

# Untersuchungen zur Chemie ausgewählter Metallcarboxylate

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Georgi Genchev**

aus Levski / Bulgarien

Düsseldorf, Juni 2013



Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Referent: Prof. Dr. Walter Frank  
Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2013

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2009 bis Oktober 2012 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

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

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- G. Genchev, C. Nikolaou, W. Frank, „Molekulare  $M_8$ -Ringverbindungen mit verbrückenden Trifluoracetato- und Fluoro-Liganden“, Vortrag 14. Deutscher Fluortag **2010**, Schmitten .
- G. Genchev, W. Frank, „Die Struktur der lösungsmittelfreien Trifluoroacetate von Natrium, Zink und Indium“, Vortrag 15. Deutscher Fluortag **2012**, Schmitten.
- G. Genchev, W. Frank, „ $Zn(O_2CCF_3)_2$  – Solid-State Synthesis and Crystal Structure“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 2091.
- G. Genchev, W. Frank, „ $[AlZn(\mu_4-O)(\mu-O_2CCF_3)_3]_4$  – Solid-State Synthesis and Crystal Structure“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 2092.
- C. Nikolaou, W. Frank, K. Koppe, G. Genchev, „Systematic thermolysis of Aluminium, Gallium and Indium Tris(trifluoroacetates)“, 19th ISFC **2009**, Jackson Hole.
- G. Genchev, C. Nikolaou, V. Verheyen, W. Frank, „Novel homometallic  $M_8$  wheels with bridging fluorido- and trifluoroacetato ligands – synthesis and crystal structure“, 16th ESFC **2010**, Ljubljana.
- G. Genchev, N. Gellecom, W. Frank, „ $Zn(O_2CCF_3)_2$  and  $Zn_7O_2(O_2CCF_3)_{10}$  – Syntheses and Crystal Structures“, 16th ESFC **2010**, Ljubljana.
- G. Genchev, W. Frank, „The Crystal Structure of a Mixed-Metal Basic Trifluoroacetate of Aluminium and Zinc:  $[AlZn(\mu_4-O)(\mu-O_2CCF_3)_3]_4$ “, 26th ECM **2010**, Darmstadt.
- G. Genchev, N. Gellecom, W. Frank, „ $Zn(O_2CCF_3)_2$  and  $Zn_7O_2(O_2CCF_3)_{10}$  – Syntheses and Crystal Structures“, 26th ECM **2010**, Darmstadt.
- G. Genchev, W. Frank, „Anhydrous Sodium Trifluoroacetate - A 3D coordination polymer with 15 molecules in the asymmetric unit of the crystal structure“, 20th DGK **2012**, München.



Напред! Науката е слънце,  
което във душите греи!  
Напред народността не пада  
там, гдето знанъето живей!

Върви, народе възродени - Стоян Михайловски



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Die Trifluoressigsäure . . . . .	1
1.2	Trifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen . . . . .	1
1.3	Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe . . . . .	2
1.4	Koordination des Trifluoracetat-Anions . . . . .	4
1.5	Die thermische Stabilität der Trifluoracetate . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Ziel der Arbeit</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>	<b>9</b>
3.1	Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe . . . . .	9
3.1.1	$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ . . . . .	9
3.1.2	$\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ . . . . .	11
3.1.3	$[\{\text{M}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2\}_8]$ mit M = Al ( <b>1</b> ); Ga ( <b>3</b> ) . . .	12
3.1.4	$[\{\text{AlZn}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3\}_4]_n$ ( <b>2</b> ) . . . . .	18
3.1.5	$[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3]_n$ ( <b>4</b> ) . . . . .	20
3.1.6	$[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_8)_3]$ ( <b>5</b> ) . . . . .	24
3.1.7	$\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>6</b> ) . . . . .	27
3.1.8	$[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ mit M = Al ( <b>7</b> ); Ga ( <b>8</b> ); In ( <b>9</b> ) . . . . .	32
3.1.9	$[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{DMF})_3][\text{GaCl}_4]$ ( <b>10</b> ) . . . . .	39
3.2	Natriumtrifluoracetat . . . . .	43
3.2.1	$[\text{Na}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_n$ ( <b>11</b> ) . . . . .	43
3.3	Trifluoracetate mit dem Element Zink . . . . .	49
3.3.1	$[\{\text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2\}_2]_n$ ( <b>12</b> ) . . . . .	49
3.3.2	$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4]$ ( <b>13</b> ) . . . . .	54
3.3.3	$[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{OC}_4\text{H}_8)_3]_n$ ( <b>14</b> ) . . . . .	58
3.3.4	$[6 \text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8]_n$ ( <b>15</b> ) . . . . .	62

# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>4 Diskussion</b>	<b>71</b>
4.1 Metalltrifluoracetate im Vergleich . . . . .	71
4.1.1 Trifluoracetate von Al, Ga und In . . . . .	74
4.1.2 Trifluoracetate von Zn . . . . .	79
4.1.3 Trifluoracetate von Na . . . . .	83
4.2 Schwingungsspektroskopie . . . . .	85
4.2.1 Die Beziehung zwischen den Frequenzen der C–O- Streckschwingungen und der Art der Trifluoracetat- Koordination . . . . .	85
4.3 Computerchemische Berechnungen an den Modellen $[\text{MF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$ (M = Al, Ga; n = 4, 6, 8, 10) . . . . .	90
4.4 Gezielte Thermolyse der Trifluoracetate . . . . .	94
4.4.1 Die Thermolyse von $\text{M}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (M = Al, Ga, In) . . .	94
4.4.2 Die Thermolyse von $[\{\text{AlZn}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3\}_4]_n$ . .	96
4.5 Das Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzept . . . . .	99
4.5.1 Sekundäre Zn–O-Kontakte in der Struktur von <b>2</b> . . . .	100
4.5.2 Sekundäre Na–F-Kontakte in der Struktur von <b>11</b> . . .	100
4.5.3 Sekundäre Zn–O-Kontakte in der Struktur von <b>12</b> . . .	102
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>103</b>
5.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren . . . . .	103
5.1.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel . . . . .	103
5.1.2 Arbeitsmethoden und Geräte . . . . .	103
5.2 Synthesevorschriften . . . . .	107
5.3 Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme . . . . .	124
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>7 Summary</b>	<b>129</b>
<b>Anhang A</b>	<b>131</b>
<b>Anhang B</b>	<b>133</b>
<b>Anhang C</b>	<b>147</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>195</b>

## Liste der verwendeten Abkürzungen

- IR – Infrarot-Spektroskopie (engl. infrared spectroscopy)
- NMR – Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)
- DSC – Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
- DFT – Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory)
- Tfa – Trifluoressigsäure-Anion
- HTfa – Trifluoressigsäure
- Tfaa – Trifluoressigsäureanhydrid
- Py – Pyridin
- DMF – *N,N'*-Dimethylformamid
- DMSO – Dimethylsulfoxid
- THF – Tetrahydrofuran
- DME – Dimethoxyethan
- RT – Raumtemperatur
- CSD – Cambridge structural database
- ICCD – International centre for diffraction data
- SSMW – Single-strand molecular wheels
- TFA-MOD – Metal-organic deposition of trifluoroacetate



# 1 Einführung

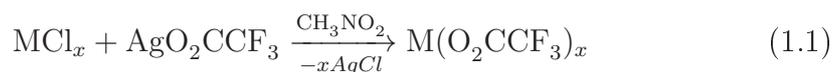
## 1.1 Die Trifluoressigsäure

Die Trifluoressigsäure (HTfa) ist das perfluorierte Analogon der Essigsäure. Aufgrund des starken elektronenziehenden Effektes der Fluor-Atome wird das saure Proton viel einfacher abgespalten, was eine Stabilisierung des Säureanions zur Folge hat.<sup>[1]</sup> Zum ersten Mal wurde die Säure im Jahre 1922 von F. Swarts durch eine Oxidation von *w,w,w*-Trifluor-*m*-toluidin dargestellt.<sup>[2]</sup> Der Prozess der elektrochemischen Fluorierung, entwickelt von J. H. Simons und Mitarbeitern Ende der 1940er Jahre, erleichtert den Zugang zu dieser sowie einer großen Vielfalt anderer Perfluorcarbonsäuren.<sup>[3-8]</sup> Die Trifluoressigsäure zeichnet sich durch ein sehr gutes Lösevermögen aus. Bei 20 °C mischt sie sich komplett mit Ether, Ethanol, Aceton, *n*-Heptan, Wasser sowie Perfluorhexan.<sup>[9]</sup> Ferner wurde von Hara und Cady gezeigt, dass die Trifluoressigsäure viele Salze lösen kann.<sup>[9]</sup>

## 1.2 Trifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen

Das Anion der Trifluoressigsäure ist schon lange als Ligand in der Koordinationschemie bekannt. Erste Ergebnisse auf dem Gebiet der Trifluoracetate wurden von F. Swarts im Jahre 1922 publiziert.<sup>[2]</sup> In einer weiterführenden Arbeit aus dem Jahre 1939 berichtet dieser Autor von der Synthese verschiedener Trifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenelementen. Die Synthesen erfolgen dabei durch die Reaktion der entsprechenden Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Sulfate mit einem Überschuss von wässriger Trifluoressigsäure.<sup>[10]</sup> Die so hergestellten Substanzen können leicht in Wasser gelöst werden und neigen zur Kristallisation in Form von Hydraten. Die nächsten großen Fortschritte auf dem Gebiet erfolgen Mitte der 1950er Jahre. Im Jahre 1954 berichten R. Hara und G. H. Cady von ihren Untersuchungen zur Löslichkeit

einer großen Anzahl unterschiedlicher Salze in Trifluoressigsäure.<sup>[9]</sup> Sie stellen fest, dass es in vielen Fällen zum Austausch der Ionen kommt, wodurch aus den Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Iodiden, Chloraten, Bromaten, Nitraten, Nitriten, Sulfiten, Oxalaten und Acetaten das entsprechende Trifluoracetat gebildet wird. Fujioka und Cady erforschen ebenfalls die Trifluoressigsäure und ihre Salze.<sup>[11]</sup> Sie untersuchen die Reaktivität verschiedener Salze in Trifluoressigsäure gegenüber HCl, H<sub>2</sub>S, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Mitte der 1960er Jahre veröffentlichen verschiedene Forschungsteams ihre Ergebnisse über die Trifluoracetate von Elementen der 14. Gruppe.<sup>[12-15]</sup> Die Trifluoracetate von Elementen der 15. Gruppe sind Gegenstand der Forschung seit Anfang der 1970er Jahre. Die Trifluoracetat-Komplexe von Antimon und Bismut genießen immer noch ein großes Interesse.<sup>[16-21]</sup> Im Jahre 1968 gelingt der Arbeitsgruppe von Sharp durch Reaktion von wasserfreien Salzen mit Silbertrifluoracetat in Nitromethan (Gleichung 1.1) die Synthese vieler neuer und vor allem wasserfreier Übergangsmetall-Trifluoracetate.<sup>[22]</sup>

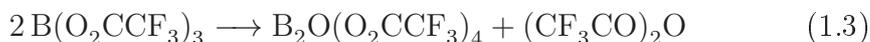


(x = 2: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn; x = 3: Fe)

Die Anzahl strukturell charakterisierter, lösungsmittelfreier Trifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenelementen ist jedoch relativ gering (für Elemente der 13. Gruppe s. Kapitel 1.3). Dazu gehören unter anderem die Verbindungen mit As,<sup>[23]</sup> Sb,<sup>[18]</sup> Bi,<sup>[21,24]</sup> Cu,<sup>[25]</sup> Hg,<sup>[26]</sup> und Rh.<sup>[27]</sup>

### 1.3 Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe

Das Tris-(trifluoracetat) von Bor lässt sich leicht durch Reaktion von BCl<sub>3</sub> mit Trifluoressigsäure in *n*-Pentan herstellen (Gleichung 1.2). Die Substanz ist thermisch sehr instabil und zersetzt sich unter Abgabe von Trifluoressigsäureanhydrid zu B<sub>2</sub>O(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Gleichung 1.3).<sup>[28]</sup>



P. Sartori und Mitarbeitern gelingt im Jahre 1971 zum ersten Mal die Synthese und die Charakterisierung der lösungsmittelfreien Tris-(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium. Die Synthesen erfolgen unter wasserfreien Bedingungen ausgehend von den entsprechenden Metallchloriden ( $\text{AlCl}_3$ , Gleichung 1.4 und  $\text{GaCl}_3$ , Gleichung 1.5) bzw. dem elementaren Metall (In, Gleichung 1.6) mit einem Überschuss an  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .<sup>[29,30]</sup>



Als Produkt werden weiße, hygroskopische Pulver erhalten, welche für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ungeeignet sind. Eine Umkristallisation ist aufgrund des ionogenen Charakters der Verbindungen nur in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln möglich. Dies führt jedoch zur Komplexbildung mit den Solvensmolekülen.<sup>[30]</sup> Eine Kristallzucht mittels Sublimation ist ebenfalls nicht möglich, da sich die Festkörper vor Erreichen des Sublimationspunktes unter Abspaltung unterschiedlicher flüchtiger Produkte zersetzen (s. Kapitel 1.5).

**Tab. 1.1:** Lage der asymmetrischen C-O-Streckschwingung der Carboxylat-Funktion der Trifluoressigsäure und einiger Derivate im IR-Spektrum.

Verbindung	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[30]</sup>	Verbindung	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[30]</sup>	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>(1)</sup>
$\text{B}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	1775 - 1800	$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	1680	1679
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}^{(2)}$	1826	$\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	1660	1669
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	1818	$\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	1640 / 1720	1645

<sup>(1)</sup>Ergebnisse aus dieser Arbeit; <sup>(2)</sup>Monomer

Die Charakterisierung der Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium beschränkt sich bislang auf IR-spektroskopische und elementaranalytische Untersuchungen. Die IR-Spektroskopie erweist sich dabei aufgrund der charakteristischen Lage der symmetrischen und asymmetrischen C-O-Streckschwingung der Carboxylat-Funktion als gute Methode um die Verbindungen zu unterscheiden (Tabelle 1.1).

Im Jahre 2009 werden die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente

## 1 Einführung

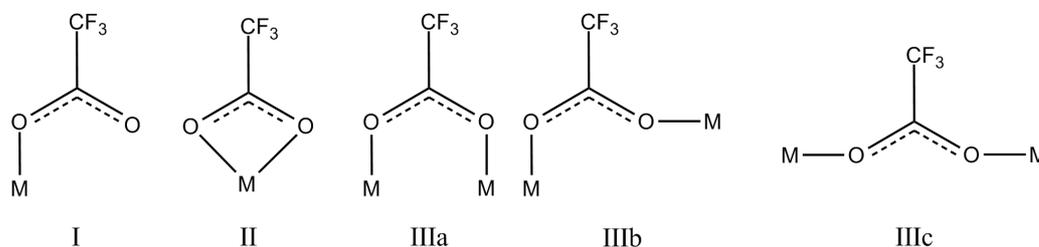
**Tab. 1.2:** Kristallstrukturanalytisch untersuchte Trifluoracetat-Komplexe von Aluminium, Gallium und Indium aus dem Arbeitskreis von Prof. W. Frank.<sup>[31]</sup>

Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.
$\{[AlF(O_2CCF_3)_2]_8\}$	<b>1</b>	$[In_2(O_2CCF_3)_4]_n$	<b>18</b>
$[Al(O_2CCF_3)_3(DMF)_3]$	<b>5c</b>	$[In_3O(O_2CCF_3)_7 \cdot In(O_2CCF_3)]_n$	<b>9a</b>
$[Cl_2Ga(O_2CCF_3)]_n$	<b>17</b>	$[In(O_2CCF_3)_3(Py)_3]$	<b>5a</b>
$[Ga(O_2CCF_3)(DMF)_5][GaCl_4]_2$	<b>10c</b>	$[In(O_2CCF_3)_3(DMF)_3]$	<b>5b</b>

von mehreren lösungsmittelfreien sowie solvatisierten Trifluoracetaten von Aluminium, Gallium und Indium veröffentlicht.<sup>[31]</sup> Tabelle 1.2 gibt eine Übersicht dieser Verbindungen. Die Synthese der lösungsmittelfreien Verbindungen erfolgt dabei aus Thermolysereaktionen unter vermindertem Druck. Die Lösungsmittel-Addukte werden in Anlehnung an die Literatur durch Kristallisation aus Donor-Lösungsmitteln hergestellt.

### 1.4 Koordination des Trifluoracetat-Anions

Die Trifluoracetate können mit Hilfe der IR-Spektroskopie in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Die Art der Koordination des Carboxylat-Anions in der jeweiligen Verbindung kann ebenfalls mittels IR-spektroskopischer Experimente untersucht werden. Ein Carboxylat-Anion kann unterschiedlich an ein Metallzentrum koordinieren. Abbildung 1.1 stellt einige der Möglichkeiten dar, z.B. als einzähniger Ligand (I), als chelatisierender (zweizähniger) Ligand (II), als verbrückender Ligand mit einer *syn-syn* (IIIa), *syn-anti* (IIIb) oder *anti-anti* (IIIc) Konfiguration.<sup>[32]</sup>



**Abb. 1.1:** Verschiedene Arten der Koordination des  $CF_3CO_2^-$ -Anions.<sup>[32]</sup>

Deacon und Phillips werten die IR-Spektren einer Reihe von literaturbekann-

ten, röntgenographisch untersuchten Acetaten und Trifluoracetaten aus.<sup>[32]</sup> Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse können sie darauf schließen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Wellenzahldifferenz ( $\Delta$ ) der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingung und der Koordinationsart des Liganden gibt. Die Wellenzahldifferenz  $\Delta$  beträgt für das Trifluoracetat-Ion in ionischen Verbindungen ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$  (z.B.  $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ ,  $\Delta = 202 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[33]</sup> Im Vergleich dazu haben einzähnig koordinierende Trifluoracetat-Anionen ein größeres  $\Delta$  und verbrückende und/oder chelatisierende ein geringeres  $\Delta$ . Diese Thematik wird ausführlich in Kapitel 4.2.1 erörtert.

## 1.5 Die thermische Stabilität der Trifluoracetate

Der Typus und die Struktur einer Verbindung bestimmen im Allgemeinen ihre thermische Stabilität. Die Bindungsstärke zwischen Ligand und Zentralatom spielt dabei eine wichtige Rolle. Die thermischen Eigenschaften sowie die Kinetik der thermischen Zersetzung der Alkalimetall-Trifluoracetate werden von R. Dallenbach und P. Tissot eingehend studiert.<sup>[34,35]</sup> Ihre Experimente zeigen, dass sich diese Salze entsprechend einer allgemeinen Reaktionsgleichung zersetzen (Gleichung 1.7).

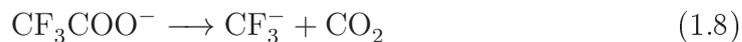


Die Reaktionsprodukte werden dabei mittels Pulverdiffraktometrie bzw. Gaschromatographie detektiert. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen von F. Swarts.<sup>[2]</sup> Dieses Zersetzungsmodell ist für viele weitere Trifluoracetate dokumentiert:  $\text{Ba}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ,<sup>[36]</sup>  $\text{Na}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ ,<sup>[37,38]</sup>  $\text{Li}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  und  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ,<sup>[22]</sup>  $\text{K}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ ,<sup>[39]</sup> Trifluoracetate der Seltenerdmetalle,<sup>[40,41]</sup> sowie  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ .<sup>[15]</sup> Ähnlich soll die Zersetzung der Tris(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium verlaufen. Es wurde von P. Sartori und Mitarbeitern gezeigt, dass sich diese unter Abgabe von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{COF}$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  und  $\text{CF}_4$  in wechselnden Mengen und Bildung eines Gemenges mit äquimolaren Anteilen Metallfluorid und -oxid zersetzen.<sup>[30]</sup> Des Weiteren postulieren R. Dallenbach und P. Tissot aufgrund ihrer eigenen Ergebnisse sowie der Beobachtungen von I. Auerbach<sup>[42]</sup> und W. Kirmse<sup>[43]</sup> einen möglichen Mechanismus der thermischen Zersetzung des

## 1 Einführung

---

$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ -Anions. Die Decarboxylierung (Gleichung 1.8) soll dabei der erste Schritt sein, gefolgt von zwei weiteren Schritten, welche die Bildung der gasförmigen Produkte erklären (Gleichung 1.9 und 1.10).



Ende der 1980er Jahre entdecken Wissenschaftler die Bedeutung der Trifluoracetate als Vorstufen bei der Herstellung oxidischer Materialien.<sup>[44]</sup> Die TFA-MOD-Methode bietet einen einfachen Zugang zu wichtigen Oxiden, wie z.B. zu dem supraleitenden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .<sup>[44]</sup> In einigen späteren Arbeiten wird über die Abspaltung von HF (neben CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COF}$ ) bei der Zersetzungsreaktion berichtet.<sup>[45,46]</sup> Diese Annahme wird jedoch in einer aktuellen Studie mit Hilfe von EGA, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie widerlegt.<sup>[47]</sup>

## 2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Metalltrifluoracetaten. Im Vordergrund stehen dabei die Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe. Ihre Chemie ist bislang nur wenig erforscht, wobei es vor allem an Informationen zum Aufbau dieser Substanzen im Festkörper fehlt. Aus diesem Grund liegt das Hauptaugenmerk auf der Herstellung und Untersuchung makrokristalliner Proben mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Eine weitere umfassende Charakterisierung der erhaltenen Produkte wird mittels spektroskopischer (IR, Raman, NMR) und thermoanalytischer (DSC) Methoden sowie Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse angestrebt.

Auf dem Gebiet der Trifluoracetate des Zinks und des Natriums besteht ebenfalls Bedarf nach weiteren Untersuchungen. Der Fokus der Forschung liegt auch hier auf den Untersuchungen zum strukturellen Aufbau des Festkörpers der synthetisierten Trifluoracetate.

Des Weiteren wird ein struktureller Vergleich zu den bereits literaturbekannten Verbindungen angestrebt.



# 3 Eigene Ergebnisse

## 3.1 Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe

### 3.1.1 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

#### Bisheriger Kenntnisstand

Siehe Kapitel 1.3

#### Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Aluminium-tris(trifluoracetates) erfolgt nach Literaturangaben (Gleichung 3.1).<sup>[29,30]</sup>



Die Reaktion verläuft unter starker Volumenzunahme des ungelösten Festkörpers innerhalb weniger Minuten. Das Produkt wird erfolgreich mittels IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse identifiziert. Im IR-Spektrum lassen sich die Banden bei  $1679 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1516 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen bzw. symmetrischen C–O-Valenzschwingung zuordnen ( $\Delta = 163 \text{ cm}^{-1}$ ). Da das Produkt stets als mikrokristallines Pulver erhalten wird, ist eine kristallstrukturanalytische Untersuchung der Substanz nicht möglich. Die Verwendung von elementarem Aluminium,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$  anstatt des üblicherweise eingesetzten  $\text{AlCl}_3$  führt ebenfalls zur Bildung mikrokristalliner Proben. Eine Umkristallisation ist aufgrund des ionogenen Charakters dieser Verbindung nur in polaren Lösungsmitteln möglich und aus diesem Grund stets von einer Komplexbildung begleitet (Gleichung 3.2).<sup>[30,31]</sup> Wie zuvor angeführt, zersetzt sich das Aluminium-tris(trifluoracetat) vor Erreichen des Sublimationspunktes, so dass eine Kristallisation mittels Sublimation auch unter vermindertem Druck nicht möglich ist.<sup>[30]</sup>



### 3 Eigene Ergebnisse

---

(L = Pyridin, DMF, DMSO)

Die thermische Analyse der Verbindung mittels DSC im Bereich von 25 °C bis 400 °C liefert zwei exotherme Effekte bei 296 °C und 350 °C. Diese können der Bildung einer neuen Verbindung (s. Kapitel 3.1.3) und der anschließenden Zersetzung zum Metalloxid zugeordnet werden (s. Kapitel 4.4.1).

### 3.1.2 $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

#### Bisheriger Kenntnisstand

Siehe Kapitel 1.3

#### Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von Gallium-tris(trifluoracetat) erfolgt in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Methode (Gleichung 3.3).<sup>[30]</sup>



Das gewünschte Produkt entsteht erst nach mehrtägigem Rühren unter Wärmezufuhr. Wird die Reaktion jedoch bei Raumtemperatur ausgeführt, so entsteht eine bereits bekannte Substanz,  $\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ , in kristalliner Form.<sup>[31]</sup> Das Gallium-tris(trifluoracetat) wird in Form von weißem Pulver erhalten, weswegen eine Einkristall-Strukturanalyse bislang nicht gelungen ist. Die Charakterisierung der Substanz erfolgt mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. Im IR-Spektrum können die Banden bei  $1669 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1493 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen bzw. symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden ( $\Delta = 176 \text{ cm}^{-1}$ ). Ein Versuch der Umkristallisation ist wie im Falle vom Aluminium-tris(trifluoracetat) aufgrund des ionogenen Charakters der Verbindung nur in Donormedien möglich und aus diesem Grund stets von einer Komplexbildung begleitet (Gleichung 3.4).<sup>[30,31]</sup>



(L = Pyridin, DMF, DMSO)

Eine Kristallisation mittels Sublimation ist auch in diesem Fall nicht möglich, da sich das Produkt unter vermindertem Druck vor Erreichen eines Sublimationspunktes zersetzt.<sup>[30]</sup> Die thermische Analyse der Substanz mittels DSC im Bereich von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt zwei endotherme Effekte bei  $179 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $253 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Effekt bei  $253 \text{ }^\circ\text{C}$  kann der partiellen Zersetzung unter Bildung einer neuen Verbindung zugeordnet werden (s. Kapitel 3.1.3). Bei noch höherer Temperatur zersetzt sich die Substanz vollständig zum Metalloxid. Dies wird mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie bewiesen (s. Kapitel 4.4.1).

#### 3.1.3 $[\{M(\mu-F)(\mu-O_2CCF_3)_2\}_8]$ mit M = Al (**1**); Ga (**3**)

##### Bisheriger Kenntnisstand

Mehrkernige Metallkomplexe rufen ein großes Interesse aufgrund ihrer ungewöhnlichen Strukturen und wertvollen Eigenschaften hervor. Vor mehr als zwei Jahrzehnten werden  $[\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{10}]^{[48]}$  und  $[\text{CrF}(\text{O}_2\text{CBut})_2]_8^{[49]}$  als erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse synthetisiert und charakterisiert. Diese Komplexe werden heutzutage als *single-strand molecular wheels* bezeichnet. Im Laufe der Jahre werden in der Literatur weitere Verbindungen mit einer Ringstruktur veröffentlicht. Es sind mittlerweile mehrere Vertreter mit verschiedenen Übergangsmetallen wie Co, Cr, Cu, Dy, Mn, Ni, und V bekannt.<sup>[50–65]</sup> Vergleichbare Strukturen mit Hauptgruppenelementen finden sich für Al<sup>[66]</sup> und Ga<sup>[67–69]</sup>. In den meisten Fällen enthalten die Verbindungen mit einer molekularen Ringstruktur eine gerade Anzahl an Metallatomen. Das größte in der Literatur bekannte *single-strand molecular wheel* enthält 20 Metallzentren.<sup>[68]</sup> Für mehrsträngige Systeme sind aber weitaus größere Strukturen bekannt, wie z.B. das Mn<sub>24</sub>,<sup>[70]</sup> Mn<sub>84</sub>,<sup>[71]</sup> Mo<sub>154</sub>,<sup>[71]</sup> und Mo<sub>176</sub>.<sup>[72]</sup> Oft zeichnen sich die Vertreter dieser Verbindungsklasse durch besondere magnetischen Eigenschaften und die Möglichkeit aus, kleine organische Moleküle im Zentrum der Ringstrukturen einzuschließen.

##### Synthese und Charakterisierung

Die methodische Thermolyse von  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  bzw.  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle, die als *cyclo*-[Hexadecakis( $\mu$ -trifluoracetato)octa( $\mu$ -fluorido)octaaluminium] (**1**) bzw. -octagallium (**3**) identifiziert werden können. Die Festkörperreaktionen werden in DURAN-Ampullen bei einer Temperatur von 290 °C bzw. 240 °C und unter vermindertem Druck durchgeführt (Gleichung 3.5). Die bei der Zersetzungsreaktion austretenden Gase werden experimentell nicht identifiziert. Laut Literatur<sup>[30,34,35]</sup> kommen jedoch als gasförmige Produkte u.a. CO, CO<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>COF in Frage.



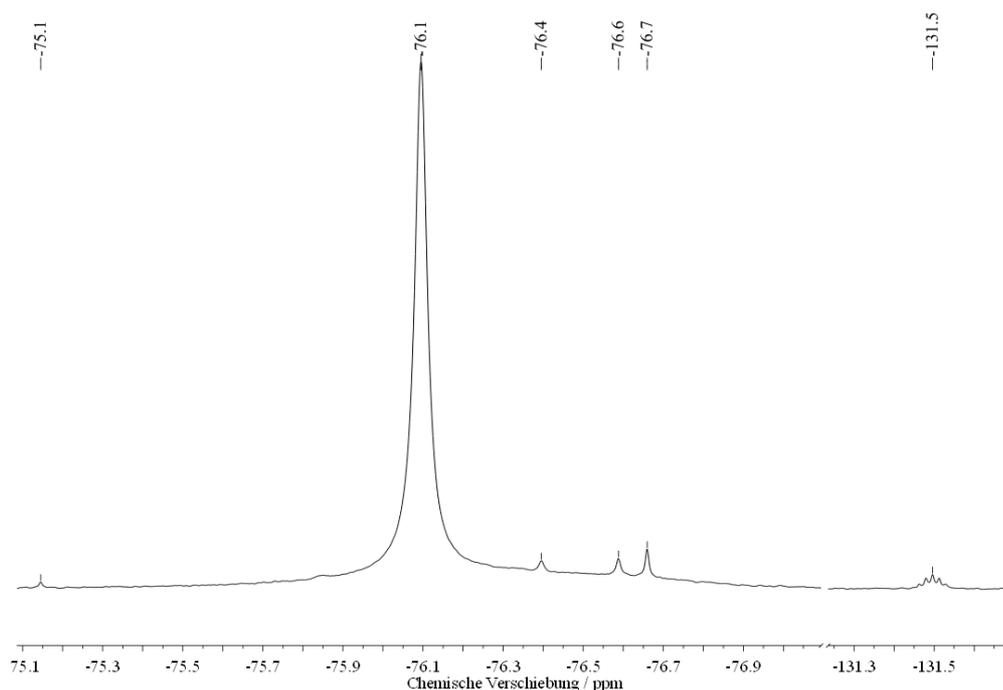


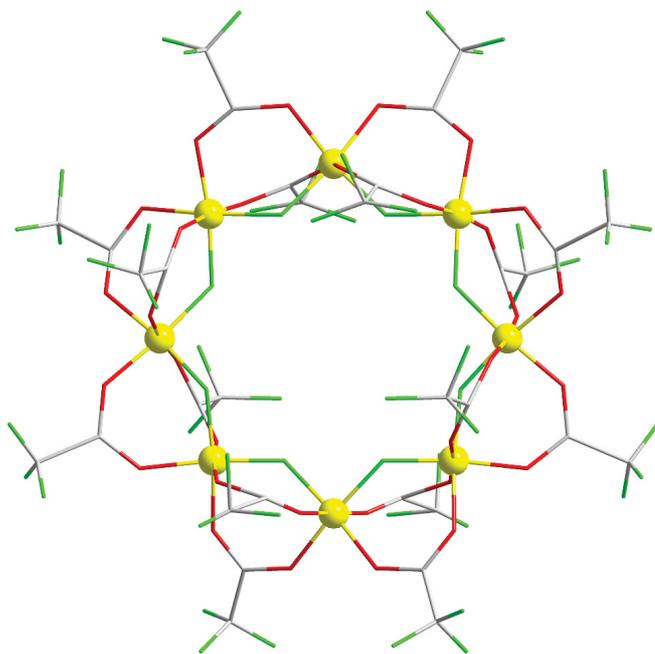
Abb. 3.1: Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3**.

Verbindungen **1** und **3** sind Vertreter der Substanzklasse der einsträngigen, molekularen Ringstrukturen. Sie sind hydrolyse- und luftempfindlich. Elementaranalytische und IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen diesen Befund und zeigen, dass bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit eine Substanz gebildet wird, die ca. zehn Äquivalente Kristallwasser enthält. Die wasserfreien Substanzen werden mittels IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse umfassend charakterisiert. Im IR-Spektrum von **1** können die Banden der asymmetrischen ( $1683\text{ cm}^{-1}$ ) und der symmetrischen ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ) C–O-Valenzschwingung detektiert werden ( $\Delta = 163\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale detektiert: ein Singulett bei  $-77\text{ ppm}$  für die äquivalenten  $\text{CF}_3$ -Gruppen und ein Multiplett bei  $-137\text{ ppm}$  für das verbrückende Fluor-Atom. Die Bestimmung des Aluminiumgehaltes in **1** gelingt mit Hilfe komplexometrischer Methoden (s. Kapitel 5.1.2). Im IR-Spektrum von **3** werden die Banden bei  $1664\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1498\text{ cm}^{-1}$  detektiert, die der asymmetrischen bzw. der symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-Gruppe zugeordnet werden können ( $\Delta = 166\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale detektiert: ein Singulett bei  $-76,1\text{ ppm}$  für die äquivalenten  $\text{CF}_3$ -Gruppen und ein Multiplett bei  $-131,5\text{ ppm}$  für das verbrückende

Fluor-Atom ( $J = 6,2$  Hz) (Abbildung 3.1).

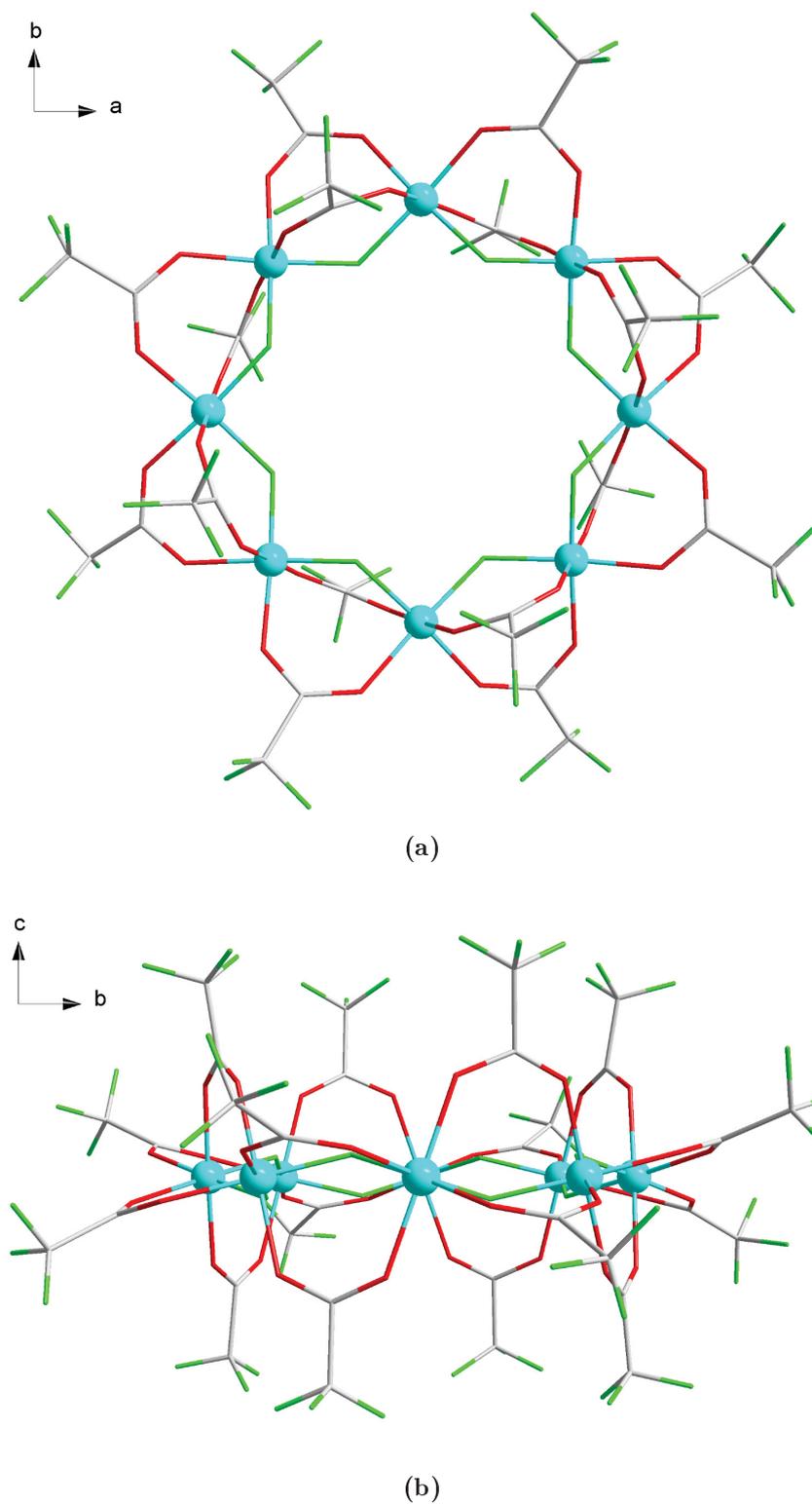
#### Festkörperstruktur

Der Festkörper von Verbindung **1** besteht aus mehrkernigen, molekularen Komplexen. Acht Aluminium-Atome werden jeweils über zwei Trifluoracetat- und einen Fluorido-Liganden miteinander verlinkt, wodurch eine cyclische Verbindung mit einem Hohlraum in der Mitte des Moleküls entsteht (Abbildung 3.3a). Auf eine ausführliche Beschreibung der Kristallstruktur wird verzichtet, da diese bereits aus der Dissertation von C. Nikolaou im Jahre 2009 bekannt ist.<sup>[31]</sup> In einer späteren Diskussion werden die experimentell ermittelten Daten aus der Kristallstrukturanalyse von **1** (Bindungslängen und -winkel) mit mittels DFT-Rechnungen theoretisch berechneten Werten verglichen (s. Kapitel 4.3).

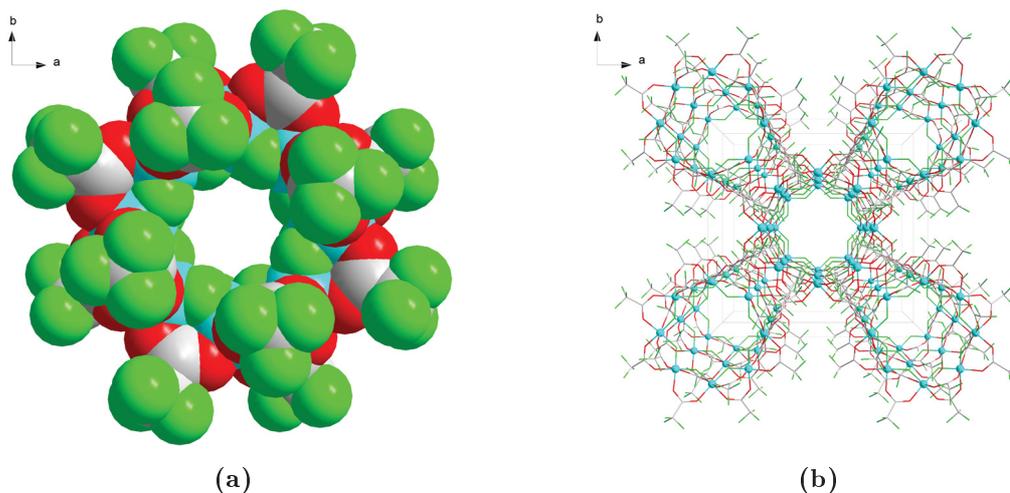


**Abb. 3.2:** Die Molekülstruktur von Verbindung **1** (Al: gelb, O: rot, C: grau, F: grün).<sup>[31]</sup>

Verbindung **3** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I422$  mit den Parametern  $a = 18,114(3)$  Å,  $c = 13,157(3)$  Å, mit  $Z = 2$  in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen. Weitere Angaben zur Datensammlung und

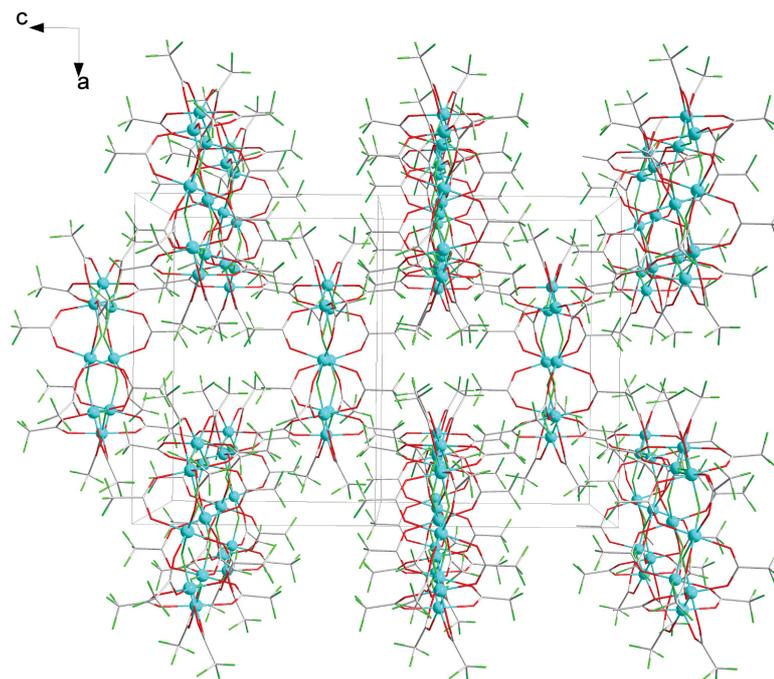


**Abb. 3.3:** Der molekulare Komplex von **3** in Blickrichtung (a) [001] und (b) [100] zur Veranschaulichung der planaren Anordnung der Gallium-Atome (Ga: blau, O: rot, C: grau, F: grün).



**Abb. 3.4:** (a) Die molekulare Ringstruktur von **3** in *space-filling* Darstellung. (b) Die Anordnung der einzelnen Moleküle entlang der kristallographischen *c*-Achse und die daraus resultierenden röhrenförmigen Kanäle (Ga: blau, O: rot, C: grau, F: grün).

Strukturbestimmung sind in der Tabelle 7.3, Anhang C aufgelistet. Der molekulare Komplex **3** (Abbildung 3.3b) besteht aus acht Gallium-Atomen, die jeweils über zwei Trifluoracetat- und einen Fluorido-Liganden verbrückt sind, so dass eine cyclische Verbindung entsteht. Dabei liegen die Metall-Atome alle in einer Ebene (Abbildung 3.3c). Somit ergibt sich eine fast ideale Oktagon-geometrie für das Grundgerüst der Struktur von **3**. Die Hälfte der sechszehn Trifluoracetat-Gruppen liegt in der Ebene des Oktagons. Die andere Hälfte ist abwechselnd ober- und unterhalb dieser Ebene angeordnet. Die acht Fluorido-Liganden sind ebenfalls alternierend ober- und unterhalb der Ebene arrangiert. Die verbrückenden Trifluoracetat-Liganden fungieren als zweizählige Liganden zwischen den Gallium-Atomen. Jedes Metall-Atom ist von jeweils vier Sauerstoff- und zwei Fluor-Atomen umgeben. Dies ergibt eine Koordinationszahl von sechs mit einem  $\{\text{GaO}_4\text{F}_2\}$ -Oktaeder als Koordinationspolyeder. Die Fluor-Atome aus dem Oktaeder befinden sich in einer *cis*-Stellung zueinander. Die Ga–O- bzw. Ga–F-Abstände in der Kristallstruktur von **3** variieren von 1,89(1) bis 1,99(2) Å bzw. von 1,85(1) bis 1,92(1) Å und kommen der Summe der Kovalenzradien der jeweiligen Atome sehr nahe (s. Anhang A). Eine Metall-Metall-Bindung kann ausgeschlossen werden, da der Abstand von



**Abb. 3.5:** Das Packungsbild in der Kristallstruktur von **3** in [010]-Richtung (Ga: blau, O: rot, C: grau, F: grün).

3,394 Å viel größer als die Summe der Kovalenzradien zweier Gallium-Atome ist (s. Anhang A). Eine Besonderheit der Struktur von **3** (sowie der von **1**) ist der Hohlraum in der Mitte des Ringes (Abbildung 3.4a). Der Durchmesser des Hohlraumes beträgt 6,8 Å (6,6 Å in **1**). Die Hohlräume bilden im Kristall entlang der kristallographischen *c*-Achse röhrenförmige Kanäle (Abbildung 3.4b). Der kürzeste Abstand zwischen den Zentren zweier übereinander liegende Moleküle beträgt 13,2 Å (11,5 Å in **1**). Der kürzeste Abstand zwischen den Molekülzentren zweier benachbarten Kanäle beträgt 13,1 Å (12,8 Å in **1**). Aus dem Packungsbild von **3** in Blickrichtung [010] wird die zueinander versetzte Anordnung der einzelnen Moleküle im Festkörperverband ersichtlich (Abbildung 3.5). Die nebeneinander liegenden Schichten sind jeweils um eine molekulare Einheit verschoben. Die CF<sub>3</sub>-Gruppen der benachbarten Einheiten greifen ineinander. Die Moleküle im Kristall werden nur durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.

#### 3.1.4 $[\{\text{AlZn}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3\}_4]_n$ (**2**)

##### Bisheriger Kenntnisstand

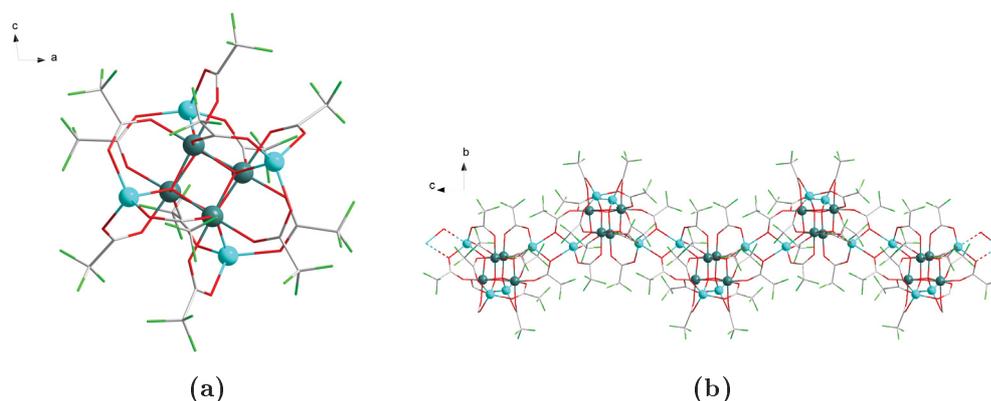
Das Kubus-Motiv in anorganischen Verbindungen ist schon seit längerer Zeit aus der Struktur des  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Ferredoxins bekannt.<sup>[73]</sup> In der Literatur wurden in den letzten Jahrzehnten viele Verbindungen mit einem  $\text{M}_4\text{X}_4$ -Heterokubangerüst beschrieben. In den meisten Fällen ist M ein Übergangsmetall wie z.B. Fe, Co, Mn oder Cr.<sup>[74-77]</sup> Bei X handelt es sich meistens um ein Element der Gruppe 16 und seltener der Gruppen 15 oder 17.<sup>[78]</sup> Verbindungen mit einem Element der 13. Gruppe (M = Al, Ga, In), die ein  $\text{M}_4\text{X}_4$ -Fragment (X = S, Se, Te) enthalten, sind ebenfalls bekannt.<sup>[79-81]</sup> Für Gallium und Indium sind auch Beispiele mit einem  $\text{M}_4\text{O}_4$ -Gerüst bekannt.<sup>[82-84]</sup> Die einzige bislang bekannte Verbindung mit einem  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Kern wird in diesem Kapitel besprochen.<sup>[85]</sup>

##### Synthese und Charakterisierung

Bei der Reaktion von  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  mit elementarem Zn kann *catena*-Poly[tetra( $\mu_4$ -oxo)dodecakis(trifluoracetato)-tetrazink-tetraaluminium] (**2**) in kristalliner Form erhalten werden (Gleichung 3.6).<sup>[85]</sup> Die Festkörperreaktion wird in einer Duranglasampulle unter vermindertem Druck durchgeführt. Die Sauerstoff-Atome aus dem  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Fragment sind mit einer ZnO-Verunreinigung im Zn-Pulver zu begründen. Zur Prüfung dieser Annahme wird die beschriebene Reaktion mit reinem ZnO anstatt von Zink-Pulver durchgeführt (Gleichung 3.7). Die röntgenographische Untersuchung eines dabei gebildeten Einkristalls bestätigt die obige Vermutung.



Verbindung **2** ist hydrolyse- und luftempfindlich. Die Entstehung des Monohydrats der Substanz unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit wird durch elementaranalytische Experimente bestätigt. Die wasserfreie Substanz wird mittels Elementaranalyse, IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie untersucht. Im IR-Spektrum werden bei  $1686 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1489 \text{ cm}^{-1}$  die Banden detektiert, die der asymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-



**Abb. 3.6:** (a) Der molekulare Komplex und (b) die aus den sekundären Zn–O-Wechselwirkungen resultierende Polymerkette im Kristall von **2** (Al: dunkelgrün, Zn: blau, O: rot, C: grau, F: grün).

Gruppe zugeordnet werden können ( $\Delta = 197 \text{ cm}^{-1}$ ). Der berechnete Kohlenstoffgehalt stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett für die äquivalenten Fluor-Atome der  $\text{CF}_3$ -Gruppen detektiert.

### Festkörperstruktur

Verbindung **2** besteht im Festkörper aus mehrkernigen Molekülen mit einem  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Gerüst und einer hohen virtuellen  $T_d$ -Symmetrie (Abbildung 3.6a). Die Substanz ist aufgrund von sekundären Zn–O-Wechselwirkungen als Kettenpolymer entlang der kristallographischen  $c$ -Achse aufgebaut (Abbildung 3.6b). Auf weitere Details bezüglich der Kristallstruktur dieser Verbindung wird verzichtet, da diese in der Literatur bereits beschrieben ist.<sup>[85,86]</sup>

In Kapitel 4.5.1 wird die Bindungsordnung der sekundären Zn–O-Kontakte und ihr Beitrag zur Valenzsumme der Zink-Atome mit Hilfe des Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzeptes ausführlich diskutiert. Darüber hinaus wird die mögliche Anwendung von **2** als Vorstufe bei der Herstellung des normalen Spinells  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  diskutiert (Kapitel 4.4.2).

### 3.1.5 $[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3]_n$ (4)

#### Bisheriger Kenntnisstand

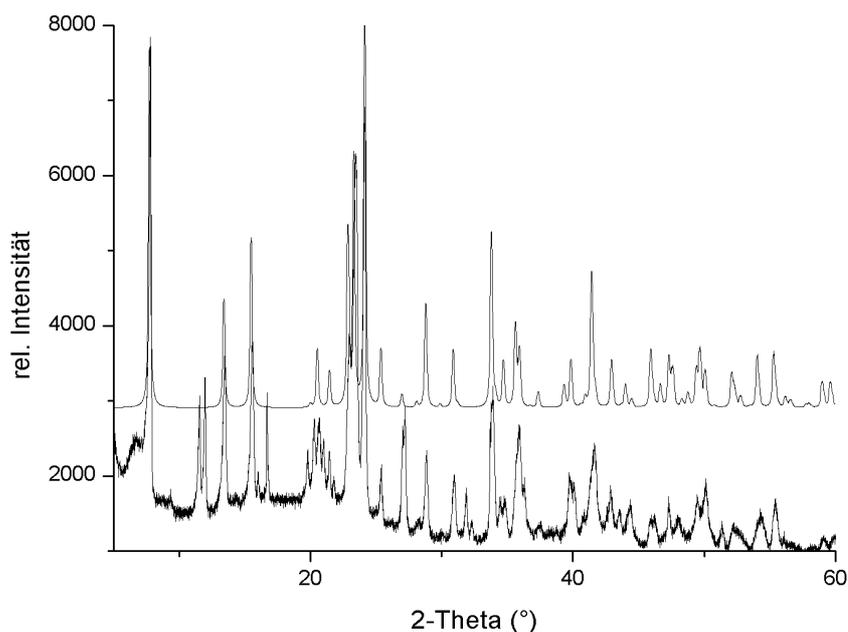
Siehe Kapitel 1.3

#### Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von **4** erfolgt in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Methode (Reaktionsgleichung 3.8).<sup>[30]</sup> Dabei wird elementares Indium mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure umgesetzt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur ausgeführt. Im Laufe mehrerer Tage bildet sich ein weißer, pulverförmiger Feststoff mit einem makrokristallinen Anteil. Daraus können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden.



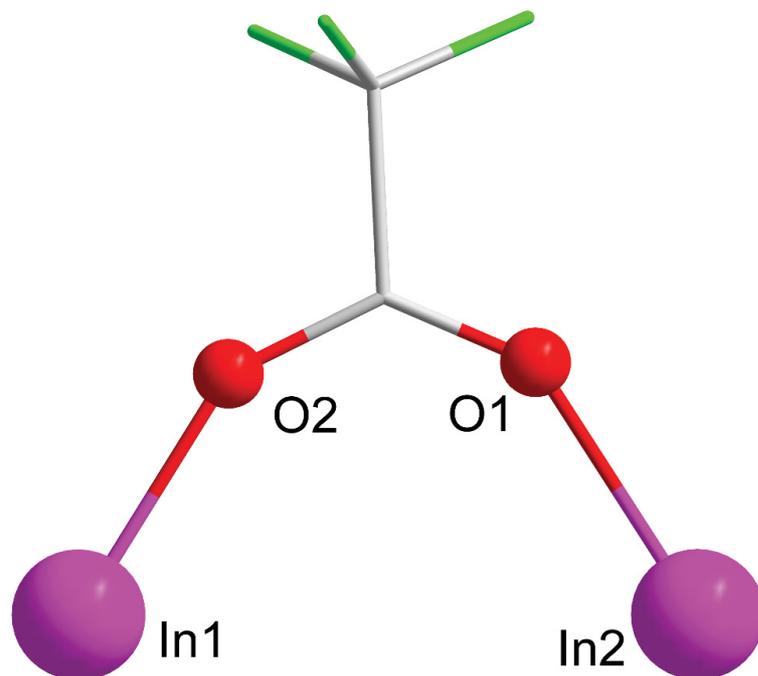
Bei Verbindung **4** handelt es sich um eine hydrolyse- und luftempfindliche Substanz. Das trockene Reaktionsprodukt wird zusätzlich zu der Kristallstrukturanalyse mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Verbrennungsanalyse, NMR-Spektroskopie sowie Röntgen-Pulverdiffraktometrie umfassend charakterisiert. Im IR-Spektrum lassen sich die Banden bei  $1645 \text{ cm}^{-1}$  und  $1489 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-Gruppe zuordnen ( $\Delta = 156 \text{ cm}^{-1}$ ). Das Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (Abbildung 3.7). Das Diffraktogramm lässt auf eine Verunreinigung im Produktgemisch schließen, die bislang nicht identifiziert werden konnte. Die thermische Analyse mittels DSC im Bereich von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  liefert Effekte bei  $251 \text{ }^\circ\text{C}$  (endotherm),  $295 \text{ }^\circ\text{C}$  (endotherm) und  $327 \text{ }^\circ\text{C}$  (exotherm). Die endothermen Effekte können dabei einer partiellen Zersetzung der Substanz zugeordnet werden. Der exotherme Effekt kann ein Hinweis darauf sein, dass sich das Produkt unter Bildung eines anorganischen Materials vollständig zersetzt. Die röntgenographische Untersuchung des Thermolyserückstandes wird in Kapitel 4.4.1 diskutiert.



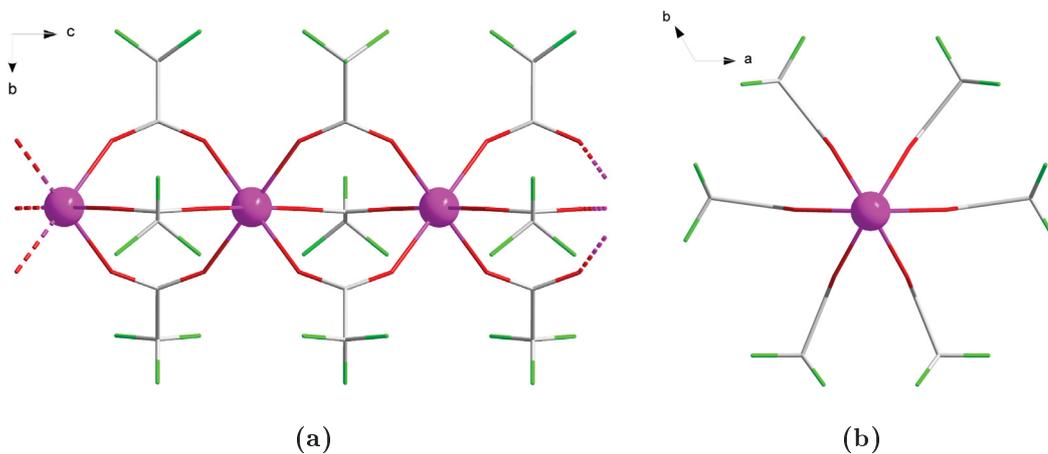
**Abb. 3.7:** Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms (unten) mit dem aus den Daten der Einkristallstrukturbestimmung simulierten (oben) Pulverdiffraktogramm von **4**.

### Festkörperstruktur

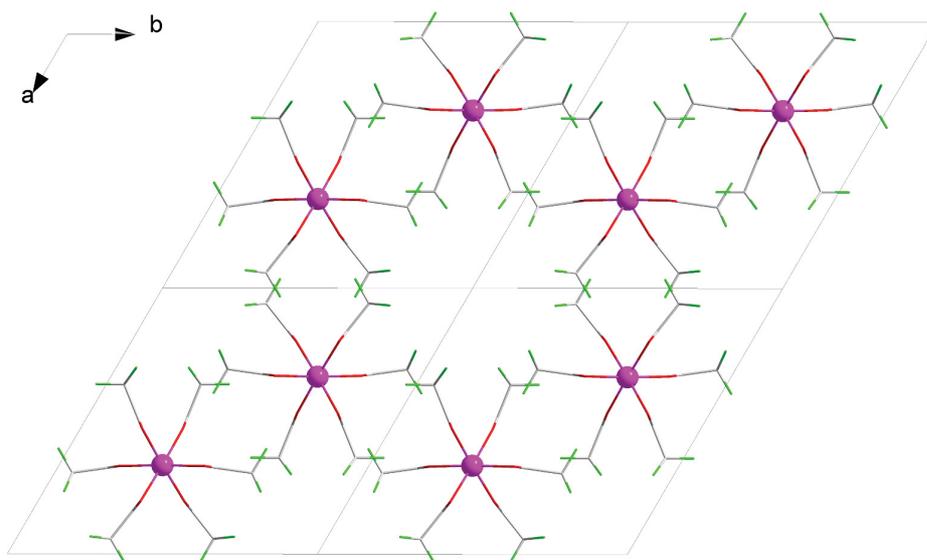
Das lösungsmittelfreie Indium-tris(trifluoracetat) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}1c$  mit den Gitterparametern  $a = 13,230(2)$  Å,  $c = 8,890(2)$  Å und mit  $Z = 4$  in Form farbloser, stäbchenförmiger Kristalle. Einen Überblick zu der Strukturbestimmung und Datensammlung gibt Tabelle 7.4, Anhang C. Das Indium-tris(trifluoracetat) bildet eine polymere Struktur, in der die Metall-Atome über jeweils drei Trifluoracetate zu einer linearen Kette verknüpft sind. Die Indium-Atome besetzen eine spezielle Lage mit der Punktsymmetrie  $D_{3d}$ . Durch die Anordnung der verbrückenden Liganden wird eine dreizählige Symmetrie erreicht. Die Struktur von **4** im Festkörper kann als Kolumnarstruktur bezeichnet werden. Die vorliegenden Säulen sind längs  $[001]$  parallel ausgerichtet und wie in einer hexagonal dichtesten Stabpackung angeordnet.<sup>[87]</sup> Abbildung 3.8 stellt die asymmetrische Einheit von **4** dar. In Abbildung 3.9a ist ein Ausschnitt aus der Kettenstruktur des Indium-tris(trifluoracetats) dargestellt und Abbildung 3.9b zeigt die polymere Kette entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, in der die dreizählige Symmetrie ersichtlich wird. In der Koordinationssphäre des Indium-Atoms befinden sich



**Abb. 3.8:** Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4**. Beide Indium-Atome sind jeweils zu 1/6 besetzt und liegen in einer speziellen Lage mit  $D_{3d}$ -Punktsymmetrie (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün).



