

**Koordinationschemie von Säureaddukten der
Lanthanoidtrifluoracetate und -pentafluorpropionate**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Nina van Gellecom
aus Essen

Düsseldorf, November 2012

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II: Lehrstuhl für 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: 14.12.2012

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden von April 2007 bis September 2011 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Frank für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

Diaqua(*tris*-trifluoroacetato)praseodymium(III) hydrate

N. van Gellecom, T. Deden and W. Frank,

Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online, zur Veröffentlichung eingereicht

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Lanthanoide	1
1.2 Perfluoralkancarbonsäuren	2
1.3. Lanthanoidcarboxylate	4
1.3.1 Lanthanoidtrifluoracetate	5
1.3.2 Lanthanoidpentafluorpropionate	8
1.3.3. Lanthanoidacetate	9
1.4 Supramolekulare Aspekte der Festkörperassoziation	10
1.4.1 Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungssysteme	11
1.4.2 Bindungsordnungssummenbetrachtungen	12
2. Problemstellung	13
3. Eigene Ergebnisse	15
3.1 Das Mehrkomponentensystem A:	
Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure	15
3.1.1 <i>catena</i> -Poly[<i>bis</i> (trifluoressigsäure)-gadolinium- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)] (1)	15
3.1.2 <i>catena</i> -Poly[<i>bis</i> (trifluoressigsäure)-praseodym- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)] (2)	27
3.1.3 <i>Tetrakis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>bis</i> (essigsäure)- <i>tetrakis</i> (trifluoressigsäure)-dineodym (3a)	34
3.1.4 <i>catena</i> -Poly[[<i>bis</i> (μ -acetato)- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>bis</i> (essigsäure)-didysprosium]- <i>bis</i> (μ -acetato)] (4a)	41
3.1.5 <i>catena</i> -Poly[(essigsäureanhydrid)-praseodym- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)]—trifluoressigsäure (1/1) (5a)	49
3.1.6 Vergleichende Betrachtungen	57
3.2 Das Mehrkomponentenreaktionssystem B:	
Lanthanoidperfluorcarboxylat/Perfluorcarbonsäure/Essigsäure	61
3.2.1 <i>catena</i> -Poly[<i>bis</i> (essigsäure)-neodym- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)] (6)	62

3.2.2	<i>Tetrakis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>hexakis</i> (essigsäure)-dineodym (7)	68
3.2.3	<i>Tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionato)- <i>hexakis</i> (essigsäure)-disamarium (8)	75
3.2.4	<i>catena</i> -Poly[[<i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionato)- <i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionsäure)-disamarium]- <i>bis</i> (μ -pentafluorpropionato)] (9).....	82
3.2.5	<i>catena</i> -Poly[[<i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionato)- <i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionsäure)-didysprosium]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)] (10a).....	88
3.2.6	Vergleichende Betrachtungen	97
3.3	Das Mehrkomponentenreaktionssystem C: Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Wasser	101
3.3.1	<i>catena</i> -Poly[[<i>catena</i> -poly[<i>diaqua-bis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>bis</i> (trifluoressigsäure)-dineodym]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)] (11a)	101
3.3.2	<i>catena</i> -Poly[[<i>catena</i> -poly[<i>tetraaqua-bis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>dipraseodym</i>]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)]—Wasser (1/2x) mit x = 0.735 (12)	108
3.3.3	<i>catena</i> -Poly[[<i>triaqua-tris</i> (μ -trifluoracetato)- <i>dieuropium</i>]- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)]—Trifluoressigsäure (1/2) (13)	117
3.3.4	Vergleichende Betrachtungen	126
4.	Experimenteller Teil.....	127
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Analyseverfahren	127
4.2	Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel	128
4.3	Strukturlösung und –verfeinerung.....	129
4.4	Synthesevorschriften	130
4.4.1	Synthese der wasserfreien Lanthanoidtrifluoracetate	130
4.4.2	Synthese von <i>catena</i> -Poly[<i>bis</i> (trifluoressigsäure)-gadolinium- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)] (1).....	134
4.4.3	Synthese von <i>catena</i> -Poly[<i>bis</i> (trifluoressigsäure)- <i>praseodym-tris</i> (μ -trifluoracetato)] (2)	136
4.4.4	Synthese von <i>Tetrakis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>bis</i> (essigsäure)- <i>tetrakis</i> (trifluoressigsäure)-dineodym (3a)	138

4.4.5 Synthese von <i>catena</i> -Poly[[<i>bis</i> (μ -acetato)- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>bis</i> (essigsäure)-didysprosium]- <i>bis</i> (μ -acetato)] (4a)	140
4.4.6 Synthese von <i>catena</i> -Poly[(essigsäureanhydrid)-praseodym- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)]—trifluoressigsäure (1/1) (5a)	142
4.4.7 Synthese von <i>catena</i> -Poly[<i>bis</i> (essigsäure)-neodym- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)] (6)	144
4.4.8 Synthese von <i>Tetrakis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>hexakis</i> (essigsäure)-dineodym (7)..	146
4.4.9 Synthese von <i>Tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionato)- <i>hexakis</i> (essigsäure)-disamarium (8)	148
4.4.10 Synthese von <i>catena</i> -Poly[[<i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionato)- <i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionsäure)-disamarium]- <i>bis</i> (μ -pentafluorpropionato)] (9).....	149
4.4.11 Synthese von <i>catena</i> -Poly[[<i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionato)- <i>tetrakis</i> (μ -pentafluorpropionsäure)-didysprosium]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)] (10a).....	151
4.4.12 <i>catena</i> -Poly[[<i>catena</i> -poly[<i>diaqua-bis</i> (μ -trifluoracetato)- <i>bis</i> (trifluoressigsäure)-dineodym]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)] (11a)	153
4.4.13 <i>catena</i> -Poly[[<i>catena</i> -poly[tetraaqua- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)-dipraseodym]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)]- <i>bis</i> (μ -trifluoracetato)]—Wasser (1/2x) mit x = 0.735 (12)	155
4.4.14 Synthese von <i>catena</i> -Poly[[<i>triaqua-tris</i> (μ -trifluoracetato)-dieuropium]- <i>tris</i> (μ -trifluoracetato)]—Trifluoressigsäure (1/2) (13)	157
5a. Zusammenfassung	159
5b. Summary	163
6. Literaturverzeichnis.....	167
7. Anhang	175

1. Einleitung

1. Einleitung

1.1 Lanthanoide

Als Lanthanoide (lanthanähnliche Elemente) bezeichnet man Lanthan und die darauf folgenden 14 Elemente, die zusammen mit Scandium, Yttrium und den Actinoiden die Gruppe 3, die Scandiumgruppe, bilden. Für Scandium, Yttrium und die Lanthanoide ist der Begriff Seltenerdmetalle gebräuchlich. Es sind typische Metalle mit stark negativen Standardpotentialen und im Allgemeinen großer Reaktionsfähigkeit.^{[1],[2]} Die Lanthanoide sind sich chemisch relativ ähnlich, da in der Reihe von Lanthan bis Lutetium der Ausbau der vierten Elektronenschale („innere Übergangsmetalle“) erfolgt. Die Radien der Ln^{3+} -Ionen nehmen von Lanthan zu Lutetium ab, da die 4f-Elektronen die äußeren Elektronen kaum gegen die wachsende Kernladung abschirmen.^[3] Diese Lanthanoidenkontraktion ist als wichtigste aperiodische Eigenschaft zu nennen (Abb. 1). Andere physikalische Eigenschaften zeigen einen annähernd periodischen Verlauf (vgl. Abb. 2).

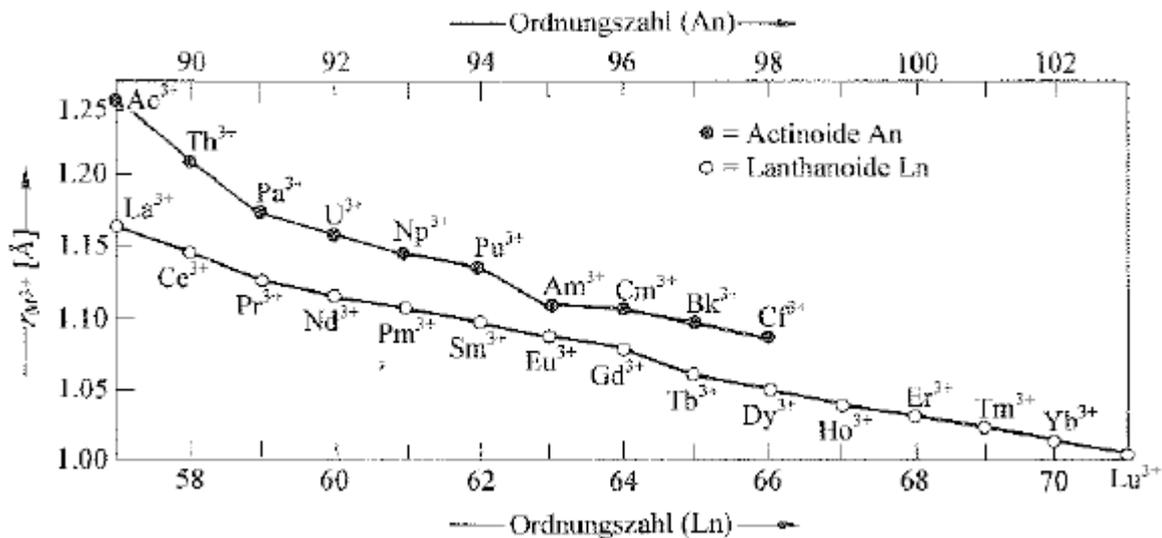


Abb. 1: Abnahme der Ionenradien der Ln^{3+} und An^{3+} .^[3]

1. Einleitung

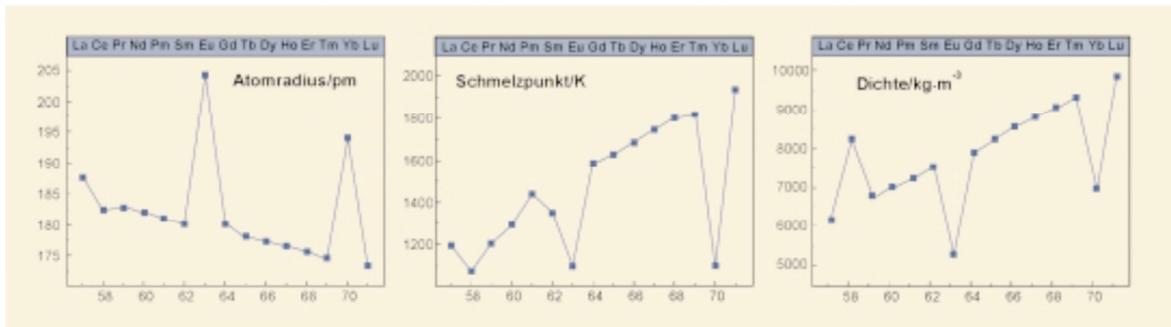


Abb. 2: Einige physikalische Eigenschaften der Lanthanoide.^[4]

Für Verbindungen der Lanthanoide wird immer wieder über einen Bruch in der Reihe von Lanthan zu Lutetium, dem sogenannten *Gadolinium break* berichtet,^{[5],[6],[7]} Einige Quellen teilen diese Verbindungen in Abhängigkeit von ihren Eigenschaften bzw. der elektronischen Konfiguration der Ionen sogar in vier Klassen ein.^[8]

1.2 Perfluoralkancarbonsäuren

Die homologe Reihe der Perfluoralkancarbonsäuren lässt sich formal von den Alkancarbonsäuren durch Substitution der Wasserstoffatome durch Fluoratome ableiten. Da das Fluorpendant der Ameisensäure bisher in Substanz nicht bekannt ist, stellt die Trifluoressigsäure, die schon 1922 zum ersten Mal dargestellt werden konnte,^[9] den ersten Vertreter dieser Reihe dar. Bei den kurzkettigen Homologen mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen handelt es sich um Flüssigkeiten, die höheren Homologen liegen in fester Form vor. Die Siedepunkte liegen durchschnittlich 50 °C niedriger als die ihrer nicht-fluorierten Verwandten, da die intermolekularen Wechselwirkungen signifikant verringert sind. Ihre Dichte ist im Vergleich zu den unsubstituierten Alkancarbonsäuren höher und nimmt mit steigender Kettenlänge weiter zu.^[10]

1. Einleitung

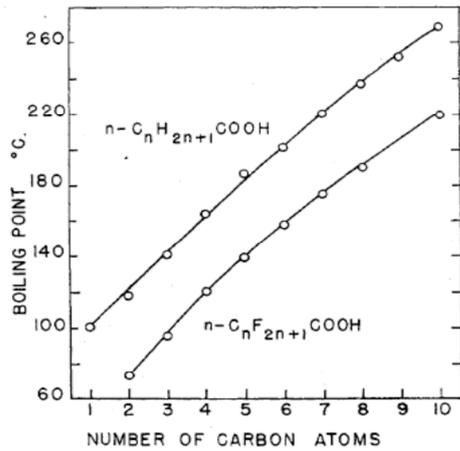


Figure 2. Boiling Points of Fluorocarbon and Hydrocarbon Acids

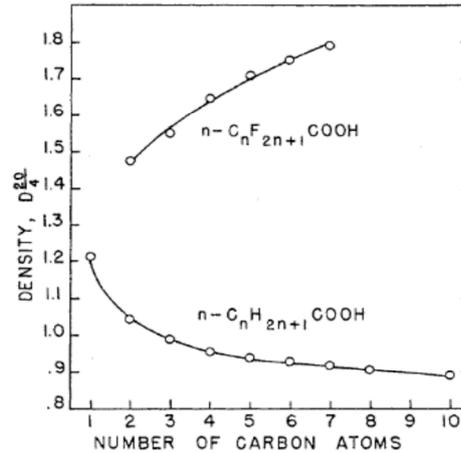
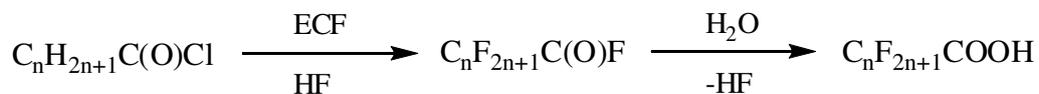


Figure 3. Liquid Densities of Fluorocarbon and Hydrocarbon Acids

Abb. 3 und 4: Siedepunkte (links) und Dichte (rechts) der Perfluoralkancarbonsäuren im Vergleich zu den Alkancarbonsäuren.^[10]

Die hohe interne Stabilisierung des Säureanions führt dazu, dass ihre pK_s-Werte gegenüber den Alkancarbonsäuren deutlich erniedrigt sind und sie leicht Salze bilden, die häufig in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.^[11]

In dieser Arbeit werden die beiden ersten Vertreter der homologen Reihe – Trifluoressigsäure und Pentafluorpropionsäure – verwendet. Die reinen Flüssigkeiten siedeln bei 72 °C bzw. 95.5 °C^[12] und ähneln in ihrem Geruch ihren unfluorierten Analoga. Sie sind stark hygroskopisch und bilden Azeotrope mit Wasser, die bei 105 °C (Trifluoressigsäure mit 20.5 % Wasser)^[12] beziehungsweise 108 °C (Pentafluorpropionsäure mit circa 10 % Wasser)^[13] siedeln. Die Synthese erfolgt heute meist durch elektrochemische Fluorierung der entsprechenden Säurechloride und anschließende Aufarbeitung im wässrigen Medium.^[11]



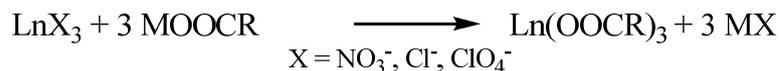
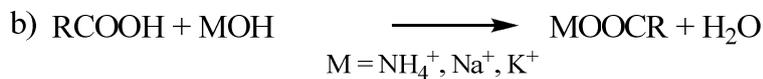
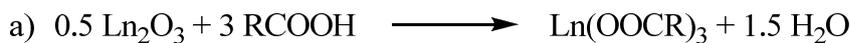
Schema 1: Darstellung der Perfluoralkancarbonsäuren durch elektrochemische Fluorierung (ECF).^[11]

1. Einleitung

1.3. Lanthanoidcarboxylate

Die Chemie und Koordinationschemie der Lanthanoide hatte im Vergleich zu der Chemie der Übergangsmetalle einen späten Start. In den letzten 30 Jahren haben die Forschungsaktivitäten in diesem Bereich jedoch stark zugenommen.^[14] Heute sind Lanthanoidcarboxylate aufgrund der großen Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten, z. B. als lumineszente Materialien,^[15] Katalysatoren^[16] und *metal-organic frameworks, MOFs*^[17] von großem Interesse.

Die beiden am häufigsten gewählten Synthesestrategien für die Herstellung von Lanthanoidcarboxylaten zeigt Schema 2. Ausgehend von dem entsprechenden Lanthanoidoxid kann das Carboxylat durch Erhitzen mit stöchiometrischen Mengen der Säure und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Synthese des Carboxylats ausgehend von Lanthanoidsalzen erfolgt dagegen meist in zwei Schritten: Die entsprechende Säure wird mit einer Base neutralisiert und anschließend mit dem Lanthanoidsalz umgesetzt.^[14]



Schema 2: *Synthese von Lanthanoidcarboxylaten.*^[14]

Für die Koordinationschemie der Lanthanoidcarboxylate ist eine enorme Vielfalt zu erwarten, da die Lanthanoidionen aufgrund der ionischen Natur der Lanthanoid(III)-Ligand-Bindungen keine besondere Koordinationsgeometrie bevorzugen^[14] und für Carboxylatliganden diverse Koordinationsmodi bekannt sind. Sie können einzähnig (I), zweizähnig chelatisierend (II), zweizähnig verbrückend in einer *syn-syn-* (IIIa), *syn-anti-* (IIIb) oder *anti-anti-* Konfiguration (IIIc), einzähnig verbrückend (IVa), zweizähnig dreifach verbrückend (IVb), chelatisierend und verbrückend (IVc) oder auch chelatisierend und zweifach verbrückend (IVd) angeordnet sein (vgl. Abb. 5).^[18]

1. Einleitung

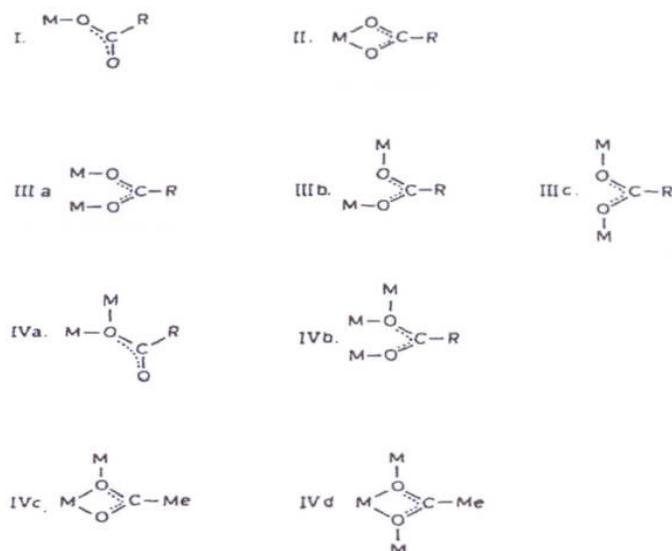


Abb. 5: Koordinationsmodi der Carboxylatliganden.^[18]

1.3.1 Lanthanoidtrifluoracetate

Nachdem F. Swarts bereits 1939 erstmals Synthese, Eigenschaften und Wasserlöslichkeit einiger Trifluoracetate berichtet hatte,^[19] untersuchten R. Hara und G. H. Cady 1954 die Löslichkeit von Metallsalzen in Trifluoressigsäure, die damit einhergehende Bildung von Metalltrifluoracetaten sowie deren Löslichkeit in Trifluoressigsäure.^[20] Im Zuge dieser Untersuchungen wurden auch die ersten Trifluoracetate von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym dargestellt. Diese wurden durch Lösen der entsprechenden Oxide oder Hydroxide in Trifluoressigsäure und anschließendes Eindampfen erhalten. Die Löslichkeit der als wasserfrei angenommenen Lanthanoidsalze stellte sich allerdings mit 0.059 g (für das Neodymsalz) bis maximal 0.142 g (für das Lanthansalz) pro 100 g Trifluoressigsäure als sehr gering heraus.^[20] Roberts konnte 1961 die auf gleiche Weise erhaltenen Verbindungen von Lanthan und Neodym als Trihydrate der allgemeinen Summenformel $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ identifizieren und untersuchte neben der Löslichkeit der Salze, die sich für verschiedene Alkohole, Nitromethan, Aceton, Dioxan und Diethylether als sehr gut und für Chlorbenzol, Chloroform und Tetrachlormethan als sehr schlecht herausstellte, auch die thermische Zersetzung, die in Abhängigkeit von der Temperatur zu Fluoriden bzw. Oxyfluoriden führt.^[21] Weitere thermische Untersuchungen der Lanthanoidtrifluoracetate von Rillings und Roberts ergaben unter anderem, dass die thermische Zersetzung in mehreren Schritten abläuft. Nach der schrittweisen Abspaltung von Wasser setzt die Zersetzung zu dem

1. Einleitung

Lanthanoidtrifluorid mit der Abspaltung eines Äquivalents Trifluoressigsäureanhydrid ein,^[22] dessen weitere Zersetzung bereits von Corbett und Whittle untersucht worden war.^[23]



Schema 3: Zersetzung der $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ nach Rillings und Roberts,^[22] weitere Zersetzung nach Corbett und Whittle.^[23]

Vier Jahre später gelang erstmalig die Strukturaufklärung eines Vertreters dieser Verbindungsklasse am Beispiel eines hydratisierten Praseodymsalzes. *Tetrakis- μ -trifluoroacetato-bis[triaqua(trifluoroacetato)-praseodym(III)]* kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 9.30(1) \text{ \AA}$, $b = 18.94(2) \text{ \AA}$, $c = 9.88(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114.0(1)^\circ$ und $Z = 4$. Zwei Praseodymatome sind über vier verbrückend angeordnete Trifluoroacetatliganden zu Dimeren verknüpft, an die beidseitig endständig ein einzähnig gebundener Trifluoroacetatligand sowie drei Wassermoleküle koordiniert sind.^[24]

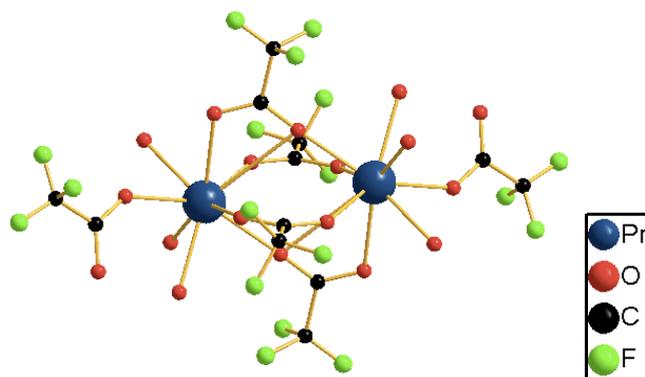


Abb. 6: Die dimere Einheit von $\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.^[24]

Spätere Untersuchungen bestätigen die von Bone *et al.* durch Infrarotspektren und Pulverdiffraktogramme gewonnenen Erkenntnisse, dass die Trihydrate der Lanthanoidtrifluoroacetate von Praseodym bis Lutetium isostrukturell kristallisieren.^{[24],[25],[26],[27],[28],[29],[30],[31],[32],[33],[34],[35],[36],[37]} 1976 publizierte Aslanov die Festkörperstruktur eines Hydratisomers des Lanthantrifluoroacetattrihydrats^[38], welche 1999 einer Neubestimmung unterzogen wurde. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die Festkörperstruktur des isostrukturell kristallisierenden Certrifluoroacetattrihydrats bestimmt.^[25]

1. Einleitung

Seit 2002 ist außerdem bekannt, dass für das aus Terbiumhydroxid und Trifluoressigsäure synthetisierte Trihydrat des Terbiumtrifluoracetats zwei isomere Formen existieren. $\text{Tb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ und $\text{Tb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$ liegen zu gleichen Anteilen nebeneinander vor.^[39]

Aufgrund der hohen positiven Ladung, der großen Ionenradien und des Lewis-Säurecharakters tendieren die Lanthanoidionen zur Ausbildung von Komplexen mit hohen Koordinationszahlen.^[14] Mittlerweile ist eine Vielzahl von Lanthanoidtrifluoracetat-Addukten bekannt, die häufig als Dimere, wie z.B. $[\text{Sm}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{AZA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{AZA}$ mit $\text{AZA} = 2$ -Azacyclononanon^[40] oder auch $\text{Gd}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2(1,10\text{-Phenanthroline})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[41], seltener als Monomere, wie z.B. $[\text{Eu}(2,2'\text{-Dipyridyl})(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2,2'\text{-Dipyridyl}$ ^[42] vorliegen. Über die Ausbildung von kettenartigen Strukturmerkmalen ist erst kürzlich (2006 und 2007) für $[\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ^[37] und $[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ^[43] berichtet worden, während es für die Ausbildung von Schichten, die nicht auf den Einsatz von Mehrfachcarboxylaten zurückzuführen ist, nur zwei Beispiele - das Hydratisomer des Lanthantrifluoracetattrihydrats^[38] und die dazu isostrukturelle Cerverbindung^[25] - gibt. Die vier zuletzt genannten Beispiele stellen gleichzeitig alle neben dem Lanthanoidtrifluoracetattrihydrat bekannten Lanthanoidtrifluoracetat-Verbindungen dar, die keine andersartigen Liganden oder Solvatmoleküle enthalten.

Neben der katalytischen Anwendung, zum Beispiel bei der ringöffnenden Polymerisation von Tetrahydrofuran,^[44] sind die Lanthanoidtrifluoracetate vor allem als Precursoren für Lanthanoidtrifluoridnanokristalle, die ein Anwendungspotential in Optik,^{[45],[46],[47],[48]} und Katalyse^[49] haben, oder als Precursoren für oxyfluoridische Materialien, welche zur Zeit auf Leitfähigkeit untersucht werden,^{[50],[51]} von Interesse.

1. Einleitung

1.3.2 Lanthanoidpentafluorpropionate

Über die Lanthanoidsalze der 1950 erstmals dargestellten Pentafluorpropionsäure^[52] ist weit weniger bekannt als über die Lanthanoidtrifluoracetate. Rilling und Roberts stellten die Praseodym-, Samarium- und Erbiumpentafluorpropionattrihydrate 1974 durch Umsetzung der Oxide mit wässriger Pentafluorpropionsäure, anschließende Trocknung und Rehydratisierung dar. Thermische Untersuchungen ergaben, dass die thermische Zersetzung schrittweise über Sesqui- und Dihydratintermediate und den wasserfreien Zustand zu LnF_3 verläuft. Die detektierten flüchtigen Produkte ließen darauf schließen, dass die Zersetzung über die Abspaltung eines Anhydridmoleküls und zwischenzeitliche Bildung von Propionylfluorid verläuft.^[22]

In den folgenden Jahren wurden einige Lanthanoidpentafluorpropionat-Addukte, z.B. mit Imidazolderivaten^[53] oder Pyridinderivaten^{[54],[55]} dargestellt, bei denen die Untersuchung der magnetischen und optischen Eigenschaften auch heute noch Forschungsgegenstand ist. Auch der Einsatz von Lanthanoidpentafluorpropionaten als Precursoren für oxyfluoridische, leitfähige Materialien wird untersucht.^[56]

Aus dem Jahr 2006 stammt die Veröffentlichung der Kristallstruktur von Gadoliniumpentafluorpropionattrihydrat. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9.285(1) \text{ \AA}$, $b = 10.371(1) \text{ \AA}$, $c = 11.473(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.44(2)^\circ$, $\beta = 108.56(1)^\circ$, $\gamma = 106.49(1)^\circ$ und $Z = 2$ bei 293 K. Zwei Gadoliniumatome sind über vier zweizählig verbrückende Pentafluorpropionatliganden zu einem Dimer verbunden. An beide Schweratome sind zusätzlich jeweils ein einzählig koordinierender Pentafluorpropionatligand und drei Wassermoleküle gebunden.^[57]

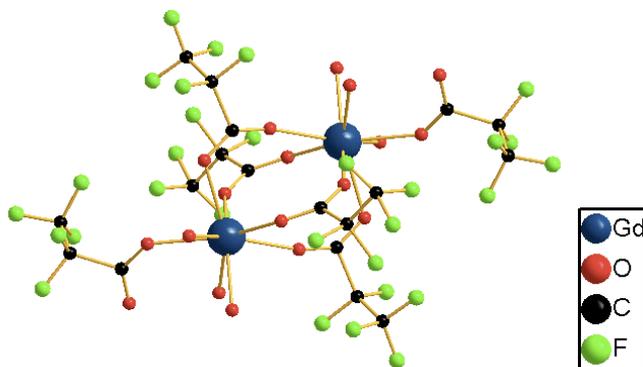


Abb. 7: Dimere Einheit von $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.^[57]

1. Einleitung

Insgesamt sind recht wenige Lanthanoidpentafluorpropionate strukturell charakterisiert, es ergibt sich aber ein zu den Lanthanoidtrifluoracetaten vergleichbares Bild: Es sind ausschließlich Addukte bekannt, die üblicherweise in Form von dimeren Einheiten kristallisieren. Die einzige bislang bekannte Ausnahme ist $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$, ein anionisches Gadolinium-pentafluorpropionat, das Tetramethylammoniumkationen als Gegenionen enthält und im Festkörper eine Kettenstruktur bildet.^[58]

1.3.3. Lanthanoidacetate

Die Chemie und Koordinationschemie der Lanthanoidacetate ist bereits sehr viel weiter untersucht als die der Lanthanoidperfluorcarboxylate. Die systematischen Untersuchungen begannen, nachdem 1959 basische und wasserfreie Seltenerdacetate dargestellt und ihre Reaktionen in Essigsäure als Lösungsmittel untersucht worden waren.^[59] Erste Übersichtsartikel zur Koordination der Lanthanoide in verschiedenen hydratisierten und wasserfreien Lanthanoidacetaten erschienen bereits 1969.^[60] Schon damals waren für die Lanthanoide Koordinationzahlen von 6-10^[61] und die flexiblen Koordinationsmöglichkeiten des Acetations als einzähniger, zweizähniger oder polymerisierender Ligand^[62] bekannt.

Nachdem 1972 die ersten Festkörperstrukturen z. B. die des Erbium(III)-acetat-Tetrahydrats^[63] veröffentlicht wurden, folgten bis heute mehrere Hundert Publikationen auf diesem Gebiet. So sind unter anderem Addukte z. B. mit verschiedensten Heteroaromaten,^[64] unterschiedliche hydratisierte Verbindungen wie Tetrahydrate,^[65] Dihydrate,^[66] Sesquihydrate^[67] oder Hemihydrate^[68] und auch das unsolvatisierte Lanthanoidacetat^[69] in Struktur bekannt.

Während Lanthanoidformiatkomplexe grundsätzlich polynucleare Formen bilden,^[70] wird für die Lanthanoidacetate in Abhängigkeit von der Größe der Ln^{3+} -Ionen von zwei grundsätzlichen Strukturtypen berichtet: Acetatkomplexe der großen Lanthanoidionen ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) bilden Koordinationspolymere, die der kleineren Ionen ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$) bilden Dimere. Für die mittelgroßen Ionen (Sm, Eu) sind beide Formen bekannt. Auch die Propionatkomplexe der Lanthanoide folgen diesem Trend.^[14]

1. Einleitung

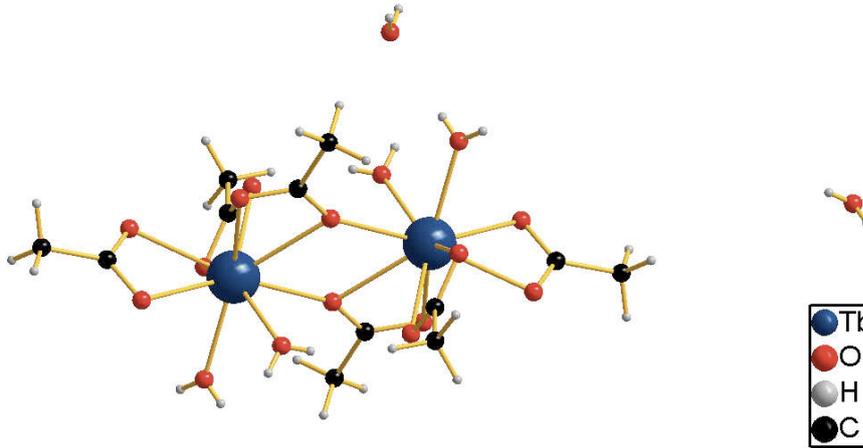


Abb. 8: Dimere Einheit von Bis(μ_2 -acetato-O,O,O')-tetrakis(acetato-O,O')-tetraaqua-diterbium(III)-tetrahydrat.^[71]

1.4 Supramolekulare Aspekte der Festkörperassoziation

Der Begriff „supramolekulare Chemie“ wurde von J.-M. Lehn eingeführt, der für seine Arbeiten auf diesem Gebiet 1987 den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[72] Er prägte den Begriff als „Chemie des molekularen Verbandes und der intermolekularen Bindung“.^[73] Ebenfalls gebräuchlich sind die Definitionen „Chemie jenseits des Moleküls“,^[72] „Chemie der nicht-kovalenten Bindung“ oder „nicht-molekulare Chemie“.^[74]

Die supramolekulare Chemie bezieht sich auf organisierte komplexe Einheiten, die aus der Zusammenlagerung von zwei oder mehr chemischen Spezies hervorgehen und durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden, die energetisch betrachtet zwar schwächer als kovalente Bindungen sind, aber kollektiv wirken und dadurch die Stoffeigenschaften maßgeblich beeinflussen können.^[75]

Zu den grundlegenden attraktiven Kräften, die in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind, zählen Coulombwechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Möglichkeiten zum σ - oder π -Ladungstransfer sowie van der Waals-Wechselwirkungen.^[76]

Die Wasserstoffbrückenbindung ist die wichtigste der gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen. Zur Einteilung in starke, mäßig starke und schwache Wasserstoffbrücken wird häufig die Klassifizierung nach Jeffrey verwendet (s. Abb. 9).^[77]

1. Einleitung

Parameter	starke H-Brücke	mäßig starke H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächlich elektrost.	elektrostat./dispersiv
Bindungslängen [Å]			
H...A	1.2–1.5	1.5–2.2	> 2.2
Streckung von X-H [Å]	0.08–0.25	0.02–0.08	< 0.02
X-H gegenüber H...A	X-H ≈ H...A	X-H < H...A	X-H ≪ H...A
X...A [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	> 3.2
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel [°]	170–180	> 130	> 90
Dissoziationsenergie [kcal mol ⁻¹]	15–40	4–15	< 4
rel. IR-Verschiebung Δν _{OH} [cm ⁻¹]	25 %	10–25 %	< 10 %
¹ H-NMR-Verschiebung	14–22	< 14	

Abb. 9: Starke, mittelstarke und schwache Wasserstoffbrücken nach der Klassifizierung von Jeffrey.^[77]

1.4.1 Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungssysteme

Für die Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungssystemen hat sich in den letzten Jahren die Graphensatzanalyse von Margaret C. Etter durchgesetzt, die sich, besonders bei größeren oder komplizierteren Mustern, als besonders anschaulich erwiesen hat. Die Systematik beruht auf der grundsätzlichen Einteilung der Muster in intermolekulare Ketten (C), Ringe (R) und „Dimere“ (D). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden mit S gekennzeichnet. Die Anzahl der Donor- und Akzeptoratome folgt dem Deskriptor als Index bzw. Superskript und die Größe des Motivs wird danach in Klammern notiert.^[78] Abbildung 10 zeigt einige Beispiele.

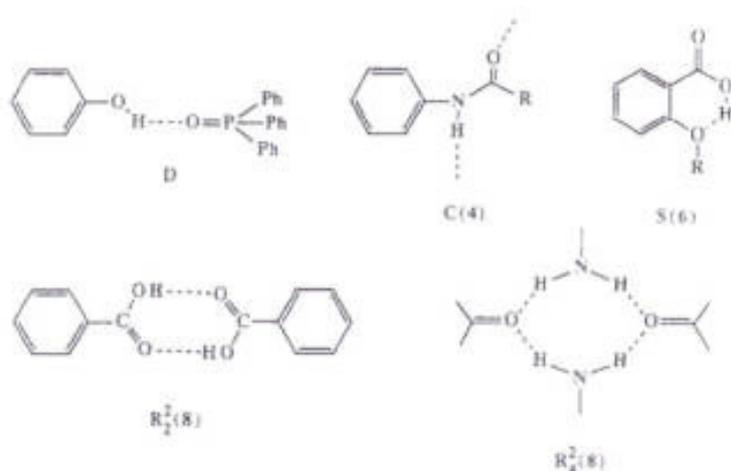


Abb. 10: Graphensätze einiger Wasserstoffbrückenbindungssysteme.^[79]

1. Einleitung

1.4.2 Bindungsordnungssummenbetrachtungen

Die quantitative Beschreibung von Bindungsverhältnissen erfordert ein Konzept, das die Aufteilung der Bindungskraft (Valenz) eines Atoms oder Ions auf seine Bindungspartner in Abhängigkeit von der Bindungslänge wiedergibt. Dies gilt insbesondere für supramolekulare Koordinationsverbindungen, deren Festkörperaufbau gerade durch Kräfte mit Bindungsordnungen deutlich kleiner eins entscheidend geprägt wird.

Pauling publizierte 1947 ein erstes Konzept,^[80] welches - wie auch alle danach entwickelten Konzepte - auf der „valence sum rule“ basiert, die bereits 1929 aufgestellt wurde.^[81] Das Verallgemeinerungskonzept von Brown & Altermatt aus dem Jahr 1985 ergibt bis heute die genauesten Übereinstimmungen.

$$v = \exp[(d_0-d)/B]^{\text{[82]}}$$

mit v : Teilvalenz, d_0 : Bindungsvaleanzparameter, B : 0.37

und

$$\Sigma v = V \quad \text{“valence sum rule”}^{\text{[81]}}$$

Die berechneten Teilvalenzen werden in v.u. (valence units) angegeben.

Von besonderem Vorteil für diese Arbeit ist, dass Werte für verschiedene Metalle und dementsprechend verschiedenen Ionenradien direkt miteinander verglichen werden können. Die Berechnung der Bindungsordnungen und Bindungsordnungssummen dient nicht nur der quantitativen Beschreibung von Bindungsverhältnissen. Auch die Ergebnisse aus Kristallstrukturbestimmungen können mit diesem Konzept überprüft werden.

Alle für diese Arbeit berechneten Werte wurden mit dem Konzept von Brown & Altermatt bestimmt.^[82] Die Bindungsvaleanzparameter d_0 der Lanthanoidionen entstammen einer Neubestimmung.^[83]

2. Problemstellung

Die Chemie und Koordinationschemie der Lanthanoidperfluorcarboxylate wird bereits seit vielen Jahren untersucht. Die gesammelten Erkenntnisse beschränken sich im Wesentlichen auf Lanthanoidperfluorcarboxylat-Addukte mit Solvatmolekülen, die keinerlei chemische Verwandtschaft mit den Perfluorcarboxylatkomponenten aufweisen. Obwohl die große Assoziationsfähigkeit der Carboxylate anderes vermuten lässt, liegen sehr viele der bislang bekannten Verbindungen lediglich in dimerer, quasimolekularer Form vor. Der bekannteste Vertreter dieser molekularen Verbindungen ist das Lanthanoidtrifluoracetat-Trihydrat,^{[24]–[37]} welches als strukturelle Stammverbindung angesehen werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist eine weiterführende Untersuchung der Chemie und Koordinationschemie der Lanthanoidtrifluoracetate und -pentafluorpropionate. Dazu werden insgesamt drei Mehrkomponentensysteme auf mögliche Additions- und Substitutionsprodukte untersucht. Besonderes Augenmerk wird in allen Fällen auf die strukturelle Charakterisierung gelegt, die eine systematische Untersuchung der Bindungsverhältnisse ermöglicht.

Zu diesem Zweck werden als Erstes die Reaktionsmöglichkeiten im System Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure untersucht. Die Einführung einer weiteren Carboxylatkomponente ist dabei außerdem mit der Erwartung verbunden, Verbindungen mit für Lanthanoidtrifluoracetate ungewöhnlichen oder seltenen strukturellen Charakteristika herzustellen.

Im zweiten Schritt wird das zuvor behandelte System auf die allgemeinere Form Lanthanoidperfluorcarboxylat/Perfluorcarbonsäure/Essigsäure erweitert. Dabei soll geprüft werden, in wie weit sich der Einsatz des zweiten Vertreters der homologen Reihe der Perfluorcarboxylate auf die gebildeten Festkörperstrukturen auswirkt.

Außerdem soll das Dreikomponentensystem Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Wasser untersucht werden. Von Bedeutung ist dabei in erster Linie die Synthese und Untersuchung von Verbindungen, die zwar wasserhaltig sind, aber einen geringeren Hydratisationsgrad aufweisen als $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^{[24]–[37]}.

3. Eigene Ergebnisse

3. Eigene Ergebnisse

3.1 Das Mehrkomponentensystem A:

Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zu verschiedenen Additions- und Substitutionsreaktionen im Multikomponentensystem Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure beschrieben. Bei den Versuchen wurden bestimmte Reaktionsparameter - wie zum Beispiel die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur oder die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs - variiert, um aus den isolierten Produkten Rückschlüsse auf die Reaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen ziehen zu können.

Die erhaltenen Verbindungen werden in den Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.5 einzeln vorgestellt und auf strukturelle Charakteristika untersucht, bevor in Kapitel 3.1.6 der Zusammenhang näher beleuchtet wird.

3.1.1 *catena*-Poly[bis(trifluoressigsäure)-gadolinium-*tris*(μ -trifluoracetato)] (1)

Die erste der vorzustellenden Verbindungen, das 2:1 Bis(trifluoressigsäureaddukt) des Gadoliniumtrifluoracetats, wird durch Umsetzung von wasserfreiem Gadoliniumtrifluoracetat in einem Lösungsmittelgemisch aus Trifluoressigsäure und Essigsäure mit einem Essigsäureanteil von 8.2 Molprozent nach dreißigminütiger Reaktionszeit erhalten. Der Zusatz von geringen Mengen Essigsäure ist unabdingbar, da er die Löslichkeit des Lanthanoidtrifluoracetats entscheidend erhöht. Die Synthese kann nach einer einfachen Gleichung formuliert werden:



Gleichung 1: *Synthese von 1.*

3. Eigene Ergebnisse

Charakterisierung

catena-Poly[*bis*(trifluoressigsäure)-gadolinium-*tris*(μ -trifluoacetato)] (**1**) fällt in Form farbloser, viereckiger Stäbchen an. Außerhalb der Mutterlauge sind sie nicht stabil, weshalb alle Proben frisch der Mutterlauge entnommen werden.

Daher zeigen die IR- und Ramanspektren neben den zu erwartenden Banden der O-H-Valenzschwingung (3233, 3122 cm^{-1}), der asymmetrischen (1800, 1732, 1686, 1671, 1650 cm^{-1}) und symmetrischen (1477 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingung,^[84] der C-C-Valenzschwingung (1019, 873, 845 cm^{-1}),^{[85],[84]} der CF₃-, C-F-Valenz- und -Deformationsschwingungen (1264, 1198, 1146, 796, 610 cm^{-1})^{[86],[87],[88]} und der Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen (453, 191 cm^{-1})^[89] auch die Banden der CH₃-, C-H-Valenz- und -Deformationsschwingungen (2965, 1418, 1092 cm^{-1}).^{[90],[60]} Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung erweisen sich die Lösungsmittelanhaftungen als störend: Ein Fragment der leicht flüchtigen Essigsäure wird am häufigsten detektiert, vor [CF₃]⁺ (relative Intensität 97 %), [COOH]⁺ (relative Intensität 54.26 %) und [OCCF₃]⁺ mit einer relativen Intensität von 23.23 %. Metallhaltige Fragmente werden nicht detektiert. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der elementaranalytischen Untersuchung. Es werden zu große Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gefunden.

Kristallstrukturbestimmung

1 kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterparametern $a = 24.794(2)$ Å, $b = 9.3206(4)$ Å, $c = 24.770(2)$ Å, $\beta = 118.599(9)$ ° und $Z = 10$ ($T = 173$ K). Die Strukturlösung ist mit Direkten Methoden nicht möglich, gelingt aber mit der Patterson-Methode. Nachdem die Ortskoordinaten der Schweratome bekannt sind, lässt sich die vollständige Struktur bestimmen. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatompositionen erfolgt zuerst mit isotropen und schließlich mit anisotropen Auslenkungsparametern. Dabei erweist es sich als notwendig, für fünf der insgesamt 25 Trifluormethylgruppen eine idealisierte Geometrie vorzugeben. Die Wasserstoffatome der Säurefunktionen können ebenfalls durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, ihre Positionen sind aber in fast allen Fällen nicht verfeinerungsstabil. Sie werden daher durch *restraints* an ihrer ursprünglichen Position gehalten. Auch nach der numerischen Absorptionskorrektur, die, soweit nicht anders beschrieben auch bei den nachfolgend beschriebenen Strukturbestimmungen mithilfe der Programme X-Shape^[91] und X-RED^[92] durchgeführt wurden, finden sich einige Elektronendichtemaxima über $1 \text{ e}/\text{Å}^3$ in unmittelbarer Nähe zu den

3. Eigene Ergebnisse

Schweratompositionen. Das Größte liegt bei $2.753 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Einzelheiten zum Kristall und zur Strukturbestimmung können Tabelle 2 entnommen werden.

Da die Winkel der gewählten Elementarzelle nahe an denen einer hexagonalen Metrik liegen, muss an dieser Stelle außerdem erwähnt werden, dass eine hexagonale Symmetrie ausgeschlossen werden konnte. Dazu wurde die Symmetrie in Blickrichtung der möglicherweise sechszähligen Drehachse untersucht und das Ergebnis mit dem Programm WinGX/PLATON^[93] nochmals überprüft.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] bzw. Teilvalenzen [v.u.] in **I**.

Atome	Abstand	v.u.	Atome	Abstand	v.u.
Gd1-O9	2.236(7)	0.57	Gd2-O21	2.211(8)	0.61
Gd1-O10 [2-x, -0.5+y, 1-z]	2.304(5)	0.48	Gd2-O23	2.349(5)	0.42
Gd1-O6 [2-x, 0.5+y, 1-z]	2.310(5)	0.47	Gd2-O11	2.363(6)	0.41
Gd1-O2 [2-x, -0.5+y, 1-z]	2.322(4)	0.45	Gd2-O30 [x, -1+y, z]	2.369(9)	0.40
Gd1-O5	2.418(6)	0.35	Gd2-O13	2.384(8)	0.38
Gd1-O1	2.439(6)	0.33	Gd2-O19	2.406(8)	0.36
Gd1-O7	2.478(5)	0.30	Gd2-O15	2.442(7)	0.33
Gd1-O3	2.551(5)	0.24	Gd2-O17	2.488(6)	0.29
Gd3-O29	2.261(6)	0.53	Gd4-O33 [x, -1+y, z]	2.289(7)	0.50
Gd3-O22	2.308(8)	0.47	Gd4-O43	2.315(6)	0.46
Gd3-O14 [x, 1+y, z]	2.331(6)	0.44	Gd4-O31	2.326(4)	0.45
Gd3-O20	2.331(7)	0.44	Gd4-O45	2.362(5)	0.41
Gd3-O24	2.415(7)	0.35	Gd4-O41	2.402(6)	0.36
Gd3-O12 [x, 1+y, z]	2.452(8)	0.32	Gd4-O35 [x, -1+y, z]	2.409(7)	0.36
Gd3-O25	2.480(6)	0.30	Gd4-O39	2.459(5)	0.31
Gd3-O27	2.496(7)	0.28	Gd4-O37	2.507(6)	0.27
Gd5-O44	2.267(7)	0.53	Gd5-O32	2.392(6)	0.37
Gd5-O34	2.321(6)	0.45	Gd5-O46	2.436(6)	0.33
Gd5-O36	2.336(5)	0.44	Gd5-O49	2.506(6)	0.28
Gd5-O42	2.369(5)	0.40	Gd5-O47	2.524(6)	0.26

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 2: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **I**.

Empirische Formel	C ₁₀ H ₂ F ₁₅ Gd ₁ O ₁₀	
Molare Masse	724.37 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)	
Gitterparameter	$a = 24.794(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.3206(4)$ Å	$\beta = 118.599(9)^\circ$
	$c = 24.770(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	5025.8(6) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	10	
Berechnete Dichte	2.393 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	3.485 mm ⁻¹	
F(000)	3410	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	
Messbereich	2.38 ≤ θ ≤ 25.98°	
Indexgrenzen	-30 ≤ h ≤ 30, -11 ≤ k ≤ 11, -30 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	69327	
Unabhängige Reflexe	19544 [R(int) = 0.1304]	
Vollständigkeit	99.1 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.5109, T _{max} = 0.6902	
Reflexe/Restraints/Parameter	19544 / 17 / 1605	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	0.800 (0.800)	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{2,3}	R ₁ = 0.0584, wR ₂ = 0.1298	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1262, wR ₂ = 0.1467	
Flack-Parameter χ ^[94]	0.460(9)	
Max. shift/su	0.036	
Restelektronendichte	2.753 und -1.962 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.05890	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **1** umfasst fünf Formeleinheiten $\text{Gd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2$. Jedes der fünf symmetrieunabhängigen Gadoliniumatome ist achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Das Koordinationspolyeder lässt sich in allen Fällen am besten als stark verzerrtes quadratisches Antiprisma, einen für Ln^{3+} -Ionen recht gängigen Körper,^[95] beschreiben. Die Gadolinium-Sauerstoff-Bindungslängen reichen von 2.211(8) Å (0.61 v.u.) bis 2.551(5) Å (0.24 v.u.) und sind damit deutlich kürzer als in anderen Gadoliniumhalogenoacetaten wie $[\text{NH}_3\text{CH}_3][\text{Gd}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_4]$ ^[96], $\text{Gd}_3(\text{H}_2\text{ClCCOO})_9(\text{H}_2\text{O})_5$ ^[97] und $\text{Gd}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})$ ^[98], deren kürzeste Gd-O-Bindungen für KZ = 8 bei 2.449(5) Å (0.32 v.u.), 2.353(4) Å (0.42 v.u.) und 2.333(6) Å (0.44 v.u.) liegen. Bei ihrer Betrachtung fällt auf, dass sie sich jeweils in vier verhältnismäßig kleine, zwei mittelgroße und zwei deutlich größere Abstände einteilen lassen (vgl. Tab. 1). Letztere bezeichnen in allen Fällen die Bindung zu den Trifluoressigsäuremolekülen. Insgesamt ergeben sich für die fünf Gd-Ionen Bindungsordnungssummen zwischen 3.06 und 3.20. Abweichungen vom Idealwert sind auf die Qualität des gewählten Einkristalls zurückzuführen.

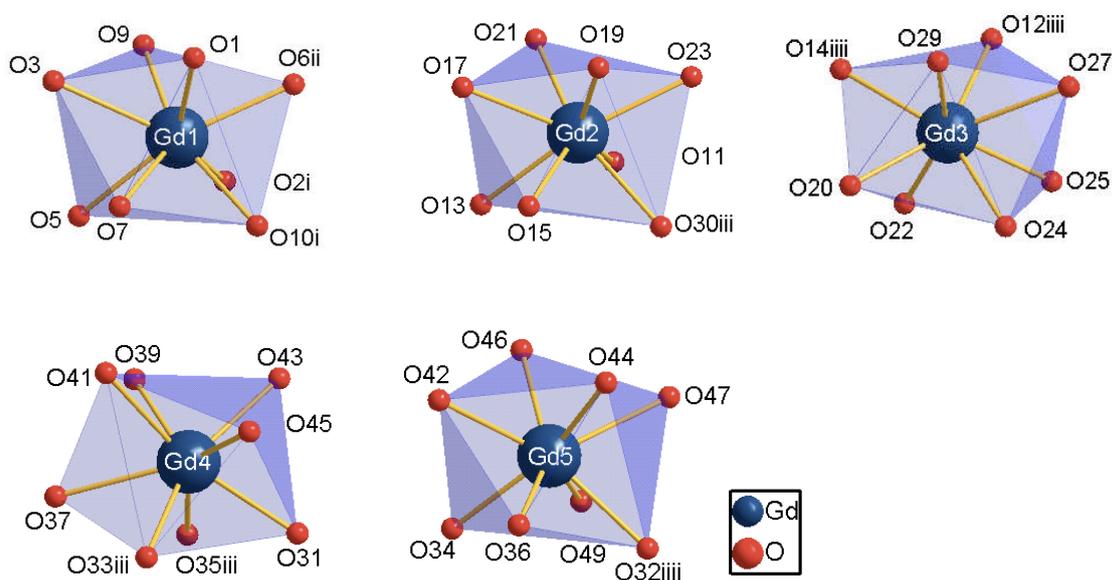


Abb. 11: Die Koordinationspolyeder der Gadoliniumatome in **1** (Symmetriecodierung: i = -x+2, y-0.5, -z+1; ii = -x+2, y+0.5, -z+1; iii = x, y-1, z; iiii = x, y+1, z).

3. Eigene Ergebnisse

Die Schweratome sind über Trifluoracetatliganden zu unendlichen Strängen verknüpft. Zwei Stränge werden alternierend von Gd2 und Gd3 bzw. von Gd4 und Gd5 und ihren Liganden gebildet, der dritte Strang enthält ausschließlich Gd1 und seine Symmetrieäquivalente als Schweratome. Das Verknüpfungsmuster ist für alle Schweratome im Prinzip gleich und wird daher beispielhaft für den von Gd4 und Gd5 gebildeten Strang diskutiert.

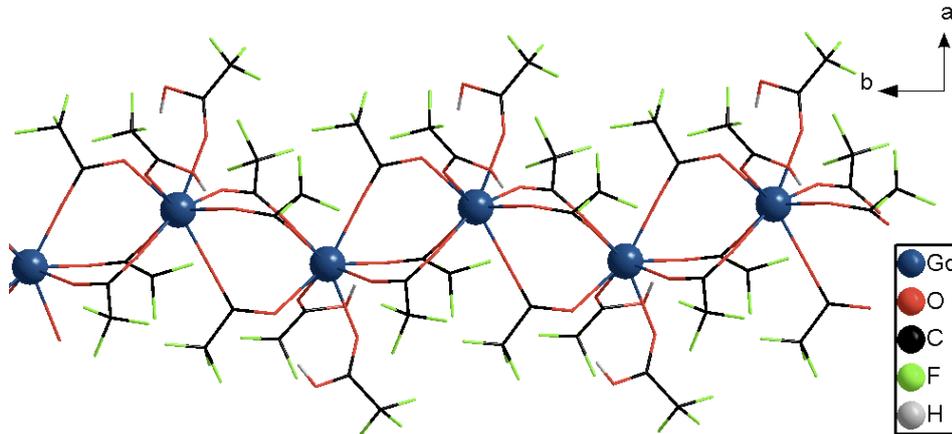


Abb. 12: Verknüpfung der Schweratome in **1**, Blickrichtung [001].

Je drei Trifluoracetatliganden sind zweizählig, aber unsymmetrisch verbrückend zwischen zwei Gadoliniumatomen angeordnet. Es entsteht ein Zick-Zack-Strang, dessen Ausbreitungsrichtung entlang der kristallographischen b -Achse verläuft. An jedes Schweratom sind zusätzlich zwei Trifluoressigsäuremoleküle koordiniert, die sich paarweise alternierend zu entgegengesetzten Seiten des Stranges ausrichten (in Abb. 12 nach oben bzw. unten). Sie bilden mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zu den verbrückend koordinierenden Trifluoracetatliganden aus, wobei sich die Wasserstoffbrücken der Säurepaare in entgegengesetzte Richtungen (b bzw. $-b$) orientieren (vgl. Abb. 13 und Tab. 5).

3. Eigene Ergebnisse

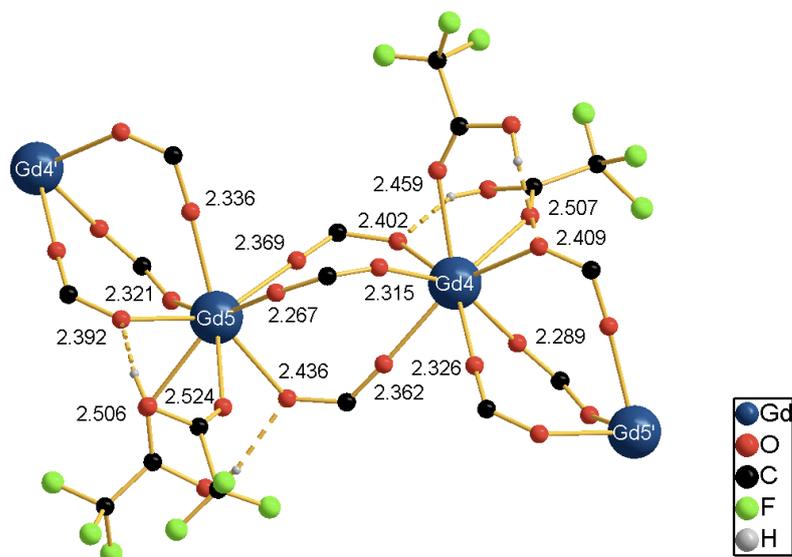


Abb. 13: Zur Koordination der Trifluoressigsäureliganden in **1**, diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å].

Die Strangbildung resultiert aus Additionsreaktionen der Eduktmoleküle und stellt, ebenso wie die zusätzliche Addition der Trifluoressigsäuremoleküle, eine Assoziation im supramolekularen Sinn dar. Sie ist auf das Bestreben der Atome zurückzuführen, ihre Koordinationszahl zu maximieren. Die Bindungsverhältnisse in Koordinationsverbindungen liegen allgemein zwischen vollständig kovalenten Bindungen und ionischen Wechselwirkungen beziehungsweise Ion-Dipol-Wechselwirkungen, in denen die Liganden als Lewis-Basen fungieren. Für Verbindungen mit stark ionischem Bindungscharakter, zu denen auch die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zählen, gilt ferner, dass die Koordinationszahl und -geometrie im Wesentlichen von Art und Anzahl der Liganden abhängig ist, während die Koordinationsgeometrie des Metallions nur eine untergeordnete Rolle spielt.^[99] Anhand der Gd-O-Abstände lassen sich Rückschlüsse darauf ziehen, von welchem Gadoliniumtrifluoressigsäuremolekül die verbrückenden Liganden ursprünglich stammen.

So bezeichnen von den drei als primäre Bindung einzustufenden Gd4-O-Kontakte 2.289(7) Å (0.50 v.u.), 2.326(4) Å (0.45 v.u.) und 2.362(5) Å (0.41 v.u.) zwei die Abstände zu den O-Atomen der Liganden zwischen Gd4 und Gd5 und einer den Abstand zu einem O-Atom des Liganden, der Gd4 und Gd5' miteinander verbindet. Gd5 trägt dementsprechend mit den Liganden, deren Bindung durch die primären Gd5-O-Kontakte 2.267(7) Å (0.53 v.u.), 2.336(5) Å (0.44 v.u.) und 2.369(5) Å (0.40 v.u.) charakterisiert sind, einmal zur Verknüpfung von Gd5 und Gd4 und zweimal zur Verknüpfung von Gd5 und Gd4' bei (s.

3. Eigene Ergebnisse

Abb. 13). Alle Kontakte, die durch Adduktbildung entstehen, werden in dieser Arbeit als sekundär definiert. Die primären/sekundären Metall-Sauerstoff-Teilvalenzen der sechs verbrückenden Liganden zu Gd4 und Gd5 bzw. Gd5⁺ betragen im Einzelnen 0.50/0.45 v.u., 0.45/0.37 v.u., 0.41/0.33 v.u., 0.53/0.46 v.u., 0.44/0.36 v.u. und 0.40/0.36 v.u..

Die Trifluoressigsäuremoleküle, die an Gd4 addiert sind (sekundäre Kontakte mit Bindungsordnungen 0.31 v.u. und 0.27 v.u.), bilden die Wasserstoffbrückenbindungen jeweils zu einem Liganden aus, der formal Gd5 zuzuordnen ist und umgekehrt. Diese Tatsache könnte als Hinweis darauf gewertet werden, dass die Addition der Säuremoleküle oder zumindest ihre endgültige Ausrichtung erst nach der Bildung des Stranges eingetreten ist. Die Strangbildung an sich ist auf das Bestreben der Atome zurückzuführen, ihre Koordinationszahl zu maximieren.

Die Schweratomabstände innerhalb der Stränge sind mit 5.1263(8) Å und 5.1100(8) Å für den Gd2-Gd3-Strang, 5.1187(7) Å und 5.1143(7) Å für den Gd4-Gd5-Strang und 5.1155(4) Å für den Gd1-Strang alle annähernd gleich (vgl. Tab. 4). Die „nichtbindenden“ Schweratom-Schweratom-Abstände korrelieren im allgemeinen mit der Anzahl der verbrückenden Liganden.^[100] Sie liegen hier zwischen den Werten für die Verbrückung über vier Carboxylatliganden $[\text{Gd}_2(\text{ClF}_2\text{CCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[101] mit ca. 4.5 Å in bzw. ca. 4.6 Å in $\text{Gd}_2(\text{Cl}_3\text{CCOO})_6(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4 \text{ bipy}$ ^[102] und ca. 5.6 Å für die Verbrückung über zwei Liganden in $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})$ (**11**, vgl. Kapitel 3.3.1).

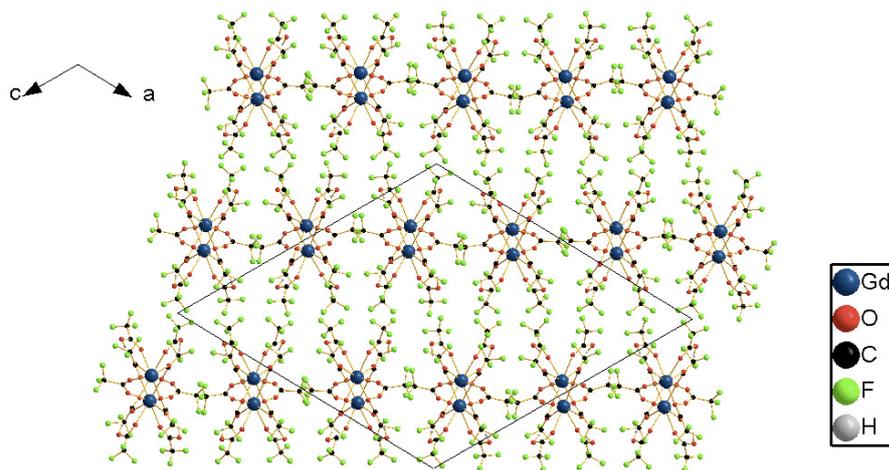


Abb. 14: Verzerrt hexagonale Stabpackung der Stränge in **1**, Blickrichtung [010], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

3. Eigene Ergebnisse

Die „nichtbindenden“ Abstände sind für ähnliche Koordinationsmuster trotz der verschiedenen Radien der Lanthanoidionen gut vergleichbar, wie eine Publikation aus dem Jahr 2004 zeigt: Sie bewegen sich für $\text{Ln}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ und Er im engen Rahmen von 4.474(4) Å für die Erbiumverbindung bis 4.482(19) Å für die Holmiumverbindung.^[103]

Die Stränge sind zu einer verzerrten hexagonalen Stabpackung angeordnet. Sie werden in *a*- und *c*-Richtung nur durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Die Abstände zwischen den Schweratomen benachbarter Stränge betragen zwischen 8.3658(6) Å und 12.514(1) Å.

Die Verknüpfung zu unendlichen Strängen über drei verbrückende Trifluoracetatliganden ist bisher für Lanthanoidverbindungen noch nicht beobachtet worden, für Lanthan ist sie einmal beschrieben worden.^[104] Für die Seltenerdacetate ist diese Assoziationsform aber bereits besser bekannt. Der Festkörper des Scandiumacetats $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ besteht ebenfalls aus Strängen, in der die Metallatome durch drei zweizählig verbrückende Carboxylatliganden verknüpft sind.^[105] Auch im Festkörper von $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})$ ^[106] und $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})$ ^[107] liegen kettenartige Strukturmerkmale vor.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Verbindung **1** durch eine doppelte Addition von Trifluoressigsäure gebildet wird, der wahrscheinlich die Assoziation der Gadoliniumtrifluoracetatmoleküle zu unendlichen Strängen vorausgegangen ist. Der sehr große Trifluoressigsäureüberschuss (1 $\text{Gd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$: 245.3 CF_3COOH : 22.0 CH_3COOH) verhindert offenbar den Einbau von Essigsäure in den Festkörperverband, die aufgrund des +I-Effekts des Alkylrestes eine stärkere Nucleophilie aufweist und deren Einbau begünstigt sein sollte.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **1**.

O9-Gd1-O10i	154.3(2)	O24-Gd3-O12iiii	135.0(2)
O9-Gd1-O6ii	82.5(2)	O29-Gd3-O25	135.3(2)
O10i-Gd1-O6ii	76.1(2)	O22-Gd3-O25	70.6(2)
O9-Gd1-O2i	79.5(2)	O14iiii-Gd3-O25	132.4(3)
O10i-Gd1-O2i	80.6(2)	O20-Gd3-O25	132.8(3)
O6ii-Gd1-O2i	72.8(2)	O24-Gd3-O25	71.1(2)
O9-Gd1-O5	91.6(2)	O12iiii-Gd3-O25	72.2(3)

3. Eigene Ergebnisse

Fortsetzung Tabelle 3

O10i-Gd1-O5	99.3(2)	O29-Gd3-O27	69.5(2)
O6ii-Gd1-O5	148.9(2)	O22-Gd3-O27	136.4(2)
O2i-Gd1-O5	76.1(2)	O14iiii-Gd3-O27	130.7(3)
O9-Gd1-O1	95.8(2)	O20-Gd3-O27	133.7(3)
O10i-Gd1-O1	92.5(2)	O24-Gd3-O27	72.8(2)
O6ii-Gd1-O1	75.3(2)	O12iiii-Gd3-O27	69.0(2)
O2i-Gd1-O1	148.2(2)	O25-Gd3-O27	66.0(3)
O5-Gd1-O1	135.8(2)	O33iii-Gd4-O43	154.1(2)
O9-Gd1-O7	136.3(2)	O33iii-Gd4-O31	80.9(2)
O10i-Gd1-O7	69.4(2)	O43-Gd4-O31	78.1(2)
O6ii-Gd1-O7	132.8(2)	O33iii-Gd4-O45	79.4(2)
O2i-Gd1-O7	129.4(2)	O43-Gd4-O45	80.1(2)
O5-Gd1-O7	70.0(2)	O31-Gd4-O45	72.9(2)
O1-Gd1-O7	74.9(2)	O33iii-Gd4-O41	92.1(2)
O9-Gd1-O3	68.3(2)	O43-Gd4-O41	98.3(2)
O10i-Gd1-O3	137.2(2)	O31-Gd4-O41	149.3(2)
O6ii-Gd1-O3	130.7(2)	O45-Gd4-O41	76.4(2)
O2i-Gd1-O3	134.1(2)	O33iii-Gd4-O35iii	96.0(2)
O5-Gd1-O3	73.1(2)	O43-Gd4-O35iii	93.0(2)
O1-Gd1-O3	69.6(2)	O31-Gd4-O35iii	75.0(2)
O7-Gd1-O3	68.5(2)	O45-Gd4-O35iii	148.0(2)
O21-Gd2-O23	81.2(2)	O41-Gd4-O35iii	135.6(2)
O21-Gd2-O11	78.2(3)	O33iii-Gd4-O39	136.4(2)
O23-Gd2-O11	72.5(2)	O43-Gd4-O39	69.6(2)
O21-Gd2-O30iii	154.2(2)	O31-Gd4-O39	132.5(2)
O23-Gd2-O30iii	78.7(2)	O45-Gd4-O39	131.0(2)
O11-Gd2-O30iii	80.3(2)	O41-Gd4-O39	71.2(2)
O21-Gd2-O13	91.4(3)	O35iii-Gd4-O39	73.1(2)
O23-Gd2-O13	148.3(2)	O33iii-Gd4-O37	69.3(2)
O11-Gd2-O13	75.9(2)	O43-Gd4-O37	136.5(2)
O30iii-Gd2-O13	97.1(3)	O31-Gd4-O37	130.2(2)
O21-Gd2-O19	96.2(3)	O45-Gd4-O37	134.4(2)

3. Eigene Ergebnisse

Fortsetzung Tabelle 3

O23-Gd2-O19	77.1(2)	O41-Gd4-O37	72.7(2)
O11-Gd2-O19	149.5(2)	O35iii-Gd4-O37	69.8(2)
O30iii-Gd2-O19	95.1(3)	O39-Gd4-O37	67.3(2)
O13-Gd2-O19	134.5(2)	O44-Gd5-O34	155.2(2)
O21-Gd2-O15	134.4(2)	O44-Gd5-O36	79.9(2)
O23-Gd2-O15	134.1(2)	O34-Gd5-O36	80.9(2)
O11-Gd2-O15	132.6(3)	O44-Gd5-O42	81.3(2)
O30iii-Gd2-O15	71.4(2)	O34-Gd5-O42	78.2(2)
O13-Gd2-O15	71.0(3)	O36-Gd5-O42	73.5(2)
O19-Gd2-O15	71.8(3)	O44-Gd5-O32iiii	92.6(2)
O21-Gd2-O17	69.7(3)	O34-Gd5-O32iiii	98.1(2)
O23-Gd2-O17	131.0(3)	O36-Gd5-O32iiii	76.5(2)
O11-Gd2-O17	133.9(3)	O42-Gd5-O32iiii	150.0(2)
O30iii-Gd2-O17	136.1(2)	O44-Gd5-O46	95.2(2)
O13-Gd2-O17	72.8(3)	O34-Gd5-O46	93.5(2)
O19-Gd2-O17	68.2(3)	O36-Gd5-O46	149.8(2)
O15-Gd2-O17	65.0(3)	O42-Gd5-O46	76.3(2)
O29-Gd3-O22	154.1(2)	O32iiii-Gd5-O46	133.6(2)
O29-Gd3-O14iiii	81.6(2)	O44-Gd5-O49	136.0(2)
O22-Gd3-O14iiii	78.0(2)	O34-Gd5-O49	68.8(2)
O29-Gd3-O20	78.0(2)	O36-Gd5-O49	129.1(2)
O22-Gd3-O20	80.8(2)	O42-Gd5-O49	133.6(2)
O14iiii-Gd3-O20	73.0(3)	O32iiii-Gd5-O49	68.9(2)
O29-Gd3-O24	92.2(2)	O46-Gd5-O49	74.1(2)
O22-Gd3-O24	97.2(3)	O44-Gd5-O47	68.3(2)
O14iiii-Gd3-O24	149.5(2)	O34-Gd5-O47	136.4(2)
O20-Gd3-O24	76.5(2)	O36-Gd5-O47	133.2(2)
O29-Gd3-O12iiii	95.9(2)	O42-Gd5-O47	130.7(2)
O22-Gd3-O12iiii	94.3(3)	O32iiii-Gd5-O47	71.7(2)
O14iiii-Gd3-O12iiii	75.5(2)	O46-Gd5-O47	69.2(2)
O20-Gd3-O12iiii	148.5(2)	O49-Gd5-O47	68.0(2)

Symmetriecodierung: i = -x+2, y-0.5, -z+1
 ii = -x+2, y+0.5, -z+1

iii = x, y-1, z
 iiiii = x, y+1, z

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 4: Ausgewählte nichtbindende Abstände [\AA] in **1**.

