86 \text{ \AA}$) fallen für Verbindung **17** in den Bereich, den man für oktaedrische Aluminium-Komplexe mit neutralen Sauerstoffatomdonatoren erwartet^[109] und sind im Mittel nur unwesentlich kürzer als die für die Verbindung Hexakis(N,N-dimethylformamid-O)aluminium(III) berichteten Abstände ($1.875(2) - 1.882(2) \text{ \AA}$).^[110] Die O-C-Bindungen (Mittel: $1.247 \text{ \AA}$) und die Carbonyl C-N-Bindungen (Mittel: $1.32 \text{ \AA}$) sind länger als die von Hunt *et al.* für unkoordiniertes DMF ermittelten Bindungslängen (O-C $1.221(7)$ und C-N $1.315(7) \text{ \AA}$).^[111] Die O-C-Bindungen in **17** sind im Mittel ($1.247 \text{ \AA}$) geringfügig kürzer verglichen mit denen der Verbindung Hexakis(N,N-

dimethylformamid-*O*)aluminium(III) (1.246(3) - 1.258(3) Å) und die Carbonyl C-N-Bindungen im Mittel etwas länger (1.32 Å zu 1.284(3) - 1.296(3) Å). Die N-C-Methyl-Bindungslängen entsprechen (Mittelwert 1.456 Å), den für die Verbindung Hexakis(N,N-dimethylformamid-*O*)aluminium(III) angegebenen Werten (1.453(5) - 1.465(4) Å).^[110] Die DMF-Moleküle in **17** sind im wesentlichen planar angeordnet.

Anionische und kationsiche Komplexe von Aluminium, wie sie in **17** vorliegenden sind auch für andere Aluminiumkomplexe wie z.B. für den bekannten Ammoniakkomplex $[\text{AlCl}_3(\text{NH}_3)]$ belegt.^[112] Dieser ist ohne Zersetzung sublimierbar und bildet mit überschüssigem Ammoniak die Komplexe $[\text{AlCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{AlCl}_4(\text{NH}_3)_2]^-$ oder $[\text{AlCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$. Für die Trifluoracetate ist **17** das erste bekannte Beispiel mit dieser Art von Festkörperstruktur.

3.7 Neue Trifluoracetate von Aluminium und Indium

3.7.1 Alternative Synthese und thermisches Verhalten von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ wird nach der von H. R. Appell beschriebenen Methode dargestellt.^[113] Aluminiumtrichlorid und Trifluoressigsäure reagieren dabei sehr rasch bei Raumtemperatur zu Aluminiumtrifluoracetat, einem weißen mikrokristallinen Pulver. Um nun geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten, werden die Reaktionsbedingungen variiert.

Variante 1:

Fein gemörstertes AlCl_3 wird in einer Glasampulle vorgelegt. Diese wird dann in eine größere Ampulle gegeben die Trifluoressigsäure im leichten Überschuss enthält. Verschließt man diese, so reagiert AlCl_3 unter dem sich langsam aufbauenden Dampfdruck mit der Trifluoressigsäure. Das auf diese Art dargestellte $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ weist qualitativ bessere Kristalle auf (Abb. 29).

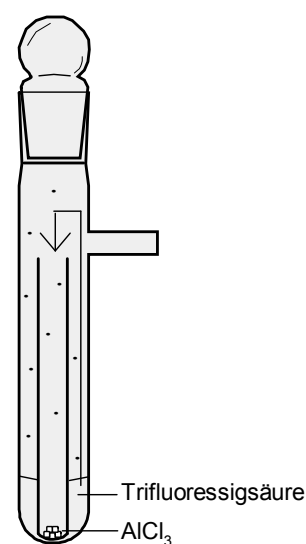


Abb. 29: Aufbau der Kristallisationsapparatur

Variante 2:

Die Trifluoressigsäure wird in einer Ampulle vorgelegt, anschließend ausgefroren und gemörstertes Al_2Cl_6 wird im stöchiometrischen Verhältnis zuzugeben. Aluminiumtrichlorid reagiert nun sehr langsam mit der auftauenden Trifluoressigsäure. Auch das auf diese Art dargestellte $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ bildet deutlich bessere Kristalle.

Da in beiden Fällen brauchbare Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse nicht isoliert werden können, wird nun versucht durch eine Sublimation an geeignete Einkristalle zu gelangen. Eine DTA/TG-Messung von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ soll vorab Aufschluss über das thermische Verhalten geben.

Thermisches Verhalten von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

Um das thermische Verhalten von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ zu untersuchen wird eine DTA/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt (Abb. 30). Die Probe wird mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25 °C bis 670 °C aufgeheizt.

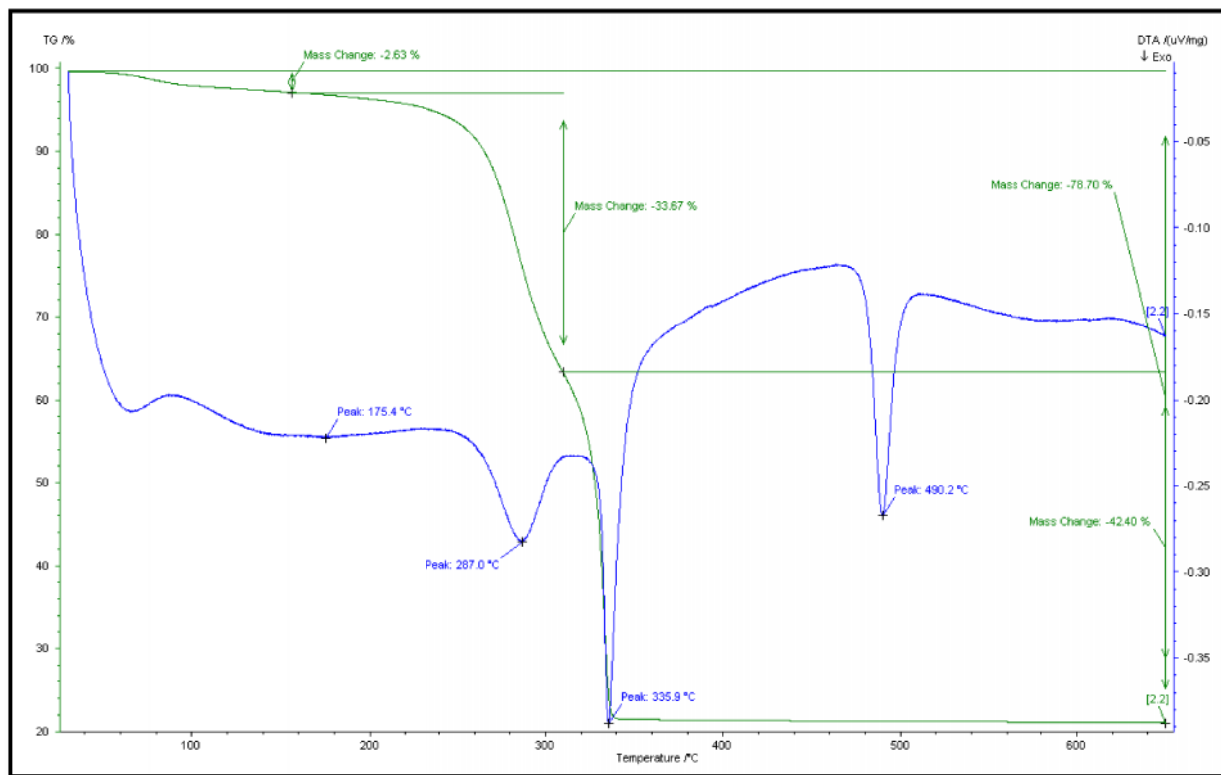
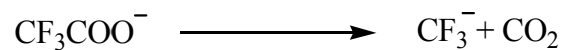
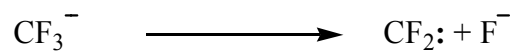


Abb. 30: DTA/TG-Messung $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

Wie Abb. 30 zeigt, beginnt die Zersetzung von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ etwa bei 200 °C. Untersuchungen zur thermischen Zersetzung verschiedener Metall-Trifluoracetate suggerieren die Decarboxylierung als deren „primären“ Zersetzungsprozess.^[44, 45]



Ferner kann sich CF_3^- nach folgender Reaktionsgleichung weiter zersetzen.



Die TG-Kurve zeigt bis 300 °C den ersten großen Massenverlust von 33,67%, der hauptsächlich dem Decarboxylierungsprozess und der Abspaltung von CF_3^- zugeordnet werden kann. Die theoretische Berechnung für die Abspaltung von CF_3^- und CO_2 offenbart einen Massenverlust von 30.9%. Der breite exotherme Effekt bei 287 °C kann der Bildung einer unbekannten Verbindung zugeordnet werden. In diesem Zusammenhang ist es natürlich von Interesse, eine Thermolyse von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ in diesem Temperaturbereich durchzuführen. Die DTA-Kurve zeigt weiterhin einen exothermen Effekt bei 335.9 °C, bis zu dieser Temperatur hat ein Massenverlust von weiteren 42,4% stattgefunden. Insgesamt beträgt der Massenverlust bis zu 335.9 °C 78.7%, dies lässt auf die Bildung von AlF_3 schließen (theoretischer Massenverlust 77.1%).

3.7.2 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ (**18**)

Die gezielte Thermolyse von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ unter vermindertem Druck bei 290°C lieferte unter bisher ungeklärtem Reaktionsmechanismus weiße stäbchenförmige Kristalle von *cyclo*-[Hexadecakis(μ -trifluoracetato)(octafluoro)octaaluminium] (**18**). Die Thermolyse erfolgt zunächst in einer mittels Feinvakuum evakuierten ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und abgeschmolzenen Ampulle. Diese wird im unteren Drittel mittels eines Röhrenofens auf 290°C aufgeheizt, es scheiden sich nach wenigen Minuten äußerst kleine Kristalle von **18** ab. Aufgrund der überaus großen Anzahl der durchgeführten Synthesen, um geeignete Einkristalle zu erhalten, wurde auf das in Abbildung 31 dargestellte System umgestellt.



Für die Thermolyse wird der links im Bild dargestellte Aufbau verwendet. Wie im rechten Bild zu sehen ist, wird eine Duranampulle mit einer Verjüngung am oberen Ende gewählt, in der sich die entstehenden Kristalle bevorzugt abscheiden.

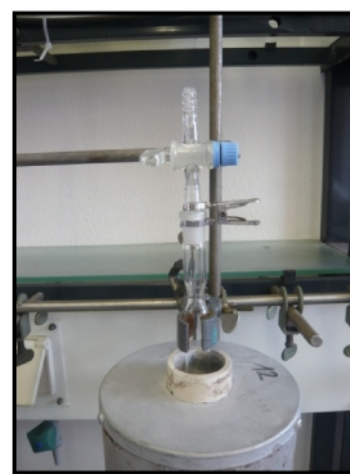


Abb. 31: Thermolyse von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ mittels eines Röhrenofens.

Die Synthese kann auch mittels der Versuchsanordnung erfolgen die in der Abbildung 32 dargestellt ist, wie man sie von einer chemischen Transportreaktion her kennt.

Dazu wird $T_1 = 290^\circ\text{C}$ und $T_2 = 100 - 200^\circ\text{C}$ gewählt. Diese Methode liefert bessere, allerdings immer noch sehr kleine Einkristalle. Dennoch ist eine kristallstrukturanalytische Untersuchung der auf diese Weise dargestellten Verbindung gelungen.

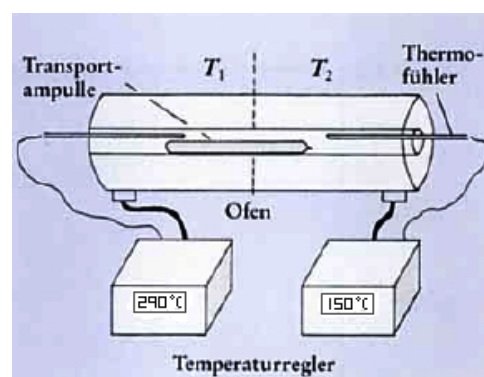
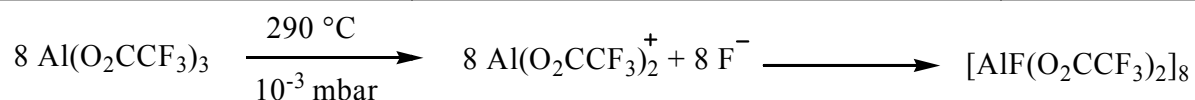


Abb. 32: Versuchsanordnung wie in einer chemischen Transportreaktion.^[114]

Wie sich in der oben beschriebenen DTA/TG-Messung von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ zeigt, wird zunächst eine Trifluoracetat-Gruppe in Form von CO_2 und CF_3^- abgespalten. Weiterhin kann sich, wie bereits erwähnt, CF_3^- nach folgender Reaktionsgleichung weiter zersetzen.



Womit sich die Bildung von $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ aus den Fragmenten $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2^+$ und F^- in der Gasphase nach folgender Reaktionsgleichung erklären lässt.



$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ zeigt sich als mäßig luft- und hydrolyseempfindlich. Die Elementaranalyse zeigt nahezu den für **18** angenommenen Kohlenstoffanteil (berechnet: 18.99%, gefunden: 19.21%). Das IR-Spektrum zeigt die erwarteten asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1790 bis 1683 cm^{-1} und 1611 bis 1520 cm^{-1} . Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 14.2528(3) \text{ \AA}$, $b = 14.2271(19) \text{ \AA}$, $c = 22.4982(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.115(3)^\circ$, $\beta = 104.040(3)^\circ$, $\gamma = 99.203(3)^\circ$ mit $Z = 4$, in Form von farblosen rechteckigen sehr dünnen Kristallen.^[84] Die Abbildung 33 zeigt die vorläufige durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **18**.

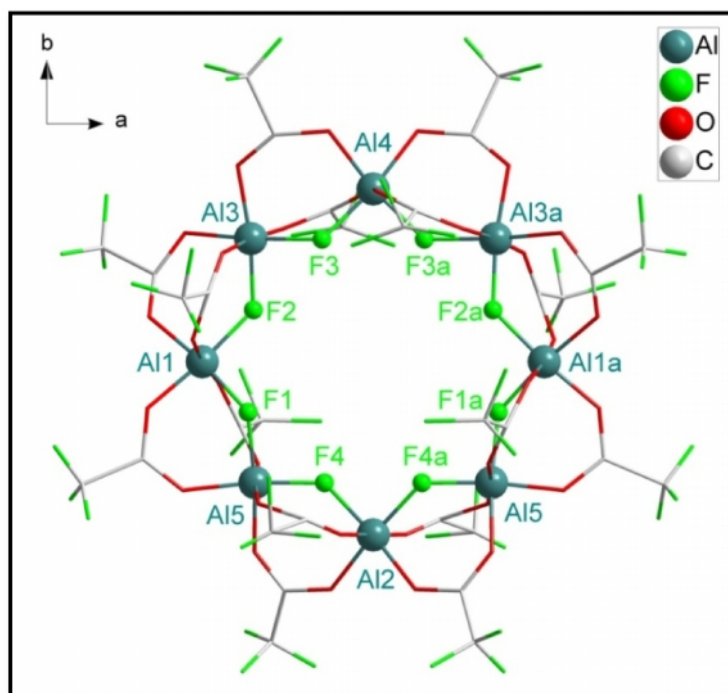


Abb. 33: Molekulare Einheit der Kristallstruktur von **18** in Blickrichtung der c-Achse.

$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ ist eine molekulare Ringverbindung in der acht Aluminiumatome über Trifluoracetat- und Fluoro-Liganden verbrückt werden und eine cyclische Verbindung ausbilden. Die sechzehn Trifluoracetatliganden fungieren als zweizählig μ_2 -verbrückende Liganden über die Aluminiumatome, wobei jedes Aluminiumatom von zwei Trifluoracetat und einem Fluoro-Ligand chelatisiert ist. **18** ist die erste bekannte Aluminium-Verbindung mit einer molekularen Ringstruktur. Die Al-F-Bindungslängen variieren zwischen 1.7393(3) - 1.9306(4) Å und die Al-O-Bindungslängen zwischen 1.7333(2) - 1.9135(4) Å. Die Al-Al-Abstände betragen 3.2907(5) - 3.3557(5) Å und sind somit wesentlich größer als die Summe der kovalenten Radien zweier Al-Atome (2.26 Å), folglich liegt keine Al-Al-Bindung vor. Die Aluminiumatome in **18** haben eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre mit transständigen Bindungswinkeln zwischen $170.263(8)^\circ$ - $179.257(8)^\circ$ und sind jeweils von vier Sauerstoffatomen und zwei Fluoratomen umgeben. Die Bindungswinkel zwischen den Aluminiumatomen liegen zwischen $133.017(4)^\circ$ und $136.951(4)^\circ$, der Blick entlang der b-Achse verdeutlicht die fast planare Anordnung des Aluminiumringes (Abb. 34).

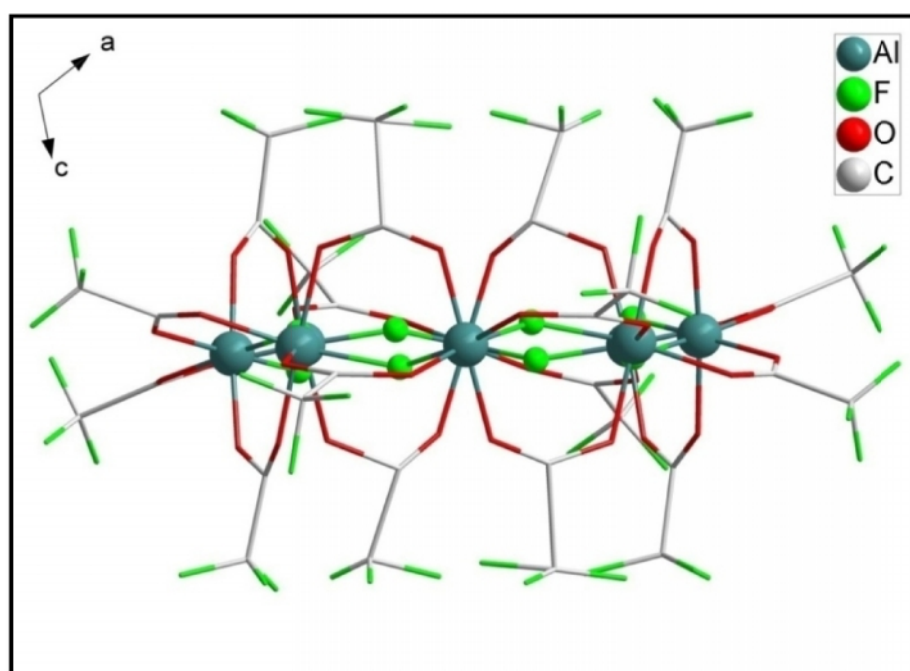


Abb. 34: Molekulare Einheit der Kristallstruktur von **18** in Blickrichtung der b-Achse.

Als die zu **18** ähnlichste Struktur ist im Bereich der Gruppe 13 die zum „ferric wheel“ analoge Ga(III)-Verbindung $[\text{Ga}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{O}_2\text{CMe})_{10}]$ zu nennen, die auch als „gallic wheel“ bekannt ist.^[83] Dieses setzt sich aus zehn nahezu oktaedrisch koordinierten Gallium(III)-Ionen zusammen, wobei die jeweils benachbarten Ga(III)-Ionen jedoch im Gegensatz zu **18** von einer Acetat- und zwei Methanolat-Gruppen verbrückt werden.

Das Packungsbild entlang der kristallographischen b-Achse verdeutlicht die versetzte Anordnung der einzelnen $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ Moleküle zueinander (Abb. 35). Innerhalb der Festkörperstruktur sind zwei nebeneinander liegende Packungsschichten erkennbar, die jeweils um eine $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ -Einheit zueinander verschoben sind. Desweiteren ist ein Ineinandergreifen der benachbarten CF_3 -Gruppen erkennbar, die einzelnen molekularen Ringe werden durch van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten.

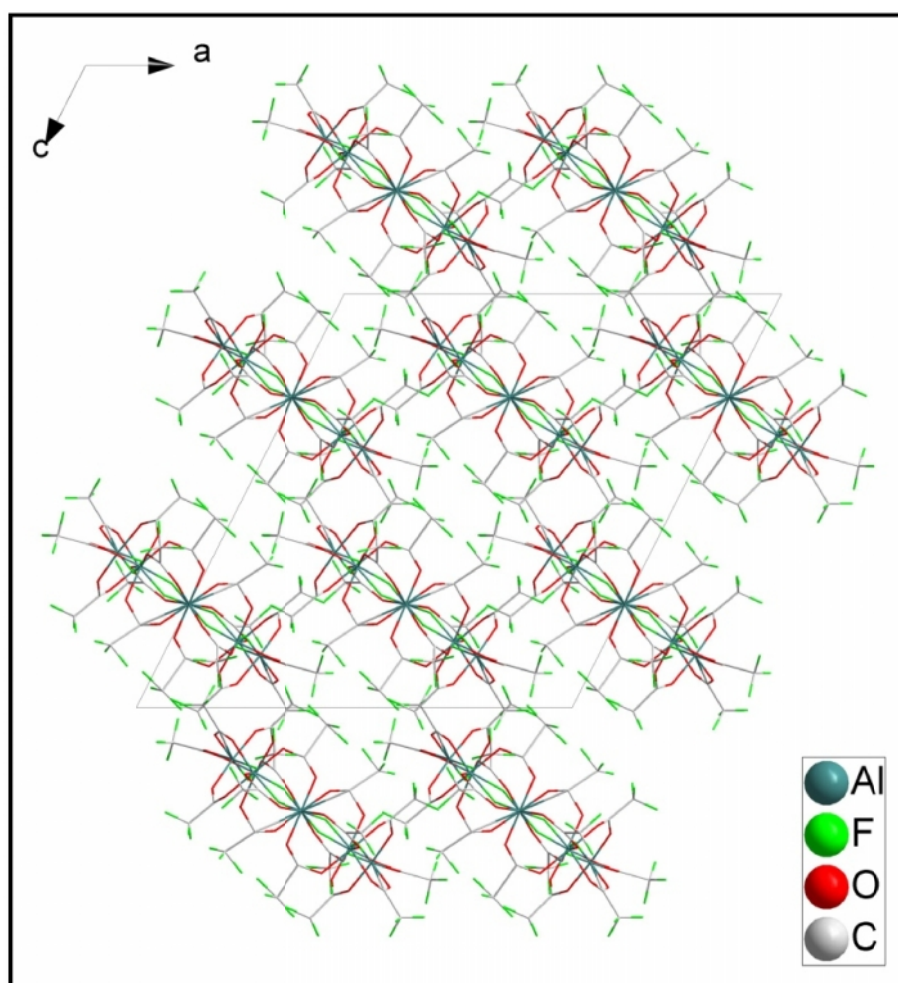


Abb. 35: Packungsbild von **18** entlang der b-Achse.