**Abb. 3.9:** Der Verlauf einer polymeren Kette in der Kristallstruktur von **4** (a) in  $[100]$ -Richtung und (b) in  $[001]$ -Richtung (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün).



**Abb. 3.10:** Das Packungsmuster von **4**, betrachtet entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün).

sechs Sauerstoff-Atome in Form eines Oktaeders. Die Koordinationsfigur ist aufgrund einer Stauchung längs der Polymerachse leicht verzerrt. Der In–O-Abstand beträgt im Durchschnitt  $2,1153 \text{ \AA}$  und kommt somit der Summe der Kovalenzradien sehr nahe (s. Anhang A). Die O–In–O-Bindungswinkel variieren von  $82,868(6)$  bis  $95,193(5)^\circ$  (cis) bzw.  $177,34(1)$  bis  $178,87(1)^\circ$  (trans) und unterscheiden sich somit nur geringfügig von den idealen Werten für eine oktaedrische Koordination. Das Packungsbild von **4** (Abbildung 3.10) zeigt die Ausbildung von Schichten mit einem hexagonalen Motiv senkrecht zu der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Hohlräume dieser Schichten bilden entlang der  $c$ -Achse „hydrophobe“ Kanäle zwischen den  $\text{CF}_3$ -Gruppen, deren transannulare Fluor-Atome ca.  $7,26 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Eine Analyse der Restelektronendichte zeigt, dass in diesen Kanälen keine weitere Spezies eingeschlossen ist. Der Zusammenhalt der einzelnen Polymerketten im Kristall wird durch van der Waals-Wechselwirkungen gewährleistet. Das Strukturmotiv von Verbindung **4** zeigt eine sehr große Ähnlichkeit zum Scandium(III)-acetat (s. Kapitel 4.1.1).<sup>[88]</sup>

#### 3.1.6 [In(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>] (5)

##### Bisheriger Kenntnisstand

Die Trifluoracetate von Aluminium, Gallium und Indium sind koordinativ ungesättigt und zeigen in Anwesenheit von Donormedien eine Tendenz zur Komplexbildung.<sup>[30]</sup> Im Falle von Pyridin, DMF und DMSO sollen nach Literaturangaben Komplexe der Zusammensetzung M(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 3L entstehen (Gleichung 3.9). Im Gegensatz dazu soll im Falle von THF ein Komplex des Typs M(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · T entstehen (Gleichung 3.10). Diese Annahmen von Sartori und Mitarbeitern beruhen auf elementaranalytischen Untersuchungen. Aktuelle wissenschaftliche Beiträge können diese Annahme für die Komplexe mit Py und DMF mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigen.<sup>[31]</sup>



(M = Al, Ga, In; L = Py, DMF, DMSO; T = THF)

##### Synthese und Charakterisierung

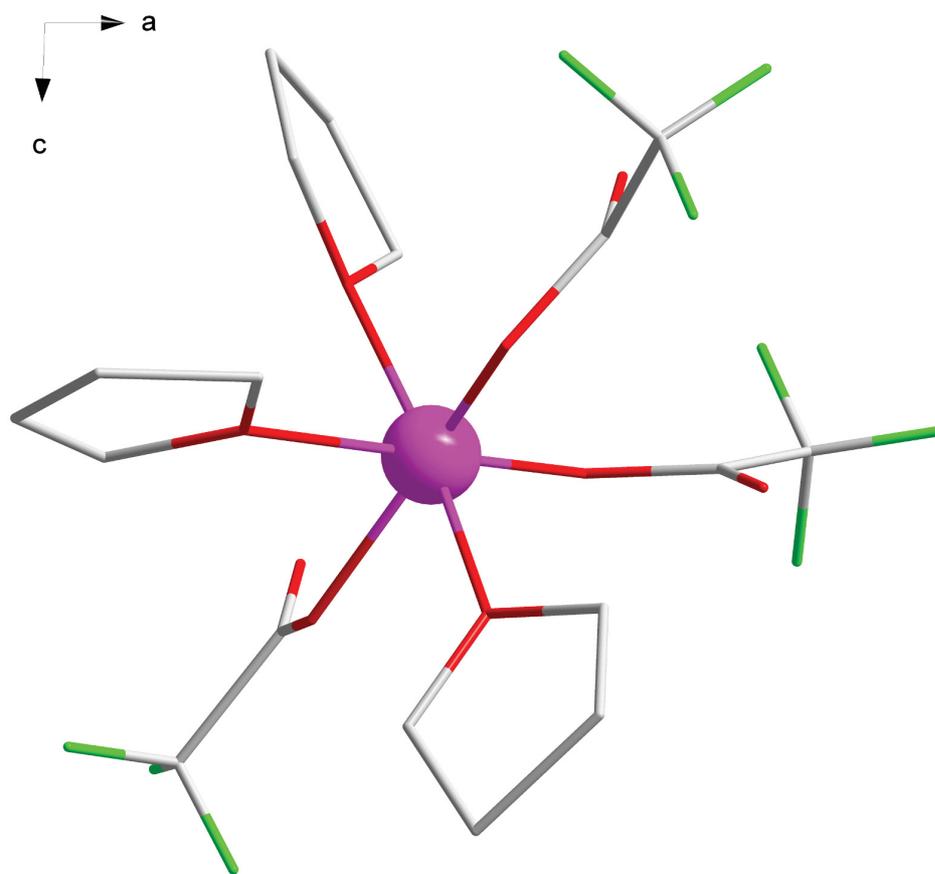
In Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Methode wird eine Lösung von [In(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] in trockenem THF hergestellt (Gleichung 3.11).<sup>[30,31]</sup> Bei dem langsamen Umkondensieren des überschüssigen Lösungsmittels bildet sich kristallines Material von Tris(tetrahydrofuran)tris(trifluoracetato)indium (5).



Die Substanz ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wird weiterführend mittels IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie untersucht. Im IR-Spektrum können die Banden bei 1686 cm<sup>-1</sup> bzw. 1472 cm<sup>-1</sup> der asymmetrischen bzw. der symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden ( $\Delta = 214 \text{ cm}^{-1}$ ).

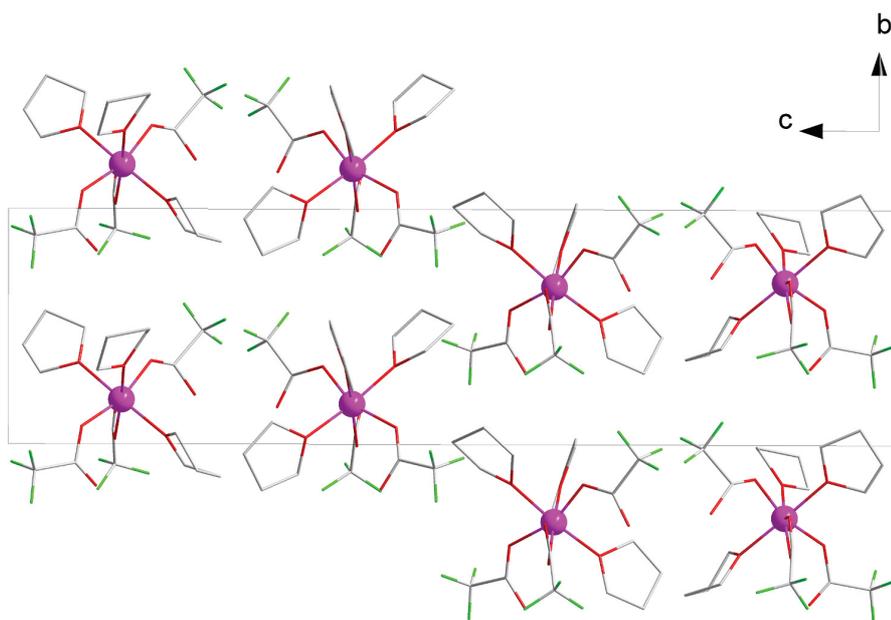
##### Festkörperstruktur

Verbindung 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit den Gitterparametern  $a = 9,344(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,478(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 31,923(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,17^\circ$  und



**Abb. 3.11:** Das eine von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **5**. Die Wasserstoff-Atome sind der Übersicht halber nicht dargestellt (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün).

mit  $Z = 4$  in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle. Der  $\beta$ -Winkel im Bereich von  $90^\circ$  und eine leicht erkennbare (pseudo)zweizählige Achse deuten auf eine mögliche orthorhombische Symmetrie. Die Lösung des Phasenproblems in den Raumgruppen  $P2_12_12_1$  und  $P2_12_12$  erfolgt jedoch ohne Erfolg. Die asymmetrische Einheit von **5** enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle. Aus Gründen der Übersicht ist in Abbildung 3.11 nur eins der Moleküle dargestellt. Verbindung **5**, die als mononuklearer, molekularer Komplex bezeichnet werden kann, besitzt ein sechsfach von Sauerstoff-Atomen koordiniertes Indium-Atom mit einem leicht verzerrten  $\{\text{InO}_6\}$ -Oktaeder als Koordinationspolyeder. Drei der Sauerstoff-Atome in der Umgebung des Metall-Atoms stammen aus den einzähnig gebundenen Trifluoracetat-Anionen und



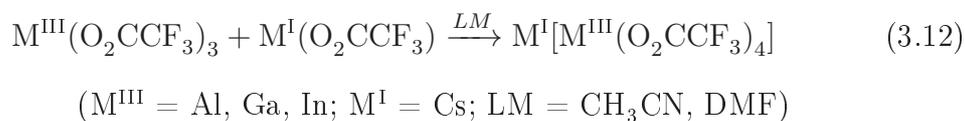
**Abb. 3.12:** Die Elementarzelle von **5** entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die Wasserstoff-Atome sind der Übersicht halber nicht dargestellt (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün).

befinden sich in einem Abstand von durchschnittlich  $2,1019 \text{ \AA}$ , welcher der Summe der Kovalenzradien entspricht (s. Anhang A). Zum Vergleich beträgt der In–O-Abstand in der bereits vorgestellten Verbindung **4** durchschnittlich  $2,1153 \text{ \AA}$  (s. Kapitel 3.1.5). Die anderen drei Sauerstoff-Atome aus der Umgebung des Indium-Atoms in **5** stammen aus drei THF-Addukt-molekülen und befinden sich in einem Abstand von durchschnittlich  $2,1719 \text{ \AA}$ , der etwas größer ist als die Summe der Kovalenzradien beider Atome (s. Anhang A). Die O–In–O-Bindungswinkel variieren von  $161,77(3)^\circ$  bis  $176,15(4)^\circ$  (trans) und von  $80,40(1)^\circ$  bis  $104,13(1)^\circ$  (cis). Die Werte weichen vom idealen  $180^\circ$ - bzw.  $90^\circ$ -Winkel ab. Die Elementarzelle von **5** ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Es sind außer von der Waals-Wechselwirkungen keine anderen signifikanten sekundären Wechselwirkungen zu erkennen, die zusätzlich zu dem Zusammenhalt im Kristall beitragen. Verbindung **5** weist strukturelle Ähnlichkeiten zu den Verbindungen  $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{Py})_3]$  und  $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{DMF})_3]$  auf (s. Kapitel 4.1.1).

### 3.1.7 $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**)

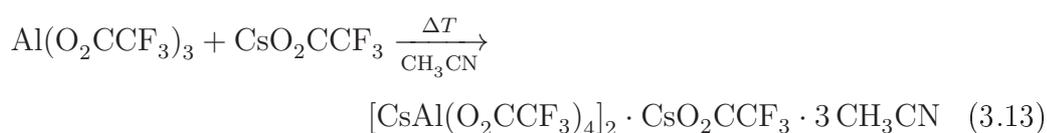
#### Bisheriger Kenntnisstand

Swarts und Mitarbeiter stellen in ihrer Arbeit fest, dass Komplexe der Zusammensetzung  $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$  aus einer Lösung von Metalltrifluoracetat und Alkalitrifluoracetat in Acetonitril oder DMF nach einer halben Stunde unter Rückfluss hergestellt werden können (Gleichung 3.12). Dieser Befund wird mit Hilfe von IR-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt.<sup>[30]</sup> Es fehlen jedoch Angaben zur strukturchemischen Charakterisierung der auf diese Weise synthetisierten Verbindungen.



#### Synthese und Charakterisierung

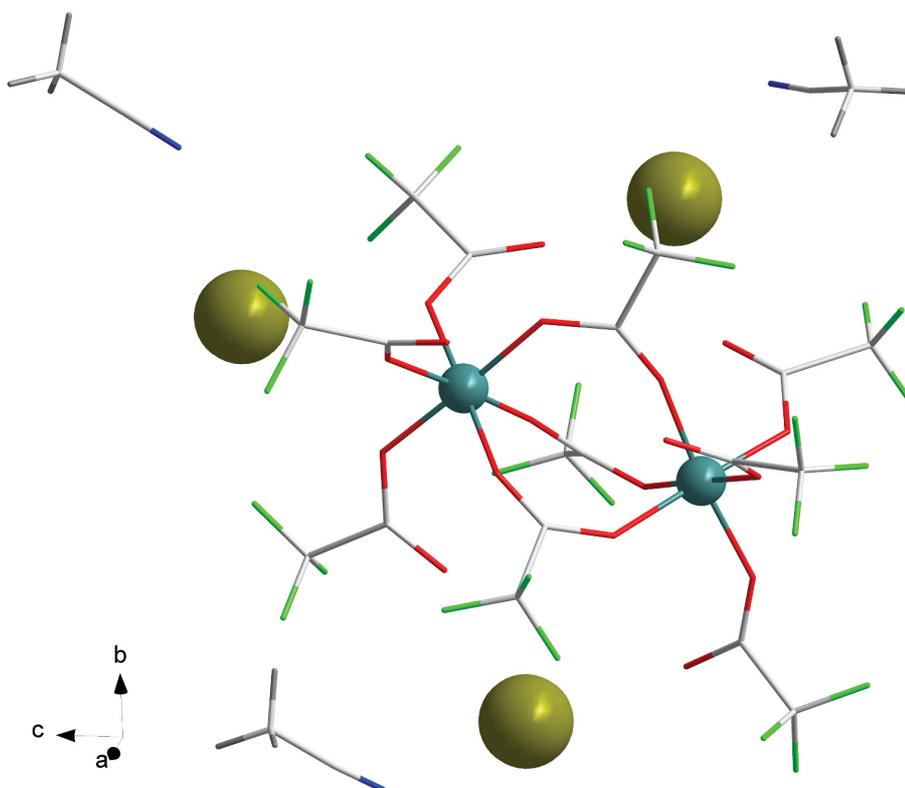
Setzt man äquimolare Mengen  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  und  $\text{CsO}_2\text{CCF}_3$  in Acetonitril unter Rückfluss um, so bildet sich nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden kristallines Material (3.13). Laut Kristallstrukturanalyse handelt es sich hierbei um die ionisch aufgebaute Verbindung Acetonitril-Caesium-trifluoracetat-Caesium-tetrakis(trifluoracetato)aluminat (3/1/2) (**6**). Zusätzlich dazu wird **6** IR-, Raman- und NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert.



Die Strukturformel der Substanz, so wie sie in Gleichung 3.13 angegeben ist, bekräftigt die Entstehung der von Sartori und Mitarbeiter postulierten Komplexe aus Gleichung 3.12. Des Weiteren kann im ESI-MALDI-Spektrum das Signal bei  $m/z = 478,7$  dem Fragment  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4^-$  zugeordnet werden. Im IR-Spektrum werden die Banden bei  $1735 \text{ cm}^{-1}$  und  $1667 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1514 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen bzw. symmetrischen C–O-Valenzschwingungen zugeordnet ( $\Delta = 221 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $153 \text{ cm}^{-1}$ ). Alternativ und in Resonanz mit der nachfolgend besprochenen Kristallstruktur der Verbindung kann die Strukturformel von **6** auch wie folgt aufgefasst werden:  $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_9] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ .

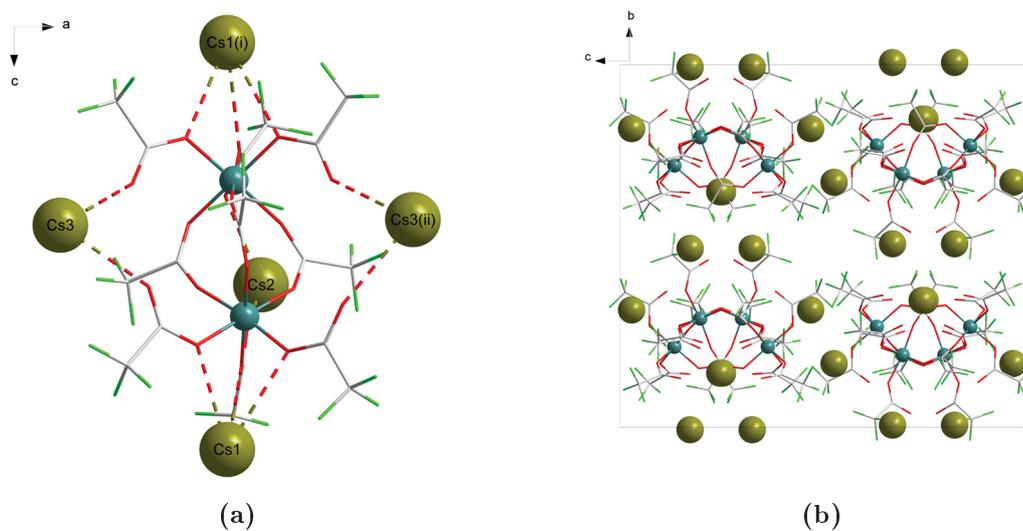
#### Festkörperstruktur

Verbindung **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit Parametern der Elementarzelle  $a = 20,085(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 21,225(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,441(5) \text{ \AA}$  mit  $Z = 8$  in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle. Weitere Details zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 7.6, Anhang C entnommen werden. Die asymmetrische Einheit von **6** ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Diese beinhaltet ein dreifach negativ geladenes Anion,  $[\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_9]^{3-}$ , drei einfach positiv geladenen Kationen,  $\text{Cs}^+$ , und drei Lösungsmittel-Moleküle. Das Anion besteht aus zwei Aluminium-Atomen, die über drei verbrückende Funktionen der Trifluoracetat-Liganden miteinander verknüpft sind. Jedes Aluminium-

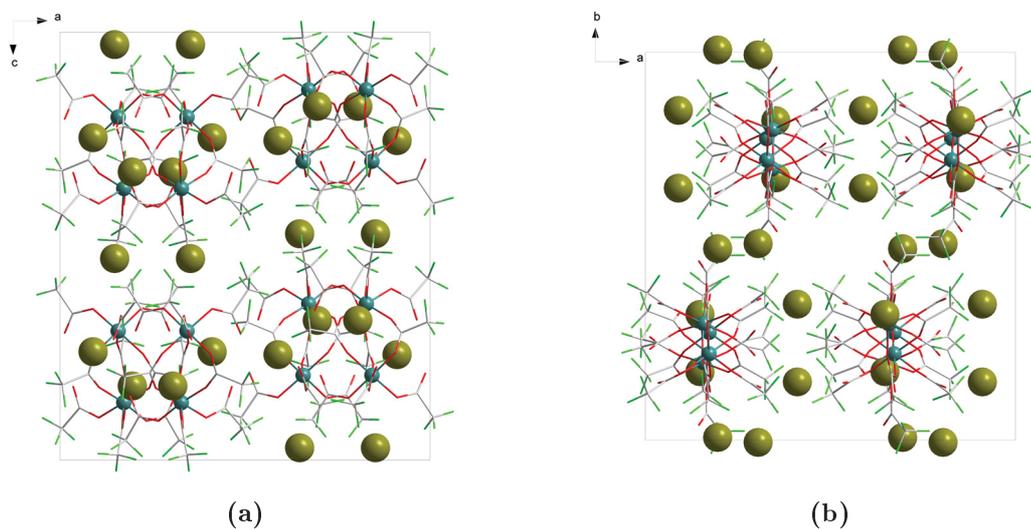


**Abb. 3.13:** Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6** (Cs: gelb, Al: dunkelgrün, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau, H: dunkelgrau).

Atom besitzt zusätzlich dazu jeweils drei terminale Trifluoracetat-Gruppen, die gegenüber den verbrückenden Trifluoracetaten so verdreht sind, dass eine energetisch günstige gestaffelte Konformation entstehen kann (Torsionswinkel =  $60^\circ$ ). Für die einzelnen Aluminium-Atome ergibt sich eine oktaedrische Ko-



**Abb. 3.14:** (a) Die Lage der Cäsium-Atome in der Kristallstruktur von **6**. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Cäsium-Sauerstoff-Wechselwirkungen. (b) Das Packungsbild von **6** in [100]-Richtung. Die Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersicht weggelassen [Symmetriekodierung (i):  $x, 0,5-y, -0,5+z$ ; (ii):  $0,5+x, y, 0,5-z$ ] (Cs: gelb, Al: dunkelgrün, O: rot, C: grau, F: grün).

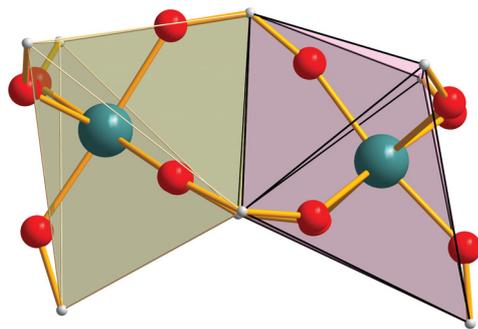


**Abb. 3.15:** Das Packungsmuster von **6** in (a) [010]- und (b) [001]-Richtung]. Die Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersicht weggelassen (Cs: gelb, Al: dunkelgrün, O: rot, C: grau, F: grün).

### 3 Eigene Ergebnisse

---

ordination mit einem  $\{\text{AlO}_6\}$ -Oktaeder als Koordinationspolyeder. Die Al–O-Bindungen zu den Sauerstoff-Atomen aus den verbrückenden Liganden sind mit einer Länge von 1,8849(2) Å bis 1,9108(3) Å (im Durchschnitt 1,892 Å) etwas länger als die zu den Sauerstoff-Atomen aus den terminalen Liganden (1,8525(3) Å - 1,8889(3) Å; im Durchschnitt 1,871 Å). Die Al–O-Abstände in **6** sind somit unwesentlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien (s. Anhang A). Zum Vergleich beträgt der Al–O-Abstand in der bereits vorgestellten Verbindung **2** durchschnittlich 1,902 Å (s. Kapitel 3.1.4). Abbildung 3.14a zeigt die Lage der Cäsium-Atome in der Kristallstruktur von **6**. Die Sauerstoff-Atome der terminal an den Aluminium-Atomen koordinierten Trifluoracetat-Liganden weisen einen Kontakt zu Cs1 auf, so dass eine alternierende Anordnung von Anionen und Kationen entlang der kristallographischen *c*-Achse vorliegt. In der Koordinationssphäre von Cs1 befinden sich sechs Sauerstoff-Atome in einem Abstand von durchschnittlich 3,245 Å. Die Koordinationssphäre von Cs1 wird weiterhin von sieben Fluor-Atomen (durchschnittliche Cs–F-Bindugslänge = 3,365 Å) und einem Stickstoff-Atom (Cs–N = 3,410 Å) vervollständigt. Es ergibt sich somit eine Koordinationszahl von 14 für dieses Caesium-Atom. Die Atome Cs2 und Cs3 sind von den nicht-koordinierenden Sauerstoff-Atomen der terminalen Trifluoracetate umgeben. In der Koordinationssphäre des Cs2- bzw. Cs3-Atoms befinden sich drei bzw. vier Sauerstoff-Atome in einem Abstand von durchschnittlich 2,931 Å bzw. 3,004 Å. Die Koordinationssphären von Cs2 und Cs3 werden ebenfalls von zusätzlichen Fluor- und Stickstoff-Atomen vervollständigt, wodurch sich für Cs2 eine Koordinationszahl von 8 und für Cs3 von 9 ergibt. Die Länge der Cs–F- bzw. Cs–N-Bindungen beträgt für Cs2 3,3522 Å bzw. 3,1963 Å und für Cs3 3,6456 Å bzw. 3,3124 Å. Die Abnahme der Koordinationszahl beider Cäsium-Atome im Vergleich zu Cs1 steht im Einklang mit der Abnahme der ermittelten Abstände. Alle hier erwähnten Durchschnittswerte für die Cs–X-Kontakte (X = O, F, N) sind deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien der jeweiligen Atome (s. Anhang A). Aus diesem Grund kann von einem schwach koordinierten Anion gesprochen werden. Abbildungen 3.14b und 3.15 zeigen das Packungsbild von **6** entlang der drei kristallographischen Achsen. Daraus ist die gewellte Schichtstruktur der Verbindung im Festkörper ersichtlich. Die Lage der Cäsium-Atome zwischen den Schichten und die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit den Sauerstoff- und Fluor-Atomen



**Abb. 3.16:** Die flächenverknüpfte  $\{\text{AlC}_6\}$ -Oktaeder im anionischen Komplex von **6** (Al: dunkelgrün, O: rot, C: grau).

sind neben den van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CF}_3$ -Gruppen für den Zusammenhalt im Kristall verantwortlich. In der Literatur gibt es mehrere Vertreter der Substanzklasse der Verbindungen mit der Strukturformel  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ . Einige Beispiele sind die Verbindungen  $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  sowie  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .<sup>[89–92]</sup> Vergleichbare Komplexe mit Elementen der 3. Hauptgruppe, u.a.  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$  und  $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$  sind auch bekannt.<sup>[93–95]</sup> Alle aufgezählten Vertreter dieser Verbindungsklasse zeichnen sich durch das Vorhandensein von isolierten  $\text{M}_2\text{X}_9$ -Gruppen aus, die aus zwei flächenverknüpften  $\{\text{MX}_6\}$ -Oktaedern aufgebaut sind.<sup>[93]</sup> Verbindung **6** ist demnach ein, wenn auch etwas komplizierter Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die einfachen Halogenido-Anionen werden durch komplexere Trifluoracetat-Liganden ausgetauscht. Im Anion von **6** bilden die Aluminium-Atome ebenfalls Oktaeder, die flächenverknüpft sind (Abbildung 3.16). Als Ecken der Oktaeder dienen jedoch die Kohlenstoff-Atome der Carboxylat-Gruppe und nicht die Sauerstoff-Atome, die sich in der ersten Koordinationssphäre der Metall-Atome befinden.

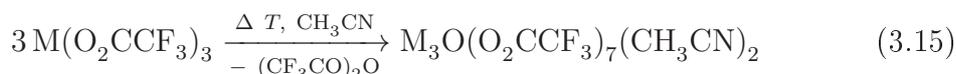
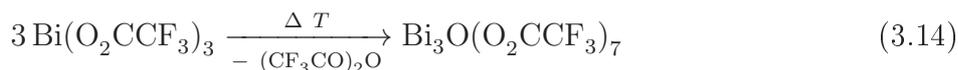
#### 3.1.8 $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ mit M = Al (7); Ga (8); In (9)

##### Bisheriger Kenntnisstand

Vorschläge über die Existenz und zur Struktur von oxo-zentrierten, dreikernigen Carboxylat-Komplexen mit einer  $\text{M}_3\text{O}$ -Einheit werden schon seit Anfang der 1960er Jahre gemacht.<sup>[96,97]</sup> Der erste richtige Befund über die Struktur solcher Komplexe liefert das basische Chrom-Acetat, welches mit seinem charakteristischen Muster zu einem berühmten strukturellen Prototyp einer Reihe von polynuklearen Komplexen wird.<sup>[98]</sup> Inzwischen sind unzählige Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt. Die meisten von ihnen beinhalten Cr, Mn, Fe aber auch schwerere Übergangsmetalle wie Ru, Ir und W.<sup>[99–106]</sup> Die analogen Komplexe mit Elementen der 13. Gruppe (Al, Ga, In) sind ebenfalls bekannt.<sup>[31,107,108]</sup> Die  $(\mu_3\text{-O})$ -Anordnung, bei der die positiven Ionen das negative Ion umgeben und somit stabilisieren, lässt sich mit der Elektronegativität und der Härte (HSAB-Prinzip) des Sauerstoffs erklären. Des Weiteren trägt zur Stärkung auch die symmetrische Packung der Carboxylat-Anionen bei.<sup>[107]</sup>

##### Synthese und Charakterisierung

Werden die Tris-(trifluoracetate) von Aluminium, Gallium und Indium in Acetonitril gelöst und für ca. 22 Stunden unter Rückfluss erhitzt, so entstehen die Verbindungen: Di(acetonitril) $(\mu_3\text{-oxo})$ heptakis( $\mu$ -trifluoracetato)-trialuminium (7), -trigallium (8) und -triindium (9). Die Reaktion, die zur Bildung von diesen Verbindungen führt, ist in ihrem Prinzip mit der Bildung des basischen Bismut-Trifluoracetats ( $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ ) vergleichbar (Gleichung 3.14).<sup>[20]</sup> Unter thermischer Belastung zersetzen sich bei der Reaktion die Tris-(trifluoracetate) unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid (Gleichung 3.15).



(M = Al, Ga, In)

Alle drei Verbindungen können zusätzlich zur Kristallstrukturanalyse auch mittels IR-, Raman-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse umfassend charakterisiert werden. Im IR-Spektrum der Substanzen können die charakteristischen C–O- sowie C–N-Valenzschwingungen detektiert werden. Letztere wird durch Fermi-Resonanz aufgespalten. Das Auftreten von O–H-Banden bei ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$  ist eine Folge des stark hygroskopischen Charakters der Substanzen. Im Raman-Spektrum können im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $550\text{ cm}^{-1}$  mehrere Banden detektiert werden, die den M–O-Modi zugeordnet werden können. Für alle drei Verbindungen kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett für die Protonen des Acetonitrils und im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums ein Singulett für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe der Trifluoracetat-Anionen detektiert werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weichen teilweise von den berechneten Massenverhältnissen in der entsprechenden Verbindung ab, was auf eine Verwitterung der Acetonitril-Reste zurückzuführen ist.

### Festkörperstruktur

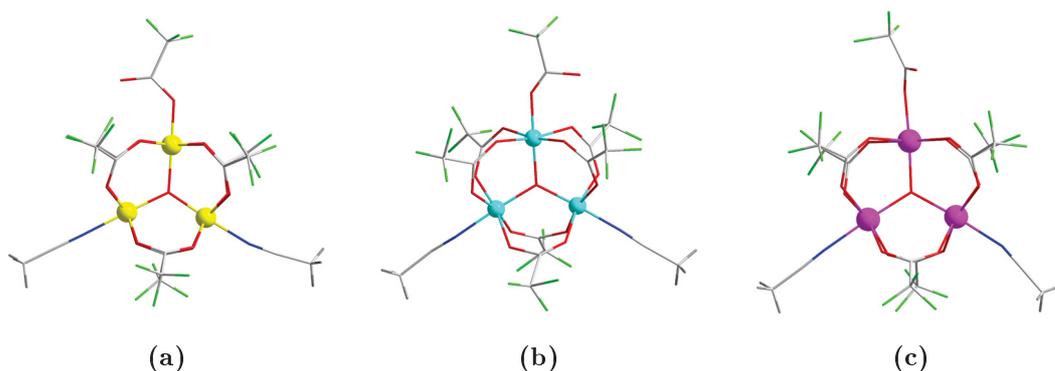
Die drei Verbindungen **7**, **8** und **9** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem. Die jeweiligen Gitterparameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Einzelheiten zu Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabellen 7.7, 7.8 und 7.9 im Anhang C zusammengefasst.

**Tab. 3.1:** Raumgruppen und Gitterparameter für Verbindungen **7** - **9**.

Parameter	Verbindung		
	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
RG; $Z$	$P2_1/c$ ; 8	$P2_1/c$ ; 8	$P2_1$ ; 2
$a$	17,619(1) Å	10,059(2) Å	10,160(2) Å
$b$	23,613(1) Å	41,494(8) Å	17,030(3) Å
$c$	20,087(1) Å	20,897(4) Å	11,100(2) Å
$\beta$	102,17(1)°	101,15(3)°	103,40(3)°

Die asymmetrischen Einheiten in den Kristallstrukturen von **7**, **8** und **9** bestehen aus diskreten, mehrkernigen Komplexen (Abbildung 3.17). Die molekularen Fragmente zeichnen sich durch das Vorhandensein einer dreieckigen, planaren  $\text{M}_3\text{O}$ -Einheit aus. Jede Ecke des  $\text{M}_3\text{O}$ -Kerns ist über zwei Trifluoracetat-

### 3 Eigene Ergebnisse

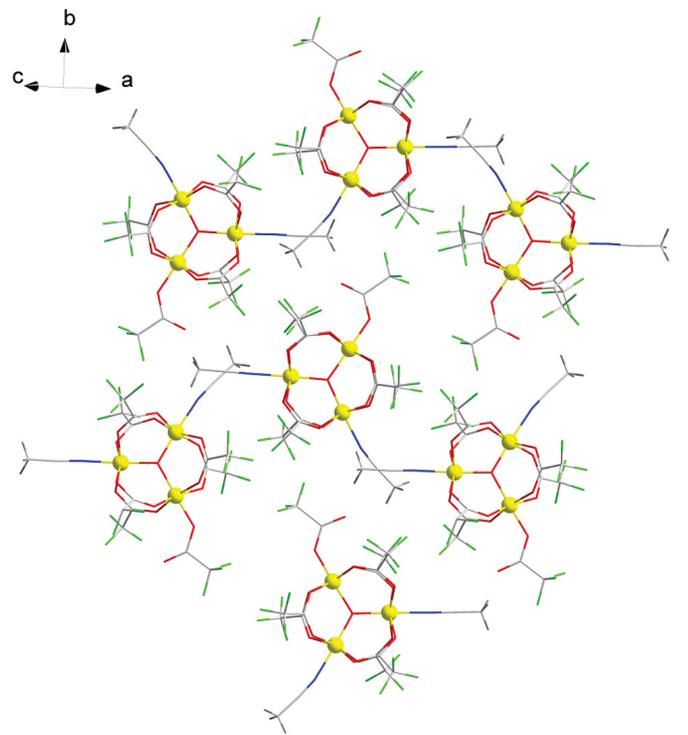


**Abb. 3.17:** Die asymmetrische Einheit bzw. eins der kristallographisch unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen (a) **7** (b) **8** und (c) **9** (Al: gelb, Ga: hellblau, In: pink, O: rot, C: grau, F: grün, H: dunkelgrau).

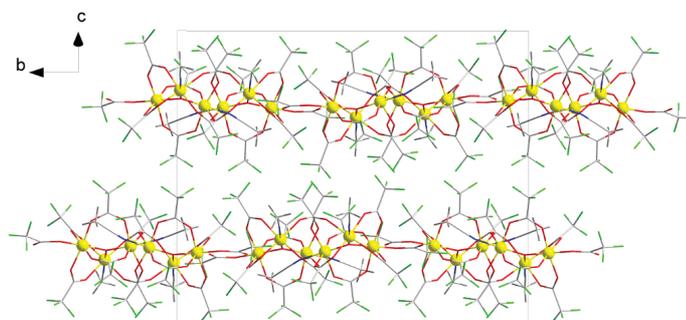
**Tab. 3.2:** Durchschnittliche Länge der M–O- und M–N-Bindungen in den Strukturen von **7** (M = Al), **8** (M = Ga) und **9** (M = In).

Verbindung	Abstand / Å			
	M-( $\mu_3$ -O)	M-O <sub>term.</sub>	M-O <sub>verbr.</sub>	M-N
<b>7</b>	1,858	1,825	1,890	2,026
<b>8</b>	1,894	1,878	1,974	1,985
<b>9</b>	2,049	2,067	2,177	2,185

Liganden verbrückt. Eine der drei axialen Positionen ist von einem terminalen Trifluoracetat-Ligand, die restlichen zwei Positionen von je einem Acetonitril-Molekül besetzt. Es ergibt sich somit eine leicht verzerrt oktaedrische Koordination für die Metall-Atome mit einem  $\{MO_6\}$ - bzw.  $\{MO_5N\}$ -Oktaeder als Koordinationspolyeder. Der kürzeste M  $\cdots$  M-Kontakt (M = Al, Ga oder In) ist wesentlich größer als die Summe der kovalenten Radien, weswegen eine M–M-Bindung in den drei Verbindungen ausgeschlossen werden kann. Die M–O-Abstände zu dem zentralen, dreizählig verbrückenden Sauerstoff-Atom sind in der jeweiligen Verbindung nahezu äquidistant und in ihrer Länge mit den M–O-Bindungen der terminal gebundenen Anionen vergleichbar. Deutlich länger dagegen sind die M–O-Bindungen der verbrückenden Trifluoracetat-Liganden. Die Durchschnittslänge der M–O- sowie M–N-Bindungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Alle Abstände zeigen eine gute Übereinstimmung mit



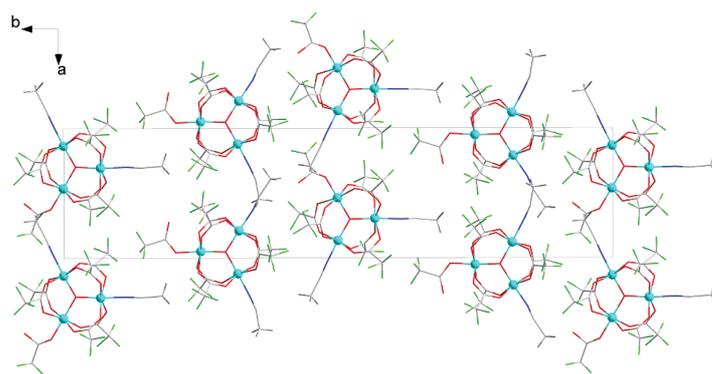
(a)



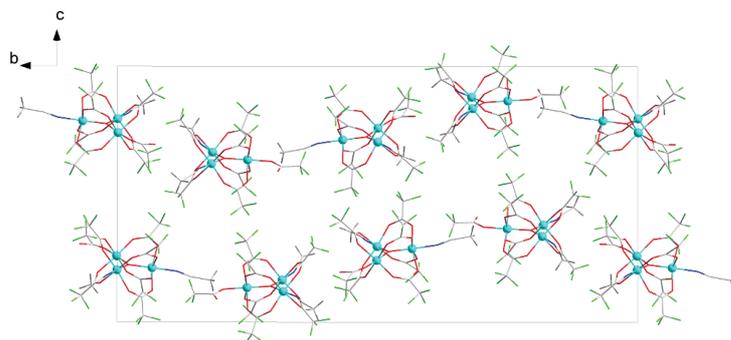
(b)

**Abb. 3.18:** (a) Der hexagonale Aufbau einer Schicht und (b) der Verlauf zweier parallel zueinander angeordneten Schichten in der Festkörperstruktur von **7** (Al: gelb, O: rot, C: grau, F: grün, H: dunkelgrau).

### 3 Eigene Ergebnisse

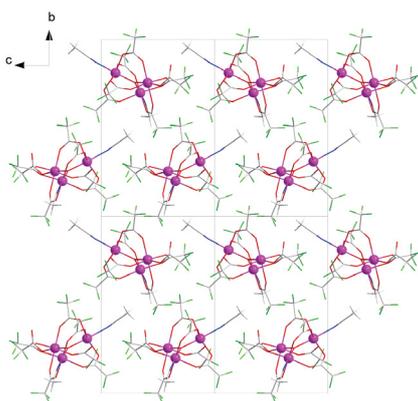


(a)

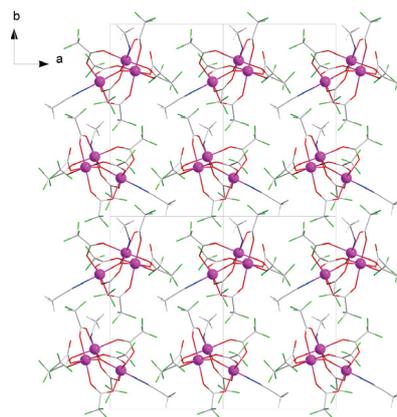


(b)

**Abb. 3.19:** Das schichtartige Arrangement der molekularen Fragmente in **8** in (a) [100]- und (b) [010]-Richtung (Ga: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün, H: dunkelgrau).

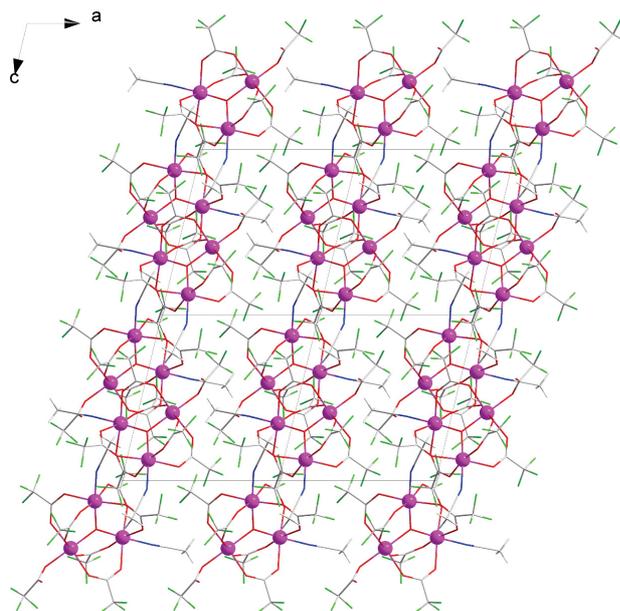


(a)



(b)

**Abb. 3.20:** Das Packungsbild von **9** in (a) [100]- und (b) [001]-Richtung (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau, H: weiß).



**Abb. 3.21:** Das Packungsbild von **9** in  $[010]$ -Richtung zur Veranschaulichung des schichtartigen Aufbaus der Verbindung (In: pink, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau, H: weiß).

Werten literaturbekannter Verbindungen mit einem vergleichbaren Festkörperaufbau (s. Kapitel 4.1.1). Des Weiteren kommen die Abstände der Summe der Kovalenzradien der jeweiligen Atome sehr nahe (s. Anhang A). Die  $M-O-M$ -Bindungswinkel zum zentralen Oxo-Liganden liegen bei diesen Verbindungen erwartungsgemäß im Bereich von  $118,57^\circ$  bis  $121,00^\circ$ . Die Moleküle in der Struktur von **7** sind im Kristall so angeordnet, dass es zur Ausbildung von Schichten mit einem verzerrt hexagonalen Motiv kommt (Abbildung 3.18a). Die  $CH_3CN$ -Liganden befinden sich dabei in den daraus resultierenden dreieckigen Hohlräumen. Die einzelnen Schichten sind parallel zueinander angeordnet und verlaufen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (Abbildung 3.18b). Im Falle des Gallium-Analogon **8** sind die molekularen Fragmente ebenfalls in Schichten arrangiert. Die Schichten verlaufen entlang der  $b$ -Achse und sind sowohl senkrecht zur  $a$ - als auch zur  $c$ -Ebene stark gewellt (Abbildung 3.19). Aus dem Packungsbild entlang der  $c$ -Achse wird es außerdem ersichtlich, dass große, dreieckige Hohlräume zwischen den einzelnen Einheiten vorhanden sind, in denen sich die  $CH_3CN$ -Moleküle befinden. Das Packungsmuster von **9** entlang der  $a$ -Blickrichtung zeigt die Ausbildung von Schichten mit einem hexa-

### 3 Eigene Ergebnisse

---

**Tab. 3.3:** Die Geometrie der elektrostatischen C–H...F-Wechselwirkungen in den Strukturen von **7**, **8** und **9**.

Verbindung	Abstand / Å			Winkel / °
	C–H	C...F	H...F	C–H...F
<b>7</b>	0,96	3,11	2,59	114,34
<b>8</b>	0,98	3,28	2,55	131,57
<b>9</b>	0,96	3,12	2,51	122,44

gonalen Motiv (Abbildung 3.20a). In den dreieckigen Hohlräumen zwischen den Molekülen befindet sich eins der beiden Acetonitril-Liganden. Der zweite Acetonitril-Rest befindet sich in den viereckigen Hohlräumen, die durch die CF<sub>3</sub>-Gruppen des Komplexes entlang der *c*-Achse ausgebildet werden (Abbildung 3.20b). Ein Blick entlang der *b*-Achse zeigt den schichtartigen Aufbau von **9** (Abbildung 3.21). Für den Zusammenhalt im Kristall bei diesen drei Verbindungen sind vorwiegend van der Waals-Wechselwirkungen verantwortlich. Zusätzlich dazu können sehr schwache C–H...F-Interaktionen gefunden werden. Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Dabei handelt es sich um rein elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den C–H-Gruppen aus den Acetonitril-Molekülen und den Fluor-Atomen aus den Trifluoracetat-Anionen.<sup>[109]</sup> Die Kristallstrukturen der drei homologen Verbindungen aus diesem Kapitel beinhalten zusätzlich eine unterschiedliche Anzahl an nicht koordinierten CH<sub>3</sub>CN-Molekülen im Festkörperverband: vier für das Aluminium-, zwei für das Gallium- und eins für das Indium-Homolog. Aus Gründen der besseren Übersicht werden diese in den graphischen Darstellungen nicht abgebildet.

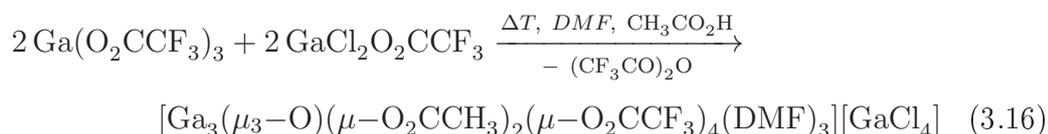
### 3.1.9 $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{DMF})_3][\text{GaCl}_4]$ (10)

#### Bisheriger Kenntnisstand

Siehe Kapitel 3.1.8.

#### Synthese und Charakterisierung

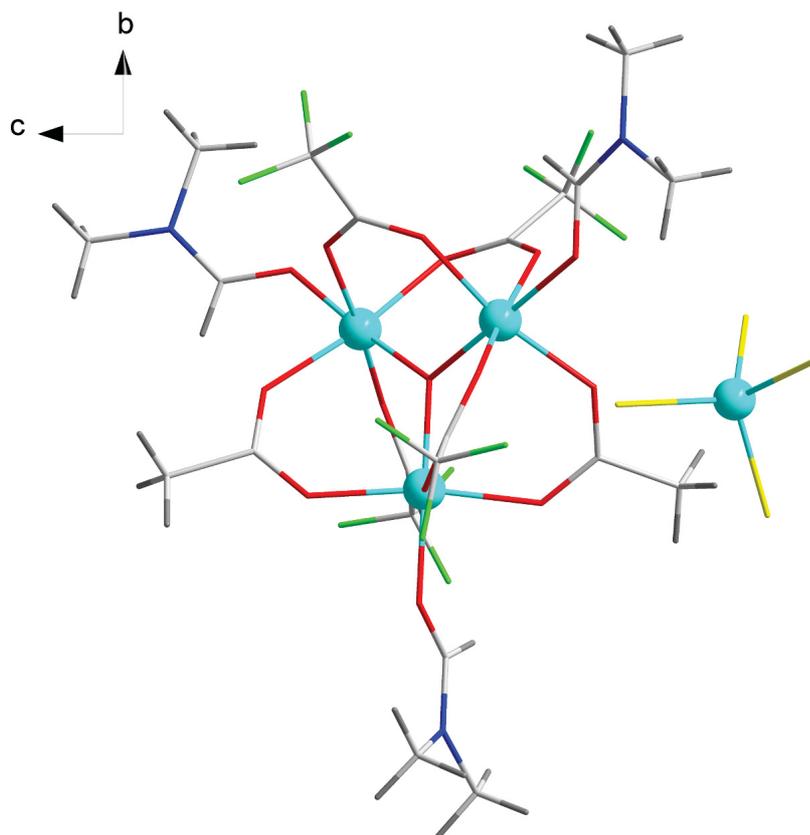
Wird eine Reaktionsmischung von  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  und  $\text{Cl}_2\text{GaO}_2\text{CCF}_3$  (hergestellt nach Literaturangaben<sup>[31]</sup>) in DMF für ungefähr 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, so entsteht ein weißes, pulverförmiges Produkt, das sich in Essigsäure löst. Aus dieser Lösung können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Untersuchung ergibt für das Produkt die in der Kapitelüberschrift angegebene Strukturformel. Bei der thermischen Belastung des Reaktionsgemisches wird  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  abgespalten, was durch die Entstehung des verbrückenden Oxo-Liganden nahegelegt wird (s. Kapitel 3.1.8, Gleichungen 3.14 und 3.15). Die Anwesenheit von Acetat-Gruppen ist auf einen bei der Umkristallisation aus Eisessig stattgefundenen Ligandenaustausch zurückzuführen. Der Festkörperverband der erhaltenen Verbindung weist laut Röntgenexperiment einen ionischen Aufbau auf. In Gleichung 3.16 ist die Synthese von **10** aufgeführt.



Das Produkt wird umfassend mittels IR-, Raman-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im IR-Spektrum können Absorptionsbanden für die asymmetrische und symmetrische C–O-Valenzschwingung der Trifluoracetat- und Acetat-Gruppen detektiert werden. Die theoretisch berechneten Massenverhältnisse zeigen eine Abweichung von den experimentell erhaltenen Ergebnisse der Elementaranalyse. Dies lässt sich auf eine Verwitterung von Lösungsmittelresten zurückführen.

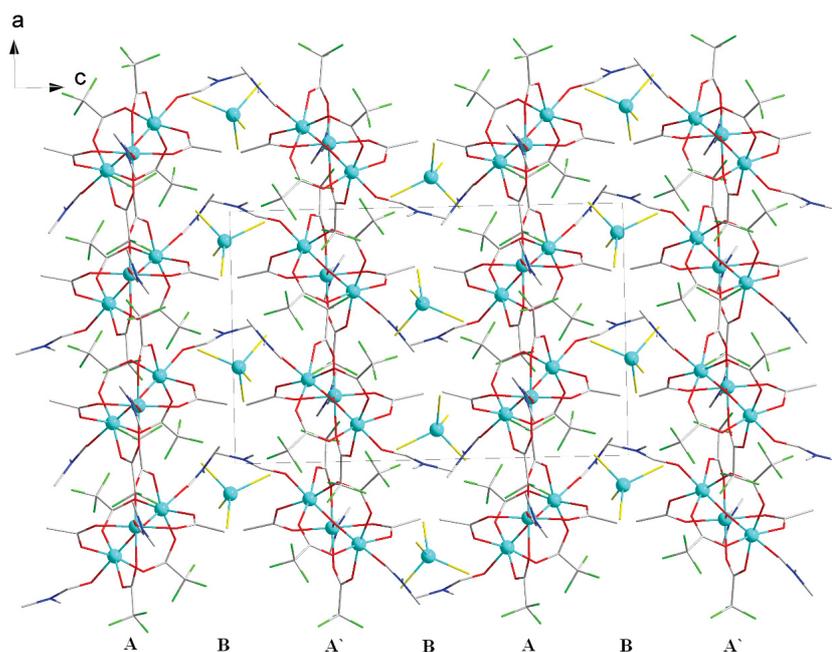
#### Festkörperstruktur

Verbindung **10** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit Elementarzellenparametern  $a = 12,440(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,460(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,170(4)$



**Abb. 3.22:** Die asymmetrische Einheit von **10** in [100]-Richtung (Ga: hellblau, Cl: gelb, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau, H: dunkelgrau).

Ä in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle. Weitere Daten zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 7.10, Anhang C entnommen werden. Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten. Eine Formeleinheit wird als asymmetrische Einheit definiert und ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Sie besteht aus einem kationischen und einem anionischen Komplex. Beide tragen eine einfache Ladung. Im Falle des kationischen Komplexes handelt es sich um einen weiteren Vertreter der im Kapitel 3.1.8 besprochenen Verbindungskategorie der dreikernigen, oxo-zentrierten Metallkomplexe. Die Metall-Atome bilden ein reguläres  $\text{Ga}_3$ -Dreieck ( $\text{Ga} \cdots \text{Ga} = 3,251 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ga} \cdots \text{Ga} \cdots \text{Ga} = 60^\circ$ ), in dessen Zentrum sich ein dreifach verbrückendes Sauerstoff-Atom befindet ( $\text{Ga}-(\mu_3\text{-O})-\text{Ga} = 120^\circ$ ). Die auf diese Weise entstehende  $\text{Ga}_3\text{O}$ -Einheit ist planar. Die  $\text{Ga}-(\mu_3\text{-O})$ -Bindungen sind mit Abständen von  $1,8659(2) \text{ \AA}$  bis  $1,8827(3) \text{ \AA}$  nahezu äquidistant. Die Ecken des Dreiecks werden über sechs Carboxylat-Liganden (zwei Acetate und vier Trifluoracetate) verbrückt. Die



**Abb. 3.23:** Das Packungsbild von **10** in  $[010]$ -Blickrichtung. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen (Ga: hellblau, Cl: gelb, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau).

Ga–O-Abstände variieren dabei von  $1,9570(4)$  Å bis  $2,0214(3)$  Å. Die Koordinationssphäre der Gallium-Atome wird durch je ein Sauerstoff-Atom aus einem *N,N*-Dimethylformamid vervollständigt. Die Ga–O-Abstände variieren in diesem Fall von  $1,9508(3)$  Å bis  $1,9920(2)$  Å. Die Kovalenzradien beider Atome können Tabelle 7.2, Anhang A entnommen werden. Die O–Ga–O-Winkel (trans) liegen im Bereich von  $167,34(1)^\circ$  bis  $178,75(1)^\circ$  und weichen geringfügig vom idealen Wert von  $180^\circ$  ab. Für die Gallium-Atome aus dem kationischen Komplex ergibt sich eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung mit einem  $\{\text{GaO}_6\}$ -Oktaeder als Koordinationspolyeder. Bei dem Anion in der Kristallstruktur von **10** handelt es sich um ein Tetrachlorogallat(-1)-Anion,  $[\text{GaCl}_4]^-$ . Das Gallium-Atom ist dabei tetraedrisch umgeben. Die Längen der Ga–Cl-Bindungen liegen im Bereich von  $2,1403(3)$  Å bis  $2,1801(3)$  Å und kommen der Summe der Kovalenzradien sehr nahe (s. Anhang A). Die Cl–Ga–Cl-Winkel variieren von  $106,814(9)^\circ$  bis  $115,334(9)^\circ$ . Diese Werte sind für das Tetrachlorogallat(-1)-Anion typisch.<sup>[110–112]</sup> Aus dem Packungsmuster von **10** entlang  $[010]$ -Richtung ist der schichtartige Aufbau der Verbindung zu erkennen (Abbildung 3.23). Die Schichten A und A' bestehen aus

### 3 Eigene Ergebnisse

---

den kationischen Komplexen. Der Unterschied zwischen den beiden liegt in der Ausrichtung der planaren Ebenen, die durch die  $\text{Ga}_3\text{O}$ -Einheiten verlaufen. Die Schicht B besteht aus den Tetrachlorogallat(-1)-Anionen. Die einzelnen Schichten sind in der Reihenfolge {ABA'B} angeordnet. Bislang ist in der Literatur nur eine weitere Substanz mit ähnlicher Festkörperstruktur dokumentiert  $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(\text{Mepy})_3][\text{GaCl}_4] \cdot \text{Mepy}$  (Mepy = 4-Methylpyridin) (s. Kapitel 4.1.1).<sup>[108]</sup>

## 3.2 Natriumtrifluoracetat

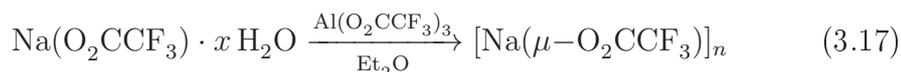
### 3.2.1 $[\text{Na}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_n$ (11)

#### Bisheriger Kenntnisstand

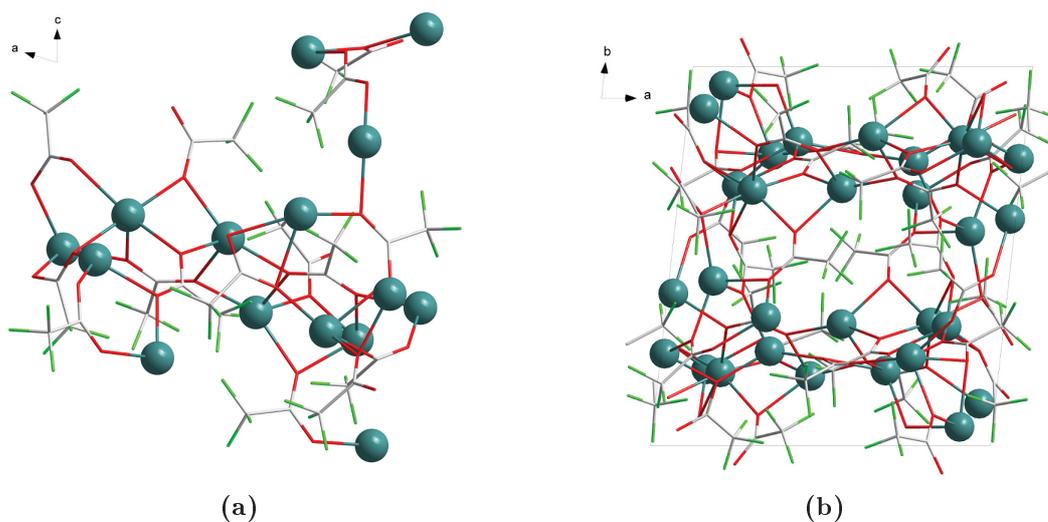
Das Wissen über die Alkalimetall-Salze der Trifluoressigsäure ist begrenzt besonders in Bezug auf den strukturellen Aspekt. Röntgenographisch charakterisiert sind die sauren Salze  $\text{MH}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  mit  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ .<sup>[113]</sup> Darüber hinaus ist vom Natriumtrifluoracetat ein 2:1 Addukt mit Trifluoressigsäure bekannt.<sup>[114]</sup> Das Natriumtrifluoracetat, welches ein universelles und leistungsfähiges Werkzeug für die Einführung einer Trifluormethyl-Gruppe in organische Substrate darstellt, ist von besonderem Interesse. Die Trifluormethylierung ist eine wichtige Reaktion im Bereich der organischen Chemie. Die Einführung der Trifluormethyl-Gruppe in eine organische Verbindung kann zu bemerkenswerten Veränderungen in den physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften im Vergleich zur Stammverbindung führen. Die auf diese Art und Weise hergestellten Agentien finden vielseitige Anwendung in den Bereichen Materialwissenschaft, Agrochemie und Pharmazie.<sup>[115]</sup>

#### Synthese und Charakterisierung

Bei der Umkristallisation von kommerziell erhältlichem  $\text{Na}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  aus trockenem Diethylether unter Zugabe einer äquimolaren Menge der stark hygroskopischen Lewis-Säure Aluminium-tris(trifluoracetat) bildet sich farbloses, makrokristallines Material (Gleichung 3.17). Die bei diesem Entwässerungsversuch entstandenen Einkristalle können mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgreich untersucht und dabei als Poly-[mono( $\mu$ -trifluoracetato)natrium (11)] identifiziert werden.



Für die weiterführende Charakterisierung der Substanz mittels NMR-, Schwingungsspektroskopie und Elementaranalyse wird ein weiterer Teil der bezogenen, pulverförmigen Probe an einer Hochvakuumpumpe getrocknet. Im IR-Spektrum können die Banden bei  $1716 \text{ cm}^{-1}$  und  $1669 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1447 \text{ cm}^{-1}$  der

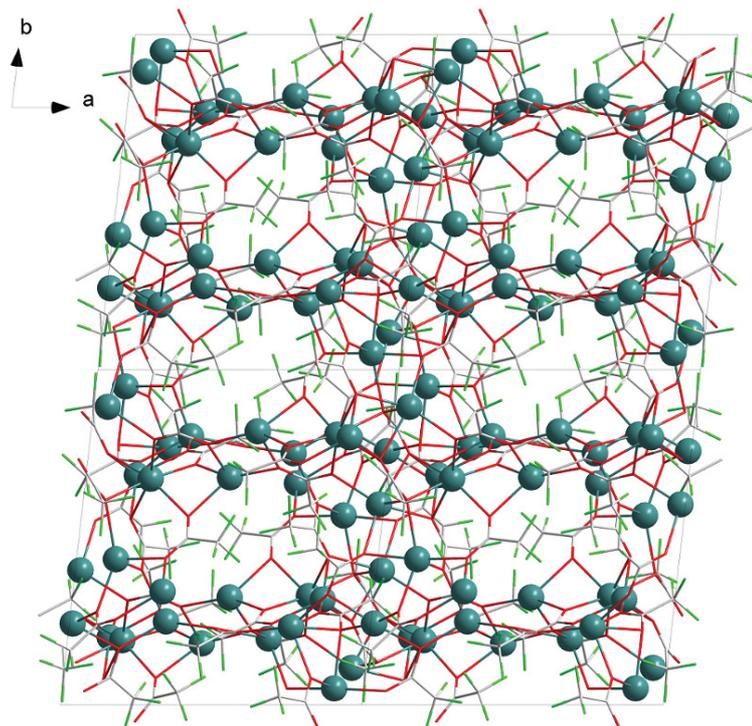


**Abb. 3.24:** (a) Die asymmetrische Einheit und (b) die Elementarzelle aus der Kristallstruktur von **11** (Na: dunkelgrün, O: rot, C: grau, F: grün).