Gd1...Gd1 [2-x, 0.5+y, 1-z]	5.1155(4)	Gd4...Gd5	5.1187(7)
Gd2...Gd3	5.1263(8)	Gd4...Gd5 [x, -1+y, z]	5.1143(7)
Gd2...Gd3 [x, -1+y, z]	5.1100(8)		

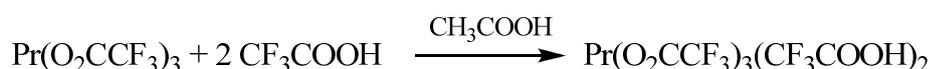
Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in **1** in [\AA] und [$^\circ$].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA	A
O18-H1	0.851(9)	1.860(14)	2.694(9)	167(3)	O13
O8-H2	0.851(9)	1.803(10)	2.651(8)	173(3)	O1
O4-H3	0.851(9)	1.831(10)	2.681(7)	177(5)	O5
O16-H4	0.854(7)	2.36(2)	2.691(12)	103.4(19)	O19
O40-H5	0.851(8)	1.756(18)	2.394(9)	130.1(16)	O35 [x, y-1, z]
O48-H6	0.852(8)	1.909(12)	2.711(7)	156.3(18)	O32 [x, y+1, z]
O50-H7	0.852(9)	1.882(12)	2.639(8)	147.1(19)	O46
O26-H8	0.851(11)	1.61(9)	2.645(11)	157(9)	O12 [x, y+1, z]
O28-H9	0.850(9)	1.95(3)	2.626(8)	135(3)	O24
O38-H10	0.850(9)	1.862(12)	2.620(8)	147.7(14)	O41

3. Eigene Ergebnisse

3.1.2 *catena*-Poly[bis(trifluoressigsäure)-praseodym-tris(μ -trifluoracetato)] (2)

Löst man das Praseodymtrifluoracetat unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Synthese von **1** in einem Lösungsmittelgemisch aus Trifluoressigsäure und 6.2 Molprozent Essigsäure auf und verdoppelt die Reaktionszeit auf sechzig Minuten, so bildet sich ein weiteres Bis(trifluoressigsäureaddukt) eines Lanthanoidtrifluoracetats mit einem von **1** unterschiedlichen Festkörperaufbau. Analog zur Bildungsgleichung von **1** kann formuliert werden:



Gleichung 2: *Synthese von 2.*

Charakterisierung

2 kristallisiert in Form farbloser Nadeln, die äußerst hydrolyseempfindlich sind. Deshalb werden alle Proben erst kurz vor der Analyse der Mutterlauge entnommen. Es ergibt sich ein zu **1** vergleichbares Bild: Die IR- und Ramanspektren weisen neben den zu erwartenden Banden der O-H-Valenzschwingung (3132 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1780, 1737, 1678, 1645 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen (1451 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingungen,^[84] der C-C-Valenzschwingung ($1019, 850, 812 \text{ cm}^{-1}$),^{[85],[84]} der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1149, 795, 606 \text{ cm}^{-1}$)^{[86],[87],[88]} und der Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($453, 419, 278, 173 \text{ cm}^{-1}$)^[89] auch Banden der C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen ($2927, 1057 \text{ cm}^{-1}$)^[60] auf. Der auffälligste Unterschied zu **1** zeigt sich im Bereich der Banden der Schwingungen der Carboxylgruppe, was auf die unterschiedlichen Koordinationsmodi der Liganden zurückzuführen ist. So ist zur gut ausgeprägten Bande bei 1800 cm^{-1} im IR-Spektrum (**1**) eine entsprechende bei **2** nicht vorhanden und die Banden der symmetrischen C-O-Streckschwingung sind weniger gut aufgelöst. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung werden am häufigsten die Fragmente $[\text{COOH}]^+$ (Basispeak), $[\text{CF}_3]^+$ (relative Intensität 83.02 %) und $[\text{CF}_2]^+$ mit einer relativen Intensität von 16.32 % detektiert.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung spiegelt sich in den Ergebnissen der Elementaranalyse wider. Da die Probenbehandlung nicht hundertprozentig inert erfolgt, sind zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und zu hoch gefundene Wasserstoffwerte mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit auf eine partielle Hydrolyse zurückzuführen.

3. Eigene Ergebnisse

Kristallstrukturbestimmung

catena-Poly[bis(trifluoressigsäure)-praseodym-*tris*(μ -trifluoracetato)] (**2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 8.7242(5)$ Å, $b = 9.0028(6)$ Å, $c = 25.2936(13)$ Å, $\beta = 97.616(7)^\circ$ und $Z = 4$ bei 173 K. Die Lösung des Phasenproblems gelingt mit Direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatomlagen werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zuerst mit isotropen, danach mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Beide Wasserstoffatome lassen sich im Zuge der sukzessiven Differenzfouriersynthesen lokalisieren. Da ihre Positionen nicht verfeinerungsstabil sind, werden die O-H-Abstände auf idealisierte Werte festgesetzt. Nach der Absorptionskorrektur finden sich noch drei Elektronendichtemaxima mit Werten größer $1 \text{ e}/\text{Å}^3$. Zwei dieser drei Maxima liegen sehr dicht am Schweratom, ein weiteres bei einer Trifluormethylgruppe.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 6: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **2**.

Empirische Formel	C ₁₀ H ₂ F ₁₅ O ₁₀ Pr ₁	
Molare Masse	2828.07 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	
Gitterparameter	$a = 8.7242(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.0028(6)$ Å	$\beta = 97.616(7)^\circ$
	$c = 25.2936(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1969.1(2) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	2.385 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.664 mm ⁻¹	
F(000)	1340	
Kristallform, -farbe	Nadeln, farblos	
Messbereich	2.36 \leq θ \leq 25.00°	
Indexgrenzen	-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -29 \leq l \leq 29	
Gemessene Reflexe	16816	
Unabhängige Reflexe	3450 [R(int) = 0.0878]	
Vollständigkeit	99.6 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.4599, T _{max} = 0.4681	
Reflexe/Restraints/Parameter	3450 / 2 / 327	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.092 (1.092)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0537, wR ₂ = 0.1296	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0769, wR ₂ = 0.1347	
Max. shift/su	0.001	
Restelektronendichte	1.452 und -1.080 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0700	

1) GOOF = S = { $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)$ }^{1/2}

2) R₁ = $\sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) wR₂ = [$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]$]^{1/2}

4) w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$] mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **2** enthält neben einem Praseodymatom drei Trifluoracetatliganden sowie zwei Moleküle Trifluoressigsäure. Pr1 ist neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Das Koordinationspolyeder kann als verzerrtes überkapptes quadratisches Antiprisma beschrieben werden. Das Pr-O-Abstandsspektrum reicht von 2.392(5) Å (0.45 v.u.) bis 3.017(7) Å (0.08 v.u.) und lässt sich weniger leicht differenzieren als die Schweratom-Sauerstoffabstände in **1**. Die Abstände sind allerdings typisch für Praseodym-O(Carboxylat)-Bindungen.^{[108],[109],[110]}

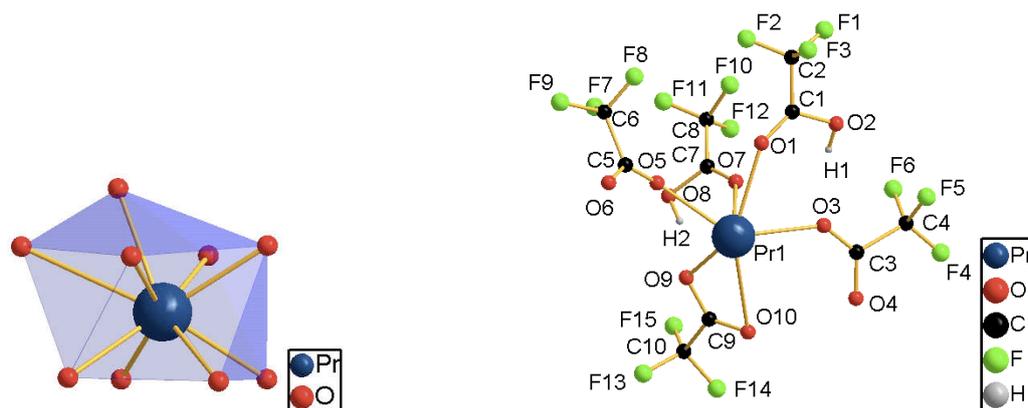


Abb. 15: Koordinationspolyeder von Pr1 in **2** (links) und die gewählte asymmetrische Einheit der Struktur von **2** (rechts).

Alle Kontakte bis auf $d(\text{Pr1-O10}) = 3.017(7) \text{ \AA}$ liegen im Bereich von $2.392(5) \text{ \AA}$ bis $2.599(7) \text{ \AA}$ (0.26 v.u.) (vgl. Tabelle 7) und sind vergleichbar mit den Praseodym-Sauerstoffabständen in $\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[24]. Die Bindungslängen zu den gebundenen O-Atomen der einzähnig koordinieren Trifluoressigsäuremoleküle (sekundäre Kontakte mit 0.28 v.u. und 0.26 v.u.) sind damit nur minimal größer als die Abstände zu den gebundenen O-Atomen der Trifluoracetatliganden, welche die Schweratome zum einem Zick-Zack-Strang ($\angle(\text{Pr1-Pr1}'-\text{Pr1}'') = 130.63(1)^\circ$, $d(\text{Pr1}\cdots\text{Pr1}') = 4.954(6) \text{ \AA}$) verknüpfen. Zwei der drei verknüpfenden Liganden sind zweizähnig unsymmetrisch verbrückend angeordnet (Teilvalenzen 0.45/0.41 v.u. und 0.34/0.29 v.u.), ein weiterer Ligand fungiert verbrückend und chelatisierend. Ungewohnterweise beschreibt der stärkste Kontakt nicht einen Teil der Chelatisierung (0.29 v.u.) sondern die verbrückende Komponente (0.34 v.u.), wie auch für $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben.^[111] Der herausstechend große Abstand zu O10 (0.08 v.u.) ist Teil der sehr unsymmetrischen Chelatisierung (s. Abb. 17).

3. Eigene Ergebnisse

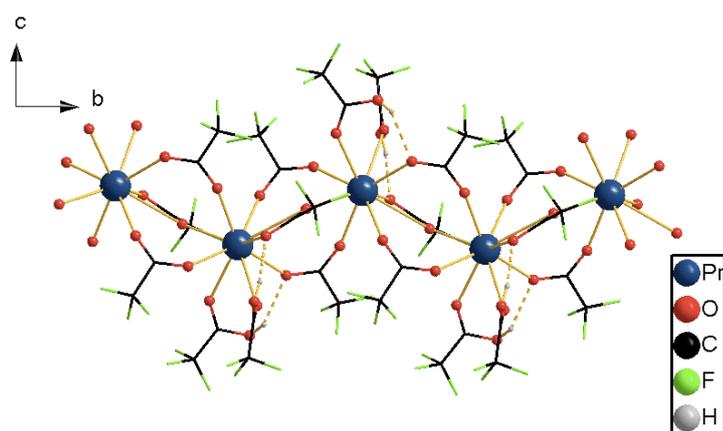


Abb. 16: Zick-Zack-Strang von **2**, Blickrichtung $[100]$.

Die Trifluoressigsäuremoleküle sind paarweise alternierend zu verschiedenen Seiten des Stranges, dessen Ausbreitungsrichtung entlang der kristallographischen b -Achse verläuft, angeordnet (vgl. Abb. 16). Sie bilden mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zu den verbrückenden Liganden aus, welche bei genauer Betrachtung stärker an das jeweils andere Praseodymatom gebunden sind (s. Tab. 9). Dies lässt auch für **2** die Vermutung entstehen, dass die Addition der Trifluoressigsäuremoleküle nach der Strangassoziation eingetreten ist. Die Strangbildung, die durch Additionsreaktionen entstanden ist, ist wiederum darauf zurückzuführen, dass die Schweratome danach streben ihre Koordinationszahl zu maximieren. Die Analyse der Teilvalenzen ergibt für das Praseodymion unter Berücksichtigung der supramolekularen Aspekte die Koordinationszahl 3 (primär) + 4/2 (sekundär). Die sekundären Kontakte verteilen sich auf die Addition der Trifluoracetatliganden und die Addition der Trifluoressigsäuremoleküle, die auf einer Ion-Dipol-Wechselwirkung beruht. Die Summe der Teilvalenzen ergibt einen Wert von 2.88.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] und nichtbindender Abstand [\AA] in **2**.

Pr1-O6 $[1-x, 0.5+y, 0.5-z]$	2.392(5)	0.45	Pr1-O9	2.551(8)	0.29
Pr1-O5	2.426(5)	0.41	Pr1-O1	2.575(7)	0.28
Pr1-O4 $[1-x, -0.5+y, 0.5-z]$	2.426(5)	0.41	Pr1-O7	2.599(8)	0.26
Pr1-O3	2.481(5)	0.36	Pr1-O10	3.017(7)	0.08
Pr1-O10 $[1-x, -0.5+y, 0.5-z]$	2.497(7)	0.34	Pr1...Pr1 $[1-x, 0.5+y, 0.5-z]$	4.954(6)	

3. Eigene Ergebnisse

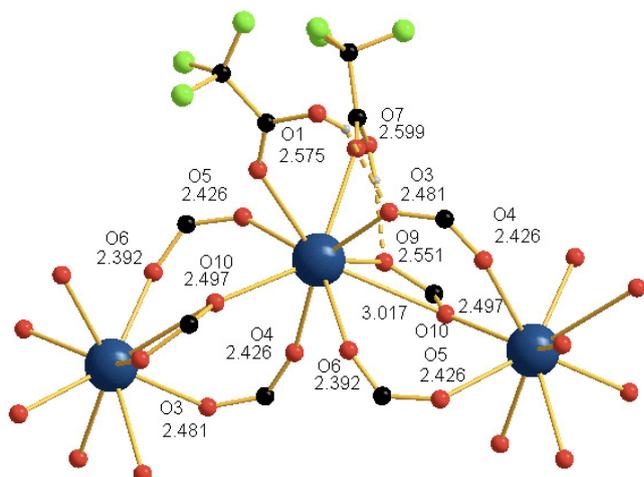


Abb. 17: Zur Koordination der Trifluoressigsäureliganden in **2**; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind einige Liganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å].

Die Stränge sind einem verzerrten Rechtecksmuster folgend gepackt. Sie werden in *a*- und *c*-Richtung nur durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.

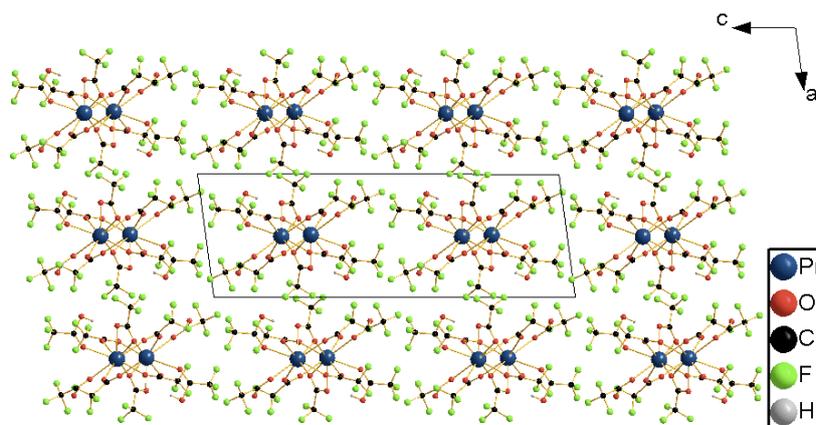


Abb. 18: Anordnung der Stränge in **2**, Blickrichtung [010], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

2 weist aufgrund der Verbrückung über drei Liganden ebenfalls Strukturmerkmale der Scandiumacetatfamilie^[105] auf. Der kettenartige Festkörperaufbau mit zwei zweizählig verbrückend koordinierten und einem chelatisierend und verbrückend angeordneten Liganden ähnelt dem des Lutetiumacetats.^[69] Die nichtbindenden Praseodym-Praseodymabstände sind mit $d(\text{Pr1}\cdots\text{Pr1}') = 4.954(6) \text{ \AA}$ im Vergleich zu **1** etwas kleiner, was auf die Ausbildung der chelatisierenden Komponente eines Liganden zurückzuführen ist.

3. Eigene Ergebnisse

Es lässt sich somit festhalten, dass Verbindung **2** ebenfalls durch eine zweifache Addition von Trifluoressigsäure an das Lanthanoidtrifluoracetat gebildet wird. Wie in **1** ergibt die Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen Hinweise darauf, dass die Strangassoziation vor der Addition der Trifluoressigsäuremoleküle stattgefunden haben könnte.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **2**.

O5-Pr1-O6i	145.8(2)	O4ii-Pr1-O1	138.1(2)
O5-Pr1-O10ii	77.5(2)	O5-Pr1-O9	79.3(2)
O6i-Pr1-O10ii	76.1(2)	O6i-Pr1-O9	107.2(2)
O5-Pr1-O3	134.0(2)	O10ii-Pr1-O9	138.2(2)
O6i-Pr1-O3	78.0(2)	O3-Pr1-O9	105.2(2)
O10ii-Pr1-O3	115.9(2)	O4ii-Pr1-O9	68.6(2)
O5-Pr1-O4ii	78.6(2)	O1-Pr1-O9	131.9(2)
O6i-Pr1-O4ii	73.2(2)	O5-Pr1-O7	70.5(2)
O10ii-Pr1-O4ii	73.1(2)	O6i-Pr1-O7	143.4(2)
O3-Pr1-O4ii	146.5(2)	O10ii-Pr1-O7	134.0(2)
O5-Pr1-O1	72.4(2)	O3-Pr1-O7	70.0(2)
O6i-Pr1-O1	118.2(2)	O4ii-Pr1-O7	128.8(2)
O10ii-Pr1-O1	71.5(2)	O1-Pr1-O7	67.8(2)
O3-Pr1-O1	71.5(2)	O9-Pr1-O7	66.4(2)

Symmetriecodierung: i = 1-x, 0.5+y, 0.5-z
ii = 1-x, -0.5+y, 0.5-z

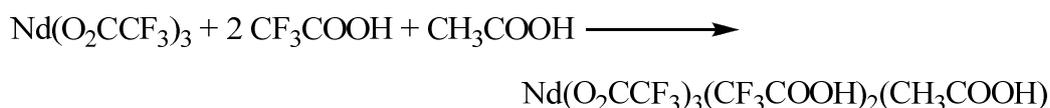
Tabelle 9: Wasserstoffbrückenbindungen in **2** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O8-H2	0.851(10)	1.78(2)	164(3)	2.616(9)	O9
O2-H1	0.851(10)	1.90(2)	158(4)	2.710(8)	O3

3. Eigene Ergebnisse

3.1.3 *Tetrakis(μ-trifluoracetato)-bis(essigsäure)-tetrakis(trifluoressigsäure)-dineodym* (**3a**)

Bei der Umsetzung von Neodym- bzw. Ytterbiumtrifluoracetat in Trifluoressigsäure und Essigsäure (5.6 bzw. 5.5 Molprozent) und Erhöhung der Reaktionszeit auf drei Tage kann ein Einbau von Essigsäure in den Festkörperverband unter Bildung von **3a** (Neodymverbindung) bzw. **3b** (Ytterbiumverbindung) beobachtet werden. Die Umsetzung kann am Beispiel von **3a** wie folgt formuliert werden:



Gleichung 3: *Synthese von 3a.*

Charakterisierung

Verbindung **3a** kristallisiert in farblosen, achteckigen Plättchen, die sehr hydrolyseempfindlich sind. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Schwingungsspektren von **3a** nur wenig von den Schwingungsspektren von **1** und **2**. Sie enthalten Banden der O-H-Valenzschwingung (3650, 3126 cm^{-1}), der asymmetrischen (1768, 1672 cm^{-1}) und symmetrischen (1521, 1478, 1432 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingung,^[84] der C-C-Valenzschwingung (1024, 853, 823 cm^{-1}),^{[85],[84]} der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen (1283, 1192, 1151, 796, 610 cm^{-1})^{[86],[87],[88]} sowie Banden der CH_3 -, C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen (2964, 1410, 1054 cm^{-1}).^{[90],[60]} Im Ramanspektrum sind Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen (454, 271, 168 cm^{-1}) zu sehen.^[89] Auch im Fall von **3a** sind die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Elementaranalyse durch Anhaftung von Lösungsmittelresten etwas zu groß.

Kristallstrukturbestimmung

Die Gitterparameter betragen $a = 9.5515(7) \text{ \AA}$, $b = 11.8416(8) \text{ \AA}$, $c = 12.2269(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 64.166(8)^\circ$, $\beta = 68.493(8)^\circ$, $\gamma = 77.982(8)^\circ$ und $Z = 2$ ($T = 173 \text{ K}$). Die Strukturlösung gelingt mit Direkten Methoden in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Lagen aller Nichtwasserstoffatome werden zuerst unter Verwendung von isotropen und anschließend von anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Drei der fünf Trifluormethylgruppen werden mit Splitlagen verfeinert, für eine dieser Gruppen muss zusätzlich eine idealisierte Geometrie

3. Eigene Ergebnisse

vorgegeben werden. Die Wasserstoffatome der Carbonsäurefunktionen können im Zuge von sukzessiven Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, allerdings erweisen sich ihre Positionen als nicht verfeinerungsstabil. Daher werden die Abstände zu dem Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor festgesetzt. Die Wasserstoffatompositionen des Essigsäurerests werden mit dem sogenannten Reitermodell einbezogen. Ihre isotropen Auslenkungsparameter sind auf das 1,5-fache des U_{eq} -Wertes des zugehörigen Kohlenstoffatoms festgesetzt. Auch nach der Absorptionskorrektur findet sich ein Restelektronendichtemaximum tolerierbarer Größe in unmittelbarer Nähe zur Schweratomposition. Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 12.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] in **3a**.

Nd1-O4 [-x, -y, -z]	2.378(4)	0.45	Nd1-O7	2.462(4)	0.36
Nd1-O9	2.410(4)	0.42	Nd1-O2 [-x, -y, -z]	2.504(4)	0.32
Nd1-O5	2.429(4)	0.39	Nd1-O11	2.509(4)	0.32
Nd1-O1	2.455(4)	0.37	Nd1-O4	3.190(4)	0.05
Nd1-O3	2.460(4)	0.37			

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] in **3a**.

O4i-Nd1-O9	81.6(2)	O7-Nd1-O3	74.01(14)
O4i-Nd1-O5	138.76(13)	O4i-Nd1-O2i	75.36(12)
O9-Nd1-O5	109.13(14)	O9-Nd1-O2i	75.45(14)
O4i-Nd1-O1	75.51(13)	O5-Nd1-O2i	145.45(13)
O9-Nd1-O1	144.78(14)	O1-Nd1-O2i	122.56(12)
O5-Nd1-O1	74.03(12)	O7-Nd1-O2i	75.17(12)
O4i-Nd1-O7	144.16(13)	O3-Nd1-O2i	77.01(13)
O9-Nd1-O7	71.6(2)	O4i-Nd1-O11	74.39(14)
O5-Nd1-O7	74.22(13)	O9-Nd1-O11	75.49(14)
O1-Nd1-O7	138.74(13)	O5-Nd1-O11	70.49(14)
O4i-Nd1-O3	118.06(14)	O1-Nd1-O11	72.78(14)
O9-Nd1-O3	140.24(14)	O7-Nd1-O11	119.26(14)
O5-Nd1-O3	79.50(13)	O3-Nd1-O11	140.60(13)
O1-Nd1-O3	74.87(13)	O2i-Nd1-O11	140.47(13)

Symmetriecodierung: i = -x, -y, -z

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 12: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **3a**.

Empirische Formel	C ₁₂ H ₆ F ₁₅ Nd ₁ O ₁₂	
Molare Masse	771.41 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter	$a = 9.5515(7)$ Å	$\alpha = 64.166(8)^\circ$
	$b = 11.8416(8)$ Å	$\beta = 68.493(8)^\circ$
	$c = 12.2269(9)$ Å	$\gamma = 77.982(8)^\circ$
Volumen	1156.11(14) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	2.216 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.423 mm ⁻¹	
F(000)	738	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Messbereich	2.12 \leq θ \leq 25.00°	
Indexgrenzen	-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14	
Gemessene Reflexe	15567	
Unabhängige Reflexe	3973 [R(int) = 0.0489]	
Vollständigkeit	97.5 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.5647, T _{max} = 0.7965	
Reflexe/Restraints/Parameter	3973 / 24 / 400	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.106 (1.107)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0409, wR ₂ = 0.1176	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.1192	
Max. shift/su	0.000	
Restelektronendichte	1.166 und -0.840 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0935 0.5233	

1) GOOF = S = { $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)$ }^{1/2}

2) R₁ = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) wR₂ = [$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]$]^{1/2}

4) w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$] mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **3a** besteht aus einem Neodymatom, drei Trifluoracetatliganden, zwei Molekülen Trifluoressigsäure sowie einem Molekül Essigsäure (Abb. 19). Jedes Neodymatom ist neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert, die ein stark verzerrtes überkapptes quadratisches Antiprisma ausbilden. Die Bindungslängen bewegen sich im erwarteten Bereich^{[112],[113],[114]} von 2.378(4) Å (0.45 v.u.) bis 2.509(4) Å (0.32 v.u.), der Kontakt zu O4 mit $d(\text{Nd1-O4}) = 3.190(4)$ Å (0.05 v.u.) bildet eine Ausnahme (vgl. Tab. 10). Die Teilvalenzen summieren sich zu einem Wert von 3.05.

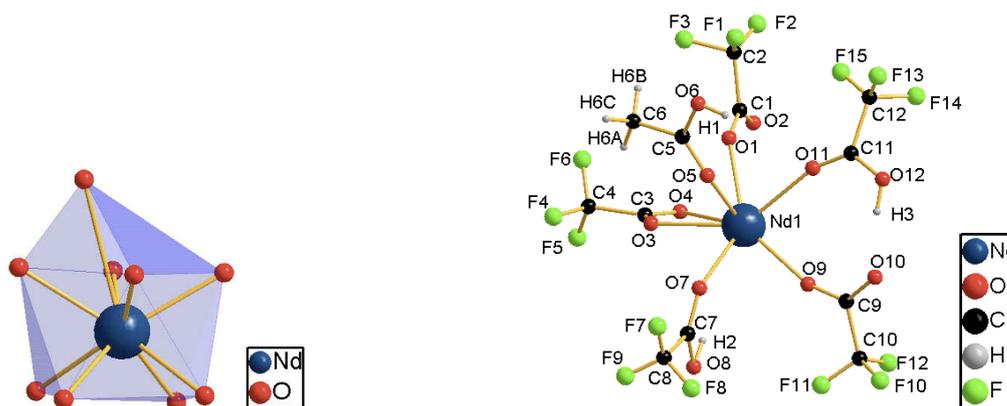


Abb. 19: Koordinationspolyeder von Nd1 in **3a** (links) und die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **3a** (rechts).

Im Festkörper liegen Dimere vor, die über vier Trifluoracetatliganden verknüpft sind. Zwei dieser Liganden fungieren zweizählig unsymmetrisch verbrückend (0.37/0.32 v.u.), zwei weitere verbrückend und sehr unsymmetrisch chelatisierend (0.45/0.37+0.05 v.u.). Das nur sehr schwach gebundene Sauerstoffatom O4 ist Bestandteil dieser unsymmetrischen Chelatisierung. Jedes Neodymatom trägt außerdem einen einzählig koordinierenden endständigen Trifluoracetatliganden (0.42 v.u.) und drei einzählig koordinierende Säuremoleküle, die sich ebenfalls nach außen orientieren (s. Abb. 20).

3. Eigene Ergebnisse

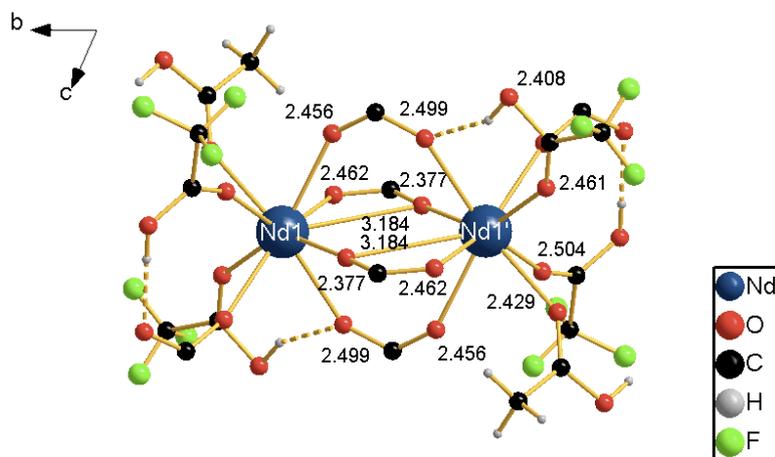


Abb. 20: Zur Koordination der Trifluoressigsäureliganden in **3a**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Trifluoressigsäureliganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å], Symmetriecodierung Nd1': -x, -y, -z.

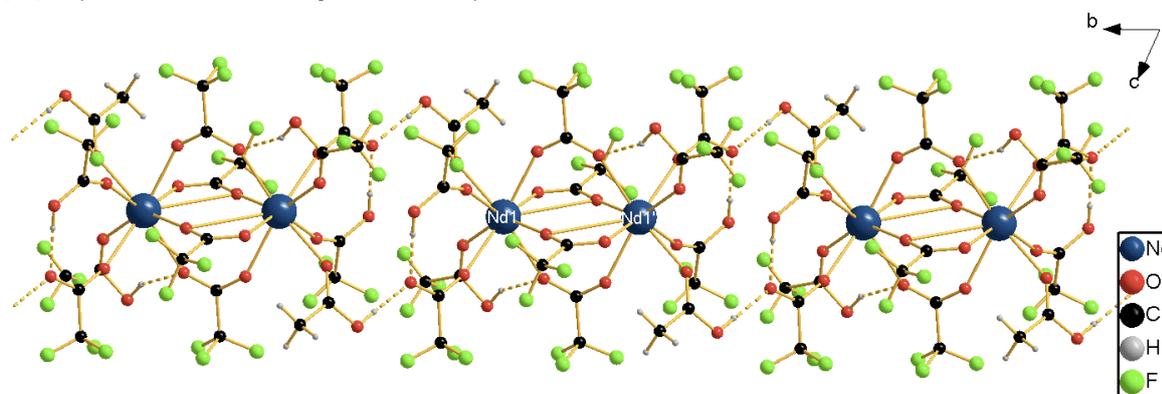


Abb. 21: Verknüpfung der dimeren Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen in **3a**, Blickrichtung [100].

Die Säuremoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine dieser Brücken richtet sich zu einem der verbrückenden Liganden aus, eine weitere zu dem freien Sauerstoffatom des nur einzähnig gebundenen Liganden und die Dritte koordiniert an das freie Sauerstoffatom des einzähnig gebundenen Liganden des Nachbardimers. Dem Sauerstoffatom O10 kommt damit eine Sonderrolle zu, da es Akzeptor von gleich zwei Wasserstoffbrückenbindungen ist (vgl. Abb. 21 und Tab. 14). Das ringartige Wasserstoffbrückenbindungssystem kann nach M. Etter^[78] als $R_4^2(20)$ beschrieben werden.

Die genaue Betrachtung der Nd-O-Bindungsabstände (s. Tab. 10 und Abb. 20) offenbart, dass das Essigsäuremolekül, welches für die Verknüpfung zum Nachbardimer sorgt, etwas fester gebunden ist (0.39 v.u.) als die beiden Trifluoressigsäuremoleküle (0.36 und 0.32 v.u.). Ordnet man die verbrückenden Liganden formal dem Neodymatom zu, an welches sie stärker gebunden sind, so findet man, dass eines der Trifluoressigsäuremoleküle an Nd1 seine

3. Eigene Ergebnisse

Wasserstoffbrückenbindung zu einem Liganden von Nd1' ausgerichtet. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass in Lösung die Addition zumindest dieses Säuremoleküls erst nach der Dimerisierung stattgefunden hat. Da die Wasserstoffbrückenbindung, die das Essigsäuremolekül ausbildet, an der Aufreihung der Dimere in *b*-Richtung entscheidend beteiligt ist, liegt auch die Vermutung nah, dass die Addition von Essigsäure in Lösung vor der Festkörperassoziation stattgefunden hat.

Die Auswertung der strukturellen Charakteristika ergibt die Koordinationszahl 3 (primäre Bindungen) + 3/3 (durch Additionsreaktionen entstandene sekundäre Bindungen).

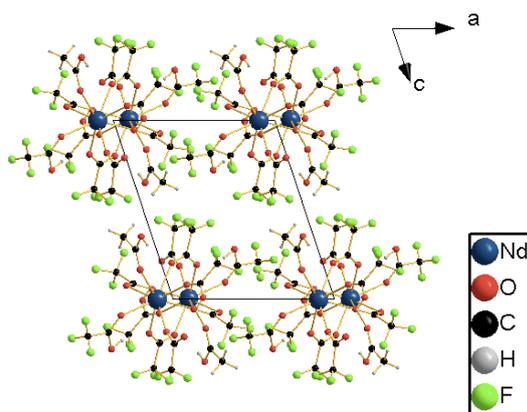


Abb. 22: Zum Inhalt der gewählten Elementarzelle von **3a**, Blickrichtung [010].

Die Schweratomabstände liegen mit 4.4634(5) Å innerhalb eines Dimers und 7.9805(7) Å zwischen den Dimeren etwas oberhalb des erwarteten Bereichs^[115] (Tab. 13). Die Kräfte, die in *a*- und *c*-Richtung wirken, beschränken sich auf van der Waals-Wechselwirkungen.

Dimere Einheiten, die über zwei zweizählig verbrückende und zwei chelatisierend und verbrückend angeordnete Liganden verbunden sind, sind bei Lanthanoidcarboxylaten keine Seltenheit. Ähnliche Motive finden sich beispielsweise auch für $\text{Gd}(\text{CF}_2\text{HCOO})_3(1,10\text{-Phenanthrolin})$ ^[115], $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH}$ ^[116] und $[\text{Tb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[33].

Die ungewöhnliche Zusammensetzung von **3a** lässt folgende Interpretation zu: Die Verbindung entsteht durch eine dreifache gemischte Addition von zwei Molekülen Trifluoressigsäure und einem Molekül Essigsäure. Die Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen weist dabei darauf hin, dass die Dimerisierung vor der Addition zumindest eines Trifluoressigsäuremoleküls stattfindet. Die Addition der Essigsäure spielt eine zentrale Rolle, denn sie liefert eine Voraussetzung für die Aufreihung der Dimere in *b*-Richtung. Da die Untersuchung der strukturellen Gegebenheiten nur Hinweise auf den

3. Eigene Ergebnisse

Einbauzeitpunkt eines Säuremoleküls liefert, sind hier grundsätzlich zwei Fälle zu diskutieren. Möglichkeit A: Die Ausbildung eines polymeren Verbandes kann durch die zuvor eingetretene Dreifachaddition nicht mehr realisiert werden und es kommt zur Bildung eines Dimers. Möglichkeit B: Der zwischenzeitlich gebildete polymere Strang wird von Essigsäuremolekülen einer Umorganisation im Sinne einer Solvolyse unterworfen. Da die Ausbildung von Dimeren recht häufig ist, liefert der Vergleich mit $\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[24] und selbst dargestellten Verbindungen des Typs $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{Solvat})_3$ (mit Solvat = Ethanol, Acetonitril, Dimethylsulfoxid), die Erkenntnis, dass Verbindungen, in denen dieses Motiv auftaucht, vor allem gebildet werden, wenn das Solvatmolekül in einem großen Überschuss vorliegt. Das seit 1978 bekannte Trihydrat^{[24]–[37]} kann dagegen auch nachträglich aus den Verbindungen **1**, **2** und **3** erhalten werden, sobald sie während der Lagerung einer Hydrolyse ausgesetzt sind. Auch diese Reaktion muss über eine strukturelle Umorganisation verlaufen. Als Fazit bleibt, dass Bildungsmöglichkeit B an dieser Stelle wahrscheinlicher ist, denn der Einbau der Essigsäure in den Festkörperverband wird aufgrund der weiteren Minimierung des Essigsäureanteils auf 5.7 Molprozent (Verhältnis 1 $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$: 238.3 Trifluoressigsäure : 14.2 Essigsäure) erst in der sehr langen Reaktionszeit von 72 Stunden erreicht. Der Umstand, dass trotz des extrem großen Trifluoressigsäureüberschusses bei der Synthese von **1**, **2** und **3** bislang keine Dreifachaddition von Trifluoressigsäure beobachtet werden konnte und auch nicht literaturbekannt ist, ist wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen.

Tabelle 13: Ausgewählte nichtbindende Abstände [Å] in **3a**.

Nd1...Nd1 [1-x, -y, -z]	4.4634(5)
Nd1...Nd1 [1-x, 1-y, -z]	7.9805(7)

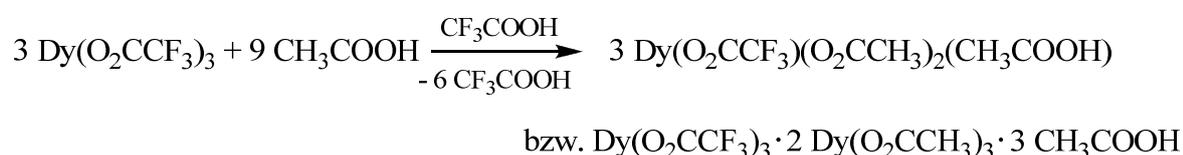
Tabelle 14: Wasserstoffbrückenbindungen in **3a** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O6-H1	0.849(10)	1.882(11)	174(2)	2.729(5)	O10 [-x, -y+1, -z]
O8-H2	0.849(10)	1.96(4)	151(7)	2.737(4)	O2 [-x, -y, -z]
O12-H3	0.853(10)	1.699(13)	173(7)	2.547(4)	O10

3. Eigene Ergebnisse

3.1.4 *catena*-Poly[[*bis*(μ -acetato)-*bis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(essigsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -acetato)] (**4a**)

Erhöht man den Essigsäureanteil des Lösungsmittelgemisches bei der Umsetzung von Dysprosiumtrifluoracetat in Trifluoressigsäure/Essigsäure deutlich (29.1 Molprozent), so bildet sich ein Essigsäureaddukt einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_1(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$. Ob es sich bei dieser Verbindung um ein Substitutionsprodukt oder ein Addukt aus Dysprosiumtrifluoracetat und Dysprosiumacetat im Verhältnis 1:2 handelt, kann nur durch eine Strukturanalyse geklärt werden. Um beide Möglichkeiten zu berücksichtigen, wird die Umsetzung folgendermaßen formuliert:



Gleichung 4: Synthese von 4a.

Eine Erbiumverbindung gleichen Strukturtyps (**4b**) kann durch kurzes Rühren von Erbiumtrifluoracetat in Eisessig erhalten werden.

Charakterisierung

Die farblosen Rauten von **4a** sind weniger hydrolyseempfindlich als Kristalle der Verbindungen **1** bis **3**. In Gegenwart von Mutterlauge sind sie auch an der Luft zumindest einige Zeit stabil. Der große Acetat- bzw. Essigsäureanteil der Verbindung macht sich in den Schwingungsspektren bemerkbar. Die C-H- und CH_3 -Banden sind stärker ausgeprägt, die Zahl der Banden der C-O-Schwingungen ist deutlich größer und auch der Fingerprintbereich unterscheidet sich deutlich von den vorangegangenen Spektren. Weiterhin sind die Banden der C-F-Schwingung sehr viel schwächer ausgeprägt als in den Spektren zuvor. Es finden sich die Banden der O-H-Valenzschwingung (3116 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1828, 1757, 1706, 1671, 1599 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen ($1556, 1485 \text{ cm}^{-1}$) C-O-Valenzschwingungen,^[84] der C-C-Valenzschwingung ($1012, 893, 840 \text{ cm}^{-1}$)^{[85],[84]} und der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1291, 1197, 1134, 799, 606 \text{ cm}^{-1}$)^{[86],[87],[88]} und die Banden der CH_3 -, C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen ($3044, 2935, 1407, 1053 \text{ cm}^{-1}$)^{[90],[60]} sowie Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($459, 177 \text{ cm}^{-1}$).^[89] Die leicht flüchtigen Essigsäureanteile der Verbindung bzw. der anhaftenden

3. Eigene Ergebnisse

Lösungsmittelreste wirken sich störend auf die massenspektrometrische Untersuchung aus: Das $[\text{COOH}]^+$ -Fragment wird am häufigsten detektiert (Basispeak), dicht gefolgt von $[\text{CH}_3\text{COOH}]^+$ (relative Häufigkeit 91.77 %) und $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ (relative Häufigkeit 68.56 %). Metallhaltige Fragmente werden gar nicht detektiert. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Kristallstrukturbestimmung

Die Lösung der Struktur ist in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 7.7973(4) \text{ \AA}$, $b = 7.9784(5) \text{ \AA}$, $c = 21.1961(14) \text{ \AA}$, $\beta = 98.313(7)^\circ$ und $Z = 4$ ($T = 123 \text{ K}$) mittels Direkter Methoden möglich. Im Zuge sukzessiver Differenzfouriersynthesen werden die Lagen aller Nichtwasserstoffatome unter Einbeziehung isotroper und anschließend anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert und das Wasserstoffatom der Säurefunktion lokalisiert, dessen Abstand zu dem Sauerstoffatom später festgesetzt wird. Die Wasserstoffatome der Essigsäurereste werden mit dem Reitermodell miteinbezogen, wobei ihre U_{iso} -Werte auf den 1.5-fachen U_{eq} -Wert des Kohlenstoffatoms festgesetzt sind. Die Restelektronendichte ist nach der Absorptionskorrektur vernachlässigbar klein.

Table 15: Wasserstoffbrückenbindung in **4a** in [\AA] und [$^\circ$].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	$\angle\text{DHA}$	d(D...A)	A
O3-H1	0.848(10)	1.93(4)	161.51(10)	2.744(7)	O5 [-x+1, -y+2, -z]

Table 16: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] in **4a**.

Dy1-O6 [-x, 2-y, -z]	2.298(5)	0.46	Dy1-O5 [1-x, 2-y, -z]	2.422(5)	0.33
Dy1-O2 [-x, 2-y, -z]	2.376(5)	0.37	Dy1-O1	2.427(5)	0.32
Dy1-O4	2.412(5)	0.34	Dy1-O5	2.510(5)	0.26
Dy1-O8	2.414(5)	0.33	Dy1-O6	2.514(5)	0.26
Dy1-O7	2.418(5)	0.33			

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 17: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **4a**.

Empirische Formel	C ₈ H ₁₀ Dy ₁ F ₃ O ₈	
Molare Masse	453.66 g/mol	
Messtemperatur	123(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	
Gitterparameter	$a = 7.7973(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.9784(5)$ Å	$\beta = 98.313(7)^\circ$
	$c = 21.1961(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1307.0(3) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	2.306 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	5.788 mm ⁻¹	
F(000)	860	
Kristallform, -farbe	Rauten, farblos	
Messbereich	1.94 ≤ θ ≤ 25.00°	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	18760	
Unabhängige Reflexe	2240 [R(int) = 0.0738]	
Vollständigkeit	97.3 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.3878, T _{max} = 0.4759	
Reflexe/Restraints/Parameter	2240 / 1 / 185	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.072 (1.071)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0558	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0376, wR ₂ = 0.0778	
Max. shift/su	0.000	
Restelektronendichte	0.824 und -0.957 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0456	

1) GOOF = S = { $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)$ }^{1/2}

2) R₁ = $\sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) wR₂ = [$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]$]^{1/2}

4) w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$] mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **4a** enthält ein Dysprosiumatom, einen einzähnig koordinierten Trifluoracetatliganden sowie zwei chelatisierend gebundene Acetatliganden und ein einzähnig koordiniertes Essigsäuremolekül (Abb. 23).

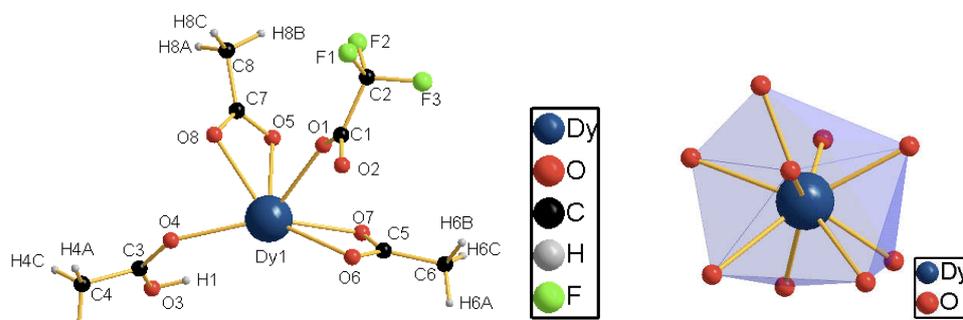


Abb. 23 und 24: Die gewählte asymmetrische Einheit von **4a** (links), Koordinationspolyeder von Dy1 in **4a** (rechts).

Das Dysprosiumatom ist von neun Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten überkappten quadratischen Antiprismas umgeben. Die Dy1-Sauerstoffabstände bewegen sich im typischen Bereich^{[117],[118],[119]} von 2.298(5) Å (0.46 v.u.) bis 2.514(5) Å (0.26 v.u.) und ergeben summiert einen Wert von 3.00. Die Bindung des zum O-Atom des Trifluoracetatliganden ist mit $d(\text{Dy1-O2}) = 2.376(5) \text{ \AA}$ (0.37 v.u.) der zweitstärkste Kontakt, was als erster deutlicher Hinweis auf eine Substitutionsreaktion zu werten ist. Die Bindung zum O-Atom des Essigsäuremoleküls gehört mit $d(\text{Dy1-O4}) = 2.412(5) \text{ \AA}$ (0.34 v.u.) ebenfalls zu den stärkeren Kontakten (vgl. Tabelle 16).

Die Dysprosiumatome sind über Carboxylatliganden zu gewellten Strängen verknüpft ($\angle \text{Dy1-Dy1'-Dy1} = 159.73(1)^\circ$), die in *a*-Richtung verlaufen. Die Verknüpfung erfolgt alternierend über zwei chelatisierend und verbrückend koordinierende Acetatliganden bzw. über zwei zweizähnig verbrückend koordinierende Trifluoracetatliganden und zwei chelatisierend und verbrückend koordinierende Acetatliganden (Abb. 25). Das Trifluoressigsäuremolekül bildet eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung ($d(\text{O3-O5}) = 2.743 \text{ \AA}$) zu einem der Acetatliganden aus (Tabelle 15). Über eine kettenartige Struktur mit alternierender Verknüpfung über zwei zweizähnig verbrückende und zwei chelatisierend und verbrückend bzw. zwei chelatisierend und verbrückend angeordnete Liganden wird auch für $\text{Gd}_3(\text{H}_2\text{ClCCOO})_9(\text{H}_2\text{O})_5$ ^[97] berichtet. Eine vierfache Verknüpfung über zwei zweizähnig verbrückend koordinierte Trifluoracetatliganden und zwei chelatisierend und verbrückend koordinierte Acetatliganden ist auch für die dimeren Einheiten von

3. Eigene Ergebnisse

$\text{Eu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{HFAA})_2(\text{Dipy})_2$ mit HFAA = Hexafluoroacetylacetonat und Dipy = Dipyridin^[89] bekannt.

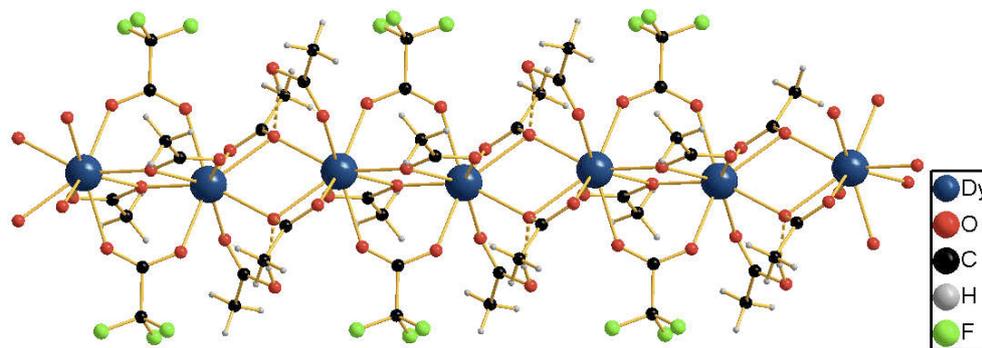


Abb. 25: Zur Verknüpfung der Schweratome in **4a**.

Aus der alternierenden Verknüpfung resultieren zwei unterschiedliche Dysprosium-Dysprosiumabstände, 3.8802(7) Å und 4.0451(7) Å (Tab. 19). Der kürzere nichtbindende Abstand ist dabei der vierfachen Verbrückung zuzuordnen. Im Vergleich zu $\text{Gd}_3(\text{H}_2\text{ClCCOO})_9(\text{H}_2\text{O})_5$ ^[97] und $\text{Eu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{HFAA})_2(\text{Dipy})_2$ mit HFAA = Hexafluoroacetylacetonat und Dipy = Dipyridin^[89] sind beide Abstände recht klein.

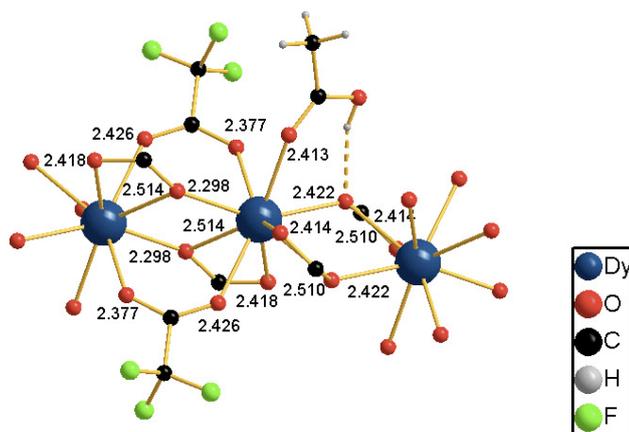


Abb. 26: Zur Verknüpfung der Carboxylatliganden in **4a**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Acetatliganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å].

Die genaue Betrachtung der Dy1-O-Bindungslängen in Abbildung 26 zeigt, dass jedem Dysprosiumatom jeweils zwei Acetatliganden und ein Trifluoroacetylacetonatligand (primäre Bindungen mit Bindungsordnungen 0.37 v.u. im Verhältnis zu 0.32 v.u., 0.46/0.33 v.u. und 0.335+0.26/0.328 v.u.) zuzuordnen sind. Damit handelt es sich bei Verbindung **4a** eindeutig um ein Substitutionsprodukt, dessen Koordination für primäre und sekundäre Bindungen mit 4 + 4/1 anzugeben ist. Die Verknüpfung der Schweratome erfolgt sowohl über Trifluoroacetyl-

3. Eigene Ergebnisse

also auch über Acetatliganden. Damit erscheint es als wahrscheinlich, dass die Substitution zweier Trifluoracetatliganden durch Acetatliganden vor der Strangassoziation stattgefunden hat. Weiterhin zeigen die Bindungslängen, dass das Essigsäuremolekül an Dy1 seine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Acetatliganden ausbildet, der formal Dy1' zuzuordnen ist, obwohl sich die Bindungslängen dieses Liganden zu Dy1 und Dy1' nur wenig unterscheiden. Da alle Dy1-O-Bindungslängen dieser Verbindung in einem sehr engen Bereich liegen, lässt sich dieser Umstand trotzdem als Hinweis darauf werten, dass die Addition des Säuremoleküls oder zumindest seine endgültige Ausrichtung nach der Strangassoziation stattgefunden hat.

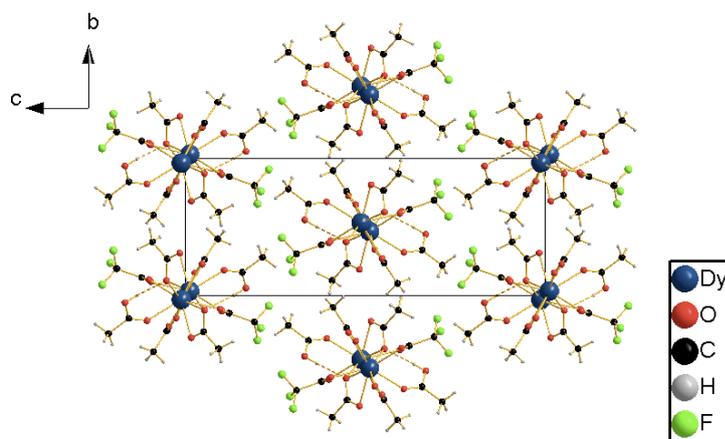


Abb. 27: Zum Inhalt der gewählten Elementarzelle in **4a**, Blickrichtung [100].

Die Stränge sind im Festkörper zu einer verzerrt-hexagonalen Stabpackung angeordnet. Sie werden in *b*- und *c*-Richtung nur durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Abbildung 27 zeigt die Anordnung der Stränge in der gewählten Elementarzelle.

Als Fazit bleibt, dass Verbindung **4a** durch eine kombinierte Substitutions-Additionsreaktion gebildet wird. Es gibt Indizien, die darauf hinweisen, dass die Bildung von **4a** in der Reihenfolge Substitution - Strangassoziation - Addition der Essigsäure verläuft. In diesem Zusammenhang ist unter anderem die Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindung zu nennen.

4 kann nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden. Es kristallisiert zum einen aus Lösungen, die bei der Umsetzung von Dysprosiumtrifluoracetat mit Trifluoressigsäure und Essigsäure im Verhältnis 1 : 32.8 : 13.4 nach zweitägigem Rühren und sechzigminütigem Erhitzen erhalten werden (**4a**), zum anderen aus der Lösung nach der Umsetzung des Metalltrifluoracetats mit Essigsäure durch zweiminütiges Rühren (**4b**). Die Maximierung des Essigsäureanteils bewirkt demnach eine massive Beschleunigung der Umsetzung. Das könnte

3. Eigene Ergebnisse

auch als Hinweis darauf verstanden werden, dass die Substitution der entscheidende Schritt bei der Bildung von **4** ist. Die Nucleophilie der Säureanionen kann als umgekehrt proportional zur Säurestärke, die für Essigsäure mit $pK_s = 4.76$ und für Trifluoressigsäure mit $pK_s = 0.23$ angegeben ist,^[120] angenommen werden. Damit ist das Acetatanion das wesentlich stärkere Nucleophil, welches das Trifluoracetat prinzipiell substituieren könnte. Es erscheint allerdings ungewöhnlich, dass ein basisches Anion in Gegenwart eines großen Überschusses einer starken Säure existieren und reagieren kann. Möglicherweise spielen hier auch Packungseffekte^[121] eine Rolle, die die Möglichkeit einer sehr dichten Anordnung favorisieren.

Die Bildung von **4b** aus Erbiumtrifluoracetat und Essigsäure ist dagegen wesentlich leichter zu verstehen. Da keine stärkere Säure anwesend ist, kommt es bei der Autoprotolyse von reiner Essigsäure, für die ein Wert von $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ berechnet wurde,^[122] zur Bildung von Acetatanionen, die stärker nucleophil als Trifluoracetatanionen sind und diese verdrängen können. Geringste Mengen von Feuchtigkeit sollten die Umsetzung begünstigen, da Essigsäuremoleküle ihre Protonen auf Wassermoleküle übertragen können.

3. Eigene Ergebnisse

Table 18: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **4a**.

O6i-Dy1-O2i	78.5(2)	O8-Dy1-O1	69.6(2)
O6i-Dy1-O4	81.5(2)	O7-Dy1-O1	76.0(2)
O2i-Dy1-O4	71.3(2)	O5ii-Dy1-O1	131.9(2)
O6i-Dy1-O8	82.3(2)	O6i-Dy1-O5	131.3(2)
O2i-Dy1-O8	138.9(2)	O2i-Dy1-O5	147.8(2)
O4-Dy1-O8	70.2(2)	O4-Dy1-O5	98.2(2)
O6i-Dy1-O7	124.3(2)	O8-Dy1-O5	53.2(2)
O2i-Dy1-O7	91.1(2)	O7-Dy1-O5	81.2(2)
O4-Dy1-O7	146.0(2)	O5ii-Dy1-O5	69.8(2)
O8-Dy1-O7	129.5(2)	O1-Dy1-O5	70.5(2)
O6i-Dy1-O5ii	151.4(2)	O6i-Dy1-O6	72.6(2)
O2i-Dy1-O5ii	78.0(2)	O2i-Dy1-O6	71.1(2)
O4-Dy1-O5ii	75.8(2)	O4-Dy1-O6	137.6(2)
O8-Dy1-O5ii	105.6(2)	O8-Dy1-O6	135.6(2)
O7-Dy1-O5ii	72.1(2)	O7-Dy1-O6	52.5(2)
O6i-Dy1-O1	76.7(2)	O5ii-Dy1-O6	114.1(2)
O2i-Dy1-O1	137.9(2)	O1-Dy1-O6	69.3(2)
O4-Dy1-O1	136.2(2)	O5-Dy1-O6	124.1(2)

Symmetriecodierung: i = -x, 2-y, -z
 ii = 1-x, 2-y, -z

Table 19: Ausgewählte nichtbindende Abstände [Å] in **4a**.

Dy1...Dy1 [-x, 2-y, -z]	3.8802(7)	Dy1...Dy1 [1-x, 2-y, -z]	4.0451(7)
-------------------------	-----------	--------------------------	-----------

3. Eigene Ergebnisse

3.1.5 *catena*-Poly[(essigsäureanhydrid)-praseodym-*tris*(μ -trifluoracetato)]—trifluoressigsäure (1/1) (**5a**)

Setzt man für die Solvolyse des Lanthanoidtrifluoracetats statt Trifluoressigsäure und Essigsäure Trifluoressigsäureanhydrid und Essigsäure ein, so bildet sich daraus zunächst ein Lösungsmittelgemisch aus Trifluoressigsäure (hier 5.6 Molprozent), Essigsäureanhydrid (2.8 Molprozent) und Trifluoressigsäureanhydrid (91.8 Molprozent). Wie am Beispiel von Praseodymtrifluoracetat gezeigt werden konnte, ist nach zweieinhalbstündiger Umsetzung mit diesem Gemisch eine 1:1:1-Verbindung aus Praseodymtrifluoracetat, Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäure isolierbar.



Gleichung 5: Synthese von 5a.

Auch die Synthese der entsprechenden Samariumverbindung (**5b**) gelingt auf diesem Weg.

Charakterisierung

Verbindung **5a** kristallisiert in Form farbloser Stäbchen, die sich nach Entnahme aus der Mutterlauge als extrem hydrolyseempfindlich erweisen. Daher müssen alle Proben wiederum frisch der Mutterlauge entnommen werden. Die Schwingungsspektren von **5a** zeigen eine auffällige Ähnlichkeit mit den Schwingungsspektren von **3**. Sie weisen Banden der O-H-Valenzschwingung (3116 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1828, 1792, 1754, 1673 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen ($1470, 1427 \text{ cm}^{-1}$) C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen,^[84] der C-C-Valenzschwingungen ($1013, 875, 843 \text{ cm}^{-1}$)^{[85],[84]} und der CF₃- und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1264, 1196, 1148, 795, 608 \text{ cm}^{-1}$)^{[86],[87],[88]} der CF₃-Gruppen sowie Banden der CH-Valenz- und Deformationsschwingungen ($2947, 1049 \text{ cm}^{-1}$)^[60] der CH₃-Gruppen sowie Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($427, 283, 258 \text{ cm}^{-1}$) auf.^[89] Das Essigsäureanhydrid aus dem anhaftenden Lösungsmittelrest ist weniger leicht flüchtig als Essigsäure, daher werden während der massenspektrometrischen Untersuchung Peaks seiner Fragmente mit geringerer Intensität beobachtet. Der Basispeak wird von [CF₃]⁺ hervorgerufen. Weitere oft detektierte Fragmente sind [CO₂]⁺ (relative Häufigkeit 98.5 %), [CH₃CO]⁺ (81.5 %), [CCF₃]⁺ (40.5 %), [CF₂]⁺ (30.0 %) und [OCCF₃]⁺

3. Eigene Ergebnisse

mit einer relativen Häufigkeit von 19.0 %. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung sind durch die Lösungsmittelanhaftungen allerdings deutlich verfälscht. Die gefundenen Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt weichen stark nach oben ab.

Kristallstrukturbestimmung

5a kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterparametern $a = 8.6792(3) \text{ \AA}$, $b = 14.9652(7) \text{ \AA}$, $c = 17.1154(9) \text{ \AA}$ und $Z = 4$ ($T = 173 \text{ K}$). Die Lösung des Phasenproblems gelingt mithilfe Direkter Methoden. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome werden zunächst unter Verwendung von isotropen Auslenkungsparametern und abschließend von anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Fünf der Fluoratome müssen dabei mit Splitlagen behandelt werden. Die Position des Wasserstoffatoms der Wasserstoffbrückenbindung ist aus der Differenzfouriersynthesekarte ersichtlich. Während der Verfeinerung muss seiner Lage aber durch Festsetzung der Bindungsabstände zu Donator und Akzeptor fixiert werden. Die Wasserstoffatome der Alkylreste werden in idealisierter Position mit dem Reitermodell einbezogen, wobei ihre U_{iso} -Werte auf das 1.5-fache des U_{eq} -Wertes von C8 bzw. C10 festgelegt sind. Nach der Absorptionskorrektur finden sich noch drei Elektronendichtemaxima mit Werten über 1 e/\AA^3 . Sie befinden sich am Schweratom und bei der Säuregruppe, die nur über eine Wasserstoffbrückenbindung in den Verband integriert ist. Weitere Informationen zum Kristall und zur Datensammlung sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 20: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **5a**.

Empirische Formel	C ₁₂ H ₇ F ₁₂ O ₁₁ Pr ₁	
Molare Masse	696.09 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	
Gitterparameter	$a = 8.6792(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.9652(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17.1154(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2223.1(2) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	2.080 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.342 mm ⁻¹	
F(000)	1336	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	
Messbereich	2.38 ≤ θ ≤ 25.00°	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	20499	
Unabhängige Reflexe	3900 [R(int) = 0.0523]	
Vollständigkeit	99.9 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.6688, T _{max} = 0.7325	
Reflexe/Restraints/Parameter	3900 / 2 / 374	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.064 (1.065)	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{2,3}	R ₁ = 0.0269, wR ₂ = 0.0629	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0689	
Flack-Parameter χ ^[94]	0.09(2)	
Max. shift/su	0.0001	
Restelektronendichte	1.399 und -0.616 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0465	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **5a** enthält ein Praseodymatom, drei Trifluoracetatliganden sowie jeweils ein Molekül Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäure, welches nur über eine Wasserstoffbrückenbindung in den Festkörperverband integriert ist (vgl. Abb. 28). Das Praseodymatom ist von neun Sauerstoffatomen in Form eines sehr stark verzerrten überkappten quadratischen Antiprismas umgeben. Die Pr1-Sauerstoff-Abstände bewegen sich im Bereich von 2.342(5) Å (0.51 v.u.) bis 2.689(5) Å (0.20 v.u.). Sie lassen sich in vier starke, vier mittelstarke und einen schwachen Kontakt einordnen (s. Tab. 21) und liegen eher an der unteren Grenze des Erwartungsbereichs.^{[123],[124],[125]} Diese Beobachtung deckt sich mit dem Wert der Bindungsordnungssumme, der etwas zu hoch liegt.

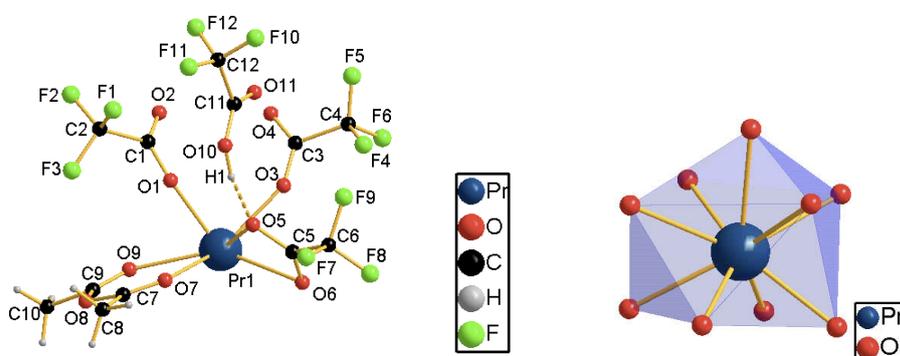


Abb. 28 und 29: Die gewählte asymmetrische Einheit von **5a** (links) und das Koordinationspolyeder von Pr1 in **5a** (rechts).

Die Schweratome sind über je zwei zweizählig verbrückend koordinierende Liganden sowie einen chelatisierend und verbrückend koordinierenden Trifluoracetatliganden zu Zick-Zack-Ketten verknüpft ($\angle \text{Pr1}-\text{Pr1}'-\text{Pr1}'' = 134.73(10)^\circ$, $d(\text{Pr1}\cdots\text{Pr1}') = 4.7018(1) \text{ \AA}$), die entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Im direkten Vergleich zu Verbindung **2**, in der ebenfalls Praseodymatome über zwei zweizählig verbrückend koordinierende und einen chelatisierend und verbrückend angeordneten Trifluoracetatliganden verknüpft sind, sind die nichtbindenden Praseodym-Praseodymabstände relativ klein (Tab. 23).

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Teilvalenzen [v.u.] in **5a**.