3.7.3 Thermisches Verhalten von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

Um das thermische Verhalten von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ zu untersuchen, wird eine DTA/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt (Abb. 36). Die Probe wird mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25 °C bis 670 °C aufgeheizt.

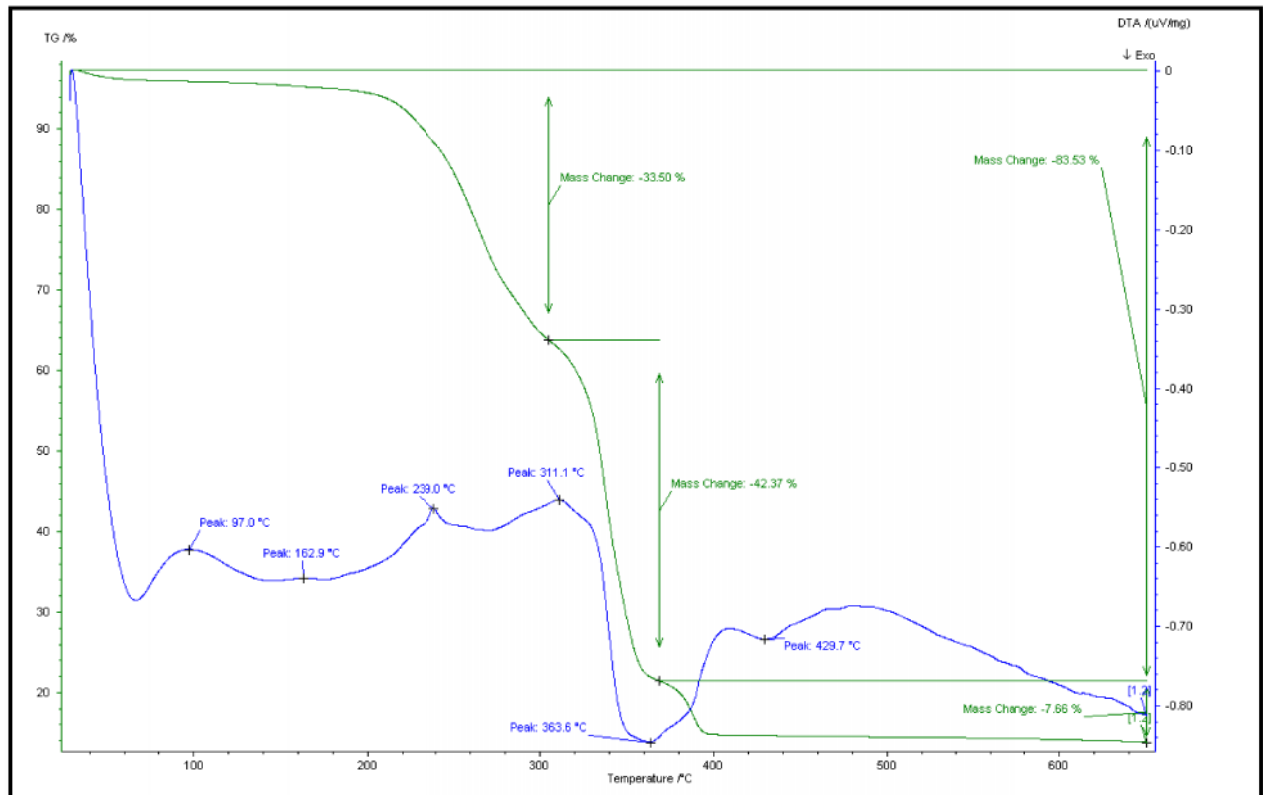
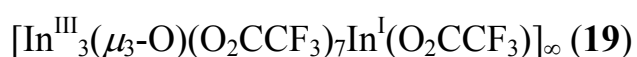


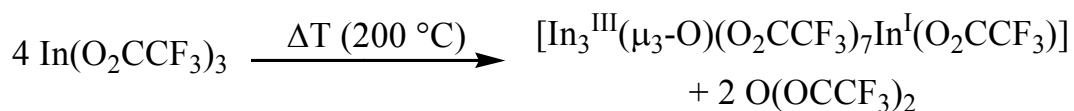
Abb. 36: DTA/TG-Messung $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$.

Der erste Effekt bei 97 °C deutet auf die Abspaltung von H_2O hin. Dies lässt sich dadurch erklären, dass $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ als hygroskopische Substanz, während der nicht inert erfolgten Messung Wasser aus der Umgebung koordiniert. Eine merkliche Zersetzung tritt erst bei etwa 230 °C ein. Die endothermen Effekte bei 239 °C und 311,5 °C entsprechen hauptsächlich der Abgabe von CO_2 und CF_3 . Die TG-Kurve in diesem Bereich zeigt eine Massenänderung von 33,5%. Bis zum exothermen Effekt bei 363,5 °C ist ein weiterer Massenverlust von 42,37% zu verzeichnen, so dass von einer nahezu vollständigen Zersetzung bis zu dieser Temperatur auszugehen ist. Es lässt sich weiterhin vermuten, dass es sich bei den endothermen Effekten bei 239 °C und bei 311,5 °C wohlmöglich um die Bildung unbekannter Verbindungen handelt.

3.7.4 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von



Die Thermolyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) bei 200 °C liefert unter folgendem vermuteten Reaktionsmechanismus ein weißes kristallines Pulver von *catena*-Poly $[\mu_3\text{-oxo-heptakis}(\mu\text{-trifluoracetato})\text{triindium(III)}(\mu\text{-trifluoracetato})\text{indium(I)}]$ (**19**).



Die luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung wird elementaranalytisch, IR-, Raman-spektroskopisch und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt die erwarteten asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1798 - 1645 cm^{-1} und 1475 - 1446 cm^{-1} . Die Elementaranalyse zeigt annähernd den erwarteten Kohlenstoffanteil in **19** (berechnet: 13.93% gefunden: 13.26%). Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 17.256(3)$ Å, $b = 13.045(2)$ Å, $c = 18.076(3)$ Å, $\beta = 118.29(3)^\circ$ und $Z = 2$ in Form von farblosen quadratischen Kristallen.^[84] Abbildung 37 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **19**.

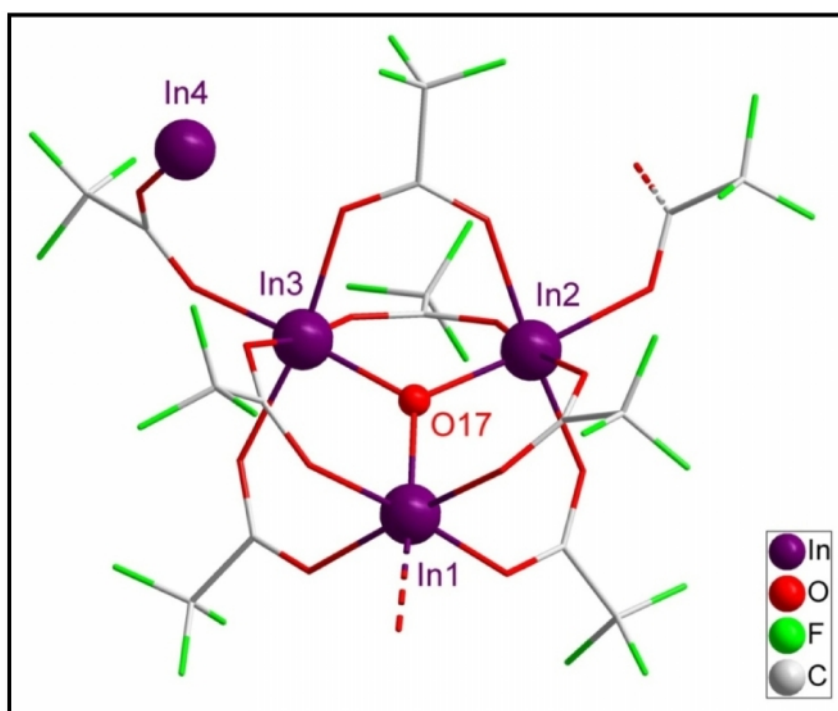


Abb. 37: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **19**.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **19** besteht aus einem trigonal planaren, oxozentrierten In_3O -Fragment. Die Indiumatome sind ferner jeweils von fünf Trifluoracetatliganden umgeben. In1, In2 und In3 weisen folglich eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre auf. Je vier Trifluoracetatliganden sind μ_2 -verbrückend zwischen zwei Indiumatomen angeordnet. Ein fünfter ist im Falle von In1 und In2 zweizählig μ_2 -verbrückend zum symmetrieabhängigen Nachbarfragment gebunden, so dass sich ein Koordinationspolymer ausbildet (Abb. 38). Beim In3 ist der fünfte Acetatligand μ_2 -verbrückend an das vierte Indiumatom (In4) mit der für Elemente der 13. Gruppe (ausgenommen Thallium) ungewöhnlichen Oxidationsstufe +I gebunden. Insgesamt handelt es sich bei **19** um eine gemischt valente Kettenverbindung mit der Summenformel $[\text{In}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (Abb. 38).

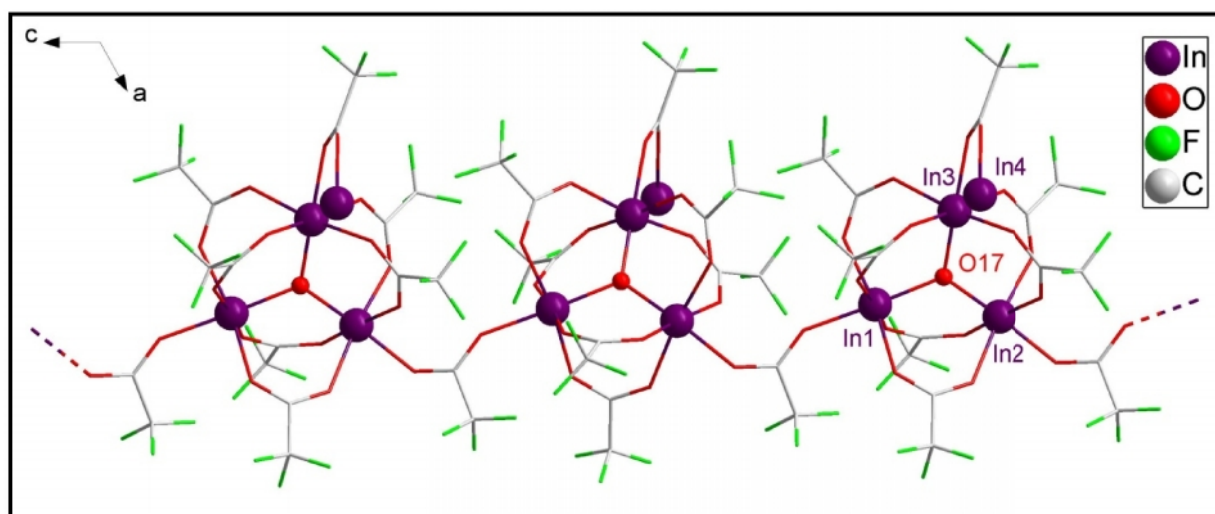


Abb. 38: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang der b-Achse.

Die Bildung des Fragmentes $\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ in der Verbindung (**19**) während der Thermolyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ scheint durchaus plausibel, wenn man das EI-Massenspektrum von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ hinzuzieht. Neben den Fragmenten CO_2^+ , CF_3^+ , In^+ taucht in der Messung auch ein $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)^+$ -Kation auf. Die $\text{In}-(\mu_3\text{-O})$ -Abstände in **19** sind nahezu äquidistant mit $\text{In}-\text{O}17$ -Abständen von 2.0445(4) - 2.0754(6) Å (Mittel: 2.0573 Å) und somit deutlich länger als die in $[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3]^+$ 1.8529(11) Å^[63] und in $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(4\text{-Mepy})_3]^+$ 1.874 (3) Å.^[57] Die $\text{In}-\text{O}$ -Abstände der verbrückenden Carboxylatliganden liegen zwischen 2.1405(8) und 2.2165(4) Å. Der $\text{In}4\text{-O}$ -Abstand ist mit 2.3831(5) Å der längste $\text{In}-\text{O}$ -Bindungsabstand in **19**, was aufgrund der Oxidationsstufe +1 von In4 auch zu erwarten ist. Die vergleichbare $\text{In}(\text{I})$ -Verbindung $\text{In}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ weist sogar noch etwas längere $\text{In}(\text{I})\text{-O}$ -Abstände 2.579(6) - 2.589(6) Å auf.^[115] Die $\text{In}-\text{O}-\text{In}$ -Bindungswinkel zum zentralen oxo-

Sauerstoff (O17) liegen wie erwartet zwischen $118.888(14)^\circ$ und $121.003(13)^\circ$. Die O-C-O-Bindungswinkel der verbrückenden Carboxylatliganden liegen zwischen $130.02(2)$ und $131.14(2)^\circ$ und die O-C-O Bindungswinkel bei den kettenausbildenden Trifluoracetat-Gruppen liegen aufgrund der leichten Verdrehung bei $125.971(24)^\circ$.

Das Packungsbild von **19** entlang der c-Achse zeigt die Ausbildung von unpolaren Kanälen durch CF_3 -Gruppen, die von den einwertigen Indiumatomen aufgebrochen werden (Abb. 39).

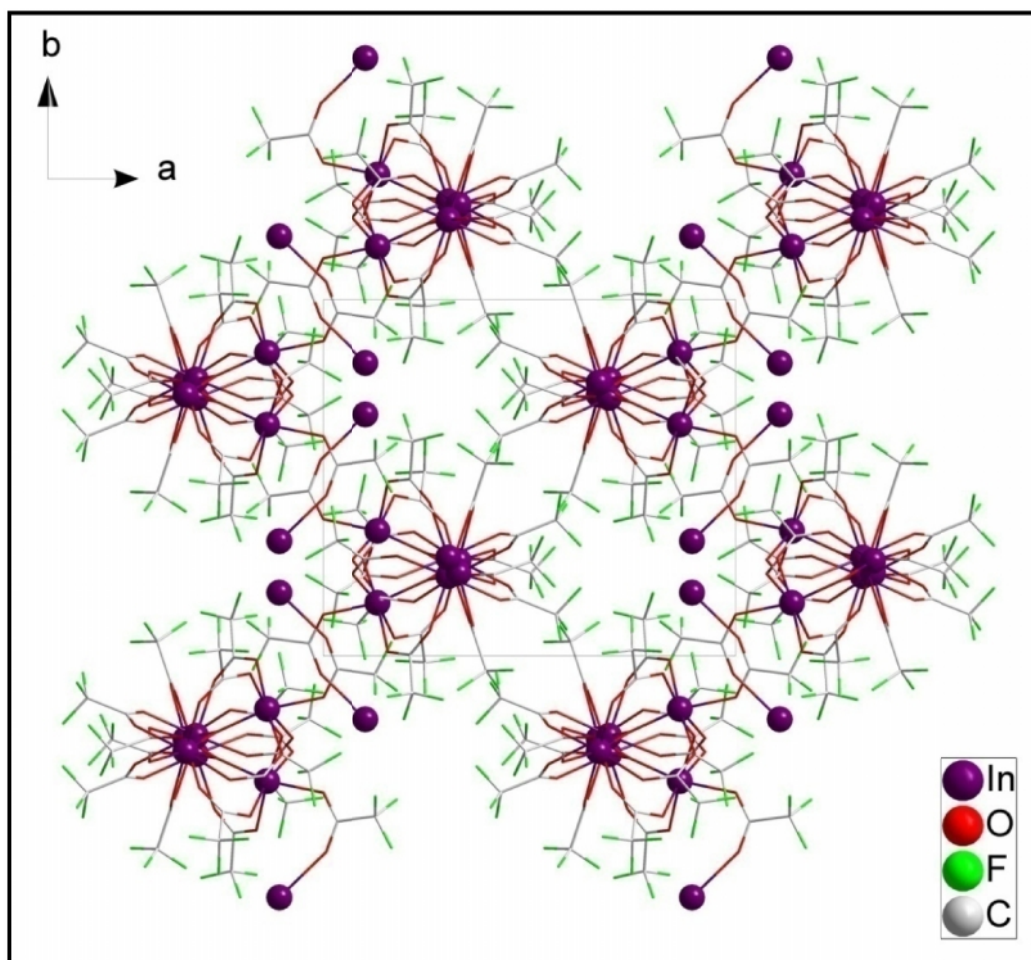


Abb. 39: Packungsbild von **19** mit Blickrichtung entlang der c-Achse.

Die Oxidationszahl +1 ist für Elemente der Gruppe 13, wenn man von den Thallium(I)-Verbindungen absieht, überaus ungewöhnlich und kommt äußerst selten vor. Folglich sind bisher nur sehr wenige In(I)-Verbindungen bekannt, deren einmalige Eigenschaften, wie z.B. ihr Redox-Verhalten sie nützlich für den Gebrauch in der Katalyse von verschiedenen organischen Umsetzungen macht.^[116-120] Für Indium sind z.B. einfache Halogenidsalze in der Oxidationsstufe +1 bekannt. Problematisch im Bezug auf ihren Einsatz in der Chemie ist

deren Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösemitteln.^[121] Weiterhin finden In(I)-Salze aufgrund ihrer elektronenreichen Natur ihre Verwendung z.B. in der oxidativen Addition.^[121]

19 ist nicht nur die erste bekannte Carboxylatverbindung der 3. Hauptgruppe mit der Oxidationsstufe +I, sondern auch eines von äußerst wenigen bekannten oxo-zentrierten Hauptgruppenelementcarboxylaten. Als Vertreter der 3. Hauptgruppe sind z.B. $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(4\text{-Mepy})_3][\text{GaCl}_4]$ ^[62] und $[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3]^+[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAl}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_3]^-$ ^[63] zu erwähnen. Für Indium ist in diesem Zusammenhang bisher nur die gemischt valente $\mu_3\text{-OH}$ zentrierte Verbindung $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_8]$ berichtet worden.^[64] In dieser Verbindung sind zwei Indium(III)-Kationen und ein Nickel(II)-Kation jedoch über eine pyramidale OH-Gruppe verbrückt und es sind weitere Verbrückungen über Trimethylelessigsäure zwischen den Metallzentren vorhanden (Abb. 40).

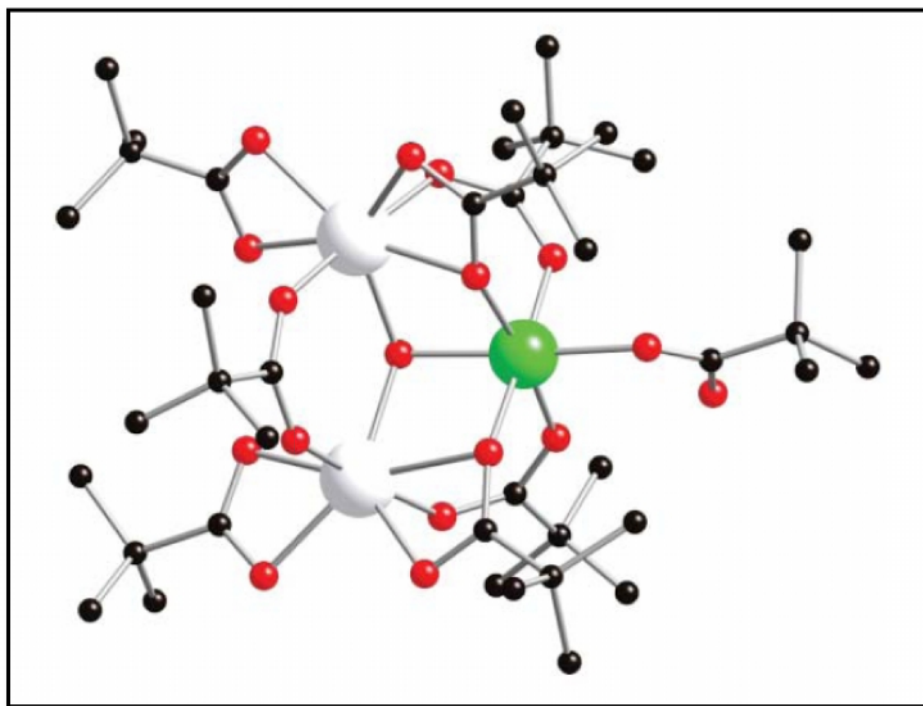


Abb. 40: Molekülstruktur von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_8]$
weiß (Indium), grün (Nickel) rot (Sauerstoff), schwarz (Kohlenstoff).

Unter allen Hauptgruppenelementcarboxylaten ist demnach **19** die erste bekannte In_3 -oxo zentrierte Verbindung und zusätzlich die einzige mit der in Abbildung 38 gezeigten, ungewöhnlichen Art der Kettenverbrückung.

3.7.5 Synthese, Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (**20**)

Die Thermolyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ unter vermindertem Druck bei 300 °C liefert unter bisher ungeklärtem Reaktionsmechanismus ein weißes kristallines Pulver von *catena*-Poly-[tetrakis(μ -trifluoracetato)diindium(*In-In*)] (**20**). Die luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung wird elementaranalytisch, IR-, Raman- spektroskopisch und kristallstruktur-analytisch charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1794 bis 1645 cm^{-1} und der symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1476 bis 1442 cm^{-1} . Die Valenzschwingung der In-In-Hantel sollte stark Raman-aktiv sein und tatsächlich wird bei 176 cm^{-1} im Raman-Spektrum eine starke Bande beobachtet, die dieser Schwingung zugeordnet werden kann. Die Elementaranalyse zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gefundenen prozentualen Kohlenstoffanteil in **20** (berechnet: 14.09% gefunden: 13.95%). Die Substanz kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/ncc$ mit den Gitterparametern $a = 13.540(2)$ Å, $c = 8.710(2)$ Å und $Z = 4$ in Form von farblosen quadratischen Kristallen.^[84] Abbildung 41 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **20**.