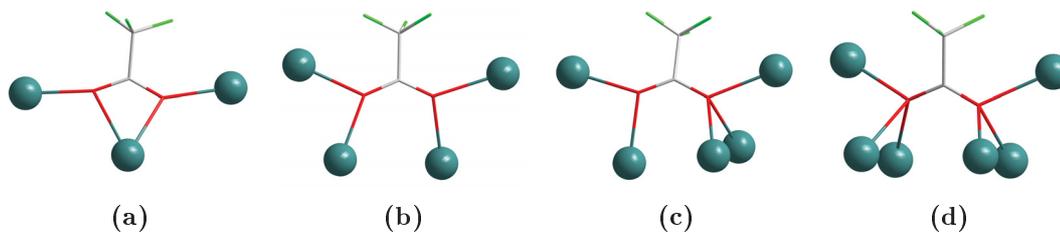
asymmetrischen bzw. symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden ( $\Delta = 222 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $269 \text{ cm}^{-1}$ ). Der aus der Summenformel berechnete Kohlenstoff-Gehalt entspricht sehr gut den durch Verbrennungsanalyse experimentell ermittelten Wert. Es kann kein Wasserstoff in der Probe detektiert werden. In den  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren werden die für das Trifluoracetat-Anion typischen Resonanzen detektiert.

#### Festkörperstruktur

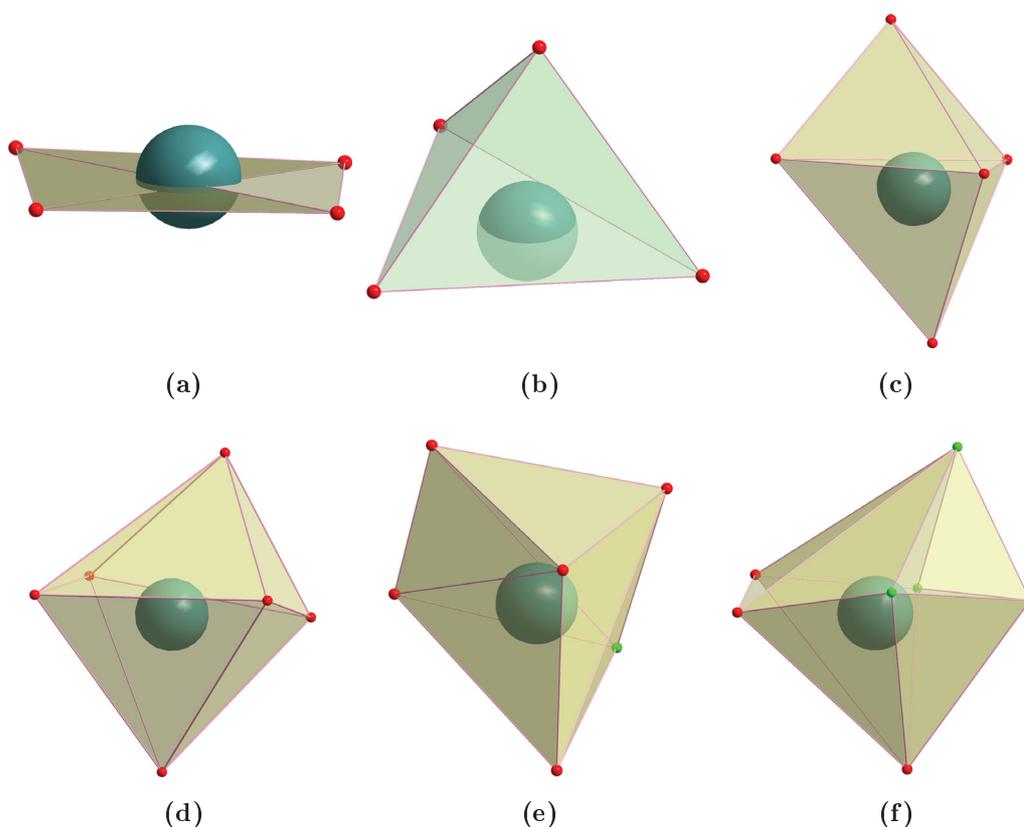
Verbindung **11** kristallisiert lösungsmittelfrei in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 12,803(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,961(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,005(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81,19(3)^\circ$ ,  $\beta = 103,40(3)^\circ$ ,  $\gamma = 81,34(3)^\circ$  in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle. Weitere Informationen zu der Kristallstrukturbestimmung von **11** sind Tabelle 7.11, Anhang C zu entnehmen. Die Anzahl der molekularen Fragmente in der Elementarzelle beträgt 30 ( $Z = 30$ ). Die Anzahl der molekularen Fragmente in der asymmetrischen Einheit von **11** beträgt somit 15 ( $Z' = 15$ ). **11** scheint die erste Struktur mit einem wahren  $Z' = 15$  zu sein (s. Kapitel 4.1.3). Die asymmetrische Einheit und die Elementarzelle von **11** sind in Abbildung 3.24a bzw. 3.24b dargestellt. Darin lässt sich ein dreidimensionales Netzwerk mit einer komplizierten Topologie erkennen. Es sind jedoch keine für das Natrium-Atom typische oligomeren, quasimolekularen Käfigmo-



**Abb. 3.25:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **11** entlang der [001]-Richtung (Na: dunkelgrün, O: rot, C: grau, F: grün).

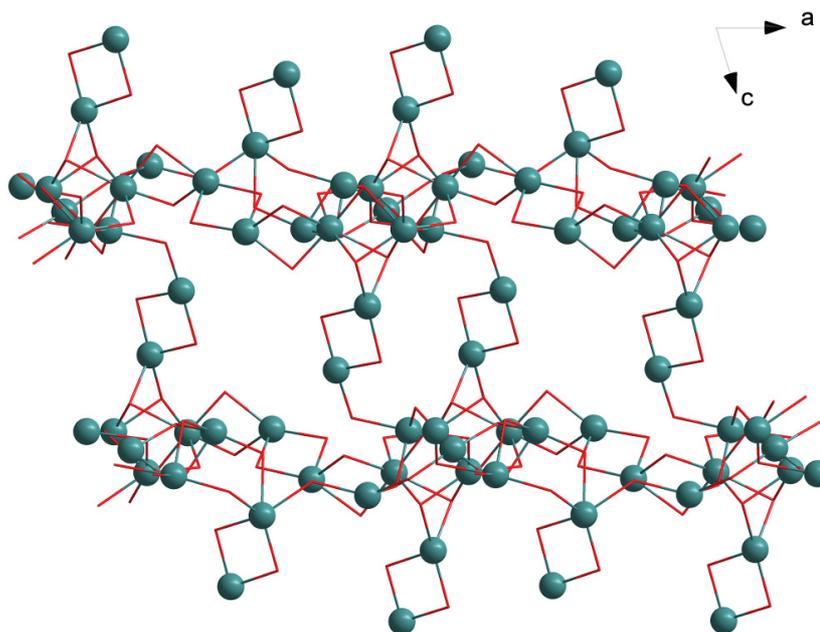


**Abb. 3.26:** Die unterschiedlichen Koordinationsarten der Trifluoroacetat-Liganden in der Struktur von **11**: (a)  $\mu_3\text{-O}_2\text{CCF}_3$  mit gleichzeitiger Chelatierung und Verbrückung der Sauerstoff-Atome, (b)  $\mu_4\text{-O}_2\text{CCF}_3$  mit beiden Sauerstoff-Atomen  $\mu$ -verbrückend, (c)  $\mu_5\text{-O}_2\text{CCF}_3$  mit einem Sauerstoff-Atom  $\mu_3$ - und einem  $\mu$ -verbrückend und (d)  $\mu_6\text{-O}_2\text{CCF}_3$  mit beiden Sauerstoff-Atomen  $\mu_3$ -verbrückend (Na: dunkelgrün, O: rot, C: grau, F: grün).



**Abb. 3.27:** (a) Die quadratisch-planare, (b) trigonal-pyramidale, (c) trigona-bipyramidale, (d) oktaedrische, (e) trigonal-prismatische und (f) pentagonal-bipyramidale Anordnung der Atome um das zentrale Natrium-Atom in der Struktur von **11** (Na: dunkelgrün, O: rot, F: grün).

tive erkennbar. Das Betrachten der Super-Zelle (Abbildung 3.25) ermöglicht einen besseren Blick auf das dreidimensionale Netzwerk in der Kristallstruktur von **11**. Durch die Anordnung der molekularen Fragmente innerhalb der Schichten wird zusätzliches Volumen für die großen  $\text{CF}_3$ -Gruppen zur Verfügung gestellt. Dies führt zur Ausbildung einer von kleinen Inseln geprägten Struktur in der die hydrophoben Enden der Trifluoracetat-Anionen zueinander gerichtet sind. Die Trifluoracetat-Liganden im Netzwerk koordinieren unterschiedlich an das Natrium-Atom (Abbildung 3.26). Von den fünfzehn kristallographisch unabhängigen Trifluoracetat-Anionen in der Festkörperstruktur von **11** besitzt nur eins ein Arrangement mit gleichzeitiger Chelatisierung und Verbrückung, welches insgesamt drei Metall-Atome miteinander verlinkt ( $\mu_3$ , Abbildung 3.26a). Die restlichen Trifluoracetat-Anionen können als zweiato-



**Abb. 3.28:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **11** entlang der [010]-Richtung (Na: dunkelgrün, O: rot).

mige verbrückende Liganden bezeichnet werden, wovon neun insgesamt vier Natrium-Ionen verbrücken ( $\mu_4$ , Abbildung 3.26b). Weitere drei Trifluoracetat-Gruppen fungieren als fünfzählige Liganden ( $\mu_5$ , Abbildung 3.26c). Die restlichen zwei Trifluoracetat-Anionen agieren als sechszählige Liganden ( $\mu_6$ , Abbildung 3.26d). Die einzelnen Sauerstoff-Atome fungieren ihrerseits als  $\mu$ - oder  $\mu_3$ -Liganden mit verbrückender Funktion. In der Koordinationssphäre der einzelnen Natrium-Ionen befinden sich drei, vier, fünf oder sechs Sauerstoff-Atome in einem Abstand von 2,1998(5) Å bis 2,6167(6) Å (Durchschnitt: 2,3652 Å). Die Längen einiger Na–O-Bindungen sind somit deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien (s. Anhang A). Aufgrund von Sauerstoffmangel kann es von unterkoordinierten Natrium-Atomen gesprochen werden. In einem Abstand von 2,4293(9) Å bis 2,7688(11) Å von den Natrium-Atomen entfernt (Durchschnitt: 2,584 Å) liegen jedoch Fluor-Atome der  $\text{CF}_3$ -Gruppen. Die Länge dieser interatomaren Abstände liegt deutlich über der Summe der Kovalenzradien, beträgt jedoch weniger als die Summe der van der Waals-Radien (3,7 Å), so dass es von sekundären Wechselwirkungen ausgegangen werden kann (s. Anhang A). Eine Verlängerung der C–F-Abstände wird nicht beobachtet,

### 3 Eigene Ergebnisse

---

was die Vermutung nahe legt, dass es sich bei diesen Na–F-Kontakten hauptsächlich um Wechselwirkungen elektrostatischer Natur handelt. Vergleichbare Metall-Fluor-Wechselwirkungen werden oft bei fluorierten Alkoxiden oder  $\beta$ -Diketonen<sup>[116–118]</sup>, aber auch bei einigen Trifluoracetaten<sup>[119,120]</sup> beobachtet. Unter Berücksichtigung dieser teilweise schwachen Na–F-Kontakte ergibt sich für ein Teil der Natrium-Atome eine höhere Koordinationszahl von vier, fünf, sechs oder sieben. Eine Berechnung der Bindungsordnung der Na–O- bzw. Na–F-Bindungen anhand des Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzeptes ist in Kapitel 4.5.2 zu finden. Die Anordnung der Atome um das Zentralatom ist dabei recht vielfältig: quadratisch-planar oder trigonal-pyramidal für KZ = 4, trigonal-bipyramidal für KZ = 5, oktaedrisch oder trigonal-prismatisch für KZ = 6 und pentagonal-bipyramidal für KZ = 7. In Abbildung 3.27 sind die verschiedenen Koordinationspolyeder dargestellt. Ein wichtiges Merkmal der Struktur von **11** ist das dreidimensionale Netzwerk. Wie in Abbildung 3.25 zu sehen ist, werden mehratomige Ringe ausgebildet, zu deren Mitte die CF<sub>3</sub>-Gruppen der Trifluoracetate ausgerichtet sind. Das Grundgerüst der zweidimensionalen, supramolekularen Schichten in der *ab*-Ebene besteht aus Natrium- sowie Sauerstoff-Atomen der Carboxylate. Aus Abbildung 3.28 wird der schichtartige Aufbau der Struktur entlang der [010]-Richtung sichtbar. Die benachbarten Schichten werden dabei durch (NaO)<sub>2</sub>-Vierringe letztendlich zu einem 3D-Netzwerk miteinander verbunden (Abbildung 3.28).

### 3.3 Trifluoracetate mit dem Element Zink

#### 3.3.1 $\{[\text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_2\}_n$ (12)

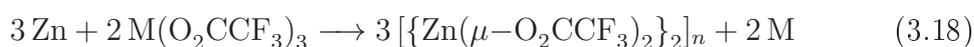
##### Bisheriger Kenntnisstand

Wie bereits in Kapitel 1.2 besprochen, sind die Informationen in Bezug auf die Festkörperstruktur von Metalltrifluoracetat-Komplexen sehr begrenzt. Zu den noch im kristallographischen Aspekt unerforschten Substanzen gehört auch das Zink-bis(trifluoracetat). Erste Synthesen des Zink-bis(trifluoracetats) in lösungsmittelfreier Form gehen von elementarem Metall bzw. Metalloxid und einer wässrigen Lösung von Trifluoressigsäure aus. Eine nachfolgende Behandlung mit dem Säureanhydrid liefert polykristallines Material.<sup>[9]</sup> Weitere Synthesen ausgehend von  $\text{Et}_3\text{Zn}$  oder  $\text{ZnCO}_3$  sind ebenfalls bekannt.<sup>[121,122]</sup> D. B. Dell'Amico und Mitarbeiter gelingt es nicht, geeignete Einkristalle von dem lösungsmittelfreien Zink-bis(trifluoracetat) zu synthetisieren, so dass sie keine Röntgenbeugungsexperimente zur Bestimmung der Festkörperstruktur durchführen können. Sie suggerieren auf Basis von IR-Untersuchungen eine polynukleare Struktur mit verbrückenden Carboxylat-Liganden.<sup>[123]</sup> Bei einer Umkristallisation der pulverförmigen Probe von  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  aus DME gelingt ihnen die Verbindung  $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{DME})]_n$  zu synthetisieren und eindeutig mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.<sup>[123]</sup> Addukt-Verbindungen werden auch bei der Umkristallisation aus Aminen, Ethern und stickstoffhaltigen Heteroaromaten gebildet.<sup>[123-125]</sup> Die Addukt-Bildung wird in einer weiteren Studie von D. W. A. Sharp und Mitarbeiter bestätigt, indem sie Übergangsmetallhalogenacetate aus Pyridin und substituierten Pyridinen rekristallisieren.<sup>[126]</sup> Dabei entstehen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}(\text{L})_4(\text{OCOCX}_3)_2$  ( $\text{L}$  = Pyridin bzw. substituiertes Pyridin;  $\text{M}$  = Mn, Co, Ni, Co, Cu, Zn;  $\text{X}$  = Cl, F). Ferner können durch kontrolliertes Erwärmen zwei der vier Liganden abgespalten werden, so dass Komplexe der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{L})_2(\text{OCOCX}_3)_2$  entstehen. Die Charakterisierung der oben erwähnten Verbindungen erfolgt elementaranalytisch.<sup>[126]</sup> Einige dieser Komplexe, wie zum Beispiel das  $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4]$ , können zusätzlich mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.<sup>[127]</sup> Eine Anwendung findet das  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  bei dem TFA-MOD-Verfahren zur Herstellung oxidi-

scher Schichten.<sup>[128]</sup>

#### Synthese und Charakterisierung

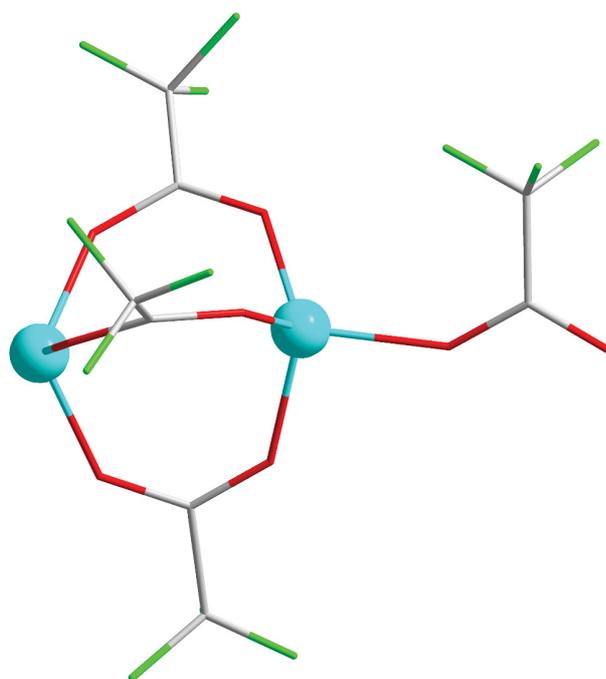
Wird elementares Zink zusammen mit  $M(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  ( $M = \text{Ga}$  bzw.  $\text{In}$ ) in einer geschlossenen Duranglaspulle bei einer Temperatur von 210 °C bzw. 220 °C thermisch behandelt, so bildet sich nach kurzer Zeit makrokristallines Material von *catena*-Poly[bis( $\mu$ -trifluoracetato)zink] (12). Das Produkt ist äußerst hydrolyse- und luftempfindlich. Für die Bildung von **12** kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Bei der Reaktion mit  $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  kann im Rückstand mittels Röntgenpulverdiffraktometrie elementares Indium nachgewiesen werden, wodurch die oben aufgeführte Reaktionsgleichung bestätigt wird. Die Charakterisierung des Produktes erfolgt mittels IR-, Raman, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im IR-Spektrum können die Banden bei  $1643 \text{ cm}^{-1}$  und  $1489 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden ( $\Delta = 154 \text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liefert ein Singulett für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe. Mit Hilfe komplexometrischer Methoden kann der Zink- und mittels Verbrennungsanalyse der Kohlenstoff-Gehalt im Reaktionsprodukt genau bestimmt werden. Die thermische Analyse der Substanz mittels DSC im Bereich von 25 °C bis 400 °C ergibt mehrere Effekte: drei endotherme bei 87,2 °C, 133,7 °C und 188,8 °C sowie ein exothermer bei 331,3 °C. Die endothermen Effekte können nicht zugeordnet werden. Bei dem exothermen Effekt handelt es sich laut Literatur<sup>[129]</sup> um die Zersetzung der Probe zum  $\text{ZnO}$ .

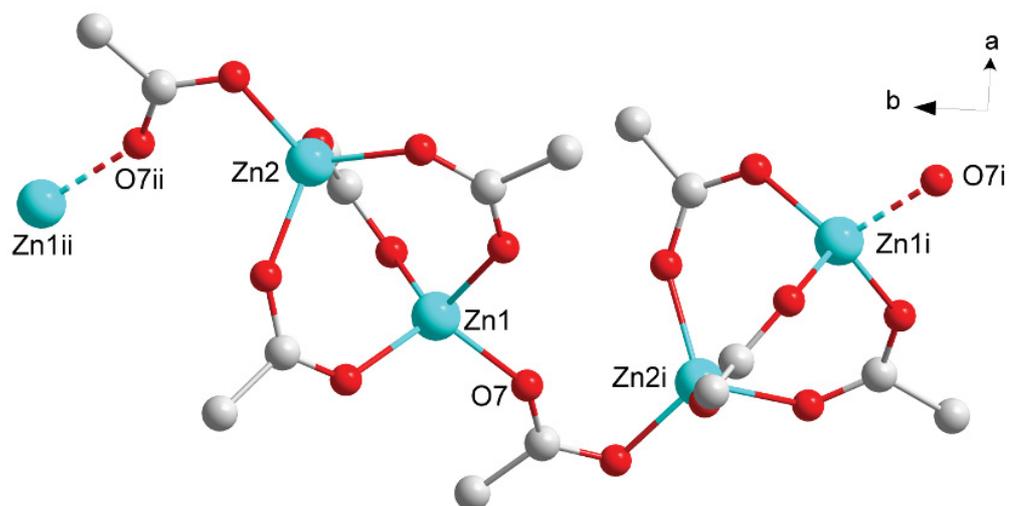
#### Festkörperstruktur

**12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Parametern der Elementarzelle  $a = 11,558(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,561(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,602(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 134,12(2)^\circ$  mit  $Z = 4$  in Form von farblosen, nadeln förmigen Kristallen. Weitere Details zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind Tabelle 7.12, Anhang C zu entnehmen. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur

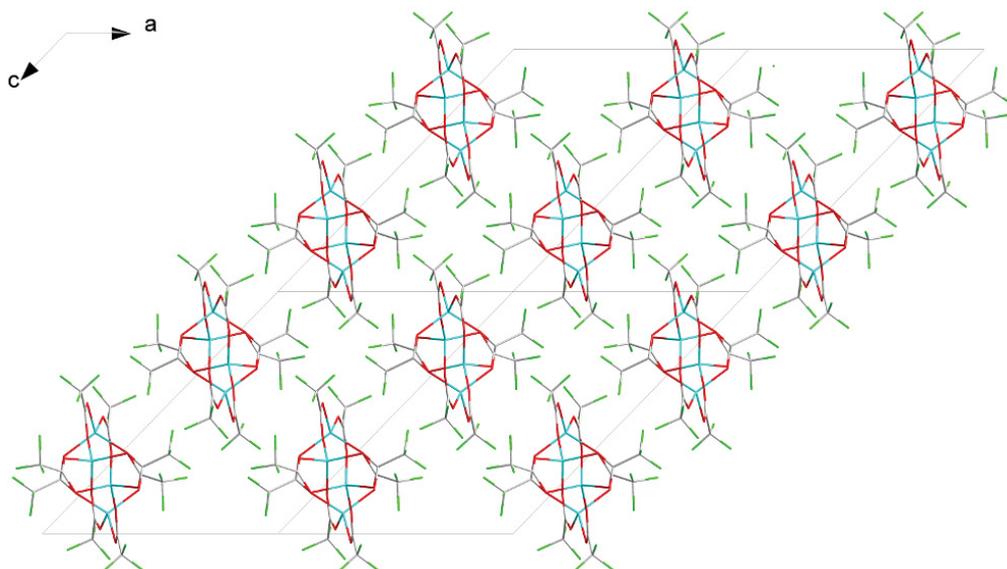


**Abb. 3.29:** Die asymmetrische Einheit in der Struktur von **12** (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün).

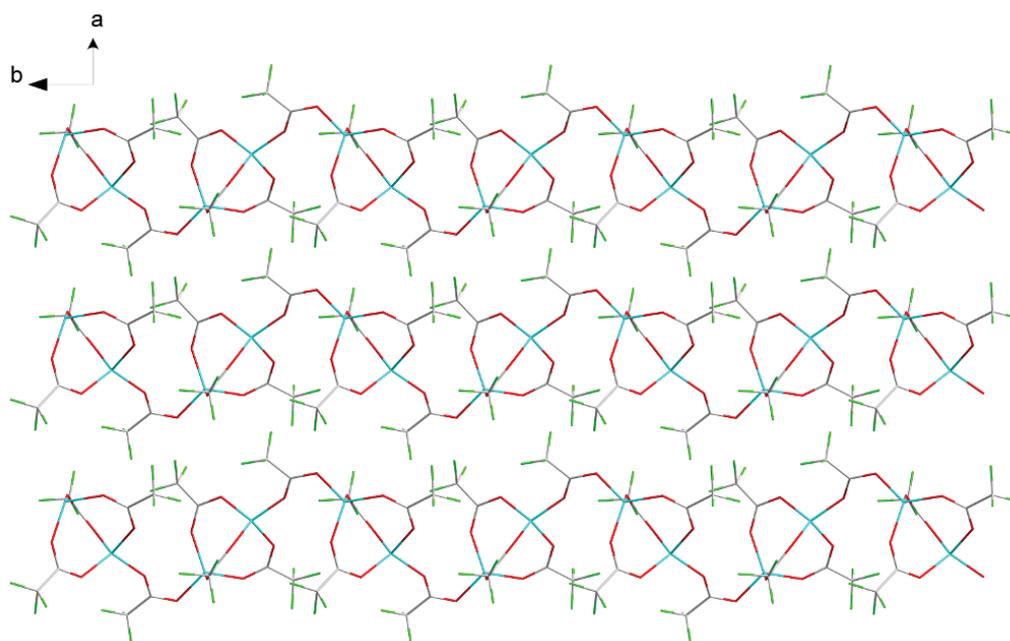
von **12** besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Zink-Atomen, die über drei Trifluoacetat-Liganden in einem *syn-syn*-Koordinationsmodus miteinander verlinkt sind (Abbildung 3.29). Auf diese Weise entstehen zweikerige Einheiten  $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^+$  mit einem interatomaren Abstand zwischen den beiden Zink-Atomen von  $3,4030(9)$  Å. Diese Fragmente werden miteinander mittels eines vierten Anions in einer *syn-anti*-Koordination verlinkt. Es entsteht ein Kettenpolymer, das auch als lineares (3,1)-Polymer bezeichnet werden kann. Die Polymerketten verlaufen entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Zink-Atome sind tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen umgeben, wobei die Zn–O-Abstände im Bereich von  $1,9153(5)$  Å bis  $1,9708(5)$  Å liegen (Durchschnitt:  $1,941$  Å) und somit der Summe der Kovalenzradien beider Atome sehr nahe kommen (s. Anhang A). Aufgrund der geometrischen Anordnung des *syn-anti*-koordinierten Trifluoacetat-Anions kommt es zu einem weiteren, schwachen Kontakt zwischen Zn2 und O7 von  $2,74$  Å. Der Beitrag dieser Wechselwirkung zur Gesamtbindungsordnung wird in Kapitel 4.5.3 diskutiert. Andere kristallographisch untersuchten Zink-Carboxylate, wie das



**Abb. 3.30:** Verlauf der Polymerkette in der Struktur von **12**. Die gestrichelten Linien stellen die Bindung zur nächsten Polymereinheit dar. Die Fluor-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen [Symmetriekodierung (i):  $2-x, -0,5+y, 1,5-z$ ; (ii):  $2-x, 0,5+y, 1,5-z$ ] (Zn: hellblau, O: rot, C: grau).



**Abb. 3.31:** Das Packungsbild von **12** entlang der  $[010]$ -Richtung (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün).



**Abb. 3.32:** Das Packungsmuster von **12** entlang der [001]-Richtung (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün).

Krotonat (1,934 Å), 3,3-Dimethylacrylat (1,937 Å) und 2-Chlorbenzoat (1,936 Å), weisen vergleichbare Zn–O-Bindungslängen auf (s. Tabelle 4.6, Kapitel 4.1.2).<sup>[130,131]</sup> Die O–Zn–O-Bindungswinkel in der Struktur von **12** variieren von 98,115(14)° bis 114,581(11)°. In Abbildung 3.31 ist das Packungsmuster von **12** entlang der kristallographischen *b*-Achse dargestellt. Die CF<sub>3</sub>-Gruppen der Trifluoracetate sind dabei so ausgerichtet, dass es zur Ausbildung von hydrophoben Kanälen kommt. Für den Zusammenhalt im Kristall sind van der Waals-Wechselwirkungen verantwortlich. Es können keine weiteren sekundären Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten gefunden werden. Aus Abbildung 3.32 wird die parallele Ausrichtung der einzelnen Polymerketten zueinander sichtbar. Die Polymerketten zeigen einen zick-zack-artigen Verlauf. Dieses Strukturmerkmal findet sich ebenfalls bei den oben zitierten Zink-Carboxylaten.

### 3.3.2 $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4]$ (**13**)

#### Bisheriger Kenntnisstand

Siehe Kapitel 3.3.1

#### Synthese und Charakterisierung

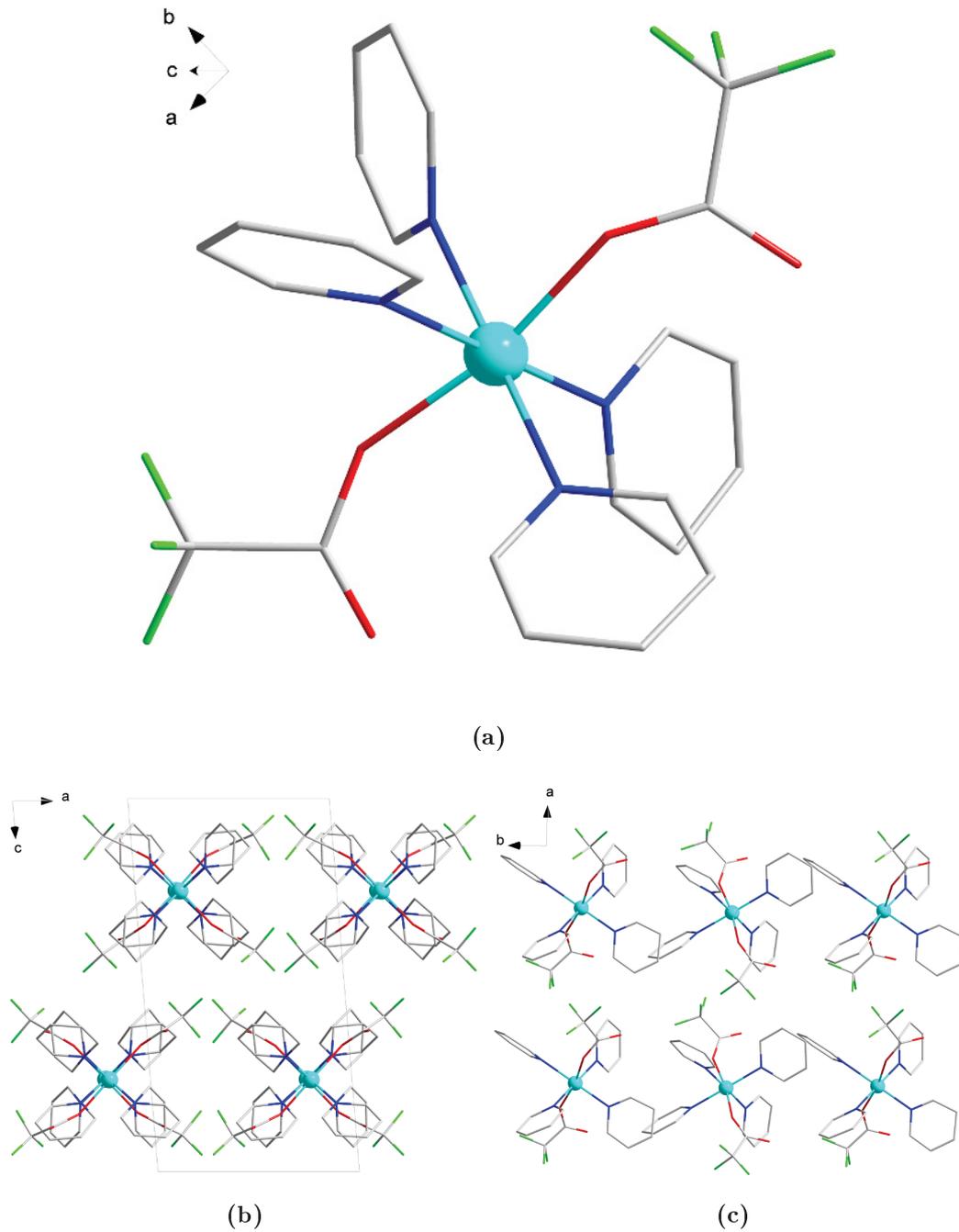
Bei der Reaktion von ZnO mit einer Mischung aus  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  entsteht eine weiße, pulverförmige Substanz. Das Pulver wird in trockenem Pyridin gelöst. Nach Abtrennen vom Ungelösten und Einengen des überschüssigen Pyridins können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von *Tetrakis(pyridin)bis(trifluoracetato)zink* (**13**) isoliert werden. In Gleichung 3.19 ist die Bildung von **13** schematisch dargestellt.



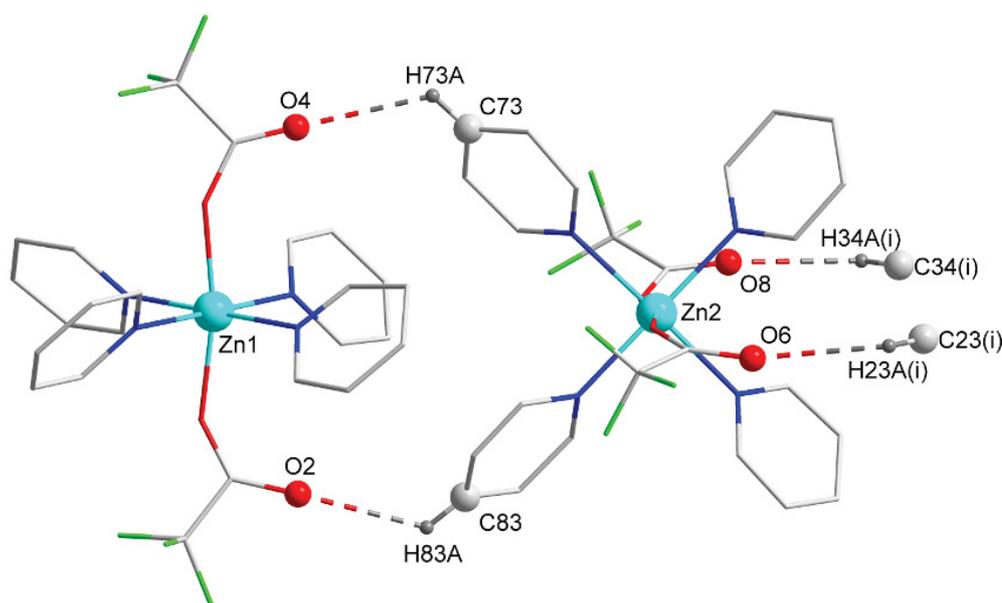
Die weiterführende Charakterisierung des kristallinen Produktes erfolgt mittels IR-, Raman-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im IR-Spektrum können die Absorptionsbanden bei  $1686\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1454\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden ( $\Delta = 232\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $-75,6\text{ ppm}$  detektiert. Die Elementaranalyse zeigt für den C-, H- und N-Gehalt eine Diskrepanz zwischen dem theoretisch errechneten und experimentell ermittelten Wert. Die experimentellen Werte liefern für die untersuchte Probe eine Zusammensetzung von  $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ . Diese Tatsache lässt sich mit Verwitterung von Lösungsmittelmolekülen erklären.

#### Festkörperstruktur

**13** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 9,137(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 16,659(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 18,122(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 69,75(3)^\circ$ ,  $\beta = 85,60(3)^\circ$ ,  $\gamma = 89,82(3)^\circ$  in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt vier ( $Z = 4$ ). Sorgfältig zu prüfen war, ob der  $90^\circ$ -Winkel nicht einer verborgenen monoklinen Symmetrie zuzuschreiben ist. Der Verdacht, dass eine monokline Symmetrie übersehen worden sein könnte, wurde außerdem durch eine deutlich



**Abb. 3.33:** (a) Eine von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **13**. Das Packungsmuster von **13** in Blickrichtung (b) [010] und (c) [001]. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau).



**Abb. 3.34:** Die schwachen C–H···O-Wechselwirkungen in der Struktur von **13**. Die nicht darin involvierten Wasserstoff-Atome werden aus Gründen der Übersicht weggelassen [Symmetriekodierung (i):  $x, -1+y, z$ ] (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün, N: blau, H: dunkelgrau).

erkennbare Pseudogleitspielgelebene im Festkörperverband genährt. Die Analyse der 3D-Darstellung des reziproken Gitters schließt eine höhere Symmetrie als die triklin eindeutig aus. Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 7.13 im Anhang C entnommen werden. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen. In Abbildung 3.33a ist zur besseren Übersicht nur eins davon dargestellt. Das Zink-Atom ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Beide Trifluoroacetat-Gruppen sind *trans* zueinander angeordnet und einzählig an das Zink-Atom gebunden. Die O–Zn–O-Bindungsachse ist mit  $168,91^\circ$  bzw.  $169,74^\circ$  leicht gewinkelt; die Zn–O-Abstände variieren von  $2,1016(7)$  Å bis  $2,1274(7)$  Å und liegen im erwarteten Bereich.<sup>[125,132]</sup> Die restlichen Koordinationsstellen um das Zentralatom sind von vier Pyridin-Molekülen besetzt. Die gegenüberliegenden Pyridin-Moleküle stehen fast orthogonal zueinander (C–N–N–C-Diederwinkel von  $70,86(5)^\circ$  bis  $106,92(5)^\circ$ ). Die *trans*-ständigen N–Zn–N-Bindungswinkel sind mit  $178,97^\circ$  sehr nahe an dem idealen Wert von  $180^\circ$ .

**Tab. 3.4:** Die Geometrie der C–H...O-Wechselwirkungen aus der Struktur von **13** [Symmetriekodierung (i): x, -1+y, z].

D–H...A	Abstand / Å			Winkel / °
	C–H	H...O	C...O	C–H...O
C83-H83A...O2	0,93	2,5319(5)	3,1550(6)	126,67(4)
C73-H73A...O4	0,93	2,6534(6)	3,2432(6)	121,97(4)
C23(i)-H23A(i)...O6	0,93	2,6389(6)	3,2300(6)	122,04(4)
C34(i)-H34A(i)...O8	0,93	2,6485(5)	3,2182(6)	120,20(4)

Die Zn–N-Abstände variieren von 2,1554(8) Å bis 2,2206(6) Å (durchschnittlich: 2,1875 Å) und liegen ebenfalls in dem zu erwartenden Bereich.<sup>[125,132]</sup> Die Zn–X-Bindungen (X = O, N) sind länger als die Summe der Kovalenzradien der entsprechenden Atome (s. Anhang A), was mit einer Erhöhung der Koordinationszahl von Zink (KZ = 6) in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Packungsdiagramme in Blickrichtungen [010] (Abbildung 3.33b) und [001] (Abbildung 3.33c) zeigen die Anordnung der molekularen Komplexe im Festkörper. Eine gestaffelte Anordnung der Moleküle bezogen auf die Ausrichtung der O–Zn–O-Bindungsachse ist entlang der kristallographischen *b*-Achse zu erkennen. Die nicht-kordinierenden Sauerstoff-Atome der Trifluoracetat-Liganden gehen schwache Wechselwirkungen mit einer C–H-Gruppe aus dem Pyridin-Molekül einer benachbarten Einheit ein. Bindungslängen und -winkel sind im erwarteten Bereich für C–H-Brückenbindungen (Abbildung 3.34, Tabelle 3.4).<sup>[109]</sup> Solche Bindungen sind sehr schwach und auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen. Der Zusammenhalt im Kristall wird hauptsächlich durch van der Waals-Wechselwirkungen gewährleistet.

#### 3.3.3 $[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{OC}_4\text{H}_8)_3]_n$ (14)

##### Bisheriger Kenntnisstand

Siehe Kapitel 3.3.1

##### Synthese und Charakterisierung

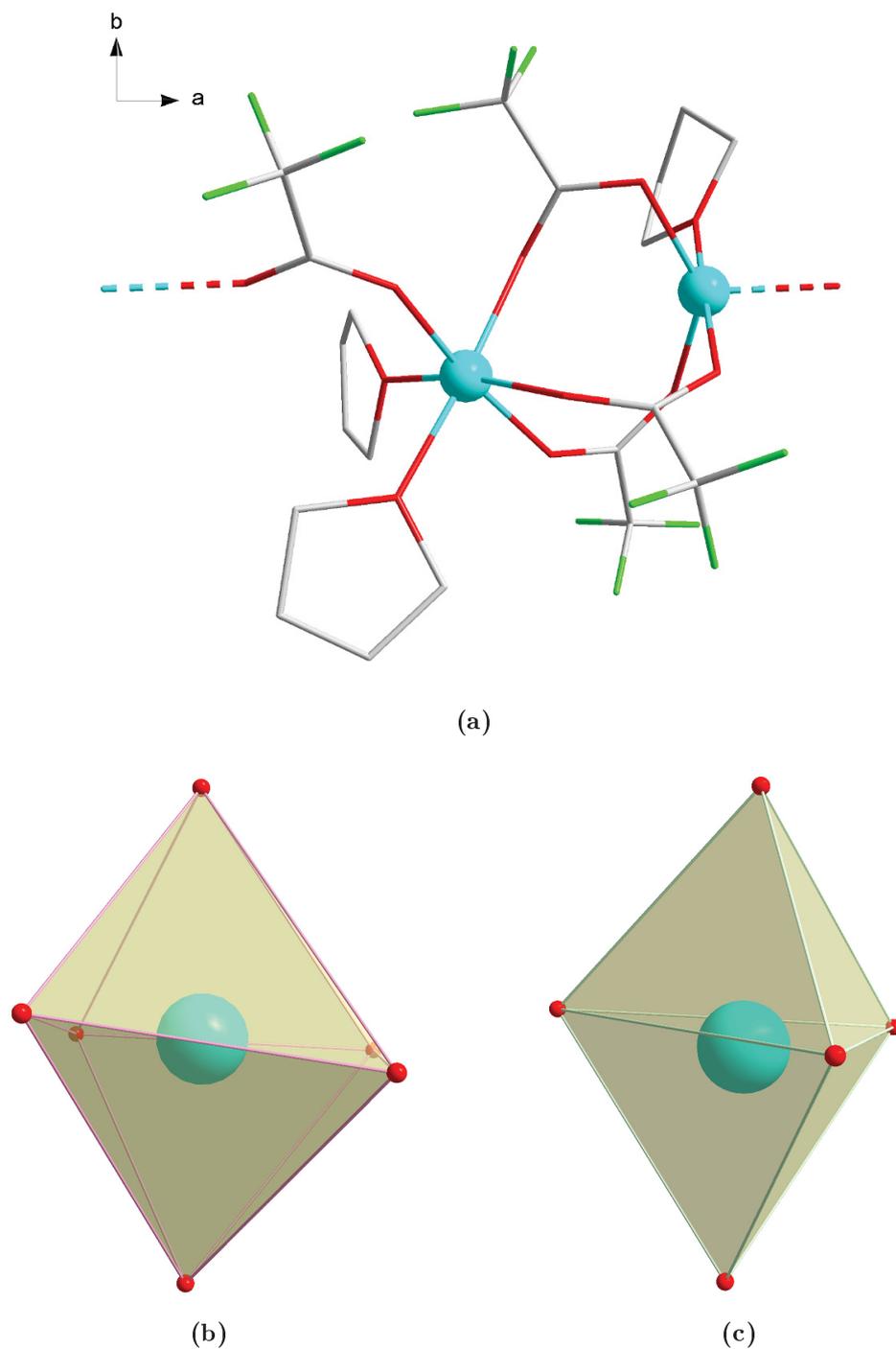
Pulverförmiges  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ , hergestellt aus  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  und  $\text{ZnO}$ , wird in trockenem THF gelöst. Nach Umkondensation des überschüssigen Lösungsmittels wird eine ölige Substanz gebildet. Daraus wachsen im Laufe einiger Tage für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Diese können als *catena*-Poly[tris(tetrahydrofuran)tetrakis( $\mu$ -trifluoracetato)dizink] (14) identifiziert werden. Die Reaktion, die zur Entstehung von 14 führt, ist in Gleichung 3.20 wiedergegeben.



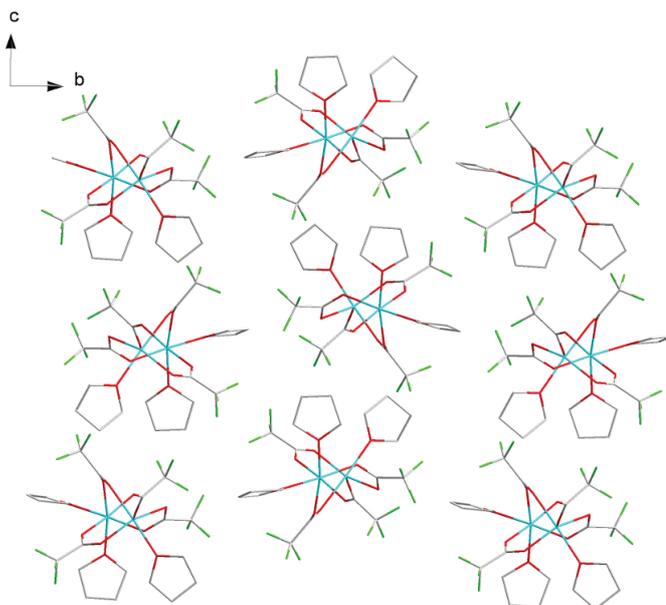
Das Reaktionsprodukt wird mittels IR-, Raman-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse umfassend charakterisiert. Im IR-Spektrum können die Banden bei  $1674\text{ cm}^{-1}$  und  $1466\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen bzw. symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden ( $\Delta = 208\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $-76,5\text{ ppm}$  detektiert. Die Elementaranalyse liefert eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell ermittelten Werten für den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Gehalt.

##### Festkörperstruktur

Verbindung 14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Parametern  $a = 8,746(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 20,647(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 16,945(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,73(3)^\circ$  mit  $Z = 4$  in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen. Detaillierte Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 7.14, Anhang C entnommen werden. In der asymmetrischen Einheit von 14 liegen zweiker-nige  $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^+$ -Einheiten vor (Abbildung 3.35a). Die Zink-Atome sind über drei Trifluoracetat-Liganden in einem *syn-syn*-Koordinationsmodus miteinander verbrückt. Der interatomare Zn  $\cdots$  Zn-Abstand beträgt  $3,812(1)\text{ \AA}$ ,

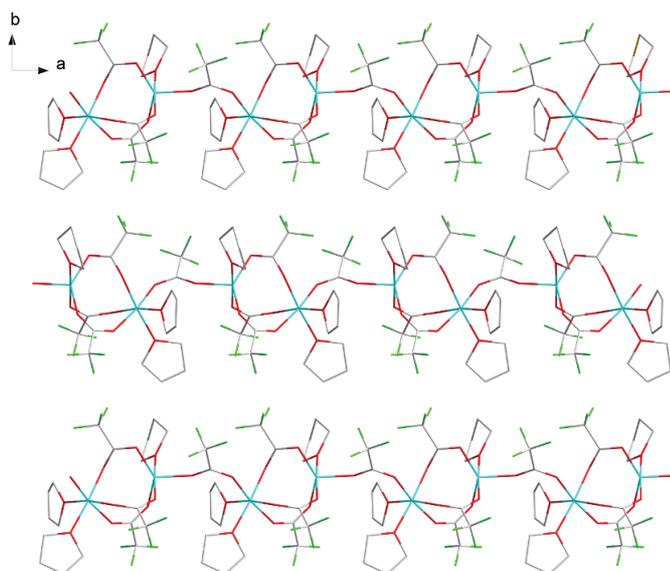


**Abb. 3.35:** (a) Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **14**. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. Weiterführende Bindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Das Koordinationspolyeder von (b) Zn1 ( $\{ZnO_6\}$ ) und (c) Zn2 ( $\{ZnO_5\}$ ) (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün).



**Abb. 3.36:** Das Packungsbild von **14** entlang der [100]-Richtung. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün).

so dass eine Metall-Metall-Bindung ausgeschlossen werden kann. Ein weiteres Anion mit einer *syn-anti*-Koordination verlinkt die einzelnen Fragmente. Auf diese Weise entsteht ein Kettenpolymer (alternativ: lineares (3,1)-Polymer) entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die asymmetrische Einheit von der Ausgangsverbindung  $[\{Zn(\mu-O_2CCF_3)_2\}_2]_n$  ist ähnlich aufgebaut. Die Metall-Atome in **14** haben eine höhere Koordinationszahl aufgrund der koordinierten Lösungsmittelmoleküle. Zn1 ist oktaedrisch (KZ = 6) (Abbildung 3.35b) und Zn2 trigonal-bipyramidal (KZ = 5) von Sauerstoff-Atomen (Abbildung 3.35c) umgeben. Jeweils vier der Sauerstoff-Atome aus den Umgebungen von Zn1 und Zn2 stammen von den Trifluoracetat-Liganden. Die Sauerstoff-Atome der Lösungsmittelmoleküle besetzen die restlichen freien Koordinationsstellen. Der durchschnittliche Zn–O-Abstand beträgt 2,095 Å für Zn1 (KZ = 6) und 2,045 Å für Zn2 (KZ = 5). Diese Abstände sind aufgrund der erhöhten Koordinationszahl der Zink-Atome etwas größer als die Summe der Kovalenzradien beider Atome (s. Anhang A). In Tabelle 4.6, Kapitel 4.1.2 werden Zn–O-Abstände von Zink-Verbindungen mit unterschiedlicher Koordination am Zen-



**Abb. 3.37:** Das Packungsbild von **14** in  $[001]$ -Richtung. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün).

tralatom aufgeführt. Daraus lässt sich die Tendenz eines ansteigenden Zn–O-Abstandes bei höherer Koordinationszahl deutlich erkennen. In dem bereits erwähnten Komplex,  $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{DME})]_n$ , weisen die Zn–O-Bindungen des oktaedrisch koordinierten Zink-Atoms vergleichbare Länge von durchschnittlich  $2,094 \text{ \AA}$  auf.<sup>[123]</sup> Der Zn–O-Abstand in dem  $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{2-}$ -Anion mit einem fünffach-koordinierten Zink-Atom liegt mit durchschnittlich  $2,025 \text{ \AA}$  in der selben Größenordnung wie in **14**.<sup>[133]</sup> Das Packungsbild von **14** entlang  $[100]$  veranschaulicht die parallele Ausrichtung der einzelnen Polymerketten zueinander (Abbildung 3.36). Der für Zink-bis(carboxylate) typische zick-zackartige Verlauf der Polymerketten ist hier nicht zu beobachten. Dies wird aus der Darstellung des Packungsbildes von **14** in der  $[001]$ -Richtung ersichtlich (Abbildung 3.37). Es können zudem keine nennenswerten sekundären Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten festgestellt werden. Der Zusammenhalt im Kristall wird einzig durch van der Waals-Wechselwirkungen gewährleistet.

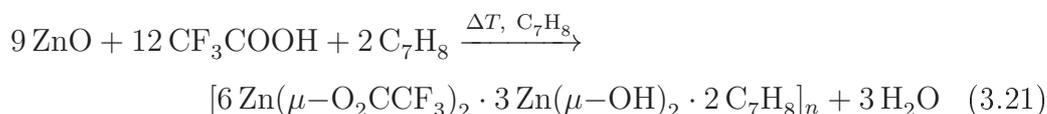
#### 3.3.4 $[6 \text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8]_n$ (15)

##### Bisheriger Kenntnisstand

Anfang der 1950er Jahre können diverse Arbeitsgruppen eine Wechselwirkung zwischen Protonendonatoren und elektronenreichen Kohlenwasserstoffen mit  $\pi$ -Systemen (Alkene, Alkine, aromatische Ringe) nachweisen.<sup>[134-136]</sup> Diese Art von Wechselwirkungen kann als  $\text{X-H} \cdots \pi$ -Brückenbindung ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}$ ) bezeichnet werden und spielt eine wichtige Rolle in vielen Gebieten der Strukturchemie und Biologie.<sup>[137-139]</sup> Die wichtigste Untersuchungsmethode ist dabei die IR-Spektroskopie. Immer mehr Verbindungen können mittlerweile mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen untersucht werden, wodurch mehr nützliche Informationen über Geometrie und Stärke dieser Wechselwirkungen gewonnen werden können.<sup>[140,141]</sup> Dieser Art von nicht-kovalenten Wechselwirkungen unter Beteiligung aromatischer Ring-Systeme wird eine besonders wichtige Rolle bei der Protein-Ligand-Erkennung und weiterhin auch bei dem Design neuer Wirkstoffe zugeschrieben.<sup>[139]</sup> Durch Röntgenstrukturanalysen kann es dabei gezeigt werden, dass die  $\text{O-H} \cdots \pi$ - zusammen mit  $\pi \cdots \pi$ - und Kation  $\cdots \pi$ - Wechselwirkungen als Hauptkräfte eine stabilisierende Wirkung in biologisch relevanten Enzym-Komplexen haben.

##### Synthese und Charakterisierung

Bei der Umsetzung von  $\text{ZnO}$  mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in Toluol wird ein weißes, pulverförmiges Produkt erhalten (Gleichung 3.21). Mittels Sublimation bei  $180^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden.

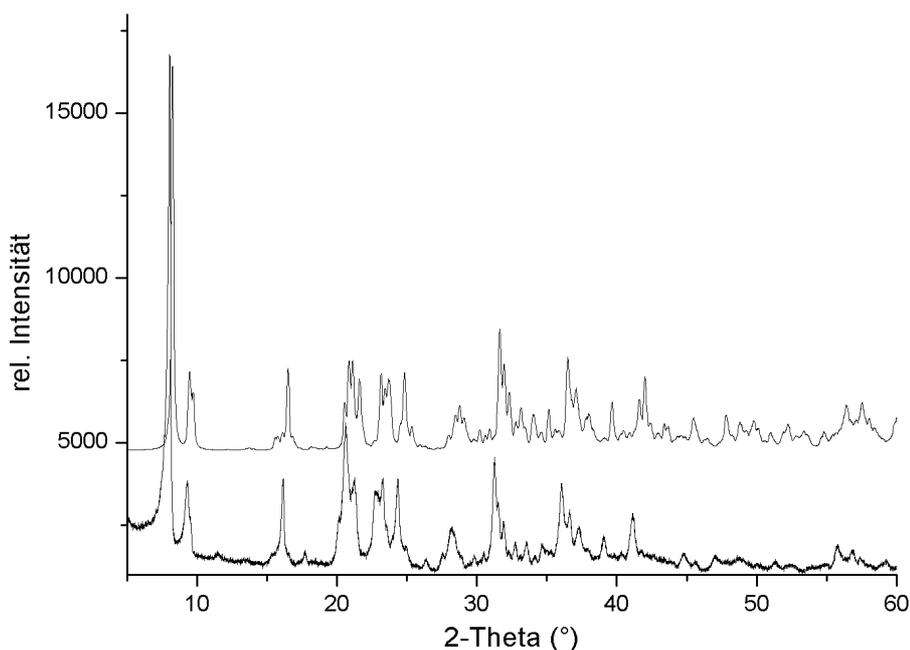


Die Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse ergibt als Ergebnis die Verbindung Toluol-Zink-(hydroxid)-Toluol-Zink-bis(trifluoracetat) (2/3/6) (15). Aus obiger Gleichung wird die Entstehung von Wasser im Laufe der Reaktion ersichtlich. Aufgrund dessen kommt es zu einer partiellen Hydrolyse des Produktes. Die Anwesenheit einer OH-Gruppe im Produkt kann mit Hilfe von IR- und NMR-Spektroskopie bewiesen werden (s. unten). Die Charakterisierung

der Substanz erfolgt anhand IR-, Raman-, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenbeugung. Im IR-Spektrum kann die breite Absorptionsbande bei  $3469\text{ cm}^{-1}$  der O–H-Valenzschwingung in schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden. Ferner können die Banden der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei  $1653\text{ cm}^{-1}$  und  $1478\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden ( $\Delta = 175\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $-76.1\text{ ppm}$  für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können die aliphatischen und aromatischen Protonen von Toluol identifiziert werden. Darüber hinaus findet sich bei  $2,73\text{ ppm}$  ein breites Singulett, das einer OH-Gruppe in schwachen H-Brückenbindungen zuzurechnen ist. Die Massenanteile der Elemente können durch die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse bzw. Komplexometrie bestätigt werden. Die thermische Analyse mittels DSC im Bereich von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ergibt zwei Effekte: einen endothermen bei  $186,2\text{ }^\circ\text{C}$  und einen exothermen bei  $340\text{ }^\circ\text{C}$ . Der erste kann der Sublimation und der zweite der Zersetzung der Probe zum anorganischen Oxid zugeordnet werden. Die Lage und die Intensitäten der Beugungsreflexe des Diffraktogramms des mikrokristallinen Feststoffes vor der Sublimation stimmt mit dem aus dem Strukturmodell von **15** simulierten Diffraktogramm überein (Abbildung 3.38).

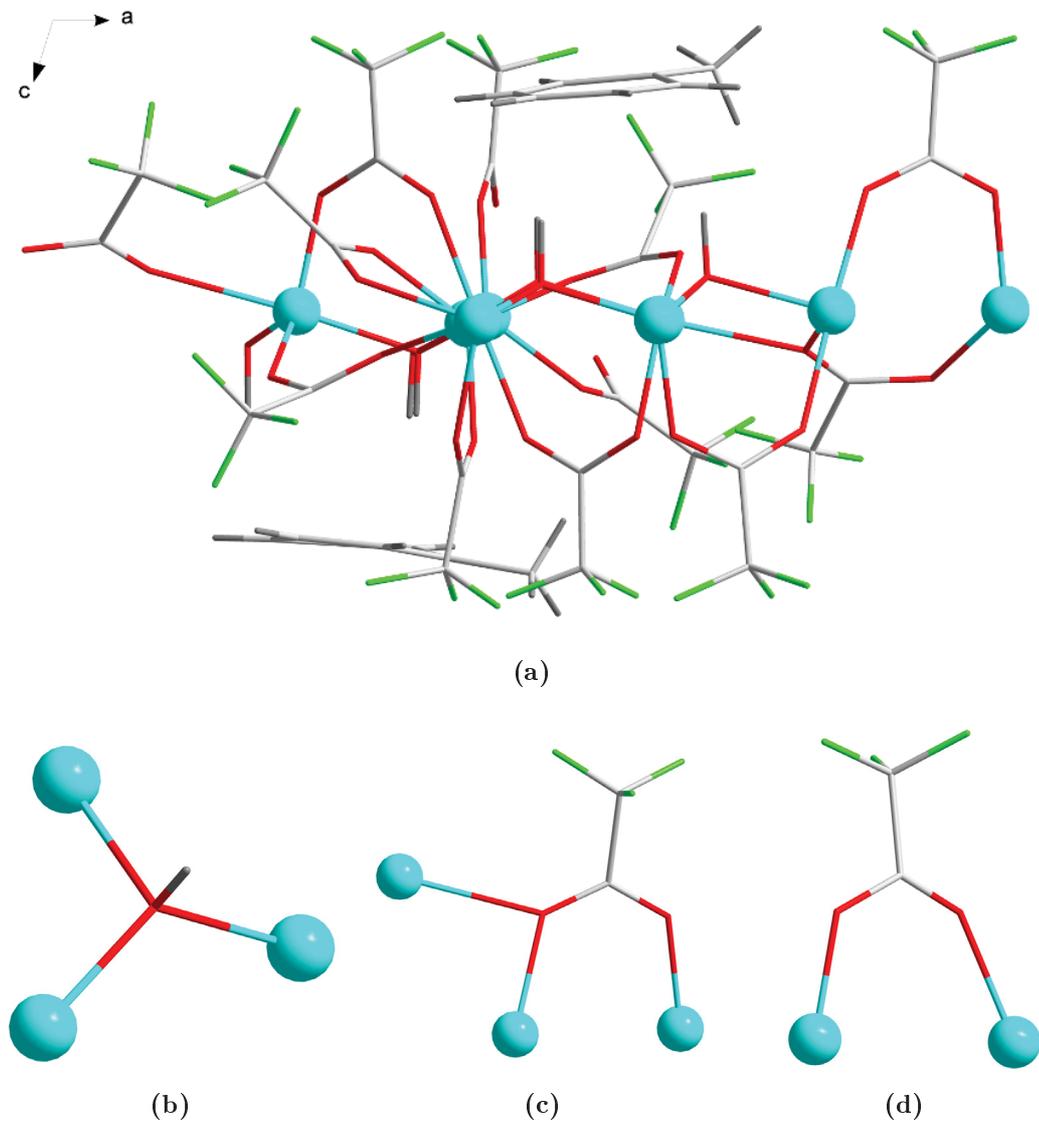
### Festkörperstruktur

Verbindung **15** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit Gitterparametern  $a = 13,030(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 13,084(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 22,522(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91,25(3)^\circ$ ,  $\beta = 104,31(3)^\circ$ ,  $\gamma = 119,77(12)^\circ$  in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt zwei ( $Z = 2$ ). Weitere Details zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 7.15, Anhang C entnommen werden. Die gewählte asymmetrische Einheit der Struktur von **15** ist in Abbildung 3.39a dargestellt. Sie besteht aus neun über  $\text{OH}^-$ - sowie  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ -Liganden miteinander verbrückten Zink-Atomen sowie zwei Lösungsmittelmolekülen (Toluol). Die Sauerstoff-Atome aller Hydroxid-Gruppen fungieren als  $\mu_3$ -Liganden (Abbildung 3.39b). Die Hälfte der zwölf Trifluoracetat-Anionen liegt als  $\mu_3$ - und die andere Hälfte als  $\mu$ -Liganden vor. Letztere haben eine verbrückende Funktion mit einer *syn-syn*-Konfiguration (3.39c). Die  $\mu_3$ -Trifluoracetat-Anionen koordinieren ein weiteres Zink-Atom

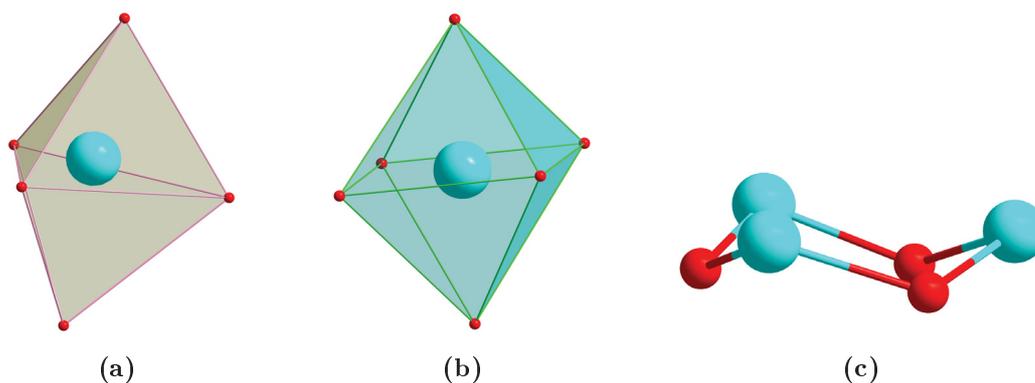


**Abb. 3.38:** Gegenüberstellung des Pulverdiffraktogramms des Produktes vor der Sublimation (unten) mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Diffraktogramm (oben) von Verbindung **15**.