Pr1-O1	2.342(5)	0.51	Pr1-O9	2.516(4)	0.32
Pr1-O4 [-0.5+x, 1.5-y, 1-z]	2.355(5)	0.50	Pr1-O7	2.542(5)	0.30
Pr1-O3	2.365(5)	0.49	Pr1-O5	2.552(5)	0.29
Pr1-O2 [-0.5+x, 1.5-y, 1-z]	2.370(5)	0.48	Pr1-O6	2.689(5)	0.20
Pr1-O6 [0.5+x, 1.5-y, 1-z]	2.499(5)	0.34			

3. Eigene Ergebnisse

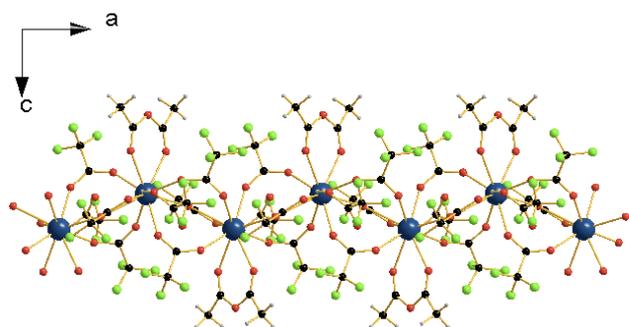
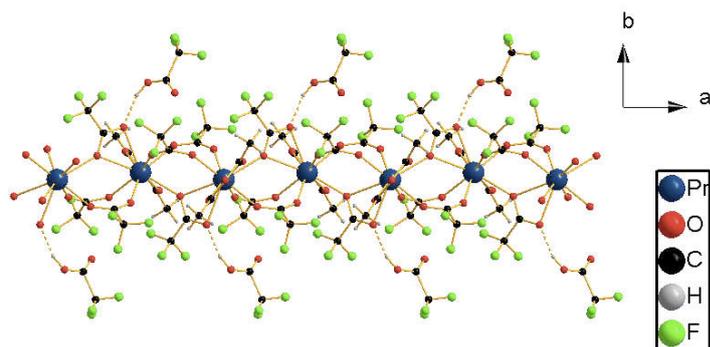


Abb. 30 und 31: Ausschnitte aus der Kettenstruktur von **5a**, Blickrichtung [010] (oben) bzw. [001] (unten).



Wie aus den Abbildungen 30 und 31 ersichtlich, sind die Essigsäureanhydrid- und Trifluoressigsäuremoleküle jeweils alternierend an gegenüberliegenden Seiten der Kette angeordnet. Das Essigsäureanhydridmolekül ist zweizählig chelatisierend an Pr1 gebunden (0.32 und 0.30 v.u.), während das Trifluoressigsäuremolekül eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung ($d(\text{O}10-\text{O}5) = 2.696(8) \text{ \AA}$) zu dem chelatisierend und verbrückend koordinierenden Trifluoracetatliganden ausbildet (s. Tab. 24).

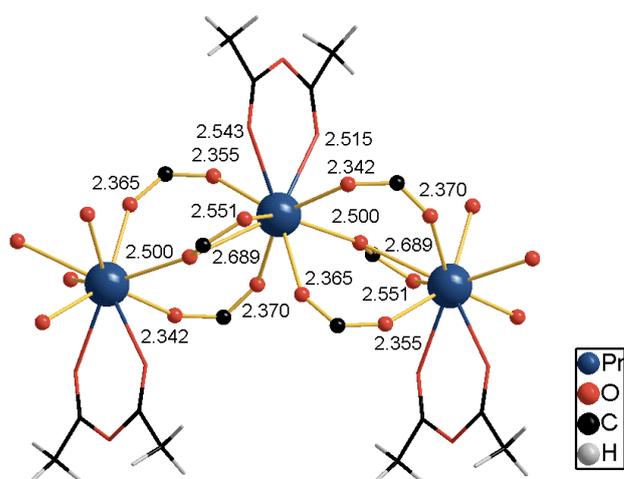


Abb. 32: Zur Koordination der Trifluoracetatliganden in **5a**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Liganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å].

3. Eigene Ergebnisse

Abbildung 32 zeigt Details zur Koordination der Trifluoracetatliganden. Die eingangs erwähnten vier stärksten Kontakte beschreiben die Bindungen der zweizählig verbrückend gebundenen Liganden zu den Praseodymatomen (jeweils 0.51/0.48 v.u. und 0.50/0.49 v.u.). Die vier mittelstarken Kontakte entfallen auf die Bindungen zum Essigsäureanhydridmolekül und auf den dritten Liganden, der zur Verknüpfung beiträgt (0.34/0.29, 0.20 v.u.). Der schwächste Kontakt beschreibt die chelatisierende Komponente dieses Liganden. Insgesamt ergibt sich die Koordinationszahl 3 (primär) + 4/2 (sekundär, durch Additionen entstanden). An dieser Stelle lässt sich festhalten, dass zwei der drei verbrückend fungierenden Liganden beidseitig recht fest und nur leicht unsymmetrisch gebunden sind und sich die Essigsäureanhydridmoleküle passend zur Zickzackformation des Stranges anordnen. Diese Formation tritt auch in den zuvor beschriebenen Verbindungen auf.

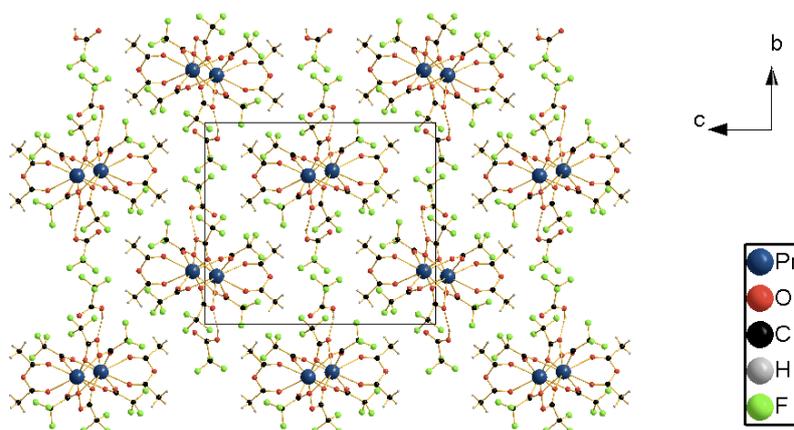


Abb. 33: Anordnung der Stränge in der gewählten Elementarzelle von **5a**, Blickrichtung [100].

Der große sterische Anspruch der Essigsäureanhydridmoleküle ist in Abbildung 33 gut zu erkennen. Sie ragen jeweils in *c*- bzw. *-c*-Richtung aus den Strängen heraus und führen zu einer Aufweitung der Stabpackung, welche an der Grenze zwischen einer stark verzerrten hexagonalen Stabpackung und einer tetragonalen Packung liegt. In den Hohlräumen zwischen den Strängen befinden sich Trifluoressigsäuremoleküle, die nur über Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperverband integriert sind. Dieses Strukturmerkmal wird in **5a** zum ersten Mal beobachtet. Offenbar liefern die Packungen der bislang vorgestellten Verbindungen nicht die notwendigen Voraussetzungen.

Der Zusammenhalt der Stabpackung wird in *b*- und *c*-Richtung nur durch van der Waals-Wechselwirkungen gewährleistet.

3. Eigene Ergebnisse

Das Gerüst der Kettenstruktur von **5a** ähnelt, wie auch das von **2**, der Festkörperstruktur des Lutetiumacetats^[69] und ist mit drei verbrückenden Liganden der Scandiumacetatfamilie^[105] zuzuordnen.

Zusammenfassend lässt sich für Verbindung **5a** festhalten, dass sie durch Addition von Essigsäureanhydrid- und Trifluoressigsäuremoleküle und eine Strangassoziatiön der quasimolekularen Praseodymtrifluoracetateinheiten gebildet wird.

Während der zweieinhalbstündigen Umsetzung mit dem Eduktverhältnis 1 Praseodymtrifluoracetat : 71.6 Trifluoressigsäure : 35.8 Essigsäureanhydrid : 1177.9 Trifluoressigsäureanhydrid kommt der stark nucleophile Charakter des Essigsäureanhydrids zum Tragen. Obwohl der Anteil des Lösungsmittels nur 2.79 Molprozent beträgt und damit nur etwa halb so groß ist wie der Anteil der Trifluoressigsäure, kommt es zur Addition an das Schweratom. Die Addition der Trifluoressigsäure, die nur über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist, spielt nur eine untergeordnete Rolle.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] in **5a**.

O1-Pr1-O4i	136.0(2)	O2i-Pr1-O7	145.3(2)
O1-Pr1-O3	80.9(2)	O6ii-Pr1-O7	132.95(13)
O4i-Pr1-O3	142.1(2)	O9-Pr1-O7	64.44(13)
O1-Pr1-O2i	141.0(2)	O1-Pr1-O5	74.4(2)
O4i-Pr1-O2i	78.0(2)	O4i-Pr1-O5	108.5(2)
O3-Pr1-O2i	72.1(2)	O3-Pr1-O5	68.01(14)
O1-Pr1-O6ii	76.19(14)	O2i-Pr1-O5	118.15(14)
O4i-Pr1-O6ii	114.6(2)	O6ii-Pr1-O5	136.84(13)
O3-Pr1-O6ii	76.75(14)	O9-Pr1-O5	125.49(13)
O2i-Pr1-O6ii	70.69(14)	O7-Pr1-O5	65.41(13)
O1-Pr1-O9	72.3(2)	O1-Pr1-O6	123.54(14)
O4i-Pr1-O9	71.4(2)	O4i-Pr1-O6	77.50(14)
O3-Pr1-O9	143.1(2)	O3-Pr1-O6	72.57(13)
O2i-Pr1-O9	114.99(14)	O2i-Pr1-O6	74.56(13)
O6ii-Pr1-O9	72.53(12)	O6ii-Pr1-O6	139.12(3)
O1-Pr1-O7	73.5(2)	O9-Pr1-O6	143.96(12)
O4i-Pr1-O7	69.0(2)	O7-Pr1-O6	87.89(13)
O3-Pr1-O7	131.2(2)	O5-Pr1-O6	49.66(12)

Symmetriecodierung: i = -0.5+x, 1.5-y, 1-z
ii = 0.5+x, 1.5-y, 1-z

Tabelle 23: Wasserstoffbrückenbindung in **5a** in [\AA] und [$^{\circ}$].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	\angle DHA	d(D...A)	A
O10-H1	0.884(19)	1.854(10)	159(6)	2.697(7)	O5

Tabelle 24: Ausgewählte nichtbindende Abstände [\AA] in **5a**.

Pr1...Pr1 [0.5+x, 1.5-y, 1-z]	4.7018(1)
-------------------------------	-----------

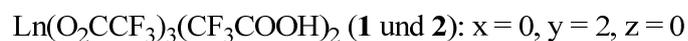
3. Eigene Ergebnisse

3.1.6 Vergleichende Betrachtungen

Die Verbindungsbildung im System Lanthanoidtrifluoracetat-Trifluoressigsäure-Essigsäure ist vielfältig und reicht von der formalen Addition eines, zweier oder dreier Solvatmoleküle über die Substitution von ein bis drei Trifluoracetatliganden bis hin zu einer Kombination aus verschiedenen Additions- und Substitutionsvorgängen. Das allgemeine Reaktionsschema kann wie folgt formuliert werden.



mit $x \leq 3, y+z \leq 3$



Schema 4: Verbindungsbildung im System Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure.

Bei den Verbindungen mit $x = 0$ handelt es sich um reine Additionsprodukte (**1**, **2** und **3**), Verbindung **4** ist durch Substitution zweier Trifluoracetatliganden durch Acetatliganden und die zusätzliche Addition von einem Molekül Essigsäure entstanden.

In allen Verbindungen zeigt sich das Bestreben der Lanthanoidionen durch Addition von Lösungsmittelmolekülen eine möglichst große Koordinationszahl zu realisieren. In Abhängigkeit von den Einsatzverhältnissen, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur geschieht dies auf unterschiedlichen Wegen. Tabelle 25 zeigt eine Zusammenfassung der Reaktionsparameter.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 25: Reaktionsparameter bei der Synthese der Verbindungen **1-4**.

Verbindung (Ln)	Koordinationszahl	Eduktverhältnis Metalltrifluoracetat : Trifluoressigsäure : Essigsäure	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
1 (Gd)	8	1 : 245.3 : 22.0 (8.2 Molprozent Essigsäure)	72 °C	30 Minuten
2 (Pr)	9	1 : 194.8 : 6.2 (6.2 Molprozent Essigsäure)	72 °C	60 Minuten
3a (Nd)	9	1 : 238.6 : 14.2 (5.6 Molprozent Essigsäure)	72 °C	3 Tage
3b (Yb)	9	1 : 209.3 : 12.2 (5.5 Molprozent Essigsäure)	72 °C	3 Tage
4a (Dy)	9	1 : 32.8 : 13.4 (29.1 Molprozent Essigsäure)	25 °C/72 °C	2 Tage/ 60 Minuten
4b (Er)	9	1 : 0 : 14.8 (100 Molprozent Essigsäure)	25 °C	2 Minuten

Verbindung **1**, das Ditrifluoressigsäureaddukt des Gadoliniumtrifluoracetats, wird durch eine Addition von zwei Trifluoressigsäureäquivalenten pro Gd-Atom erhalten. Während der recht kurzen Reaktionszeit von nur 30 Minuten kommt der sehr große Trifluoressigsäureüberschuss zum Tragen, der den Einbau von Essigsäure, der eigentlich begünstigt sein sollte, verhindert. Auf ähnliche Art wird auch Verbindung **2**, das Ditrifluoressigsäureaddukt des Praseodymtrifluoracetats gebildet. Durch den verminderten Anteil von Essigsäure kann der Einbau von Essigsäure trotz der doppelt so langen Reaktionszeit weiterhin vermieden werden. Die Reaktionszeit ermöglicht allerdings eine Erhöhung der Koordinationszahl von acht (**1**) auf neun (**2**) durch Ausbildung einer chelatisierenden Komponente eines Trifluoracetatliganden.

Verbindung **3** entsteht als Triaddukt durch Addition von zwei Molekülen Trifluoressigsäure und einem Molekül Essigsäure an Neodym- bzw. Ytterbiumtrifluoracetat. Der Einbau von Essigsäure in den Festkörperverband kann trotz des weiter verminderten Essigsäureanteils von 5.6 (**3a**) bzw. 5.5 (**3b**) Molprozent bei der sehr langen Reaktionszeit von 72 Stunden nicht unterdrückt werden. Auch hier kommt es zur Erhöhung der Koordinationszahl durch chelatisierende Interaktion der Liganden. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen dieses

3. Eigene Ergebnisse

Kapitels liegt das Metalltrifluoracetatgrundgerüst nicht in polymerer, sondern lediglich in dimerer Form vor.

Die massive Erhöhung des Essigsäureanteils führt bei der Solvolysereaktion zu **4a** und **4b** erstmals zur partiellen Substitution der Trifluoracetatliganden. Zusätzlich kommt es zur Addition eines Essigsäuremoleküls, wodurch die Koordinationszahl auf neun erhöht wird. Bei der Umsetzung des Lanthanoidtrifluoracetats mit Trifluoressigsäure und Essigsäure mit einem Essigsäureanteil von 29.1 Molprozent (**4a**) ist eine längere Reaktionszeit und zusätzliches Erhitzen erforderlich, während die Umsetzung in reiner Essigsäure (**4b**) schon nach zwei Minuten bei Raumtemperatur erfolgt. Das Erhitzen eines Lanthanoidtrifluoracetats in reiner Essigsäure führt dagegen schon nach wenigen Minuten zu der Bildung eines farblosen Feststoffs, der nur in der Hitze in Essigsäure löslich ist und in sehr feinen Nadeln kristallisiert, die für eine röntgenographische Untersuchung nicht geeignet sind. Die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchung legen nahe, dass es sich hierbei um eine Verbindung mit einem größeren Anteil an Acetationen oder aber ein Mehrfachessigsäureaddukt handelt.

Als Fazit bleibt, dass der Essigsäureanteil im Hinblick auf die Reaktionsdauer und -temperatur mit Bedacht gewählt werden muss. Die im Vergleich zur Trifluoressigsäure stärkeren nucleophilen Eigenschaften bedingen, dass auch geringe Mengen bei hinreichend langer Reaktionsdauer ausreichen würden, ein Mehrfachessigsäureaddukt des Lanthanoidtrifluoracetats zu bilden. Auch Substitutionen müssen nach bisherigen Beobachtungen in Betracht gezogen werden, sobald sich durch eine Protonenübertragungsreaktion das Acetatanion bilden kann.

Bei der Umsetzung eines Lanthanoidtrifluoracetats mit Trifluoressigsäureanhydrid und Essigsäure zeigt sich, welcher starken Einfluss die Nucleophilie der eingesetzten Solvatmoleküle auf die entstehenden Produkte hat. Obwohl der Essigsäureanhydridanteil des Lösungsmittels nur 2.8 Molprozent beträgt, bildet sich in zweieinhalbstündiger Reaktionszeit bei milder Temperatur (40 °C) ein Essigsäureanhydridaddukt des Lanthanoidtrifluoracetats, an welches über eine Wasserstoffbrückenbindung ein zusätzliches Trifluoressigsäuremolekül gebunden ist.

3. Eigene Ergebnisse

Table 26: Reaktionsparameter bei der Synthese der Verbindungen **5a** und **5b**.

Verbindung (Ln)	Koordinationszahl	Eduktverhältnis Metalltrifluoracetat : Trifluoressigsäure : Essigsäureanhydrid : Trifluoressigsäureanhydrid	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
5a (Pr)	9	1 : 71.6 : 35.8 : 1177.9	40 °C	2.5 h
5b (Sm)	9	1 : 77.4 : 38.7 : 1067.3	40 °C	2.5 h

Die Bildung von Addukten mit Solvatmolekülen ist für die großen Lanthanoidionen offenbar der einfachste Weg, eine hohe Koordinationszahl zu erreichen. Alle Verbindungen dieses Kapitels enthalten pro Formeleinheit mindestens ein Solvatmolekül. Für die Art und die Anzahl der addierten Moleküle sind neben ihren nucleophilen Eigenschaften und verschiedenen sterischen Ansprüchen vor allem die Einsatzverhältnisse in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer und -temperatur von Bedeutung. Je länger bzw. höher diese ist, desto eher bilden sich Addukte mit dem Solvatmolekül, welches die besten nucleophilen Eigenschaften aufweist, auch wenn andere Lösungsmittel im deutlichen Überschuss vorliegen. Auch die Rolle von Packungseffekten ist nicht zu unterschätzen. Sie liefern eine mögliche Erklärung dafür, dass bei der Bildung von **4a** die allgemeine Regel, dass die stärkere Säure die schwächere Säure aus ihrem Salz verdrängt, außer Kraft gesetzt scheint. Die Koordination von Acetaten ist ansonsten genau dann denkbar, wenn die Essigsäure die stärkste anwesende Säure ist und ihr Proton auf eine andere, schwächer saure Reaktionskomponente übertragen kann und sich mit dem Acetatanion ein recht starkes Nucleophil bildet, welches Trifluoracetate und Pentafluorpropionate leicht verdrängen kann.

Des Weiteren zeigen alle Verbindungen - zur Erhöhung der Koordinationszahl - eine starke Tendenz zur Assoziation mit Nachbarmolekülen, teilweise unter Ausbildung zusätzlicher chelatisierender Interaktion der Liganden. Die Acetatliganden in **4** sind dagegen alle chelatisierend und verbrückend angeordnet, was wahrscheinlich auf ihre geringe Größe und starke Nucleophilie zurückzuführen ist.

3. Eigene Ergebnisse

3.2 Das Mehrkomponentenreaktionssystem B:

Lanthanoidperfluorcarboxylat/Perfluorcarbonsäure/Essigsäure

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung von Versuchen zu dem im Vergleich mit Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure übergeordnetem Reaktionssystemtyp Lanthanoidperfluorcarboxylat/Perfluorcarbonsäure/Essigsäure. Als Perfluorcarbonsäuren kommen die ersten beiden Vertreter dieser homologen Reihe, Trifluoressigsäure und Pentafluorpropionsäure, und als Carboxylate ihre Salze, d.h. verschiedene Lanthanoidtrifluoracetate sowie -pentafluorpropionate, zum Einsatz. Neben den Reaktionsparametern Zeit, Temperatur und Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches wird nun auch die Kettenlänge der Perfluoralkylgruppen der Edukte variiert.

Nachdem in Kapitel 3.1 bereits die erste denkbare Kombination (Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Essigsäure) behandelt wurde, verbleiben für dieses Kapitel die Kombinationen

- Lanthanoidpentafluorpropionat/Trifluoressigsäure/Essigsäure

- Lanthanoidpentafluorpropionat/Pentafluorpropionsäure/Essigsäure

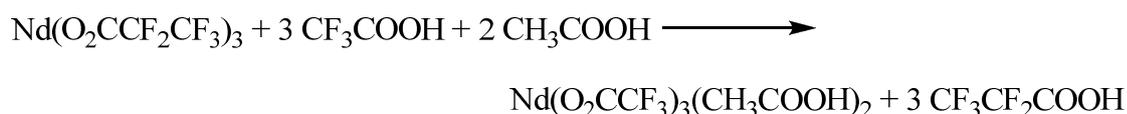
Außerdem wird das Produkt einer Umsetzung eines Lanthanoidtrifluoracetats mit Pentafluorpropionsäure beschrieben.

Die verschiedenen Additions- und Substitutionsprodukte der Solvolysereaktionen werden in den Kapiteln 3.2.1 bis 3.2.5 einzeln vorgestellt, bevor in Kapitel 3.2.6 eine vergleichende Betrachtung erfolgt.

3. Eigene Ergebnisse

3.2.1 *catena*-Poly[*bis*(essigsäure)-neodym-*tris*(μ -trifluoracetato)] (6)

Aus Lösungen, die durch Solvolyse von Neodympentafluorpropionat in einem Lösungsmittelgemisch aus Trifluoressigsäure und Essigsäure (35.0 Molprozent) in zweieinhalbstündiger Reaktionszeit erhalten werden, kristallisiert das Diessigsäureaddukt des Neodymtrifluoracetats. Die Umsetzung kann nach einer einfachen Gleichung formuliert werden:



Gleichung 6: *Synthese von 6.*

Charakterisierung

Das Diessigsäureaddukt des Neodymtrifluoracetats kristallisiert in Form farbloser viereckiger Stäbchen. Erwartungsgemäß weisen die Schwingungsspektren von **6** Banden der O-H-Valenzschwingung (3109 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1830, 1793, 1749, 1676 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen ($1520, 1473 \text{ cm}^{-1}$) C-O-Valenzschwingungen,^[84] der C-C-Valenzschwingung ($1020, 845 \text{ cm}^{-1}$)^{[85],[84]} und der CF₃- und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1285, 1194, 1146, 795, 609 \text{ cm}^{-1}$)^{[86],[87],[88]} sowie Banden der CH₃-, C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen ($2966, 1413, 1055, 1036 \text{ cm}^{-1}$)^{[90],[60]} und Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($455, 429, 280 \text{ cm}^{-1}$) auf.^[89] Nennenswerte Unterschiede zu den vorangegangenen Verbindungen finden sich nur in den Bereichen der symmetrischen und asymmetrischen C-O-Schwingungen und im Bereich der C-C-Schwingungen. Erstere werden durch unterschiedliche Koordinationsmodi der Carboxylatliganden verursacht, letztere durch die Anwesenheit von Pentafluorpropionsäure statt Trifluoressigsäure in dem in Spuren anwesenden Lösungsmittel.^[85] Die während der massenspektrometrischen Untersuchung am häufigsten detektierten Fragmente sind [COOH]⁺ (Basispeak), [CH₃CO]⁺ (relative Intensität 57,27 %), [CF₃]⁺ (44,79 %), [CH₃COOH]⁺ (38,28 %) und [CF₂]⁺ (21,75 %). Die elementaranalytisch bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmen mit den berechneten Werten überein.

3. Eigene Ergebnisse

Kristallstrukturbestimmung

6 kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 9.1398(3) \text{ \AA}$, $b = 12.8502(4) \text{ \AA}$, $c = 15.0506(5) \text{ \AA}$ und $Z = 4$ ($T = 104 \text{ K}$). Die Strukturlösung gelingt mittels Direkter Methoden in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Verfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, zuerst mit isotropen und danach mit anisotropen Auslenkungsparametern. Im Zuge von sukzessiven Differenzfouriersynthesen können auch die Wasserstoffatompositionen gefunden werden. Eine dieser Positionen ist nicht verfeinerungsstabil, weshalb die Bindungslänge des Wasserstoffatoms H2 zum Wasserstoffbrückendonator festgesetzt wird. Die Wasserstoffatome der Essigsäuremoleküle werden mit idealisierten C-H-Bindungslängen und H-C-H-Bindungswinkeln mit Hilfe des Reitermodells einbezogen. Ihre isotropen Auslenkungsparameter erhalten die 1.5-fachen Werte der U_{eq} -Werte von C6 bzw. C10. Nach einer Gauss-Integrations-Absorptionskorrektur, die mit dem Programmpaket CrysAlis PRO^[126] durchgeführt wird, sind die verbliebenen Elektronendichtemaxima vernachlässigbar gering. Angaben zu Kristalldaten und zur Datensammlung gibt Tabelle 28.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] in **6**.

O4i-Nd1-O2i	85.62(10)	O9-Nd1-O5	72.64(10)
O4i-Nd1-O3	146.99(11)	O4i-Nd1-O1	78.06(10)
O2i-Nd1-O3	77.10(10)	O2i-Nd1-O1	150.93(10)
O4i-Nd1-O7ii	72.96(10)	O3-Nd1-O1	104.19(10)
O2i-Nd1-O7ii	78.24(9)	O7ii-Nd1-O1	74.06(9)
O3-Nd1-O7ii	76.07(10)	O9-Nd1-O1	73.23(9)
O4i-Nd1-O9	71.92(11)	O5-Nd1-O1	74.91(10)
O2i-Nd1-O9	124.18(10)	O4i-Nd1-O8	109.92(9)
O3-Nd1-O9	140.82(11)	O2i-Nd1-O8	73.61(10)
O7ii-Nd1-O9	135.85(10)	O3-Nd1-O8	92.05(9)
O4i-Nd1-O5	140.20(10)	O7ii-Nd1-O8	151.28(9)
O2i-Nd1-O5	130.00(10)	O9-Nd1-O8	67.89(10)
O3-Nd1-O5	69.13(10)	O5-Nd1-O8	71.96(9)
O7ii-Nd1-O5	125.02(9)	O1-Nd1-O8	134.61(9)

Symmetriecodierung: $i = 0.5+x, 0.5-y, -z$
 $ii = -0.5+x, 0.5-y, -z$

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 28: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **6**.

Empirische Formel	C ₁₀ H ₈ F ₉ Nd ₁ O ₁₀	
Molare Masse	603.4 g/mol	
Messtemperatur	104(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	
Gitterparameter	$a = 9.1398(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.8502(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 15.0506(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1767.67(9) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	2.267 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	3.079 mm ⁻¹	
F(000)	1156	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	
Messbereich	3.05 ≤ θ ≤ 25.00°	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	10688	
Unabhängige Reflexe	3096 [R(int) = 0.0383]	
Vollständigkeit	99.8 %	
Korrekturen	'gaussian'-Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.209, T _{max} = 0.464	
Reflexe/Restraints/Parameter	3096 / 1 / 280	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.077 (1.077)	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{2,3}	R ₁ = 0.0225, wR ₂ = 0.0542	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0547	
Flack-Parameter χ ^[94]	0.021(12)	
Max. shift/su	0.0001	
Restelektronendichte	0.893 und -0.732 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0296 0.9681	

1) GOOF = S = { $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)$ }^{1/2}

2) R₁ = $\sum |F_o - |F_c||/\sum |F_o|$

3) wR₂ = [$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [(wF_o^2)^2]$]^{1/2}

4) w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$] mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **6** enthält neben einem Neodymatom drei Trifluoracetatliganden und zwei Moleküle Essigsäure. Nd1 ist von neun Sauerstoffatomen verzerrt überkappt quadratisch antiprismatisch umgeben. Die Neodym-Sauerstoff-Abstände bewegen sich, wie in **3**, im erwarteten Bereich^{[127],[128],[129]} von 2.377(3) Å (0.45 v.u.) bis 2.535(3) Å (0.30 v.u.), nur der Abstand $d(\text{Nd1-O7}) = 3.200(3)$ Å (0.05 v.u.) ist deutlich größer (vgl. Tab. 29). Insgesamt ergibt sich für die Bindungsordnungssumme der Idealwert von 3.00.

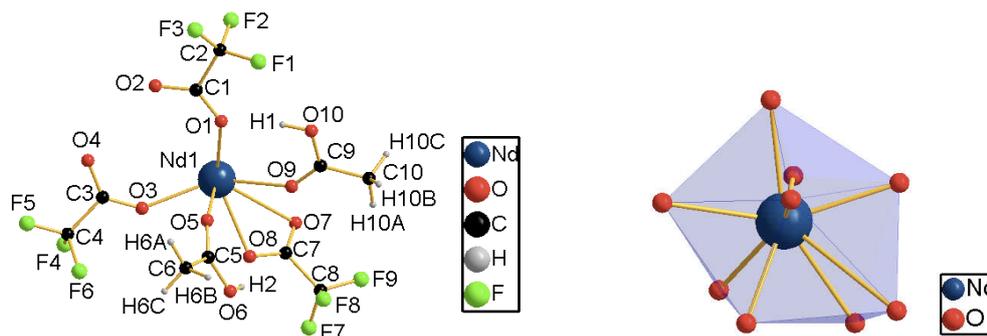


Abb. 34 und 35: Die gewählte asymmetrische Einheit von **6** (links) und das Koordinationspolyeder von Nd1 in **6** (rechts).

Die Schweratome sind über je drei Trifluoracetatliganden zu Zick-Zack-Strängen ($\angle \text{Nd1-Nd1'-Nd1''} = 132.64(5)^\circ$, $d(\text{Nd1-Nd1}') = 4.9901(3)$ Å) verknüpft, die parallel zu der kristallographischen *a*-Achse verlaufen (s. Tab. 31). Je zwei der drei Liganden sind zweizählig unsymmetrisch verbrückend mit Bindungsordnungen von 0.42/0.32 v.u. und 0.45/0.42 v.u. angeordnet, ein weiterer fungiert verbrückend (0.39 v.u.) und sehr unsymmetrisch chelatisierend (0.30+0.05 v.u.). Der außerordentlich große Abstand zu O7 (0.05 v.u.) beschreibt die chelatisierende Interaktion dieses Liganden. Die Essigsäuremoleküle sind einzählig mittelstark (jeweils 0.35 v.u.) an die Schweratome gebunden und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu verbrückenden Liganden aus (vgl. Tab. 30). Sie sind paarweise jeweils alternierend in *c*- und *-b*-Richtung bzw. in *-c*- und *b*-Richtung angeordnet. Das ist in den Abbildungen 36 und 37 gut zu erkennen.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Teilvalenzen [v.u.] in **6**.

Nd1-O4 [0.5+x, 0.5-y, -z]	2.377(3)	0.45	Nd1-O5	2.478(3)	0.35
Nd1-O2 [0.5+x, 0.5-y, -z]	2.404(3)	0.42	Nd1-O1	2.506(3)	0.32
Nd1-O3	2.405(3)	0.42	Nd1-O8	2.535(3)	0.30
Nd1-O7 [-0.5+x, 0.5-y, -z]	2.434(3)	0.39	Nd1-O7	3.200(3)	0.05
Nd1-O9	2.471(3)	0.35			

3. Eigene Ergebnisse

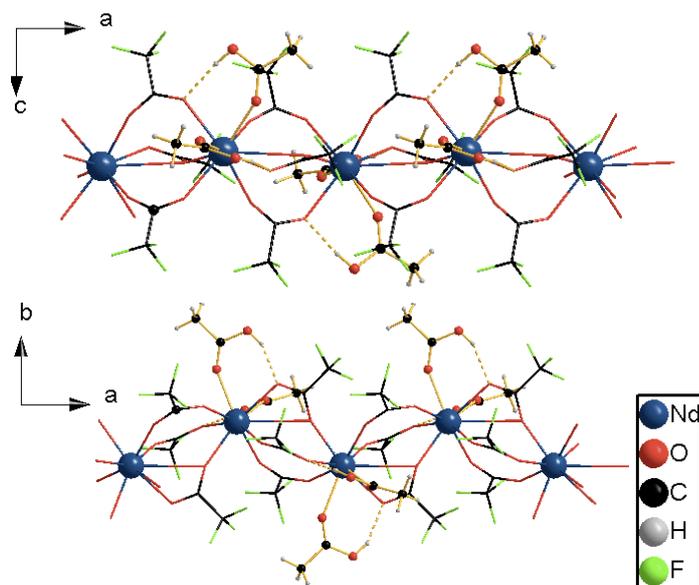


Abb. 36 und 37: Ausschnitte aus den Strängen von **6**, Blickrichtung [010] (oben) und [001] (unten).

Die genaue Betrachtung der Neodym-Sauerstoff-Abstände zeigt, dass die Essigsäuremoleküle nur minimal schwächer gebunden sind als die Trifluoracetatliganden, deren Bindung als primär einzustufen ist (vgl. Abb. 38 und Tabelle 29). Insgesamt ergibt sich für primäre und sekundäre, durch Adduktbildung entstandene Kontakte die Koordinationszahl $3+ 4/2$. Ordnet man die verbrückenden Liganden dem Schweratom zu, an welches sie stärker gebunden sind, so findet man, dass die Essigsäuremoleküle an Nd1 ihre Wasserstoffbrückenbindungen zu Liganden ausrichten, die formal Nd1' zuzuordnen sind und umgekehrt. Das lässt die Vermutung zu, dass die Addition der Säuremoleküle oder zumindest ihre endgültige Ausrichtung erst nach der Strangbildung eingetreten ist.

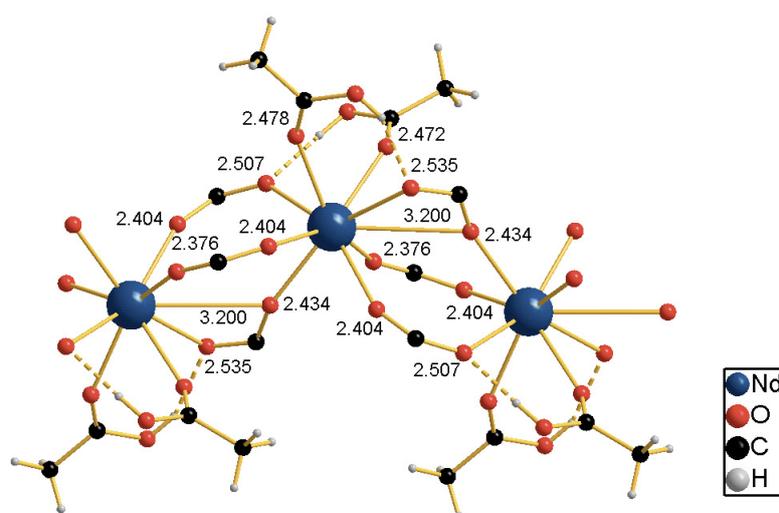


Abb. 38: Zur Koordination der Trifluoracetatliganden in **6**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Liganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å].

3. Eigene Ergebnisse

Die Packung der Stränge liegt im Grenzbereich zwischen einer in *b*-Richtung elongierten hexagonalen Packung und einer tetragonalen Anordnung (vgl. Abb. 39). Zwischen den einzelnen Strängen wirken nur van der Waals-Wechselwirkungen.

Das Strukturmotiv, eine Kettenstruktur mit drei verbrückenden Liganden, von denen einer einer gleichzeitig als unsymmetrisch chelatisierender Ligand auftritt, ist bereits von den Verbindungen **2** und **5** sowie von Lutetiumacetat^[69] bekannt. Die „nichtbindenden“ Schweratom-Schweratom-Abstände sind mit 4.9901(3) Å allerdings wesentlich größer als in der Lutetiumverbindung mit 4.194 Å und gleichen daher eher den Abständen in **2**.

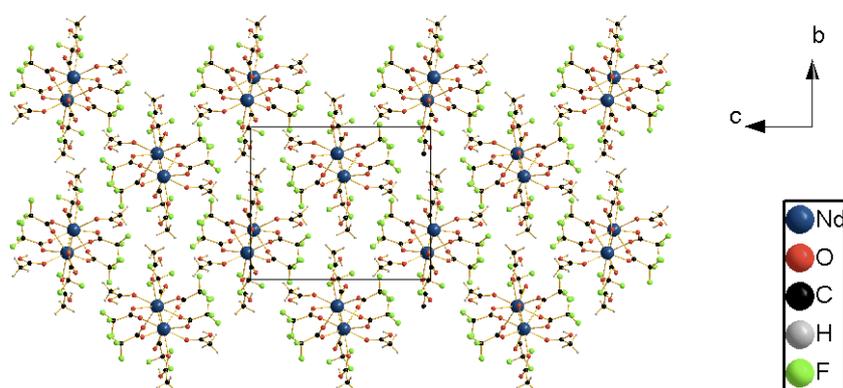


Abb. 39: Packung der Stränge im Festkörper von **6**, die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die zweieinhalbstündige Solvolyse des Pentafluorpropionats bei einem Verhältnis 1 Neodympentafluorpropionat : 61.0 Trifluor-essigsäure : 33.3 Essigsäure zu einer vollständigen Substitution der Pentafluorpropionatliganden durch die etwas stärker nucleophilen Trifluoracetatliganden und einer doppelten Addition von Essigsäure führt. Das Neodymatom erreicht durch die Strangassoziation, eine zusätzliche Wechselwirkung mit einem Liganden im Sinne einer unsymmetrischen Chelatbildung und die Addition von zwei Molekülen Essigsäure die Koordinationszahl neun.

Tabelle 30: Wasserstoffbrückenbindungen in **6** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O10-H1	0.89(7)	1.88(7)	171(7)	2.761(4)	O1
O6-H2	0.846(10)	1.91(3)	155(6)	2.705(4)	O8

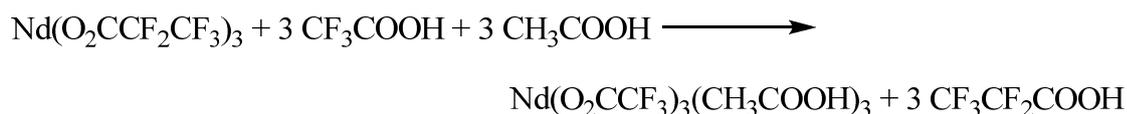
Tabelle 31: Ausgewählte nichtbindende Abstände [Å] in **6**

Nd1...Nd1 [0.5+x, 0.5-y, -z]	4.9901(1)
------------------------------	-----------

3. Eigene Ergebnisse

3.2.2 *Tetrakis*(μ -trifluoracetato)-*hexakis*(essigsäure)-*dineodym* (7)

Erhöht man den Essigsäureanteil des Trifluoressigsäure/Essigsäure-Lösungs-mittelgemisches auf 40.2 Molprozent, so liefert die zweistündige Solvolyse von Neodympentafluorpropionat in dieser Lösung das Triessigsäureaddukt des Neodymtrifluoracetats gemäß folgender Gleichung:



Gleichung 7: *Synthese von 7.*

Charakterisierung

Tetrakis(μ -trifluoracetato)-*hexakis*(essigsäure)-*dineodym* (7) liegt in Form äußerst labiler Plättchen vor. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und die Tatsache, dass die Probe schon beim Einwiegen Gewicht verliert, weisen auf die Labilität des Essigsäureadduktes hin. In den Schwingungsspektren von 7 finden sich Banden der O-H-Valenzschwingung (3202 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1762, 1681, 1645 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen ($1497, 1471, 1430 \text{ cm}^{-1}$) C-O-Valenzschwingungen,^[84] der C-C-Valenzschwingung ($1026, 844 \text{ cm}^{-1}$)^{[85],[84]} und der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1266, 1194, 1141, 796, 607 \text{ cm}^{-1}$),^{[86],[87],[88]} Banden der CH_3 -, C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen ($2966, 1413, 1055, 1034 \text{ cm}^{-1}$)^{[90],[60]} und Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($453, 420, 352, 283 \text{ cm}^{-1}$)^[89]. Sie unterscheiden sich zu den Schwingungsspektren von 6 wiederum nur im Bereich der C-O-Schwingungen. Bei der massenspektrometrischen Untersuchungen gehören die am häufigsten detektierten Peaks von 7 zu den Fragmenten $[\text{COOH}]^+$, $[\text{CF}_3]^+$, $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$, $[\text{CF}_2]^+$ und $[\text{CH}_3\text{COOH}]^+$.

Kristallstrukturbestimmung

Verbindung 7 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9.3680(7) \text{ \AA}$, $b = 11.2351(8) \text{ \AA}$, $c = 11.9554(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.229(9)^\circ$, $\beta = 104.979(8)^\circ$, $\gamma = 108.398(8)^\circ$ und $Z = 1$ ($T = 173 \text{ K}$). Der Lösungsversuch mittels Direkter Methoden liefert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ falsche Ortskoordinaten für die Schweratome. Daher erfolgt die Strukturlösung in der azentrischen Untergruppe $P1$. Nach der Verschiebung des Inversionszentrums in den Mittelpunkt der ineinander überführbaren Schweratome und

3. Eigene Ergebnisse

Eliminierung der Hälfte aller Atompositionen kann die weitere Verfeinerung in der richtigen Raumgruppe $P\bar{1}$ fortgesetzt werden. Nachdem die Lagen aller Nichtwasserstoffatome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert sind, können die Positionen der Wasserstoffatome aus der Differenzfouriersynthesekarte ermittelt werden. Bei der weiteren Verfeinerung fällt auf, dass die Wasserstoffatompositionen nicht stabil bleiben. Deshalb werden die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen vorgeschrieben. Die Wasserstoffatome der CH₃-Gruppen der Essigsäuremoleküle werden in idealisierten Positionen mit dem Reitermodell einbezogen. Ihre isotropen Auslenkungsparameter erhalten die 1,5-fachen Werte der U_{eq} -Werte von C8, C10 bzw. C12. Auch nach der Absorptionskorrektur finden sich Elektronendichtemaxima mit Werten über $1 e/\text{\AA}^3$. Diese liegen zum Teil in unmittelbarer Nähe zum Schweratom, zum anderen Teil bei den Trifluormethylgruppen, die partiell fehlgeordnet sind.

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] in 7.

Nd1-O4 [-x, 1-y, -z]	2.368(5)	0.47	Nd1-O7	2.463(4)	0.36
Nd1-O5	2.388(4)	0.44	Nd1-O3	2.480(5)	0.34
Nd1-O9	2.426(4)	0.40	Nd1-O1	2.509(4)	0.32
Nd1-O2 [-x, 1-y, -z]	2.448(4)	0.37	Nd1-O4	3.190(5)	0.05
Nd1-O11	2.447(4)	0.37			

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 33: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von 7.

Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₄ F ₁₈ Nd ₂ O ₂₄	
Molare Masse	1326.91 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter	$a = 9.3680(7)$ Å	$\alpha = 100.229(9)^\circ$
	$b = 11.2351(8)$ Å	$\beta = 104.979(8)^\circ$
	$c = 11.9554(9)$ Å	$\gamma = 108.398(8)^\circ$
Volumen	1106.36(14) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	1	
Berechnete Dichte	1.992 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.476 mm ⁻¹	
F(000)	642	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Messbereich	2.30 \leq θ \leq 25.00°	
Indexgrenzen	-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14	
Gemessene Reflexe	15262	
Unabhängige Reflexe	3734 [R(int) = 0.0498]	
Vollständigkeit	96.1 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.4395, T _{max} = 0.7925	
Reflexe/Restraints/Parameter	3734 / 3 / 320	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.085 (1.084)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.1270	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0480, wR ₂ = 0.1286	
Max. shift/su	0.000	
Restelektronendichte	1.584 und -0.910 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.1044 0.2699	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **7** enthält ein Neodymatom, drei Trifluoracetatliganden und drei Moleküle Essigsäure. Nd1 ist von neun Sauerstoffatomen umgeben, die die Form eines verzerrt-überkappten quadratischen Antiprismas ausbilden. Die Neodym-Sauerstoff-Bindungsängen bewegen sich bis auf eine im Bereich von 2.368(5) Å (0.47 v.u.) bis 2.508(4) Å (0.32 v.u.). Deutlich größer ist der Atomabstand mit 3.190(5) Å (0.05 v.u.) für die Bindung zu O4 (s. Tabelle 32). Die Bindungslängen liegen damit fast exakt im gleichen Bereich wie in Verbindung **6** und einigen vergleichbaren Verbindungen.^{[130],[131],[132]}

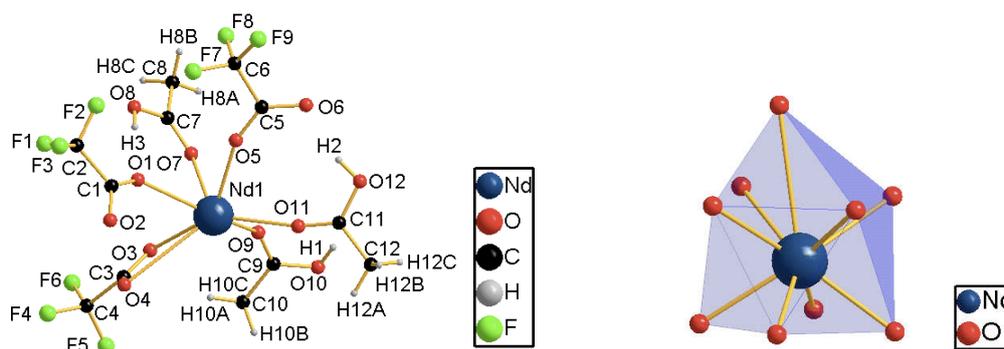


Abb. 40 und 41: Die gewählte asymmetrische Einheit von **7** (links) und das Koordinationspolyeder von Nd1 in **7** (rechts).

Je zwei Schweratome sind über vier Trifluoracetatliganden zu Dimeren verknüpft. Zwei der vier Liganden sind zweizählig, unsymmetrisch verbrückend (0.37/0.32 v.u.) angeordnet, zwei weitere verbrückend und sehr unsymmetrisch chelatisierend (0.47/0.34+0.05 v.u.). Die auffällig schwache Bindung zu O4 beschreibt dabei die chelatisierende Interaktion des Liganden. An jedes Neodymatom sind ein weiterer Trifluoracetatligand (0.44 v.u.) und drei Moleküle Essigsäure (0.40, 0.38 und 0.36 v.u.) einzählig und endständig gebunden. Die Essigsäuremoleküle bilden drei verschiedene mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen aus: Eine dieser Brücken ist zu einem Sauerstoffatom eines zweizählig verbrückend fungierenden Liganden ausgerichtet, eine weitere zu dem Sauerstoffatom des nur einzählig gebundenen endständigen Liganden und die Dritte zu dem Sauerstoffatom des einzählig gebundenen Liganden des Nachbardimers (vgl. Abb. 42, 44 und Tabelle 36).

3. Eigene Ergebnisse

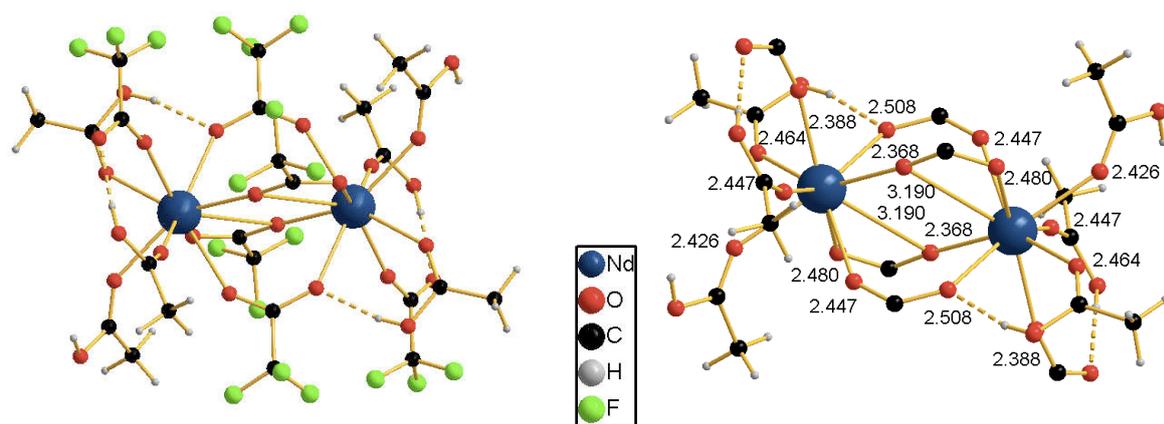


Abb. 42 und 43: Dimere Einheit im Festkörper von **7** (links) und die Bindungsverhältnisse der Trifluoracetatliganden in **7** (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Liganden nur teilweise dargestellt; alle Einheiten in [Å].

Die Dimere sind in *c*-Richtung aneinandergereiht und - wie zuvor beschrieben - über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (Abb. 44). Dabei entsteht ein ringartiges System, welches nach der Etter-Nomenklatur^[78] als $R^2_4(20)$ klassifiziert werden kann, da das freie Sauerstoffatom des einzähnig gebundenen Liganden Akzeptor von zwei Wasserstoffbrückenbindungen ist. Die nichtbindenden Abstände liegen mit $d(\text{Nd1}\cdots\text{Nd1}') = 4.4393(5) \text{ \AA}$ innerhalb eines Dimers und $d(\text{Nd1}\cdots\text{Nd1}'') = 7.9716(7) \text{ \AA}$ zwischen den Dimeren noch im Erwartungsbereich (Tab. 35).

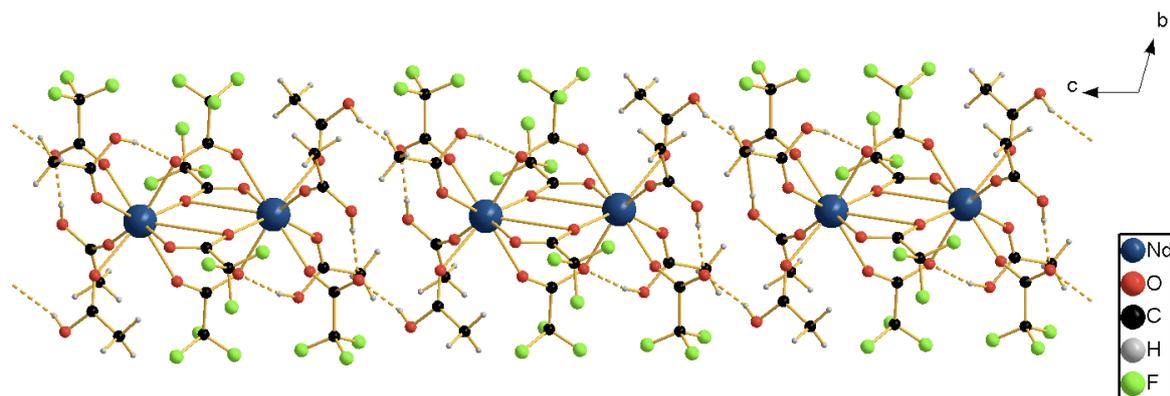


Abb. 44: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **7**, Blickrichtung [100].

3. Eigene Ergebnisse

Die genaue Betrachtung der Neodym-Sauerstoff-Bindungslängen in Abbildung 43 zeigt, dass das Essigsäuremolekül, welches die Wasserstoffbrückenbindung zum Nachbardimer ausbildet, etwas fester gebunden ist (0.40 v.u.) als die beiden anderen Säuremoleküle und einer der verbrückenden Trifluoracetatliganden. Für die dreifach fungierenden Liganden beschreibt der kürzere Kontakt jeweils die verbrückende Komponente. Ordnet man die Trifluoracetatliganden formal dem Schweratom zu, an welches sie stärker gebunden sind, so stellt man fest, dass eines der Essigsäuremoleküle an Nd1 die Wasserstoffbrückenbindung zu einem Liganden ausbildet, der Nd1' zuzuordnen wäre und umgekehrt.

Die Dimerisierung dient, wie auch die Assoziation zu Ketten bzw. Strängen und die Addition von Donormolekülen, der Maximierung der Koordinationszahl auf $3 + 3/3$ für primäre und sekundäre Kontakte. Es ergibt sich eine Bindungsordnungssumme von 3.13.

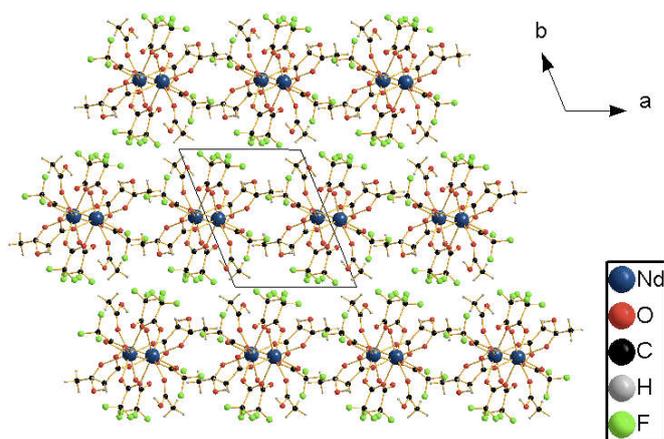


Abb. 45: Verzerrt hexagonale Packung in 7 (Blickrichtung [001]), die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die assoziierten Dimere sind in einem hexagonalen Muster angeordnet. Die Kräfte, die dabei in *a*- und *b*-Richtung wirken, sind auf van der Waals-Wechselwirkungen beschränkt.

Dimere Einheiten, die über zwei zweizählig verbrückende und zwei chelatisierend und verbrückend angeordnete Liganden verknüpft sind, finden sich neben den Verbindungen **7** und **3** auch für $\text{Ln}(\text{HCl}_2\text{CCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$ sowie für $\text{Gd}_2(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hypy})_2$ mit $\text{hypy} = 4\text{-Hydroxypyridin}$.^{[133],[134]}

Es lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass die zweistündige Solvolyse bei einem Verhältnis 1 Neodympentafluorpropionat : 41.3 Trifluoressigsäure : 27.8 Essigsäure letztlich zu einer vollständigen Substitution der Pentafluorpropionatliganden durch Trifluoracetatliganden und einer Addition von drei Molekülen Essigsäure führt. Die Verdrängung der Liganden ist in **5** und **6** nur möglich, da Trifluoressigsäure die schwächere Essigsäure protonieren kann und als

3. Eigene Ergebnisse

Anion stärker nucleophil als die Pentafluorpropionatgruppe ist. Die Addition des dritten Essigsäuremoleküls wird ist durch die Vergrößerung des Essigsäureanteils von 35.0 Molprozent (**6**) auf 40.2 Molprozent (**7**) ermöglicht.

Tabelle 34: Ausgewählten Bindungswinkel [$^{\circ}$] in **7**.

O4i-Nd1-O5	82.2(2)	O11-Nd1-O7	118.6(2)
O4i-Nd1-O9	139.7(2)	O4i-Nd1-O3	116.85(14)
O5-Nd1-O9	110.6(2)	O5-Nd1-O3	139.2(2)
O4i-Nd1-O2i	74.59(14)	O9-Nd1-O3	78.9(2)
O5-Nd1-O2i	146.4(2)	O2i-Nd1-O3	74.1 (2)
O9-Nd1-O2i	75.15(13)	O11-Nd1-O3	140.5(2)
O4i-Nd1-O11	76.3(2)	O7-Nd1-O3	73.5(2)
O5-Nd1-O11	76.7(2)	O4i-Nd1-O1	75.23(14)
O9-Nd1-O11	70.4(2)	O5-Nd1-O1	74.24(14)
O2i-Nd1-O11	74.42(14)	O9-Nd1-O1	144.4(2)
O4i-Nd1-O7	144.7(2)	O2i-Nd1-O1	121.21(12)
O5-Nd1-O7	71.8(2)	O11-Nd1-O1	141.5(2)
O9-Nd1-O7	73.6(2)	O7-Nd1-O1	74.97(14)
O2i-Nd1-O7	138.4(2)	O3-Nd1-O1	76.52(14)

Symmetreicodierung: i = -x, 1-y, -z

Tabelle 35: Ausgewählte nichtbindende Abstände [\AA] in **7**.

Nd1...Nd1 [-x, -1-y, -z]	4.4393(5)	Nd1...Nd1 [1-x, 1-y, 1-z]	7.9716(7)
--------------------------	-----------	---------------------------	-----------

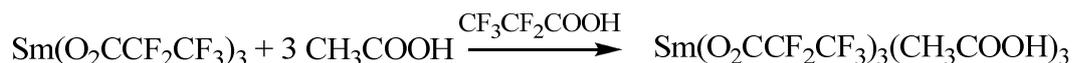
Tabelle 36: Wasserstoffbrückenbindungen in **7** in [\AA] und [$^{\circ}$].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	\angle DHA	d(D...A)	A
O10-H1	0.847(10)	1.90(3)	157(6)	2.696(6)	O6 [-x, -y+1, -z+1]
O12-H2	0.853(11)	1.81(4)	159(10)	2.627(7)	O6
O8-H3	0.848(10)	1.86(3)	166(11)	2.689(6)	O1

3. Eigene Ergebnisse

3.2.3 *Tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*hexakis*(essigsäure)-disamarium (**8**)

Bei der Solvolyse von Samariumpentafluorpropionat in einem Lösungsmittelgemisch aus Pentafluorpropionsäure und Essigsäure mit einem Essigsäureanteil von 51.3 Molprozent erhält man nach fünfzehnminütiger Reaktionszeit eine Lösung, aus der im Laufe einiger Tage das Triessigsäureaddukt des Samariumpentafluorpropionats kristallisiert.



Gleichung 8: *Synthese von 8.*

Charakterisierung

8 kristallisiert in Form farbloser achteckiger Plättchen. Die IR- und Ramanspektren zeigen Banden der O-H-Valenzschwingung (3062 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1763, 1682 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen (1427 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe,^[84] der C-C-Valenzschwingung ($1030, 820 \text{ cm}^{-1}$)^{[85],[84]} und der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1285, 1210, 1159, 613 \text{ cm}^{-1}$)^{[86],[88]}, Banden der CH_3 -Valenzschwingung (2964 cm^{-1}) und die Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($466, 361, 266 \text{ cm}^{-1}$).^[89] Die Veränderung des „Grundgerüsts“ von Metalltrifluoracetat zu Metallpentafluorpropionat ist dabei gut zu erkennen: So treten bei **8** die Banden der C-F-Schwingung bei höheren Wellenzahlen verschoben auf und die Banden der C-C-Schwingungen sind wesentlich deutlicher ausgeprägt als in allen anderen Spektren zuvor.^[85] Die elementaranalytische Untersuchung bestätigt die berechneten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Kristallstrukturbestimmung

Tetrakis(μ -pentafluorpropionato)-*hexakis*(essigsäure)-disamarium (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 11.2527(9) \text{ \AA}$, $b = 11.4990(10) \text{ \AA}$, $c = 11.7632(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.077(9)^\circ$, $\beta = 70.375(9)^\circ$, $\gamma = 78.104(10)^\circ$ und $Z = 2$ für $T = 173 \text{ K}$. Die Lösung des Phasenproblems erfolgt mittels Direkter Methoden und liefert die Atompositionen aller Nichtwasserstoffatome. Nachdem diese mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert sind, können über eine weitere Differenzfouriersynthese die Positionen der Wasserstoffatome lokalisiert werden. Ihre Positionen bleiben während der

3. Eigene Ergebnisse

Verfeinerung stabil. Die Wasserstoffatome der CH₃-Gruppen der Essigsäuremoleküle werden mit dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Ihre isotropen Auslenkungsfaktoren erhalten die 1,5-fachen U_{eq}-Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome. Nach der Absorptionskorrektur finden sich noch drei Elektronendichtemaxima mit Werten über 1 e/Å³, von denen zwei dicht bei dem Samariumatom liegen. Das dritte Maximum liegt an einem Pentafluorpropionatliganden, nahe der Donator-Akzeptorverbindungsachse einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Pentafluorpropionatliganden und eines Essigsäuremoleküls. Da beide Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen des Pentafluorcarboxylats partiellen Doppelbindungscharakter haben, die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen der Essigsäure sich aber eindeutig in ihrer Länge unterscheiden und Essigsäure eine viel schwächere Säure mit kleinerem Dissoziationsgrad ist, muss das Wasserstoffatom H8 der Brückenbindung an der Essigsäure liegen.

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 37: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **8**.

Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₂ F ₁₅ O ₁₂ Sm ₁	
Molare Masse	819.6 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter	$a = 11.2527(9)$ Å	$\alpha = 68.077(9)^\circ$
	$b = 11.4990(10)$ Å	$\beta = 70.375(9)^\circ$
	$c = 11.7632(9)$ Å	$\gamma = 78.104(10)^\circ$
Volumen	1324.3(2) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	2.055 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.377 mm ⁻¹	
F(000)	790	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Messbereich	2.24 \leq θ \leq 25.89°	
Indexgrenzen	-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14	
Gemessene Reflexe	19696	
Unabhängige Reflexe	5039 [R(int) = 0.0862]	
Vollständigkeit	97.9 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.5748, T _{max} = 0.7608	
Reflexe/Restraints/Parameter	5039 / 3 / 400	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.021 (1.021)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0401, wR ₂ = 0.1027	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0445, wR ₂ = 0.1041	
Max. shift/su	0.000	
Restelektronendichte	1.274 und -1.683 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0730	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **8** besteht aus einem Samariumatom, drei Pentafluorpropionatliganden und drei Molekülen Essigsäure. Sm1 ist von acht Sauerstoffatomen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben. Die Samarium-Sauerstoff-Bindungslängen liegen im sehr engen Bereich von 2.377(3) Å (0.41 v.u.) bis 2.475(4) Å (0.32 v.u.) und erreichen insgesamt eine Bindungsordnungssumme von 3.07 (Tab. 38). Sie unterscheiden sich damit nur wenig von den Schweratom-Sauerstoff-Bindungslängen in $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $d(\text{Gd-O}) = 2.358(7) - 2.486(8)$ Å.^[57] Typische Samarium-O(Carboxylat)-Bindungslängen liegen im Bereich von ca. 2.35 Å bis 2.65 Å.^{[135],[136],[137]}

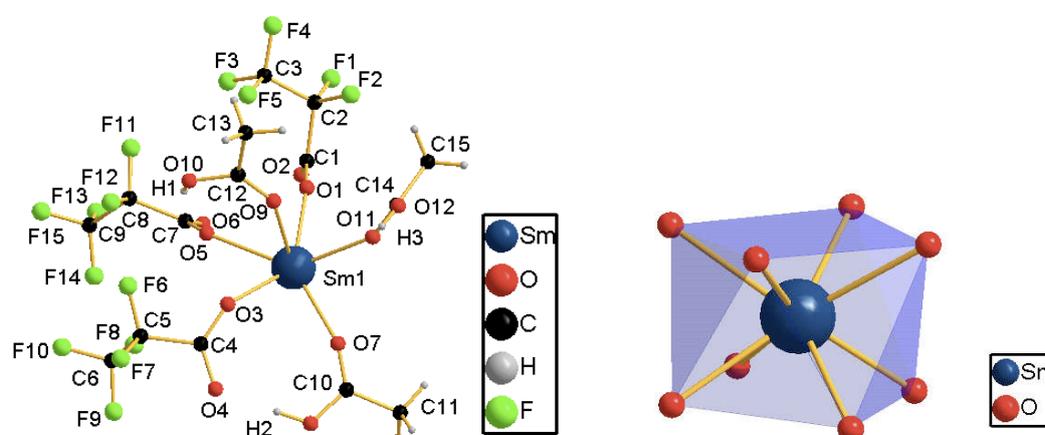


Abb. 46 und 47: Die gewählte asymmetrische Einheit von **8** (links) und das Koordinationspolyeder von Sm1 in **8** (rechts).

Im Festkörper liegen Dimere vor (Abb. 48). Je vier Pentafluorpropionatliganden sind zweizählig, zum Teil stark unsymmetrisch verbrückend koordiniert (jeweils 0.413/0.405 v.u. und 0.41/0.32 v.u.), zwei weitere einzählig und endständig (je 0.38 v.u.). Die Essigsäuremoleküle sind ebenfalls einzählig gebunden und bilden jeweils eine mittelstarke O–H...O-Wasserstoffbrückenbindung zu einem der verbrückenden Liganden, zu dem einzählig koordinierten Liganden und zu dem einzählig koordinierten Liganden des jeweiligen Nachbardimers aus (s. Abb. 50 und Tab. 41). Die Wasserstoffbrückenbindungen bewirken eine Aufreihung der Dimere parallel zu der kristallographischen *a*-Achse.

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Teilvalenzen [v.u.] in **8**.

Sm1-O2 [-x, -y, -z]	2.377(3)	0.41	Sm1-O7	2.403(4)	0.39
Sm1-O6 [-x, -y, -z]	2.377(3)	0.41	Sm1-O3	2.411(3)	0.38
Sm1-O11	2.383(3)	0.41	Sm1-O9	2.440(3)	0.35
Sm1-O1	2.384(3)	0.41	Sm1-O5	2.475(4)	0.32

3. Eigene Ergebnisse

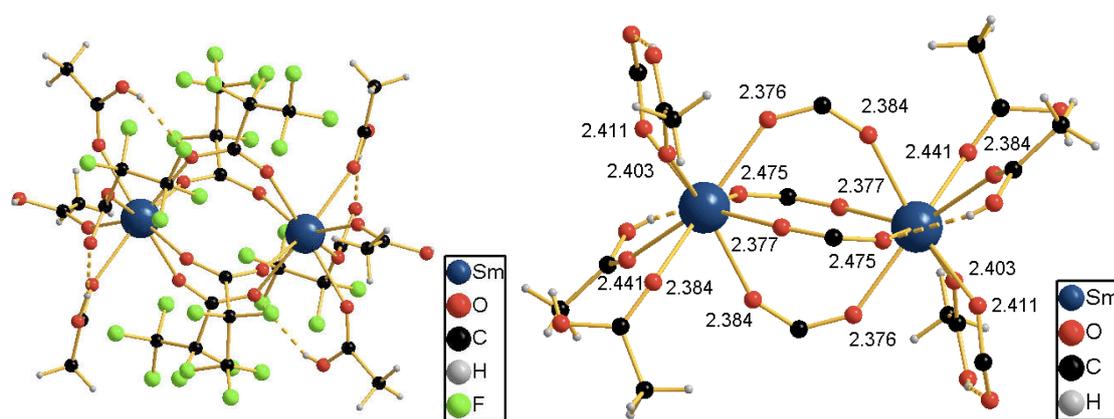


Abb. 48 und 49: Die dimere Einheit von **8** (links) und die Bindungssituation der Pentafluorpropionatliganden in **8**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Liganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å].

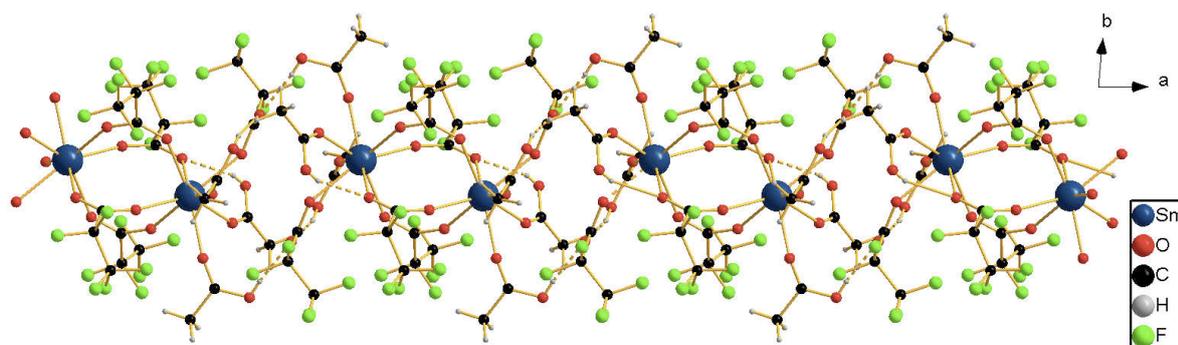


Abb. 50: Ausschnitt aus der Struktur von **8**, Blickrichtung [001].

O4, das nicht an ein Samariumatom gebundene Sauerstoffatom des nur einzähnig koordinierten Pentafluorpropionatliganden, ist Akzeptor von zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Zwischen den Dimeren entsteht ein ringartiges Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches nach M. Etter^[78] als $R^2_4(20)$ klassifiziert werden kann. Die „nichtbindenden“ Samarium-Samarium-Abstände liegen mit 4.7480(5) Å innerhalb eines Dimers und 6.8480(7) Å zwischen den Dimeren an den Grenzen des Erwartungsbereiches (Tab. 40).

Die genaue Betrachtung der Samarium-Sauerstoff-Abstände ergibt, dass der dritte, nur einzähnig koordinierte Ligand im Gegensatz zu den beiden verbrückenden Liganden recht schwach gebunden ist (Abb. 49). Nur die Bindung zum Sauerstoffatom des Essigsäuremoleküls, welches die Wasserstoffbrückenbindung zum Nachbardimer ausbildet, ist noch länger. Die Wasserstoffbrückenbindung einer Essigsäure an Sm1 ist zu einem verbrückenden Liganden ausgerichtet, der formal Sm1' zuzuordnen ist und umgekehrt.

3. Eigene Ergebnisse

Der große Essigsäureanteil und die kurze Reaktionszeit der Solvolysereaktion sprechen dafür, dass es sich - im Gegensatz zu **4** - um eine normale Additionsreaktion der Essigsäure an die dimerisierten Einheiten handelt.