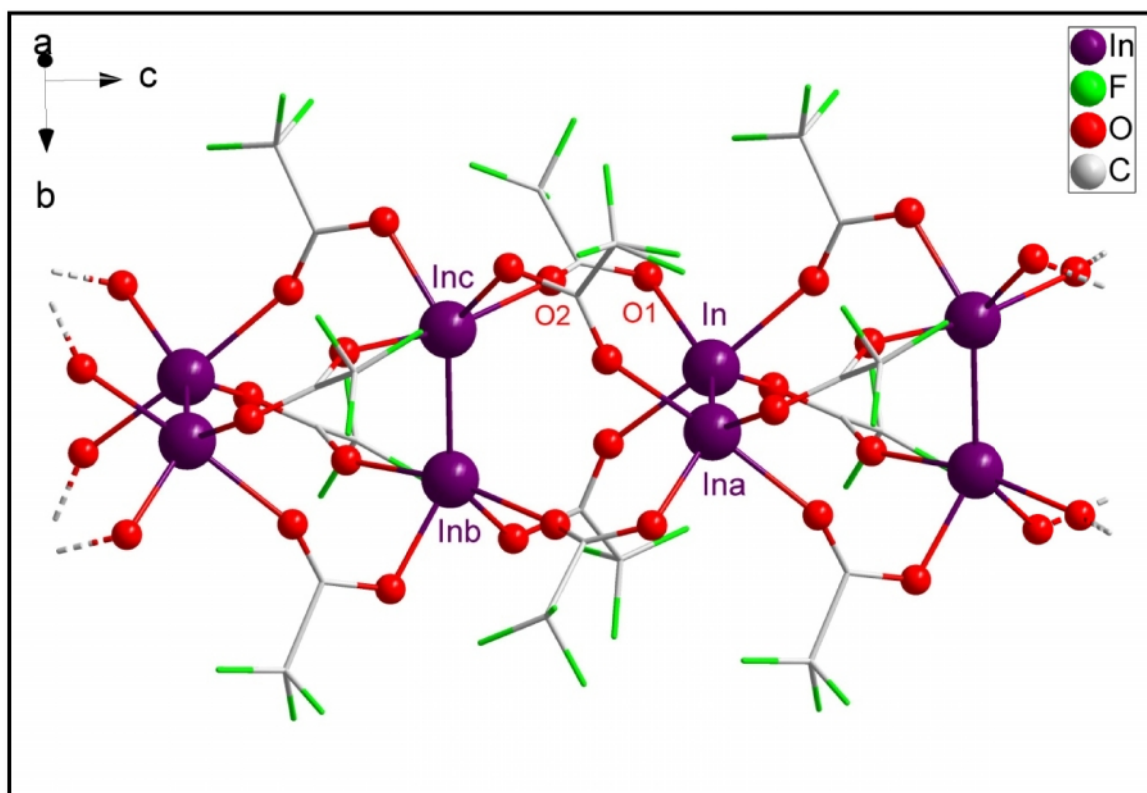


Abb. 41: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **20**;
[Symmetriecodierung: (a): 1-y, -0.5+x, -z; (b): 0.5+y, 1-x, -z; (c) 1.5-x, 0.5-y, z.]

Die ungewöhnliche Verbindung $[\text{In}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ setzt sich aus Indium-Indium-Fragmenten der formalen Oxidationszahl +II zusammen, die über Trifluoracetat-Gruppen verbrückt sind und eine Kette bilden. Die Verbrückung über Carboxylat-Liganden forciert einen außerordentlich kurzen In-In-Abstand, welcher 2.700(3) Å beträgt und der somit der zweitkürzeste bisher ermittelte Abstand dieser Art ist. Der kürzeste In-In-Abstand von 2.654(9) Å wurde für die ebenfalls carboxylatverbrückte Verbindung $\text{R}_2\text{In}_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_5\text{-O,O'})_2$ ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) berichtet.^[122] In $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ erfolgt die Verbrückung der In-In-Hanteln über vier Trifluoracetat-Liganden, so dass die jeweils benachbarten Hanteln senkrecht zueinander stehen.

Die Indium-Atome in **20** haben eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre und sind jeweils von einem Indium und vier Sauerstoffatomen umgeben. Jedes Indium-Atom ist jeweils einfach μ_2 -verbrückend über ein Trifluoracetat mit allen vier Indium-Atomen der benachbarten „Indium Hanteln“ verbunden. Der Blick entlang der Kettenaufbaurichtung zeigt deutlich die In_2 -Hanteln, die durch verbrückende Trifluoracetatliganden über Kreuz zu einer Kettenverbindung verknüpft sind (Abb. 42).

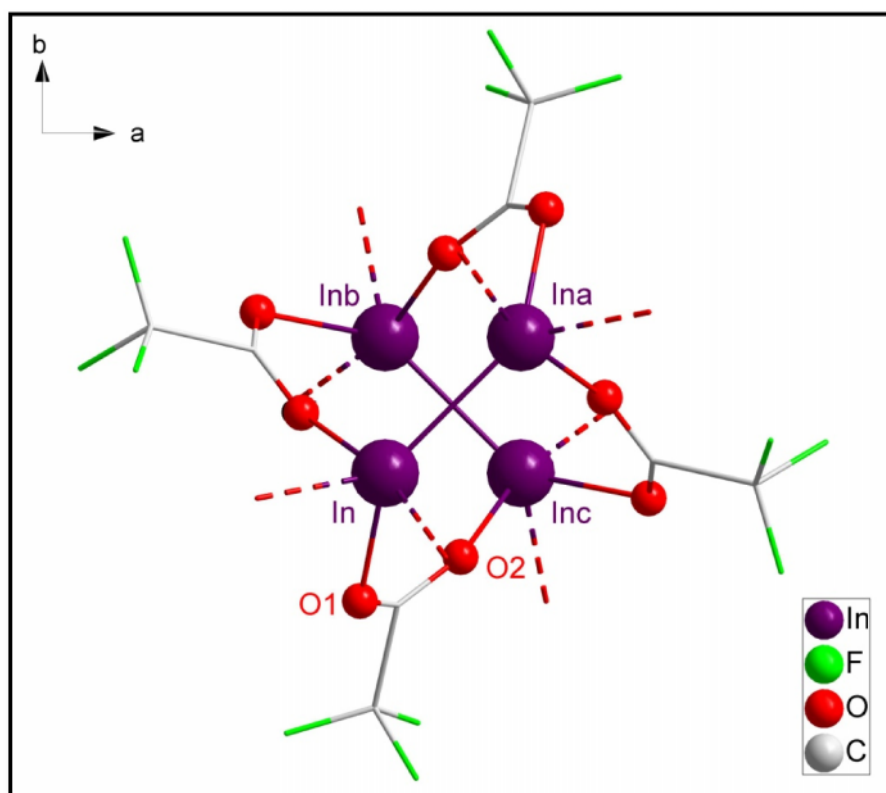


Abb. 42: Darstellung der Kettenstruktur von **20** entlang der c-Achse.
[Symmetriecodierung: (a): 1-y, -0.5+x, -z; (b): 0.5+y, 1-x, -z; (c) 1.5-x, 0.5-y, z.]

Die intramolekularen In-O-Abstände betragen 2.1012(2) Å für In-O1 und 2.2544(3) Å für In-O2 und liegen im Bereich der In-O-Abstände wie sie für $R_2In_2(\mu-OOCC_6H_5-O,O')_2$ ($R = C(SiMe_3)_3$) berichtet werden.^[122] Auch die O-C-O Bindungswinkel sind mit $129.842(5)^\circ$ für **20** durchaus vergleichbar mit denen von $R_2In_2(\mu-OOCC_6H_5-O,O')_2$, die für diese Verbindung mit 126.8° angegeben sind. Der Ina-In-O1 Bindungswinkel beträgt $136.394(2)^\circ$ und der Inb-Inc-O2 Bindungswinkel beträgt $95.959(2)^\circ$. Dieser Unterschied lässt sich mit dem relativ großen Abstand der In-In-Hanteln von 4.355 Å zueinander begründen, welcher zu einer Streckung der Trifluoracetat-Verbrückung führt.

Wie aus der Aufsicht von **20** entlang der c-Achse ersichtlich wird (Abb. 43) sind die einzelnen Ketten parallel zueinander angeordnet. Die CF_3 -Gruppen der benachbarten Ketten greifen partiell ineinander. Dabei bilden sich analog zum Verlauf der Ketten unpolare Kanäle aus.

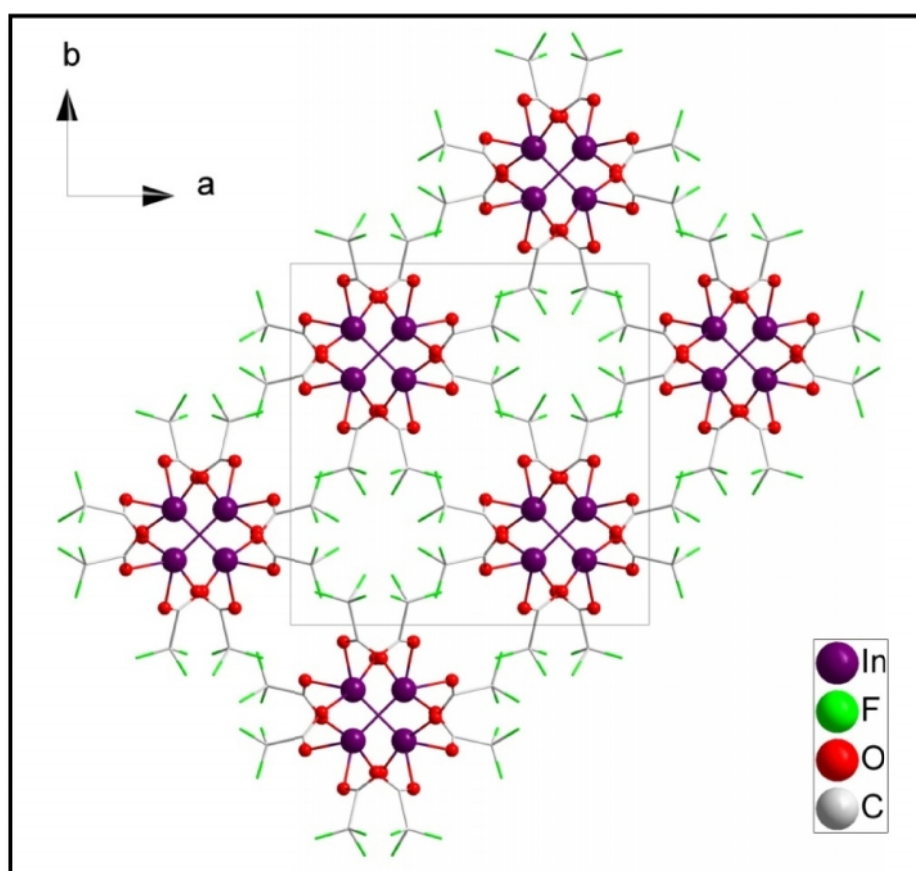


Abb. 43: Packungsbild von **20** entlang der c-Achse.

Abschließend lässt sich feststellen, dass es sich bei $[In_2(O_2CCF_3)_4]_\infty$ um eine völlig neue Substanzklasse handelt, die in diese Form noch keine Erwähnung in der Literatur gefunden hat. Allein das ungewöhnliche Strukturmotiv findet sich nur in zwei weiteren Verbindungen

$[\{\text{In}_2\text{Cl}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}_2]$ und $[\{\text{In}_2\text{Br}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}_2]$ wieder (Abb. 44) in der zwei In-In-Hanteln ebenfalls senkrecht zueinander stehen, jedoch über Halogenide (Cl^- bzw. Br^-) verbrückt sind.^[123] Die genannten Verbindungen weisen jedoch eine dimere und keine polymere Verbrückung auf wie sie für **20** vorliegt.

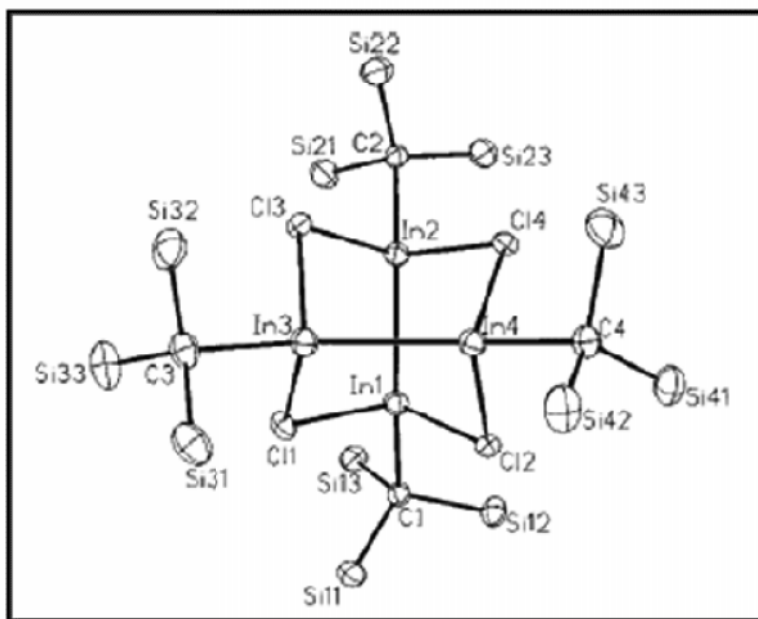


Abb. 44: Festkörperstruktur von $[\{\text{In}_2\text{Cl}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}_2]$

3.8 Erste Modellrechnungen an den Systemen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_x$ und $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_y$ ($x = 1, 2, 3, 4$; $y = 1, 2, 3$).

Im Rahmen dieser Arbeit wird wie bereits erwähnt, die polymere Verbindung $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (**20**) erhalten und strukturell untersucht. Erste DFT-Studien sollen klären, warum sich im Falle von Indium die polymere Verbindung (**20**) anstatt einer monomeren Verbindung der Zusammensetzung $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ bildet. Eine analoge sogenannte „Schaufelradstruktur“ ist im Bereich der Hauptgruppenelemente für Bismut bekannt ($[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$).^[36] Sowohl das Indium in **20** als auch das Bismut in $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ liegen in der Oxidationsstufe II vor. Die DFT-Studien werden mit Hilfe des BP86-Funktional im Rahmen der RI-Aproximation (RI- resolution of identity) durchgeführt. Die verwendeten Basissätze haben Triple- ζ -Qualität def2-TZVPP. Es werden Rechnungen an den Systemen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_x$ und $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_y$ durchgeführt ($x = 1, 2, 3, 4$; $y = 1, 2, 3$).

Die DFT-Rechnungen zeigen für $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ eine In-In-Bindung von 2.891 Å, die deutlich länger ist als die aus der Summe der Valenzradien bestimmte In-In-Bindungslänge (2.680 Å)^[134], so dass davon auszugehen ist dass keine Metall-Metall-Bindung zustande kommt (Abb. 45). Die für die Verbindung **20** bestimmte In-In-Bindungslänge liegt mit 2.700(3) Å deutlich näher an der Summe der Valenzradien.^[134] Die In-O-Abstände sind für $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ mit 2.100 Å berechnet worden und liegen damit im unteren Bereich der für **20** ermittelten Werte (2.101(2) - 2.254(3) Å).

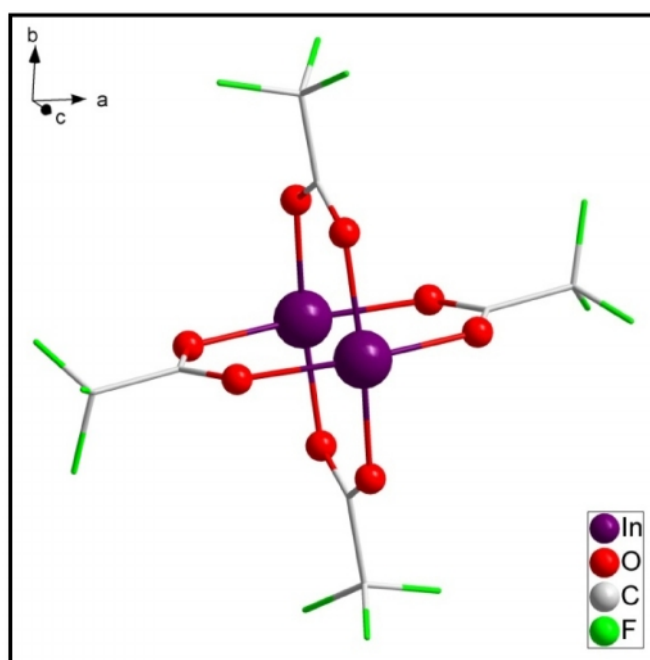


Abb. 45: Berechnete Struktur von $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$.

Die DFT-Rechnungen zeigen für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ eine Bi-Bi-Bindung von 2.954 Å, die den experimentell bestimmten Werten für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (2.927(4) - 2.938(5) Å) äußerst nahe kommt (Abb. 46). Die Bi-O-Abstände sind für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ mit 2.406 - 2.410 Å berechnet worden und zeigen eine sehr geringe Diskrepanz zueinander. Sie liegen im Bereich der experimentell für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ ermittelten Werte (2.336(7) - 2.424(6) Å). Eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Bindungslängen im $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ zu den errechneten Werten ist somit belegt. Daraus lässt sich auch zurückführen, dass alle anderen durchgeführten Rechnungen auf dem RI-BP86-Niveau plausibel sind.

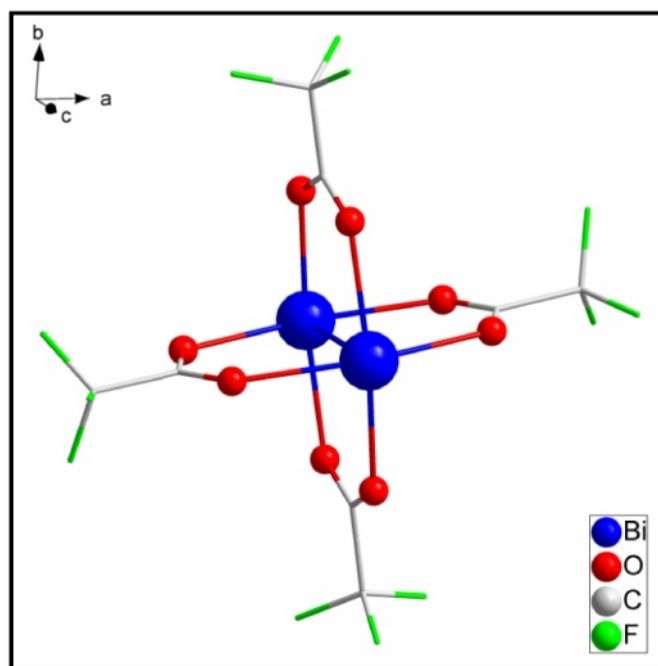


Abb. 46: Berechnete Struktur von $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$.

Es folgen die Rechnungen zu den dimeren, trimeren und tetrameren Verbindungen, die Aufschluss über die Bildungswahrscheinlichkeit einer polymeren Verbindung für Indium bzw. Bismut geben sollen.

Für eine Rechnung in der Gasphase zwischen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und dem dimeren $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ (Abb. 47) zeigt sich ein enormer Energieunterschied (ΔE) von 762 kJ/mol. Die zweitgenannte Verbindung scheint also deutlich stabiler zu sein. Eine Bildung der monomeren Verbindung $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ scheint aufgrund des zu großen In-In-Abstandes und angesichts der deutlich größeren Stabilität der dimeren Verbindung ausgeschlossen zu sein. Auch die für das Minimum von $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ errechneten In-In-Bindungslängen liegen mit 2.681 Å und 2.739 Å schon näher an dem für **20** bestimmten Wert (2.700(3) Å). Ferner wurde der Abstand zwischen dem Zentrum der beiden Indium-Indium-Hanteln bestimmt. Dieser

beträgt 3.487 Å im dimeren $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ und 4.355 Å in **20**. Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Werten lässt sich vermutlich auf den Einfluss der endständigen verbrückenden Carboxylatliganden in der dimeren Verbindung zurückführen. Auch die In-O-Bindungslängen in $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ sind teilweise deutlich länger (2.129 - 2.415 Å) als die für **20** bestimmten (2.101(2) - 2.254(3) Å).