(Abbildung 3.39d). Die Zink-Atome sind von Sauerstoff-Atomen umgeben. Bei sechs der neun Metall-Atome ergibt sich aufgrund der fünffachen Koordination eine trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder (Abbildung 3.40a). Die restlichen drei Zink-Atome sind sechsfach in Form eines Oktaeders koordiniert (Abbildung 3.40b). In beiden Fällen stammen zwei der jeweiligen Sauerstoff-Atomen aus einer OH- und die übrigen aus einer  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ -Gruppe. Die Zn–O-Abstände liegen mit einem durchschnittlichen Wert von 2,066 Å für KZ = 5 und 2,083 Å für KZ = 6 etwas höher als die Summe der Kovalenzradien (s. Anhang A). Diese Abstände stehen jedoch im Einklang mit Werten aus anderen Verbindungen, die fünf- bzw. sechsfach koordiniertes Zink enthalten (s. Tabelle 4.6, Kapitel 4.1.2). Alle Zink-Atome mit KZ = 5 besitzen eine axiale Zn–O-Bindung, die deutlich länger ist (2,3581(5) Å - 2,4589(10) Å) als die restlichen Zn–O-Bindungen (1,8854(7) Å - 2,0658(5) Å). Die O–Zn–O-Bindungswinkel variieren dabei von 174,63(3)° bis 177,01(3)° und sind somit leicht gewinkelt, was zu einer Verzerrung des Polyeders führt. Im Falle der sechsfach koordinierten Zink-Atome variieren die Zn–O-Bindungslängen von 2,0344(5) Å bis 2,1358(10) Å, so dass es zu keiner bedeutenden Verlängerung

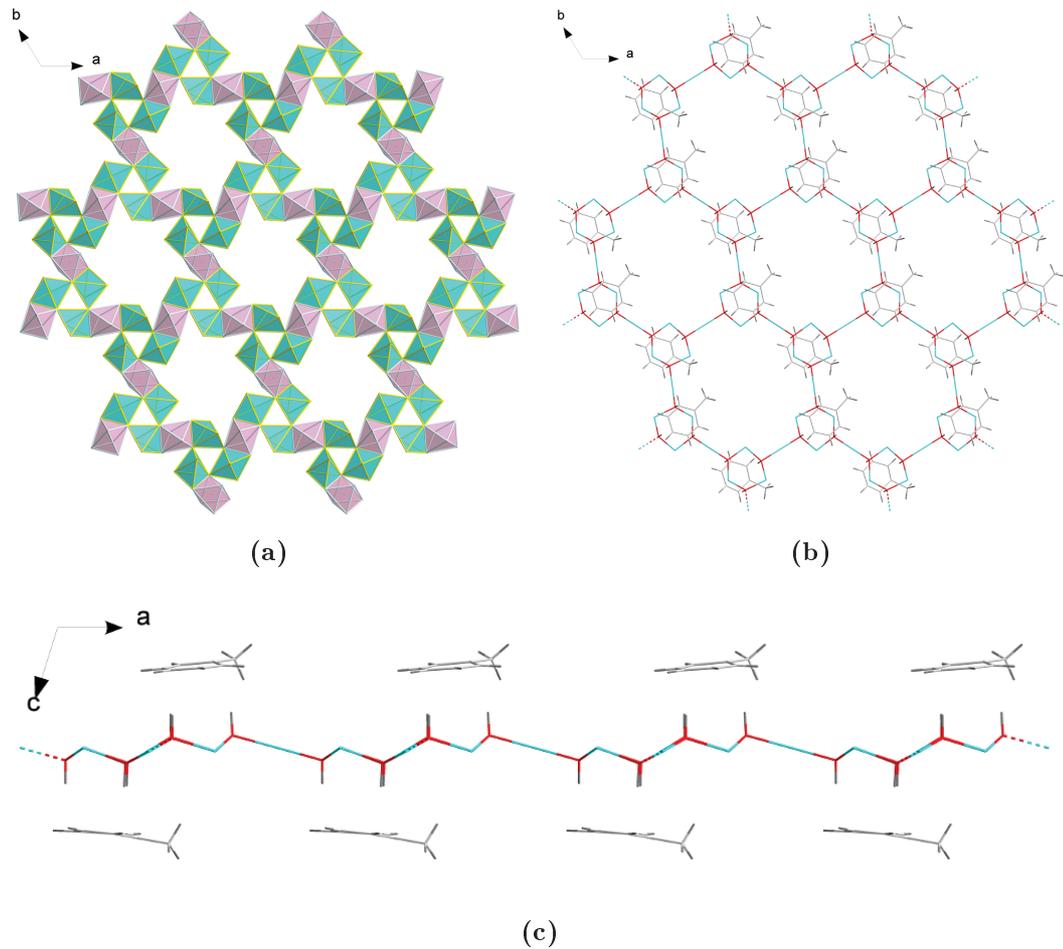


**Abb. 3.39:** (a) Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **15** und die Koordination der (b)  $\mu_3$ -OH-, (c)  $\mu_3$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>- sowie (d)  $\mu$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>-Liganden (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün, H: dunkelgrau).

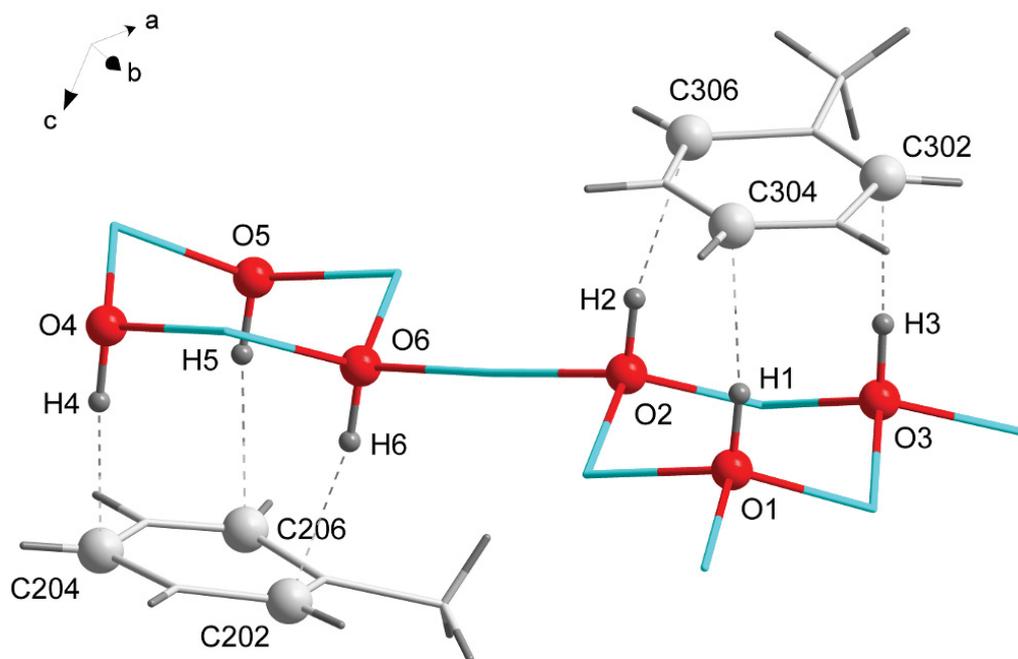


**Abb. 3.40:** Die Koordinationspolyeder der Zink-Atome in der Struktur von **15**: (a) eine trigonale  $\{\text{ZnO}_5\}$ -Bipyramide und (b) ein  $\{\text{ZnO}_6\}$ -Oktaeder. (c) Die aus drei Zink und drei Sauerstoff-Atomen bestehenden Sechsringe (Sesselkonformation), welche als Grundmotiv in der Schichtstruktur von **15** vorkommen (Zn: hellblau, O: rot).

irgendeiner Bindungsachse kommt. Die *transoiden* bzw. *cisoiden* O–Zn–O-Bindungswinkel liegen in diesem Fall im Bereich von  $177,25(1)^\circ$  bis  $179,58(3)^\circ$  bzw. von  $82,54(2)^\circ$  bis  $97,29(3)^\circ$  und weichen somit nur geringfügig vom idealen Wert von  $180^\circ$  bzw.  $90^\circ$  ab. In Abbildung 3.41a ist das Grungerüst von **15** mit Hilfe der Koordinationspolyeder der Zink-Atome dargestellt. Es kommt zu einer Ausbildung von Gruppen aus drei  $\{\text{ZnO}_5\}$ -Polyedern (grüne Polyeder in Abbildung 3.41a), die untereinander über Ecken zu einem Dreieck verknüpft sind. Über gemeinsame Kanten und Ecken werden diese dann mit den  $\{\text{ZnO}_6\}$ -Oktaedern (pinke Polyeder in Abbildung 3.41a) verbunden, so dass zweidimensionale Schichten ausgebildet werden können. Das so entstehende Muster weist eine hohe virtuelle Symmetrie auf. Eine vereinfachte Darstellung des Grundgerüsts inklusive der Toluol-Moleküle von Verbindung **15** ist in Abbildung 3.41b zu finden. Es besteht aus in Schichten angeordneten, untereinander über Zink-Atome verknüpften Sechsringen, die ihrerseits aus jeweils drei Zink- und drei Sauerstoff-Atomen bestehen und eine Sesselkonformation besitzen, so wie sie vom Cyclohexan-Molekül bekannt ist (Abbildung 3.40c). Die Sauerstoff-Atome stammen ausschließlich aus den Hydroxid-Gruppen. Die  $\{\text{Zn}_3\text{O}_3\}$ -Sechsringe werden untereinander so verlinkt, dass es zur Ausbildung von Makrozyklen mit insgesamt 24 Atomen innerhalb der Schichten kommt. Ein bedeutendes Merkmal dieser Struktur ist das Vorhandensein des Toluols und dessen Anord-

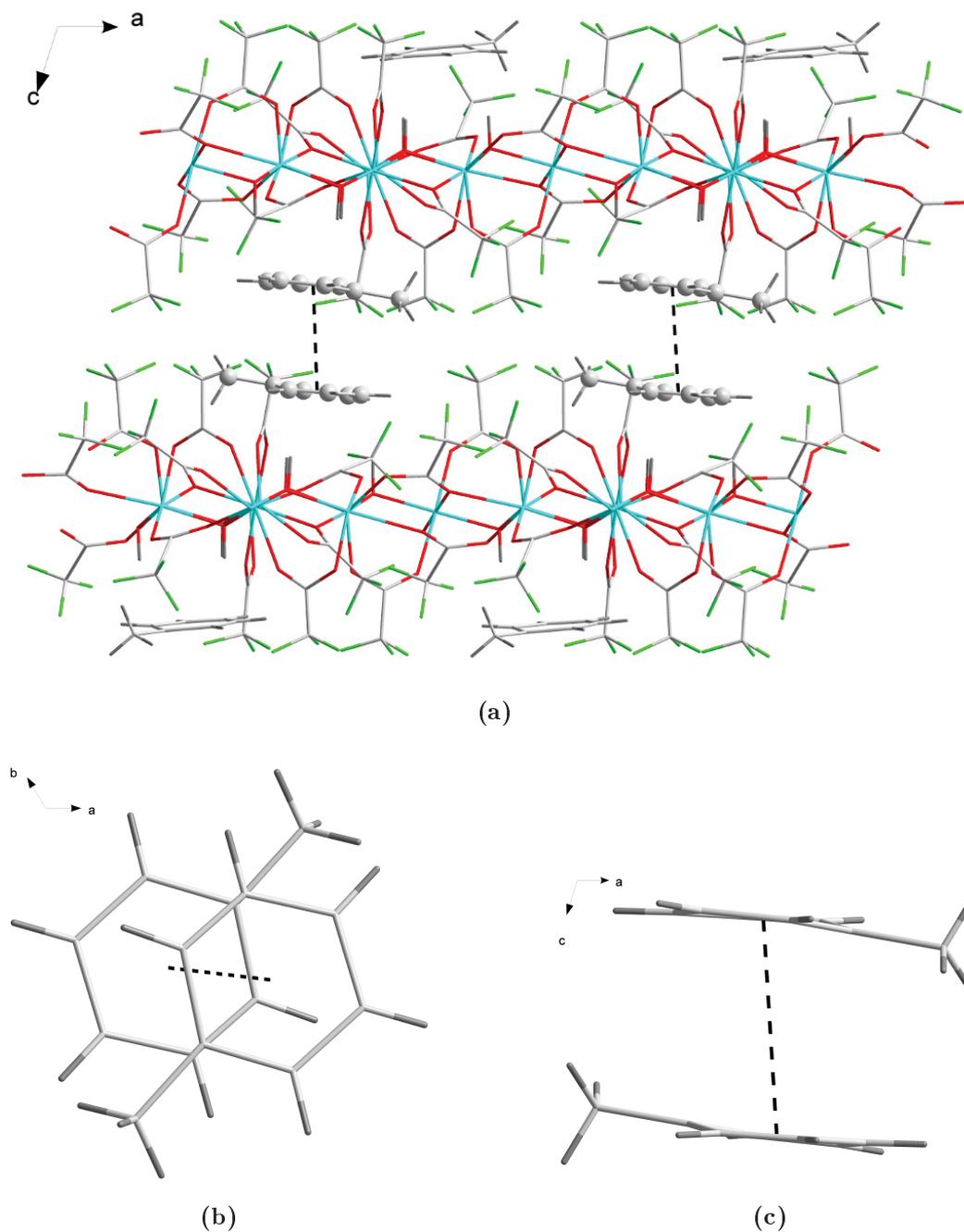


**Abb. 3.41:** (a) Darstellung des Grundgerüsts (ohne Toluol-Moleküle) mit Hilfe der Koordinationspolyeder ( $\{\text{ZnO}_5\}$ : grün,  $\{\text{ZnO}_6\}$ : pink) der Zink-Atome. Das aus Zink- und Sauerstoff-Atomen bestehende Grundgerüst sowie die Anordnung der dazugehörigen Lösungsmittelmoleküle aus der Struktur von **15** in (b) [001]- und (c) [010]-Richtung. (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, H: dunkelgrau).



**Abb. 3.42:** Das Wasserstoffbrücken-System in der Struktur von **15**. Die gestrichelten Linien stellen die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung dar (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, H: dunkelgrau).

nung bzw. Funktion im Festkörperverband. Die aromatischen Ringe des Toluols decken sich fast ideal mit den  $\{Zn_3O_3\}$ -Sechsringen (Abbildung 3.41b). Ein Blick entlang der Schicht zeigt zudem die abwechselnde Anordnung der Toluol-Moleküle ober- und unterhalb des Grundgerüsts (Abbildung 3.41c). Es kommt dabei zu Wechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen (Donor) und dem elektronenreichen aromatischen System (Akzeptor). Die so entstehenden O–H  $\cdots$   $\pi$ -Brückenbindungen sind in Abbildung 3.42 dargestellt. Die O–H-Bindungen sind dabei nicht in Richtung des Ringzentrums oder der Doppelbindung, sondern direkt auf jeweils ein Kohlenstoff-Atom ausgerichtet. Die mittleren Werte für den O  $\cdots$  C- bzw. H  $\cdots$  C-Abstand und den O–H  $\cdots$  C-Winkel betragen 3,166 Å bzw. 2,183 Å und 167,37°. Die einzelnen Werte für die Abstände und Winkel der beschriebenen Wasserstoffbrücken-Bindungen sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Ein anderer wichtiger Aspekt in der Festkörperstruktur von **15** sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten. Zusätzlich zu den van der Waals-Kräften, die zu dem Zusammenhalt



**Abb. 3.43:** (a) Die Anordnung zweier benachbarten Schichten in der Struktur von **15**. (b) Die versetzte Stapelung sowie (c) die annähernd parallele Ausrichtung der Molekülebenen der Toluol-Moleküle. Die gestrichelten Linien repräsentiert den Abstand zwischen den Schwerpunkten zweier aromatischen Ringe (3,53 Å) (Zn: hellblau, O: rot, C: grau, F: grün, H: dunkelgrau).

### 3 Eigene Ergebnisse

**Tab. 3.5:** Die Geometrie der O–H  $\cdots$   $\pi$ -Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von Verbindung **15**.

D–H $\cdots$ A	Abstand / Å			Winkel / °
	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
O1–H1 $\cdots$ C304	1,00	2,0865(8)	3,0657(11)	165,86(2)
O2–H2 $\cdots$ C306	1,00	2,2442(4)	3,2299(7)	168,37(2)
O3–H3 $\cdots$ C302	1,00	2,1625(7)	3,1468(10)	167,72(2)
O4–H4 $\cdots$ C204	1,00	2,1954(7)	3,1754(10)	166,20(2)
O5–H5 $\cdots$ C206	1,00	2,1926(8)	3,1774(10)	167,90(2)
O6–H6 $\cdots$ C202	1,00	2,2137(4)	3,1990(6)	168,16(2)

im Kristall beitragen, können hier auch Interaktionen zwischen den aromatischen Systemen der einzelnen Schichten beobachtet werden, die als  $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen bezeichnet werden können (Abbildung 3.43a).<sup>[142]</sup> Es handelt sich konkret um übereinander gestapelte, versetzt angeordnete Toluol-Molekülen mit annähernd parallelen Molekülebenen (Diederwinkel = 2,65°), die durch einen interplanaren Abstand von etwa 3,35 Å getrennt sind. Die horizontale Verschiebung beträgt ungefähr 1,39 Å, welche im Bereich einer C–C-Bindungslänge liegt. Dies hat zur Folge, dass ein Kohlenstoff-Atom des einen Ringes nahezu über der Mitte des anderen Ringes liegt (Abbildungen 3.43b und 3.43c). Der Abstand zwischen den Schwerpunkten beider wechselwirkenden Ringe beträgt 3,53 Å.

# 4 Diskussion

## 4.1 Metalltrifluoracetate im Vergleich

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen stellen zusammen mit Ergebnissen anderer am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der HHU Düsseldorf durchgeführten Untersuchungen eine solide Grundlage im Bereich der Trifluoracetate von Elementen der dritten Hauptgruppe (Aluminium, Gallium, Indium) sowie von Zink dar.<sup>[31,129]</sup> Eine ausführliche Übersicht dieser Verbindungen gibt Tabelle 4.1. Einige weitere literaturbekannte Trifluoracetate bzw. Carboxylate werden zu Vergleichszwecken ebenfalls mit aufgeführt. Mit Hilfe dieser Resultate kann gezeigt werden, dass für Metalltrifluoracetate ein breites Spektrum unterschiedlicher Assoziationsformen im Festkörper möglich ist. Das Spektrum erstreckt sich vom molekularen Komplex über das Polymer (ein-, zwei- und dreidimensional) bis hin zur ionischen Verbindung. Die Vielfalt der möglichen Festkörperassoziationen wird am Beispiel der in dieser Arbeit vorgestellten Metalltrifluoracetate beschrieben. In der nachfolgenden Diskussion werden die besprochenen Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit mit den in Tabelle 4.1 zugeordneten Nummern bezeichnet.

Tab. 4.1: Zur Vielfalt der Festkörperassoziation ausgewählter Metallcarboxylate.

Verbindung	Nummer	Art der Assoziation	Referenz
$[\text{Ga}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{DMF})_3][\text{GaCl}_4]$	<b>10</b>	ionische Verbindung	diese Arbeit
$[\text{Ga}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(\text{Mepy})_3][\text{GaCl}_4] \cdot \text{Mepy}$	<b>10a</b>	ionische Verbindung	[107]
$[\text{Al}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3][(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	<b>10b</b>	ionische Verbindung	[108]
$[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{DMF})_5][\text{GaCl}_4]_2$	<b>10c</b>	ionische Verbindung	[31]
$\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	<b>6</b>	ionische Verbindung	diese Arbeit
$[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{DMF})_4][\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{DMF})_2]$	<b>5c</b>	ionische Verbindung	[31]
$[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{THF})_3]$	<b>5</b>	einkerniger Komplex	diese Arbeit
$[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{Py})_3]$	<b>5a</b>	einkerniger Komplex	[31]
$[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{DMF})_3]$	<b>5b</b>	einkerniger Komplex	[31]
$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{Py})_4]$	<b>13</b>	einkerniger Komplex	diese Arbeit
$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	<b>13a</b>	einkerniger Komplex	[129]
$[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{Py})_4]$	<b>13b</b>	einkerniger Komplex	[127]
$\{[\text{Al}(\mu-\text{F})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]\}_8]$	<b>1</b>	mehrkerniger Komplex	[31]
$\{[\text{Ga}(\mu-\text{F})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]\}_8]$	<b>3</b>	mehrkerniger Komplex	diese Arbeit
$\{[\text{Ga}(\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)(\mu-\text{OCH}_3)_2]_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	<b>3a</b>	mehrkerniger Komplex	[67]
$[\text{Al}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>7</b>	mehrkerniger Komplex	diese Arbeit
$[\text{Ga}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>8</b>	mehrkerniger Komplex	diese Arbeit
$[\text{In}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>9</b>	mehrkerniger Komplex	diese Arbeit

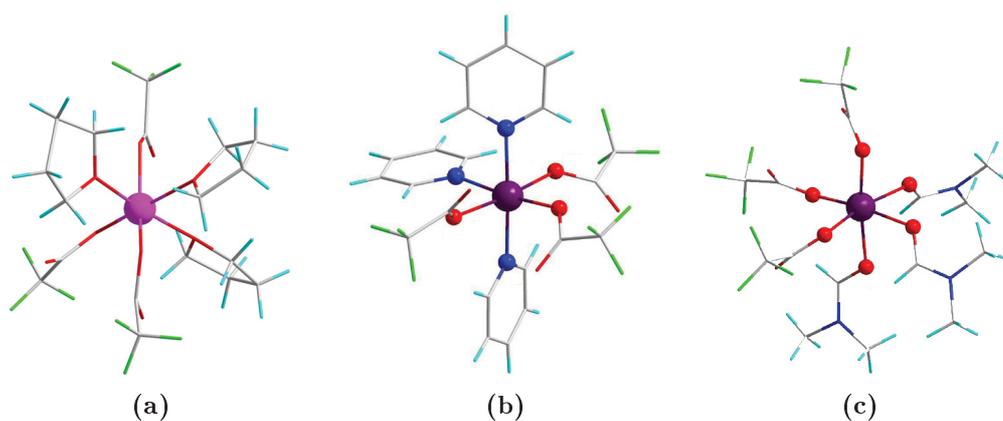
Tab. 4.1: Zur Vielfalt der Festkörperassoziation ausgewählter Metallcarboxylate (Fortsetzung).

Verbindung	Nummer	Art der Assoziation	Referenz
$[\{\text{AlZn}(\mu_4-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_3\}_4]$	<b>2</b>	Polymer (1D)	diese Arbeit
$[\{\text{VZn}(\mu_4-\text{O})(\mu-\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3(\text{THF})\}_4] \cdot 2 \text{ THF}$	<b>2a</b>	mehrkerniger Komplex	[143]
$[\text{Cl}_2\text{Ga}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)]$	<b>17</b>	Polymer (1D)	[31]
$[\text{In}_2(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$	<b>18</b>	Polymer (1D)	[31]
$[\text{In}_3\text{O}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot \text{In}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)]$	<b>9a</b>	Polymer (1D)	[31]
$[\text{In}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$	<b>4</b>	Polymer (1D)	diese Arbeit
$[\text{Sc}(\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]$	<b>4a</b>	Polymer (1D)	[88]
$[\text{Zn}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$	<b>12</b>	Polymer (1D)	diese Arbeit
$[\text{Zn}(\mu-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2]$	<b>12a</b>	Polymer (1D)	[130]
$[\text{Zn}(\mu-\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_3)_2]$	<b>12b</b>	Polymer (1D)	[131]
$[\text{Zn}(\mu-\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$	<b>12c</b>	Polymer (1D)	[131]
$[\text{Zn}_2(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{THF})_3]$	<b>14</b>	Polymer (1D)	diese Arbeit
$[\text{Zn}_2(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{CH}_3\text{COOH})_2]$	<b>14a</b>	Polymer (1D)	[129]
$[\text{Zn}_2(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$	<b>14b</b>	Polymer (1D)	[129]
$[\text{Zn}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{DME})]$	<b>14c</b>	Polymer (1D)	[123]
$[6 \text{ Zn}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2] \cdot 2 \text{ C}_7\text{H}_8$	<b>15</b>	Polymer (2D)	diese Arbeit
$[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_2][\text{Bi}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	<b>15a</b>	Polymer (2D)	[21]
$[\text{Na}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)]$	<b>11</b>	Polymer (3D)	diese Arbeit
$[\text{Na}(\mu-\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$	<b>11a</b>	Polymer (1D)	[114]

## 4.1.1 Trifluoracetate von Al, Ga und In

## Einkernige Komplexe

Verbindung **5** lässt sich als einkerniger Komplex bezeichnen. Sie zeichnet sich durch das Vorhandensein von einzähnig gebundenen Trifluoracetat-Anionen und Donor-Molekülen aus. Für das zentrale Metallatom ergibt sich eine oktaedrische Koordination. **5** lässt sich bezüglich der Kristallstruktur mit den literaturbekannten Verbindungen **5a**, **5b** und **5c** vergleichen (Abbildung 4.1).<sup>[31]</sup> Ihre Festkörperstrukturen sind ebenfalls von oktaedrisch koordinierten Zentral-Atomen, einzähnig gebundenen Trifluoracetat-Gruppen und Donor-Molekülen zur Vervollständigung der Koordinationssphäre der Metall-Atome geprägt.



**Abb. 4.1:** Die mononuklearen Komplexe (a) **5**, (b) **5a** und (c) **5b** (In: pink, O: rot, N: dunkelblau, C: grau, F: grün, H: hellblau).

**Tab. 4.2:** Wichtige Abstände und Winkel aus den Kristallstrukturen von **4**, **5**, **5a** und **5b** im Vergleich.

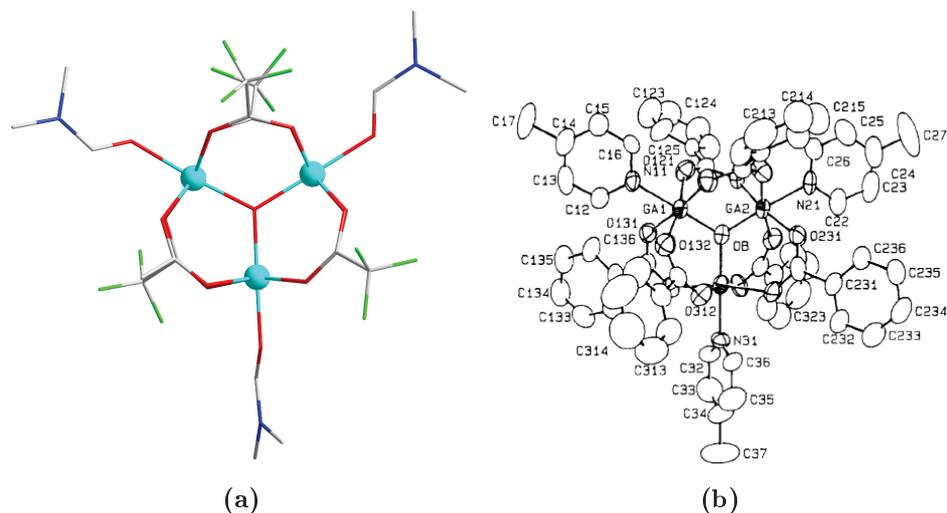
Verbindung	Abstand [Å]		Winkel [°]
	In–O <sub>Carboxylat</sub>	In–O <sub>LM</sub>	O–In–O
<b>4</b>	2,0548 - 2,1758	-	177,34 - 178,87
<b>5</b> (LM = THF)	2,0537 - 2,1684	2,1437 - 2,2184	161,77 - 176,15
<b>5a</b> (LM = DMF)	2,1201 - 2,1384	2,1594 - 2,1974	166,38 - 173,30
<b>5b</b> (LM = Py)	2,0548 - 2,1758	-	172,54 - 176,26

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die beschriebenen, mononuklea-

ren Verbindungen mit Indium als Zentral-Atom sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Verbindung **4** ist in dieser Tabelle ebenfalls mit aufgeführt, da sie trotz anderer Festkörperassoziation ein vergleichbar koordiniertes Indium-Ion beinhaltet.

### Ionische Komplexe

Verbindungen **6** und **10** weisen eine ionische Assoziation im Festkörper auf. In **6** koordinieren die Lösungsmittelmoleküle nicht wie erwartet an das Lewis-acide Aluminium, sondern an das Cäsium-Kation. Es kommt zur Bildung von isolierten  $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_9^{3-}$ -Anionen. Die Aluminium-Atome werden in diesem anionischen Komplex über drei verbrückende Trifluoracetat-Gruppen verlinkt. An jedes Metall-Zentrum sind je drei Trifluoracetat-Anionen terminal gebunden. Dieses Strukturmotiv ist in der Carboxylat-Chemie bislang unbekannt. Der



**Abb. 4.2:** Der kationische Komplex aus der Struktur von Verbindung (a) **10** und (b) **10a**. Die Wasserstoffatome werden nicht dargestellt (Ga: hellblau, O: rot, N: dunkelblau, C: grau, F: grün).

Festkörperaufbau von **10** zeichnet sich durch ein dreikerniges, oxo-zentriertes Kation mit verbrückenden Trifluoracetat-Anionen aus. Die terminalen Positionen sind von Lösungsmittelmolekülen besetzt. Einige Verbindungen mit vergleichbarem Strukturmotiv, wie z.B. **10a** und **10b**,<sup>[107,108]</sup> sind bereits in der Literatur dokumentiert. Dabei eignet sich **10a** besser als Vergleichsverbindung für **10**, da sie beide Gallium als Zentral-Atom im kationischen Komplex und zudem noch das Tetrachlorogallat(-1) als Gegenion enthalten. Beide

## 4 Diskussion

**Tab. 4.3:** Einige wichtige Bindungslängen und -winkel aus der Kristallstruktur von **10** im Vergleich zur Verbindung **10a** aus der Literatur.

Verbindung	Abstand [ $\text{\AA}$ ]			Winkel [ $^\circ$ ]
	Ga-( $\mu_3$ -O)	Ga-O <sub>Carboxylat</sub>	Ga-O <sub>DMF</sub>	Ga-O-Ga
<b>10</b>	1,866 - 1,883	1,957 - 2,021	1,951 - 1,992	120
<b>10a</b>	1,866 - 1,890	1,959 - 2,006	-	120

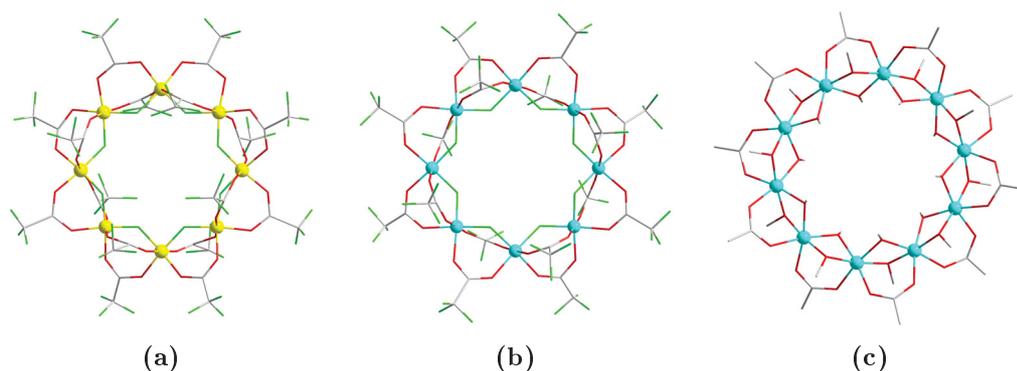
unterscheiden sich jedoch in der Art des Carboxylat-Anions und des Donor-Lösungsmittels. In Abbildung 4.2 sind die kationischen Bestandteile aus den Strukturen von **10** und **10a** dargestellt. Einige relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

### Mehrkernige Komplexe

Die Festkörperstrukturen von **3**, **7**, **8** und **9** bestehen aus mehrkernigen, monomeren Einheiten. **3** wird als *single-strand molecular wheel* bezeichnet. Die Metall-Ionen im Molekül sind planar in Form eines Ringes angeordnet und über  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ - und  $\text{F}^-$ -Liganden miteinander verbrückt. Die Moleküle sind gestapelt und bilden röhrenförmige Kanäle aus. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kanälen sind auf van der Waals-Kräfte beschränkt. Außer dem bereits dokumentierten Aluminium-Analogon (**1**<sup>[31]</sup>) von **3** existieren einige weitere Verbindungen mit vergleichbarer Festkörperstruktur, u.a. das sogenannte *gallic wheel* (**3a**<sup>[67]</sup>). Letzteres besteht aus zehn planar angeordneten Gallium-Ionen, die über ein Carboxylat- und zwei Alkoxid-Liganden miteinander verknüpft sind. Die Tatsache, dass **3a** zwei Metall-Ionen mehr beinhaltet als **3** (bzw. **1**), spiegelt sich in der Geometrie der Verbindung wider; die

**Tab. 4.4:** Ausgewählte geometrische Parameter aus den Kristallstrukturen von **1**, **3** und **3a** im Vergleich.

Verbindung	Abstand [ $\text{\AA}$ ]			Winkel [ $^\circ$ ]
	M-O	M $\cdots$ M	Hohlraum	M $\cdots$ M $\cdots$ M
<b>1</b> (M = Al)	1,733 - 1,914	3,29 - 3,35	6,6	133,1 - 136,9
<b>3</b> (M = Ga)	1,892 - 1,994	3,394	6,8	134,7 - 135,3
<b>3a</b> (M = Ga)	1,933 - 2,020	2,956 - 2,969	8,1	142,5 - 144,6



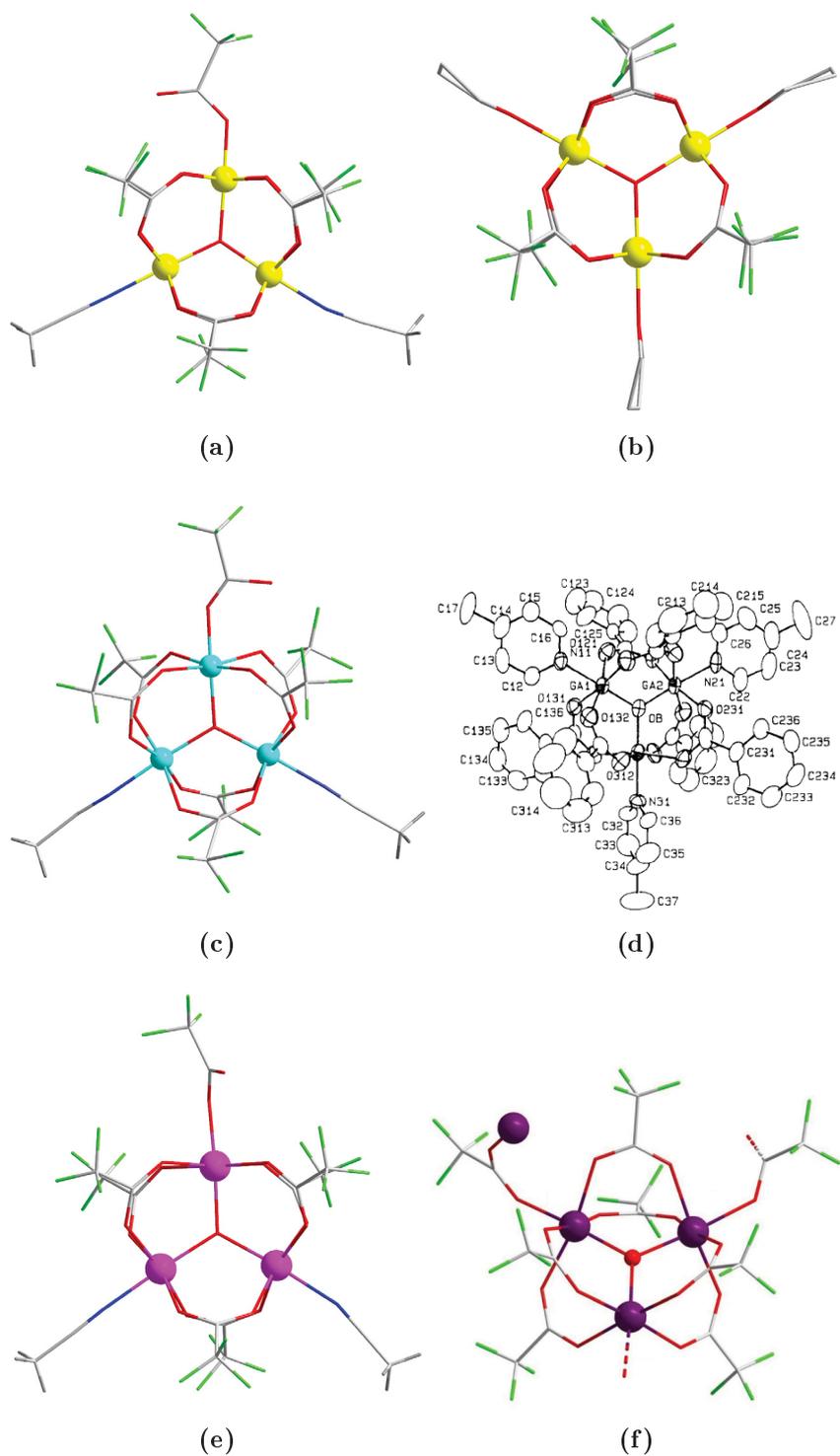
**Abb. 4.3:** Die molekulare Ringstruktur von (a) **1**, (b) **3** und (c) **3a**. Die Wasserstoffatome in Struktur von **3a** werden der Übersichtlichkeit halber weggelassen (Al: gelb, Ga: blau, O: rot, C: grau, F: grün).

nichtbindenden  $M \cdots M$ -Abstände sind kürzer, die  $M \cdots M \cdots M$ -Winkel aufgeweitet und der Hohlraum in der Mitte größer. Ein Vergleich ausgewählter geometrischen Größen ist in Tabelle 4.4 gegeben. In Abbildung 4.3 können die Strukturen der beschriebenen Ringverbindungen miteinander verglichen werden.

**Tab. 4.5:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Kristallstrukturen von **7**, **8** und **9** im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen derselben Verbindungsklasse.<sup>[31,107,108]</sup>

Verbindung	Abstand [Å]			Winkel [°]
	$M-(\mu_3-O)$	$M-O_{verbr.}$	$M-O_{term.}$	$M-O-M$
<b>7</b> (M = Al)	1,815 - 1,912	1,853 - 1,948	1,825	119,2 - 121,0
<b>10b</b> (M = Al)	1,853	1,890 - 1,895	-	120,0
<b>8</b> (M = Ga)	1,852 - 1,926	1,912 - 2,062	1,878	118,6 - 120,8
<b>10a</b> (M = Ga)	1,866 - 1,890	1,959 - 2,006	-	120
<b>9</b> (M = In)	2,041 - 2,054	2,146 - 2,231	2,067	118,6 - 120,8
<b>9a</b> (M = In)	2,045 - 2,075	2,141 - 2,217	-	118,9 - 121,0

Drei weitere mehrkernige Komplexe können im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und kristallographisch untersucht werden. Es handelt sich um die basischen Trifluoracetate **7**, **8** und **9**. Diese bestehen aus diskreten Molekülen mit einem  $M_3O$ -Kern und verbrückenden Trifluoracetat-Anionen zwischen



**Abb. 4.4:** Ein Vergleich der mehrkernigen, oxo-zentrierten Komplexe (a) **7**, (c) **8**, (e) **9** mit den literaturbekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse (b) **10b**<sup>[108]</sup>, (d) **10a**<sup>[107]</sup> und (f) **9a**<sup>[31]</sup> (Al: gelb, Ga: hellblau, In: pink, O: rot, N: dunkelblau, C: grau, F: grün, H: dunkelgrau).

den Metall-Ionen. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten ionisch aufgebauten Verbindungen (**10**, **10a**<sup>[107]</sup> und **10b**<sup>[108]</sup>) besitzen sie ein weiteres, an ein Metall-Ion terminal gebundenes Trifluoracetat-Anion, das den Ladungsausgleich im Komplex gewährleistet. Die restlichen terminalen Koordinationsstellen werden von Lösungsmittel-Molekülen besetzt. Als Referenzverbindungen dienen bei den Aluminium- und Gallium-Analoga die bereits erwähnten Komplexe **10b** und **10a**. Für das Indium-Analoga bietet sich die Struktur von **9a** auf molekularem Niveau an. Eine Analogie dieser Komplexe ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Verbindungen **7**, **8** und **9** unterscheiden sich dadurch von ihren literaturbekannten Analoga, dass sie als Monomere und ungeladen im Festkörper vorliegen.

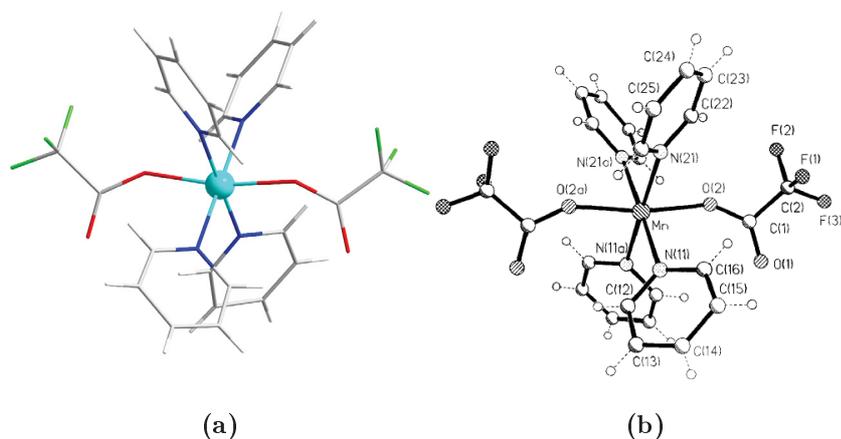
### Eindimensionale Polymere

Die in dieser Arbeit vorgestellte Verbindung **4** weist im Festkörper einen polymeren Aufbau mit oktaedrisch koordinierten Metall-Atomen und verbrückenden Trifluoracetat-Anionen auf. Die Kristallstruktur von **4** zeigt eine große Ähnlichkeit zu der von **4a**.<sup>[88]</sup> In beiden Fällen werden die dreiwertigen Metall-Ionen über jeweils drei Carboxylat-Gruppen verlinkt, woraus eine Kettenstruktur resultiert. Dabei liegen die Metall-Ionen auf speziellen Lagen mit einer  $D_{3d}$ -Punktsymmetrie. Durch die Anordnung der Liganden wird eine dreizählige Symmetrie erreicht. Die einzelnen Ketten sind dabei parallel zueinander ausgerichtet und wie in einer hexagonal dichtesten Stabpackung angeordnet.

#### 4.1.2 Trifluoracetate von Zn

##### Einkernige Komplexe

Verbindung **13** besteht aus isolierten Molekülen mit sechsfach koordinierten Zink-Atomen. Zwei einzähnig koordinierende Trifluoracetat-Anionen sowie vier Pyridin-Moleküle bilden die oktaedrische Koordinationssphäre um das zentrale Atom aus. Beide Trifluoracetat-Gruppen stehen dabei in *trans*-Stellung zueinander. Verbindung **13b** stellt das Mangan-Analoga dieser Verbindung dar (Abbildung 4.5).<sup>[127]</sup> Bei Verbindung **13a** handelt es sich um das Tetrahydrat des Zink-bis(trifluoracetats).<sup>[129]</sup> Der Aufbau der isolierten Einheit ist dabei

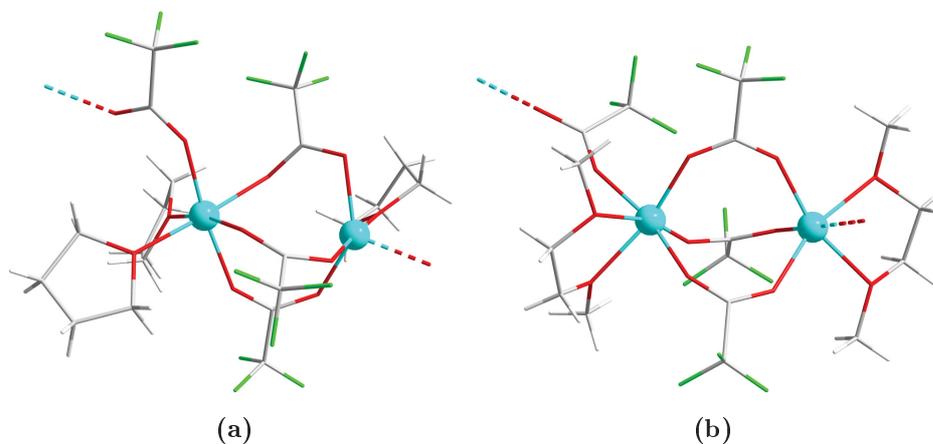


**Abb. 4.5:** Die Festkörperstrukturen der molekularen Komplexe (a) **13** und (b) **13b**<sup>[127]</sup> (Zn: hellblau, N: blau, O: rot, C: grau, F: grün, H: weiß).

identisch zu dem Addukt-Komplex mit Pyridin. Der Unterschied besteht darin, dass die oktaedrische Koordinationsfigur um das Zink-Atom durch die vier Sauerstoff-Atome der Wassermoleküle und jeweils ein Sauerstoff-Atom aus den einzähnig gebundenen Trifluoracetat-Anionen aufgespannt ist. Ein Vergleich der Zn–O-Bindungslängen ist in Tabelle 4.6 gegeben.

### Eindimensionale Polymere

Im Gegensatz zu dem aus isolierten Einheiten aufgebauten Pyridin-Addukt (**13**) besitzt das THF-Addukt des Zink-bis(trifluoracetates) (**14**) eine polymere Struktur. Die Metall-Ionen werden über Trifluoracetat-Anionen zu eindimensionalen, linearen Ketten verknüpft. Donor-Atome der Lösungsmittelmoleküle vervollständigen die Koordinationssphäre um die Metall-Ionen. Die Verbindungen **14a**, **14b** und **14c** weisen einen ähnlichen polymeren Festköperaufbau wie in **14** auf.<sup>[123,129]</sup> Im Falle der ersten beiden koordinieren zusätzlich Säuremoleküle (Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure) an eines der beiden Zink-Atome, so dass es sich zwei unterschiedlich koordinierte Zink-Atome ergeben. Das erste Zink-Atom ist tetraedrisch von vier und das zweite oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben. Die Strukturen dieser Verbindungen sind durch die Anwesenheit eines Donators von Wasserstoff-Brückenbindungen geprägt. In der Festkörperstruktur von **14c** sind dagegen alle Metall-Ionen oktaedrisch umgeben, da an jedem Zink-Atom ein DME-Molekül zweizähnig koordiniert. Ab-



**Abb. 4.6:** Die ähnlich aufgebauten Strukturen von (a) **14** und (b) **14c**<sup>[123]</sup> (Zn: hellblau, O: rot, F: grün, C: grau, H: weiß).

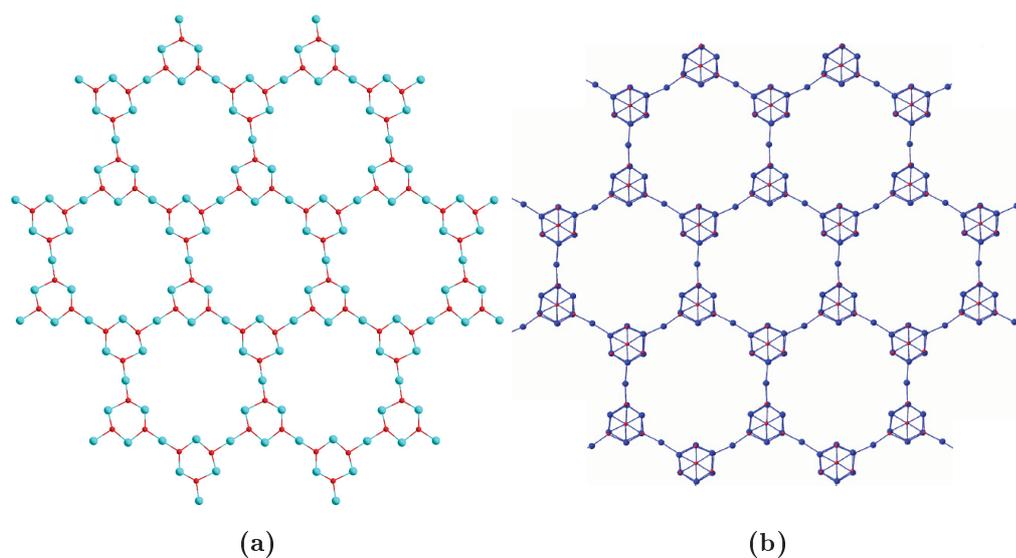
**Tab. 4.6:** Durchschnittliche Zn–O-Abstände in ausgewählten Zink-Verbindungen.

Verbindung	KZ	Abstand / Å Zn–O	Referenz
<b>12</b>	4	1,941	diese Arbeit
<b>12a</b>	4	1,934	[130]
<b>12b</b>	4	1,937	[131]
<b>12c</b>	4	1,936	[131]
<b>14a</b>	4	1,934	[129]
<b>14b</b>	4	1,929	[129]
<b>14</b>	5	2,045	diese Arbeit
$[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{2-}$	5	2,025	[133]
<b>14</b>	6	2,095	diese Arbeit
<b>13</b>	6	2,111	diese Arbeit
<b>13a</b>	6	2,095	[129]
<b>14a</b>	6	2,087	[129]
<b>14b</b>	6	2,079	[129]
<b>14c</b>	6	2,094	[123]

bildung 4.6 verdeutlicht die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen **14** und **14c**. Die experimentell ermittelten Zn–O-Abstände der oben erwähnten sowie anderer literaturbekannten Zink-Verbindungen nehmen mit steigender Koordinationszahl erwartungsgemäß zu. Diese Tatsache kann mit Hilfe der in Tabelle 4.6 aufgeführten Werten bestätigt werden. Die Struktur des lösungsmittel- bzw. wasserfreien Zink-bis(trifluoracetats) **12** ist ebenfalls in Form eines Polymerstranges aufgebaut. Die zwei kristallographisch unabhängigen Zink-Atome sind durch drei *syn-syn*-koordinierte Trifluoracetat-Anionen miteinander verbrückt, so dass zweikernige  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3]^+$ -Einheiten entstehen. Aus der Verbrückung durch ein weiteres *syn-anti*-koordiniertes Anion resultiert die lineare Polymerstruktur. Die Koordinationszahl für die Zink-Atome beträgt vier. Die einzelnen Ketten verlaufen entlang der kristallographischen *b*-Achse und weisen ein zick-zack-artiges Motiv auf. Viele andere Zink-*bis*(carboxylate) besitzen eine ähnliche Festkörperstruktur, unter anderem die Verbindungen **12a**, **12b** und **12c**.<sup>[130,131]</sup> Die Bindungsverhältnisse in diesen Zink-bis(carboxylaten) sind sehr ähnlich (s. Tabelle 4.6).

### Zweidimensionale Polymere

Das basische Zink-trifluoracetat **15** enthält in seiner Festkörperstruktur die komplexen Kationen  $[\text{Zn}_3(\text{OH}_3)]^{3+}$ , die in Form von Sechsringen mit Sesselkonformation vorliegen. Sie sind dem Muster eines zweidimensionalen Netzwerkes folgend angeordnet und über Zink-Atome miteinander verlinkt. Ferner sind O–H $\cdots\pi$ -Brückenbindungen in der Festkörperstruktur von **15** vorzufinden. Als Donatoren dienen dabei die OH-Gruppen der Kationen und als Akzeptoren die elektronenreichen Kohlenstoff-Atome des aromatischen Toluol-Ringes. Das Wasserstoff-Brückensystem ist in ihrer Art und Weise bislang einzigartig. Die geometrischen Parameter dieser Interaktionen können Tabelle 3.5, Kapitel 3.3.4 entnommen werden. Zum intermolekularen Zusammenhalt im Kristall tragen die  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Toluol-Molekülen aus benachbarten Schichten bei. Die Struktur von **15** kann mit der von der Bismut-Verbindung **15a** verglichen werden.<sup>[21]</sup> Die Ähnlichkeit ist jedoch nur auf den Aufbau des Grundgerüsts begrenzt, wobei die unterschiedliche Form der komplexen Kationen beachtet werden soll. In Abbildung 4.7 sind die Grundgerüste dieser Verbindungen dargestellt.



**Abb. 4.7:** Die aus Metall- und Sauerstoff-Atomen bestehenden Grundgerüste aus den Strukturen von (a) **15** und (b) **15a** (Zn: hellblau, Bi: dunkelblau, O: rot).

### 4.1.3 Trifluoracetate von Na

Das in dieser Arbeit vorgestellte lösungsmittelfreie Natriumtrifluoracetat weist außergewöhnliche Eigenschaften in Hinsicht auf seine Festkörperstruktur auf. Verbindung **11** zeichnet sich durch eine ungewöhnlich hohe Anzahl an molekularen Fragmenten in der asymmetrischen Einheit ( $Z'$ ) aus. Im Jahre 1977 wird der gleiche  $Z'$ -Wert für die Verbindung Natrium-*tert*-butoxid bestimmt.<sup>[144]</sup> Allerdings wird dieser in aktuellen Arbeiten<sup>[145,146]</sup> widerlegt, da für diese Verbindung eine Erhöhung der Kristallsymmetrie von monoklin auf trigonal möglich ist, so dass der eigentliche  $Z'$ -Wert viel niedriger ist. Im Allgemeinen sind Verbindungen mit  $Z' \geq 15$  selten, was das Natrium-trifluoracetat zum Vertreter einer ungewöhnlichen Klasse von Verbindungen macht. Die Ergebnisse der CSD-Recherche für Verbindungen mit  $Z' \geq 15$  sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Für die Strukturen einiger dieser Verbindungen (BIPCOS, TMESNH, IDOSID, BEWZEI) wird in aktuellen Studien gezeigt, dass sie eine höhere Symmetrie bzw. einen niedrigeren  $Z'$ -Wert besitzen. Für andere Strukturen (HUGDOC, PUBMUU, PUTKOE) sind in der Datenbank keine 3D-Koordinaten angegeben, so dass eine Überprüfung auf mögliche höhere Symmetrie nicht durchführbar ist. Wichtige Informationen sowie eine Liste aller Strukturen mit  $Z' \geq 1$

## 4 Diskussion

---

**Tab. 4.7:** Einträge aus der CSD von Verbindungen mit ungewöhnlich hoher Anzahl an Molekülen in der asymmetrischen Einheit ( $Z'$ ).

$Z'$	Einträge	CSD-Code
15	1	NABUOX
16	8	PUBMUU, BIPCOS, CHOEST, CHOLES NIKZUC, LANBOS, PUTKOE, UNADOD
18	2	HUVLAL, ZZZVXQ
19	1	HUGDOC
20	1	VUJBAE
20,5	1	BEWZEI
24	1	IDOSID
32	1	TMESNH

sind in der Zprime-Datenbank zu finden ([www.dur.ac.uk/zprime](http://www.dur.ac.uk/zprime)). Eine weitere Besonderheit der Festkörperstruktur von **11** ist das 3D-Netzwerk mit komplizierter Topologie ohne die für das Natrium-Ion typischen quasi-molekularen Käfigstrukturen. Für die Trifluoracetat-Anionen können mehrere unterschiedliche Koordinationsarten verzeichnet werden. Eine Verbindung mit ähnlicher Festkörperstruktur ist bislang nicht bekannt. Das in Tabelle 4.1 aufgeführte 2:1-Trifluoressigsäure-Addukt des Natrium-trifluoracetats (**11a**<sup>[114]</sup>) besitzt ebenfalls keine strukturelle Ähnlichkeit mit **11**. Die Na–O-Bindungslängen in beiden Strukturen sind aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsumgebungen sowie anderer Einflüsse (sekundäre Na–F-Kontakte in **11**; Wasserstoff-Brückenbindungen in **11a**) nicht vergleichbar. Die Na–O-Abstände in **11** liegen im Bereich von 2,1998(5) Å bis 2,6167(6) Å. In Verbindung **11a** variieren diese von 2,400(3) Å bis 2,582(3) Å.