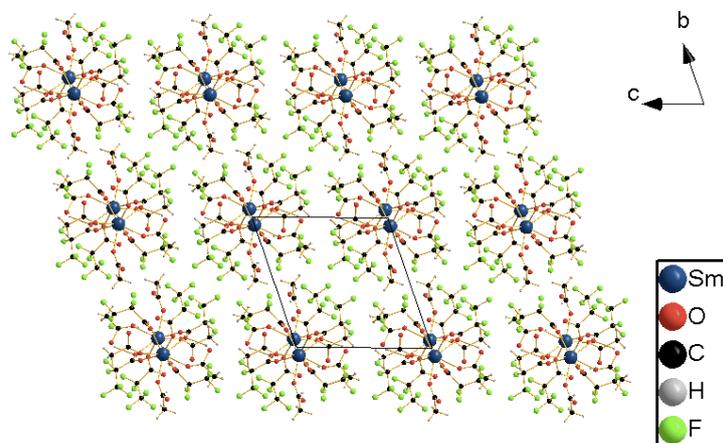


Abb. 51: Packung der assoziierten Dimere in **8**, Blickrichtung [100], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die Ketten der aneinandergereihten Dimere sind im Festkörper verzerrt hexagonal gepackt. Die sichtbare „Schiefe“ des Hexagons ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Pentafluorpropionatligenanden zurückzuführen. Die Packung wird in *b*- und *c*-Richtung nur durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten (Abb. 51).

Das gefundene Strukturmotiv der dimeren Einheiten mit vier zweizählig verbrückenden Liganden entspricht in seinem Aufbau nicht nur der Struktur des Lanthanoidpentafluorpropionatrihydrats^[57], sondern auch den Motiven in $\text{Nd}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_3(2,2'\text{-Bipyridin}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[54], $\text{Nd}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_3(1,10\text{-Phenanthrolin}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[55] und $\text{Gd}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})(2,2'\text{-Bipyridin})$ ^[98] sowie $(\text{NH}_3\text{CH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ^[58].

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle feststellen, dass Verbindung **8** durch Addition von Essigsäure gebildet wird, der wahrscheinlich die Dimerisierung der Samariumpentafluorpropionatmoleküle vorausgegangen ist. Im Gegensatz zu **6** und **7** tritt trotz des genügend großen Überschusses der Essigsäure (Verhältnis 1 Samariumpentafluorpropionat : 92.8 Pentafluorpropionsäure : 97.6 Essigsäure) keine Substitution der Pentafluorpropionatligenanden ein, da Essigsäure im Gegensatz zu den perfluorierten Säuren nur eine mittelstarke Säure ist und in Anwesenheit der deutlich stärkeren Pentafluorpropionsäure keine Acetationen bilden kann. Stattdessen kommt es zur

3. Eigene Ergebnisse

Addition. Da das Molverhältnis der beiden Lösungsmittel nahezu ausgeglichen ist, bindet die stärker nucleophile Gruppe bevorzugt. Die Bindung der drei Essigsäuremoleküle erhöht die Koordinationszahl des Samariumatoms auf acht. Eine weitere Erhöhung der Koordinationszahl durch Carboxylatliganden in verbrückender und gleichzeitig chelatisierender Funktion wie in **3** ist nicht gegeben.

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **8**.

O2i-Sm1-O6i	73.38(13)	O7-Sm1-O3	78.70(13)
O2i-Sm1-O11	144.51(13)	O2i-Sm1-O9	143.06(12)
O6i-Sm1-O11	80.20(12)	O6i-Sm1-O9	141.20(12)
O2i-Sm1-O1	115.76(14)	O11-Sm1-O9	70.20(12)
O6i-Sm1-O1	74.31(14)	O1-Sm1-O9	75.43(13)
O11-Sm1-O1	78.07(13)	O7-Sm1-O9	115.97(12)
O2i-Sm1-O7	77.14(13)	O3-Sm1-O9	73.80(11)
O6i-Sm1-O7	77.59(13)	O2i-Sm1-O5	75.70(13)
O11-Sm1-O7	74.34(13)	O6i-Sm1-O5	116.74(12)
O1-Sm1-O7	143.35(13)	O11-Sm1-O5	138.64(12)
O2i-Sm1-O3	75.62(12)	O1-Sm1-O5	71.85(13)
O6i-Sm1-O3	144.33(12)	O7-Sm1-O5	143.39(12)
O11-Sm1-O3	118.11(12)	O3-Sm1-O5	71.12(13)
O1-Sm1-O3	136.54(13)	O9-Sm1-O5	75.17(12)

Symmetriecodierung: i = -x, -y, -z

Tabelle 40: Ausgewählte nichtbindende Abstände [Å] in **8**.

Sm1...Sm1 [-x, -y, -z]	4.7480(5)	Sm1...Sm1 [1-x, -y, -z]	6.8480(7)
------------------------	-----------	-------------------------	-----------

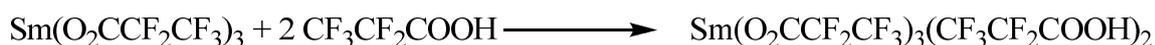
Tabelle 41: Wasserstoffbrückenbindungen in **8** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O10-H1	0.847(10)	2.08(5)	143(8)	2.799(5)	O5
O8-H2	0.851(10)	1.811(19)	167(7)	2.648(6)	O4
O12-H3	0.847(10)	1.845(16)	171(6)	2.684(5)	O4 [-x+1, -y, -z]

3. Eigene Ergebnisse

3.2.4 *catena*-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-disamarium]-*bis*(μ -pentafluorpropionato)] (9)

Wird dem Reaktionsgemisch keine Essigsäure zugesetzt, bildet sich nach einer zweistündigen Reaktion aus Samariumpentafluorpropionat und Pentafluorpropionsäure eine Lösung, aus der das Dipentafluorpropionsäureaddukt des Samariumpentafluorpropionats auskristallisiert.



Gleichung 9: *Synthese von 9.*

Charakterisierung

Die farblosen Plättchen von **9** sind für kurze Zeit auch ohne Gegenwart von Mutterlauge stabil. Die Ergebnisse der Elementaranalyse passen sehr gut zu den berechneten Werten. Bei den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei **8**: Die Banden der Schwingungen der CF_2 - und CF_3 -Gruppen liegen bei höheren Wellenzahlen und die Bande der C-C-Schwingung des Pentafluorpropionats bzw. der Pentafluorpropionsäure deutlicher ausgeprägt. Es finden sich die Banden der O-H-Valenzschwingung (3074 cm^{-1}), der asymmetrischen ($1717, 1636 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen (1445 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen,^[84] der C-C-Valenz- und Deformationsschwingung ($1031, 825 \text{ cm}^{-1}$),^{[60],[84]} der C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen der Fluoralkylgruppen ($1211, 1151 \text{ cm}^{-1}$)^[86] und Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($361, 296 \text{ cm}^{-1}$).^[89]

Kristallstrukturbestimmung

Verbindung **9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9.209(2) \text{ \AA}$, $b = 11.888(2) \text{ \AA}$, $c = 13.371(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.78(3)^\circ$, $\beta = 91.39(3)^\circ$, $\gamma = 92.29(3)^\circ$ und $Z = 2$ ($T = 173 \text{ K}$). Die Lösung des Phasenproblems erfolgt mit Direkten Methoden. Nachdem die Lagen aller Nichtwasserstoffatome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert sind, können die Positionen der Wasserstoffatome lokalisiert werden. Da diese bei der Endverfeinerung nicht stabil bleiben, werden Bindungsabstände für die O(Donator)-H-Bindung vorgegeben. Die Restelektronendichte ist auch nach der Absorptionskorrektur erheblich. Die Werte für insgesamt acht Elektronendichtemaxima liegen über 1 e/\AA^3 , sechs davon in unmittelbarer Nähe des Schweratoms.

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 42: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **9**.

Empirische Formel	C ₁₅ H ₂ F ₂₅ O ₁₀ Sm ₁	
Molare Masse	967.52 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter	$a = 9.209(2)$ Å	$\alpha = 108.78(3)^\circ$
	$b = 11.888(2)$ Å	$\beta = 91.39(3)^\circ$
	$c = 13.371(3)$ Å	$\gamma = 92.29(3)^\circ$
Volumen	1383.6(5) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	2.322 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2.340 mm ⁻¹	
F(000)	918	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Messbereich	2.22 \leq θ \leq 25.95°	
Indexgrenzen	-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15	
Gemessene Reflexe	21337	
Unabhängige Reflexe	5248 [R(int) = 0.1505]	
Vollständigkeit	96.9 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.5320, T _{max} = 0.7640	
Reflexe/Restraints/Parameter	5248 / 2 / 469	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.067 (1.066)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0751, wR ₂ = 0.1815	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0808, wR ₂ = 0.1845	
Max. shift/su	0.000	
Restelektronendichte	2.932 und -3.071 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0933 11.7811	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **9** enthält neben dem Samariumatom drei Pentafluorpropionatliganden sowie zwei Moleküle Pentafluorpropionsäure. Sm1 ist von acht Sauerstoffatomen koordiniert, die ein quadratisches Antiprisma ausbilden. Die Samarium-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 2.307(5) Å (0.50 v.u.) bis 2.512(9) Å (0.29 v.u.) und sind damit etwas kürzer als in vergleichbaren Verbindungen.^{[138],[139],[140]} Sie lassen sich in drei recht starke, einen mittelstarken und vier etwas schwächere Kontakte einteilen (Tabelle 43).

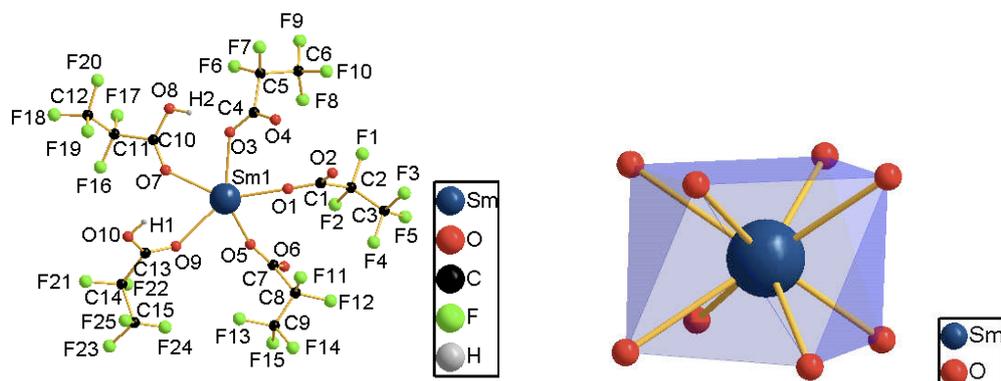


Abb. 52 und 53: Die gewählte asymmetrische Einheit von **9** (links) und das Koordinationspolyeder von Sm1 in **9** (rechts).

In der Festkörperstruktur sind die Schweratome über Pentafluorpropionatliganden zu Zick-Zack-Strängen ($\angle(\text{Sm1}-\text{Sm1}'-\text{Sm1}'') = 124.27(1)^\circ$) verknüpft, die parallel zu der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Die Verknüpfung erfolgt alternierend durch zwei bzw. vier zweizählig verbrückend koordinierte Liganden. Aus den unterschiedlichen Verknüpfungsmodi resultieren zwei unterschiedliche „nichtbindende“ Samarium-Samarium-Abstände, 4.6071(7) Å und 5.7904(7) Å (Tab. 45). Der kleinere „nichtbindende“ Abstand ist dabei der vierfachen Verbrückung zuzuordnen, die auch in den Dimeren von $(\text{NH}_3\text{CH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]$ und $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]$ mit jeweils circa 4.5 Å vorliegt.^[58] An jedes Samariumatom sind zwei Pentafluorpropionsäuremoleküle einzählig und relativ locker (0.31 und 0.29 v.u.) gebunden (Abb. 54). Sie sind paarweise alternierend in *c*- und *-c*-Richtung angeordnet und bilden mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zu den zweizählig koordinierenden Liganden der Vierfachverbrückung aus (vgl. Tab. 46).

3. Eigene Ergebnisse

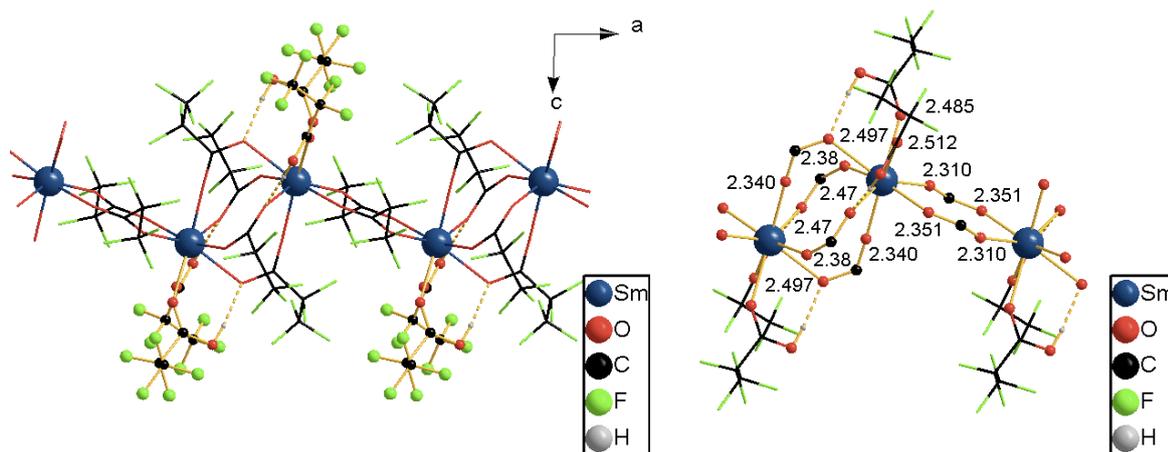


Abb. 54 und 55: Alternierende Verknüpfung in **9** (links) und die Bindungssituation der Pentafluorpropionatliganden in **9**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Liganden nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å] (rechts).

Die in Abbildung 55 dargestellte Bindungssituation der Liganden offenbart, dass alle Liganden der Vierfachverbrückung unsymmetrisch verbrückend, d.h. nur einseitig stark, koordiniert sind (jeweils 0.46/0.30 v.u. und 0.40/0.32 v.u.). Die beiden Liganden der Zweifachverbrückung sind insgesamt fester, aber dennoch unterschiedlich stark an die beiden Schweratome gebunden (0.50/0.45 v.u.). Basierend auf diesen Erkenntnissen lässt sich eine Aussage darüber treffen, von welchem Samariumpentafluorpropionatmolekül die Liganden wahrscheinlich zur Verfügung gestellt wurden. Bei der formalen Zuordnung der Liganden fällt auf, dass beide Säuremoleküle an Sm1 ihre Wasserstoffbrückenbindung zu Liganden ausbilden, die dieser Theorie nach Sm1' zuzuordnen sind und umgekehrt.

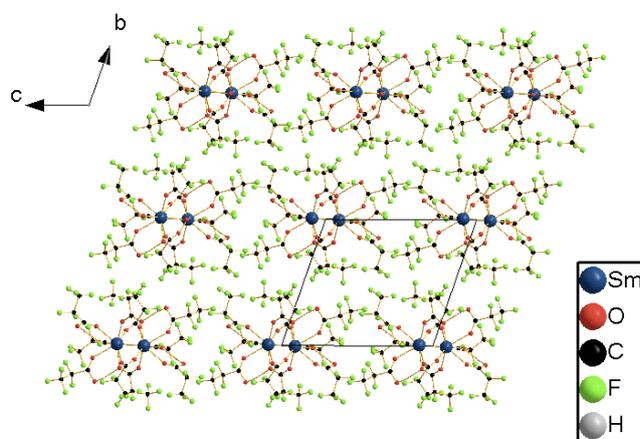


Abb. 56: Verzerrt tetragonale Anordnung der Stränge in **9**, Blickrichtung [100], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

3. Eigene Ergebnisse

Die Stränge sind zu einer verzerrt-tetragonalen Packung angeordnet, was vermutlich auf den großen sterischen Anspruch der Liganden und speziell die in *c*- und *-c*-Richtung aus dem Strang herausragenden Säuremoleküle zurückzuführen ist. Der Packungszusammenhalt wird in *b*- und *c*-Richtung nur durch van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt (Abb. 56).

Die Kettenbildung mit alternierender Verknüpfung über zwei bzw. vier Liganden ist für Lanthanoidpentafluorpropionate bisher nicht beschrieben worden, für die Lanthanoidhalogenoacetate $[\text{NH}_3\text{CH}_3][\text{Gd}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_4]$ mit Abständen von 4.18(6) Å bzw. 4.51(7) Å^[96] und $\text{Ln}(\text{HF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})$ mit Ln = Pr, Er mit Abständen von 4.433(1) Å bzw. 5.196(1) Å für die Praseodymverbindung und 4.427(1) Å bzw. 5.036(1) Å für die Erbiumverbindung^[141] aber bereits bekannt. Das einzige Lanthanoidpentafluorpropionat, von dem ein kettenartiger Festkörperaufbau bekannt ist, ist ein anionisches Gadolinumpentafluorpropionat, welches Tetramethylammoniumionen als Gegenionen enthält. Die Verknüpfung erfolgt über je zwei zweizählig verbrückende Pentafluorpropionatliganden mit Schweratom-Schweratom-Abständen von 4.940(8) Å und 5.034(7) Å.^[58] Diese liegen trotz gleicher Verknüpfung noch deutlich unter dem hier beobachteten Abstand von 5.7904(7) Å.

Als Ergebnis bleibt stehen, dass der Festkörper von Verbindung **9**, die das Pentafluorpropionsäureanalogon der Verbindung **3** darstellt, durch die Assoziation zu Strängen und eine Zweifachaddition von Pentafluorpropionsäure gebildet wird. Das Samariumion erreicht durch primäre und sekundäre, durch Additionsreaktionen gebildete Kontakte die Koordinationszahl 3 + 3/2. Die insgesamt fünf sekundären Kontakte verteilen sich dabei auf drei Kontakte für die Addition von Trifluoracetatliganden und zwei Kontakte für die Adduktbildung mit Säuremolekülen. Ohne die Anwesenheit einer stärker nucleophile Gruppe war die Addition von Pentafluorpropionsäure zu erwarten, da sie - wie auch die Strangbildung - zu einer Erhöhung der Koordinationszahl führt. Eine Dreifachaddition der Säure ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Teilvalenzen [v.u.] in **9**.

Sm1-O5	2.307(5)	0.50	Sm1-O3	2.473(6)	0.32
Sm1-O1	2.339(7)	0.48	Sm1-O9	2.486(7)	0.31
Sm1-O6 [2-x, 2-y, 2-z]	2.349(6)	0.45	Sm1-O2 [1-x, 2-y, 2-z]	2.501(6)	0.30
Sm1-O4 [1-x, 2-y, 2-z]	2.387(7)	0.40	Sm1-O7	2.512(7)	0.29

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] in **9**.

O5-Sm1-O1	81.6(2)	O3-Sm1-O9	138.0(2)
O5-Sm1-O6i	78.0(2)	O5-Sm1-O2ii	142.3(2)
O1-Sm1-O6i	85.4(2)	O1-Sm1-O2ii	116.2(2)
O5-Sm1-O4ii	83.5(2)	O6i-Sm1-O2ii	133.3(2)
O1-Sm1-O4ii	76.3(2)	O4ii-Sm1-O2ii	70.3(2)
O6i-Sm1-O4ii	155.6(2)	O3-Sm1-O2ii	74.1(2)
O5-Sm1-O3	143.5(2)	O9-Sm1-O2ii	73.6(2)
O1-Sm1-O3	74.8(2)	O5-Sm1-O7	116.0(2)
O6i-Sm1-O3	72.8(2)	O1-Sm1-O7	146.5(3)
O4ii-Sm1-O3	116.5(2)	O6i-Sm1-O7	72.0(2)
O5-Sm1-O9	74.1(2)	O4ii-Sm1-O7	131.3(2)
O1-Sm1-O9	144.8(2)	O3-Sm1-O7	75.0(2)
O6i-Sm1-O9	113.2(2)	O9-Sm1-O7	68.6(3)
O4ii-Sm1-O9	76.0(2)	O2ii-Sm1-O7	68.3(2)

Symmetriecodierung: i = 2-x, 2-y, 2-z
ii = 1-x, 2-y, 2-z

Tabelle 45: Ausgewählte nichtbindende Abstände [\AA] in **9**.

Sm1...Sm1 [2-x, 2-y, 2-z]	5.7904(7)	Sm1...Sm1 [1-x, 2-y, 2-z]	4.6071(7)
---------------------------	-----------	---------------------------	-----------

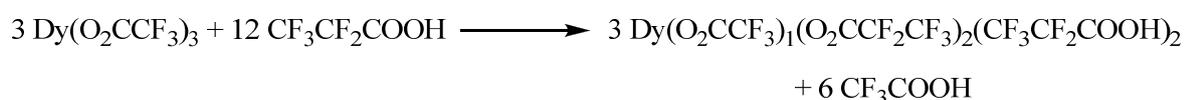
Tabelle 46: Wasserstoffbrückenbindungen in **9** in [\AA] und [$^{\circ}$].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	\angle DHA	d(D...A)	A
O10-H1	0.86(2)	1.81(3)	168(11)	2.658(10)	O2 [-x+1, -y+2, -z+2]
O8-H2	0.79(14)	2.01(15)	168(16)	2.691(11)	O3

3. Eigene Ergebnisse

3.2.5 *catena*-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -trifluoracetato)] (**10a**)

Die Umsetzung des Dysprosiumtrifluoracetats in Pentafluorpropionsäure führt nach dreieinhalbstündigem Erhitzen zu einer Lösung, aus der ein Dipentafluorpropionsäureaddukt einer Verbindung mit der Summenformel $\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_1(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_2$ kristallisiert.^[142] Auch in diesem Fall kann nur eine Strukturanalyse Auskunft darüber geben, ob es sich um ein Additions- oder Substitutionsprodukt handelt. Daher wird die Gleichung vorläufig für beide Möglichkeiten formuliert:



Gleichung 10: *Synthese von 10a.*

Eine Europiumverbindung gleicher Summenformel (**10b**) wird nach der gleichen Methode aus einer Lösung erhalten, die zwei Stunden lang erhitzt wurde.

Charakterisierung

10a kristallisiert in Form farbloser Stäbchen, die hochgradig hydrolyseempfindlich sind. Dies zeigen auch die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung. Der stark nach unten abweichende Kohlenstoffgehalt und der nach oben abweichende Wasserstoffgehalt sind deutliche Hinweise auf eine Hydrolyse. Rechnerisch ergibt sich aus dem Ergebnis der Elementaranalyse die Summenformel $\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_2(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})$. Die Proben für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden frisch der Mutterlauge entnommen und weisen Banden der O-H-Valenzschwingung (3665, 3533, 3094 cm^{-1}), der asymmetrischen (1774, 1722, 1643 cm^{-1}) und symmetrischen (1447 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen,^[84] der C-C-Valenzschwingung (1031, 852, 826 cm^{-1}),^{[85],[84]} der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen (1213, 1189, 1155, 796, 614 cm^{-1})^{[86],[87],[88]} und Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen (361, 297, 182, 160 cm^{-1}) auf.^[89] Die Spektren von **10a** stimmen erwartungsgemäß weitreichend mit den Spektren von **9** überein. Einzig die Aufspaltung der C-F-Schwingungsbanden um 1200 cm^{-1} und der C-C-Schwingungsbanden im Bereich um 825 cm^{-1} zeigt das Vorliegen von zwei verschiedenen Carboxylatliganden. Bei der

3. Eigene Ergebnisse

massenspektrometrischen Untersuchung werden am häufigsten die Fragmente $[\text{COOH}]^+$ (Basispeak), $[\text{CF}_2\text{CF}_3]^+$ (relative Intensität 95,16 %), $[\text{CF}_2\text{CF}_2]^+$ (85,74 %), $[\text{CF}_3]^+$ (77,07 %) und $[\text{OCCF}_3]^+$ mit einer relativen Intensität von 43,70 % detektiert.

Kristallstrukturbestimmung

catena-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -trifluoracetato)] (**10a**) kristallisiert in der chiralen monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterparametern $a = 8.9306(5) \text{ \AA}$, $b = 21.105(2) \text{ \AA}$, $c = 13.5950(9) \text{ \AA}$, $\beta = 91.083(7)^\circ$ und $Z = 2$ ($T = 173 \text{ K}$). Die Strukturlösung kann mit Direkten Methoden vorgenommen werden. Bei der Verfeinerung erweist es sich als notwendig, *constraints* einzusetzen. So müssen einige C-C-Bindungslängen im Rahmen einer Standardabweichung von 0.05 \AA vorgegeben werden und alle CF_3 -Gruppen mit idealisierter Geometrie behandelt werden. Die weitere Verfeinerung wird mit der TWIN-Funktion als Zwillingsverfeinerung durchgeführt. Der Flack-Parameter $x^{[94]}$ weist mit einem Wert von $0.64(2)$ auf das Vorhandensein eines Inversionszwillings hin. Folgende Matrix liegt zugrunde:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Zahlreiche Atome müssen mit EADP-*constraints* belegt werden, um ihre Schwingungsellipsoide der anisotropen Form anzugleichen. Die Positionen der Wasserstoffatome können zwar lokalisiert werden, bleiben aber im Verlauf der nächsten Zyklen nicht stabil. Deshalb werden auch in diesem Fall die Abstände zu Donor und Akzeptor festgesetzt. Nach der Absorptionskorrektur finden sich noch mehrere Elektronendichtemaxima mit Werten größer 1 e/\AA^3 . Sie liegen hauptsächlich in unmittelbarer Nähe zu den Schweratomen. Weitere Einzelheiten zum Kristall und zur Datensammlung können Tabelle 47 entnommen werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 47: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **10a**.

Empirische Formel	C ₂₈ H ₄ Dy ₂ F ₄₆ O ₂₀	
Molare Masse	1859.31 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)	
Gitterparameter	$a = 8.9306(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.105(2)$ Å	$\beta = 91.083(7)^\circ$
	$c = 13.5950(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2561.9(3) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	2.410 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	3.134 mm ⁻¹	
F(000)	1756	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	
Messbereich	2.28 ≤ θ ≤ 25.00°	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	27412	
Unabhängige Reflexe	8952 [R(int) = 0.1900]	
Vollständigkeit	98.7 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.4949, T _{max} = 0.7472	
Reflexe/Restraints/Parameter	8952 / 603 / 574	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.112 (1.094)	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{2,3}	R ₁ = 0.0817, wR ₂ = 0.1670	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1643, wR ₂ = 0.1800	
Flack-Parameter χ ^[94]	0.64(2)	
Max. shift/su	0.060	
Restelektronendichte	1.444 und -1.409 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0171	

1) GOOF = S = { $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)$ }^{1/2}

2) R₁ = $\sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) wR₂ = [$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]$]^{1/2}

4) w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$] mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3

3. Eigene Ergebnisse

die kristallographisch unabhängigen Dysprosiumatome als auch die Verknüpfungsmodi alternierend auftreten. So ist Dy1 mit Dy2 durch zwei zweizählig verbrückend koordinierte Trifluoracetatliganden und mit Dy2' durch vier zweizählig verbrückend angeordnete Pentafluorpropionatliganden verknüpft. Aus den unterschiedlichen Verknüpfungsmodi resultieren zwei unterschiedlich große „nichtbindende“ Dysprosium-Dysprosium-Abstände: 5.6621(6) Å für die Verbrückung über zwei Trifluoracetatliganden und 4.5596(6) Å für die Verbrückung über vier Pentafluorpropionatliganden (Abb. 60, Tab. 50). Der kürzere Abstand liegt im normalen Bereich für eine Verknüpfung über vier Liganden und ist mit Werten, die für die „nicht-bindenden“ Schweratom-Schweratom-Abstände in $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ oder $\text{Gd}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ angegeben werden, vergleichbar.^[41]

An jedes Dysprosiumatom sind zwei Pentafluorpropionsäuremoleküle einzählig gebunden. Sie sind paarweise alternierend zu verschiedenen Seiten (*c*- bzw. *-c*-Richtung) des Stranges angeordnet und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den verbrückend koordinierten Liganden aus (vgl. Tab. 51). Beide Pentafluorpropionsäuremoleküle an Dy1 und eine der Säuren an Dy2 richten ihre Wasserstoffbrückenbindung jeweils in *-a*-Richtung zu den Pentafluorpropionatliganden aus, die zweite Säuregruppe an Dy2 orientiert sich in *a*-Richtung zu einem der Trifluoracetatliganden.

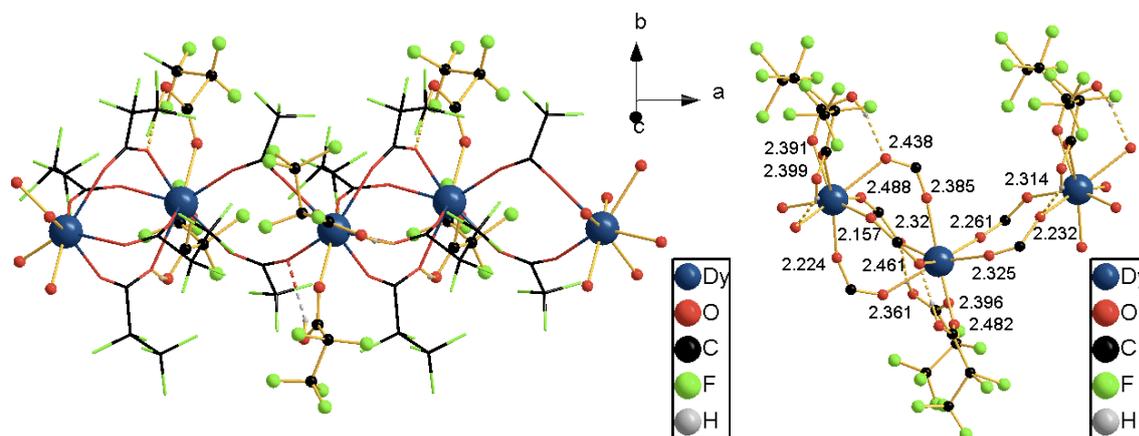


Abb. 60 und 61: Ausschnitt aus der Strangstruktur von **10a**, alle Carboxylatliganden sind im Drahtmodell dargestellt (links) und die Bindungssituation der Carboxylatliganden in **10a**, die Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur teilweise dargestellt; alle Angaben in [Å] (rechts).

3. Eigene Ergebnisse

Eine genaue Betrachtung der Bindungssituation in Abbildung 61 zeigt, dass alle Perfluorcarboxylatliganden unsymmetrisch verbrückend, d.h. unterschiedlich fest an die Schweratome koordiniert sind. Das ermöglicht eine formale Zuordnung der Liganden zu einer quasimolekularen Einheit. Dabei ist festzustellen, dass jedem Dysprosiumatom zwei Pentafluorpropionatliganden und ein Trifluoracetatligand zuzuordnen sind (Bindungsordnungen zu Dy1/Dy2 bzw. Dy2': 0.46/0.44 v.u., 0.36/0.31 v.u., 0.32/0.29 v.u.; Bindungsordnungen Dy2/Dy1 bzw. Dy1': 0.56/0.36 v.u., 0.54/0.49 v.u., 0.53/0.34 v.u.) und dass die Pentafluorpropionsäuregruppen ihre Wasserstoffbrückenbindungen in drei von vier Fällen zu einem Liganden ausrichten, der formal dem jeweils anderen Schweratom zuzuordnen ist. Demnach handelt es sich bei der Bildung von **10a** eindeutig um eine Substitutionsreaktion. Die limitierte Qualität des ausgewählten Einkristalls führt zu Bindungsordnungssummen von 2.95 für Dy1 und 3.30 für Dy2, weshalb besonders die Bindungssituation aller Dy2-Sauerstoffbindungen nur verzerrt dargestellt werden kann. Insgesamt ergeben sich für beide Dysprosiumionen jedoch recht eindeutig die Koordinationszahlen 3 (primäre Kontakte) + 3/2 (sekundär, durch Adduktbildung entstanden). Aus Abbildung 62 ist ersichtlich, dass die Stränge verzerrt-tetragonal gepackt sind. Der große sterische Anspruch der in *c*- und *-c*-Richtung aus den Strängen herausragenden Säuregruppen und der in *b*- und *-b*-Richtung angeordneten Perfluoralkylreste verhindern offenbar eine hexagonale Anordnung. Die zwischen den Strängen wirkenden Kräfte beschränken sich auf van der Waals-Wechselwirkungen.

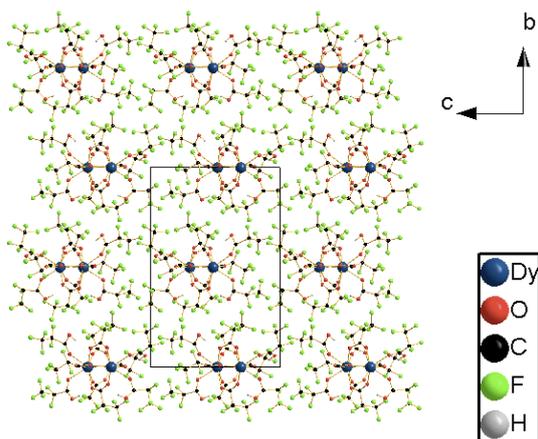


Abb. 62: Packung der Stränge im Festkörper von **10a**, Blickrichtung [100], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

3. Eigene Ergebnisse

Die alternierende Verknüpfung über zwei bzw. vier verbrückende Liganden ist in dieser Arbeit schon für die Verbindungen **4** und **9** beschrieben worden. Außerdem tritt sie in $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Pr}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]_n$ auf. Die „nichtbindenden“ Schweratom-Schweratom-Abstände liegen für die Verknüpfung über zwei Liganden mit 5.105(5) Å und 6.111(1) Å bei diesen Verbindungen einmal deutlich unter und einmal deutlich über dem hier gefundenen Wert von 5.6621(6) Å.^{[41],[146]}

Es lässt sich somit festhalten, dass die Grundbausteine von Verbindung **10a** in einer mehrstündigen Reaktion durch eine partielle Substitution der Trifluoracetatliganden durch Pentafluorpropionatliganden und eine zusätzliche Zweifachaddition von Pentafluorpropionsäure gebildet werden. Die Addition der Pentafluorpropionsäure war wegen der Abwesenheit einer stärker koordinierenden Gruppe schon im Vorfeld anzunehmen. Die Substitution der Trifluoracetatliganden durch die Pentafluorpropionatgruppen entspricht wiederum dem einfachen Grundsatz, dass die stärkere Säure die schwächere Säure aus ihrem Salz verdrängt, so wie es auch für die Verdrängung von Essigsäure durch Ameisensäure in Rhodiumkomplexen,^[147] die Verdrängung von Essigsäure durch Trifluoressigsäure oder Pentafluorpropionsäure in Palladiumkomplexen^[148] und die Verdrängung von Essigsäure durch Trifluoressigsäure in Lanthan-^[149] oder Rhodiumkomplexen^[150] beobachtet wird.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 48: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **10a**.

O3-Dy1-O12i	87.2(2)	O8ii-Dy2-O10ii	83.7(3)
O3-Dy1-O1	80.6(3)	O8ii-Dy2-O4	79.3(3)
O12i-Dy1-O1	81.5(2)	O10ii-Dy2-O4	78.7(2)
O3-Dy1-O13	114.3(2)	O8ii-Dy2-O2	152.9(2)
O12i-Dy1-O13	140.1(3)	O10ii-Dy2-O2	74.9(2)
O1-Dy1-O13	70.3(2)	O4-Dy2-O2	80.3(2)
O3-Dy1-O9	139.0(3)	O8ii-Dy2-O19	134.1(3)
O12i-Dy1-O9	110.3(2)	O10ii-Dy2-O19	140.1(3)
O1-Dy1-O9	136.9(3)	O4-Dy2-O19	115.3(3)
O13-Dy1-O9	76.0(2)	O2-Dy2-O19	71.4(3)
O3-Dy1-O5	154.2(3)	O8ii-Dy2-O6ii	113.1(2)
O12i-Dy1-O5	74.6(2)	O10ii-Dy2-O6ii	73.4(3)
O1-Dy1-O5	78.7(2)	O4-Dy2-O6ii	147.5(2)
O13-Dy1-O5	72.6(2)	O2-Dy2-O6ii	76.8(2)
O9-Dy1-O5	66.0(3)	O19-Dy2-O6ii	78.6(3)
O3-Dy1-O7	68.7(2)	O8ii-Dy2-O11	71.9(4)
O12i-Dy1-O7	79.5(2)	O10ii-Dy2-O11	122.0(2)
O1-Dy1-O7	144.5(2)	O4-Dy2-O11	141.2(5)
O13-Dy1-O7	138.6(2)	O2-Dy2-O11	133.9(4)
O9-Dy1-O7	78.2(3)	O19-Dy2-O11	71.6(4)
O5-Dy1-O7	123.9(2)	O6ii-Dy2-O11	69.8(4)
O3-Dy1-O15	73.5(3)	O8ii-Dy2-O17	78.0(2)
O12i-Dy1-O15	151.6(3)	O10ii-Dy2-O17	151.7(3)
O1-Dy1-O15	114.5(2)	O4-Dy2-O17	76.8(2)
O13-Dy1-O15	68.1(2)	O2-Dy2-O17	114.2(2)
O9-Dy1-O15	74.8(2)	O19-Dy2-O17	65.1(2)
O5-Dy1-O15	129.7(2)	O6ii-Dy2-O17	133.9(2)
O7-Dy1-O15	74.2(2)	O11-Dy2-O17	72.4(3)

Symmetriecodierung: i = -1+x, y, z
ii = 1+x, y, z

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] in **10a**.

Dy1-O1	2.265(7)	0.49	Dy2-O10 [1+x, y, z]	2.214(5)	0.56
Dy1-O3	2.290(7)	0.47	Dy2-O2	2.231(7)	0.54
Dy1-O9	2.374(5)	0.36	Dy2-O8 [1+x, y, z]	2.236(8)	0.53
Dy1-O12 [-1+x, y, z]	2.376(5)	0.36	Dy2-O4	2.304(7)	0.44
Dy1-O13	2.402(6)	0.34	Dy2-O17	2.376(6)	0.36
Dy1-O7	2.404(6)	0.34	Dy2-O11	2.431(5)	0.31
Dy1-O5	2.419(8)	0.32	Dy2-O6 [1+x, y, z]	2.462(8)	0.29
Dy1-O15	2.463(7)	0.29	Dy2-O19	2.483(6)	0.27

Tabelle 50: Ausgewählte nichtbindende Abstände [\AA] in **10a**.

Dy1...Dy2	5.6621(6)	Dy1...Dy2 [-1+x, y, z]	4.5596(6)
-----------	-----------	------------------------	-----------

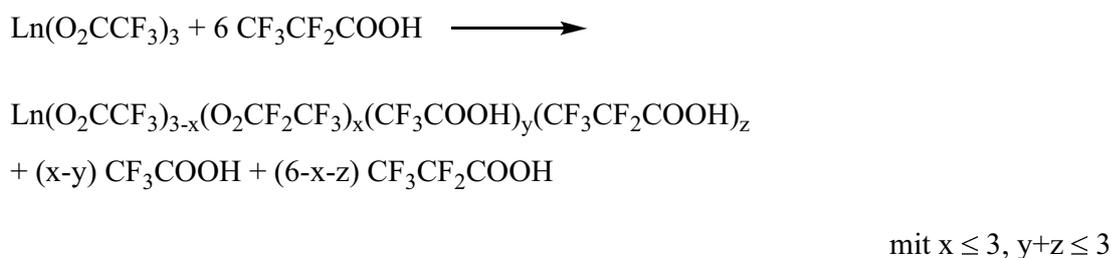
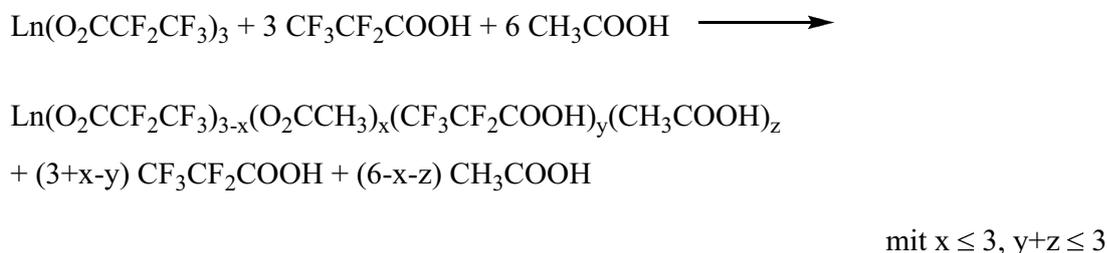
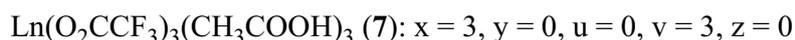
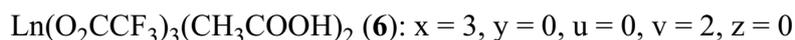
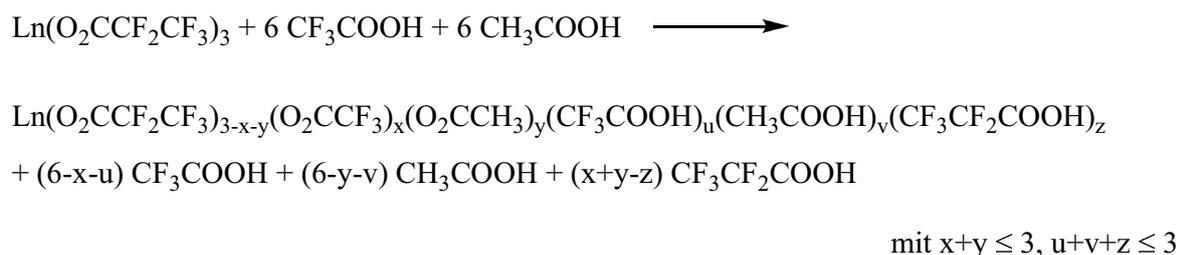
Tabelle 51: Wasserstoffbrückenbindungen in **10a** in [\AA] und [$^\circ$].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	\angle DHA	d(D...A)	A
O14-H1	0.854(7)	1.846(9)	173.3(16)	2.696(8)	O5
O16-H2	0.864(6)	1.593(6)	173.9(9)	2.454(6)	O7
O18-H3	0.852(7)	2.216(19)	147(2)	2.965(9)	O4
O20-H4	0.851(7)	1.902(14)	164(2)	2.729(10)	O11

3. Eigene Ergebnisse

3.2.6 Vergleichende Betrachtungen

Durch den variablen Einsatz von Perfluorcarboxylaten und Säuren ergeben sich vielfältige Reaktionsmischungen, aus denen verschiedene Verbindungsklassen zugänglich sind. Neben der Addition von bis zu drei Säuremolekülen sind hier auch unterschiedliche Substitutionsvorgänge denkbar. Um allen denkbaren Reaktionsmöglichkeiten gerecht zu werden, muss das Reaktionsschema wie folgt formuliert werden:



Schema 5: Die Verbindungsbildung im System B.

3. Eigene Ergebnisse

Bei allen Verbindungen mit $x = 0$ (bzw. $x+y = 0$ im obersten Reaktionsschema) handelt es sich um reine Additionsprodukte (**8** und **9**). Alle Verbindungen mit $x > 0$ (bzw. $x+y > 0$ im obersten Schema) sind Produkte von Substitutionsreaktionen. Diese treten jedoch grundsätzlich in Kombination mit einer Additionsreaktion auf (**6**, **7** und **10**).

In allen Verbindungen zeigt sich das Bestreben der Lanthanoidionen, durch die Addition von Solvatmolekülen eine möglichst große Koordinationszahl zu erreichen. In Abhängigkeit von den Edukten, deren Einsatzverhältnissen und der Dauer der Solvolysereaktion geschieht dies auf unterschiedlichen Wegen. Die Tabellen 52, 53 und 54 zeigen eine Zusammenfassung der Reaktionsparameter.

Table 52: Reaktionsparameter bei der Synthese der Verbindungen 6-7.

Verbindung	Koordinationszahl	Einsatzverhältnis Metallpentafluorpropionat : Trifluoressigsäure : Essigsäure	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
6 (Nd)	9	1 : 61.9 : 33.3 (35.0 Molprozent Essigsäure)	72 °C	2.5 Stunden
7 (Nd)	9	1 : 41.3 : 27.8 (40.2 Molprozent Essigsäure)	72 °C	2 Stunden

Die zweieinhalbstündige Umsetzung von Carboxylat und Säuren im Verhältnis 1 Neodympentafluorpropionat : 61.9 Trifluoressigsäure : 33.3 Essigsäure führt zu **6** unter vollständiger Substitution der Pentafluorpropionatliganden durch die stärker nucleophilen Trifluoracetatanionen und doppelter Addition von Essigsäure. Die Verdrängung von Liganden durch eine etwas schwächere Säure ist nur möglich, wenn diese zuvor ihr Proton abgespalten hat und als Anion vorliegt, welches dann stärker nucleophil als das Anion der stärkeren Säure ist. In diesem Fall, wie auch bei der Bildung von **7**, kann Trifluoressigsäure das Proton an die schwächere Essigsäure abgeben. Das Neodymatom erreicht durch die Strangassoziation, die zweizählig dreifache Koordination eines Liganden und die Addition von zwei Molekülen Essigsäure die Koordinationszahl neun.

Eine Erhöhung des Essigsäureanteils auf 40.2 Molprozent bei der Reaktion zu **7** führt zu einer Dreifachaddition von Essigsäure, die von einer Substitution aller Pentafluorpropionatliganden durch Trifluoracetatliganden begleitet ist. Insgesamt wird die Koordinationszahl neun erreicht.

3. Eigene Ergebnisse

Table 53: Reaktionsparameter bei der Synthese der Verbindungen 8-9.

Verbindung	Koordinationszahl	Einsatzverhältnis Metallpentafluorpropionat : Pentafluorpropionsäure : Essigsäure	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
8 (Sm)	8	1 : 92.8 : 97.6 (51.3 Molprozent Essigsäure)	97 °C	15 Minuten
9 (Sm)	8	1 : 21.1 : 0	97 °C	2 Stunden

Verbindung **8** wird durch die Dimerisierung der Samariumpentafluorpropionatmoleküle und Addition von Essigsäuremolekülen gebildet. Da Essigsäure und Pentafluorpropionsäure in gleichen Mengen vorliegen, bindet die stärker nucleophile Spezies bevorzugt. Im Gegensatz zu **6** und **7** kann während der Reaktion beim Verhältnis 1 Samariumpentafluorpropionat : 92.8 Pentafluorpropionsäure : 97.6 Essigsäure keine Substitution der Pentafluorpropionatliganden eintreten, da Essigsäure eine viel zu schwache Säure im Vergleich zu Pentafluorpropionsäure ist. Auch eine dreifache Koordination von Liganden unter weiterer Erhöhung der Koordinationszahl wird nicht beobachtet.

Schließt man Essigsäure von der Reaktion aus, so erhält man ein Dipentafluorpropionsäureaddukt des Samariumpentafluorpropionats (**9**). Die Lanthanoidatome der Verbindung bilden zur Erhöhung der Koordinationszahl Stränge aus und binden aus Mangel an stärker nucleophilen Liganden zwei Pentafluorpropionsäuremoleküle. Eine Addition von drei Pentafluorpropionsäuremolekülen ist, genau wie die Dreifachaddition von Trifluoressigsäure, aus sterischen Gründen nicht möglich. Ein ähnlicher Grund ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, dass die Liganden trotz der Reaktionszeit von zwei Stunden keine chelatisierenden Komponenten ausbilden und die Koordinationszahl bei acht verbleibt.

Verbindung **10** wird in einer mehrstündigen Reaktion durch eine partielle Substitution der Trifluoracetatliganden durch Pentafluorpropionatliganden, eine Assoziation zu Strängen und eine zusätzliche Zweifachaddition von Pentafluorpropionsäure gebildet, wobei die Addition der Pentafluorpropionsäure durch die Nichtexistenz einer stärker koordinierenden Gruppe schon im Vorfeld denkbar war.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 54: Reaktionsparameter bei der Synthese der Verbindungen **10a** und **10b**.

Verbindung	Koordinationszahl	Einsatzverhältnis Metalltrifluoracetat : Pentafluorpropionsäure : Essigsäure	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
10a (Dy)	8	1 : 46.0 : 0	97 °C	3.5 Stunden
10b (Eu)	8	1 : 51.0 : 0	97 °C	2 Stunden

Insgesamt ergibt sich ein zu Reaktionssystem A vergleichbares Bild: Alle Verbindungen sind Säureaddukte, da die Addition von Solvatmolekülen die einfachste Möglichkeit zur Erhöhung der Koordinationszahl darstellt. Für die Art und Anzahl der addierten Moleküle sind weiterhin neben den nucleophilen Eigenschaften und sterischen Ansprüchen die Einsatzverhältnisse in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer von Bedeutung. Da die Einsatzverhältnisse der Essigsäurekomponente in diesem Kapitel im Vergleich zu Kapitel 3.1 entweder signifikant erhöht oder bis auf null erniedrigt ist, spielen die nucleophilen Eigenschaften hier eine deutlich größere Rolle. Alle Synthesen, bei denen Essigsäure eingesetzt wurde, ergeben Essigsäureaddukte.

Das Verlangen, durch Assoziation mit Nachbarmolekülen eine Erhöhung der Koordinationszahl zu erreichen, ist im Vergleich zu Kapitel 3.1 für alle Nicht-Essigsäureaddukte noch stärker ausgeprägt. Das liegt vor allem an dem großen sterischen Anspruch der Pentafluorpropionsäure, der die Addition von nur zwei Säuremolekülen pro Schweratom zulässt. Während Trisolvataddukte nur Dimere ausbilden, führt die Addition von zwei Solvatmolekülen zur Ausbildung von Strängen, die im Allgemeinen eine Zick-Zack-Anordnung einnehmen.

Während in den Verbindungen **6** und **7** eine weitere Erhöhung der Koordinationszahl durch Ausbildung einer zusätzlichen chelatisierenden Komponente eines Trifluoracetatliganden erreicht wird, ist das für die Pentafluorpropionatverbindungen **8**, **9** und **10** trotz längerer Reaktionszeit nicht möglich. Ursächlich sind wahrscheinlich auch hier sterische Effekte, da eine dreifache Koordination der Liganden einen kleineren Abstand zur Kern-Kern-Verbindungsachse verlangt.

3. Eigene Ergebnisse

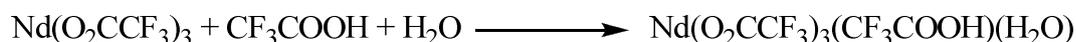
3.3 Das Mehrkomponentenreaktionssystem C:

Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Wasser

Die Lanthanoidtrifluoracetat-Trihydrate, $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^{[24]–[37]} und $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Lanthan}$ bzw. Cer ,^{[38],[25]} das Säureaddukt $\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[37] und das Isomergemisch bestehend aus $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ und $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$ ^[39] stellen die bislang einzigen bekannten wasserhaltigen Lanthanoidtrifluoracetatverbindungen dar, die keine andersartigen Liganden oder Solvatmoleküle enthalten. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit wasserhaltigen Lanthanoidtrifluoracetaten, die aus Lösungen oder Suspensionen des Lanthanoidtrifluoracetats in Trifluoressigsäure erhalten werden können. Da Hydratisierungs- und Hydrolysereaktionen schwierig zu kontrollieren sind, werden vor allem aus den erhaltenen Produkten Rückschlüsse auf die Reaktionen gezogen.

3.3.1 *catena*-Poly[[*catena*-poly[*diaqua-bis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(trifluoressigsäure)-*dineodym*]-*bis*(μ -trifluoracetato)]-*bis*(μ -trifluoracetato)] (11a)

Aus einer Suspension von Neodymtrifluoracetat in Trifluoressigsäure, die circa drei Stunden lang zum Rückfluss erhitzt wird und die bei der Lagerung einer langsamen Hydratisierung ausgesetzt ist, bildet sich eine 1 : 1 : 1 -Verbindung aus Neodymtrifluoracetat, Trifluoressigsäure und Wasser gemäß der Gleichung



Gleichung 11: *Synthese von 11a.*

Eine Ytterbiumverbindung gleicher Summenformel (**11b**) konnte auf diesem Weg ebenfalls erhalten werden.

3. Eigene Ergebnisse

Charakterisierung

11a kristallisiert in Form asymmetrischer, hydrolyseempfindlicher Plättchen. Die Schwingungsspektren zeigen neben den zu erwartenden Banden der O-H-Valenzschwingung ($3439, 3213 \text{ cm}^{-1}$), der asymmetrischen ($1750, 1715, 1678, 1620 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen ($1483, 1456 \text{ cm}^{-1}$) C-O-Valenzschwingungen,^[84] der C-C-Valenzschwingung ($1306, 1018, 858 \text{ cm}^{-1}$),^{[85],[84]} der CF₃- und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen ($1258, 1200, 1146, 794, 604 \text{ cm}^{-1}$)^{[86],[87],[88]} und den Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen ($452, 421, 345, 280, 182 \text{ cm}^{-1}$)^[89] auch Banden, die auf Verunreinigungen durch Schliff fett zurückzuführen sind. Ein ähnliches Bild zeigen die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung: Neben den am häufigsten detektierten Fragmenten [COOH]⁺ mit einer relativen Intensität von 100.00 % (Basispeak), gefolgt von [CF₃]⁺ (relative Intensität 87.06 %) und [(H)CF₂]⁺ mit einer relativen Intensität von 44.83 % finden sich auch Peaks, die durch Siloxanfragmente verursacht werden. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung sind zufriedenstellend.

Kristallstrukturbestimmung

Verbindung **11a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit den Gitterparametern $a = 28.147(9) \text{ \AA}$, $b = 12.615(3) \text{ \AA}$, $c = 9.609(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 98.40(4)^\circ$ mit $Z = 8$ ($T = 173 \text{ K}$). Die Strukturlösung mit Direkten Methoden war in dieser Raumgruppe nicht ohne weiteres möglich, daher wurde sie in der niedersymmetrischen aber ebenfalls zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ durchgeführt. Anschließend erfolgte die Umstellung in die richtige Raumgruppe *C2/c* mit folgender Matrix:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Anschließend kann die Verfeinerung mit isotropen und abschließend anisotropen Auslenkungsparametern erfolgen. Die Positionen der drei Wasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit sind dabei aus der Differenzfouriersynthesekarte ersichtlich und bleiben während der Verfeinerung stabil. Für H3, ein Wasserstoffatom der Wassergruppe, muss der Abstand zu O9 festgesetzt werden. Nach der Absorptionskorrektur liegen die Werte von drei Elektronendichtemaxima über 1 e/\AA^3 .

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 55: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **11a**.

Empirische Formel	C ₈ H ₃ F ₁₂ O ₉ Nd ₁	
Molare Masse	615.34 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Gitterparameter	$a = 28.147(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.615(3)$ Å	$\beta = 98.40(4)^\circ$
	$c = 9.609(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3375.1(14) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	8	
Berechnete Dichte	2.422 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	3.248 mm ⁻¹	
F(000)	2328	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Messbereich	2.70 ≤ θ ≤ 25.88°	
Indexgrenzen	-34 ≤ h ≤ 34, -14 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	13691	
Unabhängige Reflexe	3267 [R(int) = 0.0574]	
Vollständigkeit	99.7 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.6968, T _{max} = 0.9407	
Reflexe/Restraints/Parameter	3267 / 1 / 283	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.095 (1.095)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.0346, wR ₂ = 0.0816	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0444, wR ₂ = 0.0835	
Max. shift/su	0.000	
Restelektronendichte	1.435 und -0.746 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.0455 1.000	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

koordinierende Liganden zu „Dimeren“ verknüpft, die mit vier Nachbardimeren über zwei zweizählig verbrückend angeordnete Trifluoracetatliganden verbunden sind (Abb. 65). Die zusätzlich gebundenen Trifluoressigsäure- und Wassermoleküle bilden mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Schicht aus (Tab. 56). Ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls und das Wasserstoffatom der Trifluoressigsäure orientieren sich dabei zu den Liganden, die für die Verbrückung zu den Nachbardimeren sorgen. Das zweite Wasserstoffatom des Wassermoleküls ist zum dreifach fungierenden Liganden des Nachbardimers ausgerichtet. Die Neodym-Neodym-Abstände betragen 4.9605(10) Å für die Verbrückung über zwei chelatisierend und verbrückend koordinierende Liganden und 5.5855(9) Å für die Verbrückung über zweizählig verbrückend angeordnete Liganden (Tab. 56) und sind damit signifikant größer als in $[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{AcOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit 4.238(2) Å und 4.267(2) Å für die Verknüpfung über zwei chelatisierend und verbrückend angeordnete Acetatliganden^[66] und in $[(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N})[\text{Gd}(\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2)]_n$ mit 4.639(1) Å bzw. 4.859(1) Å für die Verknüpfung über zwei zweizählig verbrückend koordinierende Liganden.^[154]

Die Analyse der Neodym-Sauerstoff-Abstände zeigt (vgl. Abb. 66), dass alle Trifluoracetatliganden unsymmetrisch verbrückend, d.h. unterschiedlich fest, an die Schweratome gebunden sind. Dies ermöglicht eine Zuordnung zu ihrem ursprünglichen Zentralatom (jeweils 0.45/0.31 v.u., 0.41/0.34 v.u., 0.40/0.34+0.06 v.u.). Dabei fällt auf, dass die stärkere Bindung des dreifach fungierenden Liganden nicht die chelatisierende sondern die verbrückende Interaktion beschreibt. Der zweitstärkste Neodym-Sauerstoff-Kontakt entfällt mit $d(\text{Nd1-O9}) = 2.406(4)$ Å (0.42 v.u.) auf die Bindung des Wassermoleküls. Die Tatsache, dass die Bindung zu einem Wassermolekül die zweitstärkste Bindung darstellt und der Umstand, dass diese Trifluoracetatverbindung von dem offenbar bevorzugten Koordinationsmuster, dem Zick-Zack-Strang, abweicht, kann als Hinweis darauf verstanden werden, dass die Addition dieses Wassermoleküls vor der Assoziation zu Schichten eingetreten ist. Abbildung 67 zeigt den Einfluss der Wassermoleküle mit O9 (gelb dargestellt). Sie sind paarweise alternierend in *a*- und *-a*-Richtung angeordnet und zwingen damit das Metall-Trifluoracetat-Grundgerüst statt der Zick-Zack-Form eine gewellte Anordnung einzunehmen. Die Maximierung der Koordinationszahl erfolgt nach den gegebenen sterischen Einschränkungen über die Ausbildung von Schichten. Unter Berücksichtigung der supramolekularen Bindungsanteile ist die Koordinationszahl mit 3 (primär) + 4/2 (sekundär, durch Adduktbildung entstanden) anzugeben.

3. Eigene Ergebnisse

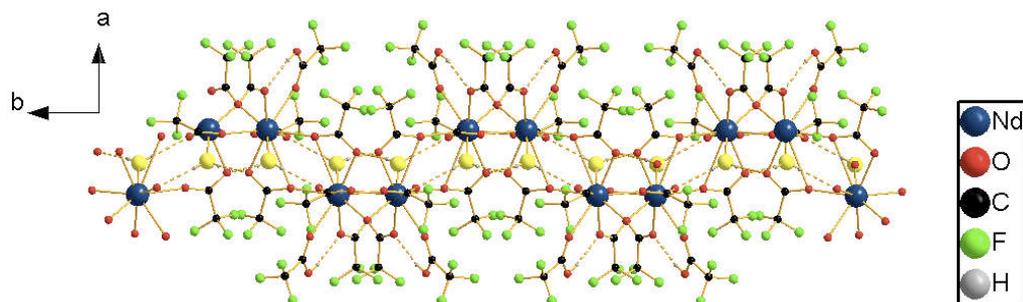


Abb. 67: Die Anordnung der Wassermoleküle mit O9 (gelb dargestellt) und Wasserstoffbrückenbindungen in den Schichten von **11a**, Blickrichtung [001].

Das Trifluoressigsäuremolekül ist mit $d(\text{Nd1-O7}) = 2.609(4) \text{ \AA}$ deutlich schwächer gebunden und liegt damit eher im Erwartungsbereich für eine Additionsverbindung. Es ragt alternierend in a - und $-a$ -Richtung aus den Schichten heraus und bildet seine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Sauerstoffatom eines Liganden aus, der bei genauer Betrachtung nicht Nd1, sondern einem seiner Symmetrieäquivalente zuzuordnen ist. Wahrscheinlich wurde diese Bindung erst nach der Assoziation zu Schichten gebildet.

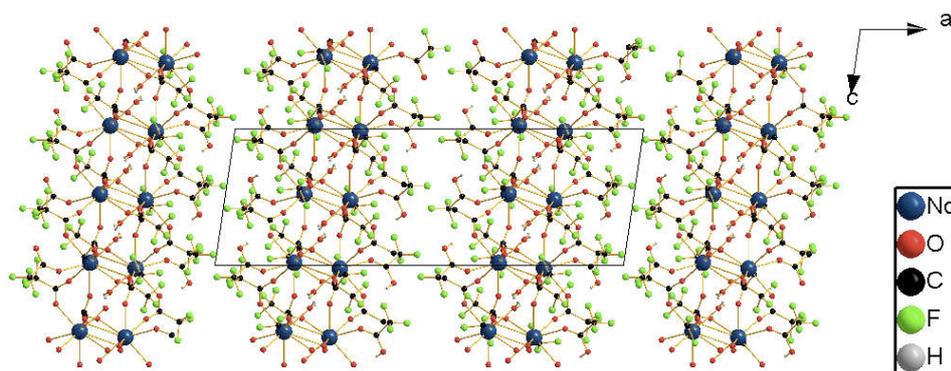


Abb. 68: Die Schichtstruktur von **11a**, Blickrichtung [010], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die Schichten sind im Festkörper in a -Richtung gestapelt. Zwischen ihnen wirken nur van der Waals-Wechselwirkungen. Die Ausbildung einer schichtartigen Struktur ist bisher für $\text{La}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ce}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bekannt.^{[38],[25]} Die prinzipielle Verknüpfung gleicht der von **11a**.

Es hat sich gezeigt, dass die Hydratisierung des Neodymtrifluoracetats im aciden Medium zu der Ausbildung einer Schichtstruktur führt, die bislang unbekannt ist. Zusätzlich ist ein Trifluoressigsäuremolekül aus dem Lösungsmittel addiert, um die Koordinationszahl weiter zu erhöhen.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 56: Ausgewählte nichtbindende Abstände [Å] in **11a**.

Nd1...Nd1 [0.5-x, 0.5-y, 2-z]	4.9605(10)	Nd1...Nd1 [x, -y, 0.5+z]	5.5855(9)
-------------------------------	------------	--------------------------	-----------

Tabelle 57: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Teilvalezen [v.u.] in **11a**.

Nd1-O2 [x, -y, 0.5+z]	2.381(4)	0.45	Nd1-O4 [x, -y, 0.5+z]	2.487(3)	0.34
Nd1-O9	2.406(4)	0.42	Nd1-O1	2.513(4)	0.31
Nd1-O3	2.417(4)	0.41	Nd1-O7	2.609(4)	0.24
Nd1-O5	2.422(4)	0.40	Nd1-O5 [0.5-x, 0.5-y, 2-z]	3.116(4)	0.06
Nd1-O6 [0.5-x, 0.5-y, 2-z]	2.482(4)	0.34			

Tabelle 58: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **11a**.

O2i-Nd1-O9	144.96(14)	O6ii-Nd1-O4i	69.52(12)
O2i-Nd1-O3	74.42(13)	O2i-Nd1-O1	88.57(12)
O9-Nd1-O3	71.02(14)	O9-Nd1-O1	88.70(13)
O2i-Nd1-O5	143.14(13)	O3-Nd1-O1	76.22(12)
O9-Nd1-O5	71.70(14)	O5-Nd1-O1	89.02(12)
O3-Nd1-O5	140.00(12)	O6ii-Nd1-O1	151.63(12)
O2i-Nd1-O6ii	88.52(12)	O4i-Nd1-O1	136.18(11)
O9-Nd1-O6ii	77.79(13)	O2i-Nd1-O7	72.65(14)
O3-Nd1-O6ii	75.82(12)	O9-Nd1-O7	137.92(14)
O5-Nd1-O6ii	109.66(13)	O3-Nd1-O7	132.84(13)
O2i-Nd1-O4i	74.62(12)	O5-Nd1-O7	71.97(14)
O9-Nd1-O4i	127.60(13)	O6ii-Nd1-O7	135.04(11)
O3-Nd1-O4i	133.48(12)	O4i-Nd1-O7	66.24(12)
O5-Nd1-O4i	82.01(11)	O1-Nd1-O7	70.18(12)

Symmetriecodierung: i = x, -y, 0.5+z
ii = 0.5-x, 0.5-y, 2-z

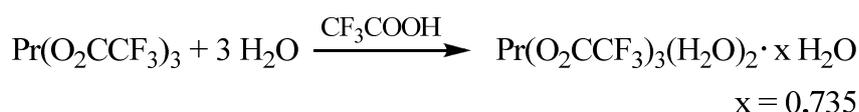
Tabelle 59: Wasserstoffbrückenbindungen in **11a** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O8-H1	0.72(7)	2.03(8)	167(8)	2.746(6)	O1
O9-H2	0.72(7)	2.15(7)	170(7)	2.858(6)	O6 [-x+0.5,y-0.5,-z+1.5]
O9-H3	0.74(4)	2.09(5)	169(8)	2.819(6)	O4 [-x+0.5,y+0.5,-z+1.5]

3. Eigene Ergebnisse

3.3.2 *catena*-Poly[[*catena*-poly[tetraqua-*bis*(μ -trifluoracetato)-dipraseodym]-*bis*(μ -trifluoracetato)]-*bis*(μ -trifluoracetato)]—Wasser (1/2x) mit $x = 0.735$ (**12**)

Verbindung **12** kann aus einer Suspension von Praseodymtrifluoracetat in Trifluoressigsäure erhalten werden, die mehrere Tage lang zum Rückfluss erhitzt wird. Die überstehende, hellgrüne Lösung wird abdekantiert, eingengt und an der Luft gelagert. Nach mehreren Wochen können Kristalle von **12** erhalten werden.^[142] Die Reaktion kann wie folgt formuliert werden:



Gleichung 12: Synthese von 12.

Die Festkörperstruktur einer quasi isostrukturellen Lanthanverbindung wurde 1976 publiziert, allerdings wurde nicht von einer Unterbesetzung eines Wassermoleküls berichtet.^[38] 1999 erfolgte eine Neubestimmung. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte auch die entsprechende Cerverbindung erhalten und kristallstrukturanalytisch untersucht werden. Auch hier wurde keine Unterbesetzung gefunden.^[25]

Charakterisierung

12 kristallisiert in Form grünlicher Plättchen, die wenig hydrolyseempfindlich sind. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung fällt auf, dass die Probe deutlich verunreinigt ist. Auch die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung spiegeln in den zu hoch gefundenen Werten für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt diese Verunreinigung wider, ebenso die Spektren der schwingungsspektroskopischen Untersuchung. Neben den Banden der asymmetrischen (1798, 1723, 1683, 1651, 1622 cm^{-1}) und symmetrischen (1470, 1447 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe,^[84] der C-C-Valenzschwingung (1014, 865, 852 cm^{-1}),^{[85],[84]} der CF_3 - und C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen (1258, 1195, 1128, 793, 606 cm^{-1})^{[86],[87],[88]} und Banden der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen (453, 420, 335, 279, 170 cm^{-1})^[89] finden sich Banden der CH_3 -, C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen (2963, 2906, 1413 cm^{-1}).^[90] Außerdem sind Banden der O-H-Valenzschwingungen der anhaftenden Trifluoressigsäuremutterlauge (3690, 3679, 3651, 3608 cm^{-1}) und des koordinierten Wassers (3435, 3217 cm^{-1}) erkennbar. Zum direkten Vergleich mit dem bereits bekannten Trihydrat $\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[24] wurde

3. Eigene Ergebnisse

dieses nach Literaturangaben hergestellt und mittels IR- und Ramanspektroskopie charakterisiert. Die strukturellen Unterschiede sind in den IR-Spektren vor allem anhand der Banden der O-H-Schwingungen und der Carboxylschwingungen, in den Raman-Spektren am deutlichsten anhand der Linien der O-Ln-O-Deformationsschwingungen^[89] im Bereich um 150 cm^{-1} erkennbar.