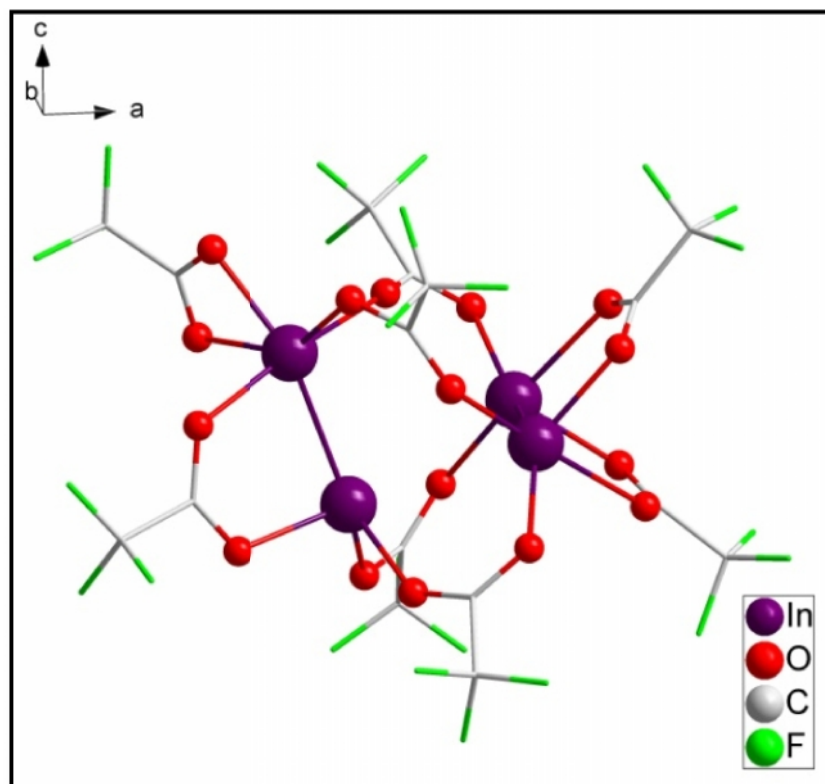
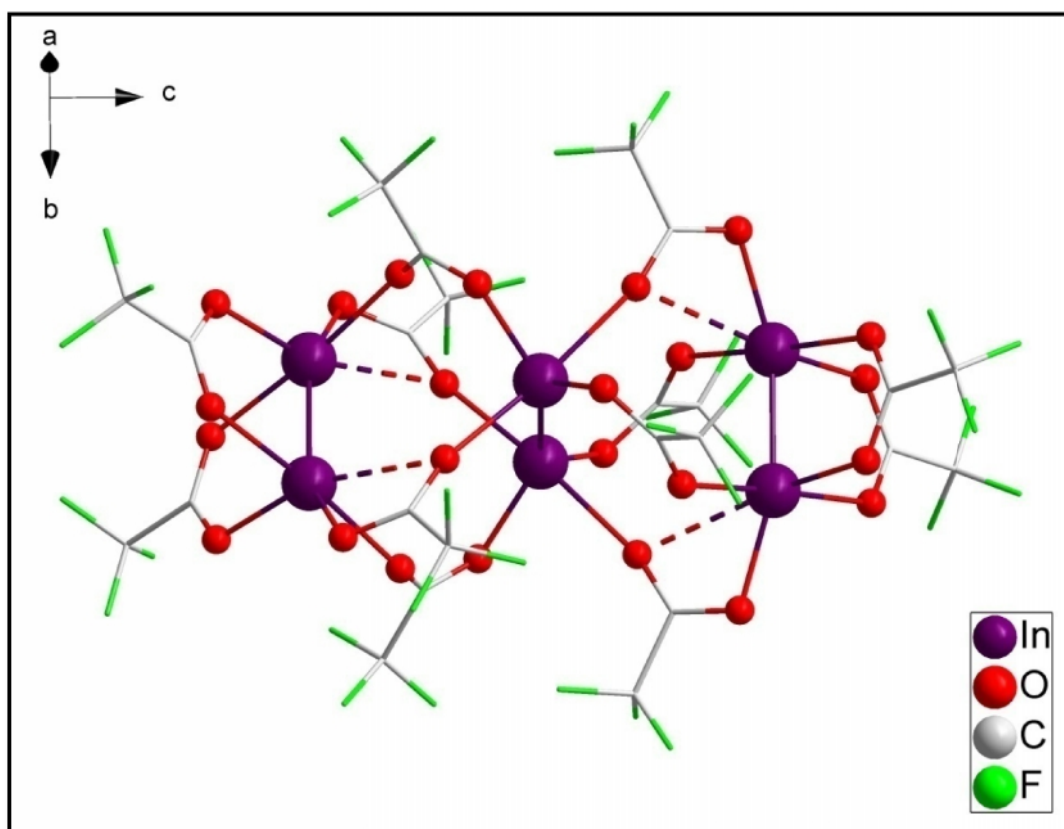
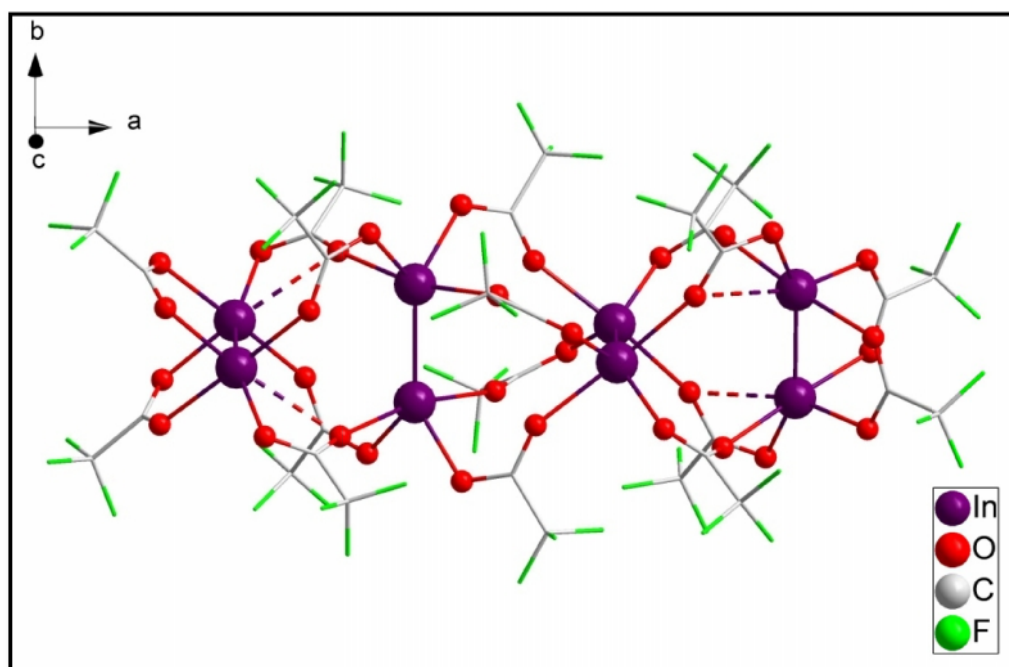


Abb. 47: Berechnete Struktur von $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$.

Die Rechnung für das in der Abbildung 48 dargestellte Trimer $[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ zeigt In-In-Bindungslängen von 2.645 Å bis 2.779 Å und einen schon deutlich größeren Abstand zwischen den Indium-Indium-Hanteln von 4.002 Å. Dieser Wert kommt etwas näher an den für **20** bestimmten Wert heran (4.355 Å). Weiterhin ist das Trimer um weitere 8.7 kJ/mol stabiler als die dimere Verbindung. Insgesamt ist ein Energieunterschied von -770.7 kJ/mol zum Monomer zu verzeichnen. Die In-O-Bindungslängen in $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ sind länger (2.1355 - 2.390 Å) als die für **20** bestimmten (2.101(2) - 2.254(3) Å). Die Indiumatome der mittleren In-In-Hantel weisen eine trigonal-bipyramidale Koordination auf. Im Gegensatz dazu sind die Indiumatome der endständigen In-In-Hanteln durch eine zusätzliche und deutlich schwächere In-O-Bindung von 2.810 Å verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Abb. 48: Berechnete Struktur von $[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$.

Um weitere 15 kJ/mol energieärmer als $[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ ist das Tetramer $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ (Abb. 49), welches einen Energieunterschied von -785.7 kJ/mol zum Monomer aufweist. Die In-In-Bindungslängen liegen mit 2.640 - 2.770 Å im Bereich des für **20** bestimmten Wertes. Die endständige In-In-Hantel hat einen Abstand von 4.047 Å zur benachbarten In-In-Hantel. Die mittleren In-In-Hanteln sind mit 4.523 Å etwas weiter voneinander entfernt. Für **20** beträgt dieser Abstand 4.355 Å und kommt somit den für $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ errechneten Werten am nächsten. Die Indiumatome der äußeren In-In-Hanteln in $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ weisen eine verzerrt oktaedrische Koordination auf, die wie schon bei $[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ durch eine weitere schwache In-O-Bindung (2.805 Å) zustande kommt. Die Indiumatome der beiden mittleren In-In-Hanteln zeigen dagegen schon eine trigonal-bipyramidale Koordination auf, wie sie auch in **20** vorkommt. Da nur die endständigen Indium-Indium-Hanteln eine verzerrt oktaedrische Koordination vorweisen, ist aufgrund der erhaltenen Ergebnisse aus der DFT-Rechnung und auch aufgrund der experimentellen Daten von **20** davon auszugehen, dass eine trigonal-bipyramidale Koordination der Indiumatome innerhalb einer Kette günstiger ist.

Abb. 49: Berechnete Struktur von $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$.

Insgesamt zeigt sich also, dass die experimentell erhaltenen Bindungslängen sehr gut mit den durchgeführten Rechnungen übereinstimmen. Die Kongruenz zu **20** nimmt mit steigender Kettenlänge zu und ist wie erwartet, bei den von uns gerechneten Fragmenten, bei $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ am größten. Eine Übersicht der wichtigsten Bindungslängen ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen zu **20** und dessen kürzerkettigen Homologen (**E** = experimentell, **B** = berechnet).

Verbindung	In-In-Bindung	Abstand der In-In-Hanteln voneinander	In-O-Abstände
$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (B)	2.891 Å	/	2.100 Å
$[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ (B)	2.681 - 2.739 Å	3.487 Å	2.129 - 2.415 Å
$[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ (B)	2.645 - 2.779 Å	4.002 Å	2.1355 - 2.390 Å
$[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ (B)	2.640 - 2.770 Å	4.047 - 4.523 Å	2.1382 - 2.416 Å
$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (20) (E)	2.700(3) Å	4.355 Å	2.101(2) - 2.254(3) Å

Als Beweis für die steigende Stabilität mit zunehmender Kettenlänge sind die in Tabelle 5 aufgeführten Energiedifferenzen (pro Indiumhantel und immer im Bezug auf das Monomer $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$) für die gerechneten Verbindungen angeführt. So ist $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ mit einem ΔE von -785.7 kJ/mol im Vergleich zum $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ in dieser Reihe die energetisch günstigste Verbindung. Die Bildung einer polymeren Struktur von $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (**20**) statt einer monomeren Schaufelradstruktur ist aufgrund der erhaltenen Ergebnisse somit plausibel.

Tab. 5: Energiedifferenzen (pro Indiumhantel) zwischen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und dessen längerkettigen Homologen (**B** = berechnet)

Verbindung	ΔE kJ/mol
$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (B)	0
$[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ (B)	-762
$[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ (B)	-770.7
$[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ (B)	-785.7

Weiterhin werden auch DFT-Studien durchgeführt, um zu klären, ob für Bismut eine ähnliche polymere Verbindung wie in **20** energetisch gegenüber der bekannten Schaufelradstruktur von $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ begünstigt ist. Für die Festkörperstruktur von $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ sind lediglich centrosymmetrische Dreiergruppen belegt, die durch schwache Bi-O und Bi-F-Kontakte zustande kommen.^[36] Diese schwachen Wechselwirkungen sind aber zu vernachlässigen, so dass von einer monomeren Verbindung gesprochen werden kann.

Für eine Rechnung in der Gasphase zwischen $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und dem dimeren $[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ zeigt sich ein Energieunterschied (ΔE) von +26.25 kJ/mol. Beim Bismut scheint also im Gegensatz zum Indium die monomere Verbindung (Abb. 46) gegenüber der dimeren (Abb. 50) begünstigt zu sein. Auch die für das Minimum von $[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ errechneten Bi-Bi-Bindungslängen sind mit 3.073 Å und 3.076 Å schon deutlich aufgeweitet. Der Abstand zwischen den beiden Bismut-Bismut-Hanteln beträgt 4.812 Å im dimeren $[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$. Für die Festkörperstruktur von $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ finden sich Abstände zwischen den Bismuthanteln von 4.531(4) Å (innerhalb der centrosymmetrischen Dreiergruppe). Auch die Bi-O-Bindungslängen in $[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ sind insgesamt gesehen länger

(2.305 - 2.491 Å) als die für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ bestimmten Werte (2.336(7) - 2.424(6) Å). Die Bismutatome weisen eine tetragonal-pyramidale Koordinationssphäre auf. Eines der Bismutatome zeigt eine verzerrte oktaedrische Koordination, die durch eine weitere schwache Bi-O-Bindung (2.853 Å) zustande kommt.

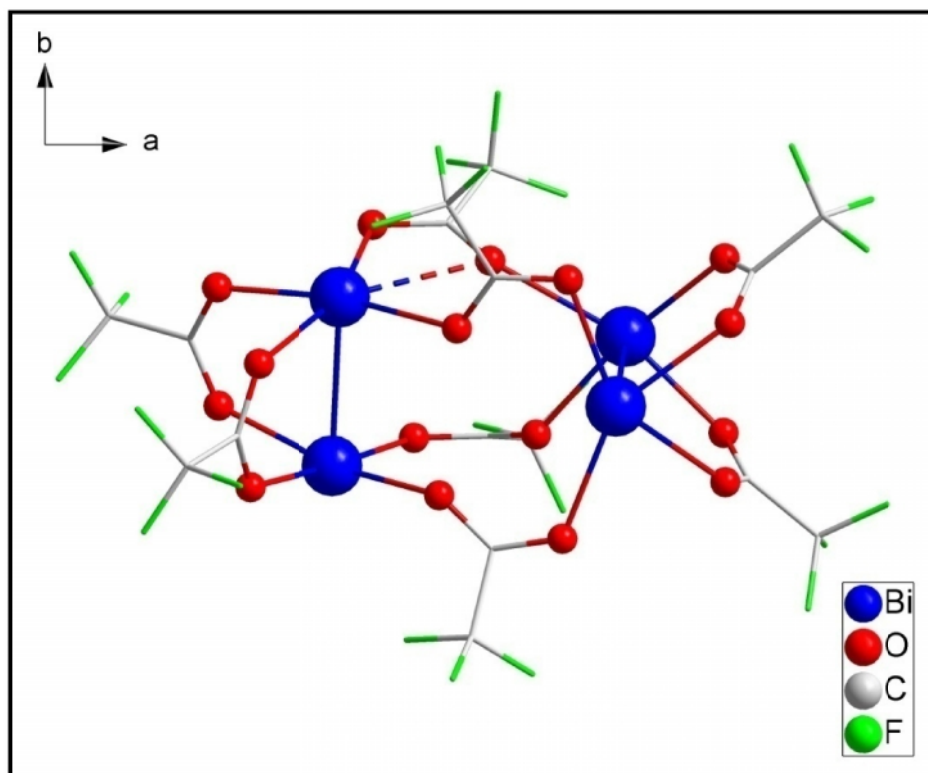
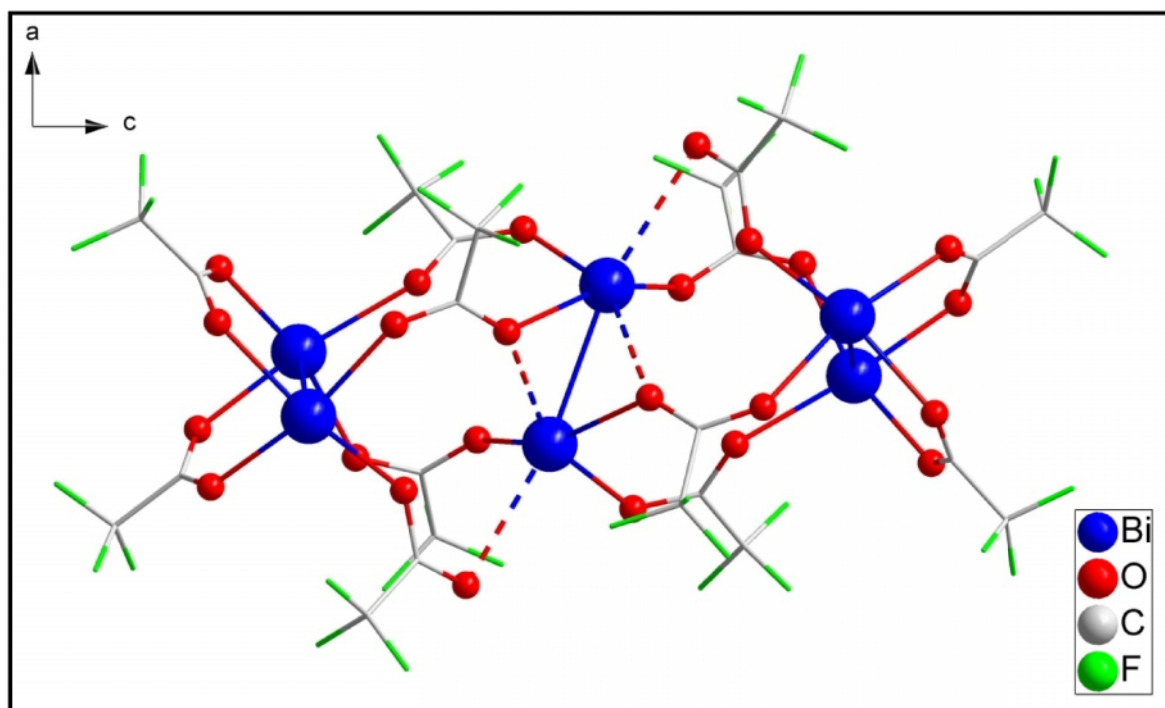


Abb. 50: Berechnete Struktur von $[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$.

Die Rechnung für das in der Abbildung 51 dargestellte Trimer $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ zeigt Bi-Bi-Bindungslängen von 3.078 - 3.087 Å und einen schon deutlich größeren Abstand zwischen den Bismut-Bismut-Hanteln von 5.002 - 5.053 Å. Die Trifluoracetatgruppen sind also schon deutlich gestreckter als im Dimer was unter anderem durch die insgesamt längeren Bi-O-Bindungen belegt werden kann (2.288 - 2.591 Å). Zwei Trifluoracetatbrücken im $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ weisen sehr große Bi-O-Abstände (2.999 und 3.041 Å) auf, so dass nur eine sehr schwache Verbrückung zustande kommt. Desweiteren ist das Trimer um weitere 26.26 kJ/mol ungünstiger als die dimere Verbindung. Insgesamt ist schon ein Energieunterschied von +52.51 kJ/mol zum Monomer zu verzeichnen. Die Bismutatome der äußeren Bismuthanteln weisen eine trigonal-bipyramidale Koordination auf. Bei den beiden mittleren Bi-Bi-Hanteln zeigt sich jedoch wiederum, die anscheinend für Bismut günstigere oktaedrische Koordination. Wobei die weiter innen gelegenen Bi-O-Abstände 2.701 Å und 2.764 Å betragen und die beiden äußeren wie bereits erwähnt mit 2.999 Å und 3.041 Å noch etwas schwächer ausfallen.

Abb. 51: Berechnete Struktur von $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$.

Eine Übersicht der wichtigsten Bindungslängen ist in Tabelle 6 wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten und errechneten Werten für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ wird ersichtlich. Mit steigender Kettenlänge nehmen die Bi-Bi-Bindungslängen zu und sind bei $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ am größten.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen zu $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (**E** = experimentell, **B** = berechnet) und dessen längerkettigen Homologen.

Verbindung	Bi-Bi-Bindung	Abstand der Bi-Bi-Hanteln voneinander	Bi-O-Abstände
$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (E)	2.927(4) – 2.938(5) Å	4.531(4) Å	2.336(7) - 2.424(6) Å
$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (B)	2.954 Å	/	2.406 - 2.410 Å
$[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ (B)	3.073 - 3.076 Å	4.812 Å	2.305 - 2.491 Å
$[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ (B)	3.078 - 3.087 Å	5.002 - 5.053 Å	2.288 - 2.591 Å

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der gerechneten Verbindungen und die von uns bestimmten Energiedifferenzen, immer im Bezug auf das Monomer $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$.

Tab. 7: Energiedifferenzen (pro Bismuthantel) zwischen $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und dessen längerkettigen Homologen (**B** = berechnet).

Verbindung	ΔE kJ/mol
$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (B)	0
$[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ (B)	+26.25
$[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ (B)	+52.51

Es zeigt sich, dass im Fall von Bismut, im Gegensatz zum Indium die Bildung der monomeren Verbindung energetisch günstiger ist, als die Bildung einer dimeren oder trimeren Verbindung. Dies lässt sich durch die in Tabelle 8 bestimmten Energieunterschiede und die bereits diskutierten Bindungslängen belegen. Ein zusätzlicher strukturbestimmender Faktor ist, dass Indium hier eher zur trigonal-bipyramidalen Koordination und Bismut eher zur oktaedrischen Koordination neigt. Ein weiterer Anhaltspunkt für die höhere Stabilität der polymeren Struktur der Indiumverbindung zeigt sich bei der Aufsicht auf die Kettenstruktur von $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ und $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ (Abb. 52). Bei der Indiumverbindung liegen die In-In-Hanteln senkrecht zueinander was zur Bildung einer relativ symmetrischen Struktur führt, die sehr ähnlich zu der experimentell bestimmten Struktur von **20** ist. Beim $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ liegen die Bi-Bi-Hanteln versetzt in einer zickzack-Anordnung zueinander, so dass Abstossungen zwischen den Trifluoracetatgruppen wirksam werden.

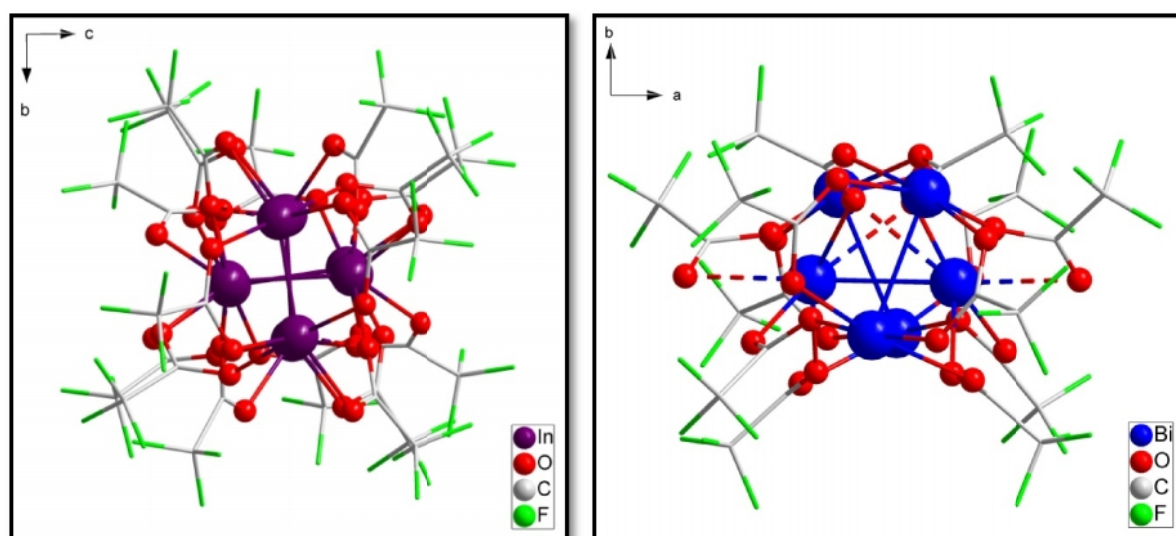


Abb. 52: Aufsicht auf die $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ und $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ Kette

4. Experimenteller Teil

4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

4.1.1 Verwendete Edukte und Lösungsmittel

Die Edukte für die folgenden Synthesen wurden, zum überwiegenden Teil im Handel bezogen und sind in Tabelle 8 aufgezählt.

Tab. 8: Verwendete Chemikalien, deren Reinheit und Hersteller

Substanz	Reinheitsgrad	Herstellerfirma
2-Cyclohexen-1-on	> 98%	Fluka
Diethylzink-Lösung	15% in Toluol	Aldrich
Eisen(II)-chlorid	z.S.	Merck
Hydronium-tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat		Merck
Indium		Riedel de Haen
Indium(III)-chlorid	z.S.	Fluka
Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat	z.S.	Merck
Kupfer(I)-chlorid	99,9%	
Kupfer(II)-fluorid	99,5%	Aldrich
Kupfer(II)tetrafluoroborat Hydrat		Aldrich
Kupfer(II)-trifluoromethansulfonat	98%	Aldrich
Lithiumaluminiumhydrid	z.S.	Merck
N,N-Dimethylformamid	99,9%	Baker
Natrium	99%	Riedel de Haen
Palladium(II)-chlorid	z.S.	
Platin(II)-chlorid	z.S.	Merck-Schuchardt

Salzsäure 37%	techn.	
Silber(I)-fluorid	99%	Aldrich
Silber(I)-oxid	p.a.	Merck
Silbertetrafluoroborat	p.a.	Aldrich
Trifluoressigsäure	z.S.	
Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran		Merck
Yttrium(III)-chlorid	99,99%	Aldrich
Zink(II)-chlorid	99%	
Zink(II)-fluorid	99%	Aldrich
Zink(II)-oxid	p.a.	Fluka
(R)-Monophos		Aldrich

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach gängigen Verfahren getrocknet. Alle Lösungsmittel werden in Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre und Molekularsieb aufbewahrt. Die Zugabe von Lösungsmitteln erfolgt, indem man eine sorgfältig ausgeheizte und sekurierte Pipette bzw. Spritze mit Kanüle verwendet. Das Lösungsmittel wird im Stickstoff-Gegenstrom abgenommen bzw. zugegeben. Die Zugabe von Feststoffen erfolgt ebenfalls im Stickstoffgegenstrom nach mehrmaligem, sorgfältigem Sekurieren.