## 4.2 Schwingungsspektroskopie

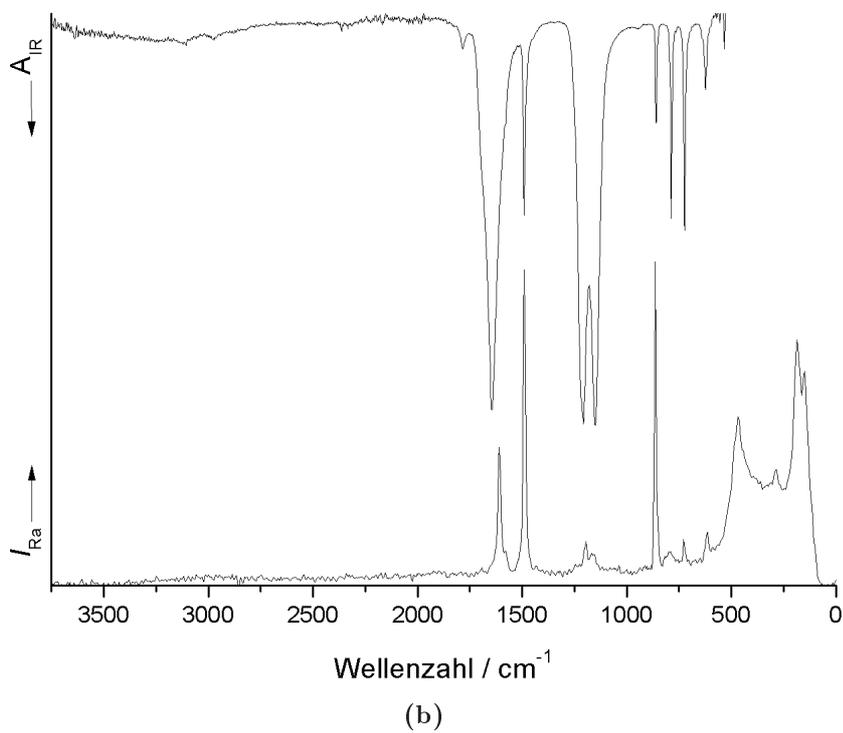
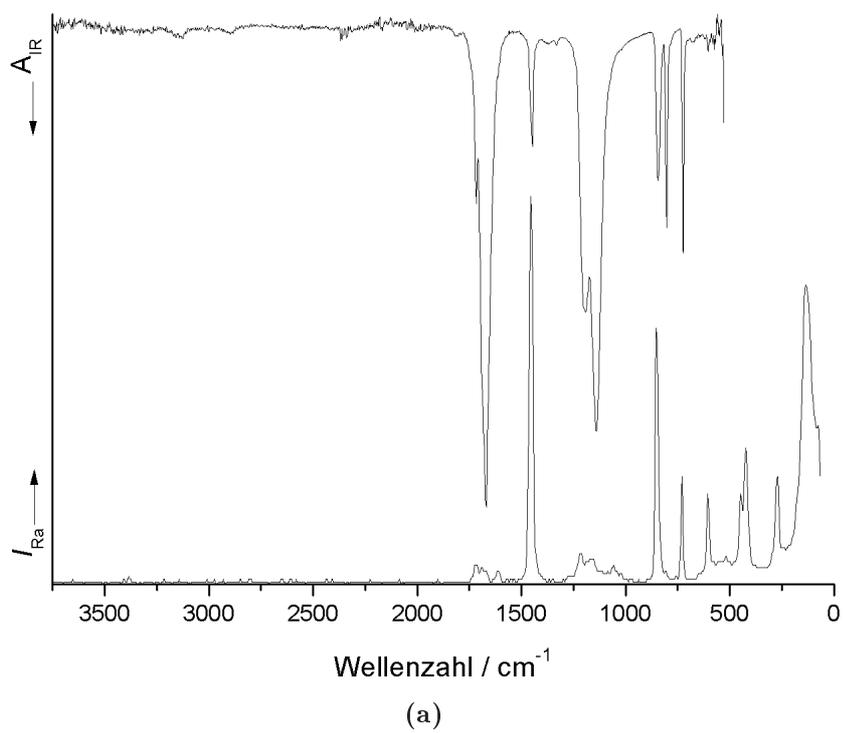
Die Schwingungsspektren des Trifluoracetat-Anions sind Bestandteil mehrerer wissenschaftlichen Diskussionen.<sup>[147,148]</sup> Im Jahr 1971 können Redington und Lin mit Hilfe von matrixisolierten Monomeren und Dimeren der Trifluoressigsäure die Zuordnung der Absorptionsbanden in den Spektren aufklären.<sup>[149]</sup> Im Allgemeinen unterscheiden sich die Schwingungsspektren der Trifluoracetate, abgesehen von der Verschiebung der C–O-Streckschwingungen, nur unwesentlich voneinander. Die Grundschnwingungen in der Region von  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $1500\text{ cm}^{-1}$  können der asymmetrischen C–O-Streckschwingung zugeordnet werden. Im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  liegen die Grundschnwingungen, die der symmetrischen C–O-Streck- und der C–F-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Im Bereich unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  werden die Grundschnwingungen detektiert, die u.a. der C–C-Streck- aber auch verschiedenen Deformationsschnwingungen zugeordnet werden können. Eine detaillierte Zuordnung der IR-Schnwingungsbanden der in dieser Arbeit vorgestellten Substanzen ist in Kapitel 5.2 aufgeföhrt. In Abbildung 4.8 werden zwei für die Substanzklasse der Trifluoracetate typische IR- bzw. Raman-Spektren am Beispiel der lösungsmittelfreien Verbindungen **4** und **11** gezeigt.

### 4.2.1 Die Beziehung zwischen den Frequenzen der C–O-Streckschnwingungen und der Art der Trifluoracetat-Koordination

Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, können aus den IR-Spektren Informationen über die Art der Koordination des  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ -Liganden gewonnen werden (einzähmig, zweizähmig, verbrückend; s. Abbildung 1.1, Kapitel 1.4). Dies erfolgt nicht über die Anzahl der aktiven IR-Banden, da sie von der chemischen Umgebung unabhängig ist, sondern über die Lage der C–O-Streckschnwingungen im Spektrum. Um diesen Zusammenhang besser verstehen zu können, analysieren G. B. Deacon und R. J. Phillips die IR-Spektren von mehreren Acetat- und Trifluoracetat-Komplexen mit bekannter Kristallstruktur.<sup>[32,33]</sup> Sie können darauf schließen, dass Verbindungen mit einer größeren Wellenzahlendifferenz als in entsprechenden ionischen Verbindungen einen einzähmig koordinierten

## 4 Diskussion

---



**Abb. 4.8:** Die IR- bzw. Raman-Spektren der lösungsmittelfreien Trifluoracetate (a) 11 und (b) 4.

**Tab. 4.8:** Die Frequenzen der asymmetrischen bzw. symmetrischen C-O-Streckschwingung sowie die Art der Trifluoracetat-Koordination für die entsprechende Verbindung. Alle Ergebnisse stammen aus der vorliegenden Arbeit.

Verbindung	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{CO}_2)$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta$ $\text{cm}^{-1}$	Koordination <sup>(1)</sup>
<b>1</b>	1683	1520	163	verbrückend
<b>2</b>	1686	1489	197	verbrückend
<b>3</b>	1664	1498	166	verbrückend
<b>4</b>	1645	1489	156	verbrückend
<b>5</b>	1686	1472	214	einzhnig
<b>6</b>	1735/1712	1514	221/198	einzhnig
	1667		153	verbrückend
<b>7</b>	1732/1713	1515	217/198	einzhnig
	1666		151	verbrückend
<b>8</b>	1709	1489	220	einzhnig
	1651		162	verbrückend
<b>9</b>	1686	1474	212	einzhnig
	1641		167	verbrückend
<b>10</b>	1647	1482	165	verbrückend
<b>11</b>	1716	1447	222	verbrückend
	1669		269	verbrückend
<b>12</b>	1643	1489	154	verbrückend
<b>13</b>	1686	1454	232	einzhnig
<b>14</b>	1674	1466	208	verbrückend
<b>15</b>	1650	1476	175	verbrückend
$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	1679	1516	163	verbrückend <sup>(2)</sup>
$\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	1669	1493	176	verbrückend <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Auf Basis röntgenographischer Ergebnisse bestimmte Koordination; <sup>(2)</sup>Auf Basis IR-spektroskopischer Ergebnisse vermutete Koordination

nierten Carboxylat-Liganden und solche mit einer kleineren Wellenzahlendifferenz als in entsprechenden ionischen Verbindungen einen Carboxylat-Liganden mit verbrückender und/oder chelatisierender Funktion enthalten. Die Wellenzahlendifferenz ( $\Delta$ ) ist dabei als die Differenz der  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ - und  $\nu_s(\text{CO}_2)$ -Schwingungen definiert. Im Falle der Trifluoracetat-Verbindungen dient als Referenz das ionisch aufgebaute  $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  mit einem  $\Delta$ -Wert von  $202 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[33]</sup> Die Frequenzen der C–O-Streckschwingungen der in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Die Kristallstrukturen aller dort aufgeführten Komplexe, ausgenommen von  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  und  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ , können im Rahmen dieser Dissertation erfolgreich röntgenographisch untersucht werden und sind in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

### Verbindungen mit einem geringen $\Delta$ -Wert

Aufgrund der in Tabelle 4.8 aufgeführten Daten kann festgestellt werden, dass die Verbindungen mit einer Wellenzahlendifferenz im Bereich von  $154 \text{ cm}^{-1}$  bis  $175 \text{ cm}^{-1}$  über Trifluoracetat-Anionen mit einer verbrückenden Koordination verfügen. Dazu gehören die Verbindungen **1**, **3**, **4**, **10**, **12** und **15**. Zwei Sonderfälle stellen die Verbindungen **2** und **14** dar. Diese besitzen im Festkörper Trifluoracetat-Gruppen mit verbrückender Funktion. Ihre Werte für den Wellenzahlenunterschied liegen mit  $197 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $208 \text{ cm}^{-1}$  etwas höher als erwartet. Bei Verbindung **2** lässt sich dieser Befund damit erklären, dass die Liganden zwei unterschiedliche Metall-Ionen (Zink und Aluminium) verbrücken. Dies führt zu einer Verringerung des  $\nu_s(\text{CO}_2)$ -Wertes bezogen auf den Wert von  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ . Im Falle von Verbindung **14** kann der höhere Wellenzahlenunterschied auf die stark unsymmetrischen Trifluoracetat-Liganden zurückgeführt werden.<sup>[32]</sup> Dies könnte eine Folge der erhöhten Koordinationszahl der Zink-Atome im Vergleich zur analogen lösungsmittelfreien Zink-Verbindung **12** bei Beibehaltung des gleichen Festkörperaufbaus sein. Verbindung **11** verfügt über verbrückende Liganden. Für sie wird ebenfalls ein kleiner  $\Delta$ -Wert erwartet. Der experimentel ermittelte Wert zeigt, dass dies in diesem Fall nicht zutrifft. Diese Tatsache lässt sich aufgrund der komplizierten Struktur mit unterschiedlichen Koordinationsmodi der Liganden nicht eindeutig interpretieren. Eine mögliche Erklärung können die enormen Unterschiede bei den Na–O-Abständen liefern. Diese bewirken eine Aufhebung der Äquivalenz bei-

der Sauerstoff-Atome und beeinflussen somit stark den  $\Delta$ -Wert (s. Kapitel 4.2.1).

### Verbindungen mit einem hohen $\Delta$ -Wert

Die einzähnige Koordination eines Trifluoracetat-Anions führt dazu, dass die Äquivalenz beider Sauerstoff-Atome aufgehoben wird. Wird dabei die C–O-Bindung erheblich beeinträchtigt, so kommt es zur Bildung einer pseudo Ester-Konfiguration. Daraus resultieren eine Erhöhung von  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ , eine Abnahme von  $\nu_s(\text{CO}_2)$  und somit eine Zunahme der Wellenzahlenndifferenz im Vergleich zu den Werten im freien Trifluoracetat-Anion.<sup>[32]</sup> Die IR-spektroskopischen Daten von Verbindungen **5** und **13** bestätigen diesen Befund. Ihre Werte für  $\Delta$  liegen mit  $214\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $232\text{ cm}^{-1}$  deutlich höher als bei den vergleichbaren Verbindungen mit verbrückend koordinierenden Trifluoracetat-Gruppen.

### Andere Komplexe

Bei Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9** können jeweils mehrere Frequenzen der asymmetrischen und eine der symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die dabei resultierenden Wellenzahldifferenzen bestätigen die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse bestätigen die von G. B. Deacon und R. J. Phillips postulierte Beziehung zwischen der Lage der C–O-Streckschwingung und der Art der Koordination in Carboxylat-Komplexen.<sup>[32]</sup> Mit Hilfe des in diesem Kapitel erworbenen Wissens können Vorschläge über die Art der Trifluoracetat-Koordination in Verbindungen unbekannter Festkörperstruktur, wie z.B.  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  und  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  gemacht werden. Die für diese Verbindungen bestimmten  $\Delta$ -Werte (Tabelle 4.8) sowie die bereits röntgenographisch untersuchte Struktur des Indium-Analogons weisen auf einen polymeren Aufbau mit verbrückenden Liganden hin.

### 4.3 Computerchemische Berechnungen an den Modellen $[\text{MF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$ ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ; $n = 4, 6, 8, 10$ )

Die Kristallstrukturen der Verbindungen **1** und **3** können anhand von röntgenographischen Untersuchungen erfolgreich bestimmt werden.<sup>[31]</sup> Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, handelt es sich bei beiden um molekulare Ringstrukturen mit jeweils acht Metall-Zentren in einer planaren Anordnung. Mit Hilfe von DFT-Studien (Dichtefunktionaltheorie) kann gezeigt werden, dass diese Ringgröße für das entsprechende System verglichen mit anderen Ringgrößen energetisch am günstigsten ist (Tabelle 4.11). Die computerchemischen Studien werden mit Hilfe des DFT/B3LYP-Funktionals aus dem Gaussian03-Paket<sup>[150]</sup> unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) durchgeführt. In Tabelle 4.9 sind

**Tab. 4.9:** Ergebnisse der DFT-Rechnungen für das System  $[\text{MF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $n = 4, 6, 8, 10$ ).

$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$	Abstand / Å			Winkel / °
	Al ··· Al	Al–O	Al–F	Al ··· Al ··· Al
n = 4	3,21	1,940	1,819	89,5 - 90,5
n = 6	3,31	1,905	1,819	120
n = 8	3,34	1,902	1,845	134,8 - 135,2
n = 10	3,27 - 3,31	1,906	1,845	131,9 - 141,5
$[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$	Abstand / Å			Winkel / °
	Ga ··· Ga	Ga–O	Ga–F	Ga ··· Ga ··· Ga
n = 4	3,21	1,986	1,891	89 - 91
n = 6	3,37	1,950	1,896	120
n = 8	3,39	1,940	1,915	135,1 - 135,7
n = 10	3,34 - 3,39	1,947	1,923	137,9 - 144,2

ausgewählte Abstände und Winkel der computerchemisch berechneten Strukturen aufgeführt. Es ist eine Abnahme der M–O- bzw. eine Zunahme der M–F-Abstände bei den größeren Ringsystemen zu verzeichnen. Die nichtbindenden M ··· M-Abstände nehmen in Richtung der größeren Ringe zu. Die

**Tab. 4.10:** Vergleich der experimentell ermittelten (Kristallstrukturanalyse) und theoretisch berechneten (DFT-Studie) Werte ausgewählter Abstände und Winkel für  $[\text{MF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ).

$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$	Abstand / Å			Winkel / °
	Al ··· Al	Al–O	Al–F	Al ··· Al ··· Al
Exp. Daten	3,29 - 3,35	1,823	1,835	133,1 - 136,9
Ber. Daten	3,34	1,902	1,845	134,8 - 135,2

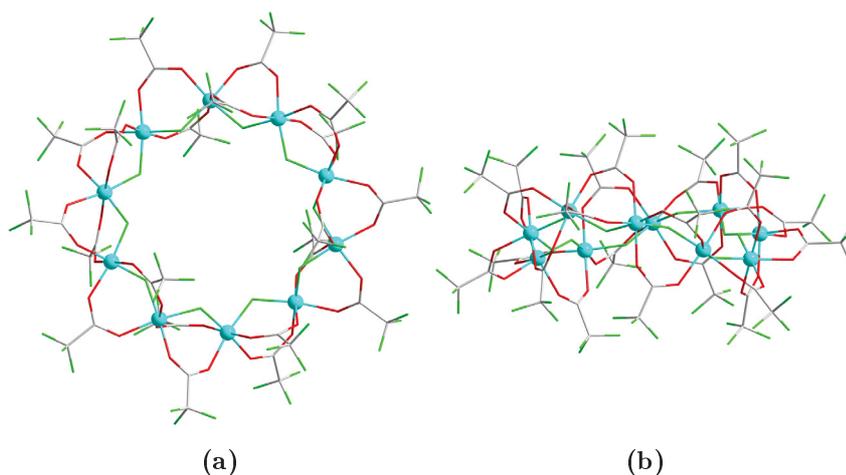
  

$[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$	Abstand / Å			Winkel / °
	Ga ··· Ga	Ga–O	Ga–F	Ga ··· Ga ··· Ga
Exp. Daten	3,39	1,943	1,881	134,7 - 135,3
Ber. Daten	3,39	1,940	1,915	135,1 - 135,7

**Tab. 4.11:** Energiedifferenzen errechnet aus den Ergebnissen der DFT-Rechnungen für das System  $[\text{MF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $n = 4, 6, 8, 10$ ).

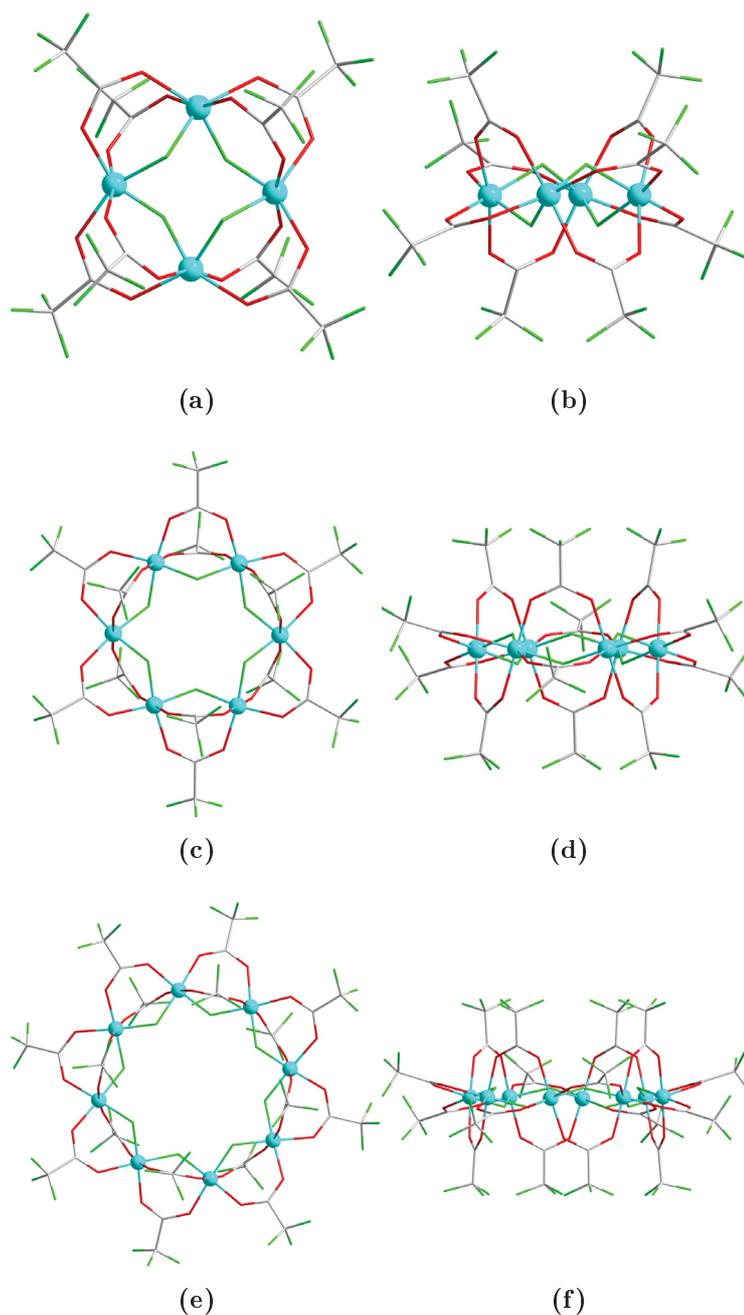
$[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$	$\frac{\Delta E}{\text{kJ/mol}}$	$[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$	$\frac{\Delta E}{\text{kJ/mol}}$
$n = 4$	+86,7	$n = 4$	+85,8
$n = 6$	+4,2	$n = 6$	+10,7
$n = 8$	0	$n = 8$	0
$n = 10$	+7	$n = 10$	+7,2

berechneten  $M \cdots M \cdots M$ -Winkel liegen im für das entsprechende reguläre Polygon erwarteten Bereich (Viereck  $90^\circ$ , Sechseck  $120^\circ$ , Achteck  $135^\circ$ , Zehneck  $144^\circ$ ). Ein direkter Vergleich der experimentellen und errechneten Daten für die Verbindungen  $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$  und  $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$  ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Es wird sowohl für das Aluminium- als auch für das Gallium-Analogon eine gute Übereinstimmung der Werte gefunden. Die etwas größere Diskrepanz zwischen den Werten bei  $[\text{AlF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$  ist mit dem qualitativ schlechten Datensatz aus der Kristallstrukturanalyse zu erklären. Die Energiedifferenzen in Tabelle 4.11 basieren auf Rechnungen in der Gasphase. Die Modelle mit  $n = 4$  und  $6$  sind demnach energetisch ungünstig im Vergleich zum Modell mit  $n = 8$ , wobei es für alle dieser Strukturen die erwartete planare Anordnung der Metall-Atome beobachtet wird. Grund für den



**Abb. 4.9:** (a) Darstellung des mittels computerchemischer Berechnungen erstellten Modells für  $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_{10}$  in der  $[001]$ -Richtung. (b) Bei einer Darstellung des Modells entlang der Molekülebene wird die fehlende planare Anordnung der Metall-Atome sichtbar. Das Aluminium-Analogon sieht identisch aus und wird aus diesem Grund nicht abgebildet (Ga: blau, O: rot, C: grau, F: grün).

Energieunterschied sind wahrscheinlich sterische und elektronische Effekte, die sich aus der Geometrie der jeweiligen Struktur ergeben. Für das Modell mit  $n = 10$  (ebenfalls energetisch ungünstig im Vergleich zum Achtring) wird keine Planarität der Metall-Atome gefunden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ab einer gewissen Größe das System konformativ instabil wird. Da es jedoch in der Literatur bekannte Ringstrukturen mit einer planaren  $\text{Ga}_{10}$ -Einheit<sup>[67]</sup> gibt, kann angenommen werden, dass es sich in diesem Fall wieder um sterische und elektronische Effekte handelt, die durch die  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ - und  $\text{F}^-$ -Liganden hervorgerufen werden. Alle mittels computerchemischer Methoden berechneten Modelle für die Gallium-Verbindungen sind in Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt.

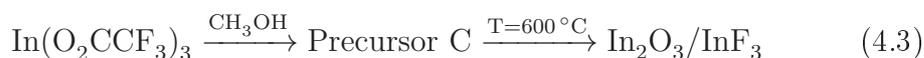


**Abb. 4.10:** Darstellung der mittels computerchemischer Berechnungen erstellten Modelle für (a)  $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_4$ , (c)  $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_6$  und (e)  $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$  perpendicular zum  $M_n$ -Ring. Zur Veranschaulichung der Planarität werden die Modelle entlang der Molekülebene dargestellt (b, d und f). Die Aluminium-Analoga sehen identisch aus und werden aus diesem Grund nicht abgebildet (Ga: blau, O: rot, C: grau, F: grün).

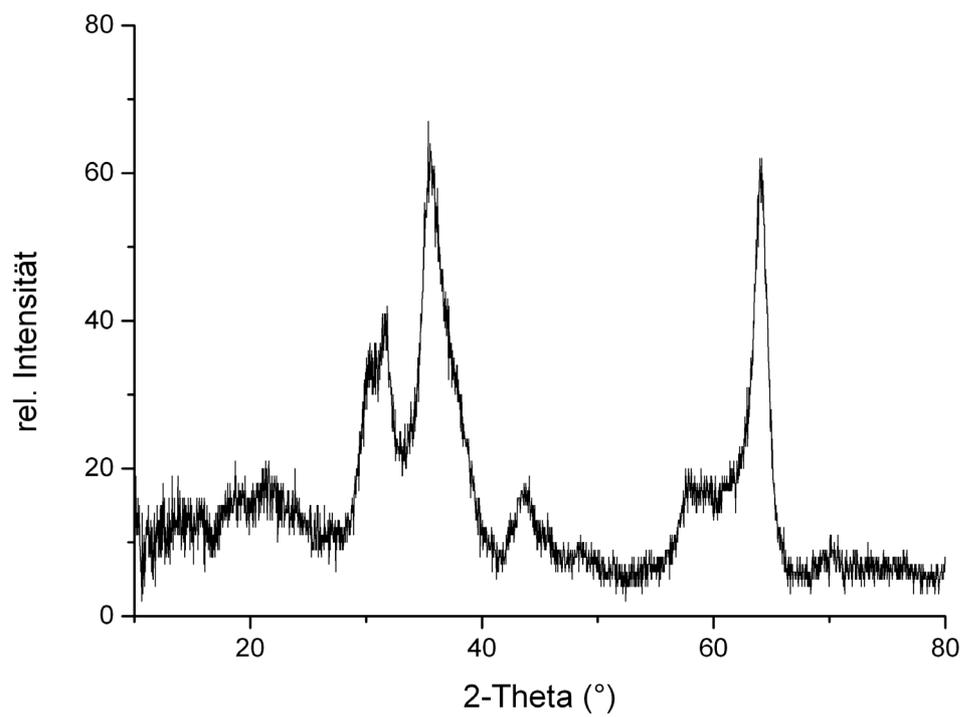
## 4.4 Gezielte Thermolyse der Trifluoracetate

### 4.4.1 Die Thermolyse von $M(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ )

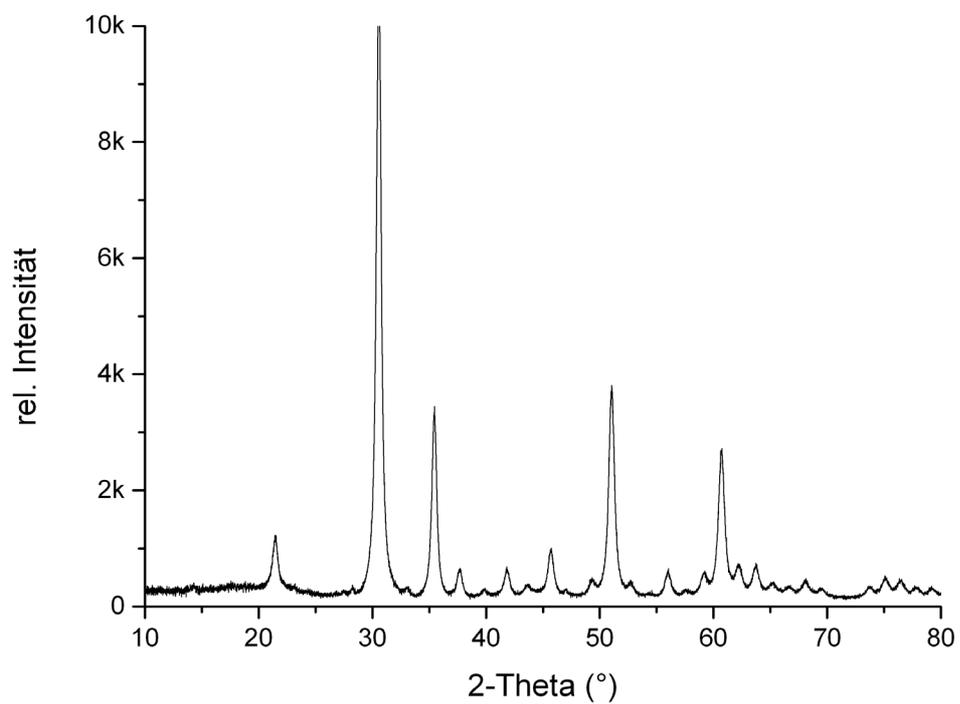
Als Feststoffrückstand der Zersetzungsreaktion der Tris-(trifluoracetate) von Al, Ga und In wird ein Gemenge erwartet, das Metallfluorid und -oxid in äquimolaren Anteilen enthält (s. Kapitel 1.5). Die Precursorschichten werden erhalten, indem die entsprechende Substanz zunächst in Methanol gelöst und anschließend für mehrere Tage an der Luft gealtert wird. Die Vorstufen werden über Nacht bei 70 °C im Vakuum getrocknet und anschließend für 2 Stunden bei 600 °C thermolysiert (Gleichungen 4.1, 4.2 und 4.3).



Die Rückstände der Zersetzungsreaktionen werden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Das Zersetzungsprodukt von Precursor A weist eine weiße Farbe auf. Das Beugungsexperiment liefert in diesem Fall keine Reflexe. Dies ist ein Hinweis darauf, dass entweder amorphes oder subnanopartikuläres Material vorliegt. Bei der Zersetzung von Precursor B entsteht ebenfalls ein weißes Pulver. Die gemessenen Reflexe im Beugungsexperiment können  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden (Abbildung 4.11a). Bei der Zersetzung von Precursor C bleibt ein gelber Feststoff zurück. Die röntgenographische Untersuchung bestätigt die Entstehung von  $\text{In}_2\text{O}_3$ . In den gemessenen Pulverdiffraktogrammen fehlen Hinweise auf die Anwesenheit eines Metallfluorides. Aufgrund der stark verbreiteten Reflexe in den Diffraktogrammen von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  wird die Größe der Partikel im Nanobereich erwartet. P. Scherrer ist der erste, der in seinen Experimenten zeigen kann, dass die Teilchengröße einen Einfluss auf die Linienbreite von Röntgeninterferenzen hat.<sup>[151,152]</sup> Die mittlere Primärteilchengröße lässt sich nach P. Scherrer mit Hilfe der Linienbreite in



(a)



(b)

**Abb. 4.11:** Das Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von (a) Precursor B und (b) Precursor C. Die Substanzen können als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  identifiziert werden. Ref.:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  - ICDD No. 20-426;  $\text{In}_2\text{O}_3$  - ICDD No. 6-416.

## 4 Diskussion

---

Höhe der halben Maximalintensität errechnen (Formel 4.4).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos(\theta)} \quad (4.4)$$

D = die mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Ebene

K = der Formfaktor (Konstante); je nach Kristallgestalt zwischen 0,89 und 1,39; näherungsweise wird er mit 1,0 festgesetzt

$\beta_{1/2}$  = die volle Breite bei halber Höhe (FWHB)

$\lambda$  = die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung (0,15418 nm)

$\theta$  = der Beugungswinkel

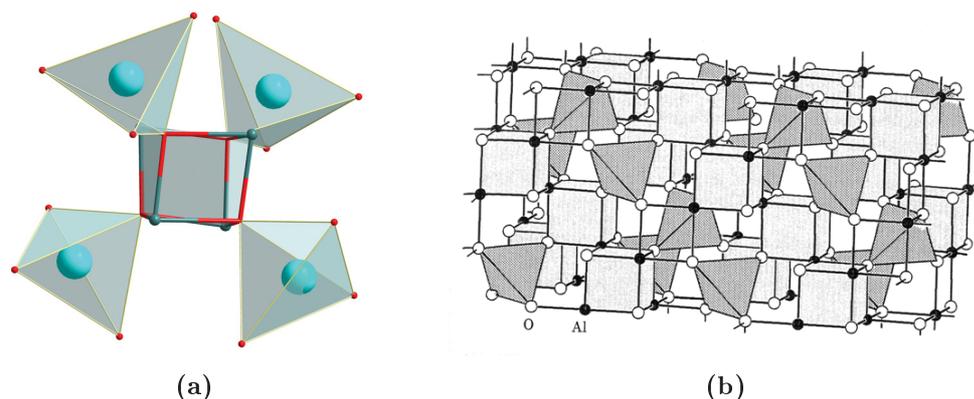
Ein Fehler bezüglich der Linienverbreitung kann durch Gitterspannungen hervorgerufen werden. Dieser beträgt ungefähr 25 % und soll bei der Rechnung berücksichtigt werden.<sup>[153]</sup> Mit Hilfe dieser Formel kann in diesem Fall für das Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine mittlere Primärteilchengröße von ca. 5 nm ( $\pm 25$  %) bzw. 15 nm ( $\pm 25$  %) errechnet werden.

### 4.4.2 Die Thermolyse von $[\{\text{AlZn}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3\}_4]_n$

Die Kristallstruktur von Verbindung **2** weist auf molekularer Ebene eine gewisse Ähnlichkeit zur Struktur des normalen Spinells ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf (Abbildung 4.12). Beide Strukturen besitzen je vier M<sup>3+</sup>- und vier O<sup>2-</sup>-Ionen, die sich an den Ecken eines M<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Würfels befinden. Des Weiteren sind alle M<sup>3+</sup>-Ionen oktaedrisch koordiniert und die O<sup>2-</sup>-Ionen gehören jeweils einem M<sup>2+</sup>O<sub>4</sub>-Tetraeder an, die mit den Würfeln eckenverknüpft sind. Die oben geschilderte Ähnlichkeit zwischen beiden Strukturen wirft die Frage auf, ob **2** als *single-source* Precursor bei der Herstellung des Zink-Aluminium-Spinells dienen kann. Dabei soll beachtet werden, dass das molare Verhältnis von Al:Zn in der Ausgangsverbindung 1:1 ist, während dieses im Spinell 2:1 beträgt. Eine Precursor-schicht von **2** wird aus einer methanolischen Lösung nach Alterung an der Luft hergestellt. Der Precursor D wird zunächst 2 Stunden bei 60 °C getrocknet und anschließend bei 600 °C thermolysiert (Gleichung 4.5).



Das Zersetzungsprodukt wird anhand von Röntgen-Pulverdiffraktometrie identifiziert. Im aufgenommenen Diffraktogramm ist die Anwesenheit von ZnO und



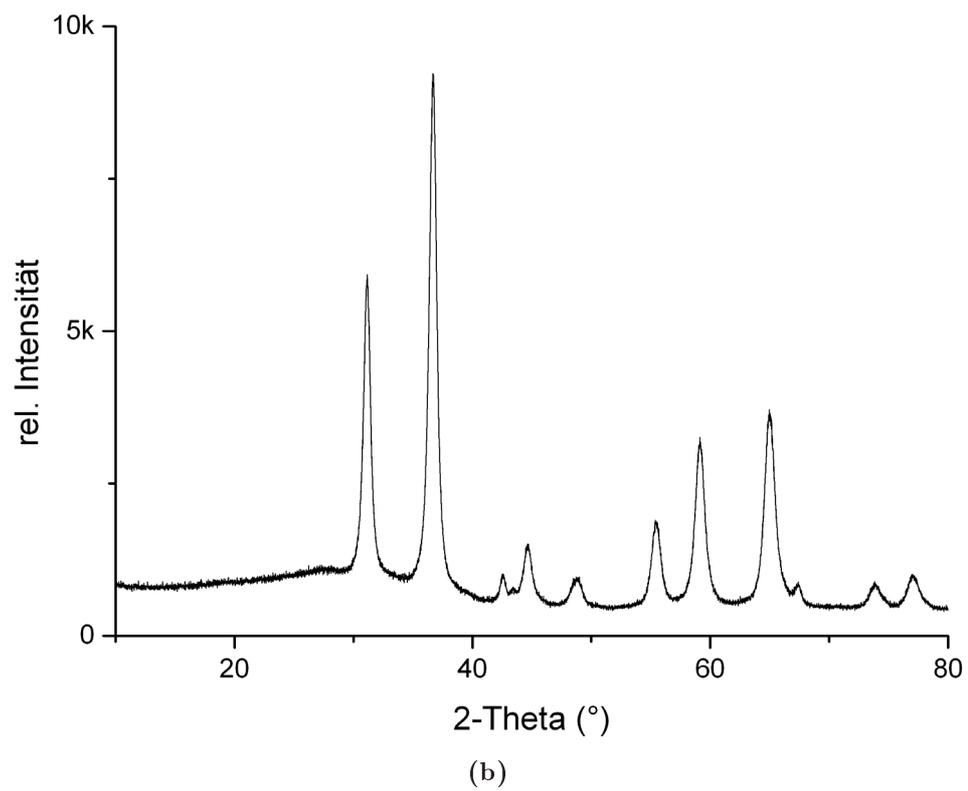
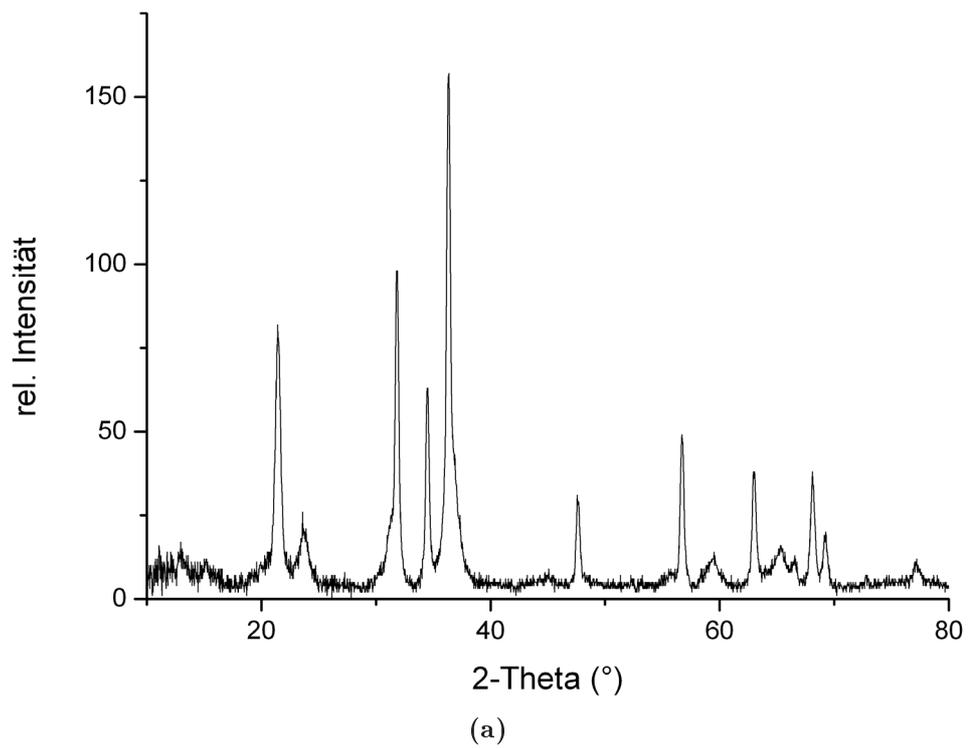
**Abb. 4.12:** (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** (Al: dunkelgrün, Zn: blau, O: rot) im direkten Vergleich zu (b) der Struktur des Spinells (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).<sup>[154]</sup>

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu erkennen (4.13a). Der gewünschte Spinell liegt jedoch in sehr geringen Mengen vor.

Bei einer modifizierten Reaktion wird die Precursorschicht *in situ* aus einer ethanolischen Lösung hergestellt. Die Lösung besteht aus Al(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und ZnO in einem molaren Verhältnis von 2:1. Die an der Luft gealterte Vorstufe wird vier Tage bei 60 °C getrocknet. In einem weiteren Schritt wird Precursor E bei 600 °C calciniert (Gleichung 4.6).



Das erhaltene weiße Pulver wird mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysiert. Das Hauptprodukt wird als der erwünschte Spinell identifiziert. Für die mittlere Primärteilchengröße des Spinells ergibt sich nach der Scherrer-Formel (s. oben) einen Wert von ca. 12 nm ( $\pm 25\%$ ). Geringere Mengen einer unidentifizierbaren Verunreinigung sind ebenfalls im Produktgemenge vorhanden (Abbildung 4.13b). Eine detaillierte Auswertung der hier gezeigten Röntgen-Pulverdiffraktogramme ist in Kapitel 5.3 zu finden.



**Abb. 4.13:** Das Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von (a) Precursor D und (b) Precursor E. Ref.: ZnO - ICDD No. 36-1451; ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - ICDD No. 5-669.

## 4.5 Das Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzept

Schwache intermolekulare Wechselwirkungen sind ein fester Bestandteil der Supramolekularen Chemie und besitzen oft eine Bindungsordnung, die wesentlich kleiner als eins ist. Dies führt dazu, dass die Bindungsverhältnisse nicht deutlich als Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung eingestuft werden können. Um die Stärke dieser Interaktionen genau bestimmen zu können, kann das Verallgemeinerungskonzept von Brown und Altermatt<sup>[155]</sup> angewendet werden. Dieses basiert auf dem Pauling/Brown-Ansatz und zeigt im Vergleich zu anderen vorgeschlagenen Konzepten die besten Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten. Dabei lässt sich der Zusammenhang zwischen der Länge und der Stärke einer Bindung mathematisch mit folgender Formel beschreiben:

$$v = \exp[(d_1 - d)/B] \quad (4.7)$$

$$V = \sum v \quad (4.8)$$

$v$  ist die Teilvalenz bzw. Bindungsordnung und  $d$  die beobachtete Bindungslänge zwischen den beiden Atomen.  $d_1$  und  $B$  sind beide empirisch bestimmte Parameter, die in Tabellenwerken aufgeführt sind.<sup>[155-157]</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten Werte können Tabelle 4.12 entnommen werden. Mit Hilfe dieses Ansatzes kann die Aufteilung der Bindungskraft eines Atoms auf seine Bindungspartner anhand der Abstände interpretiert werden. Aus der Summe der Teilvalenzen ergibt sich die Bindungsordnungs- bzw. Valenzsumme  $V$  eines Atoms (Formel 4.8). Im Idealfall sollte diese gleich der Oxidationszahl des Atoms sein. Dieses Konzept wird oft benutzt, um die korrekte Bestimmung der Kristallstrukturen von neuen Verbindungen zu bestätigen.

**Tab. 4.12:** Die für die Betrachtung der Bindungsvalenz verwendeten Parameter für die einzelnen Atompaaire.

Bindung	$d_1$	$B$	Referenz
Zn–O	1,704	0,37	[155]
Na–O	1,5766	0,475	[157]
Na–F	1,4485	0,465	[157]

## 4 Diskussion

---

**Tab. 4.13:** Die berechneten Valenzsummen (V) für die Zink-Atome in Verbindung **2**. Die Zahlen in Klammern geben die prozentuellen Abweichungen der Werte von dem idealen Wert für ein zweiwertiges Zink-Ion.

Atom	V	KZ	V <sup>(1)</sup>	KZ <sup>(1)</sup>
Zn1	1,727 (13 %)	4	1,883 (6 %)	5
Zn2	1,743 (13 %)	4	1,921 (4 %)	5
Zn3	1,922 (4 %)	4	-	-
Zn2	1,856 (7 %)	4	-	-

<sup>(1)</sup> unter Berücksichtigung der sekundären Zn–O-Wechselwirkungen.

### 4.5.1 Sekundäre Zn–O-Kontakte in der Struktur von **2**

Die Länge der intramolekularen Zn–O-Bindungen in der Struktur von **2** liegt im Bereich von 1,9514 Å bis 2,0762 Å. Der laut der obigen Formel errechnete Wert für die Bindungsstärke variiert von 0,51 bis 0,37. Der Beitrag der sekundären Zn–O-Kontakte liegt bei 0,155 bzw. 0,178. In Tabelle 4.13 ist die errechnete Valenzsumme für die Zink-Atome aufgeführt. Es fällt auf, dass unter Berücksichtigung der sekundären Zn–O-Wechselwirkungen eine geringere Abweichung vom idealen Wert (2) für ein zweiwertiges Ion erreicht wird. Dies ist ein Indiz für die signifikante Bedeutung, die diesen Interaktionen zugeschrieben werden kann.

### 4.5.2 Sekundäre Na–F-Kontakte in der Struktur von **11**

Die Natrium-Atome in der lösungsmittelfreien Verbindung **11** können aufgrund eines Sauerstoffmangels in der ersten Koordinationssphäre als unterkoordiniert bezeichnet werden. Aus den im Kapitel 3.2.1 angegebenen Na–O-Abständen ergeben sich für diese Wechselwirkungen Bindungsordnungen im Bereich von 0,27 bis 0,10. Wie aus Tabelle 4.14 ersichtlich wird, zeigen die berechneten Werte für die Bindungsordnungssumme eine Abweichung vom theoretischen Wert für ein einwertiges Kation. Unter Berücksichtigung der Metall-Fluor-Interaktionen ( $v = 0,12 - 0,02$ ) wird der Wert der Valenzsumme so erhöht, dass er eine geringere Abweichung vom Idealwert aufweist. In Betracht werden alle Na–F-Kontakte gezogen, deren Atomabstand unter der Summe der van der

**Tab. 4.14:** Die berechneten Valenzsummen (V) für die Na-Atome in Verbindung **11** mit und ohne Berücksichtigung der sekundären Na–F-Wechselwirkungen. Die Zahlen in Klammern geben die prozentuellen Abweichungen der Werte von dem idealen Wert für ein einwertiges Natrium-Ion.

Atom	V	KZ	V <sup>(1)</sup>	KZ <sup>(1)</sup>
Na1	1,09 (9 %)	6	-	-
Na2	1,05 (5 %)	6	-	-
Na3	0,95 (5 %)	5	1,05 (5 %)	6
Na4	0,92 (8 %)	5	0,99 (1 %)	6
Na5	0,80 (20 %)	4	1,04 (4 %)	7
Na6	0,95 (5 %)	5	1,01 (1 %)	7
Na7	0,80 (20 %)	4	1,03 (3 %)	8
Na8	0,85 (15 %)	4	1,04 (4 %)	7
Na9	0,79 (21 %)	4	1,03 (3 %)	8
Na10	0,95 (5 %)	5	1,02 (2 %)	6
Na11	0,92 (8 %)	5	1,03 (3 %)	7
Na12	0,71 (29 %)	3	0,96 (4 %)	8
Na13	0,72 (28 %)	3	0,99 (1 %)	8
Na14	0,79 (21 %)	6	0,96 (4 %)	8
Na15	0,87 (13 %)	4	0,91 (9 %)	6

<sup>(1)</sup> unter Berücksichtigung der sekundären Na–F-Wechselwirkungen.

Waals-Radien beider Atome liegt. Die Na–F-Kontakte sind bei den Natrium-Atomen stärker, die weniger Sauerstoff-Atome in ihrer Koordinationsumgebung haben. Diese Tatsache lässt sich anhand der prozentuellen Abweichung der Bindungsordnungsummen vom Idealwert erkennen. Ein Sonderfall stellt Na14 dar. Die Valenzsumme dieses Atoms beträgt unter Berücksichtigung der Na–F-Kontakte 0,84. Für dieses Atom werden jedoch in einem Abstand von über 2,91 Å zwei weitere Sauerstoff-Atome gefunden, dessen Bindungsstärke jeweils 0,06 beträgt. In der in Tabelle 4.14 aufgeführten Valenzsumme von 0,96 sind somit diese schwachen Na–O-Wechselwirkungen mit inbegriffen. Die Atome Na1 und Na2 sind die einzigen Atome, welche nur von Sauerstoff-Liganden umgeben sind. In den angegebenen Bereichen können keine weiteren Atome gefunden werden, die Wechselwirkungen mit diesen Atomen eingehen können.

Die Bindungsordnungssumme dieser Atome liegt im erwarteten Bereich.

### 4.5.3 Sekundäre Zn–O-Kontakte in der Struktur von **12**

Aus der geometrischen Anordnung der vierten Trifluoracetat-Gruppe in der Kristallstruktur von **12** resultiert eine sekundäre Zn–O-Wechselwirkung. Der Zn–O-Abstand beträgt 2,74 Å, woraus sich eine Bindungsvalenz von 0,061 ergibt. Jedoch trägt dieser Zn–O-Kontakt einen wesentlichen Beitrag zu der Bindungsordnungssumme des Zink-Atoms bei. Diese Tatsache wird von den Ergebnissen in Tabelle 4.15 bestätigt.

**Tab. 4.15:** Die berechneten Valenzsummen (V) für die Zink-Atome in Verbindung **12**. Die Zahlen in Klammern geben die prozentuellen Abweichungen der Werte von dem idealen Wert für ein zweiwertiges Zink-Ion.

Atom	V	KZ	V <sup>(1)</sup>	KZ <sup>(1)</sup>
Zn1	2,143 (7 %)	4	-	-
Zn2	2,084 (4 %)	4	2,145 (7 %)	5

<sup>(1)</sup> unter Berücksichtigung der sekundären Zn–O-Wechselwirkung.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

### 5.1.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien (Edukte und Lösungsmittel) sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Wenn nicht anders vermerkt, werden die Feststoffe aus dem Handel bezogen und direkt eingesetzt. Die Trifluoressigsäure und ihr Anhydrid werden vor Gebrauch sorgfältig destilliert und in Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Alle Lösungsmittel werden ebenfalls destilliert, nach gängigen Verfahren getrocknet und inert über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Die Zugabe von Lösungsmitteln, der Trifluoressigsäure und ihrem Anhydrid erfolgt über sorgfältig ausgeheizten und sekurierten Spritzen mit Kanüle im Inertgasgegenstrom. Die Zugabe von Feststoffen erfolgt ebenfalls im Inertgasgegenstrom nach mehrmaligem Sekurieren. Das  $\text{AlCl}_3$  wird vor Gebrauch doppelt sublimiert.

### 5.1.2 Arbeitsmethoden und Geräte

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen und Arbeitsschritte erfolgen inert unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Dazu werden synthetische Arbeiten unter trockener Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik<sup>[158]</sup> an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur durchgeführt.<sup>[159–163]</sup> Der benutzte Stickstoff wird mittels BTS-Katalysator desoxygeniert und mit Molekularsieb und Phosphorpentaoxid getrocknet.

Alle verwendeten Glasgeräte werden vor ihrem Einsatz bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt und vor der Benutzung an der Linie durch dreimal sorgfältiges aufeinander folgendes Evakuieren und Begasen mit Stickstoff sekuriert.

## 5 Experimenteller Teil

**Tab. 5.1:** Liste der verwendeten Chemikalien, ihrer Reinheit und Hersteller.

Substanz	Hersteller	Reinheit	Substanz	Hersteller	Reinheit
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Solvay	99,97 %	Zn	Merck	p.a.
(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	Solvay	-	ZnO	-	p.a.
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	VWR	100 %	ZnF <sub>2</sub>	Aldrich	99 %
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	-	-	CH <sub>3</sub> CN	-	-
AlCl <sub>3</sub>	Aldrich	99,99 %	DMF	-	-
GaCl <sub>3</sub>	ABCR	-	Et <sub>2</sub> O	VWR	99,7 %
In	R. de Haen	99,9 %	<i>n</i> -Heptan	-	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99,9 %	NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	VWR	99,7 %
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99 %	THF	-	-
Cs(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> )	ABCR	-	Toluol	Aldrich	p.a.
Na(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> )	Aldrich	98 %			

### Elementaranalyse

Die Verbrennungsanalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes erfolgen mit dem Gerät Euro EA 3000, Elementanalyser der Fa. Hekatech GmbH. Der Aluminium- bzw. Zinkgehalt wird mittels Komplexometrie bestimmt. Die zinkhaltigen Proben werden direkt gegen eine Titriplex® III-Lösung mit Indikator-Puffertabletten als Indikator titriert. Die aluminiumhaltigen Proben werden auch mit Hilfe einer Titriplex® III-Lösung titriert. Hierbei handelt es sich jedoch um eine Rücktitration mit Xylenolorange als Indikator. Eine genaue Ausführung der Bestimmungen findet sich im Buch „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex®“. [164]

### Schwingungsspektroskopie

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

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

Zur Beschreibung der Banden der Infrarot- und der Linien der Ramanspektren werden folgende Abkürzungen genutzt: s = symmetrisch, as = asymmetrisch, vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit. Die Zuordnung der Banden in den Schwingungsspektren erfolgt anhand von Literaturdaten.<sup>[18,22,165,166]</sup> Die dargestellten Schwingungsspektren werden mit Hilfe des Programmpakets OriginPro 8 bearbeitet.<sup>[167]</sup>

### NMR-Spektroskopie

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

### Differentialthermoanalyse

Für die Differentialthermoanalyse (DSC) wird das Gerät Mettler-Toled DSC 30 verwendet. Die Messungen werden unter Stickstoffatmosphäre von  $30 \text{ ml}$  pro Minute im Temperaturbereich von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Temperatursteigerung von  $10 \text{ K}$  pro Minute durchgeführt.

### Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrischen Messungen werden zum Teil durch EI (electron impact ionisation) auf folgende Geräte durchgeführt: Finnigan MAT 8200 ( $m/z$  bis  $2000$ ) und Varian MAT 311 A ( $m/z$  bis  $1000$ ). Für die MALDI-TOF-

Messungen wurde das Flugzeit-Massenspektrometer Bruker Ultraflex TOF mit einem Stickstoff-UV-Laser (337 nm) benutzt.

### **Einkristall-Röntgenstrukturanalyse**

Die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente werden mit einem Stoe IPDS 1 Diffraktometer (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) durchgeführt, welches mit einer Kühlanlage der Firma Oxford Cryostream ausgestattet ist. Die verwendete Röntgenstrahlung ist eine graphitmono-chromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Die Kristalle werden während der Messung bei 100 K bzw. 150 K im Stickstoffstrom gekühlt, bei dieser Temperatur ist davon auszugehen, dass alle Diffusionsvorgänge im Kristall soweit verlangsamt sind, dass sie vernachlässigt werden können.

### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie**

Zur Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente der Pulverproben wird ein Pulverdiffraktometer des Typs StadiP der Firma STOE verwendet. Das Gerät arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie. Die verwendete CuK $\alpha_1$ -Strahlung wird mittels eines Ge(111)-Monochromators erhalten. Die Diffraktogramme werden mit einem positionsempfindlichen Szintillationszähler aufgezeichnet und können mit dem zugehörigen Softwarepaket WinXPOW der Firma STOE ausgewertet werden. Die Pulverdiffraktogramme werden mit dem Programm Diamond simuliert.<sup>[168]</sup> Zur besseren Darstellung werden die Pulverdiffraktogramme mit Hilfe des Programmpakets OriginPro 8 bearbeitet.<sup>[167]</sup>

## 5.2 Synthesevorschriften

### Aluminium-tris(trifluoracetat)

$\text{AlCl}_3$  wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit einem Überschuss an  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in Anwesenheit von  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  bei Raumtemperatur versetzt. Aus der zunächst klaren Lösung fällt innerhalb weniger Minuten ein weißer, pulverförmiger Feststoff. Das Produkt wird an der Hochvakuum-Pumpe getrocknet.

Summenformel:  $\text{C}_6\text{AlF}_9\text{O}_6$

Molare Masse: 339 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1782 (w), 1679 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1516 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1202 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1151 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 855 (w,  $\nu$  (C–C)), 795 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 727 (m,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 631 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 546 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1635 (w), 1594 (w), 1527 (vs), 1248 (vw), 1190 (w), 880 (s), 795 (w), 734 (w), 621 (w), 494 (w), 450 (w), 307 (w), 263 (w), 183 (w).

$^{19}\text{F}$ -NMR (THF/ $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -72,1 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse: C: 19,44 % (ber. 19,69 %), Al: 7,37 % (ber. 6,93 %).

DSC: Exotherme Effekte ( $T_{max}$ ) bei 296,3 °C; 350,3 °C; Gesamtmassenverlust: 85,7 %.

### *cyclo*-[Hexadecakis( $\mu$ -trifluoracetato)octa( $\mu$ -fluorido)-octaaluminium] (**1**)

$\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  wird in einer Duranglasmpulle vorgelegt. Letztere wird unter vermindertem Druck verschlossen ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Das Reaktionsgefäß wird in einen Blockofen gebracht. Die reine Substanz zersetzt sich unter der thermischen Belastung erst bei ca. 300 °C.<sup>[31]</sup> Bei Zusatz von  $\text{ZnF}_2$  beginnt die Zersetzung bereits bei ca. 240 °C. In beiden Fällen scheidet sich das kristalline Produkt von **1** an den kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes ab. Das Produkt ist hydrolyse- und luftempfindlich.

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

Molare Masse: 2176,1 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1790 (w), 1683 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1611 (w), 1520 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1208 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1171 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 884 (w), 873 (w,  $\nu$  (C–C)), 804 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 733 (m,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 654 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 590 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 583 (m), 566 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )).

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

$^{19}\text{F}$ -NMR (THF/ $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -77 (s,  $-\text{CF}_3$ ), -137 (m,  $-\text{F}$ ).

Elementaranalyse (**1**): C: 18,1 % (ber. 17,66 %), Al: 9,63 % (ber. 9,92 %).

Elementaranalyse (**1**·10  $\text{H}_2\text{O}$ ): C: 16,37 % (ber. 16,31 %), H: 1,1 % (ber. 0,86 %).

***catena*-Poly[tetra( $\mu_4$ -oxo)dodecakis(trifluoracetato)-  
tetrazink-tetraaluminium] (2)**

Das  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  wird zusammen mit einem fünffachen molaren Überschuß an ZnO in einer Duranglasmpulle vorgelegt. Letztere wird unter verminder-tem Druck verschlossen ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Das Reaktionsgefäß wird in einen Blockofen gestellt. Bei einer Temperatur von ca. 230 °C bilden sich an den kälteren Stellen der Ampulle plättchenförmige Kristalle von **2**. Das Produkt ist hydrolyse- und lufempfindlich.

Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{Al}_4\text{F}_{36}\text{O}_{28}\text{Zn}_4$

Molare Masse: 1789,6 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3672 (w, br,  $\nu$  (OH)), 1816 (vw), 1686 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1608 (m, Kristallwasser), 1489 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1207 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1157 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1045 (w,  $\nu$  (C–OH)), 861 (m,  $\nu$  (C–C)), 798 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 731 (m,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 650 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 621 (m), 600 (s,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1708 (w), 1632 (w), 1602 (w), 1496 (vs), 1338 (vw), 1244 (w), 1192 (w), 1090 (w), 869 (vs), 739 (m), 631 (m), 507 (w), 481 (w), 453 (vw), 424 (vw), 391 (vw), 324 (m), 290 (m), 243 (m), 214 (m), 200 (m), 161 (vs).

$^{19}\text{F}$ -NMR (THF/ $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -78 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse (**2**): C: 16,03 % (ber. 16,11 %).

Elementaranalyse (**2**· $\text{H}_2\text{O}$ ): C: 15,83 % (ber. 15,95 %), H: 0,12 % (ber. 0,11 %).

### Gallium-tris(trifluoracetat)

$\text{GaCl}_3$  wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Heptan zur Lösung gebracht. Die gelbliche Lösung wird mit einem Überschuss an  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in Anwesenheit von  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  versetzt, woraufhin sich zwei Phasen ausbilden. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird die Lösung zum Rückfluss erhitzt. Nach mehreren Stunden fällt ein weißer, pulverförmiger Feststoff aus. Das Produkt wird an der Hochvakuum-Pumpe getrocknet.

Summenformel:  $\text{C}_6\text{GaF}_9\text{O}_6$

Molare Masse: 381,8 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1789 (vw), 1714 (s,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1669 (m, sh,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1632 (vs), 1493 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1474 (w,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1202 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1159 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 867 (m,  $\nu$  (C–C)), 796 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 785 (w, sh), 733 (s,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 698 (w), 673 (m, sh), 654 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 627 (w).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: Aufgrund starker Fluoreszenz der Probe nicht messbar.

$^{19}\text{F}$ -NMR (THF/ $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -76,3 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse: C: 17,14 % (ber. 17,63 %).

DSC: Endotherme Effekte ( $T_{max}$ ) bei 179,0 °C; 252,8 °C; Gesamtmassenverlust: 91,2 %.

***cyclo*-[Hexadecakis( $\mu$ -trifluoracetato)octa( $\mu$ -fluorido)-  
octagallium] (**3**)**

$\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  wird in einer Duranglasmpulle vorgelegt. Letztere wird unter vermindertem Druck verschlossen ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Das Reaktionsgefäß wird in einen Blockofen gebracht. Die reine Substanz zersetzt sich unter der thermischen Belastung bei ca. 240 °C. An den kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes scheidet sich das kristalline Produkt von **1**. Das Produkt ist hydrolyse- und luftempfindlich.

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

Molare Masse: 2518 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1789 (vw), 1664 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1635 (s), 1498 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1453 (w,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1197 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1164 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1043 (w), 867 (w,  $\nu$  (C–C)), 822 (vw), 794 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 730 (s,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 639 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1702 (w), 1613 (w), 1500 (s), 1247 (vw), 1192 (w), 1082 (vw), 876 (vs), 736 (w), 626 (w), 525 (m), 473 (w), 413 (w), 332 (w), 227 (s), 173 (s).

$^{19}\text{F}$ -NMR (THF/ $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -76,1 (s,  $-\text{CF}_3$ ), -131,5 (m,  $-\text{F}$ -,  $J = 6,2$  Hz).

Elementaranalyse (**3**): C: 15,1 % (ber. 15,26 %).

Elementaranalyse (**3**·10  $\text{H}_2\text{O}$ ): C: 14,22 % (ber. 14,24 %), H: 0,61 % (ber. 0,75 %).

### *catena*-Poly[tris( $\mu$ -trifluoracetato)indium] (4)

Zu 0,16 g (1,4 mmol) elementarem Indium wird ein Überschuss von Trifluoressigsäure 1,43 g (1 ml, 12,6 mmol) sowie einige Tropfen Trifluoressigsäureanhydrid langsam zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr 96 Stunden wird die überschüssige Säure umkondensiert. Das Reaktionsprodukt wird an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Es ist größtenteils weiß und pulverförmig mit wenig kristallinem Anteil. Aus dem kristallinen Produkt werden für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4** isoliert.