Kristallstrukturbestimmung

catena-Poly[[*catena*-poly[tetraaqua-*bis*(μ -trifluoracetato)-dipraseodym]-*bis*(μ -trifluoracetato)]-*bis*(μ -trifluoracetato)]—Wasser ($1/2x$) mit $x = 0.735$ (**12**) kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 11.6450(3)\text{ \AA}$, $b = 12.6959(2)\text{ \AA}$, $c = 9.7557(2)\text{ \AA}$ und $\beta = 103.883(2)^\circ$ mit $Z = 4$ ($T = 110\text{ K}$). Die Strukturlösung gelingt mit Direkten Methoden. Die Lagen aller Nichtwasserstoffatome werden unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert, wobei die Atome einer CF_3 -Gruppe eines Trifluoracetatliganden mit Splitlagen und unter Verwendung einiger geometrischer Einschränkungen behandelt werden müssen. Die Splitlagen lassen sich zu Besetzungsfaktoren mit Werten von 0.57 und 0.43 verfeinern sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur in Abbildung 69 dargestellt. Die Wasserstoffatompositionen sind aus der Differenzfouriersynthesekarte ersichtlich. Bei der endgültigen Verfeinerung wird eine statistische Unterbesetzung von 26.5 % für das Wassermolekül, welches nur über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist, gefunden. Dies wird in den Abbildungen ebenfalls nicht dargestellt. Die numerische Absorptionskorrektur des Typs „multi-scan“ wurde mit dem Programm CrysAlis PRO^[126] vorgenommen.

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 60: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **12**.

Empirische Formel	$C_6H_{5.47}F_9O_{8.73}Pr_1$	
Molare Masse	529.24 g/mol	
Messtemperatur	110(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Gitterparameter	$a = 11.6450(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6959(2)$ Å	$\beta = 103.883(2)^\circ$
	$c = 9.7557(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1400.19(5)$ Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	2.511 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	3.634 mm ⁻¹	
F(000)	1005	
Kristallform, -farbe, -größe	Plättchen, grünlich, ca. 2.0x1.5x0.3 mm	
Messbereich	$2.93 \leq \theta \leq 27.50^\circ$	
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -12 \leq l \leq 12$	
Gemessene Reflexe	16621	
Unabhängige Reflexe	3217 [R(int) = 0.0260]	
Vollständigkeit	99.9 %	
Korrekturen	'multi-scan'-Absorptionskorrektur, $T_{\min} = 0.51575, T_{\max} = 1.000$	
Reflexe/Restraints/Parameter	3217 / 79 / 282	
GOOF ¹	1.007	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{2,3}	$R_1 = 0.0184, wR_2 = 0.0443$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0203, wR_2 = 0.0454$	
Max. shift/su	0.003	
Restelektronendichte	0.858 und -0.837 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.022200 2.062500	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **12** besteht aus einem Praseodymatom, drei Trifluoracetatliganden und drei Wassermolekülen, von denen nur zwei an Pr1 koordiniert sind. Das dritte Wassermolekül ist nur über Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden und mit 73.52 % nicht voll besetzt. Vermutlich existiert eine Phasenbreite, die im Bereich $0.5 \leq x \leq 1$ liegt. Das Praseodymatom ist von neun Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten überkappten quadratischen Antiprismas umgeben. Die Praseodym-Sauerstoff-Bindungen liegen im üblichen Bereich^{[155],[156],[157]} von 2.370(2) Å (0.48 v.u.) bis 2.533(2) Å (0.31 v.u.) und 2.999(2) Å (0.09 v.u.) für die Bindung zu O3' (vgl. Tab. 61) und ergeben eine Bindungsordnungssumme von 3.01. Für die bereits bekannte Lanthanverbindung, deren Struktur übrigens ohne Wasserstoffatompositionen hinterlegt ist, betragen die Abstände zwischen 2.469(3) Å und 2.918(6) Å, für die entsprechende Cerverbindung zwischen 2.392(3) Å und 3.071(2) Å.^{[38],[25]}

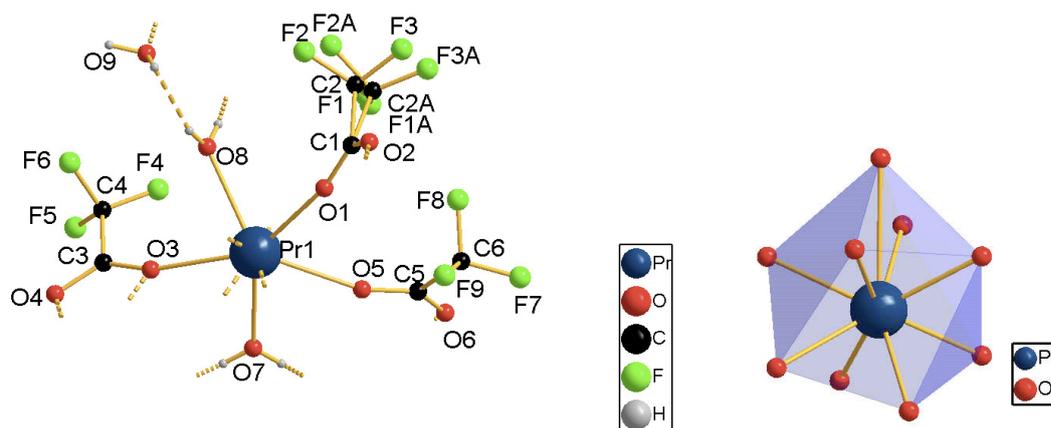


Abb. 69 und 70: Die gewählte asymmetrische Einheit von **12** (links) und das Koordinationspolyeder von Pr1 in **12** (rechts).

Die Praseodymatome sind über Trifluoracetatliganden zu einem Schichtverband verbunden. Dabei sind je zwei der Praseodymatome über zwei chelatisierend und verbrückend koordinierende Liganden zu einer Art Dimer verknüpft, welches weiterhin über zweizählig verbrückend koordinierende Trifluoracetatliganden mit den Nachbardimeren verbunden ist (vgl. Abb 71). Die Dimere sind leicht versetzt in der $[b,c]$ -Ebene angeordnet, so dass gewellte Schichten mit dem Motiv sich kreuzender Ketten entstehen entstehen.

3. Eigene Ergebnisse

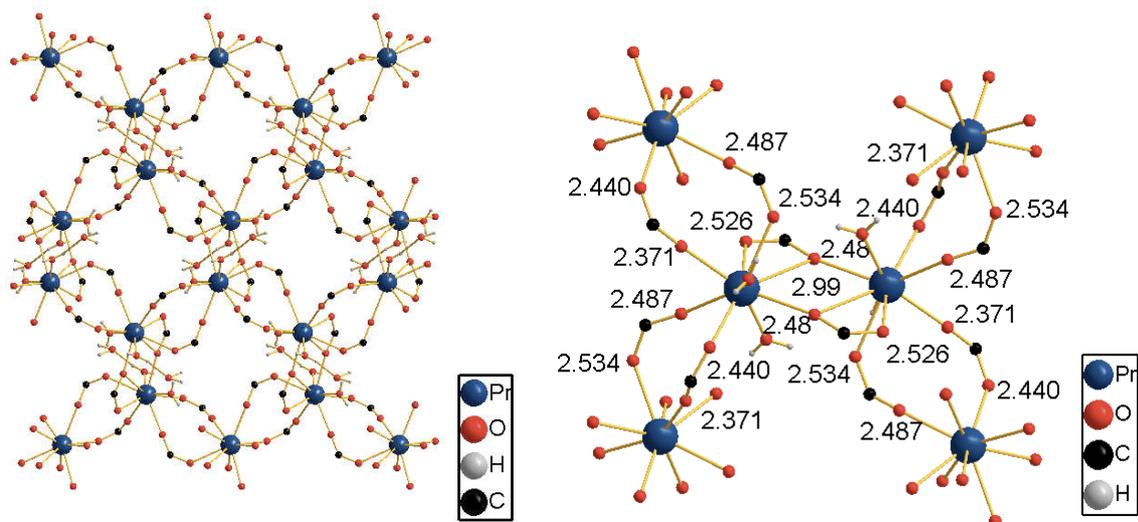


Abb. 71 und 72: Verknüpfung zu gewellten Schichten in **12**, Blickrichtung $[100]$ (links) und die Koordination der Trifluoracetatliganden in **12**, alle Angaben in $[\text{\AA}]$ (rechts); die Trifluoracetatliganden sind in beiden Abbildungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur teilweise dargestellt.

Die Praseodym-Praseodym-Abstände betragen $4.6675(1) \text{ \AA}$ für die Verbrückung über die beiden dreifach fungierenden Liganden und $5.6493(1) \text{ \AA}$ für die Verbrückung über die zweizählig verbrückenden Liganden (Tab. 63). Beide Verknüpfungsarten sind auch in anderen Carboxylaten zu finden, jene über zwei chelatisierende und verbrückende Liganden z. B. in Verbindungen mit zum Teil auch sehr ähnlichen Summenformeln, $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[111]}$, $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[65]}$ oder auch $[\text{Gd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, letztere mit allerdings deutlich kleineren nichtbindenden Schweratom-Schweratom-Abständen von nur $4.1589(3) \text{ \AA}$.^[158] Auch das zweite Verknüpfungsmuster findet sich in Verbindungen mit ähnlichen Summenformeln, in den Strängen von $[\text{Nd}(\text{HF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[159]}$ und $\text{Gd}(\text{HF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[160]}$. Die Abstände, die für die Verknüpfung über zwei verbrückend angeordnete Carboxylatliganden angegeben werden, liegen mit $5.183(1) \text{ \AA}$ bzw. $5.092(2) \text{ \AA}$ deutlich unter dem für **11** bestimmten Wert.^[159-160] Vergleichbar große nichtbindende Abstände werden mit $4.749(3) \text{ \AA}$ und $5.6903(9) \text{ \AA}$ nur für den Schichtverband in $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$).^{[38],[25]}

Eine genaue Betrachtung der Praseodym-Sauerstoff-Abstände in Abbildung 72 zeigt, dass alle Trifluoracetatliganden unsymmetrisch verbrückend, d.h. jeweils mit einem kürzeren und einem etwas längeren Abstand zwischen den Schweratomen angeordnet sind. Dies ermöglicht eine Zuordnung der Liganden zu dem ursprünglichen Zentralatom eines quasimolekularen

3. Eigene Ergebnisse

Fragments (jeweils 0.48/0.40 v.u., 0.35/0.31 v.u., 0.36/0.31+0.09 v.u.). Es ist festzustellen, dass die Liganden an Pr1 an jeder Verbrückung in alle drei Richtungen beteiligt sind. Die dreifach fungierenden Liganden zwischen Pr1 und Pr1' sind so angeordnet, dass der stärkste Kontakt die verbrückende Interaktion beschreibt (0.36 v.u.) und nicht einen Teil der chelatisierenden Interaktion. Es ist sogar das Gegenteil der Fall, denn die Bindungen $d(\text{Pr1-O4}') = 2.526(2) \text{ \AA}$ (0.31 v.u.) und $d(\text{Pr1-O3}') = 2.999(2) \text{ \AA}$ (0.09 v.u.) zu dem chelatisierend koordinierten Liganden gehören zu den schwächsten bindenden Kontakte von Pr1. Der zweitstärkste Praseodym-Sauerstoff-Kontakt entfällt mit $d(\text{Pr1-O7}) = 2.432(2) \text{ \AA}$ (0.41 v.u.) auf die Bindung eines Wassermoleküls. Neben den drei primären Kontakten existieren sechs weitere Kontakte, die durch Adduktbildung entstanden sind und zum Teil außergewöhnlich stark sind.

Abbildung 73 zeigt den strukturdirigierenden Einfluss der Wassermoleküle mit O7 (gelb dargestellt), die paarweise alternierend in a - und $-a$ -Richtung angeordnet sind. Die auffällig starke Bindung zu O7 und der Umstand, dass dieses Trifluoracetat (wie auch **11**) von der offenbar bevorzugten Anordnung abweicht, legt die Vermutung nahe, dass die Addition dieses Wassermoleküls vor der Assoziation zu Schichten eingetreten ist.

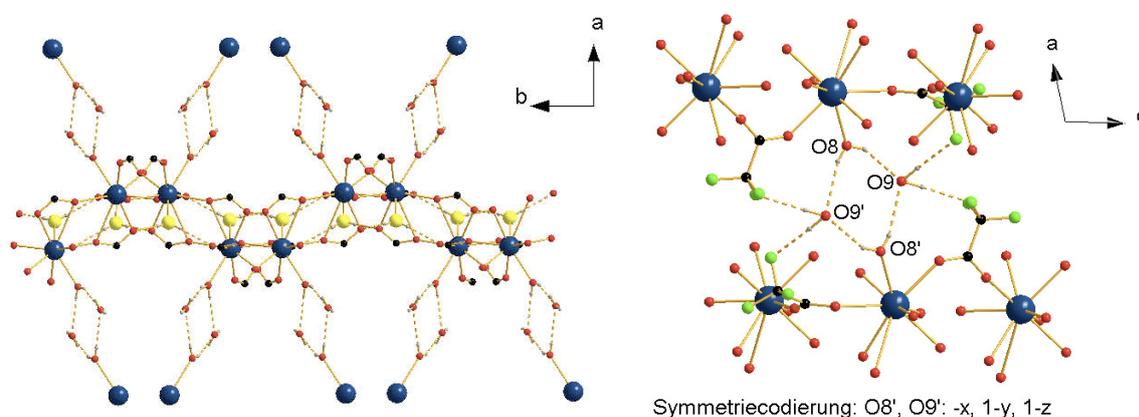


Abb. 73 und 74: Die Anordnung der Wassermoleküle mit O7 (gelb dargestellt) und ihre Wasserstoffbrückenbindungen in **12**, Blickrichtung [001] (links) und die Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle mit O8 und O9 in **12**, Blickrichtung [010] (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Liganden in beiden Abbildungen nur teilweise dargestellt.

3. Eigene Ergebnisse

Alle Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus (s. Tab. 64). Während das soeben beschriebene Wassermolekül mit O7 innerhalb einer Schicht agiert (Abb. 73), sorgen die anderen beiden Wassermoleküle für eine Verknüpfung zwischen den Schichten. Das Wassermolekül mit O8 ist recht locker an Pr1 gebunden (0.32 v.u.) und bildet mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zu O9 und O9' aus, die ebenso Akzeptoren der Wasserstoffbrückenbindungen des Wassermoleküls mit O8' sind (Abb. 74). Der entstehende Ring ist nach M. Etter mit dem Graphsetsymbol $R^2_4(8)$ zu bezeichnen.^[79] Die beiden Wasserstoffatome an O9 sind zu Fluoratomen benachbarter Trifluoracetatliganden ausgerichtet, zu denen sie möglicherweise eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. Ein deutlicher Hinweis auf ihr Vorhandensein an dieser Stelle sind die auffällig kleinen Sauerstoff-Fluor-Abstände mit $d(\text{O9-F8}) = 2.9333(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{O9-F6}') = 2.9015(1) \text{ \AA}$ (Abb. 74) sowie die Publikationen zu sehr ähnlichen Verbindungen wie z.B. $[\text{Nd}(\text{C}_2\text{HF}_2\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[159] und $\text{Gd}(\text{HF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[160].

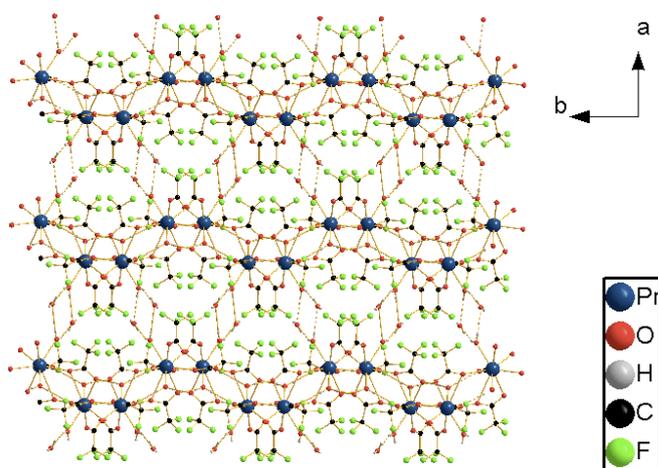


Abb. 75: Der Festkörperband von **12**, Blickrichtung [001].

Die Schichten sind in *a*-Richtung übereinandergestapelt. Dabei wirken neben den beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen auch van der Waals-Wechselwirkungen.

Alle drei Wassermoleküle leisten mit Wasserstoffbrückenbindungen einen Beitrag zur Gesamtstabilität, ohne dass es zu der typischen dreifachen Hydratisierung und damit zur Bildung von $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^{[24]–[37]} kommt.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 61: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] in **12**.

Pr1-O1	2.370(2)	0.48	Pr1-O5	2.488(2)	0.35
Pr1-O2 [x, 1.5-y, -0.5+z]	2.440(2)	0.40	Pr1-O6 [x, 1.5-y, 0.5+z]	2.533(2)	0.31
Pr1-O3	2.481(2)	0.36	Pr1-O7	2.432(2)	0.41
Pr1-O3 [1-x, 1-y, 1-z]	2.999(2)	0.09	Pr1-O8	2.521(2)	0.32
Pr1-O4 [1-x, 1-y, 1-z]	2.526(2)	0.31			

Tabelle 62: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] in **12**.

O1-Pr1-O2i	88.45(6)	O3-Pr1-O8	74.16(6)
O1-Pr1-O3	148.69(6)	O4ii-Pr1-O3ii	46.41(5)
O1-Pr1-O3ii	124.56(5)	O4ii-Pr1-O6iii	71.35(5)
O1-Pr1-O4ii	85.02(6)	O5-Pr1-O3ii	109.80(5)
O1-Pr1-O5	73.26(6)	O5-Pr1-O4ii	76.18(5)
O1-Pr1-O6iii	75.83(5)	O5-Pr1-O6iii	136.52(5)
O1-Pr1-O7	141.41(6)	O5-Pr1-O8	131.33(7)
O1-Pr1-O8	76.46(7)	O6iii-Pr1-O3ii	65.55(5)
O2i-Pr1-O3	90.04(6)	O7-Pr1-O2	88.69(6)
O2i-Pr1-O3ii	146.90(5)	O7-Pr1-O3	69.77(6)
O2i-Pr1-O4ii	150.84(5)	O7-Pr1-O3ii	64.49(5)
O2i-Pr1-O5	74.72(5)	O7-Pr1-O4ii	79.12(6)
O2i-Pr1-O6iii	134.10(6)	O7-Pr1-O5	68.88(6)
O2i-Pr1-O8	67.20(7)	O7-Pr1-O6iii	129.64(6)
O3-Pr1-O3ii	63.48(6)	O7-Pr1-O8	136.27(7)
O3-Pr1-O4ii	109.88(5)	O8-Pr1-O3ii	118.71(6)
O3-Pr1-O5	136.01(6)	O8-Pr1-O4ii	137.57(6)
O3-Pr1-O6iii	83.00(5)	O8-Pr1-O6iii	67.25(7)

Symmetriecodierung: i = x, 1.5-y, -0.5+z
 ii = 1-x, 1-y, 1-z
 iii = x, 1.5-y, 0.5+z

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 63: Wasserstoffbrückenbindungen in **12** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O7-H1	0.78(4)	2.01(4)	172(4)	2.780(3)	O4 [1-x, 0.5+y, 0.5-z]
O7-H2	0.80(4)	2.03(3)	171(3)	2.826(2)	O6 [1-x, -0.5+y, 0.5-z]
O8-H3	0.72(4)	2.18(5)	150(5)	2.831(4)	O9
O8-H4	0.75(4)	2.14(4)	161(4)	2.865(4)	O9 [-x, 1-y, 1-z]

Tabelle 64: Ausgewählte nichtbindende Abstände[Å] in **12**.

Pr1...Pr1 [1-x, 1-y, 1-z]	4.6675(1)
Pr1...Pr1 [x, 1.5-y, -0.5+z]	5.6493(1)
Pr1...Pr1 [x, 1.5-y, 0.5+z]	5.6493(1)

3. Eigene Ergebnisse

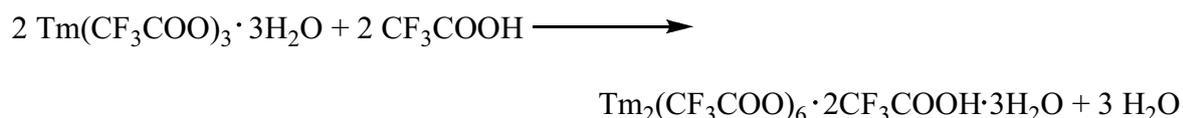
3.3.3 *catena*-Poly[[triqua-*tris*(μ -trifluoracetato)-dieuropium]-*tris*(μ -trifluoracetato)]—Trifluoressigsäure (1/2) (13)

Die zehnmünütige Solvolysereaktion von Europiumtrifluoracetat in einem Gemisch aus Trifluoressigsäure und Wasser mit einem Wasseranteil von 9.6 Molprozent liefert ein Reaktionsgemisch, aus dem nach einwöchiger Lagerung ein Addukt aus Europiumtrifluoracetat, Wasser und Trifluoressigsäure im Verhältnis 1 : 1.5 : 1 kristallisiert.



Gleichung 13: *Synthese von 13.*

Eine Thuliumverbindung mit der Summenformel $\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde 2006 durch Umkristallisation des Thuliumtrifluoracetat-Trihydrats aus Trifluoressigsäure erhalten.^[37]



Gleichung 14: *Darstellung der zu 13 isotypen Thuliumverbindung nach Gutnikov.*^[37]

Charakterisierung

13 kristallisiert in Form von hydrolyseempfindlichen Plättchen. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. In den Schwingungsspektren finden sich die Banden der O-H-Valenzschwingung der Trifluoressigsäure (3665, 3634 cm^{-1}), die Banden der O-H-Valenzschwingung von Wasser (3418, 3188 cm^{-1}), der asymmetrischen (1716, 1662, 1618 cm^{-1}) und symmetrischen (1481, 1471, 1458 cm^{-1}) C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe, der C-C-Valenzschwingung (861, 844 cm^{-1}),^[84] der CF_3 -, C-F-Valenz- und Deformationsschwingungen (1260, 1198, 1143, 798, 795, 605 cm^{-1})^{[86],[87],[88]} und die Linien der Ln-O-Valenz- und O-Ln-O-Deformationsschwingungen (453, 426, 265, 158 cm^{-1}).^[89]

3. Eigene Ergebnisse

Kristallstrukturbestimmung

Für Verbindung **13** wurde eine triklone Elementarzelle mit den Parametern $a = 8.601(2) \text{ \AA}$, $b = 10.733(2) \text{ \AA}$, $c = 20.638(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.43(3)^\circ$, $\beta = 79.17(3)^\circ$ und $\gamma = 67.55(3)^\circ$ bestimmt ($T = 173 \text{ K}$), die sich über die Matrix

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

in die in der Literatur für die isotype Thuliumverbindung angegebene monokline Elementarzelle mit $a = 8.601(2) \text{ \AA}$, $b = 19.843(4) \text{ \AA}$, $c = 20.628(4) \text{ \AA}$ und $\beta = 100.83(3)^\circ$ überführen lässt $(\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$: $a = 8.560(4) \text{ \AA}$, $b = 19.866(5) \text{ \AA}$, $c = 20.831(7) \text{ \AA}$, $\beta = 101.69^\circ$, $Z = 8$, Raumgruppe $C2/c$.^[37] In der höhersymmetrischen Raumgruppe gelingt allerdings die Entwicklung eines verfeinerungsstabilen Strukturmodelles selbst bei Verwendung von zahlreichen *restraints* nicht.

Um dieses Problem zu umgehen, erfolgt die Strukturlösung in der niedersymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Sie gelingt mit Direkten Methoden. Bei der Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern werden einige geometrische Einschränkungen nötig, da die gefundenen Wasserstoffatompositionen nicht verfeinerungsstabil sind. Sie werden mit festgesetzten Bindungsabslängen zu den benachbarten Sauerstoffatomen behandelt. Außerdem müssen die Auslenkungsellipsoide der Kohlenstoffatome C1 und C9 mit EADP-*constraints* dem anisotropen Verhalten angenähert werden. Nach der Absorptionskorrektur finden sich vier Elektronendichtemaxima mit abnormal hohen Werten. Sie liegen jeweils paarweise im Abstand bis 1.1 \AA zu den beiden Schweratomen der asymmetrischen Einheit und sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Verzwilligung zurückzuführen. Details zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **13** können Tabelle 65 entnommen werden.

3. Eigene Ergebnisse

Tab. 65: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von **13**.

Empirische Formel	C ₁₆ H ₈ Eu ₂ F ₂₄ O ₁₉	
Molare Masse	1264.14 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter	$a = 8.601(2)$ Å	$\alpha = 84.43(3)^\circ$
	$b = 10.733(2)$ Å	$\beta = 79.17(3)^\circ$
	$c = 20.638(4)$ Å	$\gamma = 67.55(3)^\circ$
Volumen	1728.8(6) Å ³	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	2.429 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	3.800 mm ⁻¹	
F(000)	1196	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Messbereich	2.01 $\leq \theta \leq$ 25.00°	
Indexgrenzen	-10 $\leq h \leq$ 10, -12 $\leq k \leq$ 12, -24 $\leq l \leq$ 24	
Gemessene Reflexe	23472	
Unabhängige Reflexe	6009 [R(int) = 0.0972]	
Vollständigkeit	98.5 %	
Korrekturen	numerische Absorptionskorrektur, T _{min} = 0.5549, T _{max} = 0.5965	
Reflexe/Restraints/Parameter	6009 / 13 / 599	
GOOF (GOOF _{restrain}) ¹	1.198 (1.197)	
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)] ^{2,3}	R ₁ = 0.1205, wR ₂ = 0.3169	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1497, wR ₂ = 0.3276	
Max. shift/su	0.002	
Restelektronendichte	13.785 und -2.934 e.Å ⁻³	
Wichtungsschema ⁴	0.2000	

1) $GOOF = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$

2) $R_1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$

3) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^2]]^{1/2}$

4) $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

3. Eigene Ergebnisse

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **13** besteht aus zwei Europiumatomen, sechs Trifluoracetatliganden, drei Wassermolekülen und zwei Molekülen Trifluoressigsäure, die nur über Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperverband integriert sind. Eu1 ist von acht Sauerstoffatomen quadratisch-antiprismatisch umgeben, zwei der Sauerstoffatome sind Bestandteil von Wassermolekülen. Eu2 ist von neun Sauerstoffatomen koordiniert, von denen eins zu einem Wassermolekül gehört. Das Koordinationspolyeder lässt sich am ehesten als sehr stark verzerrtes überkapptes quadratisches Antiprisma beschreiben. Die Eu1-Sauerstoffbindungen liegen mit 2.363(12) Å (0.42 v.u.) bis 2.477(13) Å (0.30 v.u.) im Gegensatz zu 2.334(14) Å (0.45 v.u.) bis 2.690(12) Å (0.17 v.u.) für die Sauerstoffbindungen von Eu2 in einem recht engen Bereich (vgl. Tab. 67). Die Eu2-Sauerstoffbindungen können als typisch für Europiumcarboxylate angesehen werden.^{[161],[162],[163]} Für die genannte Thuliumverbindung werden ähnliche Koordinationspolyeder und Tm-O-Bindungslängen von 2.260(5) bis 2.756(5) Å angegeben.^[37]

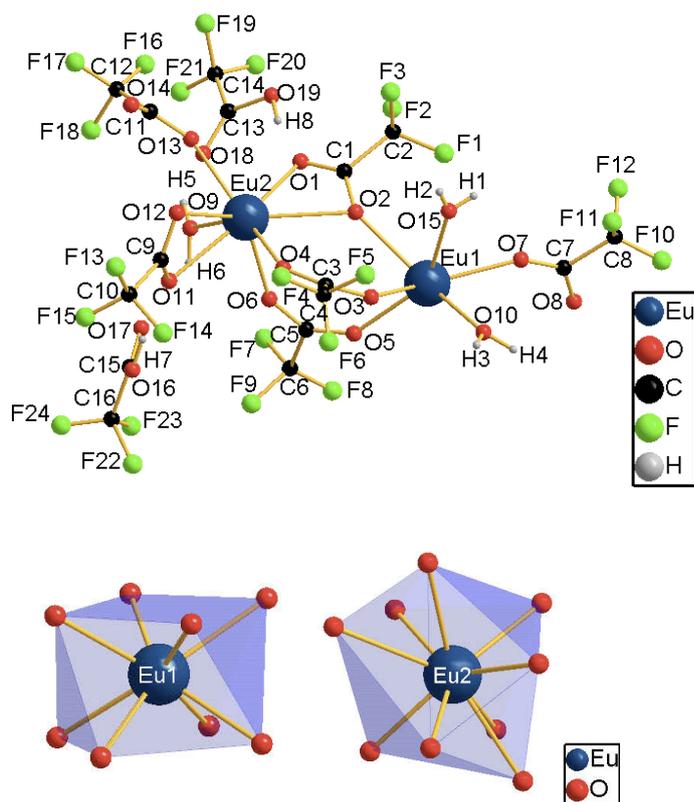


Abb. 76 und 77: Die gewählte asymmetrische Einheit von **13** (oben) und die Koordinationspolyeder von Eu1 und Eu2 in **13** (unten).

3. Eigene Ergebnisse

Die Schweratome sind über je drei Trifluoracetatliganden zu Zick-Zack-Strängen ($\angle \text{Eu1-Eu2-Eu1}' = 133.97(3)^\circ$) verknüpft, die parallel zu der kristallographischen a -Achse verlaufen. Zwei der drei Liganden sind zweizählig verbrückend koordiniert, ein weiterer chelatisierend und verbrückend. Die dreifach koordinierten Liganden sind immer chelatisierend an Eu2 gebunden (Abb. 78). Die „nichtbindenden“ Abstände der symmetrieunabhängigen Europiumatome zueinander sind mit $d(\text{Eu1}\cdots\text{Eu2}) = 4.6861(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Eu1}\cdots\text{Eu2}') = 4.6588(14) \text{ \AA}$ fast identisch (Tab. 66).

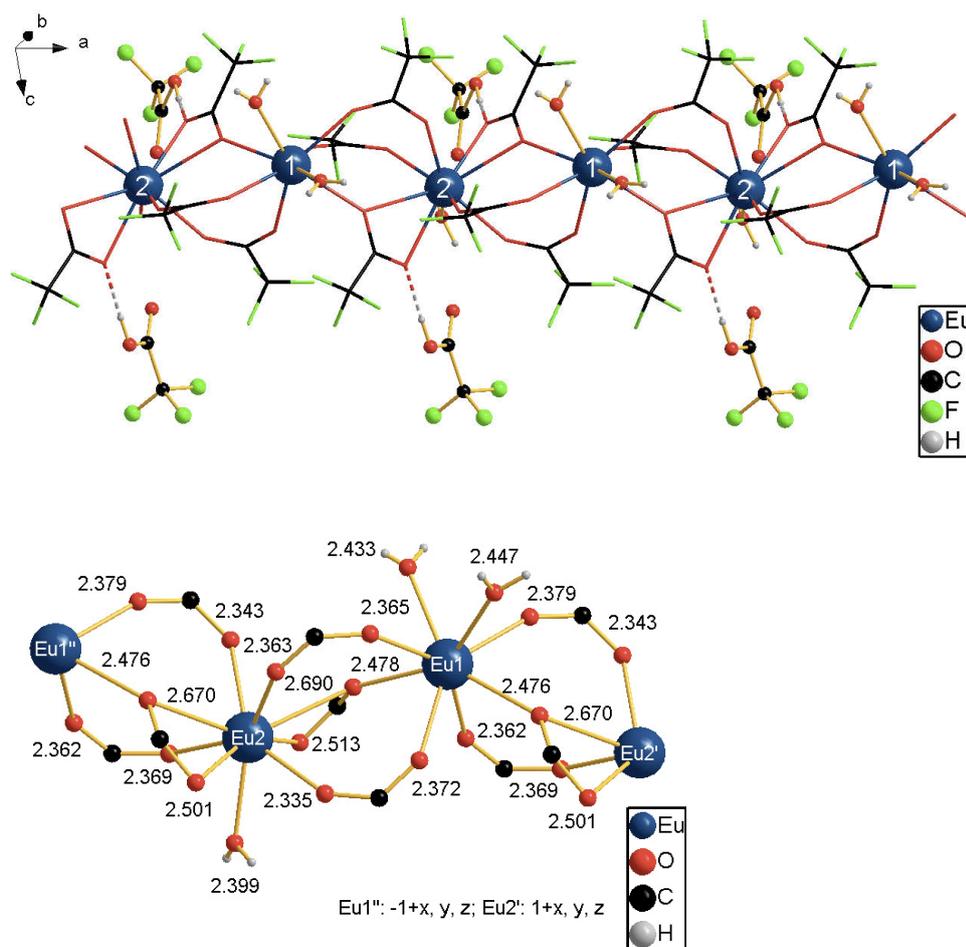


Abb. 78 und 79: Verknüpfung der Stränge in **13** (oben) und zur Koordination der Liganden in **13** (unten), diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur teilweise dargestellt, alle Angaben in [Å].

Tabelle 66: Ausgewählte nichtbindende Abstände [Å] in **13**.

Eu1...Eu2	4.6861(14)
Eu1...Eu2 [-1+x, y, z]	4.6588(14)
Eu2...Eu1 [1+x, y, z]	4.6588(14)

3. Eigene Ergebnisse

An jedes Eu1-Atom sind zwei Wassermoleküle, an jedes Eu2-Atom ein Wassermolekül koordiniert. Die Wassermoleküle sind alternierend zu beiden Seiten des Stranges angeordnet. Die Trifluoressigsäuremoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen, die sie jeweils zu dem chelatisierend und verbrückend koordinierten Liganden an Eu2 ausrichten, gebunden. **13** kann demnach auch als $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2 - \text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}$, also als Addukt zweier Additionsverbindungen aufgefasst werden.

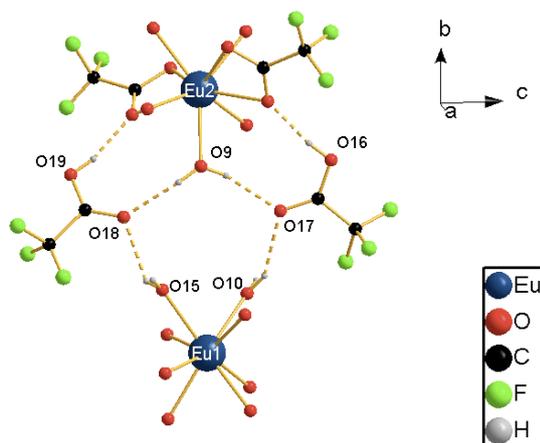


Abb. 80: Zur Verknüpfung der Stränge über Wasserstoffbrückenbindungen in **13**.

Die Carbonylsauerstoffatome der Trifluoressigsäuremoleküle sind zugleich Akzeptoren der Wasserstoffbrückenbindungen, die die Wassermoleküle an Eu2 und Eu1 ausbilden (Abb. 80). Die ringartigen $\text{R}^4_4(18)$ - und $\text{R}^2_3(10)$ -Wasserstoffbrückenbindungssysteme verknüpfen die Stränge in *b*-Richtung miteinander (Abb. 80). Die beiden Wassermoleküle mit O10 und O15 bilden über ihr zweites Wasserstoffatom zusätzliche schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu Fluoratomen aus (nicht eingezeichnet, s. Tab. 69). Sehr ähnliche strukturelle Charakteristika werden auch für $\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben.^[37]

Eine genaue Betrachtung der Europium-Sauerstoff-Abstände in Abbildung 79 zeigt, dass die Bindungen zu den Wassermolekülen jeweils zu den mittelstarken bis schwächeren Bindungen zählen (0.34, 0.33 bzw. 0.38 v.u.). Den Bindungslängen lässt sich ein weiteres interessantes und auch bereits bekanntes Merkmal entnehmen: Der dreifach agierende Ligand ist über die verbrückende Komponente fester an Eu1 gebunden als über die chelatisierende Komponente an Eu2 (0.31 v.u./0.28+0.17 v.u. bzw. 0.30 v.u./0.29+0.18 v.u.). Auch wenn sich die Bindungslängen weniger stark unterscheiden als in den vorangegangenen Beispielen, ist dieser Ligand formal Eu1 zuzuordnen. Dies führt zu Koordinationszahlen von 3 (primär) +

3. Eigene Ergebnisse

3/2 (durch Addition entstanden) für Eu1 und 3 (primär) + 5/1 (als sekundär eingestuft) für Eu2.

Die Festkörperstruktur von Verbindung **13** ähnelt dem von $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, einer Strangstruktur mit ebenfalls unsymmetrisch koordinierten Wassermolekülen und den alternierend auftretenden Koordinationszahlen acht und neun.^[67]

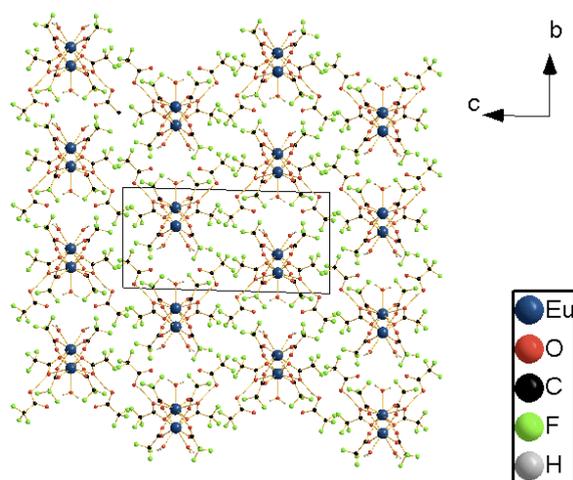


Abb. 81: Hexagonale Stabpackung der Stränge in **13**, Blickrichtung [100], die gewählte Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die Stränge sind im Festkörper zu einer hexagonalen Stabpackung mit quasi optimaler Verzahnung angeordnet. In *c*-Richtung beschränken sich die wirkenden Kräfte auf van der Waals-Wechselwirkungen.

Die Struktur zeigt in Bezug auf die Verknüpfung große Ähnlichkeit mit der Festkörperstruktur des Lutetiumacetats^[69] und ist, wie auch **1**, **2**, **5**, **6** und $\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[37] im weiteren Sinne der Scandiumacetatfamilie^[105] zuzuordnen.

Zusammengefasst lässt sich hier sagen, dass Verbindung **13**, die auch als Addukt zweier Additionsverbindungen aufgefasst werden kann, mehr Ähnlichkeiten zu den Verbindungen der Mehrkomponentensysteme A und B aufweist als zu den Verbindungen **11** und **12**.

3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 67: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Teilvalenzen [v.u.] in **13**.

Eu1-O14 [1+x, y, z]	2.363(12)	0.42	Eu2-O8 [-1+x, y, z]	2.344(13)	0.43
Eu1-O3	2.366(13)	0.41	Eu2-O4	2.364(13)	0.41
Eu1-O5	2.372(13)	0.40	Eu2-O13	2.369(14)	0.41
Eu1-O7	2.388(14)	0.39	Eu2-O9	2.399(12)	0.38
Eu1-O15	2.435(14)	0.34	Eu2-O11	2.501(13)	0.29
Eu1-O10	2.45(2)	0.33	Eu2-O1	2.512(12)	0.28
Eu1-O12 [1+x, y, z]	2.476(12)	0.31	Eu2-O12	2.670(12)	0.18
Eu1-O2	2.477(13)	0.30	Eu2-O2	2.690(12)	0.17
Eu2-O6	2.334(14)	0.45			

Tabelle 68: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] in **13**.

O14i-Eu1-O3	140.0(5)	O8ii-Eu2-O4	76.2(5)
O14i-Eu1-O5	72.3(5)	O13-Eu2-O4	141.3(5)
O3-Eu1-O5	80.0(5)	O6-Eu2-O9	70.6(6)
O14i-Eu1-O7	80.4(5)	O8ii-Eu2-O9	141.9(5)
O3-Eu1-O7	136.6(5)	O13-Eu2-O9	67.9(5)
O5-Eu1-O7	140.2(5)	O4-Eu2-O9	141.6(4)
O14i-Eu1-O15	115.5(5)	O6-Eu2-O11	76.7(5)
O3-Eu1-O15	72.8(5)	O8ii-Eu2-O11	125.9(4)
O5-Eu1-O15	143.8(5)	O13-Eu2-O11	98.0(5)
O7-Eu1-O15	74.4(5)	O4-Eu2-O11	76.3(5)
O14i-Eu1-O10	145.3(5)	O9-Eu2-O11	74.5(4)
O3-Eu1-O10	73.3(5)	O6-Eu2-O1	92.2(5)
O5-Eu1-O10	116.3(5)	O8ii-Eu2-O1	77.5(4)
O7-Eu1-O10	72.9(5)	O13-Eu2-O1	74.2(4)
O15-Eu1-O10	78.5(5)	O4-Eu2-O1	125.3(4)
O14i-Eu1-O2	69.1(5)	O9-Eu2-O1	79.5(4)
O3-Eu1-O2	77.5(5)	O11-Eu2-O1	153.9(4)
O5-Eu1-O2	78.1(5)	O6-Eu2-O12	123.1(4)
O7-Eu1-O2	118.4(5)	O8ii-Eu2-O12	76.6(4)
O15-Eu1-O2	73.0(5)	O13-Eu2-O12	76.6(4)
O10-Eu1-O2	143.9(4)	O4-Eu2-O12	70.6(4)

3. Eigene Ergebnisse

Fortsetzung Tabelle 68

O14i-Eu1-O12i	78.4(5)	O9-Eu2-O12	107.4(5)
O3-Eu1-O12i	119.0(5)	O11-Eu2-O12	50.4(4)
O5-Eu1-O12i	70.7(5)	O1-Eu2-O12	144.5(4)
O7-Eu1-O12i	75.9(5)	O6-Eu2-O2	74.3(4)
O15-Eu1-O12i	144.1(5)	O8ii-Eu2-O2	69.4(4)
O10-Eu1-O12i	74.0(4)	O13-Eu2-O2	118.8(5)
O2-Eu1-O12i	140.4(4)	O4-Eu2-O2	76.0(4)
O6-Eu2-O8ii	139.8(5)	O9-Eu2-O2	115.7(5)
O6-Eu2-O13	138.0(6)	O11-Eu2-O2	143.1(4)
O8ii-Eu2-O13	76.9(6)	O1-Eu2-O2	49.9(4)
O6-Eu2-O4	78.8(5)	O12-Eu2-O2	136.8(4)

Symmetriecodierung: $i = 1+x, y, z$
 $ii = -1+x, y, z$

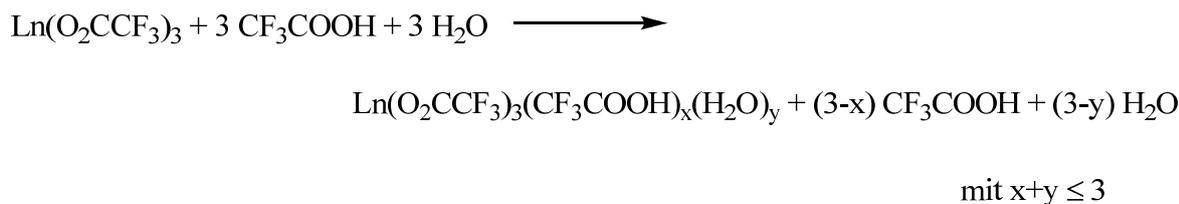
Tabelle 69: Wasserstoffbrückenbindungen in **13** in [Å] und [°].

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O15-H1	0.8(3)	2.2(4)	137(32)	2.83(2)	O18 [x, y+1, z]
O15-H2	0.8(3)	2.3(4)	150(34)	2.86(2)	O3
O10-H3	0.8(3)	2.2(3)	148(33)	2.855(19)	O17 [x, y+1, z]
O10-H4	0.8(4)	2.6(4)	135(32)	3.19(3)	F4 [x+1, y, z]
O9-H5	0.850(10)	2.00(6)	164(20)	2.826(17)	O18
O9-H6	0.850(10)	2.02(11)	148(18)	2.772(18)	O17
O16-H7	0.849(10)	1.80(2)	170(4)	2.643(18)	O11
O19-H8	0.850(10)	1.84(2)	169(4)	2.675(17)	O1

3. Eigene Ergebnisse

3.3.4 Vergleichende Betrachtungen

Für das System Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Wasser ist neben der für die Lanthanoidtrifluoracetate typischen dreifachen Hydratisierung auch die Addition von Trifluoressigsäure und Wasser in unterschiedlichen Verhältnissen denkbar. Diese Möglichkeiten sind im Schema 6 zusammengefasst.



$\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})$ (**11**): $x = 1, y = 1$

$\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**): $x = 0, y = 2.74$

$\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (**13**): $x = 1, y = 1.5$

Schema 6: Die Reaktionsmöglichkeiten des Systems Lanthanoidtrifluoracetat/Trifluoressigsäure/Wasser.

Bei den drei in dieser Arbeit beschriebenen, wasserhaltigen Verbindungen handelt es sich um Addukte. Die Lanthanoidionen erreichen die Koordinationszahl neun (**11** und **12**) beziehungsweise acht und neun im Fall der beiden kristallographisch unabhängigen Europiumatome in **13**. Alle Wassermoleküle der Verbindungen **11** bis **13** leisten mit Wasserstoffbrückenbindungen einen Beitrag zur Gesamtstabilität, ohne dass es zu der charakteristischen Hydratisierung und damit zur Bildung eines $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^{[24]–[37]} kommt.

Die Struktur von Verbindung **13** weist mehr Ähnlichkeiten mit den Strukturen der Verbindungen **1-10** der Mehrkomponentensysteme A und B auf als mit denen der Verbindungen **11** und **12**, deren Festkörperstrukturen aus Schichten aufgebaut sind und teilweise ungewöhnlich fest an die Schweratome gebundene Wassermoleküle enthalten.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analyseverfahren

Soweit nicht anders beschrieben, werden sämtliche Synthesen unter Inertgasbedingungen an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur^{[164],[165],[166],[167]} (im Folgenden „Linie“) durchgeführt. Alle Glasgeräte werden vor Beginn mindestens dreimal evakuiert, ausgeheizt und mit über Phosphorpentoxid und Molsieb getrocknetem Stickstoff geflutet. Alle festen Edukte und Proben für Experimente und Analyseverfahren werden in einer Inertgasbox eingewogen bzw. abgefüllt.

Elementaranalysen

Sämtliche Elementaranalysen werden mit dem Euro EA Elementanalysator für CHNS-Analysen (HEKAtech GmbH) durchgeführt.

Infrarot- und Ramanspektroskopie

Infrarotspektren werden mit einem Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer (Bio-Rad) mit ATR-Zubehör (Diamantkristall, Pike) aufgenommen. Die Spektren werden unter Verwendung der ATR-Technik^[168] im Wellenzahlenbereich von 4000 bis ca. 550 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Ramanspektren werden entweder ebenfalls mit einem Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer (Bio-Rad), welches mit einem FT-Raman-Zubehörsatz ausgestattet ist, oder mit einem Bruker MultiRAM im Wellenzahlenbereich von 4000 bis ungefähr 100 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen.

Zur Beschreibung der Banden bzw. Linien werden die gängigen Abkürzungen benutzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit.

Massenspektrometrie

Alle EI-Massenspektren werden mit einem MAT TSQ 7000 der Firma Finnigan aufgenommen. Die Werte werden in relativer Intensität zum Basispeak angegeben.

4. Experimenteller Teil

Röntgenbeugungsexperimente

Für die Strukturanalyse wird unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall ausgesucht und mittels eines inerten Fettes an einen Glasfaden angeklebt. Dieser wird anschließend entweder auf einem IPDS-Diffraktometer (Stoe & Cie GmbH) mit einer Kühlanlage (Oxford Cryosystems) oder auf einem Xcalibur E (Oxford Diffraction), welches mit einem Cryojet XL (Oxford Instruments) ausgestattet ist, untersucht.

4.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Die Chemikalien werden in p.A.-Qualität bezogen und folgendermaßen gereinigt und getrocknet:

Seltenerdmetalloxide: Alfa Aesar, Reinheit 99.9 %

Die Seltenerdmetalloxide werden wie erhalten eingesetzt.

Seltenerdmetallchloride: Alfa Aesar bzw. Acros Organics, Reinheit 99.9 %

Die Seltenerdmetallchloride werden vor der Umsetzung zwölf Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Trifluoressigsäure: Solvay Organics

Diese Verbindung wird mit 10 Volumenprozent Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, eine halbe Stunde zum Rückfluss erhitzt, unter Inertgasbedingungen abdestilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Trifluoressigsäureanhydrid: Solvay Organics

Das Trifluoressigsäureanhydrid wird drei Stunden über Phosphorpentoxid zum Rückfluss erhitzt, unter Inertgasbedingungen abdestilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

4. Experimenteller Teil

Pentafluorpropionsäure: fluorochem, Reinheit 98 % bzw. chempur, Reinheit 97 %

Diese Verbindung wird vor der Umsetzung unter Inertgasbedingungen destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Essigsäure: VWR Prolabo, Reinheit 100 %

Die Essigsäure wurde wie erhalten eingesetzt.

Phosphorpentoxid: Carl Roth, rein bzw. Merck KGaK, reinst

Diese Verbindung wurde ausschließlich zur Reinigung anderer Edukte benutzt und wie erhalten eingesetzt.

4.3 Strukturlösung und –verfeinerung

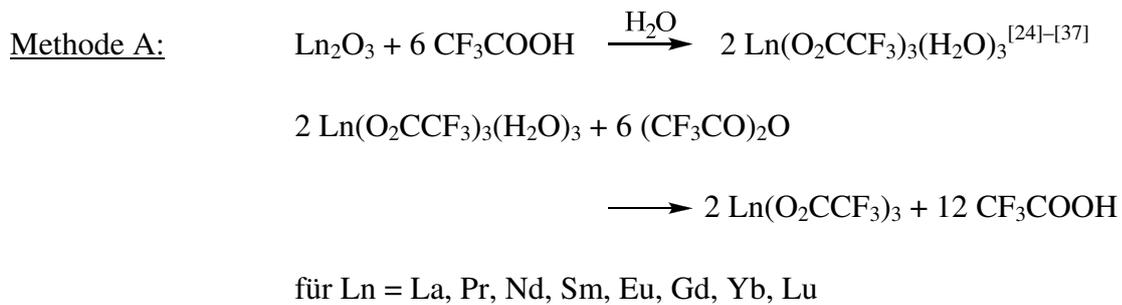
Die Strukturlösung und –verfeinerung wird mit dem Programmpaket SHELX-97^[169] durchgeführt. Soweit nicht anders erwähnt, erfolgt die Lösung des Phasenproblems mithilfe Direkter Methoden. Die anschließende Verfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über mehrere Zyklen. Teilweise ist dabei die Verwendung geometrischer Einschränkungen (*restraints*) notwendig. Für Substanzen, die an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthalten, wurden diese Wasserstoffatome mit idealisierten Bindungslängen und –winkeln generiert. Alle in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen von Kristallstrukturen sind mithilfe des Grafikprogramms Diamond^[170] erstellt.

4. Experimenteller Teil

4.4 Synthesevorschriften

4.4.1 Synthese der wasserfreien Lanthanoidtrifluoracetate

Die wasserfreien Lanthanoidtrifluoracetate werden - je nach Verfügbarkeit der Edukte - nach drei verschiedenen Methoden dargestellt:



Einwaage:	Ln ₂ O ₃ :	6.06·10 ⁻³ mol
	Trifluoressigsäure:	3 mL (0.0389 mol)
	Wasser:	2 mL
	Trifluoressigsäureanhydrid	

6.06·10⁻³ mol Seltenerdmetalloxid werden an der Luft mit insgesamt 5 mL wässriger Trifluoressigsäure gerührt und bei Bedarf (Tb-Lu) leicht erwärmt, bis sich eine klare Lösung bildet. Diese wird zur Vervollständigung der Reaktion zwei weitere Stunden bei ca. 45 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Membranpumpe entfernt, bevor das Produkt im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C 48 Stunden vorgetrocknet wird. Die Feintrocknung erfolgt an der Linie zuerst im Hochvakuum und anschließend durch 36- bis 48-stündiges Kochen in Trifluoressigsäureanhydrid. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Zeigt dieses Banden im Bereich der O-H-Streckschwingung, ist der letzte Schritt – gegebenenfalls mehrfach – zu wiederholen. Das Produkt fällt in Form eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffs an.

4. Experimenteller Teil



für Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm

(In Anlehnung an z. B. die Umsetzung von BiCl_3 mit Trifluoressigsäure)^[171]

Einwaage: LnCl_3 : $3.77 \cdot 10^{-3}$ mol

Trifluoressigsäure: 3 mL (im Überschuss)

$3.77 \cdot 10^{-3}$ mol Seltenerdtrichlorid werden in der Inertgasbox abgewogen, unter Inertgasbedingungen mit 3 mL Trifluoressigsäure versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das entstehende Chlorwasserstoffgas wird durch einen Blasenähler ausgeleitet. Der Reaktionsfortschritt wird von Zeit zu Zeit anhand des austretenden Gases überprüft. Dazu wird das Gas über ein kleines Gasrohr in ein mit Silbernitratlösung befülltes Reagenzglas geleitet. 30 Minuten, nachdem kein Silberchlorid mehr ausgefallen ist, kann die Reaktion als abgeschlossen angesehen werden. Das Lösungsmittel wird entfernt und das pulverförmige Produkt im Vakuum getrocknet.



für Ln = Ce

(In Anlehnung an z. B. die Reaktion eines Calciumcarbonats mit Säure)^[3]

Einwaage: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$: 0.5 g ($1.09 \cdot 10^{-3}$ mol)

Trifluoressigsäure: 0.52 mL ($6.75 \cdot 10^{-3}$ mol)

Wasser: 1.5 mL

0.5 g Cercarbonat werden an der Luft abgewogen, mit insgesamt 2.02 mL wässriger Trifluoressigsäure versetzt und gerührt. Dabei setzt quasi sofort eine Gasentwicklung ein und die Lösung wird klar. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung weitere 30 Minuten unter Rühren erwärmt. Die anschließende Trocknung verläuft analog zu Methode A. Certrifluoracetat fällt dabei als farbloser pulverförmiger Feststoff an.

4. Experimenteller Teil

Allgemeine Summenformel: $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

Ausbeute: kann als quantitativ bezogen auf das Lanthanoidoxid angesehen werden

Elementaranalysen:

La(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	15.08	-
Gefundener Wert	15.32	0.59
Ce(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	15.04	-
Gefundener Wert	15.89	0.13
Pr(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	15.01	-
Gefundener Wert	16.16	0.26
Nd(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.91	-
Gefundener Wert	14.85	0.22
Sm(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.72	-
Gefundener Wert	14.97	0.06
Eu(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.68	-
Gefundener Wert	14.33	0.54
Gd(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.50	-
Gefundener Wert	14.81	0.42
Tb(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.47	-
Gefundener Wert	16.31	0.21
Dy(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.36	-
Gefundener Wert	14.23	0.57

4. Experimenteller Teil

Fortsetzung Elementaranalysen der Edukte

Ho(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.30	-
Gefundener Wert	14.07	-
Er(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.23	-
Gefundener Wert	14.38	0.25
Tm(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.19	-
Gefundener Wert	14.70	0.05
Yb(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.07	-
Gefundener Wert	14.36	0.23
Lu(O₂CCF₃)₃	% C	% H
Berechneter Wert	14.02	-
Gefundener Wert	14.44	0.13

Die Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmen im Wesentlichen gut mit den berechneten Werten überein. Kleinere Abweichungen sind auf anhaftende Trifluoressigsäure zurückzuführen. Für Pr(O₂CCF₃)₃ und Tb(O₂CCF₃)₃ sind die Abweichungen größer, aber ebenfalls auf anhaftende Trifluoressigsäure zurückzuführen.

EI-MS (Pt, 150-340 °C): Im Folgenden werden die charakteristischen Peaks der Substanzen mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt:

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
44	100.00	CO ₂ ⁺
45	15.21	COOH ⁺
47	56.10	COF ⁺
50	30.52	CF ₂ ⁺
51	12.54	H(CF ₂) ⁺
66	48.20	OCF ₂ ⁺
69	79.59	CF ₃ ⁺
81	10.27	CCF ₃ ⁺
97	40.09	OCCF ₃ ⁺

4. Experimenteller Teil

Die IR- und Ramanspektren der Edukte zeigen typischerweise folgende Banden bzw. Linien:

IR: 1732(m), 1650(s), 1486(m), 1455(m), 1196(vs), 1155(vs), 873(w), 854(w-m),
796(m-s), 722(m), 689(w), 610(w-m)

Raman: 1757(w-m), 1642(m), 1481(vs), 1458(s), 1199(w-m), 859(m-s), 730(w-m),
608(m), 452(m), 429(w-m), 287(m), 173(m)

4.4.2 Synthese von *catena*-Poly[bis(trifluoressigsäure)-gadolinium-tris(μ -trifluoracetato)] (1)

Einwaage: Gd(O₂CCF₃)₃: 79.0 mg ($1.59 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäure: 3 mL (0.039 mol)

Essigsäure: 0.2 mL ($3.5 \cdot 10^{-3}$ mol)

In der Inertgasbox werden 79 mg Gd(O₂CCF₃)₃ abgewogen und an der Linie mit 3 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Suspension wird für 10 Minuten gerührt und erhitzt. Nach dem Abkühlen werden im Stickstoffgegenstrom 0.1 mL Essigsäure zugeben. Danach wird die Suspension erneut für 10 Minuten erhitzt. Nach der Zugabe von weiteren 0.1 mL Essigsäure und Erhitzen (T = 72 °C) löst sich das Gd(O₂CCF₃)₃. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen vorsichtig eingengt. Innerhalb von zwei Tagen wachsen stäbchenförmige Kristalle.

Summenformel: Gd(O₂CCF₃)₃(CF₃COOH)₂

Molmasse: 3621.83 g/mol

Formel: C₅₀H₁₀F₇₅Gd₅O₅₀

Ausbeute: ca. 60 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	16.58	0.28
Gefundener Wert	19.35	1.60

4. Experimenteller Teil

Die Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt liegen deutlich zu hoch, da der Probe Lösungsmittelreste anhaften.

EI-MS (Pt): Im Folgenden werden die Peaks der Substanz mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt:

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
42.0	28.83	CH ₂ CO ⁺
43.0	100.0	CH ₃ CO ⁺
45.1	54.26	COOH ⁺
50.0	10.41	CF ₂ ⁺
51.1	18.70	H(CF ₂) ⁺
69.0	96.37	CF ₃ ⁺
97.0	23.23	OCCF ₃ ⁺

IR: 3233(w, br), 3122(w, br), 2965(w), 1800(m), 1732(m), 1686(s), 1671(vs), 1650(s), 1477(m), 1418(w), 1376(w), 1264(w-m), 1198(vs), 1146(vs), 1092(m-s), 1019(m), 926(w), 873(w), 845(w-m), 796(m-s), 738(w), 719(m), 689(w), 610(w-m)

Raman: 2944(w), 2913(w), 1800(m), 1635(m), 1480(m-s), 898(m-s), 853(m-s), 607(s), 453(vs), 191(vs) (Fluoreszenz)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -11 4 27 (0.0916), 13 -3 -18 (0.0653), -8 11 7 (0.1170), -29 -8 30 (0.0661), 19 -1 -5 (0.1233), -16 -9 -3 (0.0989), -19 7 29 (0.0610), 25 13 3 (0.0963), -27 3 1 (0.0934), -20 -27 5 (0.0997), 23 10 9 (0.1046), 27 -28 -17 (0.1214), -11 -3 3 (0.0934), 13 8 -25 (0.0859), 27 2 -12 (0.1147), -11 -12 28 (0.0825), -1 18 6 (0.1084), 7 -8 -29 (0.0859)

4. Experimenteller Teil

4.4.3 Synthese von *catena*-Poly[bis(trifluoressigsäure)-praseodym-tris(μ -trifluoracetato)] (2)

Einwaage: Pr(O₂CCF₃)₃: 111 mg ($2.31 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäure: 3.5 mL (0.045 mol)

Essigsäure: 0.17 mL ($3 \cdot 10^{-3}$ mol)

111 mg Pr(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 3.5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Suspension wird für 10 Minuten gerührt und erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 0.05 mL Essigsäure zugegeben und die Suspension erneut erhitzt. Es werden weitere 0.12 mL in zwei Portionen zugegeben und die Lösung für weitere insgesamt 40 Minuten erhitzt. Die klare Lösung wird anschließend eingeeengt. Innerhalb von drei Tagen wachsen nadelförmige Kristalle.

Summenformel: Pr(O₂CCF₃)₃(CF₃COOH)₂

Molmasse: 2828.07 g/mol

Formel: C₄₀H₄F₆₀O₄₀Pr₄

Ausbeute: ca. 70 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	16.96	0.28
Gefundener Wert	Ø 14.99	Ø 1.44

Die erhaltenen Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt deuten auf eine Hydrolyse hin. Außerdem enthält die Probe Essigsäurereste. Die gefundenen Werte entsprechen der Zusammensetzung Pr(O₂CCF₃)₃(H₂O)₃·0.5CH₃COOH (14,90 % C, 1,43 % H).

4. Experimenteller Teil

EI-MS (Pt, 100 °C): Im Folgenden werden nur die Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt:

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
45.0	100.00	COOH ⁺
49.9	16.32	CF ₂ ⁺
51.0	40.59	H(CF ₂) ⁺
69.0	83.02	CF ₃ ⁺

IR: 3132(w, br), 2927(w), 2858(w), 2740(vw, br), 2572(vw, br), 1780(m), 1737(m), 1678(m-s), 1645(m), 1451(w), 1149(vs), 1057(w), 1019(vw), 850(w), 812(w), 795(w-m), 722(w), 694(w-m), 606(w)

Raman: 3439(vw), 3322(vw), 2964(w), 2908(w), 1728(w-m), 1649(m), 1479(vs), 1366(w), 1200(w-m), 898(w-m), 859(s), 733(m), 710(m), 609(m-s), 490(m-s), 453(s), 419(s), 338(m), 278(s), 173(vs), 144(vs), 118(vs), 80(vs)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -2 2 21 (0.06531), 17 -2 -26 (0.14126), -3 13 -19 (0.07846), -12 -9 26 (0.09341), 16 -25 22 (0.09341), -3 -20 -8 (0.07099), -1 5 20 (0.08780), 3 -2 -21 (0.09715), 9 16 0 (0.08033), -10 12 -19 (0.13828), 6 -29 -5 (0.07472), 7 6 -26 (0.09154), 16 25 11 (0.09715), 18 -15 11 (0.11959), -16 -11 21 (0.11397), 5 9 -16 (0.06351), 16 11 -21 (0.10836), -1 -8 18 (0.03733), -2 1 7 (0.12519), -4 -25 -24 (0.08406)

4. Experimenteller Teil

4.4.4 Synthese von *Tetrakis(μ-trifluoracetato)-bis(essigsäure)-tetrakis(trifluoressigsäure)-dineodym (3a)*

Einwaage: Nd(O₂CCF₃)₃: 95 mg (1.97·10⁻⁴ mol)

Trifluoressigsäure: 3.6 mL (0.047 mol)

Essigsäure: 0.16 mL (2.8·10⁻³ mol)

95 mg Nd(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen, an der Linie mit 3.6 mL Trifluoressigsäure versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 0.16 mL Essigsäure in drei Portionen à 0.05 mL, 0.05 mL und 0.06 mL zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach jeder Essigsäurezugabe ca. 20 Minuten und abschließend weitere drei Tage lang zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung eingengt. Über Nacht wachsen plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: Nd(O₂CCF₃)₃(CF₃COOH)₂(CH₃COOH)

Molmasse: 771.41 g/mol

Formel: C₁₂H₆F₁₅Nd₁O₁₂

Ausbeute: ca. 80 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	18,86	0.78
Gefundener Wert	Ø 19.65	Ø 1.19

Die erhaltenen Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt liegen etwas zu hoch. Wahrscheinlichste Ursache ist anhaftendes Lösungsmittel.

EI-MS: nicht messbar

IR: 3650(vw), 3126(w, br), 2964(w), 2563(vw), 1768(w-m), 1672(vs), 1521(vw), 1478(w-m), 1432(w-m), 1410(w-m), 1361(vw), 1283(w), 1192(s-vs), 1151(vs), 1054(w-m), 1024(w-m), 903(vw), 853(w-m), 823(w-m), 796(m), 725(m), 707(w-m), 610(w-m)

4. Experimenteller Teil

Raman: 2952(w), 1843(s), 1480(w-m), 1361(vw), 1199(vw), 906(w-m), 859(w-m), 826(w), 732(vw), 611(w), 454(w-m), 271(w), 168(m-s)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -13 -8 28 (0.05791), 26 -23 11 (0.15135), 7 24 4 (0.13262), -22 -2 1 (0.08033), 25 -15 4 (0.13267), -10 -10 -29 (0.09153), -8 14 19 (0.10650), 3 -1 -13 (0.05792), 11 12 21 (0.07846), -15 -11 -22 (0.10464), -16 -25 -12 (0.15129), 14 6 1 (0.07846), -12 9 16 (0.08966), 28 -26 -11 (0.13078), -22 -15 -5 (0.08594), 9 20 -12 (0.09716), 26 9 7 (0.09155), -13 -23 26 (0.10463), -20 16 7 (0.11582), -5 -19 -30 (0.10649)

Synthese von 3b:

Einwaage: Yb(O₂CCF₃)₃: 105 mg ($2.05 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäure: 3.5 mL (0.045 mol)

Essigsäure: 0.15 mL ($2.62 \cdot 10^{-3}$ mol)

Die isotype Ytterbiumverbindung wurde mit 105 mg Yb(O₂CCF₃)₃, 3.5 mL Trifluoressigsäure und insgesamt 0.15 mL Essigsäure nach dem gleichen Schema dargestellt.

Gitterparameter der isotypen Ytterbiumverbindung (**3b**) bei T = 173 K:

$a = 9.404(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 63.82(6)^\circ$
$b = 11.781(8) \text{ \AA}$	$\beta = 68.11(5)^\circ$
$c = 12.179(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 78.53(7)^\circ$
$V = 1122(3) \text{ \AA}^3$	

4. Experimenteller Teil

4.4.5 Synthese von *catena*-Poly[[*bis*(μ -acetato)-*bis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(essigsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -acetato)] (4a)

Einwaage: Dy(O₂CCF₃)₃: 0.457 g ($9.13 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäure: 2.3 mL (0.30 mol)

Essigsäure: 0.7 mL (0.044 mol)

457 mg Dy(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 2.3 mL Trifluoressigsäure und 0.7 mL Essigsäure zwei Tage gerührt und anschließend bis zur vollständigen Auflösung (ca. eine Stunde) zum Rückfluß gekocht. Über Nacht wachsen rautenförmige Kristalle.

Summenformel: Dy(O₂CCF₃)(O₂CCH₃)₂(CH₃COOH)

Molmasse: 453.66 g/mol

Formel: C₈H₁₀Dy₁F₃O₈

Ausbeute: ca. 60 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	21.18	2.22
Gefundener Wert	Ø21.91	Ø2.28

Die gefundenen Werte liegen durch enthaltene Lösungsmittelreste etwas zu hoch.

EI-MS (Pt, 85 °C): Im Folgenden werden die Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt:

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
43.1	68.56	CH ₃ CO ⁺
45.1	100.0	COOH ⁺
60.2	91.77	CH ₃ COOH

4. Experimenteller Teil

IR: 3116(m, br), 3044(m, br), 2935(m), 2683(w), 2632(w), 2560(w), 1828(w), 1757(m), 1706(vs), 1671(m-s), 1599(m), 1556(m), 1458(m), 1407(m-s), 1291(m-s), 1197(m-s), 1134(m-s), 1053(w), 1012(m), 935(m), 893(w), 840(m), 799(m), 720(m), 673(m), 606(m)

Raman: 2936(vs), 2833(s), 1703(s), 1660(s), 1461(m), 1354(m), 960(vs), 939(s), 897(s), 841(vs), 723(m), 674(m), 607(m), 459(m), 210(m), 177(m)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: 1 6 28 (0.07099), 5 -7 -30 (0.08593), -6 25 -6 (0.09340), -9 0 14 (0.11487), 17 -7 29 (0.08160), -7 -3 -13 (0.09340), -7 6 27 (0.12279), 0 -1 -5 (0.08968), 21 3 28 (0.08765), -7 2 -5 (0.10836), 7 -14 8 (0.08592), 8 5 -25 (0.09341), 6 11 18 (0.10462), 10 -27 18 (0.09528), -16 -4 3 (0.08249), 29 26 4 (0.10836), 29 10 8 (0.09021), -1 -2 17 (0.10089), -5 14 -8 (0.10619), -2 -9 -23 (0.11211)

Synthese von 4b:

Einwaage: Er(O₂CCF₃)₃: 150 mg (2.96·10⁻⁴ mol)

Trifluoressigsäure: -

Essigsäure: 2.5 mL (0,044 mol)

Die analoge Erbiumverbindung kann auch durch zweiminütiges Rühren von 150 mg Er(O₂CCF₃)₃ in 2.5 mL Essigsäure erhalten werden. Die Kristalle bilden sich ebenfalls über Nacht.