4.1.2 Arbeitsmethoden und Geräte

Der Großteil der nachfolgend beschriebenen Reaktionen und Arbeitsschritte erfolgt inert (unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit). Dazu werden synthetische Arbeiten unter trockener Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur durchgeführt.^[124-129] Der benutzte Stickstoff wird mittels BTS-Katalysator desoxygeniert und mit Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknet. Alle verwendeten Glasgeräte werden vor ihrem Einsatz bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt und vor der Benutzung an der Linie durch dreimal sorgfältiges aufeinander folgendes Evakuieren und Begasen mit Stickstoff sekuriert. Alle Synthesen in denen $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{FAP}]$ bzw. Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran als Edukte verwendet werden, werden aufgrund der potentiellen Abspaltung von HF in PFA-Gefäßen durchgeführt.

Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes werden zum einen vom Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer durchgeführt. Die meisten Analysen werden nach der Inbetriebnahme eine EA240 ebenfalls aus dem Unternehmen Perkin-Elmer im eigenen Institut durchgeführt, wobei auch die für uns bedeutsame Bestimmung des Fluorgehaltes möglich ist.

NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren werden mit einem Bruker DRX 500 MHz Spektrometer bzw. Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer aufgenommen. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren werden die Substanzen in den jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Die Zugabe eines weiteren internen Standards ist daher nicht mehr nötig.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Analysen werden an einem Netzsch STA 449C durchgeführt. Die verwendete Aufstellung ermöglicht weiterhin eine differentialkalorimetrische (DTA) und massenspektrometrische (MS) Erfassung der Probe bzw. der entstehenden Fragmente. Das

verwendete Massenspektrometer ist ein Gerät vom Typ Pfeiffer ThermoStar. Die Messungen erfolgen mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C .

Massenspektrometrie

Die Massenspektren werden mittels EI (electron impact ionisation) erhalten. Zur Messung stehen folgende Geräte zur Verfügung:

Finnigan MAT 8200 (m/z bis 2000)

Varian MAT 311 A (m/z bis 1000)

Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDAX)

Die röntgenanalytischen Messungen werden alle an einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer des Typs Eagle II μ -Probe der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH (Taunusstein, Deutschland) durchgeführt. Bei den Messungen wird ein stickstoffgekühlter EDAX-Silicium-Lithium-Detektor der Firma EDAX (Mahwah, USA) verwendet.

Die anregende Strahlung der Rhodium-Röntgenröhre wird durch eine Monokapillare auf die Probe gelenkt, die eine punktuelle Bestrahlung ermöglicht. Somit ist eine zerstörungsfreie Analyse gewährleistet. Die Probe kann weiterhin unter dem fixen Anregungsstrahl bewegt werden, so dass verschiedene Bereiche der Probe untersucht werden können und näherungsweise auch eine Verteilungsanalyse möglich ist.

Folgende Grundeinstellungen werden bei allen Messungen verwendet:

Anregungsspannung der Röntgenröhre	40 kV
Anregungsstrom	720 μA
Anregungsdauer	200 Lsec
Spotdurchmesser	300 μm
Atmosphäre:	Vakuum

Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem Digilab Excalibur FTS 3500-Spektrometer aufgezeichnet. Das Gerät verfügt über einen peltiergeköhlten DTGS-Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat. Als Messmethode wird die ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) verwendet. Der Meßbereich der IR-Spektren liegt bei Verwendung der ATR-Technik im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 510 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Der Strahlteiler besteht aus KBr, der ATR-Kristall aus ZnSe.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden mit einem Raman-Spektrometer des Typs Excalibur FTS 3500 der Firma Digilab durchgeführt. Als Laserquelle verfügt das Gerät über einen diodengepumpten, neodymdotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall mit dem Strahlung einer Wellenlänge von $1.064\text{ }\mu\text{m}$ mit einer maximalen Leistung von 2 W erzeugt wird. Der Germanium-Detektor wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, der Strahlteiler besteht aus Quarz. Es sind Messungen im Wellenzahlbereich von 70 bis 3.600 cm^{-1} (Stokes) bzw. -120 bis -3.600 cm^{-1} (Anti-Stokes) möglich.

DFT-Rechnungen

Dichtefunktionsberechnungen (DFT-Rechnungen) werden mit dem Turbomole V.6.0-Programmpaket^[130] mit Hilfe des BP86-Funktional im Rahmen der RI-Aproximation (RI-resolution of identity) durchgeführt. Die verwendeten Basissätze haben Triple- ζ -Qualität def2-TZVPP.^[131] Für Bismut und Indium werden skaler-relativistische Pseudopotentiale def2-ecp verwendet.^[132]

Kristallstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente werden mit einem Stoe IPDS 1 Diffraktometer (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) durchgeführt, welches mit einer Kühlanlage der Firma Oxford Cryostream ausgestattet ist. Die verwendete Röntgenstrahlung ist eine graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$. Die Kristalle werden während der Messung bei 100 K bzw. 50 K im Stickstoffstrom gekühlt, bei dieser Temperatur ist davon auszugehen, dass alle Diffusionsvorgänge im Kristall soweit verlangsamt sind, dass

sie vernachlässigt werden können. Die Strukturlösungen bzw. Verfeinerungen werden mit dem Programmpaket SHELX-97 durchgeführt.^[133] Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Strukturbilder werden mit dem Programm Diamond 3 erstellt.^[134]

Kristallisation^[135]

Je nach Substanz kann die Kristallzüchtung aus einer Lösung, aus der Schmelze oder auch aus der Gasphase erfolgen. Das Prinzip der Kristallisation aus Lösungsmitteln besteht darin, die Lösung eines zu kristallisierenden Moleküls in einen übersättigten, thermodynamisch instabilen Zustand zu bringen. Aus diesem bilden sich bei Erreichen eines Gleichgewichtszustandes im Optimalfall Kristalle aus. Ein in einem geeigneten Lösungsmittel gelöster Stoff scheidet sich also dann aus der Lösung ab, wenn seine Konzentration die sogenannte Sättigungskonzentration überschreitet. Dies ist eine für jedes System charakteristische Größe, die von der Temperatur abhängt und im Allgemeinen mit dieser zunimmt. Es gibt drei grundsätzliche Kristallisationsmethoden für die Kristallisation aus einer Lösung:

1. Kristallisation durch Abkühlung
2. Kristallisation durch Verdunsten (oder Umkondensation) des Lösungsmittels
3. Kristallisation durch Löslichkeitsbeeinflussung

Jeder Kristallisationsvorgang besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Teilvorgängen, der Keimbildung und dem Kristallwachstum. Die Bildung der ersten Keimkriställchen durch gleichzeitige Aneinanderlagerung vieler Ionen oder Moleküle (Keimbildungsarbeit) kann unter geeigneten Umständen dadurch verhindert werden, dass die thermische Bewegung die Einzelteilchen immer wieder auseinanderführt. Sie wird allerdings in den meisten Fällen dadurch gefördert, dass immer kleinste Staubkörnchen oder andere winzige Verunreinigungen in den Lösungen vorhanden sind, an denen die Keimbildung deutlich leichter möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden die meisten Kristalle durch vorsichtige Umkondensation des Lösemittels erhalten. In der Regel ist es sinnvoll eine kalt gesättigte Lösung nach der ersten Keimbildung nicht weiter einzuengen, um die Geschwindigkeit des Kristallwachstums nicht noch weiter zu erhöhen, was sich negativ auf die Qualität der Kristalle auswirkt. Wichtig ist auch, dass die entsprechenden Gefäße ruhig stehen, z.B nicht in der Nähe von vibrierenden Pumpen.

4.2 Synthesevorschriften für FAP-Salze und Phosphinate

4.2.1 Synthese von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (**1**)

a) Zu 1 g (10.1 mmol) CuCl gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 5.5 g (10.26 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter gelindem Stickstoffstrom wird nun die entstehende HCl in AgNO_3 -Lösung überführt und somit als AgCl gefällt. Es wird solange im Stickstoffgegenstrom gerührt bis kein AgCl (8 h) mehr ausfällt. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein hellblaues kristallines Pulver.

b) Zu 0.15 g (1.51 mmol) CuCl gelöst in 20 ml Acetonitril wird ein Überschuss von Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 1 g (1.93 mmol, gelöst in 3 ml Acetonitril) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat und das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden umkondensiert und es verbleibt ein hellblaues kristallines Pulver.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CuF}_{18}\text{N}_4\text{P}$

Molmasse: 672.77 g/mol

Strukturformel: $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3490$ (vw), 3408 (vw), 2952 (vw), 2309 (vw), 2278 (vw), 1706 (w), 1657 (w), 1511 (vw), 1416 (vw), 1375 (w), 1312 (sh), 1297 (m), 1210 (vs), 1182 (vs), 1136 (s), 1125 (s), 1098 (s), 1069 (m), 1036 (w), 976 (sh), 964 (m), 808 (m), 761 (m), 722 (s), 637 (m), 617 (vs), 581 (m).

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.26 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 889.59$ Hz, PF); -69.54 d, m (PF_3); -81.33 m (1CF_3); -83.03 m, (2CF_3); -88.70 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 901.79$ Hz, PF_2); -116.77 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 82.40$ Hz, 1CF_2); -117.35 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -147.02 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C [%]	N [%]	H [%]
Berechnet	24.99	8.33	1.8
Gefunden	22.67	7.501	1.49

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Cu	At(%) P
Berechnet	50.00	50.00
Gefunden	65	35

4.2.2 Synthese von Pentakis(acetonitril)kupfer(II)-hexakis(acetonitril)-
kupfer(II)-tetrakis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)
[Cu^{II}(NCCH₃)_{5,5}][PF₃(C₂F₅)₃]₂ (2)

Zu 0.5 g (4.92 mmol) CuF₂ gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran 5 g (11.24 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Umkondensation vom Lösungsmittel und des überschüssigen Phosphorans verbleibt ein hellblaues Pulver.

Summenformel: C₂₃F₃₆H_{16,5}N_{5,5}P₂Cu

Molmasse: 1179.38 g/mol

Strukturformel: [Cu^{II}(NCCH₃)_{5,5}][PF₃(C₂F₅)₃]₂

Ausbeute: quantitativ

IR: ν = 3028 (vw), 2957 (w), 2330 (m), 2299 (m), 1414 (vw), 1373 (vw), 1296 (m), 1212 (vs), 1184 (vs), 1145 (sh), 1136 (s), 1124 (s), 1101 (s), 1070 (m), 1036 (m), 976 (sh), 963 (m), 808 (s), 761 (m), 721 (s), 638 (m), 618 (vs), 581 (m)

¹⁹F-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ , ppm = -46.19 d (¹J_{P,F} = 889.59 Hz, PF); -81.36 s (CF₃); -83.22 s (2CF₃); -90.09 d (¹J_{P,F} = 898.74 Hz, PF₂); -117.11 d (²J_{P,F} = 76.29 Hz, 1CF₂); -117.98 d (²J_{P,F} = 86.98 Hz, 2CF₂).

³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ , ppm = -149.1 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C(%)	N(%)	H(%)
Berechnet	23.4	6.5	1.4
Gefunden	20.35	5.46	1.17

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Cu	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	42	58

4.2.3 Synthese von Hexakis(acetonitril)zink(II)-bis(tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat) $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (**3**)

a) Zu 0.5 g (4.84 mmol) ZnF_2 gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran 5 g (11.74 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Umkondensation vom Lösungsmittel und des überschüssigen Phosphorans verbleiben farblose Kristalle.

b) Zu 0.5 g (3.67 mmol) ZnCl_2 gelöst in 20 ml Acetonitril wird ein Überschuss von Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 2 g (3.86 mmol, gelöst in 6 ml Acetonitril) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat und das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden umkondensiert. Es verbleibt ein farbloses kristallines Pulver.

Summenformel: $\text{ZnP}_2\text{F}_{36}\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6$

Molmasse: 1201.72 g/mol

Strukturformel: $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3028$ (vw), 2958 (w), 2319 (m), 2293 (m), 1702 (vw), 1622 (w), 1416 (w), 1375 (w), 1296 (m), 1211 (vs), 1181 (vs), 1138 (s), 1126 (s), 1000 (s), 1071 (m), 1037 (m), 974 (sh), 962 (m), 938 (w), 809 (m), 761 (m), 720 (s), 638 (w), 617 (vs), 580 (m).

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -43.48 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 890.98$ Hz, PF); -79.18 m (CF_3); -80.86 m (2CF_3); -86.92 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 899.29$ Hz, PF_2); -114.72 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 81.20$ Hz, 1CF_2); -115.32 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.82$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.73 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C(%)	N(%)	H(%)
Berechnet	23.99	6.99	1.51
Gefunden	23.77	6.63	1.27

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Zn	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	40	60

4.2.4 Synthese von Tetrakis(acetonitril)silber(I)-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (4)

a) Zu 0.2 g (0.86 mmol) Ag_2O gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein großer Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 6 g (11.19 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der Säure löst sich das Silberoxid vollständig. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt eine durchsichtige viskose Flüssigkeit, aus der nach einigen Tagen farblose Kristalle wachsen.

b) Zu 0.5 g (3.94 mmol) AgF gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran 5 g (11.74 mmol) Phosphoran langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Umkondensation vom Lösungsmittel und des überschüssigen Phosphorans verbleibt eine durchsichtige Lösung, die bei -20 °C farblose Kristalle bildet.

c) Zu 0.8 g (1.03 mmol) $\text{K}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ wird in 10 ml Acetonitril gelöst und es wird 0.261 g (1.54 mmol) AgPF_6 zugegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag an KPF_6 dieser wird abfiltriert und nachdem das Acetonitril umkondensiert wird, verbleibt ein weißes Pulver. Dieser Syntheseweg liefert keine quantitative Ausbeute, da sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{AgF}_{18}\text{N}_4\text{P}$

Molmasse: 717.09 g/mol

Strukturformel: $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$

Ausbeute:
 a) quantitativ
 b) quantitativ
 c) unvollständiger Umsatz

IR: $\nu = 3013(\text{vw}), 2950(\text{vw}), 2306(\text{w}), 2275(\text{w}), 2265(\text{vw}), 1665(\text{w}), 1560(\text{w}), 1439(\text{w}), 1376(\text{w}), 1313(\text{m}), 1296(\text{m}), 1213(\text{vs}), 1181(\text{vs}), 1145(\text{sh}), 1137(\text{s}), 1127(\text{s}), 1099(\text{s}), 1071(\text{m}), 1037(\text{w}), 962(\text{m}), 928(\text{w}), 814(\text{s}), 738(\text{w}), 761(\text{m}), 722(\text{s}), 637(\text{m}), 618(\text{vs}), 581(\text{m})$.

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.44 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 889.59$ Hz, PF); -69.55 d (PF_3); -81.39 m (1CF_3); -83.04 m, (2CF_3); -88.76 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 901.79$ Hz, PF_2); -116.73 d ($^2J_{\text{P,F}} = 79.35$ Hz, 1CF_2); -117.35 d ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.54 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C [%]	N [%]	H [%]
Berechnet	21.99	6.41	1.38
Gefunden	21.85	6.96	1.49

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Ag	At(%) P
Berechnet	50.00	50.00
Gefunden	48	52

4.2.5 Synthese von Bis(η^6 -toluol)silber(I)-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (**5**)

Zu 1 g (5.14 mmol) AgBF_4 gelöst in 10 ml Toluol wird bei 0 °C ein Überschuss Tris(perfluoroalkyl)difluorophosphoran 5 g (11.24 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Umkondensation vom Lösungsmittel und des überschüssigen Phosphorans verbleibt eine farblose viskose Flüssigkeit. Nach weiterem vorsichtigem einengen unter Vakuum bilden sich farblose stäbchenförmige Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{AgF}_{36}\text{P}_2$

Molmasse: 1182.17 g/mol

Strukturformel: $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3077$ (vw), 2935 (vw), 1591 (w), 1490 (w), 1475 (w), 1388 (w), 1313 (m), 1296 (m), 1213 (vs), 1184 (vs), 1137 (s), 1125 (s), 1097 (s), 967 (m), 819 (m), 787 (m), 759 (m), 726 (m), 698 (m), 681 (m), 637 (m), 616 (vs), 580 (m).

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -44.35 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 892.34$ Hz, PF); -67.07 d, f (PF_3); -79.73 m (CF_3); -81.31 m, (2CF_3); -87.86 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 902.31$ Hz, PF_2); -115.01 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 32.08$ Hz, 1CF_2); -115.4 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 98.19$ Hz, 1CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -145.94 d, t, m.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (s, -CH, Toluol), 7.34 (CDCl_3).

Elementaranalyse:

Element	C [%]	H [%]
Berechnet	26.42	1.36
Gefunden	27.9	1.96

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Ag	At(%) P
Berechnet	50.00	50.00
Gefunden	45	55

4.2.6 Synthese von Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (6)

a) Zu 0.5 g (3.94 mmol) FeCl_2 gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss des Pentahydrates der Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorige Säure $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 5 g (9.33 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter gelindem Stickstoffstrom wird nun die entstehende HCl in AgNO_3 -Lösung überführt und somit als AgCl gefällt. Es wird solange im Stickstoffgegenstrom gerührt bis kein AgCl (8 h) mehr ausfällt. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleiben gelbe nadelförmige Kristalle.

b) Zu 0.5 g (3.94 mmol) FeCl_2 gelöst in 20 ml Acetonitril wird ein Überschuss von Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 2.5 g (4.82 mmol, gelöst in 7.5 ml Acetonitril) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat und das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden umkondensiert und es verbleibt ein gelbes kristallines Pulver.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_{36}\text{FeN}_6\text{P}_2$

Molmasse: 1192.18 g/mol

Strukturformel: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$

Ausbeute: quantitativ

IR : $\nu = 3022$ (vw), 2957 (w), 2317 (m), 2290 (m), 1687 (w), 1418 (w), 1375 (w), 1313 (sh), 1296 (m), 1213 (vs), 1180 (vs), 1137 (s), 1127 (s), 1099 (s), 1071 (m), 1037 (m), 974 (sh), 961 (m), 937 (w), 811 (m), 762 (m), 722 (s), 638 (w), 618 (vs), 581 (m).

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.33 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 891.11$ Hz, PF); -69.47 d, m (PF_3); -81.34 m (CF_3); -88.70 m (2CF_3); -88.80 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 900.27$ Hz, PF_2); -116.70 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 80.87$ Hz, 1CF_2); -117.29 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.73 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C(%)	N(%)	H(%)
Berechnet	24.18	7.05	1.52
Gefunden	21.87	5.58	1.44

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Fe	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	25	75

4.2.7 Synthese von Hexakis(acetonitril)palladium(II)-bis(tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (7)

a) Zu 0.5 g (2.82 mmol) PdCl_2 gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 4 g (7.463 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter gelindem Stickstoffstrom wird nun die entstehende HCl in AgNO_3 -Lösung überführt und somit als AgCl gefällt. Es wird solange im Stickstoffgegenstrom gerührt bis kein AgCl (8 h) mehr ausfällt. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein gelbes kristallines Pulver.

b) Zu 0.15 g (0.85 mmol) PdCl_2 gelöst in 20 ml Acetonitril wird ein Überschuss von Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 1 g (1.93 mmol, gelöst in 3 ml Acetonitril) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)trifluorophosphat und das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden umkondensiert und es verbleibt ein gelbes kristallines Pulver.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{PdF}_{36}\text{N}_4\text{P}_2$

Molmasse: 1160.65 g/mol

Strukturformel: $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3019$ (vw), 2953 (w), 2924 (w), 2850 (vw), 2350 (m), 2356 (sh), 2321 (w), 2269 (vw), 1717 (vw), 1499 (vw), 1416 (vw), 1374 (vw), 1311 (m), 1296 (m), 1211 (vs), 1182 (vs), 1136

(s), 1125 (s), 1099 (s), 1071 (m), 1035 (m), 963 (m), 808 (m), 738 (w), 761 (m), 719 (m), 638 (w), 618 (vs), 580 (m).

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.28 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 889.55$ Hz, PF); -69.54 d, (PF); -81.34 m (CF_3); -83.04 m, (2CF_3); -88.73 d, m (PF_2); -116.72 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 80.87$ Hz, 1CF_2); -117.34 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2)

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.58 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C(%)	N(%)	H(%)
Berechnet	20.7	4.83	1.04
Gefunden	18.95	4.81	1.16

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Pd	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	30	70

4.2.8 Synthese von Hexakis(acetonitril)platin(II)-bis(tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat) $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ (**8**)

Zu 0.5 g (1.88 mmol) PtCl_2 gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss des Pentahydrates der Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorige Säure $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 3 g (5.6 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter gelindem Stickstoffstrom wird nun die entstehende HCl in AgNO_3 -Lösung überführt und somit als AgCl gefällt. Es wird solange im Stickstoffgegenstrom gerührt bis kein AgCl (8 h) mehr ausfällt. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein hellbraunes Pulver.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{PtF}_{36}\text{N}_4\text{P}_2$

Molmasse: 1249.32 g/mol

Strukturformel: $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$

Ausbeute: quantitativ

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.25 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 889.59$ Hz, PF); -71.54 d, m(PF_3); -81.27 m (CF_3); -83.03 m, (2CF_3); -88.69 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 901.79$ Hz, PF_2); -116.63 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 82.40$ Hz, 1CF_2); -117.35 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.72 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C(%)	N(%)	H(%)
Berechnet	19.23	4.48	0.97
Gefunden	17.43	3.92	0.85

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Pt	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	48	52

4.2.9 Synthese von Tetrakis(acetonitril)yttrium(III)tris(tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat) $[\text{Y}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_3$ (**9**)

Zu 0.65 g (3.33 mmol) YCl_3 gelöst in 10 ml Acetonitril wird bei 0 °C ein Überschuss des Pentahydrates der Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorige Säure $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 5.5 g (10.26 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter gelindem Stickstoffstrom wird nun die entstehende HCl in AgNO_3 -Lösung überführt und somit als AgCl gefällt. Es wird solange im Stickstoffgegenstrom gerührt bis kein AgCl (8 h) mehr ausfällt. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein weißes Pulver.

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{F}_{54}\text{N}_6\text{P}_3\text{Y}$

Molmasse: 1706.29 g/mol

Strukturformel: $[\text{Y}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_3$

Ausbeute: quantitativ

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.29 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 889.59$ Hz, PF); -71.64 d, m; -81.40 m (CF_3); -83.05 m, (2CF_3); -88.71 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 904.85$ Hz, PF_2); -116.78 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 82.40$ Hz, 1CF_2); -117.37 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.49 d, t, m.