Summenformel:  $C_6InF_9O_6$

Molare Masse: 453,9 g/mol

IR [ $cm^{-1}$ ]: 1784 (vw), 1645 (s,  $\nu_{as}$  ( $CO_2$ )), 1489 (w,  $\nu_s$  ( $CO_2$ )), 1208 (s,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1150 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 858 (m,  $\nu$  (C–C)), 787 (m,  $\nu_s$  ( $CF_3$ )), 724 (s,  $\delta$  (OCO/ $CF_3$ )), 623 (w,  $\delta_{as}$  ( $CF_3$ )).

Raman [ $cm^{-1}$ ]: 1609 (m), 1489 (vs), 1195 (w), 1167 (vw), 864 (vs), 798 (vw), 728 (w), 616 (w), 467 (m), 286 (w), 184 (s), 151 (m).

$^{19}F$ -NMR (THF/ $CDCl_3$ ) [ppm]: -76,7 (s,  $-CF_3$ ).

Elementaranalyse: C: 15,91 % (ber. 15,88 %).

DSC: Endotherme Effekte ( $T_{max}$ ) bei 250,7 °C; 294,7 °C; Exotherme Effekte ( $T_{max}$ ) bei 327,2 °C; Gesamtmassenverlust: 69,5 %.

**Tris(tetrahydrofuran)tris(trifluoracetato)indium (5)**

0,12 g (0,26 mmol) von **4** werden in 3 ml THF gelöst. Es wird kurz bei Raumtemperatur gerührt. Nach langsamer Umkondensation des Lösungsmittels bilden sich farblose Kristalle von **5**. Die Substanz ist hydrolyse- und lufempfindlich.

Summenformel:  $C_9H_{24}F_9O_9In$

Molare Masse: 562,1 g/mol

IR [ $cm^{-1}$ ]: 2984 (m, br,  $\nu$  ( $CH_2$ )), 2887 (w, br,  $\nu$  ( $CH_2$ )), 2363 (vw,  $CO_2$ ), 1783 (vw), 1686 (s,  $\nu_{as}$  ( $CO_2$ )), 1641 (s), 1472 (w,  $\nu_s$  ( $CO_2$ )), 1435 (w,  $\delta_{as}$  ( $CH_3$ )), 1366 (vw,  $\delta_s$  ( $CH_3$ )), 1194 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1149 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1045 (m,  $\nu$  (C–O)), 917 (vw,  $\delta$  ( $CH_3$ )), 883 (w), 856 (w,  $\nu$  (C–C)), 850 (w), 793 (m,  $\nu_s$  ( $CF_3$ )), 725 (s,  $\delta$  (OCO/ $CF_3$ )), 702 (vw), 614 (w,  $\delta_{as}$  ( $CF_3$ )).

Raman [ $cm^{-1}$ ]: 2994 (m), 2960 (m), 2914 (m), 2814 (w), 1802 (vw), 1730 (w), 1484 (w), 1455 (w), 1409 (w), 1253 (w), 1179 (vw), 1041 (w), 925 (vw), 846 (w), 616 (w), 412 (w), 306 (w), 178 (s).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) [ppm]: 3,83 (m,  $-CH_2O$ ), 1,93 (m,  $-CH_2$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ) [ppm]: -75,65 (s,  $-CF_3$ ).

### Acetonitril–Caesium-trifluoracetat–Caesium-tetrakis- (trifluoracetato)aluminat (3/1/2) (6)

0,19 g (0,52 mmol)  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  und 0,13 g (0,52 mmol)  $\text{Cs}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  werden äquimolar als Feststoff in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit 5 ml Acetonitril versetzt. Die zunächst trübe Lösung wird 72 Stunden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit liegt eine klare, leicht gelbliche Lösung vor. Das Lösungsmittel wird vorsichtig auf ca. 1 ml eingengt. Aus dieser Lösung entstehen farblose Kristalle von **6**.

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{Al}_2\text{Cs}_3\text{F}_{27}\text{O}_{18}$

Molare Masse : 1593 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3352 (br, w), 3020 (vw,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2950 (vw,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2273 (vw,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 2260 (w,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 1782 (m), 1735 (s), 1712 (s), 1667 (s,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1593 (w), 1514 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1430 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_3$ )), 1377 (vw,  $\delta_s$  ( $\text{CH}_3$ )), 1200 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1144 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1040 (w,  $\nu$  ( $\text{C}-\text{O}$ )), 964 (w), 920 (vw,  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ )), 898 (vw), 874 (w), 851 (m,  $\nu$  ( $\text{C}-\text{C}$ )), 796 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 725 (m,  $\delta$  ( $\text{OCO}/\text{CF}_3$ )), 695 (w), 659 (m), 625 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3095 (w), 3040 (w), 2950 (s), 2342 (w), 2313 (w), 2259 (m), 1519 (m), 1444 (vw), 1424 (vw), 1379 (w), 1088 (vw), 920 (w), 883 (m), 857 (w), 429 (w), 382 (w), 181 (vw).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 2,01 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -76,13 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse: C: 19,92 % (ber. 18,1 %), H: 0,47 % (ber. 0,57 %), N: 2,11 % (ber. 2,64 %).

**Di(acetonitril)( $\mu_3$ -oxo)heptakis( $\mu$ -trifluoracetato)-trialuminium (7)**

0,1 g (0,27 mmol)  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  werden in 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Aus der anfangs etwas trüben Lösung entsteht nach 22 Stunden Erhitzen unter Rückfluss eine klare, farblose Lösung. Das überschüssige Lösungsmittel wird solange umkondensiert bis eine hochviskose Flüssigkeit vorliegt. Aus dieser entstehen im Laufe mehrerer Tage kleine, plättchenförmige Kristalle von **7**.

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{F}_{21}\text{Al}_3\text{N}_2\text{O}_{15}$

Molare Masse: 970,2 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3674 (vw,  $\nu$  (OH)), 3333 (vw), 3186 (vw), 2951 (vw,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2342 (w), 2315 (vw,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 2274 (vw,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 1831 (vw), 1732 (s), 1713 (s), 1666 (s,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1515 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1441 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_3$ )), 1378 (vw), 1207 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1160 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1127 (s, sh,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1041 (w,  $\nu$  ( $\text{C}-\text{O}$ )), 966 (m,  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ )), 901 (w), 874 (m,  $\nu$  ( $\text{C}-\text{C}$ )), 800 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 733 (m,  $\delta$  ( $\text{OCO}/\text{CF}_3$ )), 659 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 633 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 550 (m,  $\nu$  ( $\text{Al}-\text{O}$ )).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3012 (vw), 2950 (w), 2341 (w), 2316 (w), 2115 (w), 1522 (m), 1377 (w), 1285 (w), 1190 (w), 1094 (w), 986 (w), 954 (w), 885 (m), 746 (w), 602 (w), 554 (w), 426 (w), 286 (w), 148 (w).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) [ppm]: 1,99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2,53 (s, br,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Elementaranalyse: C: 20,91 % (ber. 22,28 %), H: 0,78 % (ber. 0,62 %), N: 1,77 % (ber. 2,89 %).

### Di(acetonitril)( $\mu_3$ -oxo)heptakis( $\mu$ -trifluoracetato)-trigallium (**8**)

0,12 g (0,29 mmol)  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  werden in 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Es entsteht eine klare, hellgelbe Lösung. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach 22 Stunden wird die Reaktion beendet und das Lösemittel soweit eingengt, bis eine hochviskose Flüssigkeit entsteht. Aus dieser entstehen im Laufe mehrerer Tage kleine, plättchenförmige Kristalle von **8**.

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{F}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_2\text{O}_{15}$

Molare Masse: 1098,4 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3640 (w,  $\nu$  (OH)), 3275 (vw), 2947 (vw,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2339 (w), 2308 (vw,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 2273 (vw,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 1709 (s), 1651 (s,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1489 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1431 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_3$ )), 1372 (vw), 1199 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1157 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1038 (m,  $\nu$  (C–O)), 969 (w,  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ )), 901 (w), 867 (m,  $\nu$  (C–C)), 796 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 731 (s,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 657 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 625 (w,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: Aufgrund starker Fluoreszenz der Probe nicht messbar.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) [ppm]: 1,96 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 3,24 (s, br,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -76,8 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse: C: % (ber. 19,68 %), H: % (ber. 0,55 %), N: % (ber. 2,55 %).

**Di(acetonitril)( $\mu_3$ -oxo)heptakis( $\mu$ -trifluoracetato)-triindium (9)**

0,184 g (0,41 mmol)  $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  werden in 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Es entsteht eine klare, farblose Lösung. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach 20 Stunden wird die Reaktion beendet und das überschüssige Lösemittel umkondensiert. Im Laufe mehrerer Tage entstehen aus der eingedampften Lösung plättchenförmige Kristalle von **9**.

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{F}_{21}\text{In}_3\text{N}_2\text{O}_{15}$

Molare Masse: 1233,7 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3111 (vw), 3027 (vw,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2950 (w,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2328 (m), 2301 (m,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 2275 (w,  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )), 1791 (w), 1686 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1645 (s, sh,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ )), 1592 (w), 1474 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ )), 1437 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_3$ )), 1307 (m,  $\delta_s$  ( $\text{CH}_3$ )), 1230 (s,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1196 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1151 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 982 (m), 949 (w,  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ )), 854 (m,  $\nu$  ( $\text{C}-\text{C}$ )), 795 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 726 (m,  $\delta$  ( $\text{OCO}/\text{CF}_3$ )), 633 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 607 (m), 576 (w).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3006 (w), 2948 (m), 2329 (m), 2301 (w), 1688 (w), 1641 (w), 1476 (m), 1372 (w), 858 (s), 620 (w), 488 (w), 468 (w), 405 (w), 292 (w), 174 (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 0,07 (s, Schliff fett), 0,88 (m, grease), 1,26 (s, grease), 2,01 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -75,2 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse: C: 18,18 % (ber. 17,52 %), H: 0,4 % (ber. 0,49 %), N: 1,96 % (ber. 2,27 %).

### Di(acetato)tris(dimethylformamid)( $\mu_3$ -oxo)tetrakis- ( $\mu$ -trifluoracetato)trigallium-tetrachlorogallat (**10**)

0,151 g (0,37 mmol)  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  werden zusammen mit 0,091 g (0,36 mmol)  $\text{Cl}_2\text{GaO}_2\text{CCF}_3$  in 3 ml DMF gelöst. Es entsteht eine klare, hellgelbe Lösung. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 Stunden wird die Reaktion beendet und das Lösemittel soweit eingengt, bis ein Feststoff ausgefallen ist. Dieser wird in Eisessig gelöst. Nach Umkondensation des überschüssigen Eisessigs entsteht eine viskose Flüssigkeit, aus der im Laufe mehrerer Tage kleine, plättchenförmige Kristalle von **10** isoliert werden können.

Summenformel:  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{F}_{12}\text{Ga}_4\text{N}_3\text{O}_{16}$

Molare Masse: 1226,1 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2948 (vw,  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ )), 2811 (vw,  $\nu$  (CHO)), 1711 (s,  $\nu$  (C=O) DMF), 1647 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ ) Trifluoracetat), 1615 (m), 1596 (m,  $\nu_{as}$  ( $\text{CO}_2$ ) Acetat), 1533 (w), 1498 (w), 1482 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ ) Trifluoracetat), 1456 (s), 1424 (s,  $\nu_s$  ( $\text{CO}_2$ ) Acetat), 1409 (s,  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_3$ )), 1365 (m,  $\delta_s$  ( $\text{CH}_3$ )), 1197 (s,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1182 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1130 (vs,  $\nu_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 1058 (w,  $\pi$  ( $\text{CH}_3$ )), 1031 (w,  $\nu$  (C–O)), 968 (m), 900 (w), 843 (m,  $\nu$  (C–C)), 795 (m,  $\nu_s$  ( $\text{CF}_3$ )), 788 (s), 725 (m,  $\delta$  (OCO/ $\text{CF}_3$ )), 707 (s), 674 (w), 643 (m,  $\delta_{as}$  ( $\text{CF}_3$ )), 616 (m,  $\pi$  (OCO)).  
Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3172 (w), 2945 (m), 2675 (w), 1710 (w), 1431 (m), 1123 (w), 959 (w), 849 (m), 347 (w), 286 (w).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 2,1 (s, -C– $\text{CH}_3$ ), 3,1 (m, -N– $\text{CH}_3$ ), 8,1 (s, -N–CH).

Elementaranalyse: C: 19,13 % (ber. 20,57 %), H: 1,39 % (ber. 2,22 %), N: 1,88 % (ber. 3,43 %).

**Poly-[mono( $\mu$ -trifluoracetato)natrium] (11)**

83 mg (0,23 mmol)  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  werden zusammen mit 31 mg (0,23 mmol)  $\text{Na}(\text{O}_2\text{CCF}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in 2,5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für ca. eine halbe Stunde zum Rückfluss erhitzt. Aus dem entstandenen Produktgemisch werden mittels Einengen des Lösungsmittels für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11** isoliert.

Summenformel:  $\text{C}_2\text{NaF}_3\text{O}_2$

Molare Masse: 136 g/mol

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1816 (vw), 1716 (m,  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ ), 1669 (vs,  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ ), 1447 (m,  $\nu_s(\text{CO}_2)$ ), 1196 (s,  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ), 1140 (vs,  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ), 843 (m,  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ), 724 (s,  $\delta(\text{OCO}/\text{CF}_3)$ ), 677 (m,  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ ).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1719 (w), 1691 (w), 1669 (w), 1611 (w), 1453 (vs), 1351 (vw), 1266 (vw), 1215 (w), 1160 (w), 1115 (vw), 1083 (vw), 1058 (w), 1023 (w), 977 (vw), 851 (s), 730 (m), 605 (m), 518 (w), 447 (m), 423 (m), 272 (m), 135 (s).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) [ppm]: 118 (q,  $\text{O}_2\text{CCF}_3$ ,  $^1J(\text{C},\text{F}) = 293$  Hz), 163 (q,  $\text{O}_2\text{CCF}_3$ ,  $^2J(\text{C},\text{F}) = 34,1$  Hz).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) [ppm]: -76,47 (s,  $-\text{CF}_3$ ).

Elementaranalyse: C: 17,41 % (ber. 17,66 %), H: 0,00 % (ber. 0,00 %).

### *catena*-Poly[bis( $\mu$ -trifluoracetato)zink] (**12**)

In einer Duranglaspulle wird ein Feststoffgemisch aus elementarem Zink und  $M(O_2CCF_3)_3$  ( $M = Ga$  bzw.  $In$ ) vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird unter vermindertem Druck verschlossen ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar) und in einen Blockofen gebracht. Bei 210 °C bzw. 220 °C bilden sich an den kälteren Stellen des Gefäßes farblose, nadelförmige Kristalle von **12**. Die Substanz ist äußerst hydrolyse- und luftempfindlich.

Summenformel:  $C_4ZnF_6O_4$

Molare Masse: 291,4 g/mol

IR [ $cm^{-1}$ ]: 1808 (vw), 1720 (s), 1643 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CO_2$ )), 1489 (m,  $\nu_s$  ( $CO_2$ )), 1194 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1154 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 890 (w), 858 (m,  $\nu$  (C–C)), 793 (s,  $\nu_s$  ( $CF_3$ )), 727 (s,  $\delta$  (OCO/ $CF_3$ )), 614 (w,  $\delta_{as}$  ( $CF_3$ )).

Raman [ $cm^{-1}$ ]: 1646 (w), 1492 (s), 1198 (w), 1092 (w), 863 (vs), 740 (w), 623 (w), 507 (w), 427 (vw), 290 (w), 127 (w).

$^{19}F$ -NMR ( $CD_3CN$ ) [ppm]: -76,02 (s,  $-CF_3$ ).

Elementaranalyse: C: 16,7 % (ber. 16,49 %), Zn: 22,55 % (ber. 22,44 %).

DSC: Endotherme Effekte ( $T_{max}$ ) bei 87,2 °C; 133,7 °C; 188,8 °C; Exotherme Effekte ( $T_{max}$ ) bei 331,3 °C; Gesamtmassenverlust: 85 %.

**Tetra(pyridin)bis(trifluoracetato)zink (13)**

0,3 g (0,5 mmol) von **11** werden in 3 ml Pyridin gelöst. Es wird kurz bei Raumtemperatur gerührt. Die so entstandene Suspension wird unter inerten Bedingungen abfiltriert. Nach langsamer Umkondensation des Lösungsmittels bilden sich farblose Kristalle von **13**. Die Substanz ist hydrolyse- und lufempfindlich.

Summenformel:  $C_{24}ZnH_{20}F_6N_4O_4$

Molare Masse: 607,8 g/mol

IR [ $cm^{-1}$ ]: 3118 (vw,  $\nu$  (Aryl-H)), 3085 (w,  $\nu$  (Aryl-H)), 2963 (w), 2850 (vw), 1705 (s), 1686 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CO_2$ )), 1614 (s,  $\nu$  (C=C)), 1594 (w), 1491 (w,  $\nu$  (C=N)), 1454 (s,  $\nu_s$  ( $CO_2$ )), 1426 (s, Aromat), 1261 (m, Aromat), 1192 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1145 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1069 (s, Aromat), 1050 (s, Aromat), 1018 (s, Aromat), 846 (s,  $\nu$  (C-C)), 796 (s,  $\nu_s$  ( $CF_3$ )), 757 (s,  $\delta$  (C-H)), 727 (s,  $\delta$  (OCO/ $CF_3$ )), 695 (s,  $\delta$  (C-H)), 648 (m), 628 (w), 608 (w,  $\delta_{as}$  ( $CF_3$ )).

Raman [ $cm^{-1}$ ]: 3087 (m), 2965 (vw), 2907 (w), 1704 (vw), 1615 (w), 1576 (w), 1426 (w), 1227 (w), 1160 (w), 1021 (s), 846 (w), 651 (w), 494 (vw), 419 (w), 280 (vw), 150 (m).

$^{19}F$ -NMR (THF/ $CDCl_3$ ) [ppm]: -75,6 (s,  $-CF_3$ ).

Elementaranalyse: C: 37,38 % (ber. 47,43 %), H: 2,63 % (ber. 3,32 %), N: 5,21 % (ber. 9,22 %).

### *catena*-Poly[tris(tetrahydrofuran)tetrakis- ( $\mu$ -trifluoracetato)dizink] (**14**)

0,21 g (0,35 mmol) von **11** werden in 3 ml THF gelöst. Die so entstehende farblose Flüssigkeit wird kurz bei Raumtemperatur gerührt. Nach langsamer Umkondensation des Lösungsmittels bilden sich farblose, plättchenförmige Kristalle von **14**. Die Substanz ist hydrolyse- und luftempfindlich.

Summenformel:  $C_{20}Zn_2H_{24}F_{12}O_{11}$

Molare Masse: 799,1 g/mol

IR [ $cm^{-1}$ ]: 2990 (m,  $\nu$  ( $CH_2$ )), 2899 (m,  $\nu$  ( $CH_2$ )), 1745 (m), 1699 (vs), 1674 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CO_2$ )), 1466 (m,  $\nu_s$  ( $CO_2$ )), 1434 (w,  $\delta_{as}$  ( $CH_3$ )), 1370 (vw,  $\delta_s$  ( $CH_3$ )), 1348 (vw,  $\delta_s$  ( $CH_3$ )), 1196 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1144 (vs,  $\nu_{as}$  ( $CF_3$ )), 1032 (s,  $\nu$  (C–O)), 921 (w,  $\delta$  ( $CH_3$ )), 872 (m), 849 (s,  $\nu$  (C–C)), 795 (s,  $\nu_s$  ( $CF_3$ )), 725 (s,  $\delta$  (OCO/ $CF_3$ )), 677 (w), 616 (w,  $\delta_s$  ( $CF_3$ )).

Raman [ $cm^{-1}$ ]: 2994 (s), 2946 (s), 2906 (s), 1740 (vw), 1702 (vw), 1664 (w), 1589 (w), 1472 (vs), 1372 (w), 1347 (w), 1252 (m), 1199 (w), 1039 (m), 925 (s), 888 (m), 856 (s), 732 (w), 684 (vw), 618 (w), 503 (vw), 443 (vw), 287 (w), 162 (w), 131 (w).

$^{19}F$ -NMR (THF- $d_8$ ) [ppm]: -76,49 (s,  $-CF_3$ ).

Elementaranalyse: C: 30,62 % (ber. 30,06 %), H: 3,06 % (ber. 3,03 %), Zn: 16,57 % (ber. 16,36 %).

## Toluol–Zink-(hydroxid)–Toluol–Zink-bis(trifluoracetat) (2/3/6) (15)

1,66 g (20,4 mmol) ZnO werden in einem Rundkolben vorgelegt und mit einer Lösung aus 2,34 ml (3,49 g, 30,6 mmol) Trifluoressigsäure in 40 ml Toluol versetzt. Es wird ca. 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Beenden der Reaktion werden die Lösungsmittelreste destillativ abgetrennt. Als Produkt wird ein weißes Pulver erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden mittels Sublimation in einer Duranglasmpulle unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei T = 170 °C erhalten. Das Produkt ist äußerst hydrolyse- und luftempfindlich.

Summenformel: C<sub>38</sub>Zn<sub>9</sub>H<sub>22</sub>F<sub>36</sub>O<sub>30</sub>

Molare Masse: 2230,9 g/mol

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3469 (m, br,  $\nu$  (O–H)), 3101 (vw,  $\nu$  (Aryl–H)), 2950 (vw,  $\nu$  (CH<sub>3</sub>)), 1813 (vw), 1653 (vs,  $\nu_{as}$  (CO<sub>2</sub>)), 1633 (vs,  $\nu$  (C=C)), 1497 (w,  $\nu$  (C=C)), 1478 (m,  $\nu_s$  (CO<sub>2</sub>)), 1390 (vw), 1230 (s, Aromat), 1194 (vs,  $\nu_{as}$  (CF<sub>3</sub>)), 1166 (s,  $\nu_{as}$  (CF<sub>3</sub>)), 1152 (vs,  $\nu_{as}$  (CF<sub>3</sub>)), 1086 (w, Aromat), 1043 (w, Aromat), 1030 (w, Aromat), 998 (vw), 984 (vw), 930 (w), 911 (w), 857 (m,  $\nu$  (C–C)), 796 (m,  $\nu_s$  (CF<sub>3</sub>)), 754 (m,  $\delta$  (C–H)), 730 (s,  $\delta$  (OCO/CF<sub>3</sub>)), 621 (m,  $\delta_{as}$  (CF<sub>3</sub>)).

Raman [cm<sup>-1</sup>]: 3068 (w), 2950 (w), 1699 (vw), 1667 (vw), 1620 (w), 1600 (w), 1582 (vw), 1481 (s), 1392 (w), 1289 (w), 1214 (w), 1185 (w), 1160 (vw), 1030 (vw), 1003 (w), 863 (s), 787 (m), 738 (w), 622 (w), 522 (w), 450 (w), 318 (w), 289 (w), 201 (m), 183 (w), 131 (m).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) [ppm]: 2,33 (s, -CH<sub>3</sub>), 2,73 (s, -OH), 7,18 (m, -CH(*o/p*)), 7,25 (m, -CH(*m*)).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN) [ppm]: 20,14 (s, -CH<sub>3</sub>), 115,8 (q, O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(C,F) = 290 Hz), 124,97 (s, arom. Kohlenstoff), 127,93 (s, arom. Kohlenstoff), 128,63 (s, arom. Kohlenstoff), 137,63 (s, C–CH<sub>3</sub>), 161,93 (q, O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(C,F) = 37,5 Hz).

<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN) [ppm]: -76,12 (s, -CF<sub>3</sub>).

Elementaranalyse: C: 19,82 % (ber. 20,46 %), H: 0,9 % (ber. 0,99 %), Zn: 24,7 % (ber. 26,38 %). DSC: Endotherme Effekte (T<sub>max</sub>) bei 186,2 °C; Exotherme Effekte (T<sub>max</sub>) bei 340,0 °C; Gesamtmassenverlust: 88 %.

### 5.3 Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme

Im nachfolgenden sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme aus Kapitel 4.4 ausgewertet. Die d-Werte und dazugehörigen relativen Intensitäten der Reflexe sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

**Tab. 5.2:** Das Pulverdiffraktogramm des Thermolyseproduktes von Precursor **B** (Ref.: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ICCD No. 20-426).

d (I <sub>rel</sub> )		d (I <sub>rel</sub> )	
Probe	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Probe	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,860 (63)	2,900 (20)	1,588 (29)	1,580 (25)
2,502 (100)	2.480 (100)	1,457 (93)	1,450 (70)
2,061 (28)	2,050 (20)	-	1,250 (15)

**Tab. 5.3:** Das Pulverdiffraktogramm des Thermolyseproduktes von Precursor **C** (Ref.: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ICCD No. 6-416).

d (I <sub>rel</sub> )		d (I <sub>rel</sub> )		d (I <sub>rel</sub> )	
Probe	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Probe	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Probe	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	5,060 (1)	1,982 (9)	1,984 (10)	1,430 (3)	1,431 (2)
4,137 (11)	4,130 (14)	1,845 (4)	1,848 (4)	1,403 (3)	1,403 (2)
3,160	-	1,786 (35)	1,788 (35)	1,376 (4)	1,377 (4)
2,923 (100)	2,921 (100)	1,734 (4)	1,735 (4)	1,351 (3)	1,352 (2)
2,704 (3)	2,704 (2)	-	1,686 (2)	1,285 (3)	1,285 (4)
2,531 (31)	2,529 (30)	1,640 (6)	1,641 (6)	1,264 (5)	1,265 (4)
2,379 (6)	2,385 (8)	1,562 (5)	1,561 (4)	1,246 (4)	1,246 (4)
2,260 (3)	2,262 (2)	1,524 (25)	1,525 (25)	1,227 (3)	1,227 (2)
2,156 (6)	2,157 (6)	1,490 (6)	1,492 (6)	1,210 (3)	1,209 (4)
2,074 (3)	2,066 (2)	1,458 (6)	1,460 (6)	-	-

**Tab. 5.4:** Das Pulverdiffraktogramm des Thermolyseproduktes von Precursor **D** (Ref.: ZnO - ICCD No. 36-1451; ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - ICCD No. 5-669).

Probe	d ( <i>I<sub>rel</sub></i> )		Probe	d ( <i>I<sub>rel</sub></i> )	
	ZnO	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		ZnO	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2,858 (73)	-	2,861 (84)	1,552 (34)	-	1,556 (40)
2,810 (63)	2,814 (57)	-	1,474 (24)	1,477 (29)	-
2,596 (40)	2,603 (44)	-	1,427 (39)	-	1,429 (43)
2,467 (100)	2,476 (100)	-	1,404 (8)	1,407 (4)	-
2,435 (100)	-	2,438 (100)	1,376 (24)	1,378 (23)	-
2,011 (14)	-	2,021 (8)	1,357 (13)	1,358 (11)	-
1,909 (20)	1,911 (23)	-	1,298 (5)	1,301 (2)	-
1,621 (31)	1,625 (32)	-	1,235 (8)	1,238 (4)	-

**Tab. 5.5:** Das Pulverdiffraktogramm des Thermolyseproduktes von Precursor **E** (Ref.: ZnO - ICCD No. 36-1451; ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - ICCD No. 5-669).

Probe	d ( <i>I<sub>rel</sub></i> )		Probe	d ( <i>I<sub>rel</sub></i> )	
	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2,872 (65)	2,861 (84)		1,434 (40)	1,429 (43)	
2,443 (100)	2,438 (100)		1,386 (9)	-	
2,119 (11)	-		1,282 (9)	1,278 (6)	
2,031 (17)	2,021 (8)		1,237 (11)	1,233 (9)	
1,865 (11)	1,855 (10)		1,084 (11)	1,080 (9)	
1,657 (21)	1,650 (24)		1,056 (13)	1,053 (12)	
1,562 (36)	1,556 (40)		-	-	



## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Reihe neuer Trifluoracetate vorgestellt. Die Ergebnisse der Schwingungs-, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, DSC und Röntgen-Pulverdiffraktometrie dienen erfolgreich zur Charakterisierung der hergestellten Substanzen. Mit Hilfe geeigneter Herstellungsverfahren können die Substanzen in makrokristalliner Form erhalten werden. Auf diese Weise wird eine detaillierte Untersuchung der Molekül- und Festkörperstrukturen der Verbindungen mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen möglich (Tabelle 6.1). Die Strukturanalysen der Verbindungen **3** - **15** liefern wichtige

**Tab. 6.1:** Die im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch untersuchten Verbindungen. Erstmals hergestellte Verbindungen sind mit \* gekennzeichnet.

Verbindung	Nr.
$\{[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]\}_8$	<b>3*</b>
$[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3]_n$	<b>4</b>
$[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{THF})_3]$	<b>5</b>
$\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$	<b>6*</b>
$[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>7*</b>
$[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>8*</b>
$[\text{In}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>9*</b>
$[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{DMF})_3][\text{GaCl}_4]$	<b>10*</b>
$[\text{Na}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_n$	<b>11</b>
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]\}_2]_n$	<b>12</b>
$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{Py})_4]$	<b>13</b>
$[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{OC}_4\text{H}_8)_3]_n$	<b>14*</b>
$[6 \text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8]_n$	<b>15*</b>

Erkenntnisse über die Substanzklasse der Trifluoracetate. Die Verbindungen weisen ein weites Spektrum von Formen der Festkörperassoziation auf. Dieses erstreckt sich vom molekularen Komplex über das Polymer bis hin zu ionischen Verbindungen (s. Kapitel 4.1). Die Beschreibung der einzelnen Kristallstruktura-

ren in Kapitel 3 verdeutlicht die vielfältigen Möglichkeiten der Trifluoracetat-Koordination. In ein- und mehrkernigen molekularen Komplexen werden oft einzähnig koordinierte Trifluoracetat-Liganden beobachtet. Die verbrückende Wirkung des Anions tritt vor allem in mehrkernigen und polymeren Verbindungen auf. Am häufigsten wird dabei *syn-syn*- und in Ausnahmefällen *syn-anti*-Konfiguration beobachtet.

Eine wichtige Rolle bei der Untersuchung von Trifluoracetaten spielt die IR-Spektroskopie. Die Absorptionsbanden der Carboxylat-Gruppen sind aufgrund ihrer Intensität leicht zu lokalisieren (s. Kapitel 5.2). Ferner wird ein Zusammenhang zwischen der Lage der C–O-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum und der Art der Trifluoracetat-Koordination gefunden. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit Ergebnissen anderer wissenschaftlichen Arbeiten.<sup>[32]</sup> Diese Beziehung erlaubt ohne viel Aufwand, Strukturvorschläge für röntgenographisch nicht untersuchte Verbindungen zu machen (s. Kapitel 4.2). Ein wichtiger Teil der vorliegenden Arbeit stellen die Ergebnisse computerchemischer Untersuchungen dar, die in Kapitel 4.3 vorgestellt werden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen können die aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen experimentell ermittelten Daten untermauert werden.

Darüber hinaus werden in Kapitel 4.4 die Trifluoracetate als Precursor für die Materialsynthese präsentiert. Die thermische Zersetzung von  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  und  $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  führt zur Bildung von nanopartikulären Oxiden (s. Kapitel 4.4.1). In einem weiteren Experiment kann die Entstehung des Spinells  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  aus der gemischtmetallischen Verbindung **2** bzw. einem Gemisch aus  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  eindeutig nachgewiesen werden (s. Kapitel 4.4.2). Auf Grund dessen kann **2** als *single-source* Precursor bezeichnet werden. Die bei den Zersetzungsreaktionen erhaltenen Substanzgemische werden mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie identifiziert.

Wichtige sekundäre Wechselwirkungen in einigen der Verbindungen werden in Kapitel 4.5 diskutiert. Dazu zählen die sekundären Zn–O- bzw. Na–F-Kontakte in den Strukturen von **2** und **12** bzw. **11**. Bei der Beschreibung dieser Wechselwirkungen wird das Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzept von Pauling/Brown verwendet. Mit seiner Hilfe kann gezeigt werden, welche Bedeutung diesen Wechselwirkungen bei der Festkörperassoziation der quasimolekularen Baueinheiten zukommt.

## 7 Summary

In this work, a series of novel trifluoroacetate compounds is presented. The synthesized substances are successfully characterized by means of vibrational and NMR spectroscopy, elemental analysis, DSC and X-ray powder diffraction. Macrocrystalline examples of the presented compounds are obtained using suitable preparation methods, allowing a detailed investigation of the molecular and solid-state structures of the substances by means of single-crystal X-ray diffraction (Table 7.1). The structural analyses of compounds **3** - **15** provi-

**Tab. 7.1:** The substances within this work studied via single-crystal X-ray diffraction. Compounds synthesized for the first time are marked with \*.

Verbindung	Nr.
$\{[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]\}_8$	<b>3*</b>
$[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3]_n$	<b>4</b>
$[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{THF})_3]$	<b>5</b>
$\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$	<b>6*</b>
$[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>7*</b>
$[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>8*</b>
$[\text{In}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	<b>9*</b>
$[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{DMF})_3][\text{GaCl}_4]$	<b>10*</b>
$[\text{Na}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_n$	<b>11</b>
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]\}_2]_n$	<b>12</b>
$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{Py})_4]$	<b>13</b>
$[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{OC}_4\text{H}_8)_3]_n$	<b>14*</b>
$[6 \text{Zn}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8]_n$	<b>15*</b>

de important insights into the substance class of the trifluoroacetates. The introduced compounds exhibit a wide range of solid-state association forms, extending from the molecular complex over the polymer through to ionic compounds (see section 4.1). The description of the crystal structures of the presented substances is given in chapter 3 and illustrates the various possibilities

of trifluoroacetate coordination. Monodentate coordinated trifluoroacetate ligands are usually observed in mono- and polynuclear molecular complexes. The bridging effect of the anion occurs mainly in polynuclear and polymeric compounds. In the most cases a *syn-syn* and in a few exceptions a *syn-anti* configuration of the ligands is determined.

A key method in the study of metal trifluoroacetates is the IR spectroscopy. The absorption bands of the carboxylate group are easily locatable using this method due to their intensity (see section 5.2). Moreover, a relationship between the location of the C–O stretching vibrations in the IR spectrum and the nature of the trifluoroacetate coordination is found. The presented results are consistent with results of other scientific works.<sup>[32]</sup> The found correlation provides a simple way to make suggestions on the structure of substances, which can not be examined using single-crystal X-ray diffraction (see section 4.2).

Section 4.3 of this thesis introduces important results of performed computational experiments. The findings of the DFT calculations back up the experimentally determined data from the single-crystal X-ray structure analysis.

The possible application of selected trifluoroacetates as precursors for oxidic materials is discussed in section 4.4. The thermal decomposition of  $\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  and  $\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  leads to the formation of nanoparticulate metal oxides (see section 4.4.1). In a further experiment the synthesis of the spinel  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  using the *single-source* precursor **2** or a mixture of ZnO and  $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  is unambiguously demonstrated (see section 4.4.2). The decomposition products of the presented reactions are analyzed by means of X-ray powder diffraction. Important secondary interactions in some of the presented compounds are discussed in section 4.5. The description of the secondary interactions is made on the basis of the Brown/Pauling bond valence concept and shows their significance in the solid-state association of the quasi-molecular fragments.

# Anhang A

## Die Größe der Atome

Eine vereinfachte Näherung erlaubt die Betrachtung der Atome als starre Kugeln mit bestimmter Größe. Je nach Art der Bindung wird einem Atom ein unterschiedlicher Wert für den Kugelradius zugeordnet. Eine wichtige Rolle dabei spielen der van der Waals-, der Ionen- und der Kovalenzradius. Ersterer ist bei kristallinen Verbindungen wichtig, die aus dicht gepackten Molekülen aufgebaut sind. Der Ionenradius ist bei ionischen Verbindungen von Bedeutung, wobei der kürzeste Anion-Kation-Abstand der Summe der Ionenradien entspricht. Letzterer ist bei kovalenten Bindungen wichtig. Stark polare Bindungen neigen generell dazu, einen niedrigeren Wert als die Summe der Kovalenzradien zu haben. Die aus den Kovalenzradien errechneten Bindungslängen sollen nur als Näherungswerte betrachtet werden, weil die Abstände auch von der Art der zusätzlich mit den betreffenden Atomen verbundenen benachbarten Atomgruppen abhängen. Eine Rolle dabei spielt auch der Elektronegativitätsunterschied der jeweiligen Bindungspartner.<sup>[154,169]</sup> In Tabelle 7.2 sind die entsprechenden Radien der für diese Arbeit relevanten Haupt- und Nebengruppenelemente aufgeführt.<sup>[169]</sup>

**Tab. 7.2:** Kovalenz- (Kov), Ionen- (Ion) und van der Waals-Radien (VdW) der für diese Arbeit relevanten Elemente.<sup>[169]</sup>

Element	Kov	Ion	VdW	Element	Kov	Ion	VdW
N	0,70	1,32	1,55	Al	1,25	0,68	1,84
O	0,66	1,26	1,52	Ga	1,25	0,76	1,87
F	0,64	1,19	1,47	In	1,44	0,94	1,93
Na	1,54	1,16	2,27	Cs	2,25	1,81	3,43
Cl	0,99	1,67	1,75	Zn	1,31	0,88	1,39



# Anhang B

## Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung

In den nachfolgenden Tabellen sind die Daten aus den einzelnen Beugungsexperimenten aufgeführt. Die auf dem Diffraktometer erhaltenen Daten werden mit dem zum Gerät gehörenden Software integriert. Die Strukturlösungen bzw. Verfeinerungen werden mit dem Programmpaket SHELX-97<sup>[170]</sup> durchgeführt. Die Lösung der Phasenprobleme erfolgt mittels der Direkten Methode in der entsprechenden, vom Programm SHELX aufgrund der gegebenen Auslöschungsbedingungen vorgeschlagenen Raumgruppe. Dabei werden zunächst durch sukzessive Differenzfouriersynthesen die Positionen aller Nicht-Wasserstoff-Atome ermittelt. Die zugehörigen Auslenkungsparameter werden zunächst isotrop und schließlich anisotrop verfeinert. In einigen Fällen erweist es sich als notwendig die Verfeinerung unter Verwendung starrer Gruppen (constraints) und/oder geometrischer Einschränkungen (restraints) durchzuführen. Die Ortskoordinaten der an Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome (falls vorhanden) werden mittels geometrischer Modelle mit idealisierten Bindungslängen und -winkel festgelegt. Numerische Absorptionskorrekturen werden mit Hilfe des Programms X-Red<sup>[171]</sup> durchgeführt. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Strukturbilder werden mit dem Programm Diamond 3<sup>[168]</sup> erstellt.

**Tab. 7.3:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **3**.

<b>3</b>		
Empirische Formel	$C_{32}F_{56}Ga_8O_{32}$	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	2518,1	
Temperatur [K]	173	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallsystem; Raumgruppe	tetragonal; <i>I</i> 422	
Gitterparameter	$a = 18,114(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18,114(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13,157(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4317,0(14)	
<i>Z</i>	2	
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,937	
Absorptionskorrektur	numerisch; $T_{min} = 0,4618$ , $T_{max} = 0,6343$	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,645	
F(000)	2399	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05	
Messbereich $\theta$ [°]	2,25 bis 25,00	
	-21 <= h <= 21	
	-21 <= k <= 21	
Index-Bereich	-15 <= l <= 15	
	99,8	
Vollständigkeit [%]	28391	
Gemessene Reflexe	1917 ( $R_{int} = 0,249$ )	
Unabhängige Reflexe	Kleinste Fehlerquadrate	
Verfeinerungsmethode	1917/0/147	
Daten/Restraints/Parameter	1,316	
<i>S</i>	a = 0,01; b = 0	
Wichtungsschema	$R_1 = 0,0968$ $wR_2 = 0,1288$	
Finale <i>R</i> -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,1570$ $wR_2 = 0,1358$	
<i>R</i> -Werte (alle daten)	0,96 und -1,23	
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]		

$$^{(1)}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; \quad wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

**Tab. 7.4:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4.

		4
Empirische Formel		$C_6F_9InO_6$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]		453,9
Temperatur [K]		173
Wellenlänge [Å]		0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe		trigonal; $P\bar{3}1c$
Gitterparameter	$a = 13,230(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13,230(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 8,890(2)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1347,5(4)
$Z$		4
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]		2,237
Absorptionskorrektur	numerisch; $T_{min} = 0,1043$ , $T_{max} = 0,1469$	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		1,887
F(000)		856
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]		0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]		2,29 bis 24,99
Index-Bereich		$-15 \leq h \leq 15$
		$-15 \leq k \leq 15$
		$-10 \leq l \leq 10$
Vollständigkeit [%]		99,9
Gemessene Reflexe		17706
Unabhängige Reflexe		803 ( $R_{int} = 0,0927$ )
Verfeinerungsmethode		Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter		803/0/69
$S$		1,323
Wichtungsschema		$a = 0,05$ ; $b = 0$
Finale $R$ -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,0405$	$wR_2 = 0,1135$
$R$ -Werte (alle daten)	$R_1 = 0,0736$	$wR_2 = 0,1192$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]		1,43 und -0,43

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.5:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **5**.

<b>5</b>	
Empirische Formel	$C_{18}H_{24}F_9InO_9$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	670,2
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $P2_1$
Gitterparameter	$a = 9,344(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 8,478(2) \text{ \AA}$ $\beta = 91,16(3)^\circ$
	$c = 31,923(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2526,9(9)
$Z$	4
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,762
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,046
F(000)	1336
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	2,18 bis 25,00
	-11 <= h <= 11
	-10 <= k <= 10
Index-Bereich	-39 <= l <= 39
Vollständigkeit [%]	98,3
Gemessene Reflexe	28276
Unabhängige Reflexe	8807 ( $R_{int} = 0,1399$ )
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	8807/2/669
$S$	1,417
Wichtungsschema	a = 0,1; b = 0
Finale $R$ -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,1393$ $wR_2 = 0,3249$
$R$ -Werte (alle daten)	$R_1 = 0,2027$ $wR_2 = 0,3490$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	3,27 und -2,11

$$^{(1)}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; \quad wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

**Tab. 7.6:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **6**.

<b>6</b>		
Empirische Formel	$C_{24}H_9Al_2Cs_3F_{27}N_3O_{18}$	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1593	
Temperatur [K]	173	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; <i>Pbca</i>	
Gitterparameter	$a = 20,085(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21,225(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23,441(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	9993(3)	
<i>Z</i>	8	
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,118	
Absorptionskorrektur	numerisch; $T_{min} = 0,0109$ , $T_{max} = 0,0333$	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,379	
F(000)	6015	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05	
Messbereich $\theta$ [°]	2,01 bis 25,00	
Index-Bereich	-22 ≤ h ≤ 23	
	-25 ≤ k ≤ 25	
	-27 ≤ l ≤ 27	
Vollständigkeit [%]	100	
Gemessene Reflexe	73370	
Unabhängige Reflexe	8792 ( $R_{int} = 0,1109$ )	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Daten/Restraints/Parameter	8792/0/631	
<i>S</i>	1,111	
Wichtungsschema	a = 0,011; b = 0	
Finale <i>R</i> -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,1307$	$wR_2 = 0,2402$
<i>R</i> -Werte (alle daten)	$R_1 = 0,1372$	$wR_2 = 0,2430$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	2,25 und -1,193	

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.7:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7·4 CH<sub>3</sub>CN.

7·4 CH <sub>3</sub> CN	
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> F <sub>21</sub> Al <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1134,4
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,619(1) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 23,613(1) Å <i>β</i> = 102,17(1)°
	<i>c</i> = 20,087(1) Å <i>γ</i> = 90°
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8169(4)
<i>Z</i>	8
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,578
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,245
F(000)	3807
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich <i>θ</i> [°]	2,70 bis 25,00
	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20
	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28
Index-Bereich	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Vollständigkeit [%]	95,4
Gemessene Reflexe	105819
Unabhängige Reflexe	13704 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,2392)
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	13704/0/1067
<i>S</i>	0,79
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,001; <i>b</i> = 0
Finale <i>R</i> -Werte <sup>(1)</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0792      w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1319
<i>R</i> -Werte (alle daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,3052      w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1498
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	2,17 und -0,52

$$^{(1)}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; \quad wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

**Tab. 7.8:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 8·2 CH<sub>3</sub>CN.

8·2 CH <sub>3</sub> CN	
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> F <sub>21</sub> Ga <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1180,5
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 10,059(2) Å $\alpha$ = 90°
	<i>b</i> = 41,494(8) Å $\beta$ = 101,15(3)°
	<i>c</i> = 20,897(4) Å $\gamma$ = 90°
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8558(3)
<i>Z</i>	8
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,705
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,021
F(000)	4239
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	1,99 bis 25,00
Index-Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-49 ≤ <i>k</i> ≤ 49
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	109926
Unabhängige Reflexe	15056 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,3704)
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	15056/6/1058
<i>S</i>	0,869
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,006; <i>b</i> = 0
Finale <i>R</i> -Werte <sup>(1)</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0939 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1462
<i>R</i> -Werte (alle daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,3228 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1800
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	2,12 und -0,77

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.9:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **9**·CH<sub>3</sub>CN.

<b>9</b> ·CH <sub>3</sub> CN	
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>9</sub> F <sub>21</sub> In <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1274,73
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	$a = 10,160(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,030(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103,40(3)^\circ$
	$c = 11,100(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1868,3(6)
<i>Z</i>	2
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,193
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,003
F(000)	1168
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	2,06 bis 25,00
	-12 <= h <= 12
	-20 <= k <= 20
Index-Bereich	-13 <= l <= 13
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	14367
Unabhängige Reflexe	6460 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0689)
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	6460/1/535
<i>S</i>	1,115
Wichtungsschema	a = 0,067; b = 0
Finale <i>R</i> -Werte <sup>(1)</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0339      w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0919
<i>R</i> -Werte (alle daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0330      w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0934
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	1,20 und -1,32

$$^{(1)}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; \text{ w}R_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

**Tab. 7.10:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **10**.

<b>10</b>	
Empirische Formel	$C_{21}H_{27}Cl_4F_{12}Ga_4N_3O_{16}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1226,1
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; $P2_12_12_1$
Gitterparameter	$a = 12,440(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,460(3) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$
	$c = 19,170(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4163,8(15)
$Z$	4
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,956
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,936
F(000)	2408
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	1,95 bis 25,00
Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$
	$-20 \leq k \leq 18$
	$-22 \leq l \leq 22$
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	32546
Unabhängige Reflexe	7328 ( $R_{int} = 0,0964$ )
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	7328/360/514
$S$	1,626
Wichtungsschema	$a = 0,06; b = 0$
Finale $R$ -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,0809$ $wR_2 = 0,1720$
$R$ -Werte (alle daten)	$R_1 = 0,0940$ $wR_2 = 0,1763$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0,881 und -0,692

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.11:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **11**.

		<b>11</b>
Empirische Formel		$C_2F_3NaO_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]		136
Temperatur [K]		173
Wellenlänge [Å]		0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe		triklin; $P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 12,803(3)$ Å	$\alpha = 81,19(3)^\circ$
	$b = 13,961(3)$ Å	$\beta = 72,25(3)^\circ$
	$c = 20,005(4)$ Å	$\gamma = 81,34(3)^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]		3344,8(14)
Z		30
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]		2,026
Absorptionskorrektur	numerisch; $T_{min} = 0,4369$ , $T_{max} = 0,5188$	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		0,322
F(000)		1980
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]		0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]		1,93 bis 25,00
		-15 <= h <= 15
		-16 <= k <= 16
Index-Bereich		-23 <= l <= 23
Vollständigkeit [%]		91,2
Gemessene Reflexe		44467
Unabhängige Reflexe		11579 ( $R_{int} = 0,0561$ )
Verfeinerungsmethode		Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter		11579/0/1351
S		0,85
Wichtungsschema		a = 0,032; b = 0
Finale R-Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,0355$	$wR_2 = 0,0719$
R-Werte (alle daten)	$R_1 = 0,0753$	$wR_2 = 0,0770$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]		0,67 und -0,62

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.12:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **12**.

<b>12</b>	
Empirische Formel	$C_8F_{12}Zn_2O_8$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	582,9
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 11,558(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 12,561(3) \text{ Å}$ $\beta = 134,12(2)^\circ$
	$c = 16,602(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1730,3(7)
$Z$	4
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,237
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,934
F(000)	1120
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	2,36 bis 24,99
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-19 \leq l \leq 19$
Vollständigkeit [%]	100
Gemessene Reflexe	22105
Unabhängige Reflexe	3042 ( $R_{int} = 0,1777$ )
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	3042/0/271
$S$	1,307
Wichtungsschema	$a = 0,011$ ; $b = 0$
Finale $R$ -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,0666$ $wR_2 = 0,1294$
$R$ -Werte (alle daten)	$R_1 = 0,1220$ $wR_2 = 0,1355$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0,858 und -0,606

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.13:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **13**.

<b>13</b>	
Empirische Formel	$C_{24}H_{20}F_6ZnN_4O_4$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	607,8
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; $P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,137(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 69,75(3)^\circ$
	$b = 16,659(3) \text{ \AA}$ $\beta = 85,60(3)^\circ$
	$c = 18,122(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 89,82(3)^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2579,3(9)
Z	4
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,565
Absorptionskorrektur	numerisch; $T_{min} = 0,5584$ , $T_{max} = 0,7069$
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,034
F(000)	1232
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	2,06 bis 25,00
	-10 <= h <= 10
	-19 <= k <= 19
Index-Bereich	-21 <= l <= 21
Vollständigkeit [%]	98,4
Gemessene Reflexe	39246
Unabhängige Reflexe	8935 ( $R_{int} = 0,2679$ )
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	8935/0/703
S	1,135
Wichtungsschema	a = 0,08; b = 0
Finale R-Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,1397$ $wR_2 = 0,2304$
R-Werte (alle daten)	$R_1 = 0,3168$ $wR_2 = 0,2505$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	3,991 und -0,626

$$^{(1)}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; \quad wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

**Tab. 7.14:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **14**.

<b>14</b>	
Empirische Formel	$C_{20}H_{24}F_{12}Zn_2O_{11}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	799,1
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 8,746(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 20,647(4) \text{ Å}$ $\beta = 99,73(3)^\circ$
	$c = 16,945(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3015,9(10)
$Z$	4
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,760
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,716
F(000)	1600
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1 x 0,1 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	1,97 bis 24,99
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$
	$-24 \leq k \leq 24$
	$-20 \leq l \leq 20$
Vollständigkeit [%]	96,7
Gemessene Reflexe	38125
Unabhängige Reflexe	5144 ( $R_{int} = 0,1001$ )
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	5144/0/460
$S$	0,926
Wichtungsschema	$a = 0,01; b = 0$
Finale $R$ -Werte <sup>(1)</sup>	$R_1 = 0,0449$ $wR_2 = 0,1088$
$R$ -Werte (alle daten)	$R_1 = 0,0573$ $wR_2 = 0,1128$
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	0,729 und -0,731

$$^{(1)}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

**Tab. 7.15:** Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **15**.

		<b>15</b>	
Empirische Formel		$C_{38}H_{22}F_{36}Zn_9O_{30}$	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]		2231,1	
Temperatur [K]		173	
Wellenlänge [Å]		0,71073	
Kristallsystem; Raumgruppe		triklin; $P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 13,040(3)$ Å	$\alpha = 91,25(3)^\circ$	
	$b = 13,084(3)$ Å	$\beta = 104,31(3)^\circ$	
	$c = 22,522(4)$ Å	$\gamma = 119,77(3)^\circ$	
Elementarzellenvolumen [Å <sup>3</sup> ]		3183,9(12)	
$Z$		2	
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]		2,327	
Absorptionskorrektur		numerisch; $T_{min} = 0,0436$ , $T_{max} = 0,0710$	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]		3,519	
$F(000)$		2168	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]		0,25 x 0,2 x 0,05	
Messbereich $\theta$ [°]		1,89 bis 25,00	
		-15 <= h <= 15	
		-15 <= k <= 15	
Index-Bereich		-26 <= l <= 26	
		97,0	
Vollständigkeit [%]		42687	
Gemessene Reflexe		10878 ( $R_{int} = 0,1904$ )	
Unabhängige Reflexe		Kleinste Fehlerquadrate	
Verfeinerungsmethode		10878/678/936	
Daten/Restraints/Parameter		0,971	
$S$		a = 0,001; b = 0	
Wichtungsschema		$R_1 = 0,0726$ $wR_2 = 0,1276$	
Finale $R$ -Werte <sup>(1)</sup>		$R_1 = 0,1891$ $wR_2 = 0,1426$	
$R$ -Werte (alle daten)		2,437 und -0,987	
Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]			

$$^{(1)}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; \quad wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

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

$$S = \text{Goodness-of-Fit} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

# Anhang C

## Atomkoordinaten, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter

Alle äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}$ ) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

**Tab. 7.16:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **3**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
Ga1	1729(1)	1729(1)	5000	59(1)
Ga2	0	2451(1)	5000	69(1)
O1	1497(5)	1978(5)	3584(6)	54(3)
O2	367(5)	2435(6)	3553(7)	73(4)
O3	3221(6)	688(6)	4608(7)	75(4)
O4	2739(7)	1794(7)	4646(6)	80(3)
C1	948(8)	2199(10)	3213(10)	56(5)
C2	970(14)	2340(20)	2034(12)	114(10)
C3	3273(10)	1355(10)	4447(10)	58(5)
C4	3926(13)	1690(20)	3992(14)	129(11)
F1	733(4)	1727(4)	5324(4)	55(2)
F11	418(8)	2066(9)	1559(8)	148(6)
F12	1028(14)	3002(12)	1818(11)	225(13)
F13	1503(8)	2033(11)	1655(7)	202(9)
F31	4213(6)	2204(7)	4580(7)	127(5)
F32	3879(10)	1970(14)	3182(10)	215(13)
F33	4443(8)	1214(8)	3853(19)	217(12)

**Tab. 7.17:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **3**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ga1	71(1)	71(1)	34(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
Ga2	81(2)	66(2)	60(1)	0	22(2)	0
O1	41(6)	95(8)	27(5)	3(5)	9(4)	-5(5)
O2	64(8)	112(9)	45(6)	40(6)	-1(5)	7(7)
O3	70(7)	59(7)	95(9)	-31(6)	6(6)	-13(7)
O4	92(9)	105(9)	45(7)	0(6)	-24(5)	10(8)
C1	1(7)	113(14)	54(9)	-14(9)	4(8)	3(9)
C2	88(16)	240(30)	14(8)	55(15)	8(10)	33(19)
C3	58(13)	70(13)	47(8)	-13(8)	12(9)	-33(12)
C4	98(19)	260(30)	32(11)	-9(15)	-23(11)	-60(20)

**Tab. 7.17:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **3** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F1	92(6)	52(4)	20(4)	10(3)	-14(3)	2(4)
F11	154(13)	262(18)	29(5)	1(7)	3(7)	-47(10)
F12	380(30)	220(20)	79(11)	102(13)	-13(14)	-50(20)
F13	149(12)	430(30)	31(5)	26(9)	35(6)	171(14)
F31	128(9)	194(13)	58(7)	-45(7)	25(5)	-54(9)
F32	189(17)	390(30)	62(9)	-70(14)	70(10)	-170(20)
F33	76(10)	140(13)	440(30)	85(15)	63(14)	16(10)

**Tab. 7.18:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **4**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
In1	3333	6667	7500	42(1)
In2	3333	6667	2500	42(1)
O1	1954(15)	5270(15)	3820(20)	69(5)
O2	2031(17)	5321(18)	6290(20)	75(5)
C1	1628(8)	4877(8)	5060(50)	47(3)
C2	574(18)	3640(15)	5130(40)	88(7)
F1	-311(8)	3691(10)	5550(30)	156(10)
F2	723(14)	2992(14)	6040(20)	114(5)
F3	420(20)	3096(16)	3860(20)	244(17)

**Tab. 7.19:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **4**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
In1	56(2)	56(2)	15(2)	0	0	28(1)
In2	54(2)	54(2)	17(2)	0	0	27(1)
O1	57(8)	59(8)	42(10)	19(8)	21(7)	-7(7)
O2	91(12)	105(13)	29(9)	-13(9)	-2(8)	49(11)
C1	46(5)	55(6)	35(7)	12(16)	5(15)	22(4)
C2	84(11)	91(11)	38(14)	29(15)	-16(13)	7(8)
F1	50(6)	120(8)	280(30)	103(13)	43(8)	28(6)
F2	110(10)	85(9)	156(15)	45(9)	18(10)	55(8)
F3	300(30)	96(13)	99(15)	-26(10)	4(16)	-79(14)

**Tab. 7.20:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
In1	8301(2)	-49(2)	8863(1)	41(1)
In2	2851(2)	132(2)	6272(1)	46(1)
O1	9220(20)	1610(20)	8470(6)	57(4)
O2	10200(20)	-160(30)	8021(6)	77(4)
O3	9960(20)	-1730(20)	8930(7)	63(4)

**Tab. 7.20:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
O4	11840(20)	-50(40)	8951(7)	87(4)
O5	7080(20)	-1092(19)	9346(6)	47(4)
O6	7170(20)	-3630(20)	9199(7)	62(4)
O7	1710(30)	-1050(30)	5845(8)	81(4)
O8	1780(20)	-3560(20)	5994(7)	64(4)
O9	3720(20)	1810(20)	6714(6)	53(4)
O10	5120(30)	240(40)	7101(9)	131(5)
O11	4560(20)	-1520(20)	6197(6)	49(4)
O12	5452(11)	236(13)	6265(3)	13(2)
O100	6418(14)	1508(13)	8783(4)	17(3)
O200	8990(20)	1640(20)	9353(6)	51(4)
O300	7406(18)	-1489(18)	8340(5)	37(3)
O400	2156(19)	-1425(19)	6781(5)	43(3)
O500	3430(20)	1664(19)	5794(6)	48(4)
O600	980(17)	1565(16)	6302(5)	31(3)
C1	10130(30)	1230(30)	8146(9)	44(4)
C2	10640(50)	2730(50)	7874(16)	104(5)
C3	11220(30)	-1250(30)	8896(8)	43(4)
C4	12180(30)	-2860(30)	8894(9)	43(4)
C5	6780(30)	-2470(30)	9409(9)	43(4)
C6	6170(40)	-2870(40)	9799(11)	64(5)
C7	1410(30)	-2600(30)	5739(9)	49(4)
C8	910(30)	-2920(30)	5305(10)	57(5)
C9	4630(30)	1470(30)	6964(9)	50(4)
C10	5440(30)	2940(30)	7199(10)	54(5)
C11	6150(30)	-1010(30)	6198(9)	45(4)
C12	6820(30)	-2440(30)	6213(8)	36(4)
C100	4761(14)	214(12)	8873(4)	4(3)
C101	4190(40)	1927(19)	8861(17)	121(6)
C102	4870(30)	3620(30)	8591(10)	54(5)
C103	6580(30)	3140(30)	8620(10)	58(5)
C200	8260(30)	2260(30)	9679(9)	49(4)
C201	8930(30)	3250(30)	9978(10)	54(5)
C202	10010(40)	3970(40)	9631(12)	80(5)
C203	10150(40)	2830(40)	9314(11)	71(5)
C300	7810(30)	-3040(30)	8228(8)	39(4)
C301	6830(50)	-3620(50)	7822(14)	96(5)
C302	6310(50)	-2130(50)	7710(15)	105(5)
C303	6670(40)	-860(30)	7966(10)	57(5)
C400	2650(30)	-2760(30)	6921(9)	51(4)
C401	1540(60)	-2870(70)	7413(19)	143(6)
C402	820(70)	-2820(70)	7220(20)	147(6)
C403	460(40)	-1170(40)	6823(13)	87(5)
C500	4340(40)	3200(30)	5858(10)	60(5)
C501	4620(40)	3910(30)	5406(10)	61(5)
C502	3840(40)	2670(30)	5125(10)	60(5)
C503	4050(60)	1520(60)	5388(16)	121(6)