Gitterparameter der isotypen Erbiumverbindung (**4b**) bei T = 173 K:

$a = 7.7863(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 8.020(12) \text{ \AA}$	$\beta = 98.139^\circ$
$c = 21.110(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1305(3) \text{ \AA}^3$	

4. Experimenteller Teil

4.4.6 Synthese von *catena*-Poly[(essigsäureanhydrid)-praseodym-*tris*(μ -trifluoracetato)]—trifluoressigsäure (1/1) (5a)

Einwaage: Pr(O₂CCF₃)₃: 100 mg (2.08·10⁻⁴ mol)

Trifluoressigsäureanhydrid: 3.5 mL (0.252 mol)

Essigsäure: 0.85 mL (0.0149 mol)

100 mg Pr(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 3.5 mL Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Nach dem Aufkochen werden insgesamt 0.85 mL Essigsäure in acht Portionen von 0.1 mL bis 0.15 mL zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach jeder Essigsäurezugabe für ungefähr 15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Die anschließend klare Lösung wird zur Kristallisation ruhen gelassen. Nach drei Tagen bilden sich stäbchenförmige Kristalle.

Summenformel: Pr(O₂CCF₃)₃((CH₃CO)₂O)(CF₃COOH)

Molmasse: 696.09 g/mol

Formel: C₁₂H₇F₁₂O₁₁Pr₁

Ausbeute: ca. 60 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	20.71	0.87
Gefundener Wert	Ø25.27	Ø1.89

Die gefundenen Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt liegen zu hoch. Ursächlich ist auch hier anhaftendes Lösungsmittel.

4. Experimenteller Teil

EI-MS (Pt, 250 °C): Im Folgenden werden nur Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt (Schliffpeaks vernachlässigt).

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
44	98,5	CO ₂ ⁺
45	81,5	COOH ⁺
51	30	H(CF ₂) ⁺
60	10,5	CH ₃ COOH ⁺
69	100,0	CF ₃ ⁺
81	40,5	CCF ₃ ⁺
95	11	O ₂ CCF ₂ ⁺
97	19	OCCF ₃ ⁺

IR: 3116(m, br), 2947(m), 2712(w), 2564(w), 1828(w), 1792(m), 1754(w-m), 1673(s), 1470(m), 1427(m), 1375(m), 1264(m), 1196(s), 1148(vs), 1049(m), 1013(m), 922(w), 875(w), 843(w), 795(m), 737(w), 720(m), 685(m), 608(m-s)

Raman: 2998(wv), 2947(w), 1797(w), 1647(w), 1480(m), 1429(w), 1373(w), 1214(w), 1169(w), 1029(w), 851(w-m), 807(w-m), 736(w-m), 687(w-m), 610(m), 536(m), 427(m), 401(m), 283(m), 258(m)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: 7 -6 27 (0.07099), 6 -19 -12 (0.09715), -1 21 -12 (0.09713), -4 -5 0 (0.09341), 11 -2 11 (0.09715), -7 -26 -1 (0.08967), -3 10 10 (0.09341), -1 3 -16 (0.09341), 6 10 17 (0.09526), -21 -11 -19 (0.08430), -11 -22 23 (0.09526), 6 17 -30 (0.10836), -1 10 13 (0.09281), 2 -13 -5 (0.09341), -23 28 -19 (0.09902), -2 16 -11 (0.09528), 24 30 11 (0.09341), -6 -24 13 (0.08937), -24 30 -11 (0.09341), -10 -29 -20 0.09528

4. Experimenteller Teil

Synthese von 5b:

Einwaage: Sm(O₂CCF₃)₃: 100 mg ($2.04 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäureanhydrid: 3.5 mL (0.252 mol)

Essigsäure: 0.92 mL (0.0161 mol)

Die analoge Samariumverbindung wird mit 100 mg Sm(O₂CCF₃)₃, 3.5 mL Trifluoressigsäureanhydrid und 0.92 mL Essigsäure nach dem gleichen Schema dargestellt.

Gitterparameter der isotypen Samariumverbindung (**5b**) bei T = 123 K:

$a = 8.677(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 15.07(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 17.104(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2237(3) \text{ \AA}^3$	

4.4.7 Synthese von *catena*-Poly[bis(essigsäure)-neodym-tris(μ -trifluoracetato)] (6)

Einwaage: 1. Nd₂O₃: 133 mg ($3.95 \cdot 10^{-4}$ mol)

Pentafluorpropionsäure: 0.3 mL ($2.87 \cdot 10^{-3}$ mol)

Wasser: 0.1 mL

2. Nd(O₂CCF₂CF₃)₃: 200 mg ($3.16 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäure: 1.5 mL (0.0195 mol)

Essigsäure: 0.6 mL (0.0105 mol)

1. 133 mg Nd₂O₃ werden an der Luft mit 0.3 mL Pentafluorpropionsäure und 0.1 mL Wasser versetzt und erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildet. Diese wird zur Vervollständigung der Reaktion noch eine weitere Stunde erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Produkt sorgfältig getrocknet und in der Inertgasbox gelagert.

4. Experimenteller Teil

2. 200 mg $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_3$ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 1.5 mL Trifluoressigsäure und 0.6 mL Essigsäure versetzt. Die Lösung wird für insgesamt drei Stunden zum Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen eingengt. Im Verlauf von zwei Tagen wachsen stäbchenförmige Kristalle.

Summenformel: $[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_2]_2$

Molmasse: 603.4 g/mol

Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_9\text{Nd}_1\text{O}_{10}$

Ausbeute: ca. 40 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	19.91	1.34
Gefundener Wert	19.93	1.31

Die gefundenen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein.

EI-MS (Pt, 50-200 °C): Im Folgenden werden nur Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt.

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
42.9	57.27	CH_3CO^+
44.9	100.00	COOH^+
51.0	21.75	$\text{H}(\text{CF}_2)^+$
60.0	38.28	CH_3COOH^+
69.0	44.79	CF_3^+

IR: 3109(w-m, br), 2966(w-m), 2715(vw), 2641(vw), 2556(vw), 1830(vw), 1793(w), 1749(m), 1676(vs), 1520(w), 1473(m), 1413(m), 1328(vw), 1285(m), 1194(vs), 1146(vs), 1055(m), 1036(m), 1020(m), 905(w), 845(m), 813(m), 795(m-s), 722(m-s), 680(w), 609(m)

Raman: 2948(m), 2918(vw), 1844(m-s), 1471(m), 1437(w), 906(m), 856(m), 813(w), 780(w), 728(w), 610(m), 455(m), 429(m), 396(m), 280(m), 81(s)

4. Experimenteller Teil

Die Gaussian-Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl , ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -5 -17 -17 (0.12705), 0 14 -14 (0.1475), -1 -18 -5 (0.3158), 1 18 5 (0.0400), 13 -1 -1 (0.4062), -13 1 1 (0.4142), -1 4 -21 (0.2359), 1 5 20 (0.0564), -1 -5 -20 (0.2921), -1 -5 -20 (0.2921), 12 3 -9 (0.4195), -12 -3 9 (0.4195), 12 -4 6 (0.4002), -12 4 -6 (0.4002)

4.4.8 Synthese von *Tetrakis*(μ -trifluoracetato)-*hexakis*(essigsäure)-*dineodym* (7)

Einwaage:	1.	Nd ₂ O ₃ :	133 mg ($3.95 \cdot 10^{-4}$ mol)
		Pentafluorpropionsäure:	0.3 mL ($2.87 \cdot 10^{-3}$ mol)
		Wasser:	0.1 mL
	2.	Nd(O ₂ CCF ₂ CF ₃) ₃ :	200 mg ($3.15 \cdot 10^{-4}$ mol)
		Trifluoressigsäure:	1 mL (0.013 mol)
		Essigsäure:	0.5 mL ($8.74 \cdot 10^{-3}$ mol)

1. 133 mg Nd₂O₃ werden an der Luft mit 0.3 mL Pentafluorpropionsäure und 0.1 mL Wasser versetzt und erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildet. Diese wird zur Vervollständigung der Reaktion noch eine weitere Stunde erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Produkt sorgfältig getrocknet und in der Inertgasbox gelagert.

2. 200 mg Nd(O₂CCF₂CF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen, an der Linie mit 1 mL Trifluoressigsäure und 0.5 mL Essigsäure versetzt und für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wird vorsichtig eingeeengt und zur Kristallisation ruhen gelassen. Über Nacht bilden sich plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: [Nd(O₂CCF₃)₃(CH₃COOH)₃]₂

Molmasse: 1326.91 g/mol

Formel: C₂₄H₂₄F₁₈Nd₂O₂₄

Ausbeute: ca. 40 %

4. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	21.72	1.82
Gefundener Wert	Ø20.05	Ø1.26

Die gefundenen Werte stimmen nicht mit den berechneten Werten überein, da die Probe bereits während der Analysenvorbereitung Essigsäure verliert.

EI-MS (Pt, 45 °C): Im Folgenden werden nur Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt (Schliffettpeaks vernachlässigt).

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
42.2	30.81	CH ₃ CO ⁺
44.9	77.37	COOH ⁺
50.9	21.38	H(CF ₂) ⁺
69.0	44.14	CF ₃ ⁺

IR: 3202(w), 2963(w), 1762(w), 1681(s), 1645(vs), 1497(m), 1471(m-s), 1430(m), 1408(m-s), 1323(m), 1266(m), 1194(vs), 1141(vs), 1055(m), 1034(m), 1026, (m) 963(w), 918(w), 844(m), 796(m-s), 722(m-s), 675(m), 607(m)

Raman: 2950(w), 1843(s), 1710(w), 1648(w), 1474(w-m), 1364(vw), 1279(vw), 1215(vw), 903(w-m), 857(w-m), 731(vw), 611(w-m), 453(w-m), 420(w), 352(vw), 283(w), 78(s)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -1 -13 16 (0.19999), 5 -18 -10 (0.09155), -12 28 -9 (0.10836), -5 5 -2 (0.11022), 20 5 1 (0.11210), -15 -24 -20 (0.08780), -14 29 15 (0.09902), 15 -13 -25 (0.15324), -3 23 0 (0.04856), -14 6 -5 (0.11584), 0 -13 2 (0.06351), 15 1 -12 (0.15697), 1 14 6 (0.11770), 9 -30 1 (0.07472), -9 -17 -1 (0.07287), 27 -19 -26 (0.13454), 17 25 5 (0.09716), -15 -24 19 (0.12706), -27 29 0 (0.08968), 4 -17 -27 (0.12332)

4. Experimenteller Teil

4.4.9 Synthese von *Tetrakis(μ-pentafluorpropionato)-hexakis(essigsäure)-disamarium* (8)

Einwaage:	1.	SmCl ₃ :	32 mg (1.25·10 ⁻⁴ mol)
		Pentafluorpropionsäure:	1.5 mL (0.0144 mol)
	2.	Sm(O ₂ CCF ₂ CF ₃) ₃ :	80,3 mg (1.25·10 ⁻⁴ mol)
		Pentafluorpropionsäure:	1.47 mL (0.0140 mol)
		Essigsäure:	0.7 mL (0.0122 mol)

32 mg SmCl₃ werden in der Box abgewogen, an der Linie mit 1.5 mL Pentafluorpropionsäure versetzt und zwei Stunden lang am Rückfluss gekocht, wobei die Gasentwicklung bereits nach 15 Minuten deutlich nachlässt und schließlich ganz aufhört. Im zweiten Schritt werden zu der Lösung von Sm(O₂CCF₂CF₃)₃ in Pentafluorpropionsäure 0.7 mL Essigsäure gegeben. Die Lösung wird für 15 Minuten am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen eingengt. Im Verlauf einer Woche bilden sich plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: Sm(O₂CCF₂CF₃)₃(CH₃COOH)₃

Molmasse: 819.6 g/mol

Formel: C₁₅H₁₂F₁₅O₁₂Sm₁

Ausbeute: ca. 70 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	21.98	1.48
Gefundener Wert	21.58	1.53

Die gefundenen Werte stimmen relativ gut mit den Berechneten überein.

IR: 3062(w-m, br), 2949(m), 2639(w), 2549(w), 1763(m), 1682(vs), 1427(m), 1323(m), 1285(m), 1210(s), 1159(vs), 1030(s), 903(w), 820(w-m), 778(w), 728(m), 613(w-m), 583(w)

4. Experimenteller Teil

Raman: 2949(m-s), 1661(w), 1443(m), 1367(vw), 1207(w), 1023(vw), 973(vw), 902(m), 829(m), 775(m), 737(w), 616(m), 542(w-m), 466(m), 394(m), 361(m), 298(m), 226(w-m)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -8 -7 12 (0.13452), 0 -11 -5 (0.13640), 13 26 4 (0.06912), -25 -27 -17 (0.09528), 9 -5 14 (0.11023), -17 -28 -20 (0.08220), -13 29 7 (0.11771), -5 -6 -28 (0.10086), 11 21 20 (0.09155), -21 5 -21 (0.13640), 3 -27 5 (0.08407), 30 29 7 (0.08407), 5 6 22 (0.12706), 27 -28 21 (0.10650), -10 -13 -27 (0.10838), 7 11 -3 (0.06538), 7 8 7 (0.09716), -15 -16 -3 (0.10274), -17 16 -29 (0.12145), -5 -17 -17 0.12705

4.4.10 Synthese von *catena*-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-disamarium]-*bis*(μ -pentafluorpropionato)] (9)

Einwaage:	1.	SmCl ₃ :	510 mg ($1.99 \cdot 10^{-3}$ mol)
		Pentafluorpropionsäure:	5 mL (0.0479 mol)
	2.	Sm(O ₂ CCF ₂ CF ₃) ₃ :	1.27 g ($1.99 \cdot 10^{-3}$ mol)
		Pentafluorpropionsäure:	4.41 mL (0.0419 mol)
		Essigsäure:	-

In der Box werden 510 mg SmCl₃ abgewogen, an der Linie mit 5 mL Pentafluorpropionsäure versetzt und acht Tage gerührt. Beim anschließenden Erhitzen wird die Lösung klar, bildet aber beim Abkühlen viele sehr kleine Kristalle. Deshalb wird ein kleiner Teil des Lösungsmittels unter Erwärmen langsam abgezogen. Die Lösung wird abschließend kurz aufgeköcht und extrem langsam abgekühlt. Am nächsten Tag wird die klare Lösung etwas weiter eingengt. Nach einem weiteren Tag bilden sich große plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: Sm(O₂CCF₂CF₃)₃(CF₃CF₂COOH)₂

Molmasse: 967.52 g/mol

Formel: C₁₅H₂F₂₅O₁₀Sm₁

4. Experimenteller Teil

Ausbeute: ca. 90 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	18.62	0.21
Gefundener Wert	Ø18.60	Ø0.17

Die gefundenen Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

EI-MS: Diese Verbindung ist für EI-massenspektrometrische Untersuchungen nicht geeignet.

IR: 3074(w, br), 1717(m-s), 1636(s), 1445(m), 1328(m-s), 1211(s), 1155(vs), 1031(s-vs), 825(m), 729(m), 704(m), 585(w-m), 540(w-m)

Raman: 781(m), 400(s), 361(s), 296(s), 92(s) (Fluoreszenz)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: 5 4 29 (0.06641), -9 -18 -19 (0.09280), 2 7 11 (0.15912), -3 -4 25 (0.12496), 17 -21 2 (0.10099), -6 1 -29 (0.07910), -4 12 27 (0.08548), -6 8 -15 (0.09146), 6 -4 13 (0.10618), -7 7 -3 (0.07432), -26 -3 -30 (0.10227), 16 -13 -3 (0.10940), -15 23 21 (0.09657), 9 -23 2 (0.10492), -26 -4 -5 (0.13890), 8 1 -28 (0.08085), 27 -3 -23 (0.16714), 6 -7 18 (0.09627), -18 25 5 (0.11052), -3 -4 -25 0.07062

4. Experimenteller Teil

4.4.11 Synthese von *catena*-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -trifluoracetato)] (10a)

(Verbindung 10a wurde in Zusammenarbeit mit T. Deden im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt, siehe auch ^[142])

Einwaage: Dy(O₂CCF₃)₃: 150 mg (3·10⁻⁴ mol)

Pentafluorpropionsäure: 1 mL (0.0138 mol)

In der Inertgasbox werden 150 mg Dy(O₂CCF₃)₃ abgewogen, an der Linie mit 1 mL Pentafluorpropionsäure versetzt und unter Erhitzen gelöst. Die Lösung wird für dreieinhalb Stunden zum Rückfluss erhitzt. Über Nacht wachsen stäbchenförmige Kristalle.

Summenformel: Dy(O₂CCF₃)₁(O₂CCF₂CF₃)₂(CF₃CF₂COOH)₂

Molmasse: 1859.31 g/mol

Formel: C₂₈H₄Dy₂F₄₆O₂₀

Ausbeute: ca. 60 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	18.09	0.22
Gefundener Wert	16.27	0.38

Die Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt sind nicht zufriedenstellend. Der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt und der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt deuten auf eine partielle Hydrolyse hin.

IR: 3665(vw), 3533(vw), 3094(w, br), 2971(w), 2554(vw), 1774(w-m), 1722(m), 1643(m), 1447(w-m), 1329(m), 1213(m-s), 1189(m-s), 1155(vs), 1031(s), 852(w), 826(w-m), 796(w), 728(m), 704(w-m), 614(vw), 584(w), 539(w)

4. Experimenteller Teil

Raman: 3410(w), 3127(vw), 2980(w), 2915(w-m), 1754(w), 1630(w-m), 1578(vw), 1470(m), 1335(w), 1212(w-m), 1046(w), 835(m-s), 779(m-s), 740(m), 703(w-m), 611(m), 587(m), 543(m), 490(m), 403(m-s), 361(m-s), 297(m), 182(m-s), 160(m-s), 81(s)

EI-MS (Pt, 140 °C): Im Folgenden werden nur Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt (Schliffpeaks vernachlässigt).

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
43.8	26.44	CO ₂ ⁺
44.9	100.0	COOH ⁺
46.8	12.87	COF ⁺
49.9	12.24	CF ₂ ⁺
50.9	16.99	H(CF ₂) ⁺
68.9	77.07	CF ₃ ⁺
81.8	31.03	CCF ₃ ⁺
96.8	43.70	OCCF ₃ ⁺
99.9	85.74	CFCF ₃ ⁺
116.8	15.04	OCFCF ₃ ⁺
118.9	95.16	CF ₂ CF ₃ ⁺
128.9	15.39	OCF ₂ CF ₂ ⁺
146.9	40.02	OCF ₂ CF ₃ ⁺

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: 9 -13 29 (0.06352), 10 -17 -14 (0.12516), 2 26 -23 (0.12890), -14 -8 3 (0.10275), 30 -19 17 (0.06165), -17 -19 -28 (0.10087), -1 26 13 (0.12516), -3 8 -28 (0.06352), 4 13 7 (0.09713), -30 21 -22 (0.07099), -4 -21 18 (0.12328), 3 -1 -5 (0.09527), -7 30 29 (0.11770), 8 -29 8 (0.13265), -17 -13 10 (0.10648), 4 5 -30 (0.07471), 29 11 1 (0.11210), -4 -3 14 (0.06725), -5 22 -20 (0.10836), -8 -27 -12 (0.10463)

4. Experimenteller Teil

Synthese von 10b:

Einwaage: Eu(O₂CCF₃)₃: 100 mg (2.04·10⁻⁴ mol)

Pentafluorpropionsäure: 0.75 mL (0.0104 mol)

Eine analoge Europiumverbindung wird durch zweistündiges Erhitzen von Europiumtrifluoracetat in 0.75 mL Pentafluorpropionsäure und anschließendes Einengen erhalten.

Gitterparameter der isotypen Europiumverbindung (**10b**) bei T = 173 K:

$a = 9.011 \text{ \AA}$	$\alpha = 90.19^\circ$
$b = 13.605 \text{ \AA}$	$\beta = 89.98^\circ$
$c = 21.173 \text{ \AA}$	$\gamma = 91.02^\circ$
$V = 2595.2 \text{ \AA}^3$	

4.4.12 catena-Poly[[catena-poly[*diaqua-bis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(trifluoressigsäure)-dineodym]-*bis*(μ -trifluoracetato)]-*bis*(μ -trifluoracetato)] (11a)

Einwaage: Nd(O₂CCF₃)₃: 200 mg (4.14·10⁻⁴ mol)

Trifluoressigsäure: 5 mL (0.065 mol)

Luftfeuchtigkeit

200 mg Nd(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Suspension wird drei Stunden unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen ruhen gelassen. Innerhalb von drei Wochen bilden sich durch langsame Hydrolyse plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: Nd(O₂CCF₃)₃(CF₃COOH)(H₂O)

Molmasse: 4922.75 g/mol

Formel: C₆₄H₂₄F₉₆O₇₂Nd₈

Ausbeute: ca. 60 %

4. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	15.62	0.49
Gefundener Wert	Ø15.53	Ø0.70

Die erhaltenen Werte für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt stimmen relativ gut mit den berechneten Werten überein. Kleinere Abweichungen sind auf Spuren von anhaftendem Wasser zurückzuführen.

EI-MS (Pt, 40 °C): Im Folgenden werden nur Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt (Schliffettpeaks vernachlässigt).

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
44.9	100.00	COOH ⁺
49.9	17.98	CF ₂ ⁺
50.9	44.83	(H)CF ₂ ⁺
69.0	87.02	CF ₃ ⁺
94.9	10.02	O ₂ CCF ₂ ⁺

IR: 3439(m), 3213(vw), 2963(m), 2905(vw), 1750(m), 1715(m), 1678(m), 1620(vs), 1483(w-m), 1456(m), 1413(vw), 1306(vw), 1258(m-s), 1200(s), 1146(vs), 1086(vs), 1018(vs), 858(m), 794(vs), 725(m-s), 694(m), 604(m)

Raman: 2966(w), 2907(w), 1901(m), 1835(s), 1646(w), 1485(m), 1464(m), 1411(vw), 1221(vw), 1196(vw), 864(m), 823(w), 735(w), 709(w), 609(w), 491(w), 452(w-m), 421(w-m), 345(w), 280(m), 182(s), 125(s)

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: -29 -3 9 (0.21882), 25 -21 5 (0.17380), 1 29 -16 (0.17841), -21 -5 3 (0.04899), 30 -15 7 (0.14064), -3 -5 1 (0.15351), -28 3 6 (0.21088), 20 7 -25 (0.37834), 19 6 -3 (0.17153), -18 3 2 (0.15759), 3 -23 11 (0.12573), 30 1 -1 (0.10277), 2 28 -9 (0.21192), 30 -3 1 (0.12389), -30 -10 -1 (0.09638), 20 4 -3 (0.18091), 16 -1 1 (0.13566), -27 -9 7 (0.11684), 15 23 -13 (0.18749), 11 -15 1 (0.21380)

4. Experimenteller Teil

Synthese von 11b:

Einwaage: Yb(O₂CCF₃)₃: 195 mg (3.8·10⁻⁴ mol)

Trifluoressigsäure: 5 mL (0.065 mol)

Luftfeuchtigkeit

Die analoge Ytterbiumverbindung wurde mit 195 mg Yb(O₂CCF₃)₃ und 5 mL Trifluoressigsäure nach gleichem Schema dargestellt.

Gitterparameter der isotypen Ytterbiumverbindung (**11b**) bei T = 173 K:

$a = 9.614(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 110.43(6)^\circ$
$b = 12.662(4) \text{ \AA}$	$\beta = 101.73(6)^\circ$
$c = 15.056(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.69(4)^\circ$
$V = 1675(1) \text{ \AA}^3$	

4.4.13 *catena*-Poly[[*catena*-poly[tetraaqua-bis(μ -trifluoracetato)-dipraseodym]-bis(μ -trifluoracetato)]-bis(μ -trifluoracetato)]—Wasser (1/2x) mit x = 0.735 (**12**)

(Diese Verbindung wurde in Zusammenarbeit mit T. Deden im Rahmen einer Bachelorarbeit dargestellt, siehe auch ^[142])

Einwaage: Pr(O₂CCF₃)₃: 185 mg (3.85·10⁻⁴ mol)

Trifluoressigsäure: 4.5 mL (0.0596 mol)

Luftfeuchtigkeit

185 mg Pr(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 4.5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Suspension wird für drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die überstehende klare Lösung abdekantiert, eingengt und ruhen gelassen. Dabei setzt im Verlauf mehrerer Wochen eine langsame Reaktion mit Wasser durch Luftfeuchtigkeit ein und es bilden sich asymmetrische Plättchen von **12**.

Summenformel: Pr(O₂CCF₃)₃(H₂O)_{2.74}

Molmasse: 529.24 g/mol

4. Experimenteller Teil

Formel: $C_6H_{5.47}F_9O_{8.74}Pr_1$

Ausbeute: ca. 10 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	13.62	1.04
Gefundener Wert	Ø14.56	Ø1.43

Die gemessenen Werte liegen in beiden Fällen zu hoch, was nur durch Lösungsmittelreste oder Schliff fett zu erklären ist.

EI-MS (Pt, 170 °C): Im Folgenden werden nur Peaks mit einer relativen Intensität >10 aufgeführt (Schliff fettpeaks vernachlässigt).

m/z	Rel. Intensität	Zuordnung
44.9	97.72	CO_2^+
49.9	15.70	CF_2^+
51.0	40.05	$(H)CF_2^+$
68.9	78.39	CF_3^+
94.9	12.52	$O_2CCF_2^+$
97.0	11.68	$OCCF_3^+$

IR: 3690(w), 3679(w), 3651(vw), 3608(vw), 3435(w-m, br), 3217(w, br), 2963(m), 2906(vw), 1798(vw), 1723(w), 1683(w-m), 1651(m), 1622(m), 1470(w), 1447(w), 1413(vw), 1258(m-s), 1195(m-), 1128(m-s), 1080(s), 1014(s), 865(m), 852(m), 793(vs), 735(m), 723(m-s), 701(w-m), 661(w), 606(w)

Raman: 3382(vw), 2971(vw), 2904(w), 1654(m), 1616(w-m), 1482(s), 1451(m), 1408(w), 1201(w-m), 1172(w), 862(m-s), 798(w), 734(m), 710(m), 608(m), 561(m), 491(m-s), 453(m-s), 420(m-s), 335(m), 279(m-s), 170(s), 114(s)

4. Experimenteller Teil

4.4.14 Synthese von *catena*-Poly[[trihydra-tris(μ -trifluoressigsäure)-dieuropium]-tris(μ -trifluoressigsäure)]—Trifluoressigsäure (1/2) (13)

Einwaage: Eu(O₂CCF₃)₃: 215 mg ($4.38 \cdot 10^{-4}$ mol)

Trifluoressigsäure: 4 mL (0.0237 mol)

Wasser: 0.1 mL ($5.55 \cdot 10^{-3}$ mol) und Luftfeuchtigkeit

215 mg Eu(O₂CCF₃)₃ werden in der Inertgasbox abgewogen und an der Linie mit 4 mL Trifluoressigsäure und 0.1 mL Wasser versetzt. Der Feststoff wird unter Erhitzen gelöst und für zehn Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig eingengt. Innerhalb von einer Woche bilden sich plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: Eu(O₂CCF₃)₃(CF₃COOH)(H₂O)_{1.5}

Molmasse: 1264.14 g/mol

Formel: C₁₆H₈Eu₂F₂₄O₁₉

Ausbeute: ca. 50 %

Elementaranalyse:

	% C	% H
Berechneter Wert	15.20	0.63
Gefundener Wert	Ø15.61	Ø0.46

Die erhaltenen Werte stimmen relativ gut mit den berechneten Werten überein.

IR: 3665(m-s), 3634(w-m), 3418(m, br), 3188(m), 2964(vw), 1716(s), 1662(s), 1618(s), 1481(w), 1471(m), 1458(m), 1260(vw), 1198(vs), 1143(vs), 861(w), 844(w), 798(m), 795(m), 729(m), 720(m), 605(w-m)

Raman: 2972(vw), 2912(vw), 1775(vw), 1661(w), 1604(vw), 1458(m-s), 1208(w), 861(m), 815(m), 734(w-m), 608(w-m), 453(m), 426(m), 300(w-m), 265(w-m), 158(m-s)

4. Experimenteller Teil

Die Absorptionskorrektur erfolgte über folgende Flächen hkl, ihr Abstand d [mm] zum Zentrum ist jeweils in Klammern angegeben: 1 -3 16 (0.13116), -3 -8 -16 (0.08422), 2 13 -30 (0.08967), -24 -11 30 (0.09902), 18 1 29 (0.10649), -6 -8 -25 (0.10274), 0 14 23 (0.09528), -1 0 -6 (0.11021), 9 10 28 (0.09713), -4 5 -12 (0.08967), 2 -25 13 (0.09340), -1 -1 -18 (0.10694), 3 10 19 (0.10463), 8 -27 1 (0.10649), -27 -28 -19 (0.12331), 8 8 -29 (0.09340), 12 7 18 (0.08594), -10 -10 29 (0.09341), 8 12 -23 (0.10693), 0 -10 -13 (0.07846)

5a. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Verbindungsbildung in den Mehrkomponentensystemen bestehend aus einem Lanthanoidtrifluoracetat, Trifluoressigsäure und Essigsäure (System A, Kapitel 3.1), bestehend aus einem Lanthanoidperfluorcarboxylat, Perfluorcarbonsäure und Essigsäure (System B, Kapitel 3.2) oder bestehend aus einem Lanthanoidtrifluoracetat, Trifluoressigsäure und Wasser (System C, Kapitel 3.3) berichtet.

Tabelle 70 zeigt einen Überblick der Verbindungen, die im Rahmen der Untersuchungen erstmals dargestellt und erfolgreich einer Kristallstrukturbestimmung unterzogen werden konnten:

Tabelle 70a: Synthetisierte und kristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen.

Nr. (Kapitel)	Verbindung
1 (3.1)	${}^1_{\infty}[\text{Gd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$
2 (3.1)	${}^1_{\infty}[\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$
3 (3.1)	$[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\text{CH}_3\text{COOH})]_2$
4 (3.1)	${}^1_{\infty}[\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COOH})]$
5 (3.1)	${}^1_{\infty}[\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) \cdot \text{CF}_3\text{COOH}]$
6 (3.2)	${}^1_{\infty}[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_2]$
7 (3.2)	$[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3]_2$
8 (3.2)	$[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3]_2$
9 (3.2)	${}^1_{\infty}[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH})_2]$
10 (3.2)	${}^1_{\infty}[\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH})_2]$
11 (3.3)	${}^2_{\infty}[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]$
12 (3.3)	${}^2_{\infty}[\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}], x = 0.735$
13 (3.3)	${}^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}]$

Die Stärke der eingesetzten Säuren nimmt in der Reihe von Essigsäure ($\text{pK}_S = 4.76$)^[172] über Trifluoressigsäure ($\text{pK}_S = 0.23$)^[172] zu Pentafluorpropionsäure zu, während die Nucleophilie der entsprechenden Säureanionen in gleichem Maße sinkt. Die Säurestärke von Pentafluorpropionsäure ist in der Literatur nicht dokumentiert; sie sollte allerdings zwischen den Werten für Trifluoressigsäure ($\text{pK}_S = 0.23$) und Heptafluorbuttersäure ($\text{pK}_S = 0.18$)^[173]

5. Zusammenfassung/Summary

liegen. Die Nucleophilie der Carboxylatanionen nimmt in der Reihenfolge Pentafluorpropionat, Trifluoracetat, Acetat stark zu.

Durch geschickte Wahl der eingesetzten Komponenten können sowohl die Anionen der schwächeren Säure gemäß der klassischen Regel, dass die stärkere Säure die schwächere Säure aus ihrem Salz verdrängt, als auch die Anionen der stärkeren Säure durch die stärker nucleophilen Anionen der schwächeren Säure substituiert werden. Letzteres gelingt aber nur, sofern die schwächere Säure ihr Proton auf einen weiteren Reaktionspartner übertragen kann, d.h. sie muss selber die stärkste anwesende Säure des Lösungsmittels sein und es muss eine dritte, basischere Komponente im Reaktionsgemisch vorliegen.

Für die Adduktbildung, die gemeinsames Merkmal aller hier vorgestellten Verbindungen ist und der Erhöhung der Koordinationszahl dient, gilt, dass das Molekül, welches die besten nucleophilen Eigenschaften aufweist (im Allgemeinen die schwächste anwesende Säure) favorisiert ist, sofern sie denn im Hinblick auf die Reaktionszeit in ausreichender Menge vorliegt. Die Anzahl der addierten Säuremoleküle steht im direkten Zusammenhang mit ihren sterischen Ansprüchen. Eine dreifache Addition perfluorierter Säuren ist offenbar nicht möglich.

Die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5**, **8** und **9** sind Produkte von reinen Additionsvorgängen. In **5**, **8** und **9** sind die addierten Moleküle jeweils die stärksten anwesenden nucleophilen Moleküle, auch wenn es sich mit Pentafluorpropionsäure in **9** um ein extrem schwach nucleophiles Molekül handelt. Im Gegensatz dazu koordinieren in den Verbindungen **1** und **2** jeweils zwei Trifluoressigsäuremoleküle an die Schweratome, obwohl Essigsäure anwesend ist. Im Fall von **3** wird zusätzlich zu zwei Trifluoressigsäuremolekülen ein Essigsäuremolekül addiert.

Verbindung **10** bildet sich, indem die sehr starke Pentafluorpropionsäure die ebenfalls starke Trifluoressigsäure partiell aus ihrem Salz verdrängt. Zusätzlich werden - aus Mangel an stärker nucleophilen Teilchen - zwei Moleküle Pentafluorpropionsäure addiert.

Für die Verbindungen **4**, **6** und **7** tritt das genaue Gegenteil ein: Der Ligand, der das Anion einer starken Säure ist, wird durch das stärker nucleophile Carboxylatanion einer schwächeren Säure verdrängt. Zusätzlich werden zwei (**6**) respektive drei (**7**) Essigsäuremoleküle addiert, da sie die besten nucleophilen Eigenschaften der anwesenden Moleküle besitzen. Die Bildungsreaktion zu **4** wird durch die Substitution von zwei der drei Trifluoracetatgruppen und Addition eines Essigsäuremoleküls vervollständigt.

Wassermoleküle besitzen deutlich bessere nucleophile und koordinierende Eigenschaften als Trifluoressigsäuremoleküle, deren Nucleophilie durch den elektronenziehenden Effekt der

5. Zusammenfassung/Summary

Fluoratome herabgesetzt ist. Bei den Solvolysevorgängen des Systems C liegt jeweils ein sehr großer Trifluoressigsäureüberschuss vor, der die besseren nucleophilen Eigenschaften der Wassermoleküle aber in keiner der vorgestellten Verbindungen vollständig relativieren kann. Die Verbindungen **11**, **12** und **13** sind, wie alle Verbindungen der Systeme A und B auch, Lösungsmitteladdukte. Je mindestens ein Wassermolekül pro Schweratom ist koordiniert. Die Bildungsreaktionen der Verbindungen **11** bis **13** sind nicht nur schwer kontrollierbar, sondern auch schwer interpretierbar. Mit Sicherheit festhalten lässt sich an dieser Stelle nur, dass sich durch den großen Trifluoressigsäureüberschuss Verbindungen bilden, die von dem typischerweise auftretenden Lanthanoidtrifluoracetattrihydrat^{[24]–[37]} verschieden sind, und dass die Anwesenheit von Wassermolekülen nicht zwangsläufig zur einer dreifachen Hydratisierung führen, sondern mit Wasserstoffbrückenbindungen einen Beitrag zur Gesamtstabilität der Verbindungen leisten.

Der Vergleich der erhaltenen Verbindungen unter struktur- und koordinationschemischen Gesichtspunkten zeigt, dass strang- bzw. kettenartige Strukturen in erster Linie von Verbindungen gebildet werden, die zur Maximierung der Koordinationszahl aus sterischen Gründen nur zwei Solvatmoleküle (**1**, **2**, **6**, **9**, **10**) oder ein Solvatmolekül, welches zwei Koordinationsstellen beansprucht (**5**) an das Metallzentrum binden können, aber auch von Verbindung **13**, in der alternierend ein und zwei Solvatmoleküle an die Europiumatome koordiniert sind. Einzige Ausnahme ist Verbindung **4** mit nur einem addierten Essigsäuresolvatmolekül. Die nichtbindenden Abstände der Schweratome zueinander stehen im direkten Zusammenhang mit der Anzahl, Anordnung und Art der verbrückenden Liganden. Für die Verknüpfung über zwei zweizählig verbrückende Trifluoracetatliganden (Pentafluorpropionatliganden) werden Abstände von ca. 5.69 Å in Verbindung **10** (ca. 5.79 Å in Verbindung **9**), für die Verknüpfung über drei zweizählig verbrückende Trifluoracetatliganden Abstände um 5.12 Å beobachtet. Die Verknüpfung über vier zweizählig verbrückend angeordnete Liganden wird in den erhaltenen Verbindungen nur für Pentafluorpropionat beobachtet; hier liegt der Abstand bei ca. 4.61 Å. Fungiert einer der Liganden chelatisierend und verbrückend, verkürzen sich die Abstände für die Verknüpfung über drei Liganden zu Werten zwischen 4.68 Å in **13** und 4.95 Å in **2**. Für die Verknüpfung über vier Liganden, von denen zwei auch chelatisierend gebunden sind, werden die kleinsten Werte beobachtet. Grundsätzlich gilt, dass aus der zweizählig verbrückenden Anordnung größere Schweratomabstände resultieren als aus der chelatisierenden und verbrückenden Anordnung.^[14] Je mehr Liganden an der Verknüpfung beteiligt sind, desto geringer wird der Abstand, der außerdem auch durch die Größe der Liganden sowie die Größe der addierten

5. Zusammenfassung/Summary

Solvatmoleküle beeinflusst wird.^[174] Für die Verknüpfung über zwei zweizählig verbrückende und einen chelatisierenden und verbrückenden Trifluoracetatliganden betragen die Werte 4.68 Å (1.5 Wasseratome sind addiert, **13**), 4.70 Å (ein Essigsäureanhydridmolekül, **5**) bzw. 4.95 Å (zwei Trifluoressigsäuremoleküle, **2**). Auch der Winkel der Zick-Zack-Stränge wird durch den sterischen Einfluss der Addukt-moleküle verkleinert, wie bereits an anderer Stelle am Beispiel eines addierten Wassermoleküls gefolgert wurde.^[174] Beträgt er für ein addiertes Essigsäuremolekül noch 159.73(1)° (**4**) und für zwei koordinierte Trifluoressigsäuremoleküle 130.63(1)° (**2**), so liegt der Wert für zwei addierte Pentafluorpropionsäuremoleküle nur noch bei 121.409(6)° (**10**).

Die erhaltenen Verbindungen, die Dimere ausbilden, sind grundsätzlich Trisolvate. Sie zeigen in Bezug auf die Abstände der Schweratome die gleichen Tendenzen wie die Substanzen mit strangartigen Strukturen. Die Abstände der Schweratome in benachbarten Dimeren korrelieren im Normalfall mit den sterischen Ansprüchen des endständig koordinierten Liganden und der drei Solvatmoleküle. Sie reichen von ca. 6.320(6) Å für das Praseodymtrifluoracetat-trihydrat^[24] und ca. 6.3820(11) Å für das Gadoliniumpentafluorpropionat-trihydrat^[57] bis hin zu 7.9805(7) Å für Verbindung **3**, die beidseitig endständig jeweils einen Trifluoracetatliganden, zwei Trifluoressigsäuremoleküle und ein Essigsäuremolekül trägt.

Die Radien der Lanthanoidionen, haben im Gegensatz zu den Lanthanoidacetaten und -propionaten^[14] einen relativ geringen Einfluss auf die gebildeten Strukturtypen. Ein *Gadolinium break* ist weder für die Lanthanoidtrifluoracetat-trihydrate bekannt, noch kann hier über die Ausbildung von verschiedenen Strukturtypen in Abhängigkeit von der Größe der Ionen berichtet werden. Die Tendenz, Komplexe mit hohen Koordinationszahlen zu bilden, zeigt sich auf unterschiedliche Weise aber bei allen erhaltenen Verbindungen. Während Acetatliganden aufgrund ihrer starken Nucleophilie und geringen Größe bevorzugt eine chelatisierende und verbrückende Anordnung einnehmen, kann die Ausbildung chelatisierender Komponenten der Trifluoracetatliganden in **2**, **3**, **5**, **6**, **7** und **13** beobachtet werden. Die Pentafluorpropionatliganden sind aufgrund ihrer Größe nicht dazu befähigt und die Koordinationszahlen der Lanthanoidatome aller Pentafluorpropionatverbindungen (**8**, **9**, **10**) verbleiben bei acht. Die Ausbildung zusätzlicher, chelatisierender Komponenten dient, wie auch die Addukt-bildung und die Di- bzw. Polymerisierung der Maximierung der Koordinationszahl.

5b. Summary

This thesis deals with the compounds built from the multi-component reaction systems which consist of a lanthanide trifluoroacetate, trifluoroacetic acid and acetic acid (system A, chapter 3.1) and respectively a lanthanide perfluorocarboxylate, perfluorocarboxylic acid and acetic acid (system B, chapter 3.2) as well as a lanthanide trifluoroacetate, trifluoroacetic acid and water (system C, chapter 3.3).

Table 70b gives an overview of the compounds which could successfully be synthesized and structurally characterized by X-ray diffraction during the course of these investigations.

Table 70b: Synthesized and structurally characterized compounds.

No. (Chapter)	Compound
1 (3.1)	$^1_{\infty}[\text{Gd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$
2 (3.1)	$^1_{\infty}[\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$
3 (3.1)	$[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\text{CH}_3\text{COOH})]_2$
4 (3.1)	$^1_{\infty}[\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COOH})]$
5 (3.1)	$^1_{\infty}[\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) \cdot \text{CF}_3\text{COOH}]$
6 (3.2)	$^1_{\infty}[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_2]$
7 (3.2)	$[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3]_2$
8 (3.2)	$[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3]_2$
9 (3.2)	$^1_{\infty}[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH})_2]$
10 (3.2)	$^1_{\infty}[\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH})_2]$
11 (3.3)	$^2_{\infty}[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]$
12 (3.3)	$^2_{\infty}[\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}], x = 0.735$
13 (3.3)	$^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}]$

The strength of the acids used increases within the series acetic acid ($\text{pK}_a = 4.76$)^[172] to trifluoroacetic acid ($\text{pK}_a = 0.23$)^[172] and to pentafluoropropionic acid with the nucleophilicity decreasing at the same rate. The value for pentafluoropropionic acid is not documented; it should be between the values for trifluoroacetic acid ($\text{pK}_a = 0.23$) and heptafluorobutyric acid ($\text{pK}_a = 0.18$)^[173]. The nucleophilicity of the carboxylate anions increases considerably within the range of pentafluoropropionate, trifluoroacetate and acetate.

5. Zusammenfassung/Summary

By choosing the components skillfully, it is possible to substitute both the anions of the weaker acid by a stronger acid following the common rule, and the anions of the stronger acid by the stronger nucleophilic anions of a weaker acid. The latter only works successfully, if the weaker acid can protonate another reaction component, *i.e.* it has to be the strongest acid of the solvent itself and a third, more basic component has to be present.

The formation of adducts which occurs in all compounds presented and what serves to raise the coordination number, is favoured with the molecule, which has the best nucleophilic properties (usually the least strong acid), if its quantity is sufficient regarding to the duration of the reaction. The number of added acid molecules is in direct relation with their steric demands. The addition of three perfluorinated acid molecules is impossible.

Compounds **1**, **2**, **3**, **5**, **8** and **9** are products of simple addition operations. In **5**, **8** and **9**, the molecules added are the most nucleophilic components that are present, even if pentafluoropropionic acid in **9** is an extreme weak nucleophile. In contrast, two trifluoroacetic acid molecules coordinate to the metal centres in **1** and **2** although acetic acid is present. In addition to two trifluoroacetic acid molecules, an acetic acid molecule is coordinated to the metal centre in **3**.

Compound **10** is formed by the very strong pentafluoropropionic acid partially replacing trifluoroacetic acid in its salt. Secondary, two molecules pentafluoropropionic acid are added for want of stronger nucleophilic molecules.

The direct opposite occurs for compounds **4**, **6** and **7**: The ligand, which is the anion of a strong acid, is substituted by a stronger nucleophilic anion of a less strong acid. In addition, two (**6**) or three (**7**) molecules acetic acid are coordinated to the metal centre as they have the best nucleophilic properties of all components which are present. With substitution of two of the three trifluoroacetates and one acetic acid molecule being added, the formation of **4** is completed.

Water molecules hold better nucleophilic and coordinating qualities than trifluoroacetic acid, whose nucleophilicity is reduced by the electron drawing effect of the fluorine atoms.

Although a major excess of trifluoroacetic acid is used for each compound of system C, the good nucleophilic properties of water cannot be entirely relativized. Compounds **11**, **12** and **13** are, as well as all compounds of the systems A and B, adducts. At least one water molecule is coordinated to the metal centre.

The syntheses of compounds **11**, **12** and **13** are rather difficult to control and to interpret. The only findings, that can be stated with certainty, are that the large excess of trifluoroacetic acid

5. Zusammenfassung/Summary

in these reactions leads to the formation of compounds different from the typically observed $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{[24]-[37]}$ and that the presence of water does not necessarily cause a total hydratisation but also contributes in stabilizing the compound by hydrogen bonding.

A comparison regarding aspects of structural and coordination chemistry shows that chain-like structures are built by compounds which add only two molecules of the solvent (**1**, **2**, **6**, **9**, **10**) or one molecule, that coordinates twice (**5**), and by compound **13** with 1.5 added molecules on average. The only exception is compound **4** with only one acetic acid molecule coordinated to the metal centre. The addition raises the coordination number of the metal ions and is limited to the steric hindrance of the adduct molecules.

The Ln...Ln distances are in context with the type of ligand, its number and arrangement. For the connection with two bidentate bridging trifluoroacetates (pentafluoropropionates), values of approximately 5.69 Å in **10** (approx. 5.79 Å in **9**), for the linkage of three bidentate bridging trifluoroacetate ligands values of approx. 5.12 Å are observed. The bridging of four bidentate ligands is only observed for pentafluoropropionates in this work; its value is approx. 4.61 Å. A change in the arrangement from bidentate bridging to chelating with additional bridging results in the shortening of values to approx. 4.68 Å in **13** and 4.95 Å in **2** for two bridging trifluoroacetate ligands and one chelating and bridging ligand. The shortest values are observed for the linkage of two bridging and two chelating and bridging ligands. Generally speaking, the bidentate bridging causes the longest, the chelating and bridging arrangement the shortest distances and the more ligands are involved, the shorter the distances become.^[14] The values are also influenced by the steric demands of the ligands and adduct molecules.^[174] The linkage of two bidentate bridging ligands and one chelating and bridging ligand results in values of approx. 4.68 Å in **13** with 1.5 added water molecules, approx. 4.70 Å (one molecule acetic acid anhydride is coordinated, **5**) and approx. 4.95 Å (two molecules of trifluoroacetic acid are coordinated, **2**). The angles of the zig-zag-chains are reduced with increasing steric demands of the added solvent molecules, as it was shown for the addition of a water molecule before.^[174] They adopt values of 159.73(1)° for one molecule acetic acid added to the metal centre (**4**), still 130.63(1)° for two coordinated trifluoroacetic acid molecules (**2**) and only 121.409(6)° for two pentafluoropropionic molecules coordinated to the metal centre (**10**).

All compounds, that form dimeric subunits, are trisolvates. The Ln...Ln distances follow the trends, which have been observed for chain-like compounds above. The interdimeric Ln...Ln distances correlate in general with the steric demands of the terminal ligand and the three

5. Zusammenfassung/Summary

solvent molecules. The values range from 6.320(6) Å for $\text{Pr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[24] and 6.3820(11) Å for $\text{Gd}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[57] to 7.9805(7) for **3** with a trifluoroacetate ligand, two molecules trifluoroacetic acid and one molecule acetic acid coordinated on both sides of the dimer.

In contrast to the lanthanide acetates and propionates,^[14] the radii of the trivalent lanthanide ions do not have a great influence on the structure types observed. A so-called *gadolinium break* is neither reported for the lanthanide trifluoroacetate trihydrates nor the forming of different structure types, that is dependent on the size of the ions, can be referred to at this point. The tendency to build complexes with high coordination numbers arises in all of the compounds that could be obtained in various ways. While acetate ligands favour a chelating and bridging arrangement due to their strong nucleophilicity and minor size, the trifluoroacetate ligands can be arranged to a chelating and bridging type, as observed in compounds **2**, **3**, **5**, **6**, **7** and **13**. Pentafluoropropionate ligands are not qualified for additional forming of chelating components for reasons of size and the coordination number of lanthanide ions in all pentafluoropropionate complexes (**8**, **9**, **10**) remains eight. The arrangement to a chelating and bridging mode serves, as does the association to dimers or polymers, the maximization of the coordination number.

6. Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, de Gruyter, Berlin, S. 303, **2008**.
- [2] H. R. Christen, G. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1995**.
- [3] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, S. 1934ff, S.1248, **2007**.
- [4] G. Meyer, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, 35, 116.
- [5] S. Rigault, C. Piguët, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9304.
- [6] A. Roy, K. Nag, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 331.
- [7] I. Persson, P. D'Angelo, S. De Panfilis, M. Sandstrom, L. Eriksson, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3056.
- [8] H. Yamada, M. Miyashita, Y. Sekiguchi, M. Kojima, H. Wada, *Anal. Sci.* **1998**, 14, 703.
- [9] F. Swarts, *Bull. Sci. Acad. R. Belg.* **1922**, 8, 343.
- [10] E. A. Kauck, A. R. Diesslin, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 2332.
- [11] M. Howe-Grant, *Fluorine Chemistry: A Comprehensive Treatment*, Wiley, New York, S. 233-234, S. 307f, **1995**.
- [12] *RÖMPP Online*, Thieme Verlag **2011**.
- [13] D. R. Husted, A. H. Ahlbrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1605.
- [14] C.-H. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., S. 90, S. 93, **2010**.
- [15] J.-C. G. Buenzli, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 104.
- [16] J. Perles, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2683.
- [17] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [18] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227.
- [19] F. Swarts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1939**, 48, 176.
- [20] R. Hara, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4285.
- [21] J. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1087.
- [22] K. W. Rillings, J. E. Roberts, *Thermochim. Acta* **1974**, 10, 285.
- [23] P. J. Corbett, E. Whittle, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3247.
- [24] S. P. Bone, D. B. Soerby, R. D. Verma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1544.

6. Literaturverzeichnis

- [25] P. C. Junk, C. J. Kepert, W. M. Lu, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 459.
- [26] V. Y. Kavun, T. A. Kaidalova, V. I. Kostin, E. S. Panin, B. N. Chernyshov, *Coord. Chem.* **1984**, *10*, 1502.
- [27] E. S. Panin, V. Y. Kavun, V. Sergienko, B. V. Butvetskii, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1985**, *11*, 1539.
- [28] Z. S. Zhang Jingjun, Miao Xiuqin, Wei Gecheng, Hu Ninghai, Jin Zhongsheng, *Yingyong Huaxue (Chin.) (Chin. J. Appl. Chem.)* **1988**, *5*, 30.
- [29] D. John, A. Rohde, W. Umland, *Z. Naturforsch. (B)* **2006**, *61*, 699.
- [30] K. V. Katti, P. R. Singh, C. L. Barnes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1996**, *26*, 349.
- [31] A. Rastorguev, A. Remova, G. Romanenko, N. Sokolova, V. Belyi, S. Larionov, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 759.
- [32] V. I. Belyi, A. A. Rastorguev, A. A. Remova, G. V. Romanenko, N. P. Sokolova, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)* **2002**, *43*, 634.
- [33] B. Barja, R. Baggio, M. T. Garland, P. F. Aramendia, O. Pena, M. Pereg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 187.
- [34] N. P. Sokolova, V. L. Varand, G. V. Romanenko, V. I. Lisoivan, V. P. Fadeeva, L. A. Sheludyakova, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **2003**, *29*, 387.
- [35] V. I. Belyi, A. A. Rastorguev, A. A. Remova, G. V. Romanenko, N. P. Sokolova, *J. Struct. Chem.* **2004**, *45*, 130.
- [36] G. V. Romanenko, N. P. Sokolova, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*, 387.
- [37] S. Gutnikov, E. Karpova, M. Zakharov, A. Boltalin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 541.
- [38] L. A. Aslanov, W. M. Ionov, I. D. Kiekbaev, *Koord. Khim.* **1976**, *2*, 1674.
- [39] V. Belyi, A. Rastorguev, A. Remova, G. Romanenko, N. Sokolova, *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 587.
- [40] P. Pimentel, V. Oliveira, Z. Silva, D. Melo, L. Zinner, G. Vicentini, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2651.
- [41] D. John, A. Rohde, W. Umland, *Z. Naturforsch. (B)* **2006**, *61*, 699.
- [42] B. V. Bukvetskii, I. V. Kalinovskaya, A. N. Zadorozhnaya, V. E. Karasev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, *53*, 598.
- [43] D. John, W. Umland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2587.
- [44] F. F. Li, Y. T. Jin, F. K. Pei, F. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 2017.

6. Literaturverzeichnis

- [45] a) K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 574.
b) K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 573.
- [46] a) S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H. U. Gudel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3288.
b) S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H. U. Gudel, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2003**, *42*, 3179.
- [47] G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt, F. van Veggel, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1147.
- [48] J. W. Stouwdam, F. van Veggel, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 733.
- [49] K. B. Zhou, X. Wang, X. M. Sun, Q. Peng, Y. D. Li, *J. Catal.* **2005**, *229*, 206.
- [50] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
- [51] M. Takashima, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 249.
- [52] R. N. Haszeldine, *Nature* **1950**, *166*, 192.
- [53] Y. Q. Qi, Z. H. Jiang, D. Z. Liao, B. W. Sun, G. L. Wang, *Chem. Res. Chin. Univ.* **1996**, *12*, 209.
- [54] C. Gao, K. Cui, J. She, C. Hou, H. Guo, W. Zhao, W. Wei, B. Peng, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2001.
- [55] J. She, C. Gao, K. Cui, C. Hou, W. Zhao, W. Wei, B. Peng, *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 905.
- [56] T. Araki, I. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 2)* **2005**, *44*, L1138.
- [57] A. Rohde, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1141.
- [58] A. Rohde, W. Urland, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2448.
- [59] J. A. Seaton, F. G. Sherif, L. F. Audrieth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9*, 222.
- [60] D. Karraker, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2815.
- [61] E. L. Muetterties, C. M. Wright, *Quart. Rev.* **1967**, *21*, 109.
- [62] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Ed., S. 222, Wiley, New York, **1963**.
- [63] L. A. Aslanov, L. K. Abdul'minev, V. I. Ivanov, M. A. Porai-Koshits, *Dokl. Akad. Nauk Sssr (Russ.)* **1972**, *205*, 343.
- [64] A. Panagiotopoulos, T. F. Zafiroopoulos, S. P. Perlepes, E. Bakalbassis, I. Massonramade, O. Kahn, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4918.
- [65] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 454.

6. Literaturverzeichnis

- [66] P. Starynowicz, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3573.
- [67] S. Gomez-Torres, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1989.
- [68] P. Starynowicz, *J. Alloys Compd.* **1998**, *268*, 47.
- [69] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1609.
- [70] H. R. Wenk, *Z. Kristallogr.* **1981**, *154*, 137.
- [71] Q. Yu, X. Zhou, M. Liu, J. Chen, Z. Zhou, X. Yin, Y. Cai, *J. Rare Earths* **2008**, *26*, 178.
- [72] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [73] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871.
- [74] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [75] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH Weinheim, S. 1-9, **1995**.
- [76] W. Frank, Privatmitteilung.
- [77] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, S. 12, **1997**.
- [78] M. C. Etter, J. C. Macdonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1990**, *46*, 256.
- [79] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [80] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
- [81] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010.
- [82] I. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244.
- [83] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, *60*, 174.
- [84] M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3110.
- [85] N. Rontu, V. Vaida, *J. Mol. Spectrosc.* **2006**, *237*, 19.
- [86] G. A. Crowder, *Spectrochim. Acta, Part A* **1972**, *28*, 1625.
- [87] J. A. Faniran, K. S. Patel, *Spectrochim. Acta, Part A* **1976**, *32*, 1351.
- [88] D. P. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, *J. Chem. So., Dalton Trans.* **1980**, 105.
- [89] J. Legendziewicz, J. Cybinska, L. C. Thompson, L. Pan, W. Brennessel, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 88.
- [90] K. Patil, G. V. Chandrashekar, M. George, C. Rao, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 257.

6. Literaturverzeichnis

- [91] STOE X-SHAPE, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Version 1.06, STOE&Cie GmbH Darmstadt, **1999**.
- [92] X-RED, *STOE Data Reduction Program, Version 1.20*, STOE&Cie GmbH Darmstadt, **2000**.
- [93] WinGX - Version 1.80.05., L. J. Farrugia, **1997-2009**.
- [94] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, A39, 876.
- [95] V. S. Sastri, J.-C. Bünzli, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi, E. B. V. A. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, S. 401, **2003**.
- [96] A. Rohde, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 417.
- [97] A. Rohde, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2069.
- [98] D. John, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1966.
- [99] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. ed., Wiley, Chichester, S. 107-108, **2009**.
- [100] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 29.
- [101] D. John, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1768.
- [102] A. Rohde, D. John, W. Urland, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 177.
- [103] A. Rohde, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2434.
- [104] E. E. Castellano, G. Oliva, L. B. Zinner, G. Vicentini, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 110, 77.
- [105] R. Fuchs, J. Strahle, *Z. Naturforsch. (B)* **1984**, 39, 1662.
- [106] B. Kugel, *Dissertation*, **2004**.
- [107] G. J. Reiß, W. Frank, J. Schneider, *Main Group Met. Chem.* **1995**, 18, 287.
- [108] G. Abbas, Y. Lan, G. Kostakis, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3494.
- [109] H. Xu, J. Liang, J. Zhuang, H. Kou, R. Wang, Y. Li, *J. Mol. Struct.* **2004**, 689, 177.
- [110] C. Serre, N. Stock, T. Bein, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3159.
- [111] S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3159.
- [112] B. Schoknecht, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1377.
- [113] U. Abram, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, C. Della Porta, U. Englert, F. Marchetti, A. Merigo, *Chem. Commun.* **1999**, 2053.
- [114] V. T. Panyushkin, N. N. Bukov, D. E. Abramov, *Polyhedron* **2003**, 22, 271.
- [115] D. John, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2635.
- [116] A. Rohde, W. Urland, *Dalton Transactions* **2006**, 2974.

6. Literaturverzeichnis

- [117] J.-G. Wang, C.-C. Huang, X.-H. Huang, D.-S. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 795.
- [118] M. N. Akhtar, Y.-Z. Zheng, Y. Lan, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3502.
- [119] G.-L. Law, K.-L. Wong, K.-K. Lau, S.-T. Lap, P. A. Tanner, F. Kuo, W.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4074.
- [120] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, 6. Auflage, Springer Verlag, S. 256, **2008**.
- [121] A. I. Kitaigorodskij, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 585.
- [122] M. G. Harriss, J. B. Milne, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3612.
- [123] R.-S. Zhou, J.-F. Song, Q.-F. Yang, X.-Y. Xu, J.-Q. Xu, T.-G. Wang, *J. Mol. Struct.* **2008**, *877*, 115.
- [124] a) T. Kajiwara, H. S. Wu, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1868.
b) a) T. Kajiwara, H. S. Wu, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 1832.
- [125] L. Huang, L.-P. Zhang, L.-P. Jin, *J. Mol. Struct.* **2004**, *692*, 169.
- [126] CrysAlis PRO; Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.34.44, **2010**.
- [127] X. Gu, D. Xue, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 471.
- [128] J. Legendziewicz, E. Huskowska, A. Waškowska, G. Argay, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 151.
- [129] A. Panagiotopoulos, S. P. Perlepes, E. G. Bakalbassis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2465.
- [130] P. Mahata, S. Natarajan, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1250.
- [131] K. C. Mondal, O. Sengupta, P. Dutta, M. Seehra, S. K. Nayak, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1913.
- [132] X. Li, Y.-B. Zhang, Y.-Q. Zou, *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 277.
- [133] G. Oczko, P. Starynowicz, *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 237.
- [134] D. John, W. Urland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3503.
- [135] S. Yi-Shan, Y. Bing, C. Zhen-Xia, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3805.
- [136] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clerac, I. J. Hewitt, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6713.
- [137] X. L. Hong, Y. Z. Li, H. M. Hu, Y. Pan, J. F. Bai, X. Z. You, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1221.
- [138] M. Hu, Q.-l. Wang, G.-F. Xu, G.-R. Deng, G.-M. Yang, M. Yu, Y.-H. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1684.

6. Literaturverzeichnis

- [139] N. Henry, S. Costenoble, M. Lagrenee, T. Loiseau, F. Abraham, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 251.
- [140] Y. Huang, B. Yan, M. Shao, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2935.
- [141] G. Oczko, P. Starynowicz, *J. Mol. Struct.* **2000**, *523*, 79.
- [142] T. Deden, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf **2010**.
- [143] L. Tian, N. Ren, J.-J. Zhang, S.-J. Sun, H.-M. Ye, J.-H. Bai, R.-F. Wang, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 69.
- [144] Q. Zhu, T. Sheng, R. Fu, S. Hu, J. Chen, S. Xiang, C. Shen, X. Wu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5128.
- [145] D.-K. Cao, S.-Z. Hou, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4445.
- [146] A. Rohde, W. Urland, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, M2843.
- [147] J. L. Bear, J. Kitchens, M. R. Willcott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3479.
- [148] T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632.
- [149] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2000**, *19*, 311.
- [150] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960.
- [151] Z. H. Zhang, T. Okamura, Y. Hasegawa, H. Kawaguchi, L. Y. Kong, W. Y. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6219.
- [152] A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, C. Didierjean, A. Aubry, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2616.
- [153] J. Legendziewicz, B. Keller, I. Turowska-Tyrk, W. Wojciechowski, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1097.
- [154] A. Rohde, W. Urland, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, M1445.
- [155] B. H. Doreswamy, M. Mahendra, M. A. Sridhar, J. Shashidhara Prasad, P. A. Varughese, K. V. Saban, G. Varghese, *J. Mol. Struct.* **2003**, *659*, 81.
- [156] A. Thirumurugan, S. Natarajan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 762.
- [157] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, M. Hilder, S. G. Leary, C. Bromant, I. Pantenburg, G. Meyer, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 91.
- [158] L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, J. Cano, J. Pasan, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2131.
- [159] A. Rohde, W. Urland, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, M3240.
- [160] A. Rohde, S. T. Hatscher, W. Urland, *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 137.

6. Literaturverzeichnis

- [161] C.-B. Liu, X.-H. Tang, Y. Ding, H.-Y. Shu, Z.-M. Huang, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 198.
- [162] S. Sivakumar, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, R. R. Butorac, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4882.
- [163] Y. Liang, Z. Wang, L. P. Jin, C. Yan, *J. Mol. Struct.* **2002**, *616*, 231.
- [164] A. Stock, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3109.
- [165] A. Stock, E. Kuß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3113.
- [166] A. Stock, E. Kuß, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3115.
- [167] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 111.
- [168] M. Feusterl, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec (R) analytical equipment, **1999**.
- [169] G. M. Sheldrick, SHELX-97, A Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, **1997**.
- [170] Crystal Impact Diamond - Crystal and Molekular Structure Visualization, Dr. K. Brandenburg & Dr. H. Putz GbR, Version 3.2, **1997-2004**.
- [171] C. D. Garner, B. Hughes, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1722.
- [172] E. Ehlers, *Kurzlehrbuch Organische Chemie*, 6. Auflage, Deutscher Apotheker Verlag (Stuttgart), S. 278, **1999**.
- [173] www.chemicalbook.com, ChemicalBook Inc. **2008**.
- [174] S. Gomez-Torres, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2007**.