Elementaranalyse:

Element	C(%)	N(%)	H(%)
Berechnet	23.23	4.93	1.06
Gefunden	21.67	4.45	0.89

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Y	At(%) P
Berechnet	25.00	75.00
Gefunden	32	68

4.2.10 Synthese von Trimethylsilyl-tris(pentafluorethyl)acetonitril-trifluorophosphat $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ ^[136]

Tris(perfluoroalkyl)difluorophosphoran 6 g (14.08 mmol) wird in 20 ml Acetonitril gelöst und auf -40 °C gekühlt. Nun wird ein Überschuss Trimethylsilylfluorid 2 g (21.7 mmol) mittels eines Kondensationskühlers der auf -80 °C gekühlt ist zugetropft und 3 Stunden bei RT gerührt. Nach dem beenden der Reaktion wird der Kondensationskühler entfernt so das das überschüssige $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ entweichen kann. Man erhält eine schwach gelbe Lösung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NCCH}_3)_y][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_{18}\text{NPSi}$

Molmasse: 559.25 g/mol

Strukturformel: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$

Ausbeute: quantitativ

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -45.17 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 889.59$ Hz, PF); -71.58 d, m; -81.26 m (CF_3); -83.01 m, (2CF_3); -88.57 d, m ($^1J_{\text{P,F}} = 904.85$ Hz, PF_2); -116.63 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 82.40$ Hz, 1CF_2); -117.23 d, m ($^2J_{\text{P,F}} = 97.66$ Hz, 2CF_2).

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3): δ , ppm = -146.31 d, t, m.

4.2.11 Synthese von *catena*-Poly[bis(μ -pentafluoroethylphosphinato)kupfer(II)] $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$ (**10**)

a) Zu 0.5 g (6.29 mmol) CuO wird bei 0 °C ein Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 10 g (18.66 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der Säure löst sich das Kupferoxid vollständig und es ist eine schwache Blaufärbung der Lösung zu beobachten. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein hellblaues Pulver.

b) Zu 0.5 g (2.26 mmol) basischem Kupfercarbonat wird bei 0 °C ein Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 5 g (9.33 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der Säure löst sich das basische Kupfercarbonat vollständig unter blaufärbung. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleiben hellblaue Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_8\text{O}_4\text{F}_{20}\text{P}_2\text{Cu}$

Molmasse: 665.55 g/mol

Strukturformel: $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$

Ausbeute:
 a) quantitativ
 b) quantitativ

IR: $\nu = 3337$ (br), 1630 (w), 1263 (vw), 1220 (vs), 1162 (w), 1150 (vs), 1111 (vs), 1084 (w), 995 (w), 970 (w), 757 (w), 630 (w), 565 (w), 559 (w).

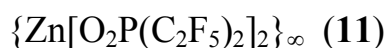
^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3): $\delta = -82.58$ s (CF_3), -126.77 d, m (CF_2).

Elementaranalyse:

Element	C(%)
Berechnet	14.42
Gefunden	14.04

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Cu	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	31	69

4.2.12 Synthese von *catena*-Poly[bis(μ -pentafluoroethylphosphinato)zink(II)]

Zu 0.5 g (6.14 mmol) ZnO wird bei 0 °C ein Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 10 g (18.66 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der Säure löst sich das Zinkoxid vollständig. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein weißes Pulver.

Summenformel: $\text{C}_8\text{O}_4\text{F}_{20}\text{P}_2\text{Zn}$

Molmasse: 667.38 g/mol

Strukturformel: $\{\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3654$ (m), 3577 (m), 3459 (w), 3223 (w), 1620 (m), 1298 (m), 1194 (vs), 1144 (s), 1127 (s), 1088 (m), 1060 (sh), 972 (m), 789 (w), 758 (w), 697 (m), 637 (sh), 617 (s), 581 (w).

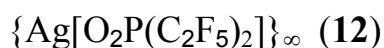
^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3): $\delta = -81.73$ s (CF_3), 126.39 d, m (CF_2).

Elementaranalyse:

Element	C(%)
Berechnet	14.40
Gefunden	14.12

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Zn	At(%) P
Berechnet	33.33	66.66
Gefunden	28	72

4.2.13 Synthese von *catena*-Poly[(μ -pentafluoroethylphosphinato)silber(I)]

Zu 0.5 g (2.16 mmol) Ag_2O wird bei 0°C ein Überschuss von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 5 g (9.33 mmol) langsam zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe der Säure löst sich das Silberoxid vollständig und es ist eine schwache gelbfärbung der Lösung zu beobachten. Die überschüssige Säure wird umkondensiert und es verbleibt ein weißes Pulver.

Summenformel: $\text{C}_4\text{O}_2\text{F}_{10}\text{P}\text{Ag}$

Molmasse: 408.87 g/mol

Strukturformel: $\text{Ag}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_\infty$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3418$ (br), 1623 (w), 1275 (vw), 1213 (vs), 1179 (w), 1150 (vs), 1121 (vs), 1085 (w), 986 (w), 970 (w), 758 (w), 633 (w), 568 (w).

^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3): $\delta = -81.91$ s (CF_3), 126.62 d, m (CF_2).

Elementaranalyse:

Element	C(%)
Berechnet	14.08
Gefunden	13.95

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	At(%) Ag	At(%) P
Berechnet	50	50
Gefunden	45	55

4.3 Synthesevorschriften für die Trifluoracetate

4.3.1 Synthese von *catena*-Poly[dichloro(μ -trifluoracetato)gallium(III)]



Galliumtrichlorid wird mit einem zweifachen Überschuss Trifluoressigsäure bei RT in 2 h umgesetzt. Nach vorsichtiger Umkondensation der überschüssigen Trifluoressigsäure erhält man äußerst hygroskopische farblose Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{Cl}_2\text{Ga}$

Molmasse: 253.65 g/mol

Strukturformel: $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3377$ (w), 1825 (vw), 1781 (vw), 1742 (w), 1704 (sh), 1688 (s), 1639 (s), 1605 (s), 1510 (w), 1494 (m), 1472 (m), 1231 (sh), 1172 (vs), 1084 (vw), 891 (w), 869 (w), 821 (vw), 794 (m), 784 (m), 741 (sh), 734 (m), 698 (w), 674 (m), 664 (m), 633 (w), 622 (w).

Raman: $\text{cm}^{-1} = 1570(\text{m})$, 1511 (s), 900 (s), 744 (s), 401 (s), 366 (s), 181 (m).

^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3): $\delta = -67.8$ s (CF_3).

Elementaranalyse:

	C(%)
Berechnet	9.46
Gefunden	10.43

4.3.2 Kristallisation von Pentadimethylformamid(trifluoracetato)gallium(III)-bis(tetrachloridogallat) $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5][\text{Ga}(\text{Cl})_4]_2$ (**14**)

$\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ wird bei RT mit einem Überschuss DMF versetzt. Nach langsamer Umkondensation des Lösemittels erhält man stäbchenförmige farblose Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{O}_{42}\text{F}_3\text{N}_5\text{Cl}_8\text{Ga}_3$

Molmasse: 1495.98 g/mol

Strukturformel: $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5][\text{Ga}(\text{Cl})_4]_2$

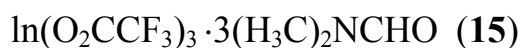
Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 2974$ (vw), 2941 (w), 2873 (vw), 1733 (m), 1649 (vs), 1493 (w), 1426 (m), 1364 (s), 1252 (w), 1188 (m), 1140 (m), 1123 (m), 1093 (w), 1061 (w), 868 (vw), 841 (w), 790 (w), 708 (m), 659 (vw), 617 (vw).

Elementaranalyse:

	C(%)	N (%)
Berechnet	13.65	4.68
Gefunden	14.16	4.93

4.3.3 Kristallisation von Tris(pyridin)tris(trifluoracetato)indium(III)



$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ wird bei RT in DMF gelöst. Nach langsamer Umkondensation des Lösemittels erhält man stäbchenförmige farblose Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{O}_9\text{F}_9\text{N}_3\text{H}_7\text{In}$

Molmasse: 659.04 g/mol

Strukturformel: $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3136$ (vw), 2956 (w), 2817 (vw), 1708 (s), 1642 (vs), 1585 (w), 1495 (w), 1431 (sh), 1413 (m), 1373 (s), 1253 (vw), 1182 (vs), 1135 (vs), 1058 (w), 840 (m), 790 (m), 722 (m), 691 (m), 612 (w).

Elementaranalyse:

	C(%)	N(%)
Berechnet	27.34	6.38
Gefunden	28.5	6.59

4.3.4 Kristallisation von Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)indium(III) $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**16**)

$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ wird bei RT in Pyridin gelöst. Nach langsamer Umkondensation des Lösemittels erhält man stäbchenförmige farblose Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{O}_6\text{F}_9\text{N}_3\text{H}_{15}\text{In}$

Molmasse: 691.17 g/mol

Strukturformel: $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Ausbeute: quantitativ

IR: $\nu = 3124$ (vw), 3079 (w), 3058 (w), 3026 (vw), 1794 (vw), 1719 (vs), 1697 (vs), 1610 (m), 1582 (m), 1491 (m), 1451 (m), 1437 (m), 1428 (m), 1401 (m), 1367 (vw), 1190 (vs), 1136 (vs), 1069 (m), 1044 (m), 1017 (m), 991 (w), 883 (vw), 838 (m), 789 (m), 756 (m), 720 (m), 696 (s), 640 (m), 604 (w), 563 (vw).

Elementaranalyse:

	C(%)	N(%)
Berechnet	36.49	6.08
Gefunden	37.74	6.32

4.3.5 Kristallisation von Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)-aluminium(III) $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (**17**)

$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ wird bei RT mit einem Überschuss DMF versetzt. Nach langsamer Umkondensation des Lösemittels erhält man stäbchenförmige farblose Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlF}_9\text{N}_3\text{O}_9$

Molmasse: 585.31 g/mol

Strukturformel: $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$

Ausbeute: nicht berechnet

IR: $\nu = 3026$ (vw), 2986 (vw), 2947 (w), 1715 (s), 1656 (vs), 1588 (vw), 1502 (w), 1423 (m), 1369 (s), 1254 (w), 1198 (s), 1180 (s), 1124 (s), 1066 (w), 1018 (vw), 872 (w), 842 (w), 789 (m), 719 (m), 658 (vw), 623 (w).

Elementaranalyse:

	C(%)	N(%)
Berechnet	30.77	7.18
Gefunden	32.02	7.35

4.3.6 Synthese von *cyclo*-[Hexadecakis(μ -trifluoracetato)(octafluoro)-octaaluminium] $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ (**18**)

Die Thermolyse von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$), führt bei 300 °C zur Bildung eines weißen kristallinen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{O}_{32}\text{F}_{56}\text{Al}_8$

Molmasse: 2176.10 g/mol

Strukturformel: $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$

Ausbeute: nicht berechnet

IR: $\nu = 1790$ (vw), 1683 (vs), 1611 (sh), 1520 (m), 1208 (s), 1171 (s), 884 (sh), 873 (w), 804 (m), 742 (sh), 733 (m), 654 (w), 590 (m), 583 (m), 566 (w).

Raman: $\text{cm}^{-1} = 1520$ (s), 883 (s), 741 (s), 257 (s), 186 (s), 157 (s).

Elementaranalyse:

	C(%)
Berechnet	17.66
Gefunden	18.21

4.3.7 Synthese von *catena*-Poly[μ_3 -oxo-heptakis(μ -trifluoracetato)triindium(III) (trifluoracetato)indium(I)] $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (**19**)

Die Thermolyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$), führt bei 200 °C zur Bildung eines weißen kristallinen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{In}_4\text{O}_{17}$

Molmasse: 1379.41 g/mol

Strukturformel: $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$

Ausbeute: nicht berechnet

IR: $\nu = 3640, 1798$ (vw, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$), 1645 (vs, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$), 1475 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$), 1446 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$), 1192 (ws, νCF), 1155 (ws, νCF), 942 (?), 853 (w, νCC), 794 (w, δOCO), 727 (w, δOCO), 619 (w, δCF_3), 543 (w, δCF_3).

Raman: $\text{cm}^{-1} = 1638$ (w), 1472 (s), 1191 (w), 1055 (w), 929 (w), 857 (s), 797 (m), 440 (s), 317 (w), 288 (w), 190 (sh), 171 (m).

Elementaranalyse:

	C(%)
Berechnet	13.93
Gefunden	13.26

4.3.8 Synthese von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato)diindium(*In-In*)]

Die Thermolyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$), führt bei 270 °C zur Bildung von farblosen und sehr kleinen stäbchenförmigen Kristallen.

Summenformel: $\text{C}_8\text{O}_8\text{F}_{12}\text{In}_2$

Molmasse: 681.70 g/mol

Strukturformel: $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$

Ausbeute: nicht berechnet

IR: $\nu = 3640, 1794$ (vw, ν_{asCO_2}), 1645 (vs, ν_{asCO_2}), 1476 (w, ν_{sCO_2}), 1442 (w, ν_{sCO_2}), 1193 (ws, ν_{CF}), 1150 (ws, ν_{CF}), 941 (?), 853 (w, ν_{CC}), 793 (w, δ_{OCO}), 726 (w, δ_{OCO}), 621 (w, δ_{CF_3}), 544 (w, δ_{CF_3}).

Raman: $\text{cm}^{-1} = 1473$ (s, ν_{sCO_2}), 856 (vs, ν_{CC}), 613 (w, δ_{CF_3}), 483 (w, ν_{InO}), 176 (s, ν_{InIn})

FIR: $\nu = 632$ (m), 612 (m), 523 (s), 478 (s), 286 (vs), 230 (s), 220 (s), 141 (s), 129 (sh).

^{19}F -NMR (500MHz, CDCl_3): $\delta = -67,8$.

Elementaranalyse:

	C(%)
Berechnet	14.09
Gefunden	13.95

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden insgesamt zwanzig neue Verbindungen erstmals synthetisiert, umfassend analytisch charakterisiert und siebzehn zusätzlich strukturell analysiert:

Tab. 9: Erstmals synthetisierte und kristallstrukturanalytisch untersuchte (**fettgedruckt**) Verbindungen

Verbindung	Name	Nummer
Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$	1
Pentakis-(acetonitril)kupfer(II)-hexakis(acetonitril)kupfer(II)-tetrakis-(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	2
Hexakis(acetonitril)zink(II)-bis-(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)	$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	3
Tetrakis(acetonitril)silber(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$	4
Bis(η^6 -toluol)silber(I)-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$	5
Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	6
Hexakis(acetonitril)palladium(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)	$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	7
Hexakis(acetonitril)platin(II)-bis(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)	$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	8
Tetrakis(acetonitril)yttrium(III)-tris(tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat)	$[\text{Y}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	9
<i>catena</i> -Poly[bis(μ -pentafluorethyl-phosphinato)kupfer(II)]	$\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$	10
<i>catena</i> -Poly[bis(μ -pentafluorethyl-phosphinato)zink(II)]	$\{\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$	11
<i>catena</i> -Poly[(μ -pentafluorethyl-phosphinato)silber(I)]	$\{\text{Ag}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]\}_\infty$	12

<i>catena</i> -Poly[dichloro(μ -trifluoracetato)-gallium(III)]	$[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$	13
Pentadimethylformamid(trifluoracetato)-gallium(III)-bis(tetrachloridogallat)	$[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5]-[\text{GaCl}_4]_2$	14
Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)-indium(III)	$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$	15
Tris(pyridin)tris(trifluoracetato)indium(III)	$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	16
Tris(dimethylformamid)tris(trifluoracetato)-aluminium(III)	$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$	17
<i>cyclo</i> -[Hexadecakis(μ -trifluoracetato)-(octafluoro)octaaluminium]	$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$	18
<i>catena</i> -Poly[μ_3 -oxo-heptakis(μ -trifluoracetato)-triindium(III)(trifluoracetato)indium(I)]	$[\text{In}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$	19
<i>catena</i> -Poly-[tetrakis(μ -trifluoracetato)-diindium(<i>In-In</i>)]	$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$	20

5.1 FAP-Salze mit ausgewählten Nebengruppenelementen

In der vorliegenden Arbeit werden erste Ergebnisse aus der bislang kaum erforschten Verbindungsklasse der Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphate (FAP-Salze) mit Nebengruppenelementkationen vorgestellt. Insgesamt acht FAP-Salze der allgemeinen Summenformel $[M(\text{NCCH}_3)_y][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_x$ ($M = \text{Ag(I)}, \text{Cu(I)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)}, \text{Y(III)}$; $y = 4-6$; $x = 1-3$) werden dargestellt und umfassend charakterisiert. Dabei können diverse Darstellungsrouten für diese Salze aufgezeigt werden. Sechs dieser FAP-Salze werden zusätzlich erstmalig strukturell untersucht. Im folgenden ist beispielhaft die Festkörperstruktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ dargestellt (Abb. 53). Zusätzlich wird auch das Silbersalz $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ mit einem kationischen Bis(aren)silber(I)-Komplex erhalten.

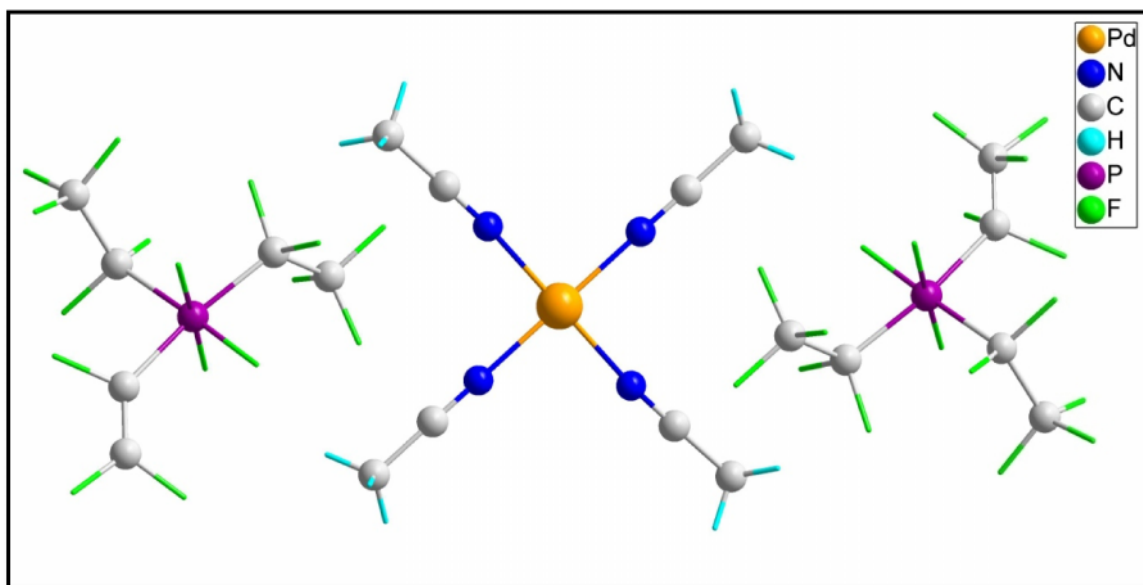


Abb. 53: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 7.

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Substanzen erfolgt anhand der Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexenon. Die FAP-Salze zeigen katalytische Wirkung bei dieser Reaktion, auch wenn mit dem Standard-Katalysator $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ bessere Ausbeuten erzielt werden. Die Untersuchung des Thermolyseverhaltens der erhaltenen Salze zeigt deren Beständigkeit bis zu einem Temperaturbereich von 190 bis 290 °C.

Desweiteren konnten erstmalig drei Bis(pentafluorethyl)phosphinate mit der allgemeinen Summenformel $M[\text{PO}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_x$ ($M = \text{Ag(I)}, \text{Cu(II)}$ und Zn(II) ; $x = 1-2$) dargestellt und von zwei von ihnen die Strukturen beschrieben werden. Die Thermoanalyse zeigt, dass die Zersetzung dieser Salze zwischen 140 und 260 °C beginnt.

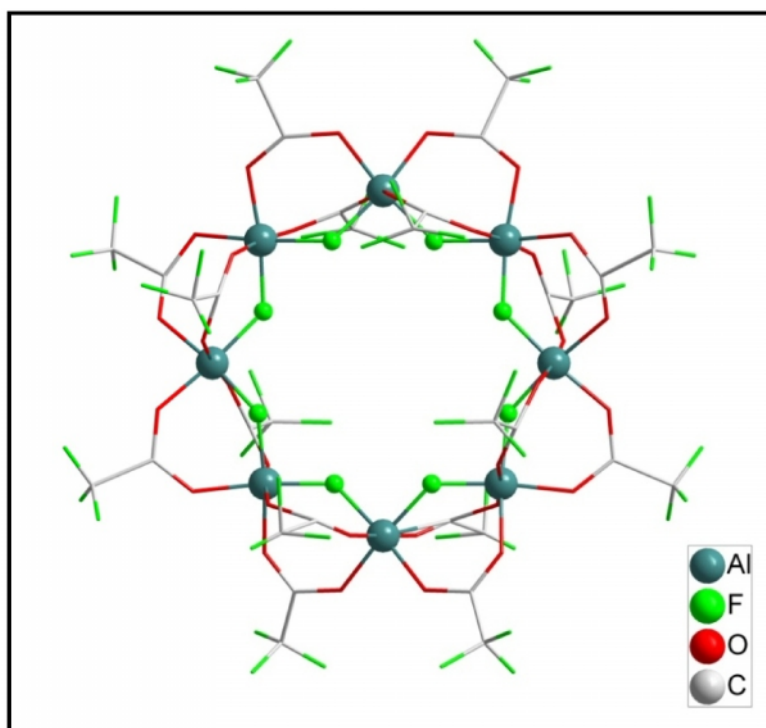
5.2 Neue Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium

Die kristallstrukturanalytische Aufklärung der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium erfolgt zunächst anhand einiger Lösemittel-Addukte: $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (**15**), $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**16**), $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (**17**). Beide Indiumverbindungen sind einfache molekulare Komplexe, in denen die Indiumatome verzerrt oktaedrisch von drei Trifluoracetat- und drei Lösemittel-Liganden komplexiert werden. In der Kristallstruktur von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ zeigt sich, dass die Verbindung aufgrund einer solvatunterstützten Autoionisationsreaktion aus kationischen $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_4]^+$ - und anionischen $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_2]^-$ -Fragmenten aufgebaut ist.