**Tab. 7.20:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
C600	110(60)	1610(70)	5903(19)	142(6)
C601	-1650(60)	1610(60)	6170(18)	143(6)
C602	-900(50)	3080(50)	6530(14)	92(5)
C603	490(60)	2940(60)	6578(18)	129(6)
F1	9120(40)	3000(40)	7642(11)	154(5)
F2	11510(30)	2260(30)	7681(8)	111(5)
F3	11000(30)	3750(40)	8181(11)	148(5)
F31	13470(20)	-2640(20)	8755(7)	91(4)
F32	12190(30)	-3660(30)	9202(9)	117(5)
F33	12340(40)	-3340(40)	8482(11)	156(5)
F51	5290(40)	-4120(30)	9816(10)	146(5)
F52	6260(30)	-2070(40)	10087(10)	142(5)
F53	4540(40)	-1890(40)	9721(11)	156(5)
F71	1410(30)	-2230(30)	5039(9)	124(5)
F72	580(50)	-4400(50)	5265(14)	222(6)
F73	-660(50)	-2200(40)	5224(14)	192(5)
F91	4050(30)	3620(40)	7355(11)	145(5)
F92	6340(30)	2820(30)	7434(9)	120(5)
F93	5360(30)	4200(30)	6946(8)	115(5)
F111	7960(30)	-2490(30)	6016(8)	109(5)
F112	7110(20)	-3090(20)	6576(7)	86(4)
F113	6440(30)	-3690(30)	6053(9)	123(5)
H10A	4444	-472	8637	5*
H10B	4740	-326	9148	5*
H10C	4157	2252	9158	145*
H10D	3176	1834	8760	145*
H10E	4492	3694	8298	65*
H10F	4679	4622	8740	65*
H10G	7144	3820	8818	70*
H10H	7021	3155	8342	70*
H20A	7438	2858	9555	59*
H20B	7856	1365	9834	59*
H20C	9440	2667	10207	64*
H20D	8283	4051	10092	64*
H20E	9611	4956	9510	96*
H20F	10959	4204	9766	96*
H20G	10078	3343	9035	85*
H20H	11100	2313	9345	85*
H30A	7675	-3769	8466	47*
H30B	8837	-3062	8160	47*
H30C	7412	-4098	7602	115*
H30D	6064	-4358	7900	115*
H30E	5248	-2197	7690	127*
H30F	6630	-1891	7425	127*
H30G	5804	-273	8043	68*
H30H	7311	-125	7819	68*
H40A	3695	-2708	6990	61*

**Tab. 7.20:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
H40B	2445	-3636	6725	61*
H40C	1612	-3886	7567	171*
H40D	1632	-1954	7603	171*
H40E	-67	-2913	7375	177*
H40F	890	-3792	7050	177*
H40G	180	-145	6943	104*
H40H	-136	-1465	6573	104*
H50A	5265	2950	6005	72*
H50B	3821	3970	6028	72*
H50C	4182	4973	5371	73*
H50D	5650	3970	5351	73*
H50E	2811	2913	5074	72*
H50F	4311	2500	4857	72*
H50G	5099	1384	5433	146*
H50H	3676	544	5255	146*
H60A	239	658	5727	170*
H60B	264	2574	5737	170*
H60C	-2463	2002	5992	171*
H60D	-1882	599	6305	171*
H60E	-1340	2962	6806	111*
H60F	-1134	4148	6422	111*
H60G	761	2723	6876	155*
H60H	968	3928	6495	155*

**Tab. 7.21:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In1	42(1)	34(1)	48(1)	-6(1)	8(1)	-26(1)
In2	59(1)	33(1)	45(1)	-3(1)	-1(1)	-18(1)
O1	54(5)	56(5)	61(5)	-2(4)	-1(4)	-3(4)
O2	77(5)	76(5)	77(6)	-2(4)	9(4)	4(4)
O3	61(5)	63(5)	64(6)	-1(4)	6(4)	3(4)
O4	91(5)	79(5)	91(6)	4(4)	-2(4)	6(4)
O5	46(5)	49(5)	47(5)	-3(4)	4(4)	-4(4)
O6	64(5)	59(5)	63(5)	6(4)	5(4)	0(4)
O7	80(6)	81(6)	81(6)	7(4)	0(4)	-5(4)
O8	67(5)	59(5)	67(6)	1(4)	0(4)	-1(4)
O9	53(5)	53(5)	53(5)	-1(4)	3(4)	1(4)
O10	131(6)	131(6)	130(7)	-1(4)	3(4)	0(4)
O11	48(5)	48(5)	49(5)	-4(4)	5(4)	-4(4)
O12	12(4)	10(4)	18(4)	-6(3)	-8(3)	-18(3)
O100	12(4)	13(4)	25(4)	6(3)	-1(3)	6(3)
O200	50(5)	52(5)	50(5)	2(4)	3(4)	-5(4)
O300	37(5)	36(5)	37(5)	-1(4)	-1(4)	-6(4)
O400	44(5)	44(5)	39(5)	2(4)	1(4)	-1(4)
O500	48(5)	47(5)	48(5)	-5(4)	-1(4)	-3(4)

**Tab. 7.21:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O600	29(5)	31(4)	33(5)	6(4)	-2(4)	0(4)
C1	43(6)	46(5)	44(6)	0(4)	1(4)	-3(4)
C2	104(6)	105(6)	103(7)	-1(4)	5(4)	2(4)
C3	41(6)	45(5)	42(6)	-1(4)	4(4)	-4(4)
C4	40(5)	44(5)	44(6)	0(4)	1(4)	-2(4)
C5	43(6)	42(5)	44(6)	-4(4)	2(4)	-1(4)
C6	64(6)	63(6)	65(6)	-2(4)	3(4)	-2(4)
C7	50(6)	49(6)	49(6)	1(4)	3(4)	1(4)
C8	58(6)	55(6)	58(6)	-3(4)	0(4)	-3(4)
C9	50(6)	49(6)	50(6)	0(4)	3(4)	0(4)
C10	54(6)	55(6)	54(6)	-1(4)	2(4)	0(4)
C11	43(6)	48(6)	45(6)	0(4)	2(4)	2(4)
C12	33(5)	39(5)	36(6)	0(4)	4(4)	2(4)
C100	10(4)	0(4)	2(4)	-1(4)	-5(3)	17(4)
C101	120(6)	122(7)	121(7)	-1(4)	5(4)	-1(4)
C102	53(6)	52(6)	57(6)	3(4)	2(4)	3(4)
C103	58(6)	58(6)	58(6)	1(4)	3(4)	3(4)
C200	51(6)	50(6)	47(6)	-3(4)	3(4)	1(4)
C201	53(6)	53(6)	54(6)	0(4)	1(4)	-1(4)
C202	80(6)	80(6)	80(7)	-1(4)	5(4)	0(4)
C203	70(6)	72(6)	71(6)	-1(4)	2(4)	-3(4)
C300	39(5)	39(5)	39(6)	-3(4)	2(4)	-2(4)
C301	96(6)	95(6)	96(7)	-2(4)	5(4)	0(4)
C302	106(6)	106(6)	104(7)	-1(4)	2(4)	1(4)
C303	58(6)	57(6)	56(6)	-1(4)	1(4)	1(4)
C400	52(6)	50(6)	51(6)	3(4)	5(4)	2(4)
C401	142(6)	143(7)	142(7)	1(4)	6(4)	-1(4)
C402	147(6)	148(7)	147(7)	1(4)	6(4)	0(4)
C403	86(6)	86(6)	87(7)	-3(4)	5(4)	0(4)
C500	61(6)	60(6)	60(6)	1(4)	3(4)	-4(4)
C501	62(6)	60(6)	61(6)	-1(4)	4(4)	-3(4)
C502	61(6)	60(6)	58(6)	-1(4)	2(4)	-2(4)
C503	122(6)	122(7)	121(7)	0(4)	6(4)	1(4)
C600	142(6)	143(7)	142(7)	0(4)	4(4)	0(4)
C601	141(6)	143(7)	144(7)	1(4)	6(4)	0(4)
C602	92(6)	92(6)	93(7)	0(4)	5(4)	4(4)
C603	129(6)	129(7)	129(7)	0(4)	5(4)	-2(4)
F1	154(6)	155(6)	153(7)	4(4)	4(4)	2(4)
F2	109(6)	114(6)	110(6)	1(4)	8(4)	-1(4)
F3	149(6)	146(6)	149(7)	-1(4)	7(4)	-3(4)
F31	92(5)	88(5)	94(6)	-2(4)	8(4)	0(4)
F32	116(6)	116(6)	119(6)	0(4)	6(4)	4(4)
F33	159(6)	156(6)	155(7)	-1(4)	4(4)	6(4)
F51	146(6)	145(6)	146(7)	3(4)	7(4)	-1(4)
F52	141(6)	145(6)	140(7)	1(4)	8(4)	-2(4)
F53	155(6)	157(6)	157(7)	0(4)	9(4)	1(4)
F71	121(6)	128(6)	122(6)	-2(4)	2(4)	-3(4)
F72	223(6)	220(7)	222(7)	1(4)	7(4)	0(4)
F73	193(6)	192(7)	191(7)	2(4)	7(4)	0(4)

**Tab. 7.21:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F91	144(6)	146(6)	146(7)	-3(4)	5(4)	3(4)
F92	118(6)	122(6)	120(6)	2(4)	3(4)	-2(4)
F93	118(6)	112(6)	115(6)	-1(4)	3(4)	-3(4)
F111	109(6)	108(6)	110(6)	1(4)	4(4)	-3(4)
F112	83(5)	89(5)	88(6)	0(4)	5(4)	2(4)
F113	123(6)	121(6)	126(6)	-2(4)	8(4)	4(4)

**Tab. 7.22:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **6**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Cs1	1475(1)	3239(1)	5289(1)	64(1)
Cs2	1953(1)	64(1)	3266(1)	77(1)
Cs3	-892(1)	3503(1)	2534(1)	65(1)
Al1	1722(2)	2775(2)	3654(2)	44(1)
Al2	1570(3)	1996(3)	1984(2)	61(2)
O1	1048(5)	3245(5)	4007(4)	44(2)
O2	356(7)	3527(7)	3284(6)	76(4)
C1	534(9)	3486(10)	3776(8)	62(5)
C2	59(3)	3796(4)	4254(3)	59(5)
F1	-117(5)	3368(5)	4618(3)	85(4)
F2	-466(5)	4029(5)	4013(4)	90(4)
F3	378(5)	4240(5)	4516(4)	117(5)
N1	-387(15)	4669(15)	1704(12)	133(10)
C100	-3(19)	4760(16)	1345(15)	122(12)
C101	550(20)	4977(18)	946(14)	190(20)
N2	3151(11)	-119(12)	4112(11)	117(8)
C200	3401(13)	147(13)	4409(10)	97(8)
C201	3752(15)	572(15)	4801(11)	137(13)
O3	2338(5)	3221(5)	4084(4)	45(2)
O4	3113(6)	3646(6)	3507(5)	61(3)
C3	2861(8)	3542(7)	3981(7)	43(3)
C4	3224(4)	3802(4)	4530(3)	72(6)
F31	2786(5)	3962(6)	4906(4)	111(5)
F32	3579(6)	4287(6)	4396(3)	119(6)
F33	3605(6)	3369(6)	4738(4)	105(5)
N3	378(17)	4271(15)	5894(14)	162(12)
C300	84(14)	4435(15)	6326(16)	115(10)
C301	-182(15)	4676(14)	6845(11)	114(9)
O5	1678(6)	2204(5)	4272(4)	51(3)
O6	1749(8)	1250(6)	3849(6)	79(4)
C5	1694(10)	1604(8)	4263(8)	59(5)
C6	1566(7)	1271(5)	4869(4)	97(8)
F51	1518(8)	1681(6)	5248(4)	121(6)
F52	2040(10)	912(8)	4983(5)	202(12)
F53	1039(11)	959(8)	4848(4)	204(12)
O7	2416(5)	2310(5)	3314(5)	49(3)

**Tab. 7.22:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **6** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
O8	2242(6)	1750(7)	2516(6)	71(4)
C7	2567(8)	1929(8)	2951(8)	51(4)
C8	3244(4)	1568(4)	3053(5)	59(5)
F71	3315(5)	1461(7)	3576(6)	166(9)
F72	3720(4)	1901(6)	2878(6)	126(6)
F73	3236(5)	1056(6)	2785(8)	187(11)
O9	1761(6)	3372(6)	3052(4)	53(3)
O10	1535(6)	2827(6)	2251(4)	55(3)
C9	1653(8)	3299(9)	2531(8)	56(4)
C10	1711(7)	3957(5)	2196(4)	105(10)
F91	1699(7)	3856(5)	1663(5)	117(5)
F92	2254(10)	4226(5)	2329(5)	175(10)
F93	1226(9)	4310(6)	2332(7)	202(13)
O11	1052(5)	2291(6)	3296(5)	54(3)
O12	929(6)	1708(7)	2514(6)	76(4)
C11	768(7)	1920(8)	2981(7)	44(4)
C12	68(4)	1667(5)	3232(4)	65(5)
F111	141(4)	1511(7)	3744(5)	140(7)
F112	-120(5)	1199(7)	2948(5)	133(7)
F113	-361(5)	2095(7)	3197(6)	148(7)
O13	1649(7)	1222(7)	1625(6)	71(4)
O14	1449(9)	388(9)	2175(7)	107(6)
C13	1661(10)	681(12)	1730(9)	73(6)
C14	2025(5)	234(4)	1302(4)	88(7)
F131	1930(7)	438(6)	777(5)	150(7)
F132	1785(6)	-341(5)	1351(5)	124(6)
F133	2667(6)	230(6)	1415(5)	128(6)
O15	2205(6)	2266(6)	1450(5)	63(3)
O16	2953(7)	2816(8)	1973(6)	83(4)
C15	2742(10)	2583(11)	1536(10)	77(6)
C16	3176(6)	2660(9)	958(4)	136(15)
F151	2818(7)	2607(8)	550(5)	121(5)
F152	3599(8)	2260(14)	943(6)	242(14)
F153	3434(12)	3171(12)	952(7)	400(30)
O17	889(6)	2191(7)	1465(5)	70(4)
O18	128(7)	2659(9)	2026(6)	92(5)
C17	351(10)	2492(12)	1574(9)	80(6)
C18	-94(6)	2596(11)	1005(5)	103(9)
F171	-123(15)	2136(16)	756(8)	450(40)
F172	144(11)	2974(18)	728(8)	440(40)
F173	-617(7)	2751(11)	1132(5)	185(11)
H10A	413	4917	549	289*
H10B	955	4730	1019	289*
H10C	646	5424	1013	289*
H20A	4220	604	4688	206*
H20B	3724	405	5191	206*
H20C	3545	990	4788	206*

**Tab. 7.22:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **6** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
H30A	-540	4400	6979	171*
H30B	-359	5100	6780	171*
H30C	171	4695	7134	171*

**Tab. 7.23:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **6**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cs1	71(1)	83(1)	37(1)	0(1)	-1(1)	-12(1)
Cs2	95(1)	57(1)	80(1)	-12(1)	-17(1)	-3(1)
Cs3	41(1)	91(1)	63(1)	15(1)	-4(1)	0(1)
Al1	44(3)	48(3)	39(2)	-2(2)	3(2)	-2(2)
Al2	51(3)	84(4)	48(3)	-20(3)	10(2)	-17(3)
O1	45(6)	49(6)	39(5)	-10(5)	-1(5)	5(5)
O2	70(8)	96(10)	61(8)	3(8)	-9(7)	22(8)
C1	55(11)	80(13)	52(10)	11(9)	-13(8)	8(10)
C2	50(10)	69(12)	59(11)	-8(10)	-12(9)	-2(9)
F1	79(8)	117(10)	58(6)	18(7)	16(6)	20(7)
F2	71(8)	109(10)	90(9)	8(7)	9(7)	37(7)
F3	73(8)	131(12)	146(13)	-71(11)	24(9)	-7(8)
N1	140(30)	140(20)	120(20)	-18(19)	-25(19)	10(20)
C100	140(30)	120(20)	110(20)	40(20)	-30(20)	10(20)
C101	250(50)	190(40)	140(30)	80(30)	120(30)	100(30)
N2	96(16)	117(18)	140(20)	-1(16)	-58(15)	1(14)
C200	101(18)	120(20)	66(14)	-23(14)	-44(14)	-7(16)
C201	140(30)	180(30)	85(18)	-55(19)	42(18)	-90(20)
O3	46(6)	45(6)	44(6)	1(5)	4(5)	-2(5)
O4	69(8)	66(8)	46(7)	5(6)	4(6)	-11(6)
C3	49(9)	36(8)	45(9)	-4(7)	-8(7)	-1(7)
C4	73(13)	107(17)	35(9)	-11(10)	-2(9)	-16(13)
F31	69(8)	170(14)	94(9)	-76(10)	18(7)	-38(9)
F32	133(12)	153(13)	72(8)	3(8)	-12(8)	-102(11)
F33	108(10)	122(12)	84(9)	-17(8)	-41(8)	22(9)
N3	190(30)	150(20)	140(20)	-10(20)	-30(20)	50(20)
C300	73(17)	120(20)	150(30)	-40(20)	-25(18)	15(16)
C301	120(20)	130(20)	90(18)	32(18)	14(17)	0(20)
O5	54(7)	50(7)	48(6)	11(5)	2(5)	0(5)
O6	98(11)	55(8)	83(10)	0(7)	16(8)	-12(7)
C5	75(12)	41(10)	61(11)	1(8)	0(9)	-17(9)
C6	140(20)	65(15)	89(18)	18(13)	44(17)	11(16)
F51	203(17)	87(10)	74(8)	29(8)	19(10)	17(11)
F52	250(30)	210(20)	146(16)	68(16)	39(17)	160(20)
F53	280(30)	210(20)	117(14)	60(14)	4(16)	-170(20)
O7	42(6)	56(7)	49(6)	-6(6)	-1(5)	2(5)
O8	48(7)	98(10)	68(8)	-27(8)	10(6)	-12(7)
C7	43(9)	45(9)	67(11)	6(8)	9(8)	-12(7)
C8	39(9)	49(10)	87(14)	-17(10)	6(9)	-1(8)

**Tab. 7.23:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **6** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F71	125(14)	240(20)	134(14)	85(15)	-23(12)	66(15)
F72	48(7)	133(13)	196(17)	59(12)	21(9)	14(8)
F73	113(13)	114(13)	330(30)	-125(17)	-64(16)	58(11)
O9	65(7)	65(7)	30(5)	7(5)	-4(5)	-7(6)
O10	48(6)	75(8)	41(6)	-5(6)	6(5)	-11(6)
C9	47(9)	68(12)	53(10)	-10(9)	1(8)	-2(8)
C10	110(20)	140(20)	71(16)	45(16)	-35(15)	-42(19)
F91	157(14)	141(13)	51(7)	20(8)	-6(8)	-51(11)
F92	280(30)	151(16)	99(12)	50(11)	-63(15)	-97(18)
F93	240(20)	180(20)	190(20)	115(16)	138(18)	119(18)
O11	46(6)	65(7)	50(6)	-3(6)	1(5)	-12(6)
O12	58(7)	111(11)	59(7)	-46(8)	21(6)	-23(7)
C11	27(7)	52(9)	54(9)	-7(8)	-2(7)	-10(7)
C12	60(12)	75(13)	60(11)	-17(10)	13(9)	-37(11)
F111	84(9)	240(20)	95(10)	75(12)	-3(8)	-74(12)
F112	118(12)	160(15)	120(12)	-65(11)	51(10)	-77(11)
F113	75(9)	169(17)	199(19)	36(15)	58(11)	13(11)
O13	73(9)	76(9)	63(8)	-11(7)	1(7)	-5(8)
O14	110(13)	124(14)	87(11)	33(11)	2(10)	8(11)
C13	56(12)	85(15)	78(14)	26(12)	-3(10)	13(11)
C14	102(19)	86(17)	76(15)	-16(13)	14(14)	-20(15)
F131	250(20)	129(14)	68(9)	12(9)	-5(12)	13(15)
F132	173(16)	64(8)	134(13)	6(8)	-16(12)	-9(10)
F133	90(11)	130(13)	165(15)	10(12)	16(11)	21(10)
O15	45(6)	92(10)	52(7)	-13(7)	5(5)	-18(6)
O16	61(8)	117(12)	71(9)	-33(9)	-7(7)	-20(8)
C15	59(12)	86(15)	87(15)	-8(12)	2(11)	-14(11)
C16	47(13)	290(50)	72(17)	20(20)	-3(12)	-60(20)
F151	92(10)	170(15)	101(11)	13(11)	16(9)	-32(11)
F152	112(14)	490(40)	122(15)	30(20)	35(12)	150(20)
F153	510(60)	440(50)	240(30)	-210(30)	270(40)	-410(50)
O17	52(7)	101(10)	57(7)	-22(7)	-1(6)	1(7)
O18	75(9)	149(15)	52(8)	-22(9)	15(7)	12(10)
C17	61(13)	105(17)	74(14)	-21(13)	15(11)	-11(13)
C18	80(16)	160(20)	70(15)	0(16)	33(13)	12(17)
F171	410(50)	690(80)	240(30)	-320(40)	-230(30)	430(60)
F172	190(30)	820(90)	300(40)	430(60)	-140(30)	-240(40)
F173	94(11)	370(30)	95(12)	69(16)	8(10)	66(16)

**Tab. 7.24:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Al3	-6200(2)	-2945(1)	2847(2)	26(1)
Al4	-5152(2)	-3684(1)	2376(2)	27(1)
Al5	-5028(2)	-2324(1)	2365(2)	27(1)
F31	-6206(7)	-2615(4)	144(3)	73(3)

**Tab. 7.24:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
F32	-6058(11)	-3523(4)	209(5)	130(6)
F33	-4900(8)	-3000(6)	571(5)	116(5)
F51	-4352(7)	-3823(3)	4815(3)	68(3)
F52	-5063(5)	-4569(3)	4296(4)	62(2)
F53	-3726(6)	-4391(4)	4504(4)	66(2)
F71	-8499(6)	-1986(4)	966(6)	98(4)
F72	-7635(6)	-1407(4)	949(4)	80(3)
F73	-7898(10)	-1327(5)	1689(5)	158(7)
F91	-8288(8)	-4348(6)	1768(5)	121(5)
F92	-7764(8)	-4689(5)	1265(8)	155(7)
F93	-8468(8)	-3980(5)	930(5)	137(6)
F111	-2117(5)	-3572(3)	3789(3)	45(2)
F112	-1999(5)	-2671(3)	3725(4)	55(2)
F113	-2181(5)	-3197(3)	2936(4)	50(2)
F131	-4190(5)	-2062(3)	4799(3)	48(2)
F132	-4914(6)	-1328(3)	4250(4)	65(2)
F133	-3594(6)	-1535(4)	4419(4)	73(3)
F151	-4250(11)	-840(5)	1553(7)	144(6)
F152	-4481(12)	-250(4)	1995(11)	190(9)
F153	-3391(10)	-763(8)	2501(8)	211(10)
O1	-5459(5)	-2982(3)	2531(3)	25(2)
O3	-5291(6)	-2558(3)	1515(4)	34(2)
O4	-5426(5)	-3516(3)	1499(4)	33(2)
O5	-4784(5)	-4021(3)	3219(4)	30(2)
O6	-5570(5)	-3495(3)	3532(4)	29(2)
O7	-7039(5)	-2386(3)	2211(4)	33(2)
O8	-6225(6)	-1990(3)	1857(4)	36(2)
O9	-7080(6)	-3483(3)	2247(4)	35(2)
O10	-6327(5)	-4027(3)	1929(4)	31(2)
O11	-3804(5)	-2579(3)	2820(4)	32(2)
O12	-3894(5)	-3533(3)	2788(4)	31(2)
O13	-5519(5)	-2404(3)	3532(4)	34(2)
O14	-4665(6)	-1978(3)	3209(4)	35(2)
O15	-4587(5)	-1657(3)	2216(4)	33(2)
O16	-5320(8)	-913(4)	2330(6)	64(3)
N1	-7011(7)	-2916(3)	3201(4)	33(2)
N2	-4774(7)	-4453(4)	2185(4)	31(2)
C3	-5462(8)	-3044(5)	1251(5)	34(3)
C4	-5664(12)	-3045(6)	534(6)	56(4)
C5	-4990(8)	-3861(4)	3639(6)	30(2)
C6	-4500(8)	-4170(4)	4320(5)	29(2)
C7	-6910(8)	-2055(4)	1859(5)	29(2)
C8	-7737(10)	-1682(5)	1367(7)	41(3)
C9	-7000(8)	-3889(4)	1927(5)	32(3)
C10	-7896(9)	-4236(5)	1473(6)	39(3)
C11	-3482(8)	-3059(5)	2957(6)	32(3)
C12	-2422(8)	-3124(4)	3357(6)	28(2)

**Tab. 7.24:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
C13	-4898(8)	-2075(4)	3617(5)	28(2)
C14	-4393(8)	-1750(4)	4282(6)	33(3)
C15	-4772(10)	-1129(4)	2238(7)	43(3)
C16	-4222(10)	-733(5)	2101(8)	45(3)
C100	-7471(8)	-2901(4)	3409(6)	32(2)
C101	-8067(9)	-2878(5)	3638(6)	45(3)
C200	-4494(8)	-4813(4)	2021(6)	35(3)
C201	-4136(9)	-5256(5)	1836(7)	44(3)
Al1	-54(2)	-4215(1)	2428(2)	25(1)
Al2	-1075(2)	-4907(1)	2962(2)	25(1)
Al6	217(2)	-5569(1)	2617(2)	28(1)
F171	-2357(6)	-6540(3)	1199(4)	58(2)
F172	-3243(7)	-6006(5)	1287(7)	132(6)
F173	-2498(12)	-6665(5)	1993(6)	157(7)
F191	565(6)	-6449(3)	4572(4)	55(2)
F192	781(5)	-5639(3)	5024(3)	48(2)
F193	1753(5)	-5969(3)	4829(3)	48(2)
F211	3009(5)	-4177(3)	3779(3)	43(2)
F212	3193(5)	-5062(3)	4036(4)	48(2)
F213	3007(5)	-4782(3)	3109(4)	56(2)
F231	-2857(7)	-3270(3)	1431(5)	102(4)
F232	-3058(9)	-3897(5)	749(4)	129(5)
F233	-3569(7)	-4015(6)	1308(9)	199(9)
F251	1136(5)	-3236(2)	4399(3)	37(2)
F252	-252(5)	-3149(3)	4137(4)	46(2)
F253	590(5)	-3830(3)	4772(3)	47(2)
F271	-958(8)	-5449(5)	373(4)	107(4)
F272	-765(12)	-4568(4)	328(5)	165(8)
F273	296(8)	-5157(6)	713(5)	120(5)
F291	1078(7)	-6992(4)	1869(5)	81(3)
F292	849(9)	-7673(3)	2344(7)	115(5)
F293	1995(7)	-7123(4)	2909(5)	96(3)
O2	-300(5)	-4891(3)	2673(3)	25(2)
O17	-1779(5)	-5532(3)	2447(4)	33(2)
O18	-939(6)	-5933(3)	2100(4)	38(2)
O19	-315(5)	-5342(3)	3746(4)	34(2)
O20	516(6)	-5838(3)	3479(4)	41(2)
O21	1224(5)	-4331(3)	2880(4)	29(2)
O22	1423(5)	-5286(3)	3082(4)	36(2)
O23	-1276(5)	-3929(3)	1928(4)	33(2)
O24	-2028(5)	-4467(3)	2250(4)	31(2)
O25	250(5)	-3808(3)	3217(3)	24(2)
O26	-580(5)	-4260(3)	3525(3)	30(2)
O27	11(6)	-5391(3)	1754(4)	36(2)
O28	-310(6)	-4466(3)	1573(4)	36(2)
O29	719(6)	-6231(3)	2550(4)	33(2)
O30	10(8)	-6989(4)	2670(6)	73(3)

**Tab. 7.24:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
N3	-1898(7)	-4904(3)	3291(4)	32(2)
N4	229(7)	-3478(4)	2125(5)	32(2)
C17	-1654(8)	-5876(4)	2089(5)	29(2)
) C18	-2432(11)	-6275(5)	1640(7)	51(4)
C19	308(8)	-5683(4)	3870(5)	31(2)
C20	865(9)	-5926(5)	4590(6)	38(3)
C21	1721(7)	-4771(4)	3137(5)	23(2)
C22	2734(9)	-4691(5)	3528(6)	37(3)
C23	-1980(8)	-4095(4)	1888(5)	29(2)
C24	-2863(9)	-3806(5)	1349(6)	42(3)
C25	-12(7)	-3906(4)	3602(5)	26(2)
C26	367(8)	-3532(4)	4234(5)	28(2)
C27	-234(8)	-4947(4)	1408(5)	32(3)
C28	-440(11)	-5021(5)	702(7)	49(3)
C29	553(10)	-6754(5)	2564(6)	41(3)
C30	1099(10)	-7142(4)	2414(7)	44(3)
C300	-2374(8)	-4899(5)	3505(5)	33(3)
C301	-2936(9)	-4903(6)	3774(6)	47(3)
C400	402(8)	-3129(4)	1886(5)	29(2)
C401	627(9)	-2692(5)	1566(6)	43(3)
H10A	-8610	-2652	3318	68*
H10B	-7742	-2704	4090	68*
H10C	-8256	-3263	3661	68*
H20A	-4616	-5398	1383	66*
H20B	-3923	-5564	2169	66*
H20C	-3619	-5114	1828	66*
H30A	-2560	-5014	4254	70*
H30B	-3441	-5173	3516	70*
H30C	-3188	-4523	3733	70*
H40A	678	-2325	1776	65*
H40B	140	-2674	1078	65*
H40C	1212	-2785	1628	65*

**Tab. 7.25:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Al3	31(2)	25(2)	26(2)	2(1)	18(2)	1(1)
Al4	29(2)	25(2)	27(2)	0(1)	16(2)	2(1)
Al5	30(2)	27(2)	29(2)	4(1)	19(2)	1(1)
F31	96(8)	84(6)	28(4)	27(4)	28(5)	44(5)
F32	249(17)	69(6)	50(6)	-9(5)	72(9)	-2(8)
F33	102(9)	216(13)	69(6)	55(7)	72(7)	70(9)
F51	101(8)	57(5)	24(4)	0(3)	23(5)	14(4)
F52	42(5)	70(5)	56(5)	29(4)	17(4)	-15(4)
F53	52(6)	105(6)	58(5)	46(5)	41(5)	46(5)
F71	27(6)	79(6)	134(9)	61(6)	12(6)	-3(4)

**Tab. 7.25:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F72	33(6)	102(7)	68(5)	59(5)	7(5)	2(4)
F73	220(15)	156(10)	63(6)	35(7)	58(8)	166(11)
F91	103(9)	201(12)	78(7)	-68(7)	63(7)	-119(9)
F92	66(9)	128(9)	262(17)	-152(11)	87(11)	-53(7)
F93	86(10)	119(9)	78(7)	37(6)	-32(7)	-53(7)
F111	47(5)	40(4)	46(4)	15(3)	26(4)	5(3)
F112	28(5)	46(4)	71(5)	-22(4)	17(4)	-6(3)
F113	34(5)	76(5)	48(4)	4(4)	27(4)	0(4)
F131	62(6)	46(4)	27(3)	0(3)	20(4)	5(3)
F132	68(6)	52(4)	46(4)	-13(3)	14(4)	29(4)
F133	76(7)	100(6)	58(5)	-37(5)	47(5)	-59(5)
F151	234(17)	130(10)	175(13)	-32(9)	180(14)	-74(10)
) F152	248(18)	50(6)	440(30)	78(10)	290(20)	38(8)
F153	69(11)	269(19)	189(15)	167(14)	7(10)	-60(10)
O1	20(4)	33(4)	19(3)	3(3)	9(3)	4(3)
O3	46(6)	31(4)	36(4)	7(3)	31(4)	1(3)
O4	36(5)	36(4)	29(4)	-1(3)	21(4)	0(3)
O5	31(5)	30(4)	32(4)	4(3)	19(4)	9(3)
O6	27(5)	27(4)	40(4)	5(3)	23(4)	4(3)
O7	43(5)	28(4)	37(4)	8(3)	29(4)	4(3)
O8	37(6)	30(4)	39(4)	8(3)	21(4)	0(3)
O9	41(6)	32(4)	38(4)	-6(3)	25(4)	-4(3)
O10	23(5)	24(3)	38(4)	-8(3)	13(4)	1(3)
O11	39(5)	24(4)	33(4)	4(3)	21(4)	5(3)
O12	27(5)	27(4)	36(4)	-7(3)	16(4)	-4(3)
O13	38(5)	39(4)	34(4)	-5(3)	26(4)	-5(4)
O14	37(5)	33(4)	36(4)	-1(3)	21(4)	-8(3)
O15	44(6)	25(4)	38(4)	2(3)	29(4)	-1(3)
O16	86(9)	40(5)	106(8)	-3(5)	78(8)	4(5)
N1	38(7)	24(4)	34(5)	4(4)	18(5)	1(4)
N2	31(6)	37(5)	26(5)	1(4)	17(5)	1(4)
C3	26(7)	50(7)	22(5)	5(5)	10(6)	3(5)
C4	81(13)	52(8)	30(7)	11(6)	28(8)	13(7)
C5	21(7)	34(6)	33(6)	-3(4)	13(6)	-7(5)
C6	30(7)	27(5)	30(6)	1(4)	17(6)	0(5)
C7	33(7)	25(5)	32(6)	-1(4)	20(6)	0(5)
C8	49(10)	31(6)	55(8)	18(5)	36(8)	15(6)
C9	36(8)	22(5)	29(6)	2(4)	14(6)	2(5)
C10	54(9)	38(6)	32(6)	-2(5)	28(7)	4(6)
C11	27(7)	40(6)	38(6)	0(5)	25(6)	-2(5)
C12	21(7)	25(5)	39(6)	-4(4)	18(6)	-3(4)
C13	33(7)	24(5)	34(6)	2(4)	22(6)	3(5)
C14	31(8)	30(5)	32(6)	-4(5)	14(6)	4(5)
C15	57(10)	23(5)	59(8)	4(5)	38(8)	5(5)
C16	38(9)	28(6)	65(9)	2(6)	26(8)	-5(5)
C100	32(8)	28(5)	34(6)	0(4)	16(6)	-5(5)
C101	52(9)	56(7)	44(7)	-14(6)	38(7)	-17(6)
C200	34(8)	24(5)	40(7)	2(4)	16(6)	4(5)
C201	55(10)	36(6)	58(8)	-16(5)	42(8)	-10(6)

**Tab. 7.25:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al1	28(2)	23(1)	26(2)	1(1)	17(2)	0(1)
Al2	26(2)	23(1)	25(2)	0(1)	14(2)	0(1)
Al6	34(2)	23(1)	33(2)	0(1)	22(2)	1(1)
F171	59(6)	55(4)	54(5)	-37(4)	28(5)	-12(4)
F172	39(7)	142(10)	179(12)	-130(10)	39(8)	-31(6)
F173	278(19)	125(9)	121(9)	-66(8)	145(12)	-152(12)
F191	70(6)	40(4)	52(4)	19(3)	32(5)	2(4)
F192	58(5)	56(4)	35(4)	5(3)	29(4)	14(4)
F193	44(5)	54(4)	46(4)	12(3)	26(4)	10(3)
F211	40(5)	34(3)	53(4)	-3(3)	25(4)	0(3)
F212	28(5)	47(4)	48(4)	13(3)	9(4)	4(3)
F213	37(5)	87(6)	54(5)	-11(4)	31(4)	5(4)
F231	70(8)	40(5)	102(7)	-5(5)	-8(6)	32(4)
F232	121(11)	176(11)	29(5)	3(6)	5(6)	95(9)
F233	23(7)	225(15)	275(18)	216(14)	39(9)	36(7)
F251	43(5)	36(3)	41(4)	-16(3)	29(4)	-17(3)
F252	32(5)	47(4)	51(4)	-22(3)	19(4)	0(3)
F253	62(6)	53(4)	28(3)	-8(3)	27(4)	-22(3)
F271	133(11)	135(9)	51(5)	-40(6)	51(7)	-85(8)
F272	400(20)	49(5)	74(7)	26(5)	149(11)	77(9)
F273	88(9)	238(14)	50(6)	-30(7)	49(6)	13(8)
F291	125(9)	73(6)	91(6)	3(5)	90(7)	27(5)
F292	172(12)	27(4)	246(14)	-34(6)	177(12)	-20(5)
F293	59(8)	119(8)	81(7)	-15(6)	23(6)	30(6)
O2	25(5)	25(3)	23(4)	3(3)	13(4)	2(3)
O17	35(5)	38(4)	35(4)	-8(3)	26(4)	-9(3)
O18	49(6)	27(4)	52(5)	-11(3)	38(5)	-6(3)
O19	30(5)	40(4)	30(4)	11(3)	17(4)	8(3)
O20	56(6)	36(4)	43(5)	-1(3)	36(5)	6(4)
O21	27(5)	30(4)	33(4)	0(3)	19(4)	-1(3)
O22	29(5)	34(4)	41(4)	-6(3)	19(4)	-5(3)
O23	28(5)	35(4)	30(4)	6(3)	13(4)	1(3)
O24	33(5)	31(4)	31(4)	3(3)	19(4)	2(3)
O25	24(5)	22(3)	26(4)	1(3)	14(4)	-3(3)
O26	28(5)	29(4)	30(4)	-2(3)	15(4)	-5(3)
O27	47(6)	27(4)	40(4)	6(3)	30(5)	6(3)
O28	57(6)	22(4)	34(4)	1(3)	28(4)	-2(3)
O29	42(5)	17(3)	40(4)	0(3)	24(4)	0(3)
O30	99(9)	37(5)	141(10)	14(6)	103(9)	8(5)
N3	35(7)	30(5)	29(5)	-6(4)	16(5)	-6(4)
N4	40(7)	30(5)	32(5)	-4(4)	23(5)	-2(4)
C17	30(7)	25(5)	30(6)	-9(4)	16(6)	3(4)
C18	63(11)	41(7)	69(9)	-24(6)	49(9)	-24(7)
C19	32(8)	29(5)	33(6)	1(4)	20(6)	-1(5)
C20	48(9)	34(6)	37(6)	5(5)	27(7)	2(5)
C21	24(7)	25(5)	26(5)	1(4)	17(5)	4(4)
C22	33(8)	43(6)	38(7)	-1(5)	23(7)	3(5)
C23	34(8)	20(5)	31(6)	-1(4)	17(6)	-6(4)
C24	39(9)	33(6)	38(7)	6(5)	12(7)	-6(5)

**Tab. 7.25:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **7** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C25	16(7)	36(6)	25(5)	0(4)	12(5)	-4(4)
C26	26(7)	32(5)	28(6)	0(4)	16(6)	-2(5)
C27	30(8)	34(6)	32(6)	-2(5)	16(6)	0(5)
C28	61(11)	37(6)	48(8)	-15(6)	31(8)	-14(6)
C29	65(10)	34(6)	47(7)	0(5)	45(8)	10(6)
C30	56(10)	25(6)	67(9)	7(5)	43(9)	14(5)
C300	32(8)	41(6)	28(6)	-4(5)	19(6)	-4(5)
C301	40(9)	62(8)	46(8)	7(6)	29(7)	11(6)
C400	38(8)	21(5)	26(5)	3(4)	17(6)	0(4)
C401	47(9)	37(6)	49(7)	3(5)	29(7)	-6(6)

**Tab. 7.26:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Ga1	-1208(2)	3172(1)	-1643(1)	49(1)
Ga2	2102(2)	3190(1)	-1201(1)	49(1)
Ga3	511(2)	2494(1)	-1348(1)	53(1)
Ga4	-8644(2)	4994(1)	-2957(1)	50(1)
Ga6	-5360(2)	4990(1)	-2414(1)	53(1)
Ga9	-6949(2)	5667(1)	-2875(1)	59(1)
O15	-6151(13)	4744(3)	-1772(5)	77(5)
O16	-8339(11)	4723(3)	-2210(6)	67(4)
O17	-5843(11)	4629(4)	-3075(6)	81(5)
O18	-8000(11)	4683(3)	-3476(6)	63(4)
O19	-4397(14)	5186(3)	-2977(8)	99(6)
O20	-5372(12)	5666(3)	-3298(6)	68(4)
O21	-4590(14)	5303(4)	-1791(7)	86(5)
O22	-5806(15)	5761(4)	-2003(6)	90(5)
O23	-8084(14)	5668(3)	-3773(6)	77(5)
O24	-9310(12)	5226(3)	-3807(6)	57(4)
O25	-8569(13)	5754(3)	-2470(7)	76(4)
O26	-9615(12)	5284(3)	-2487(6)	69(4)
O27	-3750(13)	4765(4)	-2116(6)	86(5)
O28	-4286(18)	4274(6)	-1920(10)	152(9)
O29	-857(14)	3498(3)	-945(6)	83(5)
O30	1328(11)	3492(3)	-651(6)	63(4)
O31	-654(12)	3465(3)	-2271(6)	62(4)
O32	1679(10)	3490(3)	-1954(5)	49(4)
O33	-730(12)	2425(3)	-2190(7)	75(5)
O34	-1884(11)	2867(3)	-2411(5)	54(4)
O35	-1052(10)	2452(3)	-903(6)	57(4)
O36	-2163(12)	2958(3)	-1075(5)	83(5)
O37	1631(14)	2510(4)	-467(6)	77(5)
O38	2930(10)	2964(3)	-425(6)	59(4)
O39	3088(11)	2936(3)	-1722(6)	59(4)
O40	2029(12)	2454(4)	-1790(6)	73(5)

**Tab. 7.26:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
O41	492(11)	2038(3)	-1277(6)	65(4)
O42	2809(9)	1912(4)	-861(7)	95(5)
O200	-7048(11)	5217(2)	-2770(5)	41(3)
O300	467(11)	2950(3)	-1403(5)	42(3)
C15	-7387(18)	4675(5)	-1752(9)	70(7)
C16	-7460(20)	4484(7)	-1204(9)	109(10)
C17	-6950(20)	4590(5)	-3456(9)	63(7)
C18	-6540(20)	4376(7)	-3876(17)	148(12)
C19	-4445(19)	5399(9)	-3267(10)	118(12)
C20	-3940(30)	5501(8)	-3715(17)	175(15)
C21	-4830(20)	5564(7)	-1680(9)	83(9)
C22	-4190(30)	5740(10)	-1125(13)	147(14)
C23	-8881(17)	5480(5)	-4042(9)	50(6)
C24	-9240(20)	5468(5)	-4821(13)	128(11)
C25	-9466(18)	5556(6)	-2356(12)	84(8)
C26	-10320(30)	5602(12)	-1830(30)	310(30)
C27	-3417(12)	4514(7)	-1913(10)	99(10)
C28	-1950(13)	4429(6)	-1560(16)	162(15)
C29	291(18)	3554(5)	-556(8)	47(6)
C30	120(20)	3728(6)	-69(11)	98(8)
C31	590(20)	3542(5)	-2308(9)	66(7)
C32	620(30)	3804(10)	-2867(10)	301(16)
C33	-1490(30)	2583(5)	-2485(9)	74(7)
C34	-2250(20)	2506(7)	-3157(10)	83(8)
C35	-1883(14)	2677(3)	-809(7)	156(13)
C36	-2920(20)	2581(8)	-341(11)	111(10)
C37	2588(16)	2701(5)	-179(7)	68(7)
C38	3560(20)	2561(6)	432(9)	250(15)
C39	2840(20)	2647(6)	-1900(8)	60(7)
C40	3980(20)	2511(6)	-2293(10)	79(7)
C41	1524(11)	1849(4)	-1052(9)	117(9)
C42	1030(30)	1499(6)	-1021(15)	149(12)
C100	-4007(15)	3482(5)	-2286(10)	68(7)
C101	-5422(19)	3575(5)	-2533(10)	74(7)
C200	4730(30)	3551(6)	-763(12)	114(10)
C201	6140(20)	3759(6)	-451(13)	117(10)
C400	-11500(20)	4680(5)	-3376(10)	74(7)
C401	-12850(19)	4545(6)	-3639(10)	108(9)
C900	-6950(20)	6384(8)	-3209(10)	102(10)
C901	-6920(40)	6821(9)	-3356(17)	260(20)
F151	-6445(15)	4354(5)	-802(8)	191(8)
F152	-8342(14)	4616(5)	-819(7)	144(7)
F153	-8100(30)	4183(5)	-1351(7)	238(11)
F171	-5691(10)	4108(3)	-3753(5)	71(3)
F172	-7722(11)	4130(3)	-4166(5)	75(4)
F173	-6296(14)	4454(3)	-4465(6)	105(5)
F191	-4170(20)	5291(5)	-4356(10)	254(10)

**Tab. 7.26:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
F192	-3949(14)	5736(5)	-4184(7)	146(7)
F193	-2540(20)	5504(8)	-3648(10)	313(16)
F211	-3255(17)	5583(4)	-704(7)	153(7)
F212	-3400(18)	5996(5)	-1252(7)	170(8)
F213	-4889(19)	5859(9)	-712(9)	362(19)
F231	-10472(18)	5366(4)	-4947(6)	140(7)
F232	-9405(19)	5778(5)	-4897(10)	179(7)
F233	-8180(40)	5348(7)	-5051(9)	314(18)
F251	-11387(19)	5801(6)	-2275(9)	200(9)
F252	-11120(30)	5510(8)	-1683(12)	457(13)
F253	-9930(20)	5958(7)	-1664(11)	302(12)
F271	-1106(14)	4590(6)	-1734(10)	206(9)
F272	-2100(70)	4148(17)	-1060(19)	1320(50)
F273	-1678(17)	4170(5)	-1670(20)	400(30)
F291	-1023(11)	3820(5)	106(8)	221(9)
F292	1005(15)	3710(4)	504(6)	117(5)
F293	540(20)	4049(5)	-93(7)	162(7)
F311	-308(17)	3776(6)	-3321(8)	237(10)
F312	1480(30)	3978(5)	-2711(8)	296(13)
F313	1590(16)	3670(5)	-3226(7)	172(7)
F331	-1568(15)	2310(4)	-3485(6)	135(6)
F332	-3233(15)	2305(4)	-3096(6)	128(6)
F333	-2971(17)	2687(3)	-3585(6)	120(6)
F351	-3942(17)	2447(7)	-650(7)	265(11)
F352	-2410(20)	2342(4)	59(9)	245(8)
F353	-3250(20)	2812(5)	-11(9)	202(8)
F371	4055(17)	2806(4)	778(6)	140(6)
F372	2660(19)	2467(6)	837(7)	204(9)
F373	4248(18)	2296(7)	244(14)	323(14)
F391	5119(14)	2501(6)	-1963(7)	211(10)
F392	3562(19)	2283(5)	-2621(11)	244(8)
F393	4260(20)	2748(4)	-2733(7)	171(7)
F411	1998(19)	1346(6)	-711(15)	344(16)
F412	-39(15)	1469(4)	-807(10)	151(7)
F413	560(30)	1384(4)	-1542(11)	218(11)
N1	-3040(15)	3392(4)	-1962(7)	54(5)
N2	3769(16)	3435(4)	-989(7)	66(6)
N4	-10435(14)	4783(4)	-3190(7)	55(5)
N9	-6950(20)	6143(5)	-3026(8)	91(7)
H10A	-5479	3701	-2935	111*
H10B	-5747	3706	-2204	111*
H10C	-5983	3381	-2624	111*
H20A	6815	3613	-202	175*
H20B	5924	3929	-162	175*
H20C	6512	3857	-806	175*
H40A	-13272	4667	-4027	162*
H40B	-13416	4560	-3307	162*

**Tab. 7.26:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
H40C	-12760	4319	-3756	162*
H90A	-6237	6870	-3616	396*
H90B	-6705	6935	-2938	396*
H90C	-7815	6891	-3593	396*

**Tab. 7.27:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ga1	43(1)	55(2)	47(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Ga2	46(1)	52(2)	49(1)	2(1)	7(1)	-4(1)
Ga3	60(1)	46(1)	52(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
Ga4	44(1)	57(2)	47(1)	1(1)	3(1)	-6(1)
Ga6	44(1)	63(2)	51(1)	5(1)	2(1)	5(1)
Ga9	58(1)	56(2)	59(1)	-8(1)	5(1)	-1(1)
O15	71(9)	104(12)	46(8)	8(7)	-13(7)	-1(9)
O16	48(8)	76(10)	72(9)	-3(8)	-4(7)	7(7)
O17	28(7)	129(14)	77(9)	5(9)	-12(6)	-11(8)
O18	26(6)	86(11)	73(8)	7(7)	0(6)	30(7)
O19	70(9)	76(11)	154(13)	82(9)	25(9)	5(8)
O20	79(8)	54(9)	80(9)	-2(7)	36(7)	-38(8)
O21	80(10)	66(11)	90(10)	-4(8)	-34(8)	-33(9)
O22	118(12)	89(12)	55(8)	-14(8)	-5(8)	-6(10)
O23	109(11)	36(9)	80(9)	2(7)	5(8)	6(9)
O24	54(7)	53(9)	63(8)	-12(7)	8(6)	-1(7)
O25	76(9)	38(9)	117(11)	-23(8)	25(8)	29(7)
O26	63(8)	33(9)	111(10)	-25(8)	21(7)	-16(7)
O27	78(9)	106(13)	55(8)	42(8)	-31(7)	2(9)
O28	93(13)	170(20)	168(18)	3(15)	-22(12)	1(14)
O29	114(10)	53(10)	84(10)	6(7)	24(8)	61(8)
O30	44(7)	60(10)	87(9)	5(8)	19(7)	16(7)
O31	49(7)	57(10)	76(9)	20(7)	3(7)	5(7)
O32	27(6)	47(8)	64(8)	3(6)	-13(6)	13(6)
O33	53(8)	37(9)	116(11)	13(8)	-29(8)	3(7)
O34	42(7)	64(10)	49(7)	5(7)	-7(6)	0(7)
O35	57(8)	31(8)	83(9)	18(7)	10(7)	4(7)
O36	48(7)	172(16)	29(7)	-2(8)	7(6)	-6(9)
O37	94(10)	62(10)	64(8)	23(8)	-12(7)	-15(9)
O38	23(6)	54(9)	92(9)	12(7)	-10(6)	4(6)
O39	50(7)	46(9)	83(9)	7(7)	21(7)	-6(7)
O40	39(7)	83(12)	93(10)	5(9)	4(7)	-11(8)
O41	71(8)	59(9)	59(8)	8(7)	-3(7)	10(8)
O42	70(9)	72(12)	150(13)	7(10)	40(9)	21(9)
O200	48(6)	33(7)	49(7)	2(6)	26(5)	-9(6)
O300	40(6)	55(8)	32(6)	9(6)	5(5)	7(7)
C15	45(10)	90(16)	65(13)	29(11)	-17(10)	-65(11)
C16	52(12)	210(30)	45(12)	57(15)	-31(10)	-64(16)

**Tab. 7.27:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C17	89(16)	61(16)	43(11)	-9(10)	24(11)	4(14)
C18	39(13)	150(20)	250(30)	170(20)	27(16)	21(15)
C19	42(11)	270(40)	63(13)	-74(18)	56(10)	-54(18)
C20	140(20)	130(30)	190(30)	20(20)	-110(20)	70(20)
C21	79(15)	130(20)	28(11)	14(13)	-27(10)	-46(16)
C22	84(17)	280(40)	88(19)	40(20)	34(15)	-40(20)
C23	39(10)	34(13)	78(14)	9(11)	16(10)	-22(10)
C24	124(17)	22(12)	180(20)	67(13)	-120(16)	-41(13)
C25	22(10)	55(16)	180(20)	34(16)	28(12)	-14(11)
C26	16(14)	300(60)	540(80)	-140(50)	-90(30)	-20(20)
C27	49(14)	170(30)	67(16)	20(17)	-12(12)	4(17)
C28	6(10)	61(17)	410(40)	120(20)	19(16)	27(10)
C29	42(11)	62(15)	35(10)	-19(10)	2(9)	-26(10)
C30	62(13)	140(20)	74(14)	98(14)	-35(11)	-26(15)
C31	88(15)	59(15)	51(12)	-34(11)	16(12)	-14(13)
C32	171(18)	610(40)	66(12)	227(18)	-120(12)	-290(20)
C33	129(19)	47(16)	55(13)	-39(11)	40(12)	-33(14)
C34	69(14)	120(20)	54(13)	-5(15)	1(11)	-38(16)
C35	112(14)	350(40)	3(9)	-22(14)	13(10)	-205(18)
C36	112(17)	170(30)	62(14)	48(15)	36(13)	-66(19)
C37	72(13)	70(16)	52(12)	0(11)	-8(10)	68(12)
C38	410(30)	280(30)	18(11)	50(14)	-79(16)	-320(20)
C39	62(13)	79(17)	28(10)	-23(10)	-20(9)	30(13)
C40	83(15)	85(18)	75(14)	-34(14)	31(12)	-7(15)
C41	190(30)	75(18)	106(16)	-86(14)	82(17)	-27(19)
C42	160(20)	71(18)	180(30)	-87(17)	-70(20)	90(17)
C100	8(8)	83(16)	112(16)	61(13)	9(9)	8(9)
C101	70(14)	64(17)	93(16)	0(13)	28(12)	-6(13)
C200	200(30)	64(19)	86(17)	-1(14)	50(18)	54(19)
C201	74(16)	100(20)	190(30)	3(19)	52(17)	-22(16)
C400	88(15)	67(17)	78(14)	24(12)	39(12)	15(13)
C401	51(13)	170(20)	106(16)	-109(16)	12(12)	-19(15)
C900	45(12)	200(30)	66(14)	37(17)	18(11)	49(16)
C901	290(40)	240(40)	200(40)	-20(30)	-100(30)	210(30)
F151	98(10)	320(20)	170(13)	165(14)	58(9)	85(13)
F152	114(10)	210(18)	121(11)	72(11)	58(9)	13(12)
F153	450(30)	146(15)	77(11)	44(10)	-56(14)	-165(18)
F171	60(7)	69(8)	77(8)	-13(6)	-6(6)	19(6)
F172	78(7)	66(8)	83(7)	-20(6)	19(6)	4(7)
F173	165(12)	68(10)	89(9)	-11(7)	46(8)	-46(9)
F191	420(20)	200(20)	195(16)	-42(14)	203(16)	-189(18)
F192	108(10)	240(20)	112(10)	66(12)	68(8)	43(12)
F193	192(17)	590(50)	195(16)	220(20)	121(14)	50(20)
F211	178(15)	142(15)	97(10)	-37(10)	-75(10)	17(12)
F212	186(15)	189(18)	106(12)	-37(12)	-41(11)	-85(14)
F213	111(14)	820(60)	129(13)	-250(20)	-43(11)	-10(20)
F231	219(17)	107(12)	65(8)	31(8)	-45(10)	-68(12)
F233	650(50)	230(30)	92(13)	-14(15)	120(20)	-80(30)
F251	186(15)	250(20)	188(15)	-100(15)	105(13)	37(16)

**Tab. 7.27:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **8** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F252	670(20)	440(30)	426(19)	260(19)	512(16)	400(20)
F253	247(13)	420(30)	320(20)	-180(20)	260(13)	-150(20)
F271	40(8)	320(20)	267(19)	181(17)	42(10)	33(12)
F272	2000(100)	1220(100)	350(30)	-390(40)	-720(50)	1220(90)
F273	65(11)	51(13)	1050(90)	40(30)	20(20)	35(10)
F291	15(6)	420(30)	229(15)	-227(16)	25(8)	-18(11)
F292	160(12)	114(13)	86(9)	-21(8)	49(9)	24(10)
F293	256(19)	148(16)	104(11)	-43(11)	86(12)	21(15)
F311	132(13)	400(30)	158(14)	185(15)	-23(12)	-97(16)
F312	620(30)	205(18)	69(10)	-26(10)	69(16)	-300(20)
F313	168(13)	256(18)	118(10)	135(11)	90(9)	94(13)
F331	133(11)	212(17)	50(7)	-56(9)	-9(7)	46(12)
F332	132(12)	166(14)	78(9)	-76(9)	1(8)	-58(11)
F333	202(15)	81(11)	55(8)	-11(7)	-33(9)	16(11)
F351	211(13)	520(30)	63(9)	6(13)	33(10)	-285(17)
F352	450(20)	154(15)	210(13)	137(11)	257(14)	168(15)
F353	325(18)	147(17)	197(13)	-66(11)	212(13)	-111(14)
F371	167(13)	144(15)	77(9)	42(9)	-60(9)	-18(12)
F372	217(16)	260(20)	88(10)	44(13)	-97(11)	-113(17)
F373	120(13)	470(30)	390(30)	300(30)	86(16)	173(17)
F391	78(9)	450(30)	94(10)	-88(15)	-9(8)	118(14)
F392	263(15)	190(16)	352(18)	-204(14)	244(14)	-67(14)
F393	310(18)	138(15)	109(9)	21(9)	149(11)	96(14)
F411	133(14)	270(20)	540(40)	260(20)	-160(19)	-127(15)
F412	95(10)	110(15)	270(20)	17(13)	82(12)	10(10)
F413	410(30)	25(10)	230(20)	-24(12)	90(20)	6(16)
N1	77(10)	31(10)	73(10)	-9(8)	61(9)	-5(9)
N2	70(11)	70(14)	42(10)	-12(9)	-30(9)	-5(10)
N4	32(8)	63(12)	67(10)	19(9)	4(8)	-3(8)
N9	146(18)	64(14)	58(12)	22(10)	7(11)	50(14)

**Tab. 7.28:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **9**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
In1	-12197(1)	2554(1)	-5902(1)	19(1)
In2	-11384(1)	3108(1)	-8746(1)	22(1)
In3	-9061(1)	2000(1)	-6557(1)	22(1)
F1	-15310(8)	1597(5)	-10326(7)	54(2)
F2	-15948(9)	1411(7)	-8666(7)	74(3)
F3	-16332(8)	2508(6)	-9652(9)	78(3)
F31	-12198(11)	5589(4)	-6909(15)	106(5)
F32	-13986(15)	5307(7)	-8031(13)	122(5)
F33	-13720(18)	5155(5)	-6116(14)	131(7)
F51	-7845(9)	2237(5)	-2183(7)	65(2)
F52	-9446(8)	2969(7)	-1898(7)	77(3)
F53	-7826(13)	3441(6)	-2613(8)	95(4)

**Tab. 7.28:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **9** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
F71	-12247(7)	-260(4)	-5393(9)	59(2)
F72	-10212(10)	-528(4)	-5393(10)	73(3)
F73	-10653(11)	14(5)	-3801(7)	71(3)
F91	-5901(8)	3723(5)	-7645(10)	70(2)
F92	-7174(12)	4705(6)	-7425(15)	115(5)
F93	-7232(11)	4246(8)	-9162(11)	91(3)
F111	-10424(11)	1227(5)	-11543(6)	71(3)
F112	-8564(9)	842(7)	-10374(9)	82(3)
F113	-10394(11)	339(4)	-10197(8)	70(3)
F131	-14674(11)	2872(6)	-2172(8)	80(3)
F132	-15372(11)	1959(7)	-3476(9)	87(3)
F133	-13416(18)	1957(13)	-2295(15)	177(9)
O1	-13439(7)	2666(5)	-9183(6)	36(2)
O2	-13871(7)	2177(4)	-7425(6)	26(1)
O3	-12711(7)	3778(4)	-6344(6)	28(2)
O4	-12142(9)	4166(5)	-8101(7)	39(2)
O5	-10621(7)	2830(4)	-4246(6)	27(1)
O6	-8686(7)	2376(4)	-4631(6)	30(2)
O7	-11735(7)	1294(4)	-5446(6)	27(2)
O8	-9793(7)	910(4)	-5990(6)	27(1)
O9	-9342(8)	3615(5)	-8527(7)	35(2)
O10	-7904(7)	2960(4)	-7024(8)	37(2)
O11	-9233(7)	1489(5)	-8384(6)	32(2)
O12	-10801(8)	2139(4)	-9768(6)	32(2)
O13	-13534(7)	2380(4)	-4779(6)	28(2)
O14	-13529(12)	3552(6)	-3859(10)	62(3)
O100	-10872(6)	2572(4)	-7046(5)	22(1)
N2	-11738(10)	3725(5)	-10525(8)	31(2)
N3	-7105(8)	1411(6)	-6116(8)	32(2)
C1	-14090(9)	2291(6)	-8550(8)	24(2)
C2	-15437(10)	1942(7)	-9321(8)	32(2)
C3	-12614(10)	4257(6)	-7162(8)	26(2)
C4	-13117(12)	5108(6)	-7014(9)	32(2)
C5	-9397(9)	2660(6)	-3991(8)	25(2)
C6	-8628(10)	2827(6)	-2640(10)	34(2)
C7	-10830(10)	818(5)	-5549(9)	24(2)
C8	-10995(11)	10(7)	-5030(11)	38(2)
C9	-8243(11)	3491(6)	-7845(10)	31(2)
C10	-7130(12)	4041(7)	-7941(13)	44(3)
C11	-9970(10)	1611(5)	-9435(9)	26(2)
C12	-9854(12)	998(6)	-10446(10)	35(2)
C13	-13781(10)	2853(7)	-3979(11)	35(2)
C14	-14437(17)	2439(11)	-3017(14)	68(5)
C200	-11529(11)	4100(7)	-11332(10)	34(2)
C201	-11270(17)	4546(7)	-12318(12)	51(3)
C300	-6104(11)	1093(6)	-5964(9)	27(2)
C301	-4855(11)	637(7)	-5744(11)	39(3)