7. Anhang

7.1 Anhang für *catena*-Poly[*bis*(trifluoressigsäure)-gadolinium-*tris*(μ -trifluoracetato)] (1)Tabelle 71: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 1.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Gd1	0.956523(14)	0.05046(3)	0.46038(2)	0.04553(10)
Gd2	0.36045(2)	0.08163(6)	0.06355(2)	0.0795(2)
Gd3	0.44555(2)	0.58259(7)	0.14560(2)	0.0732(2)
Gd4	0.15654(2)	0.13684(5)	0.25562(2)	0.04985(11)
Gd5	0.23657(2)	0.63710(5)	0.34216(2)	0.04864(11)
O1	0.8900(2)	0.2401(7)	0.4629(2)	0.066(2)
O2	0.9489(2)	0.4357(6)	0.4913(2)	0.047(2)
O3	0.8906(2)	0.1535(6)	0.3530(2)	0.060(2)
O4	0.8948(3)	0.0122(8)	0.2817(2)	0.104(2)
O5	0.9486(2)	-0.1332(6)	0.3880(2)	0.054(2)
O6	0.9857(2)	-0.3364(7)	0.4463(2)	0.061(2)
O7	0.8519(2)	-0.0542(6)	0.4105(2)	0.058(2)
O8	0.7823(2)	0.1093(8)	0.4034(4)	0.131(3)
O9	1.0112(3)	0.1918(7)	0.4317(2)	0.071(2)
O10	1.0581(2)	0.4109(6)	0.4709(2)	0.056(2)
O11	0.4568(3)	-0.0341(8)	0.1163(2)	0.078(2)
O12	0.5149(2)	-0.2267(9)	0.1482(3)	0.085(2)
O13	0.3564(3)	-0.1005(9)	-0.0059(3)	0.091(3)
O14	0.3913(3)	-0.3008(9)	0.0514(2)	0.084(2)
O15	0.2554(3)	-0.0089(11)	0.0071(3)	0.119(3)
O16	0.1863(4)	0.1211(14)	-0.0006(2)	0.160(5)
O17	0.2992(3)	0.1788(10)	-0.0423(3)	0.124(3)
O18	0.2975(5)	0.0388(9)	-0.1142(2)	0.138(4)
O19	0.2918(3)	0.2691(10)	0.0593(3)	0.098(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 71

O20	0.3501(3)	0.4705(9)	0.0935(3)	0.089(2)
O21	0.4186(3)	0.2186(10)	0.0395(3)	0.096(3)
O22	0.4642(3)	0.4368(9)	0.0810(3)	0.094(3)
O23	0.4169(2)	0.1987(8)	0.1583(2)	0.069(2)
O24	0.4503(2)	0.3981(8)	0.2162(2)	0.070(2)
O25	0.5521(3)	0.4892(10)	0.2017(3)	0.097(3)
O26	0.6204(3)	0.6283(13)	0.1993(4)	0.171(6)
O27	0.5066(3)	0.6810(9)	0.2517(3)	0.089(3)
O28	0.5026(3)	0.5320(9)	0.3224(2)	0.109(3)
O29	0.3863(2)	0.7248(8)	0.1697(2)	0.079(2)
O30	0.3413(2)	0.9313(10)	0.1297(3)	0.094(3)
O31	0.2496(2)	0.0186(6)	0.3124(2)	0.060(2)
O32	0.3084(2)	-0.1814(6)	0.3504(2)	0.057(2)
O33	0.1296(2)	0.9902(7)	0.3129(3)	0.067(2)
O34	0.1695(2)	0.7816(7)	0.3586(2)	0.058(2)
O35	0.1577(3)	0.9516(7)	0.1884(3)	0.075(2)
O36	0.1877(2)	0.7521(6)	0.2468(2)	0.050(2)
O37	0.0505(2)	0.0383(8)	0.1913(3)	0.072(2)
O38	-0.0193(2)	0.1801(6)	0.1969(3)	0.088(3)
O39	0.1056(3)	0.2357(7)	0.1508(2)	0.073(2)
O40	0.0975(4)	0.0817(9)	0.0796(3)	0.139(4)
O41	0.0853(2)	0.3190(6)	0.2494(2)	0.058(2)
O42	0.1418(2)	0.5173(7)	0.2838(2)	0.055(2)
O43	0.2236(2)	0.2815(7)	0.2398(2)	0.064(2)
O44	0.2646(2)	0.4908(7)	0.2868(3)	0.074(2)
O45	0.2076(2)	0.2516(6)	0.3523(2)	0.055(2)
O46	0.2375(2)	0.4497(7)	0.4111(2)	0.062(2)
O47	0.3437(3)	0.5394(8)	0.4065(3)	0.074(2)
O48	0.4164(2)	0.6742(7)	0.4049(4)	0.113(3)
O49	0.2884(3)	0.7445(7)	0.4478(3)	0.070(2)
O50	0.2971(4)	0.5823(7)	0.5179(2)	0.124(3)
C1	0.8982(3)	0.3727(9)	0.4691(3)	0.050(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 71

C2	0.8423(4)	0.4611(11)	0.4492(4)	0.076(3)
C3	0.8808(3)	0.1290(11)	0.3027(4)	0.066(3)
C4	0.8404(5)	0.2254(12)	0.2491(4)	0.093(4)
C5	0.9559(3)	-0.2678(10)	0.3969(3)	0.060(2)
C6	0.9225(3)	-0.3552(11)	0.3396(4)	0.069(2)
C7	0.7965(3)	-0.0193(11)	0.3892(3)	0.061(3)
C8	0.7467(5)	-0.104(2)	0.3512(6)	0.110(5)
C9	1.0408(3)	0.3119(9)	0.4339(3)	0.051(2)
C10	1.0600(4)	0.3253(10)	0.3825(3)	0.064(3)
C11	0.5055(4)	-0.0932(14)	0.1403(4)	0.075(3)
C12	0.5652(5)	0.0007(13)	0.1686(5)	0.090(4)
C13	0.3615(4)	-0.2363(11)	0.0019(4)	0.075(3)
C14	0.3273(6)	-0.324(2)	-0.0587(4)	0.185(5)
C15	0.2009(4)	0.0061(8)	-0.0120(4)	0.108(4)
C16	0.1481(3)	-0.0691(11)	-0.0528(3)	0.148(6)
F22	0.1411(5)	-0.059(2)	-0.1040(4)	0.347(9)
F23	0.1042(4)	-0.020(2)	-0.0510(6)	0.56(2)
F24	0.1536(4)	-0.1933(14)	-0.0383(5)	0.289(9)
C17	0.2846(5)	0.159(2)	-0.0961(5)	0.121(4)
C18	0.2362(5)	0.2415(12)	-0.1525(3)	0.75(2)
F25	0.2466(7)	0.236(2)	-0.1862(6)	0.394(7)
F26	0.2356(9)	0.343(2)	-0.1412(5)	0.50(2)
F27	0.1952(6)	0.199(2)	-0.1661(7)	0.94(2)
C19	0.3000(4)	0.4031(12)	0.0694(4)	0.072(3)
C20	0.2418(4)	0.4932(14)	0.0420(7)	0.356(6)
C21	0.4536(3)	0.3292(11)	0.0463(3)	0.085(3)
C22	0.4702(5)	0.328(2)	-0.0056(5)	0.313(3)
C23	0.4438(4)	0.2545(14)	0.2068(4)	0.082(3)
C24	0.4783(4)	0.1720(13)	0.2651(4)	0.084(4)
C25	0.6054(3)	0.5232(13)	0.2185(4)	0.121(6)
C26	0.6611(2)	0.4238(10)	0.2558(4)	0.119(6)
F37	0.7027(4)	0.4647(14)	0.2520(6)	0.283(7)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 71

F38	0.6495(4)	0.3095(12)	0.2367(6)	0.47(2)
F39	0.6724(5)	0.424(2)	0.3064(5)	0.396(11)
C27	0.5206(3)	0.658(2)	0.3056(3)	0.086(4)
C28	0.5558(3)	0.7584(10)	0.3576(3)	0.147(6)
F40	0.5653(7)	0.7067(12)	0.4013(4)	0.257(7)
F41	0.5286(5)	0.8565(13)	0.3512(5)	0.48(2)
F42	0.5995(6)	0.787(2)	0.3588(5)	0.452(7)
C29	0.3572(4)	0.8273(11)	0.1674(4)	0.065(3)
C30	0.3304(5)	0.8367(11)	0.2177(6)	0.117(4)
C31	0.2975(4)	-0.0469(13)	0.3422(3)	0.082(3)
C32	0.3588(5)	0.048(2)	0.3772(5)	0.128(5)
C33	0.1315(3)	0.8795(9)	0.3413(3)	0.046(2)
C34	0.0831(3)	0.8620(10)	0.3634(4)	0.061(2)
C35	0.1645(3)	0.8205(10)	0.1964(3)	0.058(2)
C36	0.1394(4)	0.7251(13)	0.1353(4)	0.087(3)
C37	-0.0055(4)	0.0692(14)	0.1759(3)	0.079(3)
C38	-0.0577(4)	-0.045(2)	0.1472(7)	0.301(6)
C39	0.0895(3)	0.2060(7)	0.0995(4)	0.074(3)
C40	0.0487(7)	0.2973(14)	0.0450(4)	0.128(5)
C41	0.0934(3)	0.4564(10)	0.2555(3)	0.053(2)
C42	0.0380(3)	0.5504(12)	0.2211(4)	0.075(3)
C43	0.2597(3)	0.3790(10)	0.2539(3)	0.059(2)
C44	0.2959(4)	0.3494(14)	0.2168(6)	0.252(4)
C45	0.2285(3)	0.3158(7)	0.3999(3)	0.051(2)
C46	0.2522(5)	0.2256(10)	0.4592(3)	0.118(5)
C47	0.3972(4)	0.5609(7)	0.4187(4)	0.070(3)
C48	0.4509(2)	0.4702(8)	0.4659(3)	0.097(4)
F70	0.4305(3)	0.3570(11)	0.4766(5)	0.260(9)
F71	0.4796(5)	0.5401(10)	0.5147(4)	0.314(9)
F72	0.4864(4)	0.4398(14)	0.4448(4)	0.307(5)
C49	0.3089(3)	0.7054(6)	0.5010(4)	0.064(3)
C50	0.3519(4)	0.7803(16)	0.5521(4)	0.113(5)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 71

F1	0.8472(3)	0.5911(8)	0.4647(3)	0.123(2)
F2	0.8021(2)	0.4098(8)	0.4650(3)	0.134(2)
F3	0.8073(3)	0.4591(10)	0.3876(3)	0.151(3)
F4	0.8620(5)	0.268(2)	0.2192(5)	0.362(6)
F5	0.7859(6)	0.152(2)	0.2163(5)	0.356(7)
F6	0.8227(5)	0.3314(11)	0.2643(4)	0.173(5)
F7	0.9283(2)	-0.3102(8)	0.2923(2)	0.102(2)
F8	0.8614(3)	-0.3509(10)	0.3203(3)	0.123(3)
F9	0.9361(4)	-0.4917(8)	0.3478(3)	0.137(4)
F10	0.6934(3)	-0.0756(12)	0.3510(5)	0.234(4)
F11	0.7283(4)	-0.056(2)	0.2944(4)	0.219(6)
F12	0.7531(4)	-0.2322(11)	0.3585(6)	0.205(7)
F13	1.1095(2)	0.2423(9)	0.3971(3)	0.131(2)
F14	1.0717(3)	0.4513(6)	0.3719(2)	0.115(2)
F15	1.0158(3)	0.2700(8)	0.3303(2)	0.117(2)
F16	0.5892(4)	0.0005(11)	0.2274(3)	0.158(4)
F17	0.5543(3)	0.1256(12)	0.1468(5)	0.173(5)
F18	0.6059(3)	-0.0525(13)	0.1571(4)	0.179(4)
F19	0.3542(5)	-0.4592(9)	-0.0494(3)	0.184(4)
F20	0.3366(5)	-0.2812(11)	-0.1021(3)	0.212(5)
F21	0.2700(4)	-0.3381(12)	-0.0742(4)	0.217(4)
F28	0.2119(4)	0.4840(12)	-0.0158(4)	0.200(5)
F29	0.1979(3)	0.4327(11)	0.0577(5)	0.270(4)
F30	0.2499(3)	0.6201(11)	0.0614(4)	0.162(4)
F31	0.5179(3)	0.2349(9)	0.0116(3)	0.164(3)
F32	0.5234(5)	0.4378(13)	0.0255(6)	0.599(4)
F33	0.4525(6)	0.340(3)	-0.0448(4)	0.732(9)
F34	0.5349(3)	0.1786(10)	0.2884(3)	0.125(3)
F35	0.4667(4)	0.2158(12)	0.3102(3)	0.149(4)
F36	0.4582(5)	0.0389(12)	0.2575(4)	0.186(5)
F43	0.3239(3)	0.9584(9)	0.2280(3)	0.123(2)
F44	0.2833(3)	0.7545(9)	0.1937(4)	0.123(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 71

F45	0.3792(4)	0.7798(11)	0.2734(3)	0.145(4)
F46	0.3719(3)	0.0487(10)	0.4328(3)	0.142(3)
F47	0.4040(2)	0.0017(9)	0.3710(4)	0.119(3)
F48	0.3512(3)	0.1744(9)	0.3586(4)	0.168(4)
F49	0.0986(3)	0.9536(8)	0.4125(2)	0.113(2)
F50	0.0755(3)	0.7388(10)	0.3787(3)	0.130(3)
F51	0.0278(2)	0.9186(9)	0.3163(3)	0.114(2)
F52	0.0793(3)	0.7204(11)	0.1107(4)	0.164(4)
F53	0.1535(4)	0.7713(10)	0.0968(3)	0.150(3)
F54	0.1592(4)	0.5924(8)	0.1458(3)	0.116(3)
F55	-0.057(2)	-0.161(5)	0.1828(11)	0.49(2)
F56	-0.0406(5)	-0.1413(14)	0.1207(6)	0.208(5)
F57	-0.0931(5)	0.0195(13)	0.1058(8)	0.427(10)
F58	-0.0064(8)	0.236(2)	0.0271(6)	0.274(10)
F59	0.0527(5)	0.2774(13)	-0.0023(4)	0.336(4)
F60	0.0501(7)	0.4205(12)	0.0555(5)	0.251(7)
F61	-0.0106(2)	0.4993(9)	0.2312(3)	0.104(2)
F62	0.0132(2)	0.5361(8)	0.1615(2)	0.097(2)
F63	0.0428(3)	0.6837(9)	0.2346(4)	0.129(4)
F64	0.3240(3)	0.2541(6)	0.2233(4)	0.137(2)
F65	0.2935(3)	0.4620(9)	0.1822(3)	0.180(2)
F66	0.3644(3)	0.4299(11)	0.2789(4)	0.199(3)
F67	0.2346(3)	0.0951(7)	0.4511(3)	0.102(2)
F68	0.2316(4)	0.2924(9)	0.4975(2)	0.164(3)
F69	0.3099(3)	0.2277(10)	0.4892(3)	0.153(4)
F73	0.4063(4)	0.778(2)	0.5699(5)	0.204(5)
F74	0.3384(6)	0.915(2)	0.5455(5)	0.249(7)
F75	0.3504(6)	0.754(2)	0.6034(4)	0.209(6)
H1	0.318(2)	0.008(3)	-0.0775(5)	0.100
H2	0.8160(4)	0.154(2)	0.4246(14)	0.100
H3	0.912(4)	-0.037(2)	0.3147(5)	0.100
H4	0.2006(10)	0.1447(14)	0.0371(3)	0.100

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 71

H5	0.1285(5)	0.0402(10)	0.1084(7)	0.100
H6	0.3872(5)	0.7304(8)	0.3821(7)	0.100
H7	0.2907(11)	0.5195(7)	0.4904(5)	0.100
H8	0.580(4)	0.697(12)	0.189(4)	0.100
H9	0.4704(6)	0.516(5)	0.2886(7)	0.100
H10	0.0048(6)	0.2518(11)	0.209(4)	0.100

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 72: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **1**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd1	0.04839(12)	0.0500(2)	0.04407(12)	0.0029(2)	0.02687(9)	-0.0024(2)
Gd2	0.0532(2)	0.1185(4)	0.0495(2)	-0.0263(2)	0.0107(2)	0.0267(2)
Gd3	0.0468(2)	0.1245(4)	0.0480(2)	-0.0129(2)	0.02241(13)	0.0129(2)
Gd4	0.04904(14)	0.0590(3)	0.0445(2)	0.0101(2)	0.02473(11)	0.0118(2)
Gd5	0.0444(2)	0.0522(2)	0.0490(2)	0.0028(2)	0.02209(12)	0.0028(2)
O1	0.069(3)	0.089(4)	0.041(2)	-0.021(3)	0.028(2)	-0.014(3)
O2	0.034(2)	0.060(3)	0.045(2)	0.000(2)	0.017(2)	-0.001(2)
O3	0.078(2)	0.046(3)	0.068(2)	0.002(3)	0.044(2)	-0.010(3)
O4	0.141(4)	0.117(6)	0.067(3)	0.008(3)	0.061(3)	0.063(4)
O5	0.073(3)	0.043(3)	0.049(2)	0.007(2)	0.031(2)	0.001(2)
O6	0.061(3)	0.076(4)	0.032(2)	0.018(2)	0.012(2)	0.003(3)
O7	0.051(2)	0.065(4)	0.067(2)	0.006(2)	0.035(2)	-0.007(2)
O8	0.070(3)	0.114(6)	0.225(7)	-0.077(5)	0.083(3)	-0.034(3)
O9	0.093(3)	0.065(4)	0.050(2)	-0.011(3)	0.029(2)	0.017(3)
O10	0.065(2)	0.069(4)	0.061(2)	-0.012(2)	0.0520(14)	0.007(2)
O11	0.059(3)	0.111(5)	0.043(3)	-0.020(3)	0.008(2)	0.017(3)
O12	0.045(2)	0.146(6)	0.079(3)	-0.017(4)	0.041(2)	0.009(3)
O13	0.081(4)	0.128(6)	0.047(3)	-0.008(3)	0.018(3)	0.032(4)
O14	0.079(3)	0.116(5)	0.047(3)	-0.013(3)	0.022(2)	0.032(3)
O15	0.044(3)	0.188(8)	0.072(4)	-0.060(4)	-0.015(3)	0.015(4)
O16	0.070(4)	0.263(14)	0.102(6)	-0.002(8)	0.005(4)	0.032(7)
O17	0.099(4)	0.153(6)	0.042(3)	-0.040(4)	-0.030(3)	0.059(4)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 72

O18	0.220(8)	0.104(6)	0.058(3)	0.004(4)	0.039(4)	0.069(6)
O19	0.058(3)	0.144(6)	0.084(4)	-0.018(4)	0.028(3)	0.031(4)
O20	0.080(3)	0.125(6)	0.065(3)	-0.016(3)	0.039(2)	0.027(4)
O21	0.128(4)	0.125(6)	0.055(3)	0.014(3)	0.059(2)	0.023(4)
O22	0.076(3)	0.114(5)	0.084(4)	0.005(4)	0.032(3)	0.044(3)
O23	0.051(2)	0.102(5)	0.053(3)	-0.022(3)	0.022(2)	0.005(3)
O24	0.046(2)	0.129(5)	0.034(2)	-0.003(3)	0.018(2)	0.004(3)
O25	0.068(3)	0.137(7)	0.088(4)	0.016(4)	0.040(3)	0.014(4)
O26	0.072(4)	0.30(2)	0.125(6)	-0.013(9)	0.033(4)	0.042(7)
O27	0.057(3)	0.112(6)	0.069(4)	-0.015(4)	0.007(3)	-0.012(4)
O28	0.156(6)	0.108(6)	0.049(3)	-0.027(4)	0.037(3)	-0.033(5)
O29	0.051(2)	0.127(5)	0.072(2)	-0.030(3)	0.040(2)	0.029(3)
O30	0.038(2)	0.147(7)	0.088(4)	-0.031(4)	0.024(2)	0.007(3)
O31	0.030(2)	0.068(3)	0.061(3)	0.016(3)	0.005(2)	0.034(2)
O32	0.049(2)	0.047(3)	0.072(3)	0.027(2)	0.026(2)	0.016(2)
O33	0.064(3)	0.074(4)	0.065(3)	-0.007(3)	0.031(2)	-0.007(3)
O34	0.060(2)	0.072(4)	0.055(2)	0.001(2)	0.038(2)	0.016(2)
O35	0.084(3)	0.057(4)	0.093(4)	0.009(3)	0.048(3)	0.027(3)
O36	0.047(2)	0.047(3)	0.042(2)	0.014(2)	0.011(2)	0.005(2)
O37	0.064(3)	0.079(4)	0.065(3)	0.003(3)	0.023(2)	0.012(3)
O38	0.068(3)	0.076(5)	0.117(4)	-0.031(4)	0.042(3)	-0.003(3)
O39	0.093(3)	0.084(5)	0.037(2)	0.008(3)	0.028(2)	0.025(3)
O40	0.236(9)	0.088(6)	0.076(4)	0.018(4)	0.062(5)	0.041(6)
O41	0.068(3)	0.054(3)	0.059(3)	0.001(2)	0.036(2)	0.007(3)
O42	0.045(2)	0.062(4)	0.055(2)	0.003(3)	0.021(2)	0.002(2)
O43	0.077(3)	0.067(4)	0.069(3)	0.018(3)	0.052(2)	-0.001(3)
O44	0.055(2)	0.070(4)	0.105(4)	-0.006(3)	0.045(2)	0.004(3)
O45	0.057(2)	0.063(4)	0.045(2)	-0.002(2)	0.024(2)	0.005(2)
O46	0.063(3)	0.069(4)	0.054(3)	0.011(3)	0.026(2)	-0.013(3)
O47	0.074(3)	0.067(4)	0.084(3)	-0.003(3)	0.040(2)	-0.007(3)
O48	0.067(3)	0.093(6)	0.189(6)	0.040(5)	0.070(3)	0.005(3)
O49	0.063(3)	0.064(4)	0.074(3)	-0.003(3)	0.025(3)	-0.006(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 72

O50	0.205(7)	0.103(6)	0.059(3)	-0.025(4)	0.059(4)	-0.066(5)
C1	0.063(3)	0.054(5)	0.049(3)	-0.005(3)	0.040(2)	0.004(3)
C2	0.081(5)	0.076(7)	0.061(4)	-0.011(4)	0.025(4)	0.020(5)
C3	0.066(4)	0.072(6)	0.065(4)	0.022(4)	0.036(3)	0.005(4)
C4	0.118(6)	0.073(6)	0.066(5)	-0.006(5)	0.028(4)	0.057(5)
C5	0.031(2)	0.095(6)	0.073(3)	-0.044(4)	0.040(2)	-0.016(3)
C6	0.075(3)	0.064(5)	0.094(4)	-0.037(4)	0.060(3)	-0.010(4)
C7	0.062(3)	0.084(7)	0.051(3)	-0.002(4)	0.039(2)	-0.003(4)
C8	0.095(7)	0.074(8)	0.145(10)	-0.001(7)	0.045(7)	-0.026(6)
C9	0.074(3)	0.056(5)	0.043(3)	0.010(3)	0.044(2)	0.015(3)
C10	0.081(4)	0.063(6)	0.044(3)	0.009(3)	0.026(3)	-0.016(4)
C11	0.063(3)	0.118(9)	0.065(4)	-0.001(5)	0.047(3)	0.009(5)
C12	0.097(5)	0.076(7)	0.106(6)	0.025(6)	0.057(4)	0.012(5)
C13	0.099(5)	0.074(6)	0.052(4)	-0.026(4)	0.035(4)	0.012(5)
C14	0.155(7)	0.253(11)	0.031(4)	-0.068(5)	-0.049(5)	0.143(7)
C15	0.075(5)	0.096(7)	0.143(7)	-0.074(6)	0.044(5)	-0.015(5)
C16	0.050(5)	0.169(12)	0.115(9)	-0.031(9)	-0.047(6)	0.042(7)
F22	0.59(2)	0.36(2)	0.131(5)	-0.107(8)	0.203(7)	-0.14(2)
F23	0.085(7)	0.81(5)	0.55(3)	-0.31(3)	-0.043(13)	0.05(2)
F24	0.109(6)	0.33(2)	0.270(14)	0.078(13)	-0.035(8)	-0.090(8)
C17	0.107(6)	0.180(10)	0.054(5)	0.027(6)	0.021(4)	0.098(6)
C18	0.86(3)	0.46(2)	1.06(2)	-0.502(13)	0.58(2)	0.08(2)
F25	0.533(12)	0.448(13)	0.218(10)	0.133(10)	0.194(9)	0.400(9)
F26	0.63(3)	0.42(3)	0.088(7)	0.051(10)	-0.113(12)	0.15(2)
F27	0.741(15)	1.65(5)	0.832(14)	0.97(2)	0.702(11)	0.83(3)
C19	0.055(4)	0.083(7)	0.067(5)	-0.015(5)	0.021(4)	0.022(4)
C20	0.026(4)	0.360(8)	0.448(10)	-0.389(6)	-0.075(5)	0.058(5)
C21	0.114(3)	0.113(6)	0.070(3)	0.028(4)	0.077(2)	0.080(4)
C22	0.683(5)	0.105(9)	0.531(4)	0.158(5)	0.596(3)	0.160(7)
C23	0.085(4)	0.130(9)	0.048(3)	-0.029(4)	0.046(3)	-0.023(5)
C24	0.060(5)	0.105(8)	0.044(4)	-0.023(5)	-0.010(4)	-0.003(5)
C25	0.053(5)	0.24(2)	0.062(5)	0.038(8)	0.020(4)	0.016(8)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 72

C26	0.081(4)	0.20(2)	0.112(6)	0.003(7)	0.075(4)	0.016(7)
F37	0.133(4)	0.36(2)	0.422(11)	0.126(11)	0.189(5)	0.119(7)
F38	0.089(6)	0.30(2)	0.63(3)	-0.12(29)	-0.148(11)	0.084(8)
F39	0.287(10)	0.72(3)	0.248(8)	0.280(12)	0.186(7)	0.20(2)
C27	0.048(4)	0.171(11)	0.031(3)	0.003(5)	0.012(3)	-0.026(6)
C28	0.098(8)	0.221(14)	0.032(5)	0.037(6)	-0.041(5)	-0.062(8)
F40	0.300(11)	0.276(13)	0.117(7)	-0.016(8)	0.036(8)	-0.154(10)
F41	0.55(3)	0.26(2)	0.181(11)	-0.056(11)	-0.183(14)	0.06(2)
F42	0.332(6)	0.88(2)	0.251(7)	-0.336(9)	0.224(5)	-0.466(8)
C29	0.057(4)	0.090(7)	0.050(4)	-0.026(4)	0.028(3)	-0.023(4)
C30	0.207(6)	0.030(5)	0.195(7)	-0.047(5)	0.161(5)	-0.049(5)
C31	0.098(4)	0.135(8)	0.039(3)	-0.028(4)	0.054(2)	-0.065(5)
C32	0.153(5)	0.147(13)	0.158(5)	0.013(7)	0.135(4)	0.006(8)
C33	0.043(3)	0.050(5)	0.046(3)	-0.008(3)	0.022(2)	-0.010(3)
C34	0.073(3)	0.055(5)	0.094(4)	-0.005(3)	0.071(2)	-0.009(3)
C35	0.043(3)	0.083(6)	0.061(3)	-0.016(4)	0.036(2)	0.013(3)
C36	0.110(4)	0.117(8)	0.067(3)	0.028(4)	0.070(3)	0.052(5)
C37	0.057(4)	0.131(9)	0.036(3)	-0.021(5)	0.012(3)	0.010(5)
C38	0.063(4)	0.329(11)	0.254(10)	-0.245(8)	-0.130(5)	0.132(5)
C39	0.094(5)	0.056(6)	0.070(5)	-0.001(5)	0.039(4)	0.014(5)
C40	0.252(10)	0.084(7)	0.065(4)	0.014(5)	0.089(5)	-0.048(8)
C41	0.042(3)	0.069(6)	0.053(4)	-0.006(4)	0.026(3)	0.008(3)
C42	0.048(4)	0.101(7)	0.047(4)	-0.021(5)	-0.001(3)	0.032(4)
C43	0.057(3)	0.079(6)	0.064(3)	0.029(4)	0.048(2)	0.006(4)
C44	0.280(4)	0.142(8)	0.569(7)	0.216(6)	0.390(4)	0.153(5)
C45	0.049(4)	0.048(5)	0.043(4)	0.015(3)	0.013(3)	0.007(3)
C46	0.120(7)	0.096(7)	0.083(7)	0.023(6)	0.005(6)	-0.072(6)
C47	0.073(5)	0.051(5)	0.078(5)	0.010(5)	0.030(4)	-0.002(5)
C48	0.116(5)	0.080(8)	0.138(6)	0.009(5)	0.096(4)	-0.007(5)
F70	0.106(6)	0.137(8)	0.39(2)	0.041(10)	-0.002(9)	0.040(6)
F71	0.254(11)	0.280(12)	0.195(10)	0.075(10)	-0.062(9)	0.121(10)
F72	0.250(5)	0.445(14)	0.361(7)	0.255(9)	0.257(4)	0.234(7)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 72

C49	0.050(4)	0.086(7)	0.052(4)	0.007(4)	0.021(3)	0.000(4)
C50	0.055(5)	0.194(11)	0.028(4)	0.050(5)	-0.030(4)	-0.002(6)
F1	0.134(2)	0.104(3)	0.181(2)	-0.045(2)	0.114(2)	-0.016(2)
F2	0.097(2)	0.114(5)	0.263(4)	-0.023(4)	0.143(2)	-0.007(3)
F3	0.092(4)	0.192(7)	0.088(4)	-0.032(5)	-0.021(4)	0.069(4)
F4	0.385(7)	0.54(2)	0.335(6)	0.311(8)	0.315(4)	0.272(10)
F5	0.300(9)	0.206(11)	0.191(7)	-0.001(8)	-0.182(7)	0.070(10)
F6	0.198(9)	0.136(7)	0.115(6)	0.018(6)	0.018(6)	0.043(7)
F7	0.121(3)	0.147(6)	0.056(2)	-0.028(3)	0.057(2)	-0.027(4)
F8	0.077(3)	0.177(7)	0.106(4)	-0.056(4)	0.037(3)	-0.019(4)
F9	0.204(7)	0.076(4)	0.062(3)	-0.041(3)	0.009(4)	0.005(5)
F10	0.151(4)	0.286(8)	0.312(8)	-0.197(7)	0.148(5)	-0.164(4)
F11	0.130(6)	0.322(13)	0.111(6)	0.046(8)	-0.017(5)	-0.100(7)
F12	0.095(5)	0.113(7)	0.292(13)	-0.042(8)	0.000(7)	-0.006(5)
F13	0.154(2)	0.144(6)	0.183(3)	0.023(3)	0.151(2)	0.053(3)
F14	0.252(4)	0.041(3)	0.126(2)	0.003(2)	0.151(2)	-0.012(3)
F15	0.191(4)	0.120(5)	0.071(2)	-0.030(3)	0.088(2)	-0.058(4)
F16	0.152(5)	0.210(8)	0.091(4)	-0.025(5)	0.041(4)	-0.099(5)
F17	0.075(4)	0.154(8)	0.237(9)	0.057(7)	0.031(5)	-0.005(5)
F18	0.096(3)	0.272(11)	0.200(6)	0.094(7)	0.096(3)	0.053(5)
F19	0.270(8)	0.115(5)	0.074(4)	-0.024(4)	0.007(5)	0.106(5)
F20	0.322(10)	0.191(7)	0.041(3)	-0.021(4)	0.021(5)	0.133(7)
F21	0.122(6)	0.292(8)	0.141(5)	-0.159(5)	-0.015(4)	0.040(6)
F28	0.109(5)	0.199(8)	0.167(7)	-0.091(6)	-0.037(5)	0.050(6)
F29	0.060(3)	0.302(8)	0.397(8)	-0.267(6)	0.069(4)	-0.010(4)
F30	0.074(3)	0.188(7)	0.180(6)	-0.092(5)	0.025(4)	0.041(4)
F31	0.270(4)	0.100(6)	0.262(4)	-0.006(4)	0.241(3)	0.020(4)
F32	1.129(6)	0.120(7)	1.282(8)	-0.240(6)	1.167(4)	-0.213(7)
F33	0.968(9)	1.19(3)	0.355(4)	0.549(8)	0.571(4)	0.870(13)
F34	0.070(3)	0.196(8)	0.084(3)	0.053(4)	0.018(3)	0.005(4)
F35	0.178(5)	0.215(10)	0.065(3)	-0.013(4)	0.068(3)	-0.004(6)
F36	0.234(10)	0.131(8)	0.101(5)	-0.010(6)	0.006(6)	-0.040(8)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 72

F43	0.134(2)	0.104(3)	0.181(2)	-0.045(2)	0.114(2)	-0.016(2)
F44	0.134(2)	0.104(3)	0.181(2)	-0.045(2)	0.114(2)	-0.016(2)
F45	0.187(6)	0.169(8)	0.108(4)	-0.016(5)	0.094(4)	0.001(6)
F46	0.106(3)	0.213(7)	0.116(4)	-0.057(5)	0.060(3)	-0.105(4)
F47	0.064(3)	0.111(5)	0.185(5)	-0.011(5)	0.062(3)	-0.007(3)
F48	0.087(4)	0.115(5)	0.206(7)	0.087(5)	-0.006(4)	-0.044(4)
F49	0.186(3)	0.106(5)	0.117(2)	-0.049(3)	0.129(2)	-0.036(3)
F50	0.128(3)	0.149(7)	0.170(4)	0.056(4)	0.118(3)	0.036(4)
F51	0.051(2)	0.151(6)	0.153(4)	0.056(4)	0.061(2)	0.026(3)
F52	0.068(4)	0.240(8)	0.119(5)	-0.096(5)	-0.007(3)	0.023(5)
F53	0.259(6)	0.146(7)	0.082(3)	0.010(3)	0.112(3)	0.060(5)
F54	0.182(5)	0.085(5)	0.075(3)	-0.005(3)	0.056(3)	0.035(4)
F55	0.50(3)	0.67(6)	0.30(2)	-0.11(3)	0.18(2)	-0.09(4)
F56	0.145(6)	0.247(11)	0.227(9)	-0.125(8)	0.085(6)	-0.066(7)
F57	0.176(8)	0.136(8)	0.52(2)	-0.128(10)	-0.196(10)	0.037(7)
F58	0.29(2)	0.224(14)	0.192(11)	0.061(11)	0.027(12)	-0.033(13)
F59	0.415(8)	0.471(9)	0.262(4)	0.310(5)	0.275(4)	0.342(7)
F60	0.394(13)	0.151(7)	0.123(7)	0.029(6)	0.055(8)	0.149(8)
F61	0.047(2)	0.146(6)	0.125(4)	0.010(4)	0.048(2)	0.027(3)
F62	0.073(3)	0.130(5)	0.053(3)	0.010(3)	0.001(2)	0.037(3)
F63	0.085(4)	0.088(5)	0.157(6)	-0.029(5)	0.012(4)	0.017(4)
F64	0.159(3)	0.039(3)	0.291(5)	-0.052(3)	0.171(3)	-0.005(3)
F65	0.348(3)	0.095(5)	0.276(3)	0.082(3)	0.294(2)	0.083(4)
F66	0.212(3)	0.157(7)	0.366(5)	-0.117(5)	0.250(3)	-0.066(4)
F67	0.152(4)	0.071(4)	0.078(3)	0.010(3)	0.049(3)	-0.028(3)
F68	0.337(6)	0.125(5)	0.073(2)	-0.023(3)	0.132(3)	-0.090(5)
F69	0.102(5)	0.157(6)	0.094(4)	0.060(4)	-0.037(4)	-0.033(5)
F73	0.100(5)	0.305(13)	0.181(8)	-0.108(8)	0.046(5)	-0.058(7)
F74	0.254(12)	0.238(12)	0.093(6)	-0.047(7)	-0.048(7)	-0.033(11)
F75	0.231(10)	0.256(12)	0.106(6)	-0.063(7)	0.053(6)	-0.080(9)

7.2 Anhang für *catena*-Poly[*bis*(trifluoressigsäure)-praseodym-*tris*(μ -trifluoracetato)] (2)

Tabelle 73: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 2.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Pr1	0.50594(3)	0.30539(4)	0.291124(14)	0.03815(8)
O1	0.6710(7)	0.1943(6)	0.3736(2)	0.086(2)
O2	0.8044(10)	0.3591(7)	0.4237(3)	0.126(3)
O3	0.6762(5)	0.5032(5)	0.3346(2)	0.0523(13)
O4	0.6438(5)	0.7178(5)	0.2906(2)	0.0510(12)
O5	0.3583(5)	0.1055(5)	0.3242(2)	0.0481(12)
O6	0.3648(5)	-0.1092(5)	0.2809(2)	0.0547(13)
O7	0.4095(6)	0.3873(7)	0.3795(2)	0.078(2)
O8	0.1596(9)	0.3758(12)	0.3737(3)	0.134(3)
O9	0.2349(7)	0.4178(7)	0.2780(2)	0.094(2)
O10	0.3604(5)	0.5794(6)	0.2371(3)	0.094(2)
C1	0.7444(9)	0.2295(8)	0.4150(3)	0.061(2)
C2	0.7999(14)	0.1355(12)	0.4596(4)	0.102(4)
C3	0.6967(6)	0.6375(6)	0.3279(2)	0.0327(14)
C4	0.8025(8)	0.7181(8)	0.3738(3)	0.056(2)
C5	0.3486(6)	-0.0300(7)	0.3194(2)	0.037(2)
C6	0.3155(7)	-0.1154(9)	0.3687(3)	0.057(2)
C7	0.2999(11)	0.374 (2)	0.4016(4)	0.099(3)
C8	0.2875(11)	0.356(2)	0.4560(4)	0.099(3)
C9	0.2407(7)	0.5342(7)	0.2504(3)	0.045(2)
C10	0.0850(7)	0.6106(8)	0.2348(3)	0.052(2)
F1	0.856(2)	0.2010(10)	0.5033(4)	0.227(5)
F2	0.706(2)	0.0320(13)	0.4666(4)	0.225(5)
F3	0.9301(13)	0.062(2)	0.4467(5)	0.248(6)
F4	0.8323(9)	0.8526(7)	0.3632(3)	0.137(2)
F5	0.9349(5)	0.6490(8)	0.3848(2)	0.114(2)
F6	0.7399(6)	0.7117(7)	0.4177(2)	0.090(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 73

F7	0.2150(7)	-0.0519(9)	0.3935(2)	0.135(2)
F8	0.4335(6)	-0.1337(9)	0.4017(2)	0.150(3)
F9	0.2531(11)	-0.2435(8)	0.3586(3)	0.168(3)
F10	0.411(2)	0.303(3)	0.4810(5)	0.394(14)
F11	0.182(2)	0.275(3)	0.4674(5)	0.463(13)
F12	0.268(2)	0.485(2)	0.4718(6)	0.337(8)
F13	0.0020(5)	0.5392(7)	0.1980(3)	0.125(2)
F14	0.1124(7)	0.7442(6)	0.2147(3)	0.111(2)
F15	0.0128(6)	0.6308(10)	0.2738(3)	0.142(3)
H1	0.782(7)	0.422(2)	0.3988(8)	0.100
H2	0.199(3)	0.397(6)	0.3457(7)	0.100

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 2.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.03825(14)	0.0396(2)	0.0360(2)	0.0018(2)	0.00265(11)	-0.0102 (2)
O1	0.108(4)	0.061(3)	0.075(4)	0.016(3)	-0.043(3)	-0.020(3)
O2	0.190(7)	0.084(4)	0.083(4)	0.025(4)	-0.057(5)	-0.040(5)
O3	0.065(3)	0.043(2)	0.048(3)	0.006(2)	0.005(2)	-0.008(2)
O4	0.054(2)	0.047(3)	0.050(3)	0.015(2)	0.001(2)	-0.002(2)
O5	0.047(2)	0.043(2)	0.055(3)	-0.008(2)	0.011(2)	-0.009(2)
O6	0.060(2)	0.056(3)	0.051(3)	-0.007(2)	0.021(2)	-0.001(2)
O7	0.084(3)	0.099(4)	0.057(3)	-0.029(3)	0.029(3)	-0.035(3)
O8	0.136(5)	0.182(8)	0.094(5)	-0.020(6)	0.055(4)	-0.004(6)
O9	0.138(4)	0.097(4)	0.052(3)	0.010(3)	0.028(3)	0.073(3)
O10	0.050(2)	0.089(3)	0.153(5)	-0.079(3)	0.047(3)	-0.034(2)
C1	0.079(4)	0.051(4)	0.047(4)	0.005(3)	-0.012(4)	-0.006(4)
C2	0.138(8)	0.072(6)	0.083(7)	0.007(5)	-0.040(6)	-0.009(6)
C3	0.030(2)	0.038(3)	0.030(3)	0.004(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C4	0.069(4)	0.059(5)	0.040(4)	-0.002(3)	0.007(3)	-0.003(4)
C5	0.024(2)	0.049(4)	0.039(3)	-0.002(3)	0.004(2)	-0.003(2)
C6	0.048(3)	0.076(5)	0.047(4)	0.014(4)	0.008(3)	-0.019(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 74

C7	0.081(4)	0.157(7)	0.058(4)	-0.012(4)	0.010(3)	0.003(5)
C8	0.081(4)	0.157(7)	0.058(4)	-0.012(4)	0.010(3)	0.003(5)
C9	0.038(3)	0.056(4)	0.041(4)	-0.019(3)	0.010(2)	-0.003(3)
C10	0.045(3)	0.045(4)	0.064(4)	-0.006(3)	0.001(3)	0.007(3)
F1	0.389(13)	0.137(7)	0.118(6)	0.012(5)	-0.101(7)	-0.030(8)
F2	0.314(13)	0.205(9)	0.137(7)	0.078(7)	-0.040(8)	-0.052(10)
F3	0.208(8)	0.249(12)	0.251(12)	-0.052(10)	-0.095(8)	0.068(9)
F4	0.224(6)	0.085(3)	0.086(4)	0.003(3)	-0.034(4)	-0.084(4)
F5	0.048(2)	0.177(6)	0.109(4)	-0.031(4)	-0.019(2)	0.003(3)
F6	0.101(3)	0.127(4)	0.045(3)	-0.024(3)	0.014(2)	-0.020(3)
F7	0.127(3)	0.200(7)	0.095(4)	0.064(4)	0.078(3)	0.062(4)
F8	0.070(3)	0.268(7)	0.107(4)	0.122(4)	-0.008(3)	-0.007(4)
F9	0.280(7)	0.114(4)	0.124(6)	0.012(4)	0.072(5)	-0.105(5)
F10	0.221(12)	0.84(4)	0.114(8)	0.10(2)	0.000(9)	-0.02(2)
F11	0.291(11)	0.96(4)	0.134(10)	0.07(2)	0.015(9)	-0.33(2)
F12	0.44(2)	0.259(11)	0.326(14)	-0.183(10)	0.115(14)	0.042(14)
F13	0.043(2)	0.133(5)	0.184(6)	-0.065(4)	-0.038(3)	0.018(3)
F14	0.121(4)	0.076(3)	0.132(5)	0.025(3)	0.002(4)	0.029(3)
F15	0.080(3)	0.243(7)	0.112(4)	0.005(5)	0.050(3)	0.079(4)

7.3 Anhang für *Tetrakis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(essigsäure)-*tetrakis*(trifluoressigsäure)-dineodym (3a)

Tabelle 75: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **3a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^1 bzw. U_{iso}^2
Nd1	-0.09866(3)	0.18734(3)	0.00264(3)	0.02691(13)
O1	0.0656(5)	0.1753(4)	-0.2006(4)	0.0339(11)
O2	0.2187(5)	0.0009(4)	-0.1929(4)	0.0326(11)
O3	-0.2603(5)	0.1231(4)	-0.0747(5)	0.0350(11)
O4	-0.1086(5)	-0.0487(5)	-0.0546(5)	0.0399(12)
O5	-0.1418(6)	0.3857(4)	-0.1637(4)	0.0364(11)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 75

O6	-0.0677(6)	0.5468(5)	-0.3499(5)	0.0407(12)
O7	-0.3572(6)	0.2634(5)	0.0935(5)	0.0390(12)
O8	-0.4842(6)	0.1215(6)	0.2793(6)	0.055(2)
O9	-0.1083(6)	0.2248(5)	0.1839(5)	0.0420(12)
O10	-0.0085(6)	0.3616(5)	0.2103(5)	0.0411(12)
O11	0.1152(6)	0.3253(5)	-0.0803(5)	0.0431(13)
O12	0.1890(7)	0.4408(6)	-0.0081(6)	0.0513(14)
C1	0.1732(8)	0.1118(6)	-0.2461(6)	0.032(2)
C2	0.2619(11)	0.1791(7)	-0.3871(8)	0.056(3)
C3	-0.2144(7)	0.0205(6)	-0.0866(6)	0.031(2)
C4	-0.2947(9)	-0.0212(8)	-0.1495(8)	0.044(2)
C5	-0.1286(7)	0.4362(7)	-0.2770(6)	0.032(2)
C6	-0.1782(9)	0.3866(8)	-0.3474(7)	0.041(2)
H6A	-0.2221	0.3074	-0.2900	0.062
H6B	-0.0932	0.3751	-0.4151	0.062
H6C	-0.2518	0.4450	-0.3831	0.062
C7	-0.4678(8)	0.2347(7)	0.1859(7)	0.038(2)
C8	-0.6010(7)	0.3216(6)	0.2082(6)	0.048(2)
F7	-0.5953(9)	0.4207(11)	0.1010(12)	0.57(4)
F8	-0.6010(8)	0.3574(9)	0.2962(11)	0.224(6)
F9	-0.7248(10)	0.2638(7)	0.2474(10)	0.148(3)
C9	-0.0828(8)	0.2684(7)	0.2500(7)	0.036(2)
C10	-0.1560(11)	0.2027(9)	0.3972(8)	0.053(2)
C11	0.2011(9)	0.3919(7)	-0.0880(7)	0.039(2)
C12	0.3491(13)	0.4210(12)	-0.1987(13)	0.075(3)
F1	0.249(2)	0.2995(10)	-0.4327(11)	0.148(3)
F2	0.388(2)	0.131(2)	-0.4255(14)	0.224(6)
F3	0.203(2)	0.1579(12)	-0.4583(7)	0.218(7)
F4	-0.4180(8)	0.0492(7)	-0.1668(9)	0.105(2)
F5	-0.3368(9)	-0.1349(7)	-0.0814(8)	0.105(2)
F6	-0.2056(9)	-0.0254(11)	-0.2573(8)	0.127(3)
F13	0.3648(9)	0.5460(9)	-0.2519(9)	0.126(4)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 75

F14	0.4619(9)	0.3806(11)	-0.1550(14)	0.163(6)
F10	-0.151(3)	0.262(2)	0.451(2)	0.133(7)
F11	-0.298(2)	0.179(2)	0.420(2)	0.109(6)
F12	-0.035(2)	0.153(2)	0.444(2)	0.122(8)
F15	0.320(2)	0.438(2)	-0.3056(13)	0.125(6)
F10	-0.211(3)	0.274(2)	0.455(2)	0.109(9)
F11	-0.212(3)	0.102(2)	0.437(2)	0.156(10)
F12	-0.089(3)	0.092(2)	0.431(2)	0.120(10)
F15	0.392(2)	0.340(2)	-0.249(2)	0.112(6)
H1	-0.049(4)	0.579(4)	-0.307(4)	0.100
H2	-0.516(6)	0.184(7)	0.224(6)	0.100
H3	0.115(4)	0.414(11)	0.060(4)	0.100

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 76: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **3a**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0.0312(2)	0.0268(2)	0.0224(29)	-0.0096(2)	-0.0074(2)	-0.0032(2)
O1	0.039(2)	0.031(2)	0.030(2)	-0.013(2)	-0.008(2)	-0.002(2)
O2	0.032(2)	0.033(2)	0.029(2)	-0.012(2)	-0.006(2)	-0.002(2)
O3	0.041(2)	0.033(2)	0.035(2)	-0.016(2)	-0.012(2)	-0.007(2)
O4	0.036(2)	0.044(3)	0.034(2)	-0.010(2)	-0.012(2)	0.001(2)
O5	0.050(3)	0.029(2)	0.027(2)	-0.010(2)	-0.013(2)	0.002(2)
O6	0.061(3)	0.036(3)	0.026(2)	-0.007(2)	-0.013(2)	-0.015(2)
O7	0.039(3)	0.038(3)	0.034(2)	-0.013(2)	-0.008(2)	0.000(2)
O8	0.042(3)	0.048(3)	0.048(3)	-0.009(3)	0.001(2)	0.001(3)
O9	0.053(3)	0.047(3)	0.033(2)	-0.021(2)	-0.008(2)	-0.015(2)
O10	0.054(3)	0.041(3)	0.033(2)	-0.017(2)	-0.010(2)	-0.013(2)
O11	0.047(3)	0.042(3)	0.040(3)	-0.014(2)	-0.011(2)	-0.014(2)
O12	0.057(3)	0.056(3)	0.046(3)	-0.022(3)	-0.008(3)	-0.023(3)
C1	0.038(3)	0.030(3)	0.028(3)	-0.012(3)	-0.009(3)	-0.004(3)
C2	0.064(5)	0.032(4)	0.040(4)	-0.006(3)	0.003(4)	0.004(4)
C3	0.034(3)	0.036(3)	0.020(3)	-0.009(2)	-0.005(2)	-0.009(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 76

C4	0.049(4)	0.039(4)	0.051(4)	-0.020(3)	-0.023(3)	0.003(3)
C5	0.028(3)	0.040(3)	0.028(3)	-0.019(3)	-0.005(2)	0.001(3)
C6	0.044(4)	0.045(4)	0.039(4)	-0.019(3)	-0.012(3)	-0.008(3)
C7	0.038(3)	0.045(4)	0.036(3)	-0.021(3)	-0.012(3)	-0.001(3)
C8	0.034(4)	0.065(5)	0.045(4)	-0.031(4)	-0.003(3)	-0.001(4)
F7	0.52(6)	0.56(6)	0.25(3)	-0.03(4)	0.14(4)	-0.06(5)
F8	0.135(7)	0.206(9)	0.148(8)	-0.005(7)	0.044(6)	0.044(7)
F9	0.162(7)	0.096(5)	0.123(5)	-0.017(4)	-0.009(5)	-0.012(5)
C9	0.038(3)	0.039(4)	0.037(3)	-0.022(3)	-0.010(3)	-0.003(3)
C10	0.073(5)	0.052(5)	0.036(4)	-0.015(4)	-0.009(4)	-0.029(4)
C11	0.041(4)	0.038(4)	0.036(4)	-0.012(3)	-0.011(3)	-0.009(3)
C12	0.054(6)	0.088(8)	0.082(7)	-0.044(6)	0.001(5)	-0.026(6)
F1	0.162(7)	0.096(5)	0.123(5)	-0.017(4)	-0.009(5)	-0.012(5)
F2	0.135(7)	0.206(9)	0.148(8)	-0.005(7)	0.044(6)	0.044(7)
F3	0.42(2)	0.208(10)	0.030(3)	-0.037(5)	0.004(7)	-0.193(12)
F4	0.100(4)	0.113(5)	0.187(6)	-0.102(4)	-0.109(4)	0.042(4)
F5	0.146(5)	0.066(4)	0.134(6)	-0.014(4)	-0.092(5)	-0.038(4)
F6	0.104(5)	0.246(9)	0.093(4)	-0.118(5)	-0.017(4)	-0.041(6)
F13	0.088(5)	0.123(7)	0.097(6)	0.012(5)	0.003(4)	-0.055(5)
F14	0.051(4)	0.131(8)	0.199(12)	-0.018(8)	0.018(6)	0.001(5)
F10	0.207(17)	0.168(12)	0.051(7)	-0.065(8)	0.032(9)	-0.150(13)
F11	0.062(7)	0.20(2)	0.065(8)	-0.063(10)	0.037(6)	-0.075(9)
F12	0.125(13)	0.15(2)	0.044(7)	0.011(10)	-0.041(8)	-0.002(13)
F15	0.148(14)	0.176(14)	0.052(7)	-0.073(8)	0.056(8)	-0.110(12)
F10	0.157(18)	0.073(9)	0.035(7)	-0.024(6)	0.038(9)	0.000(11)
F11	0.25(2)	0.188(18)	0.041(7)	-0.048(10)	0.034(13)	-0.17(2)
F12	0.16(2)	0.061(10)	0.061(10)	0.027(8)	-0.015(12)	0.006(11)
F15	0.071(9)	0.169(15)	0.102(11)	-0.098(11)	0.029(8)	-0.027(10)

7.4 Anhang für *catena*-Poly[[*bis*(μ -acetato)-*bis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(essigsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -acetato)] (4a)

Tabelle 77: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **4a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Dy1	0.24927(4)	0.96895(4)	0.01168(2)	0.01176(13)
O1	0.1186(7)	0.8999(6)	-0.0962(2)	0.0176(11)
O2	-0.1718(7)	0.8852(6)	-0.1011(2)	0.0178(11)
O3	0.5730(8)	0.9465(7)	0.1684(2)	0.0299(14)
O4	0.3566(7)	0.8151(6)	0.1073(2)	0.0186(11)
O5	0.4822(6)	0.8914(6)	-0.0531(2)	0.0139(10)
O6	0.0031(7)	1.1645(6)	-0.0260(2)	0.0149(10)
O7	0.2615(7)	1.2280(6)	-0.0464(2)	0.0176(11)
O8	0.3312(7)	0.6901(6)	-0.0160(2)	0.0176(11)
C1	-0.0302(10)	0.8699(8)	-0.1220(3)	0.016(2)
C2	-0.0504(11)	0.8043(10)	-0.1915(4)	0.023(2)
C3	0.4509(11)	0.8310(9)	0.1578(3)	0.019(2)
C4	0.4403(12)	0.7211(11)	0.2140(4)	0.028(2)
H4A	0.3498	0.6401	0.2033	0.043
H4B	0.4154	0.7879	0.2492	0.043
H4C	0.5488	0.6645	0.2257	0.043
C5	0.1031(10)	1.2618(8)	-0.0523(3)	0.015(2)
C6	0.0284(11)	1.4127(10)	-0.0894(4)	0.027(2)
H6A	-0.0208	1.4873	-0.0614	0.041
H6B	-0.0601	1.3774	-0.1231	0.041
H6C	0.1185	1.4694	-0.1073	0.041
C7	0.4409(10)	0.7330(9)	-0.0506(3)	0.016(2)
C8	0.5155(11)	0.6090(9)	-0.0918(4)	0.021(2)
H8A	0.6264	0.5722	-0.0708	0.031
H8B	0.5290	0.6604	-0.1318	0.031
H8C	0.4391	0.5147	-0.0994	0.031
F1	-0.1519(7)	0.6713(5)	-0.2005(2)	0.0306(11)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 77

F2	0.0996(8)	0.7619(9)	-0.2092(3)	0.058(2)
F3	-0.1216(9)	0.9227(7)	-0.2317(2)	0.048(2)
H1	0.533(13)	0.998(11)	0.135(3)	0.04(3)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 78: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **4a**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy1	0.0072(2)	0.0122(2)	0.0159(2)	-0.00021(13)	0.00161(11)	0.00001(14)
O1	0.011(3)	0.022(3)	0.019(3)	-0.0021(19)	0.000(2)	0.001(2)
O2	0.011(3)	0.020(3)	0.022(3)	-0.002(2)	0.003(2)	0.000(2)
O3	0.038(4)	0.031(3)	0.018(3)	0.001(2)	-0.003(2)	-0.014(3)
O4	0.016(3)	0.019(3)	0.021(3)	-0.001(2)	0.002(2)	0.001(2)
O5	0.008(3)	0.011(2)	0.022(3)	0.001(2)	0.001(2)	-0.002(2)
O6	0.013(3)	0.015(2)	0.017(3)	0.001(2)	0.003(2)	-0.001(2)
O7	0.011(3)	0.019(3)	0.023(3)	0.005(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O8	0.016(3)	0.017(3)	0.021(3)	0.001(2)	0.006(2)	-0.002(2)
C1	0.016(5)	0.009(4)	0.022(4)	0.002(3)	0.001(3)	0.002(3)
C2	0.019(5)	0.029(5)	0.022(4)	-0.006(3)	0.005(3)	-0.002(3)
C3	0.018(5)	0.020(4)	0.019(4)	-0.002(3)	0.003(3)	0.002(3)
C4	0.027(6)	0.037(5)	0.022(4)	0.007(3)	0.004(3)	-0.004(4)
C5	0.015(5)	0.014(4)	0.017(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	-0.003(3)
C6	0.022(5)	0.021(4)	0.038(5)	0.010(3)	0.002(3)	-0.001(3)
C7	0.012(5)	0.015(4)	0.020(4)	0.002(3)	-0.002(3)	0.000(3)
C8	0.016(5)	0.016(4)	0.031(5)	-0.002(3)	0.007(3)	-0.001(3)
F1	0.034(3)	0.027(3)	0.029(3)	-0.008(2)	-0.001(2)	-0.006(2)
F2	0.026(4)	0.105(5)	0.046(4)	-0.048(3)	0.015(3)	-0.009(3)
F3	0.076(5)	0.040(3)	0.024(3)	0.009(2)	-0.006(3)	-0.004(3)

7.5 Anhang für *catena*-Poly[(essigsäureanhydrid)-praseodym-*tris*(μ -trifluoracetato)]—trifluoressigsäure (1/1) (5a)
Tabelle 79: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 5a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Pr1	0.08736(3)	0.76244(2)	0.448264(14)	0.01881(9)
O1	0.2874(5)	0.8572(3)	0.4082(3)	0.0409(11)
O2	0.5275(5)	0.8443(3)	0.4544(3)	0.0425(11)
O3	0.1542(5)	0.8240(3)	0.5708(2)	0.0384(10)
O4	0.3973(6)	0.8245(3)	0.6142(3)	0.0443(11)
O5	-0.0163(5)	0.9211(3)	0.4649(2)	0.0321(9)
O6	-0.1741(5)	0.8210(2)	0.5155(2)	0.0255(8)
O7	-0.0021(6)	0.8360(3)	0.3225(2)	0.0402(11)
O8	0.0965(6)	0.7649(3)	0.2169(2)	0.0496(11)
O9	0.1995(5)	0.6989(3)	0.3244(2)	0.0345(10)
O10	0.1303(8)	1.0781(4)	0.4446(4)	0.070(2)
O11	0.2942(10)	1.0414(5)	0.5415(5)	0.099(2)
C1	0.4294(7)	0.8671(3)	0.4066(3)	0.0259(12)
C2	0.4863(10)	0.9194(5)	0.3344(5)	0.051(2)
C3	0.2578(7)	0.8411(4)	0.6178(3)	0.0265(12)
C4	0.2070(11)	0.8892(6)	0.6929(4)	0.054(2)
C5	-0.1360(7)	0.9011(4)	0.5030(3)	0.0269(13)
C6	-0.2294(8)	0.9787(4)	0.5347(4)	0.0367(14)
C7	0.0110(8)	0.8301(4)	0.2537(4)	0.0351(14)
C8	-0.0614(11)	0.8891(5)	0.1940(4)	0.053(2)
H8A	-0.1212	0.9344	0.2196	0.079
H8B	-0.1272	0.8541	0.1609	0.079
H8C	0.0175	0.9167	0.1630	0.079
C9	0.1813(8)	0.7010(4)	0.2561(4)	0.039(2)
C10	0.2452(14)	0.6355(7)	0.1988(4)	0.080(3)
H10A	0.3040	0.5910	0.2261	0.121
H10B	0.3105	0.6661	0.1623	0.121

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 79

H10C	0.1621	0.6072	0.1712	0.121
C11	0.2410(13)	1.0857(7)	0.4906(5)	0.071(3)
C12	0.3182(10)	1.1837(5)	0.4753(5)	0.054(2)
F1	0.4510(6)	1.0063(3)	0.3415(3)	0.0686(14)
F2	0.6377(7)	0.9140(5)	0.3256(4)	0.096(2)
F3	0.4196(10)	0.8890(3)	0.2699(3)	0.092(2)
F6	0.1713(11)	0.8306(5)	0.7459(3)	0.118(3)
F7	-0.2837(6)	1.0294(3)	0.4769(3)	0.0643(13)
F8	-0.3497(5)	0.9516(2)	0.5764(2)	0.0443(10)
F9	-0.1440(5)	1.0303(3)	0.5804(3)	0.070(2)
F4	0.093(2)	0.9429(9)	0.6776(9)	0.076(6)
F5	0.302(2)	0.9491(11)	0.7182(11)	0.070(5)
F10	0.327(5)	1.224(2)	0.5365(8)	0.15(2)
F11	0.461(2)	1.179(2)	0.504(2)	0.122(8)
F12	0.331(7)	1.205(2)	0.4082(9)	0.17(2)
F4	0.067(2)	0.923(2)	0.6903(13)	0.163(14)
F5	0.310(3)	0.927(2)	0.729(2)	0.159(14)
F10	0.254(3)	1.243(2)	0.514(2)	0.140(13)
F11	0.446(3)	1.1683(12)	0.441(3)	0.124(8)
F12	0.267(4)	1.2447(14)	0.4277(17)	0.162(12)
H1	0.106(7)	1.024(5)	0.46(2)	0.4(2)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 80: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **5a**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.01578(14)	0.02185(12)	0.01880(12)	0.00024(9)	0.00030(11)	0.00070(10)
O1	0.028(3)	0.034(2)	0.061(3)	0.014(2)	0.003(2)	0.002(2)
O2	0.035(3)	0.039(2)	0.054(3)	0.014(2)	-0.016(2)	-0.007(2)
O3	0.027(2)	0.051(2)	0.038(2)	-0.010(2)	-0.008(2)	0.008(2)
O4	0.029(3)	0.050(2)	0.054(3)	-0.015(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O5	0.028(2)	0.031(2)	0.038(2)	0.002(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O6	0.023(2)	0.024(2)	0.029(2)	-0.002(2)	-0.006(2)	-0.001(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 80

O7	0.041(3)	0.047(3)	0.033(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	0.015(2)
O8	0.065(3)	0.059(3)	0.025(2)	-0.003(2)	0.001(2)	0.024(3)
O9	0.033(3)	0.044(2)	0.026(2)	0.002(2)	-0.004(2)	0.007(2)
O10	0.074(4)	0.072(3)	0.064(3)	0.001(3)	-0.007(4)	0.003(3)
O11	0.109(6)	0.080(4)	0.109(6)	0.020(4)	-0.035(5)	-0.016(4)
C1	0.015(3)	0.029(3)	0.034(3)	0.002(2)	0.001(3)	-0.005(2)
C2	0.047(5)	0.057(5)	0.048(4)	0.010(3)	0.002(4)	-0.004(3)
C3	0.015(3)	0.035(3)	0.030(3)	-0.003(2)	-0.001(2)	0.004(2)
C4	0.052(6)	0.073(5)	0.036(4)	-0.014(3)	0.000(4)	-0.002(4)
C5	0.028(4)	0.025(3)	0.027(3)	0.002(2)	-0.004(2)	0.002(2)
C6	0.030(4)	0.031(3)	0.050(4)	-0.001(2)	0.007(3)	-0.004(2)
C7	0.035(4)	0.040(3)	0.030(3)	0.000(2)	-0.001(3)	0.005(3)
C8	0.063(6)	0.061(4)	0.034(3)	0.009(3)	-0.005(4)	0.018(4)
C9	0.034(4)	0.049(4)	0.033(3)	0.000(3)	-0.004(3)	0.008(3)
C10	0.111(9)	0.090(6)	0.041(4)	-0.015(4)	-0.003(5)	0.056(6)
C11	0.080(7)	0.089(6)	0.045(4)	0.003(4)	-0.001(5)	0.042(6)
C12	0.045(5)	0.049(5)	0.070(5)	-0.012(4)	0.004(4)	-0.010(4)
F1	0.087(4)	0.048(2)	0.071(3)	0.032(2)	-0.010(3)	-0.016(2)
F2	0.064(4)	0.108(5)	0.117(5)	0.026(4)	0.049(4)	-0.012(3)
F3	0.149(6)	0.090(3)	0.036(2)	0.012(2)	-0.001(3)	-0.034(4)
F6	0.181(8)	0.130(6)	0.044(3)	-0.008(3)	0.044(4)	-0.010(5)
F7	0.068(3)	0.046(2)	0.078(3)	0.023(2)	0.013(3)	0.025(2)
F8	0.040(2)	0.036(2)	0.057(2)	-0.006(2)	0.018(2)	0.003(2)
F9	0.046(3)	0.054(2)	0.110(4)	-0.051(2)	0.002(2)	-0.003(2)
F4	0.11(2)	0.074(6)	0.051(7)	-0.009(5)	0.011(8)	0.071(9)
F5	0.078(12)	0.060(6)	0.071(9)	-0.048(6)	0.033(9)	-0.015(6)
F10	0.34(5)	0.09(2)	0.037(6)	-0.025(7)	-0.004(13)	-0.09(2)
F12	0.39(5)	0.094(14)	0.042(7)	-0.001(9)	0.01(2)	-0.13(2)
F11	0.069(12)	0.11(2)	0.19(2)	0.06(2)	-0.02(2)	-0.007(8)
F4	0.015(7)	0.35(3)	0.12(2)	-0.17(2)	-0.013(8)	0.024(11)
F5	0.066(13)	0.29(4)	0.12(2)	-0.14(2)	-0.047(12)	0.01(2)
F10	0.14(2)	0.049(8)	0.24(3)	-0.04(2)	0.09(2)	-0.003(10)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 80

F11	0.074(14)	0.095(11)	0.20(3)	0.01(2)	0.06(2)	-0.011(9)
F12	0.27(3)	0.079(12)	0.13(2)	0.009(10)	-0.09(2)	0.06(2)

7.6 Anhang für *catena*-Poly[*bis*(essigsäure)-neodym-*tris*(μ -trifluoracetato)] (6)

Tabelle 81: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **6**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Nd1	0.57902(2)	0.17501(2)	0.018289(14)	0.01037(7)
O1	0.4146(3)	0.1917(2)	0.1508(2)	0.0159(6)
O2	0.1937(3)	0.2522(2)	0.1113(2)	0.0154(7)
O3	0.4180(3)	0.1223(2)	-0.0998(2)	0.0174(6)
O4	0.1886(3)	0.1846(3)	-0.0966(2)	0.0174(7)
O5	0.4836(3)	-0.0028(2)	0.0448(2)	0.0179(7)
O6	0.6288(3)	-0.1337(3)	0.0023(2)	0.0218(8)
O7	0.9287(3)	0.1719(2)	0.0087(2)	0.0155(6)
O8	0.7737(3)	0.0461(2)	-0.0295(2)	0.0146(6)
O9	0.7141(3)	0.1023(3)	0.1463(2)	0.0181(7)
O10	0.6180(4)	0.1357(4)	0.2777(2)	0.0366(10)
C1	0.2928(4)	0.2333(4)	0.1643(3)	0.0132(9)
C2	0.2645(5)	0.2702(4)	0.2606(3)	0.0211(11)
C3	0.2920(4)	0.1342(4)	-0.1291(3)	0.0142(9)
C4	0.2614(5)	0.0808(4)	-0.2184(3)	0.0238(11)
C5	0.5017(4)	-0.0951(4)	0.0287(3)	0.0165(10)
C6	0.3852(4)	-0.1753(4)	0.0384(3)	0.0214(10)
H6A	0.2963	-0.1426	0.0578	0.032
H6B	0.4151	-0.2262	0.0814	0.032
H6C	0.3690	-0.2087	-0.0178	0.032
C7	0.8961(4)	0.0796(3)	-0.0042(3)	0.0137(9)
C8	1.0137(4)	-0.0054(4)	0.0123(3)	0.0177(9)
C9	0.7254(5)	0.1064(4)	0.2268(3)	0.0187(10)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 81

C10	0.8623(5)	0.0784(5)	0.2756(4)	0.037(2)
H10A	0.9358	0.0570	0.2338	0.055
H10B	0.8423	0.0225	0.3161	0.055
H10C	0.8966	0.1379	0.3081	0.055
F1	0.3401(3)	0.2154(3)	0.3205(2)	0.0322(8)
F2	0.3082(4)	0.3687(3)	0.2700(2)	0.0418(8)
F3	0.1252(3)	0.2650(3)	0.2834(2)	0.0383(9)
F4	0.3406(3)	0.1258(3)	-0.2817(2)	0.0452(10)
F5	0.1223(3)	0.0842(3)	-0.2426(2)	0.0364(8)
F6	0.3003(3)	-0.0191(3)	-0.2166(2)	0.0424(9)
F7	1.0675(3)	-0.0405(2)	-0.0640(2)	0.0331(7)
F8	0.9569(3)	-0.0855(2)	0.0565(2)	0.0317(7)
F9	1.1250(3)	0.0307(2)	0.0597(2)	0.0294(7)
H1	0.548(7)	0.158(6)	0.241(5)	0.07(2)
H2	0.696(5)	-0.090(4)	-0.007(4)	0.07(2)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 82: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **6**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0.00717(10)	0.01305(12)	0.01088(11)	-0.00175(10)	-0.00048(8)	0.00040(9)
O1	0.0105(13)	0.022(2)	0.0151(14)	0.0010(13)	0.0008(12)	0.005(2)
O2	0.0112(13)	0.021(2)	0.014(2)	0.0008(14)	-0.0041(12)	-0.0026(13)
O3	0.0118(13)	0.021(2)	0.020(2)	-0.0043(13)	-0.0057(13)	0.0018(14)
O4	0.0161(14)	0.016(2)	0.021(2)	-0.006(2)	0.0036(12)	0.0026(14)
O5	0.0131(14)	0.018(2)	0.023(2)	0.0010(13)	0.0026(12)	-0.0011(13)
O6	0.0134(14)	0.019(2)	0.033(2)	-0.001(2)	0.0097(14)	-0.0027(13)
O7	0.0127(14)	0.017(2)	0.017(2)	0.001(2)	-0.0024(12)	-0.0020(13)
O8	0.0101(13)	0.016(2)	0.018(2)	-0.0013(14)	0.0022(12)	-0.0032(12)
O9	0.015(2)	0.025(2)	0.014(2)	0.0027(14)	0.0004(12)	0.0026(13)
O10	0.023(2)	0.069(3)	0.017(2)	-0.006(2)	-0.0034(14)	0.017(2)
C1	0.012(2)	0.013(2)	0.015(2)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.004(2)
C2	0.014(2)	0.026(3)	0.023(3)	-0.001(2)	0.0004(2)	0.004(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 82

C3	0.013(2)	0.010(2)	0.019(2)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.001(2)
C4	0.012(2)	0.037(3)	0.022(3)	-0.010(2)	-0.001(2)	0.003(2)
C5	0.013(2)	0.019(3)	0.017(2)	0.001(2)	-0.001(2)	0.003(2)
C6	0.023(2)	0.017(2)	0.024(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C7	0.014(2)	0.015(2)	0.012(2)	-0.001(2)	0.006(2)	0.001(2)
C8	0.012(2)	0.017(2)	0.024(2)	-0.002(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C9	0.016(2)	0.018(3)	0.021(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C10	0.022(2)	0.068(5)	0.020(3)	0.002(3)	-0.007(2)	0.008(3)
F1	0.032(2)	0.049(2)	0.0150(14)	-0.0002(13)	-0.0010(12)	0.017(2)
F2	0.061(2)	0.026(2)	0.038(2)	-0.014(2)	0.007(2)	-0.006(2)
F3	0.0166(13)	0.074(3)	0.024(2)	-0.004(2)	0.0084(11)	0.0068(14)
F4	0.040(2)	0.080(3)	0.016(2)	-0.008(2)	0.0047(13)	-0.025(2)
F5	0.0162(14)	0.064(2)	0.029(2)	-0.017(2)	-0.0098(12)	0.0018(13)
F6	0.034(2)	0.036(2)	0.058(2)	-0.031(2)	-0.007(2)	0.007(2)
F7	0.0293(14)	0.034(2)	0.036(2)	-0.0104(14)	0.0036(14)	0.015(2)
F8	0.0229(14)	0.023(2)	0.049(2)	0.0149(14)	-0.0036(13)	-0.0006(12)
F9	0.0202(13)	0.024(2)	0.044(2)	0.001(2)	-0.0145(12)	0.0036(12)

7.7 Anhang für *Tetrakis(μ-trifluoracetato)-hexakis(essigsäure)-dineodym (7)*

Tabelle 83: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Nd1	0.08934(3)	0.49245(2)	0.19100(2)	0.0333(2)
O1	0.2468(5)	0.6855(4)	0.1362(3)	0.0382(9)
O2	0.1042(5)	0.7073(4)	-0.0354(3)	0.0391(9)
O3	0.2456(5)	0.4058(4)	0.0840(4)	0.0460(10)
O4	0.1051(5)	0.4437(4)	-0.0759(4)	0.0449(10)
O5	0.1283(6)	0.6808(5)	0.3425(4)	0.0496(11)
O6	0.0310(6)	0.7113(4)	0.4921(4)	0.0498(11)
O7	0.3625(5)	0.5712(4)	0.3360(4)	0.0489(11)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 83