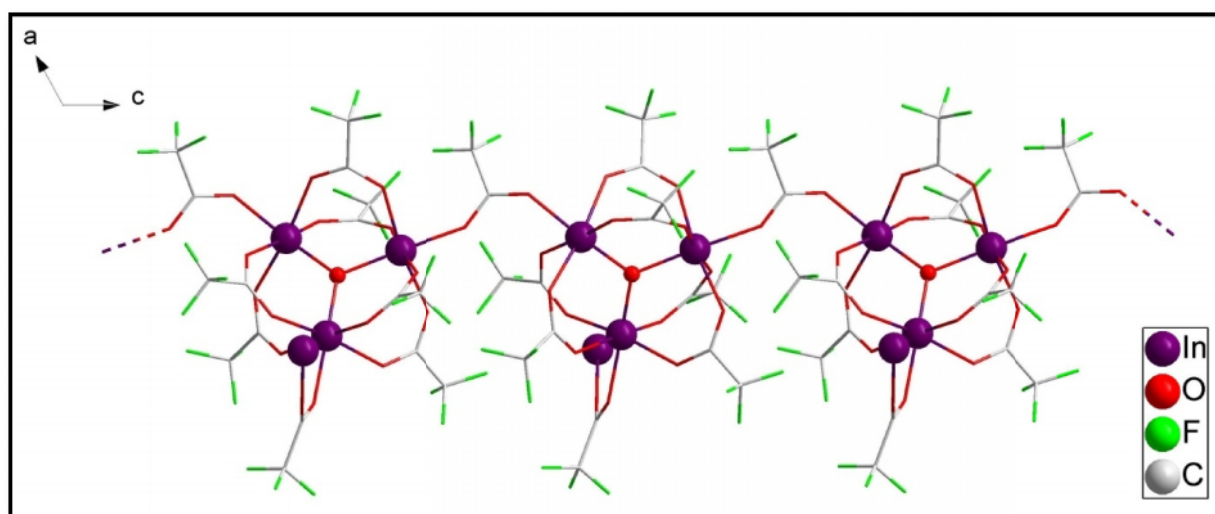
Weiterhin liefert die Reaktion von GaCl_3 mit Trifluoressigsäure das bislang unbekannte Koordinationspolymer $[\text{GaCl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (**13**) mit GaCl_2 -Fragmenten, die durch Trifluoracetatgruppen verbrückt sind. **13** ist aufgrund seiner hohen Reaktivität von Interesse für weitergehende Umsetzungen. Außerdem wird die Verbindung $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5]_2[\text{GaCl}_4]_2$ (**14**) erhalten. Sie besitzt eine komplexe Struktur mit zwei formal doppelt positiv geladenen $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5]^{2+}$ Kationen und vier negativ geladenen $[\text{GaCl}_4]^-$ Anionen.

Die Untersuchung des Thermolyseverhaltens der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium zeigt endotherme Effekte, die auf die Bildung neuartiger Trifluoracetate schließen lassen. Durch gezielte Thermolyse bei vermindertem Druck im geschlossenen System werden im Falle von Indium- und Aluminium-tris(trifluoracetat) Einkristalle neuer Substanzen erhalten, die vollständig charakterisiert werden.

Die Thermolyse von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ bei 290 °C im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) führt zur Bildung von $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ (**18**), einer ungewöhnlichen molekularen Ringverbindung mit μ -verbrückenden Trifluoracetat- und Fluoridoliganden (Abb. 54). Analoge Ringstrukturen mit verbrückenden Carboxylatliganden sind für Aluminium bisher noch gänzlich unbekannt.

Abb. 54: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **18**.

Die thermische Zersetzung von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ bei 200 °C im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) generiert die gemischtvalente supramolekulare Kettenverbindung $[\text{In}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{-In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (**19**), welche sich aus einem oxozentrierten dreikernigen Komplex mit planarem $\text{In}^{\text{III}}_3\text{O}$ Fragment und einem $\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ Fragment zusammensetzt. Unter den wenigen bisher bekannten Hauptgruppenelementcarboxylaten ist **19** das erste bekannte Indiumoxocarboxylat und außerdem das einzige mit der in der Abbildung 55 dargestellten, ungewöhnlichen Art der Kettenverbrückung. Die Verbindung ist darüber hinaus das erste bekannte Carboxylat eines Elementes der 13. Gruppe mit der Oxidationszahl +1.

Abb. 55: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **19** in Blickrichtung der b-Achse.

Weiterhin führt die Thermolyse von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 260 °C zur Bildung des reduzierten Carboxylates $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (**20**). Im Festkörper sind Metall-Metall gebundene In_2 -Fragmente über Trifluoracetatliganden verbrückt, so dass sich eine endlose Kette ausbildet (Abb. 56). Es handelt sich hierbei um eine völlig neue Substanzklasse, welche nicht nur wegen der für Indium selten vorliegenden Oxidationszahl II, sondern auch aufgrund der außergewöhnlichen Kettenverbrückung bislang einzigartig ist.

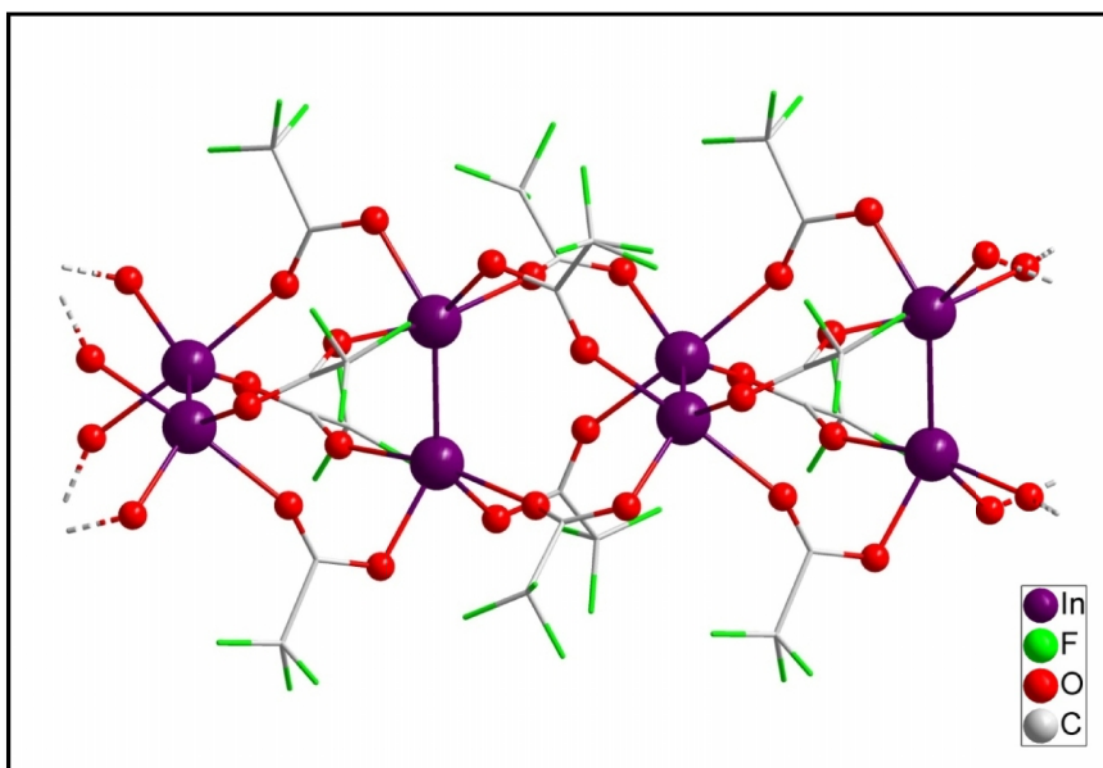


Abb. 56: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **20**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ferner DFT-Studien durchgeführt, welche die Bildung der polymeren Verbindung $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$, anstatt einer analogen „Schaufelradstruktur“ wie man sie vom $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ her kennt, erklären. Die Rechnungen zeigen eindeutig, dass im Fall von Indium die Bildung der polymeren Verbindung energetisch deutlich günstiger ist, als eine molekulare Struktur mit der Summenformel $\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (Tab. 10). Analoge Rechnungen zu Bismut machen deutlich, dass hier der molekulare Aufbau gegenüber einer polymeren Struktur begünstigt ist (Tab. 10). Es zeigt sich, dass die experimentell erhaltenen Bindungslängen sehr gut von den durchgeführten Rechnungen reproduziert werden können. Die Übereinstimmung nimmt für die Fragmente von **20** mit steigender Kettenlänge zu und ist wie erwartet bei $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ am größten. Auch für $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ ist eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Bindungslängen mit den errechneten Werten belegbar.

Tab. 10: Energiedifferenzen (pro Indium- bzw. Bismuthantel) zwischen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ bzw. $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und deren längerkettigen Homologen

Verbindung	ΔE kJ/mol
$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$	0
$[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$	-762
$[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$	-770.7
$[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$	-785.7

Verbindung	ΔE kJ/mol
$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$	0
$[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$	+26.25
$[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$	+52.51

5. Summary

Within the scope of the studies being carried out for this dissertation, twenty new compounds are synthesized and fully characterized and seventeen of them are structurally analyzed:

Tab. 9: Novel synthesized and structurally analyzed (**bold**) compounds

Compound	name	number
tetrakis(acetonitrile)copper(I)-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$	1
pentakis-(acetonitrile)copper(II)-hexakis(acetonitrile)copper(II)-tetrakis-(tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	2
hexakis(acetonitrile)zinc(II)-bis-(tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)	$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	3
tetrakis(acetonitrile)silver(I)-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$	4
bis(η^6 -toluene)silver(I)-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$	5
hexakis(acetonitrile)iron(II)-bis(tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	6
hexakis(acetonitrile)palladium(II)-bis(tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)	$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	7
hexakis(acetonitrile)platinum(II)-bis(tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)	$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	8
tetrakis(acetonitrile)yttrium(III)tris-(tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate)	$[\text{Y}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$	9
<i>catena</i> -poly[bis(μ -pentafluoroethyl-phosphinato)copper(II)]	$\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$	10
<i>catena</i> -poly[bis(μ -pentafluoroethyl-phosphinato)zinc(II)]	$\{\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2\}_\infty$	11
<i>catena</i> -poly[(μ -pentafluoroethyl-phosphinato)silver(I)]	$\{\text{Ag}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]\}_\infty$	12

<i>catena</i> -poly[dichloro(μ -trifluoracetato)-gallium(III)]	$[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$	13
pentadimethylformamide(trifluoracetato)-gallium(III)-bis(tetrachloridogallate)	$[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5]-[\text{GaCl}_4]_2$	14
tris(dimethylformamide)tris(trifluoracetato)-indium(III)	$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$	15
tris(pyridine)tris(trifluoracetato)indium(III)	$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	16
tris(dimethylformamide)tris(trifluoracetato)-aluminum(III)	$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$	17
<i>cyclo</i> -[hexadecakis(μ -trifluoracetato)-(octafluoro)octaaluminum]	$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$	18
<i>catena</i> -poly[μ_3 -oxo-heptakis(μ -trifluoracetato)-triindium(III)(trifluoracetato)indium(I)]	$[\text{In}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$	19
<i>catena</i> -poly-[tetrakis(μ -trifluoracetato)-diindium(<i>In-In</i>)]	$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$	20

5.1 FAP-salts with selected transition elements

In this dissertation first results of the so far barely investigated compound class of tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphates (FAP-salts) with transition element-cations are presented. In total, eight FAP-salts of the general molecular formula $[M(NCCH_3)_y][PF_3(C_2F_5)_3]_x$ ($M = Ag(I), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Pd(II), Pt(II), Y(III)$; $y = 4-6$; $x = 1-3$) are synthesized and characterized. Several pathways to obtain FAP-salts are pointed out and six of them are characterized by single-crystal X-ray diffraction. In the following figure (fig. 53) the solid state structure of $[Pd^{II}(NCCH_3)_4][PF_3(C_2F_5)_3]_2$ is exemplified. Additionally the silver-salt $[Ag^I(C_7H_8)_2][PF_3(C_2F_5)_3]$ with a cationic bis(aren)silver(I)-complex is obtained.

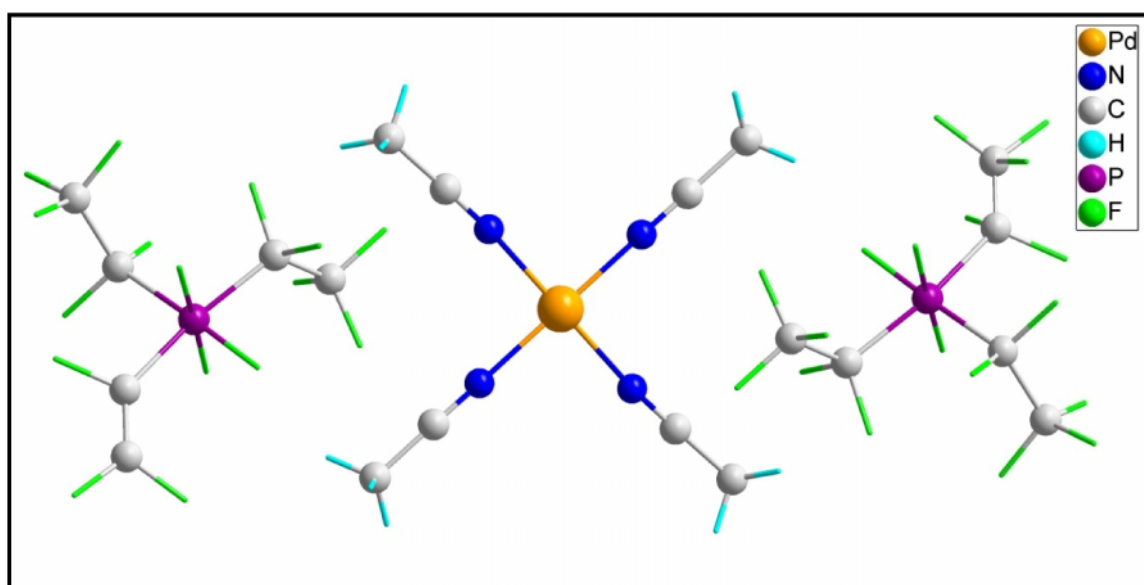


fig. 53: Asymmetric unit of the solid state structure of 7.

To examine the catalytic properties of these new compounds, a conjugated addition of diethylzinc to 2-cyclohexenone is carried out. The FAP-salts show catalytic properties in this reaction although the usually used catalyst $Cu^{II}(CF_3SO_3)_2$ leads to higher yields. Thermoanalyses show that deterioration of these FAP-salts begins between 190 °C and 290 °C.

Furthermore three bis(pentafluorethyl)phosphinates with the general molecular formula $M[PO_2(C_2F_5)_2]_x$ ($M = Ag(I), Cu(II)$ and $Zn(II)$; $x = 1-2$) are synthesized and two of them are characterized by single-crystal X-ray diffraction. Thermoanalyses show that deterioration of these salts begins between 140 and 260 °C.

5.2 New trifluoroacetates of aluminum, gallium and indium

The crystallographic investigation on the trifluoroacetates of aluminum, gallium and indium takes place by means of several solvent-adducts: $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3 (\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (**15**), $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**16**), $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (**17**). Both indium compounds are simple molecular complexes containing three trifluoroacetates and three solvent-ligands with a distorted octahedral geometry. The solid state structure of $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ shows that this compound contains cationic $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_4]^+$ and anionic $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_2]^-$ fragments as a result of a solvent assisted autoionization process.

Furthermore the reaction of GaCl_3 with trifluoroacetic acid yields the so far unknown chain coordinated polymer $[\text{GaCl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (**13**) containing GaCl_2 -fragments bridged by trifluoroacetato ligands. Due to its high reactivity **13** poses as an interesting compound for further conversions. Also the compound $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5][\text{GaCl}_4]_2$ (**14**) is yielded. **14** contains a complex structure with two formally double positive charged $[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_5]^{2+}$ and four negativ charged $[\text{GaCl}_4]^-$ anions.

The investigation of the thermolytic behavior of the trifluoroacetates of aluminum, gallium und indium shows endothermic effects, suggesting the creation of novel trifluoroacetates. The systematic thermolysis at reduced pressure in a closed system leads in the case of indium- and aluminum-tris(trifluoroacetat) to the formation of new compounds, which are completely characterized.

The thermolysis of $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ at 290 °C in fine vacuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) leads to the formation of $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ (**18**), an unusual molecular wheel having μ -bridging trifluoroacetato and fluoro ligands (fig. 54). Analog wheel structures for aluminum with bridging carboxylate ligands are totally unknown up to date.

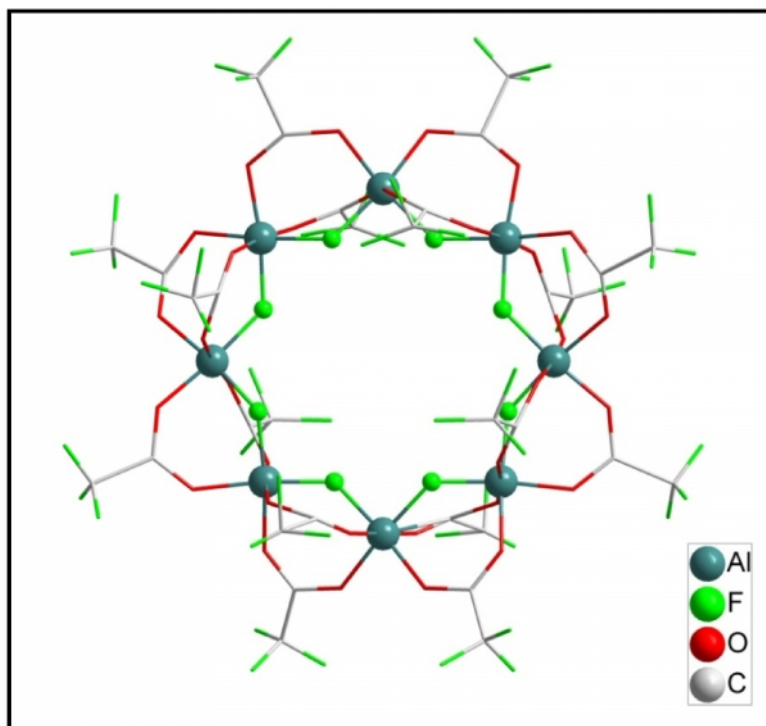


fig. 54: Asymmetric unit of the solid state structure of **18**.

The thermolytic deterioration of $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ at 200 °C in fine vacuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) yielded the mixed valent supramolecular chain compound $[\text{In}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{-In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$ (**19**), which contains a planar oxo-centered $\text{In}^{\text{III}}_3\text{O}$ fragment and an $\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ fragment. Within the few known maingroup carboxylates **19** is the first indiumoxocarboxylate and also the first with this unusual (fig. 55) chain arrangement. This compound is to date the only known carboxylate of a group 13 element in the +1 oxidation state.

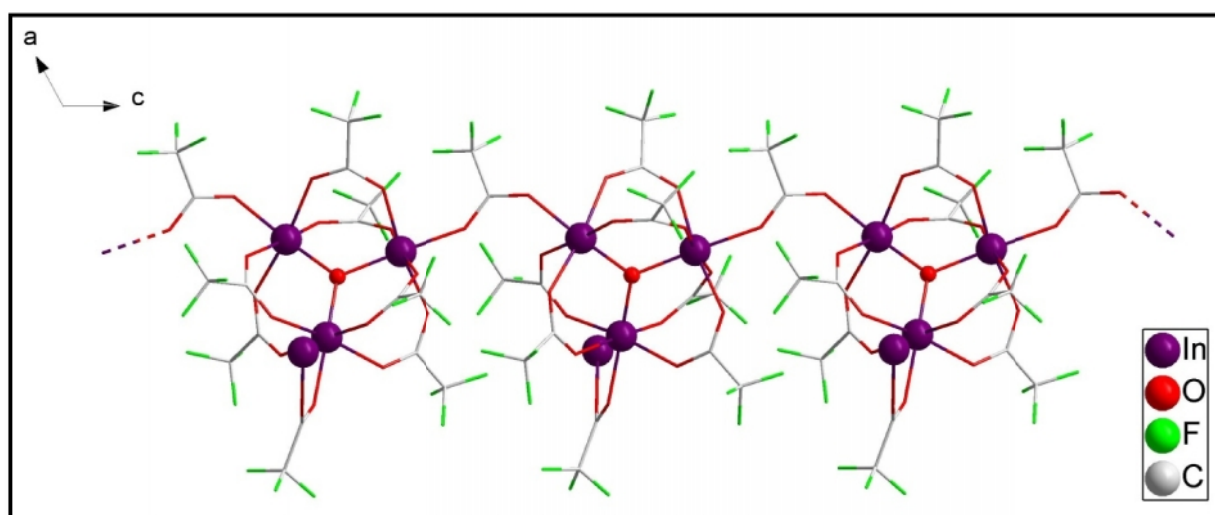


fig. 55: Chain arrangement of **19** viewed along the b-axis.

Furthermore the thermolysis of $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ at 260 °C in fine vacuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) yielded the reduced carboxylate $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (**20**). In the solid state, metal-metal bonded In_2 fragments are bridged by means of trifluoroacetate ligands, resulting in a chain arrangement (fig. 56). **20** is a completely new compound class, which is unique because of its uncommon chain arrangement and the oxidation state II, which is unusual for indium.

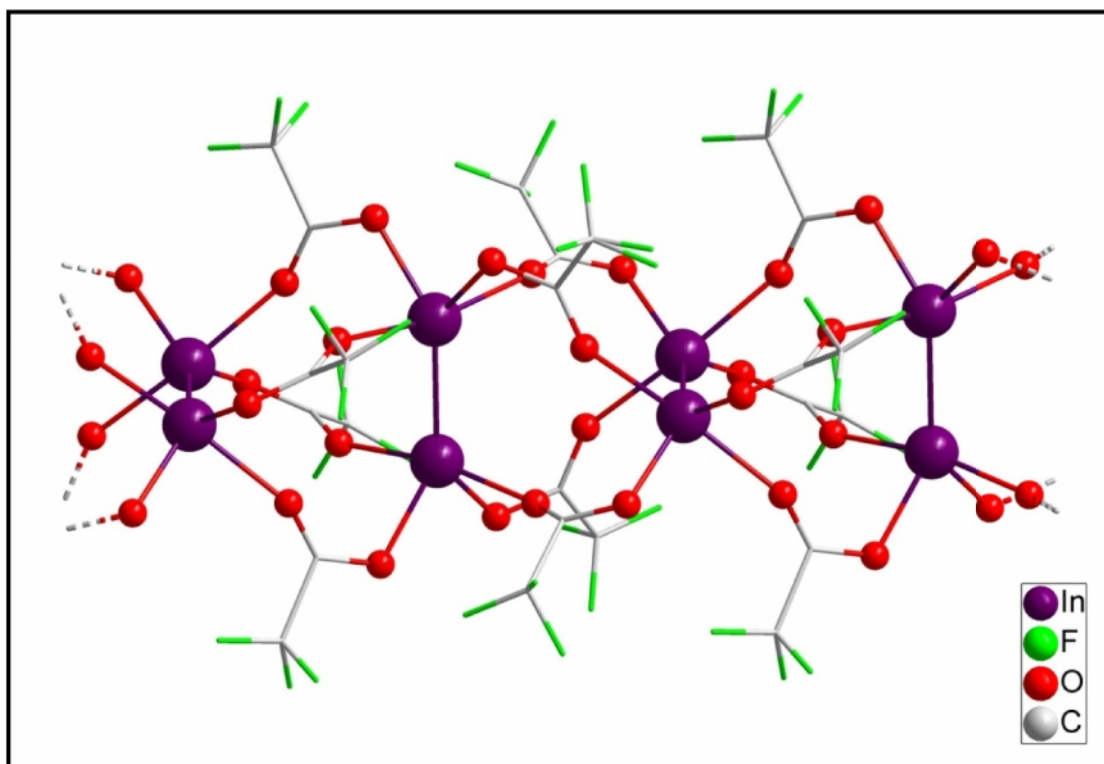


Fig. 56: chain arrangement of 20.

In this dissertation DFT-studies are carried out, which explain the formation of the polymeric compound $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ instead of an analog paddle wheel structure as it is known for $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$. The mathematical analysis shows clearly, that in the case of indium the formation of the polymeric compound is energetically favored in comparison to the molecular structure of $\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (tab. 10). Analog analysis for bismuth demonstrates, that the molecular structure is energetically favored compared to the polymeric structure (tab. 10). The experimental received bond lengths concur with our DFT-studies. The accordance for the fragments of **20** rises with growing chain length and is best suited in $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$. For $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ there is a good reproducibility within the experimental received and calculated bond lengths as well.

tab. 10: energy differences (per indium- respectively bismuth bell) between $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ respectively $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ and their longer chained homologues.

compound	ΔE kJ/mol
$[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$	0
$[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$	-762
$[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$	-770.7
$[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$	-785.7

compound	ΔE kJ/mol
$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$	0
$[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$	+26.25
$[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$	+52.51

6. Abkürzungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abkürzungen:

FAP	Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat
$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{FAP}]$	Hydronium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat
a, b, c	Gitterparameter der Elementarzelle
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle
axial	in Richtung der Hauptachse
äquatorial	horizontal zur Hauptachse
IR	Infrarot
vw	very weak
w	weak
m	medium
s	strong
vs	very strong
sh	shoulder
NMR	Nuclear magnetic resonance
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
Δ	Thermische Energie
RT	Raumtemperatur
Ph	Phenyl

Me	Methyl
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamid
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
ber.	berechnet
gef.	gefunden
bzw.	beziehungsweise
Mepy	Methylpyridin
PFA	Perfluoralkoxylalkan
h	Stunde
Me	Methyl

Abbildungen:

Abb. 1: Molekulare Struktur des $[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3]^+$ Kations.	9
Abb. 2: Molekülstruktur von $\{[\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]_2 \cdot 4 \text{ C}_8\text{H}_{10}\}$.	9
Abb. 3: Molekulare Struktur von $[\text{CrF}(\text{O}_2\text{CBu}^t)_2]_8$.	10
Abb. 4: Molekulare Struktur von $[\text{Ga}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{O}_2\text{CMe})_{10}]$.	11
Abb. 5: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 1 .	14
Abb. 6: Koordination der Kupfer(II)-Kationen in 2 .	16
Abb. 7: Kationische und anionische Bausteine von 3 .	17
Abb. 8: Packungsbild von 3 entlang der b-Achse.	18
Abb. 9: Kationische und anionische Bausteine von 6 .	22
Abb. 11: Packungsbild von 7 entlang der a-Achse.	24
Abb. 13: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 10 in Richtung der a- und b-Achse.	29
Abb. 14: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 11 in Blickrichtung der b-Achse.	31
Abb. 15: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 11 in Blickrichtung der a- und b-Achse.	32
Abb. 16: ^{19}F -NMR $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_{5,5}][\text{FAP}]_2$.	38

Abb. 17: ^{19}F -NMR $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_4][\text{FAP}]_2$.	39
Abb. 18: DTA/TG-Messungen von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{FAP}]_2$.	40
Abb. 19: Kettenstruktur von $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$.	46
Abb. 20: Zum Inhalt der Elementarzelle von 13 entlang der b-Achse.	47
Abb. 21: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von 14 .	48
Abb. 22: Hauptsächlichste Valenzbindungsstrukturen von einzähnig, chelatisierenden und verbrückenden Trifluoracetat-Gruppen.	50
Abb. 23: IR-Spektren von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (rot) und $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$ (blau).	51
Abb. 24: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von 15 .	52
Abb. 25: IR-Spektren von $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (rot) und $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (blau).	53
Abb. 26: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von 16 .	54
Abb. 27: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von 17 .	55
Abb. 28: $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_2]^-$ Anion (links) und $[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO})_4]^+$ Kation.	56
Abb. 29: Aufbau der Kristallisationsapparatur.	58
Abb. 30: DTA/TG-Messung $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$.	59
Abb. 31: Thermolyse von $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ mittels eines Röhrenofens.	61
Abb. 32: Versuchsanordnung wie in einer chemischen Transportreaktion.	61
Abb. 33: Molekulare Einheit der Kristallstruktur von 18 in Blickrichtung der c-Achse.	62
Abb. 34: Molekulare Einheit der Kristallstruktur von 18 in Blickrichtung der b-Achse.	63
Abb. 35: Packungsbild von 18 entlang der b-Achse.	64
Abb. 36: DTA/TG-Messung $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$.	65
Abb. 37: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 19 .	66
Abb. 38: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 19 mit Blickrichtung entlang der b-Achse.	67
Abb. 39: Packungsbild von 19 mit Blickrichtung entlang der c-Achse.	68
Abb. 40: Molekülstruktur von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_8]$	69
Abb. 41: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 20 .	70
Abb. 42: Darstellung der Kettenstruktur von 20 entlang der c-Achse.	71
Abb. 43: Packungsbild von 20 entlang der c-Achse.	72
Abb. 44: Festkörperstruktur von $[\{\text{In}_2\text{Cl}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}_2]$.	73
Abb. 45: Berechnete Struktur von $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$.	74
Abb. 46: Berechnete Struktur von $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$.	75
Abb. 57: Berechnete Struktur von $[\text{In}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$.	76
Abb. 48: Berechnete Struktur von $[\text{In}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$.	77

Abb. 49: Berechnete Struktur von $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$.	78
Abb. 50: Berechnete Struktur von $[\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$.	80
Abb. 51: Berechnete Struktur von $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$.	81
Abb. 52: Aufsicht auf die $[\text{Bi}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}]$ und $[\text{In}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}]$ Kette.	82
Abb. 53: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 7 .	113
Abb. 54: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 18 .	115
Abb. 55: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 19 in Blickrichtung der b-Achse.	115
Abb. 56: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 20 .	116

Tabellen:

Tab. 1: Anteil an meridionaler und facialer Form in den FAP-Salzen.	37
Tab. 2: DTA/TG-Messungen der FAP-Salze.	41
Tab. 3: Übersicht über die mit den eingesetzten FAP-Salzen erhaltenen Ausbeuten in der Katalysereaktion.	42
Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen zu 20 und dessen kürzerkettigen Homologen.	78
Tab. 5: Energiedifferenzen zwischen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und dessen längerkettigen Homologen.	79
Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen zu $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$.	81
Tab. 7: Energiedifferenzen zwischen $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und dessen längerkettigen Homologen.	82
Tab. 8: Verwendete Chemikalien, deren Reinheit und Hersteller.	83
Tab. 9: Erstmals synthetisierte und kristallstrukturanalytisch untersuchte Verbindungen.	111
Tab. 10: Energiedifferenzen zwischen $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ bzw. $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und deren längerkettigen Homologen.	117

7. Literaturverzeichnis

- [1] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [2] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1074.
- [3] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116.
- [4] W. Beck, K. H. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405.
- [5] A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, *Chemtracts Inorg. Chem.* **1998**, 11, 565.
- [6] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [7] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, 15, 3776.
- [8] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3756.
- [9] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4224.
- [10] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1150.
- [11] N. V. Ignat'ev, M. Schmidt, A. Kuehner, V. Hilarius, U. Heider, A. I. Kucheryna, P. Sartori, H. Willner, WO 03/002579, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany.
- [12] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- [13] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, 5, 361.
- [14] A.V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 27.
- [15] M. Ponikvar, B. Zemva, J.F. Liebman, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 123, 217.
- [16] S.S. Chan, C.J. Willis, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1237.
- [17] J. Jander, D. Börner, U. Engelhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 726, 19.
- [18] E.O. Bishop, P.R. Carey, J.F. Nixon, J.R. Swain, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1074.
- [19] N.V. Pavlenko, L.M. Yagupolskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, 59, 528.
- [20] W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 523.
- [21] W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 230.
- [22] J.J. Kampa, J.W. Nail, R.J. Lagow, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1334.
- [23] V.Ya. Semenii, V.A. Stepanov, N.V. Ignat'ev, G.G. Furin, L.M. Yagupolskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, 55, 2716.
- [24] N. V. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 103, 57.

- [25] U. Heider, V. Hilarius, P. Sartori, N. V. Ignat'ev, WO 00/21969, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany
- [26] N.V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, M. Schmidt, M. Weiden, U. Heider, A. I. Kucheryna, H. Willner, Abstracts Book, 16th Winter Fluorine
- [27] J. M. Schmidt, U. Heider, W. Geissler, N. Ignatiev, V. Hilarius, EP 1 162 204 A1, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany.
- [28] J. M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignatev, P. Sartori, *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 557.
- [29] P. Sartori, N. V. Ignat'ev; WO 1998/15562, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany.
- [30] J. S. Gnanaraj, M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A445.
- [31] F. Swarts, Bull. Cl. Sci., *Acad. Roy. Belg.* **1922**, 8, 343.
- [32] F. Swarts, Bull. Soc. Chim. Belg. **1939**, 48, 176.
- [33] R. Hara, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4285.
- [34] G. S. Fujioka, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 79, 2451.
- [35] V. Reiland, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern **2000**.
- [36] B. Kugel, *Dissertation*, Univ. Düsseldorf **2004**.
- [37] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3153.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2983.
- [38] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 376.
- [39] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 1079.
- [40] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Chem. Ber.* **1967**, 100, 2049.
- [41] M. J. Baillie, D.H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3110.
- [42] P. Sartori, J. Fazekas, J. Schnackers, *J. Fluorine Chem.*, **1971/72**, 1, 463.
- [43] H. K. S. de Souza, E. A. Sousa, M. D. M. Paiva, F. M. M. Borges, D. M. A. Melo, H. Scatena Jr., *J. Therm. Anal. Cal.* **2008**, 3, 959.
- [44] R. Dallenbach, P. Tissot, *J. Thermal Anal.* **1977**, 11, 61.
- [45] R. Dallenbach, P. Tissot, *J. Thermal. Anal.* **1981**, 20, 409.
- [46] J. H. Simons, R. L. Bond, R. E. McArthur, *J. Amer. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3477.
- [47] M. J. Baillic, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1968**, 3110.
- [48] K. W. Rillings, J. E. Roberts, *Thermochim. Acta* **1974**, 10, 285.
- [49] J. E. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1087.
- [50] I. Auerbach, F. H. Verhoeck, A. L. Henne, *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, 72, 299.

- [51] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press **1971**, 137.
- [52] (a) K. J. Schenk, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2253.
(b) C. E. Anson, N. Chai-Saard, J. P. Bourke, R. D. Cannon, U. A. Jayasooriya, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1502.
(c) J. P. Bourke, E. Karu, R. D. Cannon, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1577.
(d) R.L. Lieberman, A. Bino, N. Mirsky, D. A. Summers, R. C. Thompson, *Inorg.Chim. Acta* **2000**, *297*, 1-5.
- [53] (a) A. R. E. Baikie, M. B. Hursthouse, L. New, P. Thornton, R. G. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 684.
(b) J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2352.
(c) J. Li, S. M. Yang, F. X. Zhang, Z. X. Tang, S. L. Ma, Q. Z. Shi, Q. J. Wu, Z. X. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 109.
- [54] a) S. J. Lippard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344.
(b) G. Wu, Y. Zhang, L. Ribaud, P. Coppens, C. Wilson, B. B. Iversen, F. K. Larsen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6078.
(c) U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, C. E. Anson, S. K. Arapkoske, R. P. White, G. J. Kearley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 379.
(d) D. G. Fu, G. X. Wang, W. X. Tang, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2459.
- [55] (a) M. Abe, Y. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1585.
(b) G. Powell, D. T. Richens, A. Bino, *Inorg.Chim. Acta* **1995**, *232*, 167.
- [56] O. Almog, A. Bino, D. Garfinkel-Shweky, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 99.
- [57] M. Ardon, F. A. Cotton, Z. Dori, A. Fang, M. Kapon, G. M. Reisner, M. Shaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5394.
- [58] B. N. Figgis, G. B. Robbertson, *Nature* **1965**, *205*, 694.
- [59] K. S. Gavrilenko, A. Vértés, G. Vanko, L. F. Kiss, A. W. Addison, T. Weyhermüller, V. V. Pavlishchuk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3347.
- [60] A. B. Blake, A. Yavari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2509.
- [61] L. A. Welo, *Philos. Mag.* **1928**, *6*, 481.
- [62] M. T. Andras, S. A. Duraj, A. F. Hepp, P. E. Fanwick, M. M. Bodnar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 786.
- [63] H. Hatop, M. Ferbinteanu, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Schiefer, H.G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (4), 1022.
- [64] E. C. Sanudo, C. A. Muryn, M. A. Helliwell, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, 801.

- [65] K. L. Taft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9629.
- [66] M. Frey, S. G. Harris, J. M. Holmes, D. A. Nation, S. Parsons, P. A. Tasker, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3436.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3246.
- [67] R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. N. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2765.
- [68] L. F. Jones, A. Batsanov, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, E. J. L. McInnes, S. Piligkos, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4494.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*.
- [69] N. V. Gerbelev, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovic, *Dokl. Chem.* **1991**, *313*, 232.
- [70] I. M. Atkinson, C. Benelli, M. Murrie, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1999**, 285.
- [71] J. Overgaard, B. B. Iversen, S. P. Pali, G. A. Timco, N. V. Gerbelev, F. K. Larsen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2775.
- [72] a) J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Chem. Commun.* **1998**, 45.
b) E. K. Brechin, O. Cador, A. Caneschi, C. Cadiou, S. G. Harris, S. Parsons, M. Vonci, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2002**, 1860.
- [73] a) E. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, A.-L. Barra, O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4427.
b) G. Mezei, P. Baran, R. G. Raptis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 584.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 573.
- [74] a) A. Möller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. BTgge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2122.
b) B. Salignac, S. Riedel, A. Dolbecq, F. Secheresse, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10381.
- [75] a) G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1430.
b) A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2169.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [76] a) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1994**, 2363.

- b) H. Andres, R. Basler, A. J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C. M. Grant, H.U. Godel, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4867.
- [77] a) H. Kumagai, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **1996**, 471.
b) Y. Chen, Q. Liu, Y. Deng, H. Zhu, C. Chen, H. Fan, D. Liao, E. Gao, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3723.
- [78] a) A. Chiolero and D. Loss, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 169.
b) F. Meier and D. Loss, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 5373.
- [79] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2001**, 2666.
- [80] D. Foguet-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 919.;
Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 897.
- [81] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 914.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 892.
- [82] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7379.
- [83] G. S. Papaefstathiou, A. Manessi, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. F. Zafiropoulos, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8823.
- [84] W. Frank, Privatmitteilung
- [85] P. G. Jones, O. Crespo, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 18-20.
- [86] I. Csöreg, P. Kierkegaard, R. Norrestam, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 314.
- [87] J. R. Black, W. Levason, M. Webster, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 623.
- [88] Ö. N. Akkus, A. Decken, C. Knapp, J. Passmore, *J. Chem. Cryst.* **2006**, 5, 321..
- [89] W. W. Brennessel, N. R. Brooks, M. P. Mehn, L. Que, V. G. Young, *Acta Cryst. E* **2001**, E57, 545.
- [90] T. Gebauer, G. Frenzen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1505.
- [91] B. v. Ahsen, B. Bley, S. Proemmel, R. Wartchow, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1225.
- [92] K.W. Oliver, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1982**, 15, 2017.
- [93] R. Cini, P. Colamarino, P. L. Oriolil, L. S. Smith, P. R. Newman, H. D. Gillman, P. Nannelli, *Inorganic Chemistry* **1977**, 12, 3223.
- [94] F. Giordano, L. Randaccio, A. Ripamonti, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1057.

- [95] F. Cecconi, D. Dakternieks, A. Duthie, C. A. Ghilardi, P. Gili, P. A. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini, *J. of Sol. State Chemistry* **2004**, 177, 786-792.
- [96] J. Parookkaran, *Dissertation*, Univ. Düsseldorf **2008**.
- [97] L. A. Woodward, G. Garton, H. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3723.
- [98] L. A. Woodward, N. N. Greenwood, J. R. Hall, I. J. Worrell, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1505.
- [99] E. Gastinger, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 103.
- [100] J. D. Corbett, A. Hershaft, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1530.
- [101] J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4217.
- [102] J. Z. Cerny, J. Machacek, J. Fusek, B. Casensky, O. Kriz, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc.* **1998**, 1439.
- [103] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin **1995**, 1096.
- [104] F. Kratz, B. Nuber, J. Weiß, B. K. Keppler, *Polyhedron Vol. 11* **1992**, 4, 487.
- [105] a) D. P. Kelsen, N. Alcock, S. Yeh, J. Brown, C. Young, *Cancer* **1980**, 46, 2009.
b) B. J. Foster, B. Leyland-Jones, *Cancer Treat. Rep.* **1986**, 70, 1311.
- [106] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227.
- [107] J. Labeguerie, P. Gredin, J. Marrot, A. de Kozak, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3197.
- [108] H. Hatop, M. Ferbinteanu, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Schiefer, H.G.Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1022.
- [109] M. J. Taylor, *Comprehensive Coordination Chemistry* **1987**, 3, 105.
- [110] H. Suzuki, S. Ishiguro, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 586.
- [111] G. W. Hunt, E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2993.
- [112] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin **1995**, 1075.
- [113] H. R. Appell, U.S. Pat. **1959**, 2, 882, 289, (Universal Oil Products); Chem. Abs. **1959**, 53, 22883.
- [114] M. Binnewies, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, 32, 15.
- [115] B. F. T. Cooper, C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2843.
- [116] P. Cintas, *Synlett* **1995**, 1087.
- [117] C.J. Li, T.H. Chan, *Tetrahedron* **1999**, 55, 11149.
- [118] B.C. Ranu, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2347.

- [119] J. Podlech, T.C. Maier, *Synthesis* **2003**, 633.
- [120] T.P. Loh, G.L. Chua, *Chem. Commun.* **2006**, 2739.
- [121] D.G. Tuck, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 269.
- [122] W. Uhl, A. El-Hamdan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 969.
- [123] W. Uhl, S. Melle, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4216.
- [124] D. F. Shriver, *The manipulation of air-sensitive compounds* **1969**.
- [125] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111.
- [126] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3115.
- [127] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3113.
- [128] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3109.
- [129] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 154.
- [130] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn und C. Kolmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [131] Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener and W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007** 117, 587.
- [132] Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design an assessment of accuracy. F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [133] G. M. Sheldrick, SHELX-97, A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [134] K. Brandenburg, Diamond 3.0a, Crystal Impact GbR, Bonn, **2004**.
- [135] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151-171; W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden **2005**, 92.
- [136] K. Koppe, Privatmitteilung, Univ. Düsseldorf **2009**.

Danksagung

Mein Dank gilt allen voran Herrn Prof. Dr. Walter Frank zunächst für die Aufnahme in den Arbeitskreis, weiterhin für die spannende Aufgabenstellung und die von ihm gewährte Freiheit zur selbständigen Gestaltung dieser Arbeit. Nicht zuletzt bedanke ich mich für die vielen äußerst hilfreichen Diskussionen und vor allem für die von ihm durchgeführten, schwierigen kristallographischen Berechnungen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens geht mein ausdrücklicher Dank an Herrn Prof. Dr. Christian Ganter.

Bei der Firma Merck KGaA (Darmstadt) möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung und für die Möglichkeit diese Arbeit innerhalb einer industriellen Kooperation durchführen zu können bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei Dr. Nikolai V. Ignat'ev für die Betreuung des Projektes und die hilfreichen Anregungen bedanken. Auch bei Dr. Peter Barthen, Dr. Karsten Koppe und Dr. Maik Finze möchte ich mich für die zahlreichen hilfreichen Dialoge zum Kooperationsprojekt bedanken.

Herrn Dr. Maik Finze gilt zusätzlich mein besonderer Dank für die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Frau E. Hammes, Frau K. Skierkowska, Herrn P. Roloff, Herrn Dr. W. Poll, Herrn D. Dethman und Herrn Dr. G. J. Reiß danke ich für die Durchführung und Unterstützung bei diversen physikalischen Messungen, bei der täglichen Laborarbeit, bei technischen Problemen und für die vielen interessanten Konversationen.

Ein besonderer Dank gilt außerdem allen Arbeitskollegen für die tolle Arbeitsatmosphäre und für die schöne gemeinsame Zeit. Beginnen möchte ich dabei mit meinen direkten Büro- und Laborkollegen: Nne Meyer (für die gemeinsame Studienzeit), Dr. Thomas Hahn (unseren Hobbykristallographen), Dr. Andre Schäfer (für den geräumten Platz an der Sonne), Dr. Aleksandra Atatrah (für das interessante Vertiefungsstudium), Georgi Genchev (für sein großes Engagement als Vertiefungsstudent, „Sollen wir noch einen Ansatz machen?“), Vivian Verheyen und Andreas Kühne (für das Korrekturlesen), Michaela Meyer, Alexander Jablonka, Jan Sprenger, Dr. Sarah Wallus, Dr. Sara Bajorat, Dr. Lasse Langner, Dr. Joshy Parookkaran, Dr. Stefan Jörgens, Dr. Christoph Breitenstein, Dr. Thorsten Meier, Cora Helmbrecht, Christian Müller, Nina van Gellecom, Verena Breuers, Alexander Himmelspach und allen anderen an dieser Stelle nicht namentlich erwähnten Personen.

Dank auch an Panos Meletis, Mesut Fidan, Stefan Faßbender und Sadik Amajjahe für die schöne gemeinsame Studienzeit und an meine Freundin Evi, die mich mit viel Verständnis und Geduld durch das Studium begleitet hat.

Schließlich möchte ich meiner Familie danken, die mich stets unterstützt und an mich geglaubt hat und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.