O8	0.5115(7)	0.7649(6)	0.3305(6)	0.078(2)
O9	0.1056(5)	0.3162(4)	0.2786(3)	0.0438(10)
O10	-0.0085(7)	0.1333(4)	0.3191(4)	0.0532(12)
O11	-0.1360(6)	0.4164(4)	0.2630(4)	0.0518(11)
O12	-0.2117(8)	0.4855(5)	0.4144(5)	0.067(2)
C1	0.2186(7)	0.7448(5)	0.0582(5)	0.0361(12)
C2	0.3451(8)	0.8813(6)	0.0849(6)	0.047(2)
C3	0.2038(7)	0.4021(6)	-0.0233(5)	0.0400(13)
C4	0.2775(10)	0.3341(9)	-0.1037(7)	0.060(2)
C5	0.1143(8)	0.7487(6)	0.4301(5)	0.0441(14)
C6	0.2185(12)	0.8944(8)	0.4666(8)	0.071(2)
C7	0.4834(8)	0.6685(7)	0.3790(6)	0.048(2)
C8	0.6154(9)	0.6909(8)	0.4903(7)	0.063(2)
H8A	0.5870	0.6188	0.5238	0.095
H8B	0.6339	0.7702	0.5480	0.095
H8C	0.7106	0.6982	0.4711	0.095
C9	0.0621(8)	0.1990(6)	0.2568(5)	0.0399(13)
C10	0.0880(11)	0.1156(8)	0.1588(6)	0.062(2)
H10A	0.1433	0.1695	0.1174	0.092
H10B	-0.0133	0.0537	0.1029	0.092
H10C	0.1508	0.0696	0.1930	0.092
C11	-0.2347(9)	0.4028(7)	0.3120(7)	0.052(2)
C12	-0.397(2)	0.2946(10)	0.2608(10)	0.099(4)
H12A	-0.4035	0.2359	0.1889	0.148
H12B	-0.4771	0.3308	0.2416	0.148
H12C	-0.4133	0.2477	0.3191	0.148
F1	0.4661(10)	0.8769(6)	0.072(2)	0.216(7)
F2	0.3851(14)	0.9501(6)	0.1912(6)	0.173(5)
F3	0.2969(8)	0.9538(6)	0.0244(8)	0.136(3)
F4	0.2953(12)	0.3851(9)	-0.1897(6)	0.135(3)
F5	0.1924(14)	0.2063(8)	-0.1442(12)	0.215(7)
F6	0.4230(9)	0.3472(9)	-0.0430(6)	0.114(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 83

F7	0.2536(12)	0.9379(6)	0.3825(7)	0.135(3)
F8	0.3576(13)	0.9141(9)	0.5420(11)	0.199(6)
F9	0.161(2)	0.9665(6)	0.5198(11)	0.184(6)
H1	-0.033(8)	0.187(5)	0.363(5)	0.04(2)
H2	-0.121(5)	0.547(7)	0.433(8)	0.07(3)
H3	0.432(8)	0.753(11)	0.270(6)	0.10(3)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 84: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 7.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0.0383(2)	0.0301(2)	0.0266(2)	0.00851(13)	0.01249(14)	0.0053(2)
O1	0.041(2)	0.034(2)	0.031(2)	0.010(2)	0.013(2)	0.003(2)
O2	0.044(2)	0.034(2)	0.031(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.006(2)
O3	0.050(2)	0.052(2)	0.036(2)	0.014(2)	0.018(2)	0.016(2)
O4	0.042(2)	0.041(2)	0.051(2)	0.015(2)	0.017(2)	0.013(2)
O5	0.060(3)	0.046(2)	0.041(2)	0.006(2)	0.025(2)	0.015(2)
O6	0.063(3)	0.042(2)	0.040(2)	0.007(2)	0.026(2)	0.010(2)
O7	0.046(2)	0.045(2)	0.041(2)	0.010(2)	0.005(2)	0.006(2)
O8	0.056(3)	0.057(3)	0.082(4)	0.028(3)	-0.012(3)	-0.007(3)
O9	0.056(3)	0.037(2)	0.031(2)	0.009(2)	0.010(2)	0.012(2)
O10	0.076(3)	0.035(2)	0.045(2)	0.007(2)	0.031(2)	0.009(2)
O11	0.060(3)	0.047(2)	0.052(2)	0.014(2)	0.034(2)	0.014(2)
O12	0.082(4)	0.054(3)	0.064(3)	0.010(2)	0.051(3)	0.008(3)
C1	0.044(3)	0.033(3)	0.034(3)	0.009(2)	0.021(2)	0.010(2)
C2	0.042(3)	0.039(3)	0.046(3)	0.017(3)	0.008(3)	0.001(3)
C3	0.042(3)	0.038(3)	0.041(3)	0.011(2)	0.020(3)	0.012(3)
C4	0.072(5)	0.076(5)	0.055(4)	0.022(4)	0.037(4)	0.043(4)
C5	0.054(4)	0.043(3)	0.033(3)	0.010(2)	0.019(3)	0.011(3)
C6	0.092(6)	0.049(4)	0.067(5)	-0.001(4)	0.052(5)	0.009(4)
C7	0.044(3)	0.048(4)	0.046(3)	0.006(3)	0.011(3)	0.015(3)
C8	0.050(4)	0.069(5)	0.053(4)	0.008(3)	-0.003(3)	0.020(4)
C9	0.048(3)	0.040(3)	0.030(3)	0.010(2)	0.012(2)	0.015(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 84

C10	0.088(6)	0.061(4)	0.047(4)	0.012(3)	0.033(4)	0.035(4)
C11	0.058(4)	0.046(4)	0.064(4)	0.024(3)	0.038(3)	0.017(3)
C12	0.108(8)	0.066(5)	0.097(7)	0.001(5)	0.065(7)	-0.011(5)
F1	0.103(5)	0.064(4)	0.54(2)	0.107(8)	0.195(10)	0.032(4)
F2	0.249(11)	0.064(4)	0.091(4)	-0.004(3)	0.048(6)	-0.067(5)
F3	0.092(4)	0.063(3)	0.195(7)	0.072(4)	-0.012(5)	-0.015(3)
F4	0.217(9)	0.217(8)	0.107(5)	0.103(5)	0.126(6)	0.169(8)
F5	0.205(10)	0.093(5)	0.310(14)	-0.076(7)	0.172(11)	0.012(6)
F6	0.117(5)	0.173(7)	0.103(4)	0.035(4)	0.054(4)	0.108(6)
F7	0.221(9)	0.063(3)	0.118(5)	0.032(3)	0.106(6)	0.007(4)
F8	0.132(8)	0.109(6)	0.218(11)	0.042(7)	-0.052(8)	-0.041(6)
F9	0.275(12)	0.046(3)	0.275(11)	0.018(5)	0.230(11)	0.022(5)

7.8 Anhang für *Tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*hexakis*(essigsäure)-*disamarium* (8)

Tabelle 85: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 8.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Sm1	0.21441(2)	-0.06156(2)	0.00137(2)	0.02621(10)
O1	0.0911(4)	-0.1741(4)	-0.0453(4)	0.0449(9)
O2	-0.1159(3)	-0.1334(3)	-0.0295(4)	0.0417(9)
O3	0.3764(3)	0.0819(3)	-0.1192(4)	0.0381(8)
O4	0.4258(4)	0.2167(4)	-0.0490(4)	0.0463(9)
O5	0.1750(3)	0.0671(3)	-0.2066(3)	0.0365(8)
O6	-0.0334(3)	0.1090(4)	-0.1821(3)	0.0414(8)
O7	0.2882(3)	-0.0554(4)	0.1683(4)	0.0416(8)
O8	0.3465(4)	0.0997(4)	0.2005(5)	0.0514(10)
O9	0.3668(3)	-0.1542(3)	-0.1526(3)	0.0347(7)
O10	0.3998(5)	-0.0271(5)	-0.3529(4)	0.072(2)
O11	0.2776(3)	-0.2747(3)	0.1088(3)	0.0388(8)
O12	0.4489(4)	-0.4089(4)	0.0857(5)	0.0528(11)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 85

C1	-0.0095(4)	-0.1890(4)	-0.0569(5)	0.0307(10)
C2	0.0031(5)	-0.2915(5)	-0.1166(6)	0.0404(12)
C3	0.0586(7)	-0.2456(7)	-0.2614(7)	0.061(2)
C4	0.4084(4)	0.1841(5)	-0.1304(5)	0.0377(11)
C5	0.4318(5)	0.2849(5)	-0.2657(6)	0.0466(13)
C6	0.3323(7)	0.3991(7)	-0.2720(8)	0.064(2)
C7	0.0804(4)	0.1129(4)	-0.2444(5)	0.0308(10)
C8	0.1026(5)	0.1840(5)	-0.3890(5)	0.0423(12)
C9	0.0333(6)	0.3163(6)	-0.4214(6)	0.0525(14)
C10	0.3008(4)	-0.0080(5)	0.2401(5)	0.0372(11)
C11	0.2648(6)	-0.0711(6)	0.3829(6)	0.0525(14)
H11A	0.2322	-0.1498	0.4043	0.079
H11B	0.2010	-0.0176	0.4229	0.079
H11C	0.3381	-0.0859	0.4125	0.079
C12	0.4167(4)	-0.1342(5)	-0.2667(5)	0.0375(11)
C13	0.5012(6)	-0.2293(6)	-0.3208(6)	0.053(2)
H13A	0.5104	-0.3060	-0.2527	0.079
H13B	0.5827	-0.1985	-0.3684	0.079
H13C	0.4652	-0.2450	-0.3764	0.079
C14	0.3272(5)	-0.3786(5)	0.1071(5)	0.0360(11)
C15	0.2542(6)	-0.4846(6)	0.1312(8)	0.056 (2)
H15A	0.1656	-0.4563	0.1464	0.084
H15B	0.2675	-0.5532	0.2048	0.084
H15C	0.2826	-0.5122	0.0581	0.084
F1	-0.1095(4)	-0.3324(4)	-0.0891(5)	0.0710(12)
F2	0.0805(5)	-0.3917(4)	-0.0700(5)	0.0778(13)
F3	-0.0136(6)	-0.1492(5)	-0.3126(5)	0.101(2)
F4	0.0672(6)	-0.3363(6)	-0.3082(5)	0.103(2)
F5	0.1722(5)	-0.2122(7)	-0.2948(5)	0.117(2)
F6	0.4339(5)	0.2358(4)	-0.3531(4)	0.0696(11)
F7	0.5471(3)	0.3287(3)	-0.3017(4)	0.0584(9)
F8	0.2169(4)	0.3587(4)	-0.2225(5)	0.0800(13)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 85

F9	0.3412(4)	0.4667(4)	-0.2073(6)	0.0808(13)
F10	0.3436(6)	0.4737(5)	-0.3904(5)	0.100(2)
F11	0.0636(5)	0.1175(4)	-0.4403(4)	0.0720(12)
F12	0.2257(4)	0.1970(5)	-0.4468(4)	0.089(2)
F13	-0.0884(4)	0.3123(4)	-0.3989(4)	0.0708(11)
F14	0.0465(6)	0.3773(4)	-0.3521(5)	0.089(2)
F15	0.0788(5)	0.3796(4)	-0.5445(4)	0.0857(14)
H1	0.355(6)	0.009(6)	-0.342(7)	0.04(2)
H2	0.360(7)	0.145(7)	0.116(8)	0.06(2)
H3	0.478(6)	-0.354(6)	0.072(6)	0.04(2)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij} \cdot a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 86: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 8.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0.02366(14)	0.03081(14)	0.0246(2)	-0.01198(10)	-0.00216(9)	-0.00610(8)
O1	0.047(2)	0.054(2)	0.042(2)	-0.016(2)	-0.014(2)	-0.021(2)
O2	0.037(2)	0.034(2)	0.047(2)	-0.019(2)	0.001(2)	0.0001(14)
O3	0.030(2)	0.040(2)	0.044(2)	-0.019(2)	0.0015(14)	-0.0125(14)
O4	0.046(2)	0.053(2)	0.045(2)	-0.024(2)	0.001(2)	-0.023(2)
O5	0.034(2)	0.042(2)	0.029(2)	-0.008(2)	-0.0080(14)	-0.0037(14)
O6	0.03(3)	0.052(2)	0.030(2)	-0.009(2)	0.0054(14)	-0.008(2)
O7	0.044(2)	0.049(2)	0.041(2)	-0.021(2)	-0.015(2)	-0.007(2)
O8	0.056(2)	0.063(3)	0.045(3)	-0.028(2)	-0.006(2)	-0.022(2)
O9	0.029(2)	0.043(2)	0.031(2)	-0.018(2)	-0.0003(13)	-0.0047(13)
O10	0.071(3)	0.069(3)	0.035(2)	-0.011(2)	0.010(2)	0.021(3)
O11	0.045(2)	0.034(2)	0.035(2)	-0.012(2)	-0.011(2)	0.001(2)
O12	0.037(2)	0.050(2)	0.085(3)	-0.039(2)	-0.015(2)	-0.007(2)
C1	0.036(2)	0.029(2)	0.028(2)	-0.012(2)	-0.004(2)	-0.011(2)
C2	0.042(3)	0.037(3)	0.053(3)	-0.026(2)	-0.017(2)	-0.002(2)
C3	0.068(4)	0.075(4)	0.051(4)	-0.037(3)	-0.013(3)	-0.004(3)
C4	0.025(2)	0.042(3)	0.046(3)	-0.021(2)	0.000(2)	-0.007(2)
C5	0.047(3)	0.049(3)	0.043(3)	-0.016(3)	-0.001(2)	-0.021(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 86

C6	0.060(4)	0.059(4)	0.075(5)	-0.017(4)	-0.028(3)	-0.007(3)
C7	0.034(2)	0.030(2)	0.028(2)	-0.013(2)	-0.003(2)	-0.007(2)
C8	0.038(3)	0.053(3)	0.025(3)	-0.006(2)	-0.003(2)	-0.004(2)
C9	0.063(4)	0.051(3)	0.041(3)	-0.005(3)	-0.018(3)	-0.014(3)
C10	0.031(2)	0.051(3)	0.039(3)	-0.026(2)	-0.012(2)	0.000(2)
C11	0.056(3)	0.068(4)	0.042(3)	-0.027(3)	-0.011(3)	-0.010(3)
C12	0.031(2)	0.048(3)	0.034(3)	-0.017(2)	-0.004(2)	-0.008(2)
C13	0.053(3)	0.062(4)	0.044(3)	-0.032(3)	-0.002(3)	0.002(3)
C14	0.041(3)	0.037(3)	0.033(3)	-0.011(2)	-0.012(2)	-0.006(2)
C15	0.047(3)	0.044(3)	0.084(5)	-0.020(3)	-0.023(3)	-0.011(2)
F1	0.065(2)	0.079(3)	0.091(3)	-0.047(2)	-0.012(2)	-0.035(2)
F2	0.113(4)	0.043(2)	0.090(3)	-0.031(2)	-0.053(3)	0.024(2)
F3	0.152(5)	0.092(3)	0.055(3)	-0.023(2)	-0.047(3)	0.021(3)
F4	0.137(5)	0.118(4)	0.094(4)	-0.087(4)	-0.033(3)	0.008(3)
F5	0.081(3)	0.219(7)	0.067(3)	-0.079(4)	0.023(3)	-0.060(4)
F6	0.101(3)	0.069(2)	0.041(2)	-0.018(2)	-0.005(2)	-0.037(2)
F7	0.047(2)	0.056(2)	0.061(2)	-0.0130(17)	0.003(2)	-0.026(2)
F8	0.056(2)	0.083(3)	0.100(4)	-0.017(3)	-0.033(2)	-0.011(2)
F9	0.078(3)	0.056(2)	0.126(4)	-0.043(3)	-0.046(3)	0.008(2)
F10	0.110(4)	0.082(3)	0.079(4)	0.009(3)	-0.030(3)	-0.013(3)
F11	0.122(4)	0.064(2)	0.040(2)	-0.026(2)	-0.037(2)	0.008(2)
F12	0.041(2)	0.122(4)	0.041(2)	0.018(2)	0.011(2)	0.001(2)
F13	0.054(2)	0.074(3)	0.075(3)	-0.014(2)	-0.029(2)	0.010(2)
F14	0.145(5)	0.044(2)	0.100(4)	-0.014(2)	-0.072(3)	-0.010(2)
F15	0.095(3)	0.074(3)	0.053(2)	0.024(2)	-0.025(2)	-0.013(2)

7.9 Anhang für *catena*-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-disamarium]-*bis*(μ -pentafluorpropionato)] (9)
Tabelle 87: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 9.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Sm1	0.71016(4)	0.99332(4)	0.90871(3)	0.0253(2)
O1	0.6630(6)	1.0085(6)	1.0836(5)	0.036(2)
O2	0.5071(6)	1.0204(6)	1.2109(5)	0.0334(14)
O3	0.5895(6)	1.1833(6)	0.9811(5)	0.0308(14)
O4	0.4333(6)	1.1836(6)	1.1076(5)	0.034(2)
O5	0.8986(6)	0.8846(6)	0.9394(5)	0.033(2)
O6	1.1063(6)	0.8576(6)	1.0173(6)	0.035(2)
O7	0.7563(7)	1.1028(7)	0.7793(6)	0.040(2)
O8	0.6944(9)	1.2912(8)	0.8479(8)	0.054(2)
O9	0.7690(7)	0.8551(7)	0.7327(5)	0.038(2)
O10	0.6016(9)	0.8521(10)	0.6071(6)	0.062(3)
C1	0.6329(9)	1.0178(9)	1.1756(7)	0.029(2)
C2	0.7577(9)	1.0296(12)	1.2579(8)	0.046(3)
C3	0.7449(13)	0.9468(13)	1.3230(10)	0.057(3)
C4	0.5223(8)	1.2301(9)	1.0618(7)	0.031(2)
C5	0.5561(10)	1.3663(10)	1.1189(9)	0.041(2)
C6	0.638(2)	1.3897(13)	1.2262(10)	0.059(3)
C7	0.9782(10)	0.8326(10)	0.9836(9)	0.040(2)
C8	0.9044(12)	0.7222(13)	1.0124(11)	0.057(3)
C9	0.918(2)	0.619(2)	0.924(2)	0.092(6)
C10	0.7459(11)	1.2017(11)	0.7762(9)	0.043(2)
C11	0.7953(14)	1.2354(14)	0.6805(12)	0.059(3)
C12	0.681(2)	1.274(2)	0.6224(11)	0.071(4)
C13	0.7227(10)	0.8252(11)	0.6424(9)	0.044(3)
C14	0.8126(14)	0.746(2)	0.5529(11)	0.071(4)
C15	0.795(4)	0.614(3)	0.548(2)	0.16(2)
F1	0.7679(9)	1.1416(8)	1.3215(6)	0.073(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 87

F2	0.8864(7)	1.0051(11)	1.2042(7)	0.084(3)
F3	0.6427(8)	0.9795(10)	1.3893(6)	0.074(2)
F4	0.7129(12)	0.8368(9)	1.2629(8)	0.088(3)
F5	0.8684(9)	0.9534(11)	1.3788(7)	0.097(4)
F6	0.6381(7)	1.4110(6)	1.0601(6)	0.054(2)
F7	0.4334(7)	1.4237(7)	1.1371(8)	0.079(3)
F8	0.7497(9)	1.3206(9)	1.2147(7)	0.076(2)
F9	0.6886(11)	1.5004(9)	1.2621(8)	0.092(3)
F10	0.5561(13)	1.3668(11)	1.2974(7)	0.110(4)
F11	0.7602(6)	0.7389(7)	1.0348(5)	0.050(2)
F12	0.9639(8)	0.7067(8)	1.1009(7)	0.074(2)
F13	0.8590(8)	0.6311(8)	0.8352(6)	0.066(2)
F14	0.8390(9)	0.5265(9)	0.9487(11)	0.098(4)
F15	1.0546(8)	0.5941(9)	0.9095(9)	0.092(3)
F16	0.8529(13)	1.1423(13)	0.6130(10)	0.131(6)
F17	0.9026(13)	1.321(2)	0.7108(10)	0.153(7)
F18	0.7282(12)	1.2896(10)	0.5356(7)	0.090(3)
F19	0.5750(13)	1.196(2)	0.6015(11)	0.150(7)
F20	0.639(2)	1.3775(16)	0.6810(10)	0.191(10)
F21	0.7683(13)	0.7477(11)	0.4571(7)	0.097(3)
F22	0.9478(10)	0.777(2)	0.5729(13)	0.25(2)
F23	0.875(2)	0.557(2)	0.4624(10)	0.195(10)
F24	0.832(5)	0.605(3)	0.627(2)	0.43(3)
F25	0.656(3)	0.589(2)	0.519(2)	0.25(2)
H1	0.560(12)	0.891(10)	0.663(6)	0.05(4)
H2	0.660(8)	1.268(13)	0.895(10)	0.06(4)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

2) für Wasserstoffatome

Tabelle 88: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **9**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0.0185(3)	0.0278(3)	0.0299(3)	0.0081(2)	-0.0036(2)	-0.0014(2)
O1	0.022(3)	0.041(4)	0.042(4)	0.008(3)	-0.003(2)	0.000(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 88

O2	0.027(3)	0.039(4)	0.033(3)	0.007(3)	-0.002(2)	0.003(2)
O3	0.025(3)	0.028(3)	0.038(4)	0.009(3)	-0.003(2)	-0.002(2)
O4	0.023(3)	0.030(4)	0.042(4)	0.003(3)	-0.002(2)	0.000(2)
O5	0.023(3)	0.028(3)	0.045(4)	0.008(3)	-0.007(2)	0.001(2)
O6	0.023(3)	0.026(3)	0.052(4)	0.007(3)	-0.012(2)	-0.006(2)
O7	0.036(3)	0.042(4)	0.049(4)	0.021(3)	0.001(3)	0.000(3)
O8	0.071(5)	0.046(5)	0.057(6)	0.026(4)	0.013(4)	0.005(4)
O9	0.031(3)	0.047(4)	0.036(4)	0.010(3)	-0.001(2)	0.007(3)
O10	0.045(4)	0.097(8)	0.034(4)	0.003(4)	-0.009(3)	0.020(4)
C1	0.031(4)	0.032(5)	0.024(5)	0.010(3)	-0.006(3)	-0.001(3)
C2	0.018(4)	0.088(9)	0.037(6)	0.021(5)	-0.006(3)	0.000(4)
C3	0.046(6)	0.072(9)	0.051(7)	0.013(6)	-0.014(5)	0.020(5)
C4	0.016(3)	0.039(5)	0.040(5)	0.015(4)	-0.005(3)	-0.002(3)
C5	0.026(4)	0.031(5)	0.060(7)	0.002(5)	-0.001(4)	-0.003(3)
C6	0.069(8)	0.052(8)	0.041(7)	-0.004(5)	0.004(5)	-0.023(6)
C7	0.029(4)	0.035(6)	0.056(6)	0.017(5)	-0.006(4)	-0.001(3)
C8	0.043(6)	0.063(8)	0.060(8)	0.017(6)	-0.014(5)	0.004(5)
C9	0.055(8)	0.14(2)	0.084(12)	0.047(11)	0.006(7)	0.033(9)
C10	0.035(5)	0.055(7)	0.047(6)	0.021(5)	-0.004(4)	0.004(4)
C11	0.053(6)	0.073(9)	0.074(9)	0.048(8)	0.016(6)	0.011(6)
C12	0.078(9)	0.097(13)	0.043(8)	0.026(7)	0.005(6)	0.025(8)
C13	0.034(5)	0.042(6)	0.048(6)	0.007(5)	0.003(4)	0.000(4)
C14	0.054(7)	0.097(12)	0.055(8)	0.007(7)	0.001(5)	0.029(7)
C15	0.29(4)	0.15(3)	0.063(14)	0.002(15)	0.03(2)	0.15(3)
F1	0.084(5)	0.065(5)	0.066(5)	0.020(4)	-0.044(4)	-0.027(4)
F2	0.027(3)	0.169(10)	0.069(5)	0.055(6)	0.001(3)	0.003(4)
F3	0.052(4)	0.120(8)	0.058(5)	0.040(5)	0.002(3)	0.003(4)
F4	0.134(8)	0.059(6)	0.076(6)	0.026(5)	0.002(5)	0.015(5)
F5	0.069(5)	0.170(11)	0.076(6)	0.061(7)	-0.017(4)	0.041(6)
F6	0.059(4)	0.033(4)	0.069(5)	0.014(3)	0.000(3)	-0.013(3)
F7	0.033(3)	0.036(4)	0.139(8)	-0.004(4)	-0.002(4)	0.007(3)
F8	0.072(5)	0.083(6)	0.070(5)	0.031(4)	-0.031(4)	-0.015(4)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 88

F9	0.107(7)	0.072(7)	0.077(6)	-0.004(5)	-0.022(5)	-0.053(5)
F10	0.131(8)	0.111(9)	0.050(5)	-0.011(5)	0.014(5)	-0.060(7)
F11	0.037(3)	0.057(4)	0.055(4)	0.014(3)	-0.002(2)	0.001(3)
F12	0.061(4)	0.089(6)	0.075(5)	0.041(5)	-0.031(4)	-0.007(4)
F13	0.064(4)	0.075(6)	0.056(5)	0.015(4)	0.003(3)	-0.011(4)
F14	0.064(5)	0.056(5)	0.195(12)	0.071(7)	-0.032(5)	-0.029(4)
F15	0.033(3)	0.088(7)	0.144(9)	0.033(6)	0.020(4)	0.015(4)
F16	0.143(9)	0.171(12)	0.130(10)	0.108(9)	0.100(8)	0.107(9)
F17	0.122(8)	0.28(2)	0.100(9)	0.119(11)	-0.053(7)	-0.134(11)
F18	0.130(7)	0.107(8)	0.043(5)	0.039(5)	0.014(4)	0.032(6)
F19	0.101(8)	0.25(2)	0.118(10)	0.109(12)	-0.058(7)	-0.069(10)
F20	0.37(3)	0.207(17)	0.078(8)	0.079(10)	0.090(12)	0.23(2)
F21	0.152(9)	0.111(9)	0.046(5)	0.031(5)	0.034(5)	0.052(7)
F22	0.041(5)	0.31(2)	0.168(13)	-0.15(2)	0.033(6)	-0.033(8)
F23	0.27(2)	0.21(2)	0.073(8)	-0.028(9)	-0.015(9)	0.19(2)
F24	1.03(9)	0.33(4)	0.069(11)	0.08(2)	0.10(3)	0.48(5)
F25	0.37(3)	0.075(11)	0.31(3)	-0.02(2)	0.24(3)	-0.03(2)

7.10 Anhang für *catena*-Poly[[*tetrakis*(μ -pentafluorpropionato)-*tetrakis*(μ -pentafluorpropionsäure)-didysprosium]-*bis*(μ -trifluoracetato)] (10a)

Tabelle 89: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **10a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Dy1	0.27910(4)	0.50020(7)	0.51617(2)	0.04911(10)
Dy2	0.85490(4)	0.49986(6)	0.69773(2)	0.04670(10)
O1	0.4632(7)	0.5648(4)	0.5566(4)	0.0718(7)
O2	0.6702(5)	0.5736(3)	0.6525(4)	0.045(2)
O3	0.4676(8)	0.4254(4)	0.5506(6)	0.087(3)
O4	0.6820(8)	0.4376(4)	0.6496(4)	0.093(3)
O5	0.1906(7)	0.5914(4)	0.5361(4)	0.0718(7)
O6	-0.0091(7)	0.5915(4)	0.6621(4)	0.0718(7)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 89

O7	0.1498(4)	0.3969(2)	0.5486(2)	0.0140(12)
O8	-0.0073(8)	0.4067(4)	0.6754(4)	0.0718(7)
O9	0.0501(5)	0.5034(9)	0.4279(3)	0.0718(7)
O10	-0.1300(6)	0.5071(6)	0.5344(3)	0.0718(7)
O11	1.0804(5)	0.4988(7)	0.8028(3)	0.075(2)
O12	1.2410(5)	0.5094(3)	0.6881(4)	0.051(2)
O13	0.3358(5)	0.5662(3)	0.3806(3)	0.027(2)
O14	0.2255(9)	0.6644(3)	0.3754(3)	0.093(3)
O15	0.3052(8)	0.4361(4)	0.3569(4)	0.0718(7)
O16	0.2171(9)	0.3415(3)	0.3970(3)	0.121(3)
O17	0.7987(7)	0.4345(3)	0.8374(4)	0.0718(7)
O18	0.759(2)	0.3481(4)	0.8108(3)	0.220(7)
O19	0.8050(9)	0.5587(4)	0.8448(4)	0.085(3)
O20	0.9722(6)	0.5607(3)	0.9628(3)	0.142(4)
C1	0.5827(9)	0.5911(2)	0.5858(6)	0.0729(7)
C2	0.6464(4)	0.65686(14)	0.5546(3)	0.0729(7)
F1	0.5584(5)	0.6820(2)	0.4874(4)	0.147(3)
F2	0.7803(6)	0.6494(2)	0.5192(4)	0.082(2)
F3	0.6537(6)	0.6942(2)	0.6313(4)	0.1135(9)
C3	0.5834(11)	0.4090(2)	0.5826(5)	0.0729(7)
C4	0.6270(5)	0.3465(2)	0.5297(3)	0.0729(7)
F4	0.7550(7)	0.3530(2)	0.4908(4)	0.123(3)
F5	0.5293(6)	0.3338(2)	0.4628(4)	0.166(3)
F6	0.6324(7)	0.3013(2)	0.5921(3)	0.1135(9)
C5	0.0791(14)	0.6194(5)	0.6167(8)	0.0729(7)
C6	0.1037(13)	0.6875(6)	0.6465(7)	0.0729(7)
F7	-0.0093(7)	0.7153(3)	0.6575(7)	0.146(4)
F8	0.1454(8)	0.7217(4)	0.5492(5)	0.1135(9)
C7	0.2003(5)	0.7113(2)	0.7124(3)	0.0729(7)
F9	0.3366(6)	0.6903(3)	0.6940(4)	0.145(4)
F10	0.1618(6)	0.6933(3)	0.8017(4)	0.118(3)
F11	0.1987(6)	0.7739(3)	0.7072(4)	0.130(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 89

C8	0.075(2)	0.3837(6)	0.6076(9)	0.0729(7)
C9	0.0871(13)	0.3060(6)	0.6372(8)	0.0729(7)
F12	-0.0456(6)	0.2852(3)	0.6709(5)	0.069(2)
F13	0.1326(11)	0.2774(3)	0.5604(5)	0.124(3)
C10	0.2103(5)	0.3017(3)	0.7355(3)	0.0729(7)
F14	0.2289(7)	0.2396(4)	0.7628(4)	0.1135(9)
F15	0.1546(7)	0.3355(4)	0.8128(5)	0.190(4)
F16	0.3457(8)	0.3266(4)	0.7094(4)	0.241(5)
C11	-0.0822(8)	0.4997(9)	0.4499(4)	0.066(2)
C12	-0.2029(10)	0.5199(3)	0.3623(3)	0.0729(7)
F17	-0.3276(8)	0.4749(4)	0.3913(4)	0.1135(9)
F18	-0.1893(9)	0.5784(3)	0.3302(5)	0.128(3)
C13	-0.1608(4)	0.4865(3)	0.2677(2)	0.270(7)
F19	-0.1302(7)	0.4249(3)	0.2870(2)	0.211(5)
F20	-0.0385(6)	0.5147(3)	0.2297(3)	0.128(3)
F21	-0.2764(6)	0.4903(3)	0.2020(3)	0.178(4)
C14	1.2024(7)	0.5105(4)	0.7735(4)	0.029(2)
C15	1.3361(9)	0.4811(2)	0.8425(6)	0.0729(7)
F22	1.2995(8)	0.4552(4)	0.9318(5)	0.1135(9)
F23	1.4506(5)	0.4570(4)	0.8160(3)	0.115(3)
C16	1.3960(5)	0.5441(2)	0.8831(3)	0.0729(7)
F24	1.4919(7)	0.5330(2)	0.9570(5)	0.260(5)
F25	1.2827(6)	0.5788(2)	0.9151(5)	0.1135(9)
F26	1.4655(8)	0.5753(2)	0.8122(4)	0.311(7)
C17	0.2983(13)	0.6131(6)	0.3421(8)	0.0729(7)
C18	0.3837(6)	0.6386(6)	0.2348(4)	0.0729(7)
F27	0.3962(11)	0.7034(3)	0.2447(5)	0.122(3)
F28	0.4892(8)	0.6108(5)	0.2370(4)	0.189(3)
C19	0.2513(4)	0.6372(2)	0.1616(2)	0.0729(7)
F31	0.1503(6)	0.6785(3)	0.1883(3)	0.1135(9)
F30	0.1920(5)	0.5803(3)	0.1604(4)	0.1135(9)
F29	0.2981(4)	0.6514(3)	0.0735(4)	0.1135(9)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 89

C20	0.2937(10)	0.3776(4)	0.3520(3)	0.0729(7)
C21	0.3518(5)	0.3542(2)	0.2528(3)	0.0729(7)
F32	0.4297(7)	0.3038(3)	0.2347(8)	0.244(5)
F33	0.4771(11)	0.4012(4)	0.2042(4)	0.189(3)
C22	0.2649(5)	0.3784(3)	0.1626(2)	0.0729(7)
F34	0.2786(7)	0.4387(4)	0.1569(3)	0.1135(9)
F35	0.1261(7)	0.3640(4)	0.1702(3)	0.169(5)
F36	0.3169(7)	0.3527(4)	0.0849(3)	0.355(9)
C23	0.8091(11)	0.3826(3)	0.8768(6)	0.207(7)
C24	0.8568(5)	0.3795(5)	0.9835(11)	0.322(11)
F37	0.9913(5)	0.3561(4)	0.9866(6)	0.411(8)
F38	0.771(2)	0.4184(7)	1.0550(7)	0.268(6)
C25	0.7510(8)	0.3256(4)	0.9926(5)	0.207(7)
F39	0.7598(11)	0.2898(5)	0.9164(8)	0.441(9)
F40	0.6167(12)	0.3469(4)	0.9993(8)	0.302(9)
F41	0.7849(11)	0.2934(5)	1.0702(8)	0.572(14)
C26	0.8447(5)	0.5725(3)	0.9293(3)	0.218(6)
C27	0.7450(4)	0.6080(2)	1.0019(4)	0.0729(7)
F42	0.8124(13)	0.6316(7)	1.0877(6)	0.205(5)
F43	0.6194(5)	0.5793(4)	1.0178(5)	0.220(6)
C28	0.7250(6)	0.6750(2)	0.9597(3)	0.0729(7)
F44	0.6492(8)	0.6710(2)	0.8591(5)	0.216(5)
F45	0.8769(8)	0.7062(2)	0.9503(5)	0.1135(9)
F46	0.6290(8)	0.7139(2)	1.0278(4)	0.290(4)
H1	0.210(3)	0.6392(4)	0.4234(5)	0.100
H2	0.1946(14)	0.3586(4)	0.4525(3)	0.100
H3	0.754(6)	0.3610(6)	0.7514(4)	0.100
H4	0.988(3)	0.5412(5)	0.9092(5)	0.100

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

2) für Wasserstoffatome

7. Anhang

Tabelle 90: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **10a**.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Dy1	0.0315(2)	0.0686(2)	0.0470(2)	-0.0002(7)	-0.00611(13)	-0.0035(7)
Dy2	0.0351(2)	0.0592(2)	0.0456(2)	0.0026(6)	-0.00511(13)	-0.0029(7)
O1	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O2	0.010(3)	0.061(4)	0.065(3)	0.019(3)	-0.001(2)	0.022(3)
O3	0.056(4)	0.096(5)	0.112(5)	0.051(4)	0.043(4)	0.068(3)
O4	0.131(5)	0.083(6)	0.062(3)	-0.022(4)	-0.074(3)	0.027(5)
O5	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O6	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O7	0.000(2)	0.018(3)	0.025(2)	0.005(2)	0.025(2)	-0.011(2)
O8	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O9	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O10	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O11	0.047(2)	0.124(4)	0.055(3)	0.036(6)	-0.018(2)	-0.055(6)
O12	0.036(3)	0.030(4)	0.088(3)	-0.003(4)	0.002(2)	-0.013(3)
O13	0.015(2)	0.048(3)	0.018(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	0.002(2)
O14	0.114(6)	0.114(7)	0.052(3)	0.010(4)	0.061(4)	0.002(5)
O15	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.0056(2)
O16	0.206(7)	0.055(4)	0.100(5)	-0.013(4)	-0.056(5)	-0.089(4)
O17	0.0560(12)	0.114(2)	0.0447(9)	0.009(2)	-0.0152(9)	0.006(2)
O18	0.44(2)	0.167(8)	0.056(4)	0.081(5)	0.013(8)	-0.104(10)
O19	0.088(6)	0.116(7)	0.050(4)	-0.007(4)	0.023(4)	-0.004(5)
O20	0.028(3)	0.235(11)	0.160(6)	-0.043(7)	-0.065(3)	0.014(5)
C1	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
C2	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F1	0.132(6)	0.120(4)	0.187(5)	0.139(3)	-0.041(4)	-0.005(4)
F2	0.024(3)	0.065(4)	0.155(5)	0.033(4)	-0.016(3)	-0.008(3)
F3	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
C3	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
C4	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F4	0.205(8)	0.112(6)	0.054(3)	0.017(4)	0.060(4)	0.069(5)
F5	0.216(5)	0.134(7)	0.143(4)	-0.009(4)	-0.150(3)	0.003(5)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 90

F6	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.008(2)
C5	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
C6	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F7	0.082(4)	0.057(4)	0.295(9)	-0.030(5)	-0.078(5)	-0.008(4)
F8	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
C7	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F9	0.040(3)	0.175(8)	0.217(7)	-0.043(6)	-0.060(4)	-0.003(4)
F10	0.178(6)	0.091(5)	0.083(4)	-0.005(4)	-0.046(4)	-0.044(5)
F11	0.217(8)	0.060(4)	0.115(5)	-0.024(4)	0.033(6)	-0.056(5)
C8	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
C9	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F12	0.034(3)	0.071(4)	0.103(4)	0.015(3)	0.022(3)	-0.034(3)
F13	0.262(8)	0.010(3)	0.104(4)	-0.005(3)	0.116(4)	0.015(4)
C10	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F14	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
F15	0.251(9)	0.190(9)	0.126(5)	0.060(6)	-0.110(5)	-0.059(8)
F16	0.318(11)	0.136(6)	0.262(9)	0.129(6)	-0.148(8)	-0.132(7)
C11	0.056(4)	0.123(6)	0.019(3)	0.021(7)	-0.002(3)	0.069(6)
C12	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F17	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
F18	0.218(6)	0.039(3)	0.124(4)	-0.027(3)	-0.104(4)	0.064(4)
C13	0.227(8)	0.37(2)	0.206(7)	-0.197(9)	-0.183(5)	0.072(14)
F19	0.182(7)	0.183(10)	0.264(9)	-0.068(8)	-0.127(6)	0.023(8)
F20	0.115(4)	0.207(9)	0.062(3)	0.040(5)	-0.019(3)	-0.043(7)
F21	0.127(4)	0.297(9)	0.108(4)	0.099(6)	-0.057(3)	0.019(9)
C14	0.022(3)	0.041(6)	0.024(3)	0.003(4)	0.012(2)	-0.018(4)
C15	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F22	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
F23	0.044(2)	0.267(7)	0.032(2)	-0.058(3)	-0.029(2)	0.095(3)
C16	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F24	0.132(3)	0.379(14)	0.261(5)	-0.188(6)	-0.162(3)	0.060(6)
F25	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 90

F26	0.261(14)	0.41(2)	0.265(10)	0.235(9)	-0.011(10)	0.040(13)
C17	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
C18	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F27	0.229(8)	0.052(4)	0.088(4)	-0.001(3)	0.088(4)	-0.013(5)
F28	0.102(5)	0.373(8)	0.094(3)	0.172(4)	0.075(3)	0.129(5)
C19	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F31	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
F30	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
F29	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
C20	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
C21	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F32	0.167(5)	0.285(10)	0.275(10)	-0.129(8)	-0.126(6)	0.178(5)
F33	0.314(8)	0.213(6)	0.044(3)	-0.082(3)	0.084(4)	-0.210(5)
C22	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F34	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)
F35	0.106(5)	0.348(13)	0.050(3)	-0.029(6)	-0.042(3)	0.027(7)
F36	0.64(2)	0.42(2)	0.016(3)	-0.044(6)	0.129(6)	-0.11(2)
C23	0.173(9)	0.41(2)	0.039(4)	-0.054(7)	-0.051(5)	0.107(11)
C24	0.40(3)	0.32(2)	0.254(14)	-0.208(11)	0.06(2)	0.16(2)
F37	0.254(6)	0.64(2)	0.329(8)	0.105(10)	-0.237(5)	0.124(10)
F38	0.29(2)	0.371(12)	0.142(5)	-0.182(6)	0.066(7)	-0.010(12)
C25	0.173(9)	0.41(2)	0.039(4)	-0.054(7)	-0.051(5)	0.107(11)
F39	0.65(2)	0.150(6)	0.52(2)	-0.111(9)	0.036(17)	-0.290(7)
F40	0.320(15)	0.49(2)	0.096(6)	0.004(11)	-0.070(8)	-0.07(2)
F41	0.75(4)	0.428(14)	0.53(2)	0.410(10)	-0.02(2)	-0.12(2)
C26	0.136(11)	0.338(13)	0.185(7)	-0.228(6)	0.101(6)	-0.015(10)
C27	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F42	0.190(9)	0.321(13)	0.103(6)	0.046(8)	0.002(6)	0.102(9)
F43	0.098(6)	0.51(2)	0.050(4)	0.002(7)	0.007(4)	0.088(9)
C28	0.0729(12)	0.0761(14)	0.0694(11)	0.020(2)	-0.0103(10)	-0.008(2)
F44	0.242(8)	0.236(12)	0.166(6)	-0.012(8)	-0.134(5)	0.038(9)
F45	0.108(2)	0.146(2)	0.0852(11)	-0.0091(13)	-0.0250(11)	0.010(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 90

F46	0.275(8)	0.350(9)	0.241(7)	-0.227(6)	-0.152(6)	0.242(7)
-----	----------	----------	----------	-----------	-----------	----------

7.11 Anhang für *catena*-Poly[[*catena*-poly[*diaqua-bis*(μ -trifluoracetato)-*bis*(trifluoressigsäure)-*dineodym*]-*bis*(μ -trifluoracetato)]-*bis*(μ -trifluoracetato)]
(11a)

Tabelle 91: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **11a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Nd1	0.193116(9)	0.11292(2)	0.97898(2)	0.01787(10)
O1	0.12488(13)	0.1021(3)	0.7792(3)	0.0236(8)
O2	0.14875(13)	-0.0005(3)	0.6119(4)	0.0262(8)
O3	0.20034(14)	-0.0632(3)	0.8853(4)	0.0262(8)
O4	0.20536(13)	-0.1874(3)	0.7213(3)	0.0224(8)
O5	0.2049(2)	0.2964(3)	0.9179(4)	0.0280(8)
O6	0.23192(13)	0.4579(3)	0.8845(3)	0.0223(8)
O7	0.12011(14)	0.2219(3)	1.0399(4)	0.0338(9)
O8	0.0562(2)	0.2268(4)	0.8731(5)	0.0425(12)
O9	0.2480(2)	0.1181(4)	0.8090(4)	0.0244(8)
C1	0.1188(2)	0.0487(4)	0.6670(5)	0.0229(11)
C2	0.0668(2)	0.0426(6)	0.5916(6)	0.040(2)
C3	0.1967(2)	-0.1544(4)	0.8383(5)	0.0203(10)
C4	0.1777(2)	-0.2371(4)	0.9351(5)	0.0252(11)
C5	0.2005(2)	0.3880(4)	0.8666(5)	0.0218(10)
C6	0.1520(2)	0.4165(4)	0.7788(5)	0.0274(12)
C9	0.0799(2)	0.2497(5)	0.9938(6)	0.0309(13)
C10	0.0510(2)	0.3181(6)	1.0838(7)	0.044(2)
F1	0.06421(14)	0.0285(4)	0.4550(4)	0.0580(12)
F2	0.0450(2)	-0.0408(5)	0.6395(5)	0.085(2)
F3	0.0415(2)	0.1268(5)	0.6124(6)	0.101(2)
F4	0.1795(2)	-0.3350(3)	0.8874(4)	0.0506(10)
F5	0.13269(13)	-0.2166(3)	0.9491(4)	0.0414(8)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 91

F6	0.20302(14)	-0.2350(3)	1.0631(3)	0.0469(10)
F7	0.12937(13)	0.3330(3)	0.7201(4)	0.0447(9)
F8	0.12352(13)	0.4616(3)	0.8611(4)	0.0452(9)
F9	0.15819(14)	0.4860(3)	0.6780(4)	0.0506(10)
F10	0.0716(2)	0.3300(7)	1.2074(7)	0.137(3)
F11	0.0090(2)	0.2873(7)	1.0819(8)	0.139(3)
F12	0.0476(4)	0.4140(6)	1.0358(10)	0.167(4)
H1	0.071(3)	0.192(6)	0.839(7)	0.04(2)
H2	0.256(3)	0.076(6)	0.767(7)	0.03(2)
H3	0.260(3)	0.168(5)	0.790(8)	0.05(2)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 92: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **11**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0.0241(2)	0.0145(2)	0.01550(14)	0.00008(11)	0.00432(9)	0.00021(12)
O1	0.028(2)	0.022(2)	0.020(2)	-0.003(2)	0.0049(14)	0.004(2)
O2	0.030(2)	0.027(2)	0.022(2)	-0.005(2)	0.007(2)	0.006(2)
O3	0.038(2)	0.016(2)	0.026(2)	-0.003(2)	0.007(2)	-0.003(2)
O4	0.029(2)	0.022(2)	0.017(2)	0.0011(14)	0.0062(14)	0.002(2)
O5	0.046(2)	0.015(2)	0.025(2)	0.005(2)	0.009(2)	0.003(2)
O6	0.025(2)	0.020(2)	0.021(2)	0.0009(14)	0.0031(14)	-0.001(2)
O7	0.029(2)	0.042(2)	0.030(2)	-0.008(2)	0.004(2)	0.007(2)
O8	0.033(2)	0.056(3)	0.039(2)	-0.015(2)	0.004(2)	0.010(2)
O9	0.036(2)	0.016(2)	0.023(2)	-0.002(2)	0.013(2)	-0.004(2)
C1	0.029(3)	0.018(3)	0.022(2)	0.002(2)	0.005(2)	-0.002(2)
C2	0.029(3)	0.059(5)	0.031(3)	-0.014(3)	-0.001(2)	0.004(3)
C3	0.023(2)	0.016(2)	0.023(2)	-0.001(2)	0.005(2)	0.004(2)
C4	0.031(3)	0.024(3)	0.023(2)	-0.004(2)	0.011(2)	-0.002(2)
C5	0.029(3)	0.020(3)	0.018(2)	-0.004(2)	0.007(2)	0.000(2)
C6	0.032(3)	0.025(3)	0.025(3)	0.001(2)	0.003(2)	0.002(2)
C9	0.030(3)	0.030(3)	0.034(3)	-0.002(2)	0.007(2)	-0.003(2)
C10	0.030(3)	0.054(5)	0.049(4)	-0.013(3)	0.012(3)	0.005(3)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 92

F1	0.042(2)	0.095(3)	0.034(2)	-0.017(2)	-0.004(2)	0.005(2)
F2	0.046(3)	0.134(5)	0.075(3)	0.001(3)	0.004(2)	-0.041(3)
F3	0.060(3)	0.120(5)	0.108(4)	-0.074(4)	-0.040(3)	0.060(3)
F4	0.089(3)	0.013(2)	0.059(2)	-0.002(2)	0.042(2)	-0.006(2)
F5	0.037(2)	0.040(2)	0.051(2)	0.005(2)	0.021(2)	-0.003(2)
F6	0.056(2)	0.058(3)	0.026(2)	0.0154(2)	-0.001(2)	-0.007(2)
F7	0.038(2)	0.040(2)	0.054(2)	-0.0122(2)	-0.002(2)	-0.007(2)
F8	0.034(2)	0.048(2)	0.053(2)	-0.010(2)	0.005(2)	0.0122(2)
F9	0.044(2)	0.058(3)	0.045(2)	0.028(2)	-0.008(2)	-0.003(2)
F10	0.091(4)	0.228(8)	0.084(4)	-0.092(5)	-0.014(3)	0.074(5)
F11	0.066(4)	0.179(7)	0.187(7)	-0.134(6)	0.071(4)	-0.040(4)
F12	0.251(11)	0.079(5)	0.207(9)	0.018(5)	0.155(9)	0.077(6)

7.12 catena-Poly[[catena-poly[tetraqua-bis(μ -trifluoracetato)-dipraseodym]-bis(μ -trifluoracetato)]-bis(μ -trifluoracetato)]—Wasser (1/2x) mit x = 0.735 (12)

Tabelle 93: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 12.

Atom (s.o.f.)	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Pr1	0.363358(10)	0.637767(9)	0.463930(12)	0.00775(6)
O1	0.2577(2)	0.75667(13)	0.5754(2)	0.0155(4)
O2	0.2057(2)	0.84592(13)	0.7493(2)	0.0141(3)
O3	0.3995(2)	0.45381(12)	0.3994(2)	0.0122(3)
O4	0.45499(14)	0.29052(12)	0.3656(2)	0.0109(3)
O5	0.3888(2)	0.81599(13)	0.3693(2)	0.0128(3)
O6	0.3766(2)	0.94294(12)	0.2047(2)	0.0115(3)
O7	0.5057(2)	0.63449(13)	0.3179(2)	0.0133(4)
O8	0.1801(2)	0.5361(2)	0.4761(2)	0.0226(4)
O9 (0.735(7))	0.0639(3)	0.4370(3)	0.6651(3)	0.0366(11)
C1	0.1870(2)	0.8022(2)	0.6321(2)	0.0119(4)
C2 (0.57(7))	0.0563(5)	0.7896(7)	0.5547(7)	0.019(2)
C2A (0.43(2))	0.0598(6)	0.8191(8)	0.5382(8)	0.013(2)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 93

C3	0.3825(2)	0.3648(2)	0.3448(2)	0.0094(4)
C4	0.2611(2)	0.3407(2)	0.2459(3)	0.0144(5)
C5	0.3708(2)	0.9062(2)	0.3225(2)	0.0108(4)
C6	0.3307(2)	0.9865(2)	0.4219(3)	0.0147(5)
F1 (0.57(2))	0.0409(17)	0.7936(11)	0.4149(11)	0.048(3)
F1A (0.43(2))	0.052(2)	0.7976(12)	0.4029(13)	0.033(3)
F2 (0.57(2))	0.0100(6)	0.7000(8)	0.5860(8)	0.039(2)
F2A (0.43(2))	-0.0076(8)	0.7455(13)	0.5823(9)	0.038(2)
F3 (0.57(2))	-0.0099(5)	0.8681(8)	0.5875(10)	0.045(2)
F3A (0.43(2))	0.0143(8)	0.9112(10)	0.5516(8)	0.032(2)
F4	0.20061(14)	0.42653(12)	0.1976(2)	0.0257(4)
F5	0.2721(2)	0.2845(2)	0.1345(2)	0.0376(5)
F6	0.1960(2)	0.2845(2)	0.3143(2)	0.0370(5)
F7	0.3396(2)	1.08580(11)	0.3834(2)	0.0270(4)
F8	0.21666(14)	0.96913(13)	0.4210(2)	0.0249(3)
F9	0.3920(2)	0.97697(13)	0.5555(2)	0.0251(4)
H1	0.522(3)	0.680(3)	0.273(4)	0.030(10)
H2	0.539(3)	0.582(3)	0.303(3)	0.019(8)
H3	0.175(4)	0.510(4)	0.540(5)	0.053(14)
H4	0.122(4)	0.545(3)	0.424(4)	0.043(12)
H5 (0.735(7))	0.0885	0.4723	0.7378	0.055
H6 (0.735(7))	0.0754	0.3749	0.6917	0.055
C3	0.3825(2)	0.3648(2)	0.3448(2)	0.0094(4)

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 94: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **12**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.00956(8)	0.00690(8)	0.00705(8)	-0.00055(4)	0.00250(5)	-0.00053(4)
O1	0.0156(9)	0.0183(8)	0.0150(8)	-0.0002(7)	0.0082(7)	0.0050(7)
O2	0.0172(9)	0.0149(8)	0.0095(8)	-0.0020(6)	0.0018(7)	0.0034(7)
O3	0.0154(8)	0.0087(7)	0.0127(8)	-0.0018(6)	0.0037(7)	-0.0024(6)
O4	0.0106(8)	0.0109(7)	0.0116(8)	-0.0007(6)	0.0035(6)	0.0001(6)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 94

O5	0.0162(8)	0.0082(7)	0.0149(8)	0.0012(6)	0.0055(7)	0.0011(6)
O6	0.0151(8)	0.0102(7)	0.0106(8)	-0.0018(6)	0.0058(6)	-0.0017(6)
O7	0.0201(9)	0.0079(8)	0.0151(9)	0.0032(7)	0.0107(7)	0.0042(7)
O8	0.0167(10)	0.0304(11)	0.0201(10)	0.0024(9)	0.0036(8)	-0.0086(8)
O9	0.028(2)	0.054(2)	0.029(2)	-0.0012(14)	0.0083(13)	-0.021(2)
C1	0.0117(11)	0.0133(10)	0.0115(10)	0.0023(9)	0.0042(9)	-0.0001(9)
C2	0.018(2)	0.019(2)	0.019(2)	-0.0002(10)	0.0046(9)	0.0001(10)
C2A	0.012(2)	0.013(2)	0.013(2)	0.0002(10)	0.0027(10)	-0.0004(10)
C3	0.0099(11)	0.0112(10)	0.0081(10)	0.0000(8)	0.0041(8)	-0.0031(8)
C4	0.0137(12)	0.0117(10)	0.0170(12)	-0.0012(9)	0.0019(9)	-0.0019(9)
C5	0.0092(10)	0.0118(10)	0.0118(10)	-0.0017(8)	0.0032(8)	-0.0013(8)
C6	0.0182(12)	0.0134(11)	0.0140(11)	0.0006(9)	0.0069(9)	0.0007(9)
F1	0.026(5)	0.091(6)	0.021(4)	0.000(3)	-0.005(3)	-0.008(3)
F1A	0.020(5)	0.066(6)	0.010(4)	-0.012(3)	0.000(3)	0.006(4)
F2	0.024(2)	0.042(3)	0.054(3)	-0.012(3)	0.013(2)	-0.017(2)
F2A	0.021(3)	0.055(6)	0.039(3)	0.001(4)	0.007(2)	-0.021(4)
F3	0.017(2)	0.049(4)	0.063(3)	-0.011(3)	0.001(2)	0.016(2)
F3A	0.021(3)	0.043(4)	0.027(3)	-0.005(3)	-0.005(2)	0.018(3)
F4	0.0216(8)	0.0198(8)	0.0280(9)	0.0028(7)	-0.0089(7)	0.0048(6)
F5	0.0238(9)	0.0509(12)	0.0309(9)	-0.0291(9)	-0.0074(7)	0.0073(8)
F6	0.0135(8)	0.0468(11)	0.0469(11)	0.0232(9)	-0.0005(8)	-0.0119(8)
F7	0.0479(11)	0.0103(7)	0.0303(9)	-0.0017(6)	0.0242(8)	0.0010(7)
F8	0.0186(8)	0.0263(8)	0.0335(9)	-0.0007(7)	0.0133(7)	0.0033(6)
F9	0.0338(9)	0.0290(8)	0.0124(7)	-0.0051(6)	0.0052(7)	0.0030(7)

7.13 Anhang für catena-Poly[[triaqua-tris(μ -trifluoracetato)-dieuropium]-tris(μ -trifluoracetato)]—Trifluoressigsäure (1/2) (13)
Tabelle 95: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 13.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$
Eu1	0.80206(11)	0.37313(8)	0.25418(4)	0.0249(2)
Eu2	0.38848(11)	0.18907(8)	0.25319(4)	0.0257(2)
O1	0.592(2)	0.1391(12)	0.1460(6)	0.032(3)
O2	0.627(2)	0.2914(12)	0.2000(6)	0.032(3)
O3	0.531(2)	0.4618(13)	0.3208(7)	0.037(3)
O4	0.337(2)	0.3685(14)	0.3228(7)	0.041(3)
O5	0.804(2)	0.1790(13)	0.3200(7)	0.042(4)
O6	0.609(2)	0.093(2)	0.3149(7)	0.047(4)
O7	0.995(2)	0.462(2)	0.1863(7)	0.045(4)
O8	1.271(2)	0.383(2)	0.1883(7)	0.041(4)
O9	0.481(2)	-0.0521(12)	0.2535(5)	0.067(6)
O10	0.799(2)	0.563(2)	0.3120(7)	0.042(4)
O11	0.244(2)	0.1249(13)	0.3603(6)	0.035(3)
O12	0.059(2)	0.2857(12)	0.3077(6)	0.028(3)
O13	0.256(2)	0.117(2)	0.1819(7)	0.050(4)
O14	-0.025(2)	0.1820(12)	0.1911(7)	0.039(4)
O15	0.626(2)	0.565(2)	0.1937(8)	0.046(4)
O16	0.370(2)	-0.0598(14)	0.4507(6)	0.053(4)
O17	0.535(2)	-0.2020(14)	0.3700(7)	0.039(4)
O18	0.637(2)	-0.1890(14)	0.1342(6)	0.043(4)
O19	0.666(2)	-0.0423(13)	0.0536(6)	0.053(4)
C1	0.643(2)	0.226(2)	0.1478(6)	0.031(3)
C2	0.722(3)	0.279(2)	0.0830(9)	0.058(7)
C3	0.387(3)	0.455(2)	0.3333(9)	0.033(5)
C4	0.249(4)	0.579(2)	0.368(2)	0.068(8)
C5	0.741(3)	0.093(2)	0.3276(11)	0.041(5)
C6	0.858(3)	-0.043(2)	0.3568(12)	0.049(6)
C7	1.135(2)	0.462(2)	0.1708(9)	0.031(3)

7. Anhang

C8	1.156(3)	0.578(2)	0.1261(12)	0.043(6)
C9	0.104(2)	0.2206(2)	0.3590(6)	0.031(3)
C10	-0.022(2)	0.257(2)	0.4246(8)	0.046(6)
C11	0.119(3)	0.109(2)	0.1738(10)	0.041(6)
C12	0.145(3)	-0.023(2)	0.1433(12)	0.043(5)
C13	0.663(2)	-0.158(2)	0.0762(10)	0.038(5)
C14	0.716(4)	-0.263(3)	0.0204(11)	0.057(7)
C15	0.485(3)	-0.173(2)	0.4271(10)	0.035(5)
C16	0.556(3)	-0.268(2)	0.4806(10)	0.046(6)
F1	0.817(2)	0.3517(12)	0.0902(6)	0.052(3)
F2	0.799(3)	0.195(2)	0.0402(8)	0.112(6)
F3	0.589(2)	0.377(2)	0.0565(7)	0.088(5)
F4	0.102(2)	0.583(2)	0.3734(16)	0.155(11)
F5	0.253(3)	0.687(2)	0.340(2)	0.21(2)
F6	0.275(4)	0.591(3)	0.4228(14)	0.211(14)
F7	0.875(2)	-0.147(2)	0.3178(10)	0.089(6)
F8	1.009(2)	-0.048(2)	0.3568(13)	0.109(7)
F9	0.787(2)	-0.074(2)	0.4148(8)	0.089(5)
F10	1.287(2)	0.608(2)	0.1306(10)	0.081(5)
F11	1.020(2)	0.6894(2)	0.1317(10)	0.089(6)
F12	1.175(3)	0.549(2)	0.0625(7)	0.098(6)
F13	-0.173(2)	0.3419(14)	0.4176(7)	0.062(4)
F14	0.035(2)	0.322(3)	0.4603(8)	0.121(7)
F15	-0.040(2)	0.152(2)	0.4581(8)	0.104(7)
F16	0.261(2)	-0.056(2)	0.0913(10)	0.093(6)
F17	0.012(2)	-0.035(2)	0.134(2)	0.164(9)
F18	0.197(4)	-0.126(2)	0.1861(12)	0.144(8)
F19	0.618(9)	-0.191(4)	-0.030(2)	0.15(3)
F19	0.596(4)	-0.227(4)	-0.013(2)	0.076(11)
F20	0.760(6)	-0.374(3)	0.0450(14)	0.075(12)
F20	0.638(6)	-0.348(4)	0.041(2)	0.107(11)
F21	0.849(3)	-0.260(3)	-0.0179(13)	0.059(8)
F21	0.865(7)	-0.340(4)	0.008(5)	0.23(3)

7. Anhang

F22	0.581(3)	-0.208(2)	0.5308(9)	0.111(7)
F23	0.719(3)	-0.355(2)	0.4602(8)	0.089(6)
F24	0.448(5)	-0.291(6)	0.519(3)	0.15(2)
F24	0.493(5)	-0.358(3)	0.499(2)	0.076(11)
H1	0.67(4)	0.60(4)	0.16(2)	0.100
H2	0.56(5)	0.60(4)	0.18(2)	0.100
H3	0.73(4)	0.60(4)	0.34(2)	0.100
H4	0.83(4)	0.61(4)	0.33(2)	0.100
H5	0.51(3)	-0.101(4)	0.220(2)	0.100
H6	0.523(6)	-0.08(2)	0.289(2)	0.100
H7	0.330(5)	-0.008(3)	0.4191(14)	0.100
H8	0.648(7)	0.007(3)	0.086(2)	0.100

1) $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$ 2) für Wasserstoffatome

Tabelle 96: Anisotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **13**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0.0224(4)	0.0202(4)	0.0334(5)	-0.0007(3)	-0.0121(4)	-0.0058(3)
Eu2	0.0246(5)	0.0221(4)	0.0306(5)	-0.0020(3)	-0.0088(4)	-0.0068(3)
O1	0.043(7)	0.036(6)	0.028(6)	-0.004(5)	-0.018(5)	-0.023(5)
O2	0.034(6)	0.035(6)	0.041(7)	-0.001(5)	-0.017(6)	-0.023(5)
O3	0.029(7)	0.024(6)	0.055(8)	-0.011(6)	-0.002(6)	-0.005(5)
O4	0.051(8)	0.044(7)	0.038(7)	-0.015(6)	-0.010(6)	-0.026(6)
O5	0.045(8)	0.033(7)	0.052(8)	0.023(6)	-0.033(6)	-0.014(6)
O6	0.035(7)	0.055(8)	0.059(9)	0.029(7)	-0.030(7)	-0.023(6)
O7	0.035(7)	0.053(8)	0.052(8)	0.007(7)	-0.009(7)	-0.022(6)
O8	0.034(7)	0.047(8)	0.042(7)	0.018(6)	-0.022(6)	-0.012(6)
O9	0.13(2)	0.020(7)	0.045(8)	-0.002(6)	-0.031(10)	-0.011(8)
O10	0.039(8)	0.040(7)	0.048(8)	-0.016(6)	-0.009(7)	-0.011(6)
O11	0.028(7)	0.038(7)	0.041(7)	-0.005(6)	-0.016(6)	-0.008(6)
O12	0.026(6)	0.025(6)	0.031(6)	0.009(5)	-0.014(5)	-0.007(5)
O13	0.030(7)	0.074(9)	0.054(8)	-0.032(7)	-0.009(7)	-0.020(7)
O14	0.041(8)	0.016(6)	0.059(8)	-0.010(6)	-0.021(7)	-0.001(5)
O15	0.046(9)	0.038(8)	0.051(8)	0.016(6)	-0.025(7)	-0.008(7)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 96

O16	0.061(10)	0.047(9)	0.037(8)	0.001(7)	-0.013(7)	-0.005(8)
O17	0.045(8)	0.032(7)	0.037(7)	-0.002(6)	-0.011(6)	-0.008(6)
O18	0.058(9)	0.029(7)	0.031(7)	0.002(6)	-0.011(7)	-0.004(7)
O19	0.085(11)	0.042(8)	0.036(7)	-0.002(6)	-0.011(8)	-0.026(8)
C1	0.021(5)	0.038(5)	0.031(5)	-0.016(4)	0.008(5)	-0.010(4)
C2	0.07(2)	0.038(11)	0.048(13)	0.004(10)	0.019(12)	-0.014(11)
C3	0.028(10)	0.032(10)	0.032(10)	0.000(8)	-0.005(8)	-0.001(8)
C4	0.08(2)	0.036(11)	0.09(2)	-0.026(11)	0.02(2)	-0.033(11)
C5	0.034(11)	0.032(10)	0.056(13)	-0.005(9)	0.003(10)	-0.016(8)
C6	0.045(11)	0.049(12)	0.070(14)	0.005(10)	-0.041(11)	-0.022(9)
C7	0.021(5)	0.038(5)	0.031(5)	-0.016(4)	0.008(5)	-0.010(4)
C8	0.025(10)	0.015(8)	0.079(15)	0.001(9)	-0.004(10)	-0.001(7)
C9	0.021(5)	0.038(5)	0.031(5)	-0.016(4)	0.008(5)	-0.010(4)
C10	0.038(12)	0.044(12)	0.042(12)	0.003(10)	0.008(10)	-0.007(10)
C11	0.030(11)	0.045(11)	0.036(10)	0.019(9)	-0.026(9)	0.005(9)
C12	0.027(10)	0.040(11)	0.060(13)	0.008(10)	-0.026(10)	-0.005(9)
C13	0.039(11)	0.025(9)	0.046(11)	0.010(8)	-0.028(9)	-0.001(8)
C14	0.07(2)	0.055(14)	0.041(12)	0.016(10)	-0.013(12)	-0.022(13)
C15	0.044(11)	0.025(9)	0.043(11)	0.008(8)	-0.025(9)	-0.013(8)
C16	0.041(12)	0.052(13)	0.034(10)	0.014(9)	-0.020(9)	-0.002(10)
F1	0.058(6)	0.051(6)	0.060(8)	0.005(6)	0.001(6)	-0.042(5)
F2	0.170(13)	0.116(11)	0.071(9)	-0.051(8)	0.068(10)	-0.105(10)
F3	0.091(9)	0.150(13)	0.056(8)	0.055(8)	-0.041(7)	-0.079(9)
F4	0.024(8)	0.114(13)	0.32(3)	-0.13(2)	0.021(13)	-0.011(9)
F5	0.07(2)	0.059(13)	0.42(5)	0.02(2)	0.05(2)	0.025(11)
F6	0.15(2)	0.26(3)	0.16(2)	-0.17(2)	-0.04(2)	0.04(2)
F7	0.062(10)	0.045(8)	0.14(2)	0.010(9)	-0.037(11)	0.005(7)
F8	0.058(9)	0.045(8)	0.23(2)	0.042(11)	-0.086(12)	-0.013(7)
F9	0.110(12)	0.090(11)	0.079(10)	0.048(8)	-0.046(9)	-0.048(10)
F10	0.064(9)	0.057(8)	0.121(13)	0.036(8)	-0.011(9)	-0.033(7)
F11	0.057(9)	0.058(9)	0.14(2)	0.024(10)	-0.003(10)	-0.020(7)
F12	0.17(2)	0.111(13)	0.043(8)	0.013(8)	-0.021(10)	-0.081(12)

7. Anhang

Fortsetzung Tabelle 96

F13	0.034(7)	0.057(8)	0.070(9)	-0.007(7)	0.014(7)	0.002(6)
F14	0.057(9)	0.25(2)	0.077(10)	-0.091(12)	0.005(8)	-0.067(11)
F15	0.074(12)	0.12(2)	0.064(10)	0.042(10)	0.017(9)	-0.003(11)
F16	0.086(12)	0.079(11)	0.105(12)	-0.047(9)	-0.012(10)	-0.013(9)
F17	0.090(12)	0.076(9)	0.34(3)	-0.139(12)	-0.07(2)	-0.002(9)
F18	0.27(2)	0.102(12)	0.12(2)	-0.016(11)	-0.05(2)	-0.117(14)
F19	0.32(7)	0.05(2)	0.06(2)	0.02(2)	-0.08(3)	-0.03(3)
F19	0.07(2)	0.07(2)	0.08(2)	-0.04(2)	-0.06(2)	0.00(2)
F20	0.15(3)	0.028(13)	0.041(14)	0.000(11)	-0.03(2)	-0.02(2)
F20	0.20(3)	0.11(2)	0.08(2)	-0.01(2)	-0.05(2)	-0.12(2)
F21	0.04(2)	0.05(2)	0.06(2)	-0.039(13)	0.023(13)	0.006(13)
F21	0.10(3)	0.07(2)	0.53(10)	-0.16(4)	-0.13(5)	0.04(3)
F22	0.15(2)	0.085(13)	0.082(11)	-0.006(9)	-0.078(11)	0.003(12)
F23	0.097(13)	0.068(11)	0.058(9)	-0.004(8)	-0.019(9)	0.019(10)
F24	0.07(2)	0.24(4)	0.16(3)	0.15(3)	-0.05(2)	-0.08(3)
F24	0.08(2)	0.030(12)	0.13(3)	0.04(2)	-0.04(2)	-0.034(13)

Danksagungen

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. W. Frank für die wohlwollende Unterstützung und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die Bereitschaft, als Koreferent zur Verfügung zu stehen.

Vielen Dank, E. Hammes, K. Skierskowska, P. Roloff, D. Dethmann, Dr. G. Reiß und Dr. W. Poll, für die technische Unterstützung, Hilfe bei Computerproblemen, Aufnahme von Schwingungsspektren und Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten, Elementaranalysen und Thermoanalysen.

Liebe Kollegen der AC2: Vielen Dank für die schöne Arbeitsatmosphäre, die gute Zusammenarbeit im Praktikum und die vielen lustigen Stunden an und außerhalb der Uni.

Mein spezieller Dank gilt meiner Familie und allen Freunden, die mich während des Studiums und der Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.