**Tab. 7.28:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **9** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
H20A	-10589	4932	-12001	76*
H20B	-12086	4804	-12743	76*
H20C	-10958	4206	-12884	76*
H30A	-4216	849	-5045	59*
H30B	-4482	661	-6463	59*
H30C	-5044	100	-5581	59*

**Tab. 7.29:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **9**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In1	20(1)	19(1)	19(1)	0(1)	5(1)	2(1)
In2	26(1)	20(1)	21(1)	3(1)	8(1)	3(1)
In3	20(1)	24(1)	23(1)	1(1)	7(1)	2(1)
F1	52(4)	63(5)	45(4)	-16(4)	5(3)	-16(4)
F2	57(5)	111(7)	45(4)	4(5)	-6(4)	-49(5)
F3	46(4)	68(5)	94(6)	-26(5)	-34(4)	21(5)
F31	80(7)	18(4)	221(15)	-32(6)	38(8)	-10(4)
F32	133(11)	81(8)	123(10)	-12(7)	-29(8)	69(8)
F33	248(18)	40(5)	159(12)	16(6)	158(13)	49(7)
F51	81(6)	68(5)	34(4)	-1(3)	-13(4)	30(4)
F52	55(5)	142(9)	34(4)	-23(5)	10(3)	35(6)
F53	133(10)	81(7)	54(5)	-2(5)	-11(5)	-75(7)
F71	29(4)	29(3)	117(7)	25(4)	11(4)	-7(3)
F72	83(7)	28(3)	134(9)	19(4)	79(7)	21(4)
F73	117(8)	57(5)	35(4)	17(3)	9(4)	-21(5)
F91	33(4)	61(5)	118(8)	17(5)	20(4)	1(4)
F92	101(8)	51(5)	226(15)	-55(7)	107(10)	-45(6)
F93	66(6)	115(9)	98(8)	35(7)	31(6)	-19(6)
F111	122(8)	56(5)	26(3)	-15(3)	-3(4)	30(5)
F112	57(5)	120(8)	73(6)	-51(6)	21(4)	21(5)
F113	107(8)	30(4)	75(6)	-24(4)	26(5)	-22(4)
F131	111(8)	88(7)	56(5)	-30(4)	51(5)	-38(6)
F132	110(8)	98(7)	70(6)	-34(6)	57(6)	-61(7)
F133	159(14)	270(20)	129(11)	133(14)	90(10)	138(15)
O1	31(4)	42(4)	34(4)	10(3)	5(3)	-7(3)
O2	30(4)	27(4)	21(3)	0(2)	4(3)	-3(3)
O3	32(4)	20(3)	36(4)	0(3)	15(3)	5(3)
O4	53(5)	36(4)	33(4)	6(3)	22(4)	6(4)
O5	26(4)	28(3)	24(3)	-4(2)	1(3)	-1(3)
O6	28(4)	34(4)	26(3)	-4(3)	2(3)	9(3)
O7	32(4)	21(3)	31(3)	9(3)	15(3)	8(3)
O8	26(4)	21(3)	37(4)	5(3)	14(3)	5(3)
O9	32(4)	40(4)	32(4)	6(3)	9(3)	-5(3)
O10	24(4)	32(4)	54(5)	10(3)	5(3)	3(3)
O11	30(4)	36(4)	30(4)	-2(3)	5(3)	8(3)
O12	51(4)	23(4)	24(3)	-1(3)	12(3)	6(3)

**Tab. 7.29:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **9** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O13	27(3)	33(4)	29(3)	-4(3)	15(3)	-1(3)
O14	85(7)	42(5)	64(6)	-21(5)	29(5)	-5(5)
O100	20(3)	27(3)	20(3)	4(3)	6(2)	4(3)
N2	44(5)	26(4)	27(4)	10(4)	13(4)	4(4)
N3	20(4)	42(5)	34(4)	2(4)	9(3)	8(4)
C1	24(5)	25(4)	27(5)	-2(4)	10(4)	6(4)
C2	25(5)	48(6)	24(5)	-2(5)	6(4)	-5(5)
C3	30(5)	25(5)	22(4)	-2(4)	7(4)	3(4)
C4	51(7)	19(5)	29(5)	-4(4)	12(5)	4(5)
C5	28(5)	25(5)	21(4)	3(4)	4(3)	-2(4)
C6	24(5)	35(5)	34(5)	-2(4)	-9(4)	2(4)
C7	26(5)	19(4)	29(5)	4(4)	7(4)	10(4)
C8	29(5)	36(6)	49(6)	8(5)	12(5)	11(5)
C9	30(6)	27(5)	38(5)	-3(4)	10(4)	-2(4)
C10	34(6)	36(6)	69(8)	8(6)	28(6)	-2(5)
C11	33(5)	16(4)	33(5)	-6(4)	17(4)	-3(4)
C12	44(6)	23(5)	37(6)	-5(4)	8(5)	4(5)
C13	21(5)	43(6)	43(6)	-13(5)	11(4)	-12(4)
C14	71(9)	85(12)	62(8)	-29(9)	45(8)	-39(9)
C200	31(5)	36(6)	34(5)	0(5)	3(4)	1(5)
C201	85(10)	35(6)	37(6)	3(5)	23(6)	-13(6)
C300	33(6)	21(4)	29(5)	9(4)	13(4)	1(4)
C301	28(5)	47(7)	43(6)	13(5)	9(5)	13(5)

**Tab. 7.30:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **10**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Ga1	3275(1)	361(1)	-8097(1)	39(1)
Ga2	2611(1)	-1277(1)	-7434(1)	36(1)
Ga3	1454(1)	275(1)	-6871(1)	44(1)
Ga4	-1177(2)	-406(1)	-10147(1)	115(1)
O1	3695(7)	1160(4)	-7423(4)	58(2)
O2	2470(7)	1077(4)	-6569(4)	54(2)
O3	798(6)	939(4)	-7599(4)	53(2)
O4	2072(6)	1015(4)	-8432(4)	55(2)
O5	3020(6)	-286(4)	-8915(3)	44(2)
O6	2503(7)	-1416(4)	-8457(3)	50(2)
O7	4652(6)	-150(4)	-7905(4)	52(2)
O8	4196(5)	-1279(4)	-7437(4)	50(2)
O9	2700(7)	-1341(4)	-6409(4)	57(2)
O10	1857(7)	-303(5)	-6034(4)	62(2)
O11	1032(5)	-1522(4)	-7418(5)	58(2)
O12	205(6)	-441(4)	-7070(4)	60(2)
O100	4163(7)	979(4)	-8755(4)	56(2)
O200	2833(5)	-2385(4)	-7382(4)	44(2)
O300	435(7)	845(4)	-6267(4)	57(2)

**Tab. 7.30:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **10** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
O400	2438(5)	-207(3)	-7473(3)	36(1)
C1	3261(11)	1349(5)	-6838(7)	59(3)
C2	3882(13)	1967(7)	-6451(8)	85(5)
F1	4140(30)	1724(11)	-5850(12)	330(15)
F2	3300(20)	2560(13)	-6391(18)	610(40)
F3	4730(20)	2133(16)	-6790(12)	410(20)
C3	1178(9)	1136(5)	-8181(6)	47(2)
C4	448(11)	1598(8)	-8632(6)	82(5)
F31	940(16)	2169(15)	-8855(14)	380(20)
F32	-343(18)	1812(17)	-8284(9)	336(16)
F33	140(20)	1201(11)	-9132(12)	372(19)
C5	2655(8)	-962(6)	-8954(5)	42(2)
C6	2340(12)	-1251(7)	-9671(6)	65(3)
C7	4865(8)	-775(6)	-7631(6)	44(2)
C8	6068(8)	-1004(6)	-7534(6)	58(3)
F71	6134(8)	-1751(11)	-7405(12)	361(17)
F72	6484(10)	-616(11)	-7002(11)	302(12)
F73	6611(10)	-842(12)	-8113(10)	335(16)
C9	2388(10)	-898(7)	-5936(6)	58(3)
C10	2619(15)	-1141(9)	-5180(7)	87(5)
C11	234(8)	-1103(6)	-7290(6)	52(3)
C12	-900(6)	-1502(5)	-7343(6)	76(4)
F111	-800(6)	-2155(7)	-7653(9)	191(7)
F112	-1547(8)	-1071(7)	-7696(10)	222(8)
F113	-1283(9)	-1607(10)	-6724(8)	291(13)
C100	4148(10)	1682(6)	-8774(6)	52(3)
C101	4717(16)	2944(7)	-9160(9)	92(5)
C102	5680(20)	1737(12)	-9573(16)	179(12)
C200	2318(8)	-2908(6)	-7615(6)	49(2)
C201	1842(12)	-4228(7)	-7852(12)	105(6)
C202	3572(16)	-3858(8)	-7400(16)	172(12)
C300	215(9)	746(7)	-5657(6)	55(3)
C301	-454(13)	1122(11)	-4501(8)	98(5)
C302	-326(12)	2026(8)	-5479(8)	82(5)
N100	4802(10)	2119(6)	-9153(7)	80(4)
N200	2510(6)	-3616(5)	-7591(6)	59(2)
N300	-172(8)	1255(7)	-5228(6)	69(3)
Cl1	-1728(5)	-1524(3)	-10437(5)	150(3)
Cl2	46(5)	-30(3)	-10855(3)	118(2)
Cl3	-2523(7)	402(5)	-10257(8)	263(6)
Cl4	-448(12)	-457(6)	-9120(4)	241(5)
H6A	2066	-1776	-9633	97*
H6B	2969	-1245	-9978	97*
H6C	1779	-920	-9866	97*
H10A	3053	-1609	-5180	131*
H10B	1938	-1237	-4937	131*
H10C	3011	-731	-4941	131*

**Tab. 7.30:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **10** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
H10J	3626	1935	-8495	62*
H10D	4153	3106	-8835	139*
H10E	4535	3118	-9632	139*
H10F	5405	3169	-9019	139*
H10G	5662	1183	-9488	268*
H10H	6378	1942	-9433	268*
H10I	5560	1836	-10070	268*
H20G	1675	-2768	-7850	58*
H20A	1123	-4028	-7957	158*
H20B	1787	-4632	-7499	158*
H20C	2162	-4439	-8278	158*
H20D	3965	-3425	-7198	258*
H20E	3951	-4042	-7816	258*
H20F	3524	-4272	-7057	258*
H30G	337	248	-5473	65*
H30A	-319	585	-4383	147*
H30B	-1217	1239	-4431	147*
H30C	-17	1453	-4202	147*
H30D	-106	2057	-5969	123*
H30E	110	2380	-5200	123*
H30F	-1086	2166	-5438	123*

**Tab. 7.31:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **10**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ga1	53(1)	26(1)	39(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)
Ga2	38(1)	26(1)	46(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Ga3	55(1)	31(1)	44(1)	4(1)	13(1)	10(1)
Ga4	131(2)	77(1)	135(2)	-17(1)	27(1)	-7(1)
O1	88(5)	38(4)	47(4)	-6(3)	1(4)	-21(4)
O2	65(5)	42(4)	55(4)	-11(3)	12(4)	-1(4)
O3	63(4)	32(3)	65(5)	2(3)	2(4)	23(3)
O4	53(4)	51(4)	59(5)	18(4)	12(4)	15(4)
O5	61(4)	33(3)	39(4)	-3(3)	8(3)	-14(3)
O6	71(5)	38(4)	40(3)	-5(3)	6(4)	-8(4)
O7	43(4)	42(4)	73(5)	5(4)	6(3)	-15(3)
O8	36(3)	36(3)	79(5)	6(4)	10(4)	-4(3)
O9	88(6)	39(4)	44(4)	0(3)	8(4)	15(4)
O10	81(5)	60(5)	43(4)	5(4)	20(4)	34(5)
O11	36(3)	32(3)	105(6)	4(4)	-4(4)	8(3)
O12	52(4)	38(4)	91(6)	-7(4)	18(4)	16(3)
O100	72(5)	32(4)	63(5)	6(3)	19(4)	-5(3)
O200	34(3)	32(3)	66(5)	-7(3)	-2(3)	2(3)
O300	70(5)	52(4)	48(5)	2(3)	11(4)	22(4)
O400	39(3)	31(3)	36(3)	-3(3)	-2(3)	2(3)
C1	95(9)	20(4)	62(7)	-2(5)	2(7)	10(5)

**Tab. 7.31:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **10** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C2	133(13)	55(7)	68(9)	-27(7)	11(9)	-29(9)
F1	350(30)	370(30)	270(30)	20(20)	-60(20)	-60(30)
F2	640(60)	590(60)	590(60)	-70(40)	40(40)	-30(40)
F3	410(40)	410(40)	410(40)	0(30)	70(30)	-90(30)
C3	72(7)	24(4)	44(6)	7(4)	-14(6)	4(4)
C4	119(13)	83(10)	45(7)	14(7)	18(8)	35(9)
F31	420(40)	350(30)	390(40)	110(30)	-50(30)	100(30)
F32	330(30)	360(30)	310(30)	20(30)	60(30)	20(30)
F33	410(40)	380(40)	320(30)	-40(30)	-40(30)	30(30)
C5	36(5)	41(5)	47(6)	-4(4)	2(4)	2(4)
C6	95(9)	46(6)	53(6)	-14(5)	3(6)	-8(7)
C7	48(5)	42(6)	42(6)	-10(5)	3(5)	2(5)
C8	48(6)	59(6)	68(8)	-16(6)	-10(6)	-3(5)
F71	450(40)	260(30)	360(30)	-50(30)	110(30)	-10(30)
F72	350(30)	270(20)	290(30)	20(20)	-30(20)	0(20)
F73	390(30)	330(30)	280(30)	90(20)	30(30)	-70(30)
C9	57(7)	52(6)	64(7)	5(5)	9(6)	23(5)
C10	126(12)	85(10)	50(7)	16(7)	9(8)	39(10)
C11	37(5)	51(7)	69(7)	17(6)	1(5)	2(5)
C12	37(5)	61(7)	128(12)	-8(8)	-6(7)	22(5)
F111	96(8)	167(13)	310(20)	-84(14)	8(11)	1(8)
F112	169(13)	162(14)	340(20)	3(15)	-31(16)	9(12)
F113	250(20)	310(30)	320(30)	-50(20)	150(20)	-120(20)
C100	71(7)	44(6)	41(6)	-8(5)	4(5)	-10(5)
C101	140(14)	45(7)	92(11)	16(7)	-3(10)	-22(8)
C102	170(20)	91(13)	280(30)	77(17)	130(20)	5(13)
C200	43(5)	43(6)	60(7)	-1(5)	-4(5)	-2(4)
C201	81(9)	41(6)	193(19)	-22(9)	-38(11)	-5(7)
C202	123(14)	49(8)	340(30)	-14(13)	-146(19)	3(9)
C300	58(6)	52(6)	53(7)	-3(5)	17(5)	21(5)
C301	96(11)	138(14)	60(9)	-11(9)	21(8)	46(10)
C302	83(9)	68(8)	95(11)	-41(8)	-22(8)	27(7)
N100	95(8)	39(5)	106(9)	17(6)	16(7)	-15(5)
N200	45(4)	33(4)	98(7)	-2(5)	1(5)	10(4)
N300	57(6)	84(7)	66(7)	-21(6)	9(5)	23(6)
Cl1	108(4)	79(3)	263(8)	-16(4)	14(4)	-16(3)
Cl2	130(4)	76(3)	149(5)	27(3)	13(3)	0(3)
Cl3	171(6)	120(5)	499(18)	-28(9)	110(9)	53(5)
Cl4	405(16)	218(9)	102(5)	-4(6)	33(7)	-23(11)

**Tab. 7.32:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Na1	7846(1)	3250(1)	2995(1)	28(1)
O1	3064(2)	800(2)	2611(1)	35(1)
O2	2541(2)	-487(2)	3384(1)	37(1)

**Tab. 7.32:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
C1	3080(3)	212(3)	3141(2)	29(1)
C2	3834(3)	376(3)	3582(2)	43(1)
F1	4684(2)	839(2)	3220(1)	57(1)
F2	4242(2)	-444(2)	3900(2)	75(1)
F3	3303(2)	940(2)	4077(2)	80(1)
Na2	1815(1)	1934(1)	2142(1)	30(1)
Na3	974(1)	9503(1)	3042(1)	32(1)
O3	3362(2)	2283(2)	1292(1)	36(1)
O4	2935(2)	2806(2)	273(1)	41(1)
C3	3539(3)	2672(3)	684(2)	29(1)
C4	4658(3)	3051(3)	393(2)	44(1)
F4	5380(10)	2670(12)	748(7)	90(5)
F5	4570(13)	4007(6)	362(9)	71(3)
F6	5067(9)	2849(10)	-262(5)	64(3)
Na4	9530(1)	1109(1)	2116(1)	31(1)
Na5	1690(1)	6854(1)	5373(1)	32(1)
O5	1794(2)	9194(2)	1889(1)	40(1)
O6	1341(2)	10722(2)	1430(1)	33(1)
C5	1878(3)	9889(3)	1429(2)	32(1)
C6	2776(4)	9738(3)	765(3)	55(1)
F7	3153(9)	8810(6)	749(6)	99(4)
F8	3597(8)	10203(7)	719(7)	105(4)
F9	2392(8)	10011(9)	213(4)	115(4)
Na6	169(1)	4017(1)	2972(1)	31(1)
Na7	5220(1)	3210(1)	3128(1)	35(1)
O7	9265(2)	3890(2)	2104(1)	30(1)
O8	10296(2)	2679(2)	1523(1)	33(1)
C7	9669(3)	3463(3)	1579(2)	29(1)
C8	9332(4)	3958(3)	912(2)	56(1)
F10	9296(2)	4929(2)	858(1)	71(1)
F11	8320(3)	3781(2)	927(2)	93(1)
F12	9988(3)	3668(2)	349(1)	128(2)
Na8	1391(1)	2017(1)	508(1)	37(1)
Na9	4467(1)	1834(1)	2070(1)	35(1)
O9	7858(2)	2081(2)	2262(1)	34(1)
O10	6081(2)	2213(2)	2270(1)	36(1)
C9	7057(3)	1913(2)	2073(2)	29(1)
C10	7324(3)	1243(4)	1496(3)	60(1)
F13	6529(11)	821(12)	1435(9)	77(4)
F14	8265(5)	712(7)	1425(5)	83(2)
F15	7554(5)	1879(5)	851(3)	69(2)
Na10	8693(1)	5654(1)	2111(1)	33(1)
Na11	3332(1)	8021(1)	3882(1)	37(1)
O11	9359(2)	2501(2)	3590(1)	30(1)
O12	10364(2)	1270(2)	3015(1)	28(1)
C11	9893(3)	1676(2)	3550(2)	25(1)
C12	10005(3)	1080(3)	4236(2)	43(1)

**Tab. 7.32:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
F16	10047(2)	117(2)	4221(1)	63(1)
F17	10910(2)	1214(2)	4389(2)	80(1)
F18	9186(2)	1321(2)	4766(1)	84(1)
Na12	3194(1)	2494(1)	6530(1)	42(1)
Na13	7031(1)	6615(1)	835(1)	52(1)
O13	6400(2)	2822(2)	3889(1)	35(1)
O14	6716(2)	2424(2)	4950(1)	36(1)
C13	6184(3)	2467(2)	4509(2)	26(1)
C14	5116(3)	1998(3)	4745(2)	30(1)
F19	4638(2)	2067(2)	5422(1)	43(1)
F20	4381(2)	2416(2)	4389(1)	41(1)
F21	5284(2)	1052(1)	4673(1)	46(1)
Na14	107(1)	2432(2)	7500(1)	68(1)
Na15	2631(1)	7671(1)	2123(1)	61(1)
O15	750(2)	414(2)	7196(1)	37(1)
O16	1734(2)	1672(2)	6879(1)	39(1)
C15	1560(3)	823(3)	6869(2)	31(1)
C16	2449(3)	233(3)	6373(3)	58(1)
F22	2139(8)	-554(6)	6248(6)	91(3)
F23	3208(5)	-187(6)	6751(5)	110(2)
F24	2980(9)	711(5)	5855(5)	128(4)
O17	6451(2)	4381(2)	2635(1)	36(1)
O18	7054(2)	5617(2)	1842(1)	40(1)
C17	6399(3)	5029(3)	2147(2)	33(1)
C18	5370(3)	5139(3)	1875(3)	53(1)
F25	4845(7)	4378(7)	2022(5)	63(2)
F26	5612(7)	5360(7)	1171(4)	93(3)
F27	4657(6)	5858(5)	2119(6)	97(3)
O19	1636(2)	5556(2)	6338(1)	30(1)
O20	2208(2)	4021(2)	6727(1)	36(1)
C19	2205(3)	4745(3)	6293(2)	29(1)
C20	3038(4)	4655(3)	5595(2)	64(1)
F28	3374(10)	3774(8)	5427(7)	89(4)
F29	3949(7)	5038(7)	5622(7)	102(3)
F30	2663(14)	5189(13)	5078(6)	97(4)
O21	481(2)	5503(2)	2276(1)	38(1)
O22	1543(2)	6704(2)	1960(1)	41(1)
C21	1289(3)	5897(3)	1923(2)	30(1)
C22	2058(4)	5326(3)	1349(3)	54(1)
F31	1972(10)	5701(6)	740(4)	109(3)
F32	1774(6)	4411(4)	1421(4)	91(2)
F33	3022(5)	5207(10)	1386(6)	130(3)
O23	1758(2)	7261(2)	4183(1)	36(1)
O24	967(2)	7765(2)	3289(1)	39(1)
C23	1028(3)	7325(2)	3872(2)	28(1)
C24	25(3)	6814(3)	4274(2)	45(1)
F34	-184(15)	6146(12)	3940(9)	75(5)

**Tab. 7.32:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
F35	-861(9)	7458(12)	4381(10)	74(4)
F36	119(12)	6397(11)	4908(6)	68(4)
O25	8491(2)	7456(2)	665(1)	34(1)
O26	9124(2)	7223(2)	1632(1)	35(1)
C25	9071(3)	7607(2)	1041(2)	28(1)
C26	9873(4)	8363(3)	710(2)	51(1)
F37	9789(12)	9072(9)	1065(7)	109(5)
F38	9867(8)	8704(7)	52(4)	67(2)
F39	10896(6)	7923(10)	652(7)	95(4)
O27	3624(2)	2935(2)	2868(1)	34(1)
O28	1849(2)	3114(2)	2870(1)	36(1)
C28	2664(3)	3284(3)	3040(2)	30(1)
C27	2432(3)	4044(4)	3557(3)	61(1)
F40	3282(8)	4386(9)	3617(6)	90(4)
F41	2142(5)	3479(5)	4243(3)	79(2)
F42	1563(7)	4606(6)	3570(5)	90(3)
O29	3960(2)	7789(2)	2580(2)	56(1)
O30	5215(2)	7703(2)	3172(2)	54(1)
C29	4873(3)	7863(3)	2640(2)	38(1)
C30	5660(4)	8266(4)	1979(3)	58(1)
F43	5663(3)	7856(2)	1425(2)	91(1)
F44	5404(3)	9209(2)	1838(2)	102(1)
F45	6691(2)	8126(3)	2035(2)	103(1)

**Tab. 7.33:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Na1	25(1)	33(1)	25(1)	-1(1)	-5(1)	-6(1)
O1	34(1)	36(2)	34(2)	4(1)	-14(1)	-4(1)
O2	33(1)	36(2)	44(2)	3(1)	-15(1)	-9(1)
C1	23(2)	31(2)	33(2)	-2(2)	-10(2)	-3(2)
C2	39(2)	43(2)	45(3)	10(2)	-13(2)	-13(2)
F1	39(1)	70(2)	67(2)	19(1)	-24(1)	-26(1)
F2	84(2)	59(2)	104(2)	41(2)	-72(2)	-33(1)
F3	76(2)	114(2)	65(2)	-39(2)	-17(2)	-31(2)
Na2	26(1)	34(1)	26(1)	-1(1)	-5(1)	-6(1)
Na3	28(1)	30(1)	37(1)	-4(1)	-10(1)	-4(1)
O3	33(1)	49(2)	25(2)	2(1)	-6(1)	-8(1)
O4	36(1)	58(2)	31(2)	2(1)	-13(1)	-10(1)
C3	28(2)	35(2)	23(2)	-2(2)	-7(2)	-3(2)
C4	35(2)	60(3)	32(3)	5(2)	-7(2)	-7(2)
F4	33(3)	142(10)	79(7)	50(7)	-20(4)	-17(4)
F5	73(5)	63(4)	73(9)	-13(4)	2(5)	-40(4)
F6	45(5)	81(5)	46(4)	0(3)	16(3)	-15(4)
Na4	24(1)	35(1)	30(1)	-1(1)	-5(1)	-3(1)
Na5	32(1)	36(1)	24(1)	0(1)	-6(1)	-5(1)

**Tab. 7.33:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O5	49(2)	34(2)	34(2)	1(1)	-12(1)	-1(1)
O6	29(1)	31(1)	33(2)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C5	32(2)	38(2)	28(2)	-6(2)	-12(2)	-1(2)
C6	51(3)	52(3)	48(3)	-12(2)	5(2)	4(2)
F7	99(6)	57(4)	94(8)	-18(4)	26(5)	37(4)
F8	76(5)	84(6)	117(8)	-20(5)	43(4)	-29(4)
F9	115(6)	171(9)	27(4)	-16(5)	3(4)	42(6)
Na6	24(1)	34(1)	33(1)	0(1)	-6(1)	-3(1)
Na7	27(1)	45(1)	33(1)	0(1)	-9(1)	-8(1)
O7	30(1)	33(1)	25(2)	-4(1)	-3(1)	-6(1)
O8	33(1)	30(1)	30(2)	0(1)	-4(1)	-2(1)
C7	29(2)	30(2)	26(2)	2(2)	-4(2)	-9(2)
C8	76(3)	41(3)	38(3)	-3(2)	-8(2)	17(2)
F10	96(2)	48(2)	43(2)	15(1)	-1(1)	13(1)
F11	118(3)	89(2)	99(3)	-5(2)	-79(2)	2(2)
F12	210(4)	101(2)	21(2)	-1(2)	-9(2)	85(2)
Na8	37(1)	45(1)	25(1)	1(1)	-5(1)	-8(1)
Na9	26(1)	48(1)	32(1)	-2(1)	-8(1)	-7(1)
O9	23(1)	39(1)	40(2)	-9(1)	-8(1)	-4(1)
O10	21(1)	47(2)	38(2)	-5(1)	-5(1)	-4(1)
C9	26(2)	32(2)	31(2)	-4(2)	-9(2)	-6(2)
C10	43(2)	77(3)	70(3)	-37(3)	-19(2)	1(2)
F13	92(5)	67(7)	93(7)	-24(5)	-37(5)	-34(6)
F14	68(4)	108(6)	87(6)	-73(4)	-45(4)	54(4)
F15	53(3)	110(5)	36(3)	-31(3)	4(2)	-3(3)
Na10	29(1)	35(1)	34(1)	1(1)	-8(1)	-6(1)
Na11	31(1)	44(1)	31(1)	3(1)	-5(1)	-7(1)
O11	30(1)	27(1)	28(2)	0(1)	-4(1)	2(1)
O12	29(1)	27(1)	25(2)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C11	22(2)	31(2)	23(2)	0(2)	-7(2)	-5(2)
C12	54(3)	41(2)	26(2)	-3(2)	-9(2)	12(2)
F16	94(2)	35(1)	36(2)	8(1)	-1(1)	16(1)
F17	96(2)	92(2)	70(2)	-10(2)	-61(2)	9(2)
F18	110(2)	69(2)	27(2)	9(1)	15(1)	47(2)
Na12	30(1)	34(1)	59(1)	-3(1)	-8(1)	-4(1)
Na13	50(1)	74(1)	34(1)	16(1)	-14(1)	-31(1)
O13	29(1)	47(2)	25(2)	4(1)	-4(1)	-10(1)
O14	32(1)	46(2)	32(2)	0(1)	-12(1)	-9(1)
C13	23(2)	29(2)	26(2)	-4(2)	-7(2)	0(1)
C14	29(2)	32(2)	26(2)	0(2)	-4(2)	-1(2)
F19	33(1)	58(1)	30(1)	-1(1)	4(1)	-6(1)
F20	28(1)	54(1)	43(1)	4(1)	-14(1)	-7(1)
F21	44(1)	33(1)	59(2)	-7(1)	-9(1)	-10(1)
Na14	35(1)	126(2)	54(1)	-52(1)	-19(1)	16(1)
Na15	46(1)	38(1)	112(2)	-3(1)	-42(1)	-7(1)
O15	26(1)	40(2)	41(2)	2(1)	-6(1)	-7(1)
O16	36(1)	34(2)	47(2)	-6(1)	-6(1)	-11(1)
C15	23(2)	34(2)	35(2)	-1(2)	-8(2)	-5(2)
C16	39(2)	45(3)	76(3)	-10(2)	8(2)	-8(2)

**Tab. 7.33:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F22	62(4)	82(5)	124(8)	-66(5)	4(4)	0(4)
F23	44(3)	97(5)	180(7)	-21(5)	-33(4)	26(3)
F24	123(8)	70(4)	102(7)	9(5)	79(5)	6(5)
O17	34(1)	37(2)	34(2)	8(1)	-10(1)	-5(1)
O18	35(1)	47(2)	40(2)	8(1)	-14(1)	-16(1)
C17	34(2)	35(2)	32(2)	2(2)	-12(2)	-8(2)
C18	46(2)	48(3)	67(3)	21(2)	-24(2)	-22(2)
F25	50(3)	69(4)	78(5)	40(4)	-40(3)	-36(3)
F26	85(6)	165(8)	49(4)	41(4)	-44(4)	-72(5)
F27	60(4)	57(4)	175(8)	-10(5)	-47(5)	14(3)
O19	28(1)	29(1)	31(2)	-6(1)	-5(1)	1(1)
O20	44(2)	31(2)	30(2)	-2(1)	-10(1)	0(1)
C19	31(2)	26(2)	29(2)	-6(2)	-8(2)	-2(2)
C20	84(3)	42(3)	42(3)	-4(2)	2(3)	20(3)
F28	126(9)	44(4)	49(5)	-8(3)	20(6)	43(5)
F29	63(4)	81(7)	111(6)	-5(6)	44(4)	3(4)
F30	170(10)	58(7)	29(5)	-6(4)	-1(5)	40(7)
O21	29(1)	40(2)	43(2)	9(1)	-9(1)	-10(1)
O22	41(1)	37(2)	47(2)	-7(1)	-12(1)	-12(1)
C21	24(2)	32(2)	34(2)	-2(2)	-12(2)	-2(2)
C22	52(3)	52(3)	52(3)	-12(2)	-8(2)	1(2)
F31	172(8)	78(5)	38(4)	-4(3)	10(4)	19(5)
F32	98(5)	43(3)	99(5)	-37(3)	27(4)	-1(3)
F33	40(3)	183(9)	163(8)	-92(7)	-6(4)	19(5)
O23	36(1)	46(2)	29(2)	1(1)	-14(1)	-13(1)
O24	52(2)	39(2)	33(2)	3(1)	-20(1)	-12(1)
C23	36(2)	23(2)	29(2)	-3(2)	-13(2)	-2(2)
C24	36(2)	62(3)	38(3)	2(2)	-16(2)	-11(2)
F34	65(6)	72(7)	93(7)	-19(6)	-10(5)	-42(6)
F35	42(4)	124(6)	40(8)	-3(5)	-2(4)	13(4)
F36	46(4)	107(9)	48(4)	30(5)	-13(3)	-36(5)
O25	31(1)	48(2)	24(2)	-3(1)	-6(1)	-11(1)
O26	42(1)	36(2)	28(2)	2(1)	-14(1)	-5(1)
C25	29(2)	27(2)	26(2)	-2(2)	-8(2)	0(2)
C26	59(3)	55(3)	45(3)	5(2)	-23(2)	-24(2)
F37	154(9)	69(6)	96(7)	-31(6)	5(6)	-53(6)
F38	80(5)	85(5)	38(3)	26(3)	-14(3)	-52(4)
F39	41(4)	143(6)	82(8)	46(5)	-13(4)	-23(4)
O27	20(1)	44(2)	36(2)	-5(1)	-5(1)	-1(1)
O28	24(1)	44(2)	41(2)	-6(1)	-11(1)	-2(1)
C28	27(2)	35(2)	26(2)	-1(2)	-6(2)	-6(2)
C27	41(3)	83(4)	64(4)	-35(3)	-18(3)	4(3)
F40	87(6)	99(7)	86(7)	-46(5)	10(5)	-58(6)
F41	68(4)	127(6)	35(3)	-27(4)	2(3)	-2(4)
F42	106(6)	94(6)	86(7)	-62(5)	-59(5)	63(5)
O29	34(2)	75(2)	60(2)	-12(2)	-12(1)	-9(1)
O30	35(2)	88(2)	39(2)	-13(2)	-8(1)	-7(1)
C29	31(2)	45(2)	38(3)	-12(2)	-9(2)	0(2)
C30	50(3)	64(3)	54(3)	-9(3)	-3(2)	-10(2)

**Tab. 7.33:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F43	101(2)	123(3)	38(2)	-21(2)	1(2)	-11(2)
F44	107(2)	65(2)	107(3)	16(2)	4(2)	-27(2)
F45	37(2)	174(3)	78(2)	-7(2)	11(1)	-19(2)

**Tab. 7.34:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **12**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Zn1	9105(1)	779(1)	7003(1)	57(1)
Zn2	11928(1)	2442(1)	9163(1)	54(1)
F1	13884(12)	-675(6)	11047(8)	166(5)
F2	11972(10)	-1662(5)	9752(6)	122(3)
F3	11739(14)	-731(6)	10678(8)	149(4)
F31	11273(11)	1987(11)	5755(8)	167(5)
F32	13556(10)	2127(10)	7307(7)	168(5)
F33	11996(16)	3344(9)	6575(10)	177(5)
F51	7483(10)	4374(6)	7456(12)	209(7)
F52	5844(13)	3516(8)	5967(11)	167(4)
F53	6200(11)	3123(7)	7309(9)	140(4)
F71	6001(18)	1112(6)	4519(7)	259(9)
F72	4282(12)	79(9)	3507(11)	208(7)
F73	5852(16)	369(9)	3475(11)	195(6)
O1	10474(9)	-25(5)	8391(6)	78(2)
O2	12264(8)	1071(5)	9827(5)	67(2)
O3	10288(8)	1372(5)	6688(6)	65(2)
O4	12287(8)	2364(5)	8199(6)	67(2)
O5	9716(9)	2929(5)	8321(7)	71(2)
O6	7811(8)	1867(5)	6894(6)	72(2)
O7	7866(8)	-402(4)	5972(6)	56(2)
O8	6516(7)	-1553(4)	4619(5)	49(2)
C1	11614(13)	199(8)	9393(10)	60(3)
C2	12341(16)	-736(9)	10218(10)	78(3)
C3	11491(13)	1996(8)	7246(10)	56(3)
C4	12093(16)	2286(12)	6716(12)	89(4)
C5	8274(13)	2678(8)	7441(10)	64(3)
C6	7061(18)	3425(11)	7148(18)	111(6)
C7	6779(11)	-628(7)	4958(8)	46(2)
C8	5765(15)	220(7)	4132(10)	59(3)

**Tab. 7.35:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **12**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Zn1	56(1)	39(1)	49(1)	-6(1)	26(1)	-4(1)
Zn2	57(1)	40(1)	50(1)	-6(1)	32(1)	-7(1)
F1	133(8)	86(5)	90(6)	26(5)	8(6)	-3(5)
F2	162(7)	39(4)	80(5)	2(3)	52(5)	-3(4)

**Tab. 7.35:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **12** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F3	241(11)	91(6)	132(8)	40(6)	136(9)	19(6)
F31	137(7)	304(14)	93(6)	-61(8)	92(6)	-87(9)
F32	86(6)	327(15)	109(7)	48(8)	74(6)	50(8)
F33	261(14)	140(8)	215(13)	9(8)	196(12)	-42(9)
F51	99(6)	77(5)	400(18)	-80(8)	155(9)	-15(5)
F52	123(8)	154(9)	200(12)	17(8)	103(9)	61(7)
F53	109(6)	154(7)	191(10)	-55(7)	117(7)	-10(6)
F71	350(16)	55(5)	81(6)	21(5)	41(8)	85(7)
F72	97(7)	169(9)	222(12)	138(9)	61(8)	55(7)
F73	280(13)	201(11)	242(13)	185(11)	233(12)	170(10)
O1	87(5)	46(4)	51(5)	-5(4)	29(5)	-14(4)
O2	74(4)	47(4)	44(4)	0(3)	27(4)	-10(3)
O3	60(4)	60(4)	51(4)	-8(4)	30(4)	4(4)
O4	64(4)	53(4)	58(5)	-16(4)	33(4)	-16(3)
O5	63(5)	67(4)	78(5)	-33(4)	47(5)	-21(4)
O6	57(4)	46(4)	77(5)	-18(4)	34(4)	-8(3)
O7	58(4)	38(3)	47(4)	-1(3)	27(4)	-2(3)
O8	52(4)	34(3)	38(4)	-9(3)	23(3)	-6(3)
C1	72(7)	42(6)	55(8)	-4(5)	40(7)	2(5)
C2	95(9)	55(7)	45(7)	5(6)	34(7)	-16(7)
C3	55(6)	50(5)	54(7)	-5(6)	35(6)	7(5)
C4	71(9)	127(13)	70(9)	-29(9)	50(8)	-16(8)
C5	61(7)	60(7)	83(8)	-19(6)	55(7)	-9(6)
C6	72(9)	82(9)	166(17)	-61(10)	78(12)	-36(8)
C7	46(5)	52(6)	36(6)	-1(5)	27(5)	0(5)
C8	76(8)	37(6)	61(8)	13(5)	46(7)	4(5)

**Tab. 7.36:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Zn1	2211(3)	8485(2)	2479(2)	36(1)
F1	-806(18)	10267(9)	698(11)	89(6)
F2	-2450(20)	9435(13)	1621(13)	127(8)
F3	-2270(20)	9344(10)	453(12)	97(7)
F4	6560(30)	7773(13)	4595(13)	127(9)
F5	6770(20)	8761(11)	3468(12)	101(7)
F6	5012(17)	8836(10)	4335(10)	90(5)
O1	777(16)	8945(10)	1592(10)	51(4)
O2	-580(20)	8048(12)	1191(14)	89(7)
O3	3646(18)	8226(10)	3396(9)	55(5)
O4	4968(16)	7045(9)	3759(11)	59(5)
N1	840(30)	7345(12)	3103(12)	61(7)
N2	919(19)	9156(11)	3155(11)	40(5)
N3	3531(19)	9666(12)	1829(10)	42(5)
N4	3550(20)	7779(12)	1846(11)	43(5)
C1	-240(30)	8751(15)	1294(14)	42(6)

**Tab. 7.36:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
C2	-1230(30)	9426(19)	995(17)	72(8)
C3	4680(20)	7747(14)	3734(12)	30(5)
C4	5690(30)	8291(17)	4053(15)	53(7)
C10	820(20)	5852(14)	3872(12)	42(6)
C11	1470(30)	6625(16)	3443(14)	52(6)
C12	-840(30)	5907(17)	3949(14)	57(7)
C13	-1540(20)	6660(14)	3631(12)	42(6)
C14	-610(20)	7387(15)	3208(13)	40(6)
C20	350(20)	9918(15)	2740(15)	50(6)
C21	-570(20)	10354(15)	3182(14)	51(6)
C22	740(20)	8809(14)	3912(12)	34(5)
C23	-780(20)	10048(14)	3907(13)	39(6)
C24	-250(30)	9274(17)	4343(16)	64(7)
C30	4530(30)	10671(18)	703(17)	72(8)
C31	3670(30)	9936(16)	1091(15)	58(7)
C32	4030(20)	10056(14)	2307(14)	38(6)
C33	4900(30)	10861(17)	1865(15)	60(7)
C34	5170(20)	11168(14)	1066(12)	34(5)
C40	4960(30)	7915(16)	1746(15)	59(7)
C41	2830(30)	7431(15)	1451(14)	56(7)
C42	3630(30)	7024(16)	978(14)	62(7)
C43	5290(30)	7046(15)	876(13)	49(6)
C44	5900(30)	7490(14)	1314(12)	42(6)
Zn2	2031(3)	3495(2)	2465(2)	37(1)
F7	-2937(19)	2659(10)	4633(11)	97(8)
F8	-1280(20)	3718(19)	4467(17)	178(13)
F9	-2680(40)	3756(19)	3588(17)	222(19)
F10	7180(20)	4302(13)	464(12)	123(9)
F11	6770(20)	4421(14)	1637(14)	121(8)
F12	5603(19)	5231(10)	732(12)	108(7)
O5	326(18)	3239(10)	3394(10)	59(5)
O6	-1007(17)	2024(10)	3795(12)	70(6)
O7	3733(17)	3939(11)	1545(9)	53(5)
O8	5135(18)	3065(11)	1157(11)	69(6)
N5	830(20)	2833(13)	1830(14)	66(7)
N6	3430(20)	2288(14)	2946(13)	69(6)
N7	3161(19)	4193(13)	3111(9)	43(5)
N8	904(17)	4634(10)	1820(9)	26(4)
C5	-700(20)	2741(14)	3753(12)	29(5)
C6	-1810(30)	3220(20)	4137(18)	75(8)
C7	4870(20)	3750(15)	1231(13)	39(6)
C8	6010(30)	4436(18)	982(17)	65(7)
C50	-550(30)	2891(16)	1793(14)	49(6)
C51	1670(30)	2374(15)	1467(14)	53(6)
C52	1060(30)	1938(18)	1033(16)	75(8)
C53	-530(30)	2079(16)	967(14)	55(7)
C54	-1270(30)	2513(16)	1338(13)	55(7)

**Tab. 7.36:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
C60	4840(30)	913(16)	3919(14)	49(6)
C61	5420(20)	1718(14)	3559(12)	35(5)
C62	4640(20)	2397(15)	3162(12)	38(5)
C63	3190(30)	895(17)	3827(15)	66(7)
C64	2470(30)	1646(16)	3455(14)	59(7)
C70	4640(30)	5344(16)	3102(14)	52(7)
C71	3160(30)	3879(16)	3837(15)	55(7)
C72	4010(30)	4226(16)	4304(15)	57(7)
C73	4730(20)	5071(15)	3890(13)	44(6)
C74	3810(20)	4919(14)	2689(13)	33(5)
C80	940(30)	4924(15)	1085(14)	54(6)
C81	120(30)	5116(16)	2270(16)	54(7)
C82	-530(30)	5798(16)	1849(14)	58(7)
C83	-500(20)	6191(16)	1100(14)	47(6)
C84	140(30)	5691(17)	678(16)	63(7)
H10A	1336	5341	4095	51*
H11A	2509	6637	3386	63*
H12A	-1409	5402	4227	68*
H13A	-2573	6698	3689	51*
H14A	-1054	7927	2990	48*
H20A	541	10162	2183	60*
H21A	-1004	10879	2903	62*
H22A	1195	8290	4188	41*
H23A	-1340	10363	4174	47*
H24A	-482	9034	4897	76*
H30A	4697	10843	145	86*
H3A	3194	9648	802	70*
H32A	3849	9841	2865	45*
H33A	5291	11175	2158	73*
H34A	5742	11673	787	41*
H40A	5396	8298	1958	71*
H41A	1790	7444	1473	67*
H42A	3099	6727	717	74*
H43A	5851	6792	556	59*
H44A	6931	7514	1329	51*
H50A	-1095	3192	2076	59*
H51A	2700	2353	1513	63*
H52A	1603	1587	802	90*
H53A	-1029	1845	644	66*
H54A	-2302	2573	1300	66*
H60A	5389	428	4190	59*
H61A	6442	1808	3588	42*
H62A	5017	2961	3048	46*
H63A	2651	366	4027	79*
H64A	1449	1715	3537	71*
H70A	5162	5856	2793	62*
H71A	2561	3382	4105	66*

**Tab. 7.36:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
H72A	4112	3923	4848	68*
H73A	5199	5392	4151	53*
H74A	3741	5158	2135	40*
H80A	1488	4641	786	65*
H81A	86	4939	2829	65*
H82A	-1139	6054	2151	69*
H83A	-867	6747	860	57*
H84A	61	5856	126	76*

**Tab. 7.37:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Zn1	38(2)	27(2)	47(2)	-15(2)	-6(2)	-1(1)
F1	86(12)	32(9)	146(16)	-19(10)	-43(11)	-17(8)
F2	150(20)	97(16)	129(18)	-36(14)	21(15)	41(14)
F3	136(17)	41(11)	119(16)	-19(11)	-78(13)	6(11)
F4	210(20)	67(14)	131(18)	-42(14)	-111(17)	11(15)
F5	95(14)	74(13)	126(17)	-29(12)	15(12)	-41(11)
F6	84(12)	83(12)	131(15)	-71(12)	-14(11)	-10(10)
O1	39(10)	47(10)	76(12)	-31(10)	-9(9)	5(8)
O2	73(14)	59(13)	160(20)	-53(14)	-51(13)	17(10)
O3	52(11)	53(11)	60(11)	-15(9)	-25(9)	-7(9)
O4	36(10)	21(9)	115(15)	-12(10)	-31(10)	-1(8)
N1	99(19)	32(12)	54(14)	-26(11)	41(13)	-38(12)
N2	39(11)	23(10)	56(13)	-12(10)	2(10)	16(9)
N3	45(12)	44(12)	32(12)	-6(10)	-9(9)	-9(10)
N4	38(6)	43(6)	48(6)	-20(5)	4(4)	4(4)
C1	40(7)	41(7)	44(7)	-13(5)	-2(5)	3(5)
C2	76(9)	74(9)	69(9)	-27(5)	-9(5)	0(5)
C3	29(6)	30(6)	31(6)	-12(5)	-4(5)	2(5)
C4	55(8)	54(8)	51(8)	-20(5)	-6(5)	3(5)
C10	40(7)	40(7)	44(7)	-12(5)	0(5)	6(5)
C11	53(8)	48(8)	54(8)	-18(5)	3(5)	5(5)
C12	58(8)	58(8)	56(8)	-18(5)	-10(5)	-6(5)
C13	43(7)	41(7)	43(7)	-14(5)	-4(5)	0(5)
C14	38(7)	39(7)	42(7)	-11(5)	-5(5)	-1(5)
C20	49(8)	48(7)	53(8)	-17(5)	3(5)	0(5)
C21	49(8)	50(8)	52(8)	-14(5)	-5(5)	6(5)
C22	35(7)	34(7)	35(7)	-14(5)	-4(5)	2(5)
C23	38(7)	41(7)	39(7)	-16(5)	0(5)	4(5)
C24	64(8)	65(8)	63(8)	-24(5)	-6(5)	-2(5)
C30	72(9)	71(9)	71(9)	-22(5)	-4(5)	1(5)
C31	59(8)	57(8)	59(8)	-20(5)	-7(5)	-2(5)
C32	41(7)	32(7)	45(7)	-19(5)	-3(5)	2(5)
C33	60(9)	60(8)	61(8)	-21(5)	-6(5)	1(5)
C34	31(7)	34(7)	34(7)	-7(5)	-6(5)	-1(5)

**Tab. 7.37:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C40	58(8)	60(8)	59(8)	-20(5)	-9(5)	-4(5)
C41	57(8)	58(8)	54(8)	-22(5)	-2(5)	-1(5)
C42	64(8)	61(8)	62(8)	-22(5)	-8(5)	-1(5)
C43	51(8)	50(8)	48(8)	-19(5)	-5(5)	2(5)
C44	41(7)	39(7)	45(7)	-13(5)	-3(5)	-2(5)
Zn2	42(2)	28(2)	44(2)	-15(2)	-6(2)	-2(2)
F7	106(14)	54(11)	138(18)	-59(12)	72(13)	-28(10)
F8	97(16)	260(30)	270(30)	-220(30)	20(18)	-27(18)
F9	270(30)	180(30)	150(20)	10(20)	70(20)	180(30)
F10	150(20)	87(16)	101(16)	-8(13)	66(15)	-42(14)
F11	89(14)	108(17)	170(20)	-43(15)	-34(14)	-37(13)
F12	99(14)	35(9)	180(19)	-32(11)	28(14)	-19(9)
O5	52(11)	55(11)	60(11)	-11(9)	15(9)	8(9)
O6	41(10)	32(10)	138(18)	-38(11)	17(11)	8(8)
O7	49(11)	73(12)	48(10)	-37(10)	9(9)	-11(9)
O8	71(12)	68(12)	97(14)	-69(12)	12(11)	-13(10)
N5	76(17)	39(13)	96(18)	-30(13)	-54(14)	-7(12)
N6	62(8)	62(8)	78(8)	-14(5)	-20(5)	-4(5)
N7	40(12)	76(15)	7(9)	-7(10)	0(8)	5(11)
N8	32(6)	24(5)	27(6)	-14(4)	-4(4)	-1(4)
C5	26(6)	29(6)	30(6)	-10(5)	0(4)	3(5)
C6	79(10)	75(9)	74(9)	-28(6)	-6(5)	-1(5)
C7	36(7)	38(7)	42(7)	-13(5)	-8(5)	0(5)
C8	66(9)	63(9)	65(9)	-21(5)	-1(5)	3(5)
C50	48(8)	51(8)	50(8)	-19(5)	-3(5)	1(5)
C51	55(8)	52(8)	55(8)	-23(5)	-7(5)	7(5)
C52	75(9)	73(9)	78(9)	-28(5)	-9(5)	3(5)
C53	55(8)	56(8)	54(8)	-20(5)	-5(5)	0(5)
C54	53(8)	56(8)	55(8)	-19(5)	-7(5)	-1(5)
C60	50(8)	48(8)	46(8)	-13(5)	-4(5)	2(5)
C61	35(7)	36(7)	37(7)	-15(5)	-8(5)	-3(5)
C62	36(7)	39(7)	39(7)	-12(5)	-4(5)	0(5)
C63	65(9)	66(9)	66(8)	-20(5)	-7(5)	0(5)
C64	61(8)	59(8)	57(8)	-18(5)	-11(5)	0(5)
C70	48(8)	51(8)	53(8)	-14(5)	-6(5)	1(5)
C71	56(8)	54(8)	56(8)	-20(5)	-5(5)	-3(5)
C72	60(8)	57(8)	56(8)	-23(5)	-9(5)	0(5)
C73	46(7)	45(7)	42(7)	-17(5)	-2(5)	-1(5)
C74	34(7)	27(7)	38(7)	-12(5)	-3(5)	3(5)
C80	56(8)	52(8)	56(8)	-20(5)	-5(5)	3(5)
C81	55(8)	53(8)	58(8)	-23(5)	-4(5)	3(5)
C82	59(8)	59(8)	56(8)	-23(5)	-2(5)	7(5)
C83	46(8)	47(7)	45(7)	-12(5)	-2(5)	6(5)
C84	63(8)	62(8)	64(8)	-20(5)	-5(5)	5(5)

**Tab. 7.38:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **14**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
Zn1	-9001(1)	6832(1)	1869(1)	29(1)
Zn2	-4910(1)	7442(1)	1809(1)	32(1)
O1	-4881(3)	6864(1)	2793(2)	42(1)
O2	-7383(3)	6714(2)	2924(2)	39(1)
O3	-7540(3)	6242(1)	1335(2)	42(1)
O4	-5320(3)	6680(1)	1075(2)	44(1)
O5	-6040(3)	8214(1)	2182(2)	41(1)
O6	-8048(4)	7697(1)	1463(2)	42(1)
O7	-2599(3)	7481(1)	1983(2)	33(1)
O8	-10110(3)	7444(1)	2545(2)	37(1)
O9	-10110(3)	5996(1)	2193(2)	42(1)
O10	-4862(4)	8011(2)	741(2)	50(1)
O11	-10491(4)	6783(1)	758(2)	42(1)
F1	-6410(20)	6155(13)	4287(10)	87(6)
F2	-5280(30)	5580(9)	3606(13)	98(7)
F3	-4106(19)	6332(13)	4199(17)	104(9)
F31	-4894(19)	5714(8)	183(12)	96(7)
F32	-5750(30)	5168(6)	1054(9)	112(6)
F33	-7188(11)	5481(11)	31(16)	129(8)
F1A	-6490(20)	5972(14)	4203(15)	125(11)
F2A	-4900(40)	5648(11)	3478(16)	116(8)
F3A	-4330(30)	6422(12)	4365(19)	104(8)
F31A	-4639(14)	5500(10)	603(17)	130(9)
F32A	-6620(30)	5773(6)	-213(7)	120(8)
F33A	-6770(30)	5154(5)	708(13)	97(5)
F51	-8204(4)	9077(2)	2541(2)	70(1)
F52	-9857(3)	8719(2)	1572(2)	68(1)
F53	-7849(4)	9231(1)	1343(2)	72(1)
F71	-479(3)	8352(2)	3570(2)	62(1)
F72	-2760(4)	7987(2)	3529(2)	75(1)
F73	-2313(5)	8707(2)	2702(2)	88(1)
C1	-5961(4)	6635(2)	3102(3)	34(1)
C2	-5426(5)	6170(2)	3810(3)	47(1)
C3	-6351(5)	6260(2)	1042(3)	37(1)
C4	-6068(6)	5656(2)	539(4)	50(1)
C5	-7407(5)	8173(2)	1835(3)	35(1)
C6	-8359(5)	8806(2)	1830(3)	43(1)
C7	-1458(4)	7645(2)	2477(3)	29(1)
C8	-1742(5)	8175(2)	3083(3)	39(1)
C9	-9333(6)	5388(2)	2410(5)	67(2)
C10	-10518(9)	4932(4)	2513(6)	105(2)
C11	-11980(6)	5214(3)	2316(6)	97(3)
C12	-11737(5)	5923(2)	2242(4)	49(1)
C13	-5714(7)	7863(3)	-38(3)	69(2)
C14	-5344(8)	8395(4)	-588(4)	81(2)
C15	-4946(9)	8954(3)	-17(4)	84(2)
C16	-4115(7)	8641(3)	730(3)	58(1)

**Tab. 7.38:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **14** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
C17	-11154(8)	7305(3)	275(3)	64(2)
C18	-11451(11)	7071(4)	-552(4)	92(2)
C19	-11422(12)	6364(3)	-507(4)	99(3)
C20	-10814(8)	6177(3)	303(4)	68(2)
H9A	-8768	5243	1983	81*
H9B	-8581	5436	2914	81*
H10A	-10451	4551	2166	126*
H10B	-10359	4783	3076	126*
H11A	-12605	5125	2740	117*
H11B	-12533	5035	1805	117*
H12A	-12395	6096	1754	59*
H12B	-11991	6156	2714	59*
H13A	-6841	7850	-26	83*
H13B	-5393	7437	-223	83*
H14A	-6252	8497	-1003	97*
H14B	-4455	8276	-850	97*
H15A	-4268	9270	-230	101*
H15B	-5895	9178	83	101*
H16A	-2995	8592	712	70*
H16B	-4237	8898	1209	70*
H17A	-10432	7677	326	77*
H17B	-12135	7445	442	77*
H18A	-12475	7224	-830	111*
H18B	-10642	7230	-848	111*
H19A	-12484	6190	-666	119*
H19B	-10760	6187	-875	119*
H20A	-9852	5920	323	82*
H20B	-11581	5912	528	82*

**Tab. 7.39:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **14**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Zn1	20(1)	20(1)	48(1)	-5(1)	5(1)	0(1)
Zn2	20(1)	26(1)	51(1)	-8(1)	5(1)	1(1)
O1	25(1)	39(2)	62(2)	5(1)	8(2)	0(1)
O2	23(1)	43(2)	51(2)	-2(1)	4(1)	5(1)
O3	30(2)	33(2)	65(2)	-16(1)	15(2)	1(1)
O4	35(2)	34(2)	66(2)	-21(2)	15(2)	-6(1)
O5	30(2)	32(2)	62(2)	-8(1)	11(2)	4(1)
O6	49(2)	25(2)	54(2)	-6(1)	14(2)	-6(1)
O7	20(1)	35(2)	44(2)	-7(1)	5(1)	-1(1)
O8	24(1)	34(2)	52(2)	-9(1)	2(1)	8(1)
O9	24(1)	25(2)	75(2)	9(1)	3(2)	-1(1)
O10	53(2)	46(2)	49(2)	1(2)	-3(2)	-1(2)
O11	43(2)	38(2)	43(2)	-7(1)	-2(2)	2(1)
F1	87(12)	119(11)	64(7)	46(6)	36(7)	39(9)

**Tab. 7.39:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **14** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F2	180(20)	33(5)	75(8)	15(6)	14(11)	17(7)
F3	31(4)	170(20)	95(14)	65(13)	-41(6)	-32(7)
F31	100(16)	66(7)	147(14)	-61(7)	93(14)	-31(8)
F32	160(16)	50(6)	127(10)	-25(6)	24(11)	35(9)
F33	41(4)	131(13)	200(20)	-142(13)	-26(8)	17(7)
F1A	36(7)	180(20)	159(17)	116(15)	12(8)	-1(9)
F2A	171(14)	68(10)	128(13)	55(7)	83(10)	73(10)
F3A	127(17)	80(8)	85(11)	15(7)	-37(10)	-17(9)
F31A	27(5)	116(15)	240(20)	-127(14)	-7(10)	19(8)
F32A	220(30)	69(7)	61(6)	-30(5)	9(9)	0(9)
F33A	146(13)	33(5)	139(13)	-34(7)	97(11)	-25(7)
F51	69(2)	55(2)	85(2)	-28(2)	8(2)	25(2)
F52	32(2)	47(2)	120(3)	-1(2)	-3(2)	8(1)
F53	69(2)	37(2)	113(3)	25(2)	28(2)	10(1)
F71	44(2)	66(2)	73(2)	-34(2)	1(2)	0(1)
F72	58(2)	95(2)	82(2)	-39(2)	39(2)	-16(2)
F73	125(3)	44(2)	83(2)	-15(2)	-11(2)	49(2)
C1	26(2)	30(2)	44(3)	-8(2)	2(2)	2(2)
C2	33(3)	49(3)	58(3)	4(2)	4(3)	6(2)
C3	30(2)	31(2)	48(3)	-11(2)	4(2)	2(2)
C4	40(3)	38(3)	75(4)	-22(3)	16(3)	-2(2)
C5	30(2)	24(2)	53(3)	-1(2)	14(2)	0(2)
C6	33(2)	28(2)	69(3)	-2(2)	10(2)	3(2)
C7	23(2)	22(2)	43(2)	3(2)	9(2)	1(2)
C8	29(2)	40(2)	46(3)	-6(2)	1(2)	7(2)
C9	37(3)	31(3)	132(6)	29(3)	8(3)	2(2)
C10	79(4)	66(3)	164(5)	26(4)	4(4)	-10(3)
C11	43(3)	33(3)	220(9)	10(4)	36(5)	-5(2)
C12	35(2)	33(2)	83(4)	-1(2)	19(3)	-3(2)
C13	61(4)	89(5)	55(3)	-2(3)	3(3)	4(3)
C14	75(4)	112(6)	55(4)	15(4)	11(3)	26(4)
C15	98(5)	72(4)	91(5)	39(4)	46(4)	30(4)
C16	70(4)	45(3)	62(3)	10(2)	16(3)	2(2)
C17	76(4)	51(3)	60(4)	5(3)	-2(3)	16(3)
C18	129(7)	70(5)	66(4)	11(3)	-17(4)	2(4)
C19	167(8)	66(4)	52(4)	-7(3)	-14(5)	-18(5)
C20	74(4)	49(3)	72(4)	-17(3)	-15(3)	-1(3)

**Tab. 7.40:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> (*U <sub>iso</sub> )
Zn1	2538(2)	391(2)	2456(1)	30(1)
Zn2	5028(2)	5291(2)	2550(1)	31(1)
Zn3	5251(2)	432(2)	2500(1)	31(1)
Zn5	7722(2)	5330(2)	2521(1)	32(1)
Zn6	7693(2)	7983(2)	2524(1)	31(1)

**Tab. 7.40:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
Zn7	5142(2)	7864(2)	2530(1)	29(1)
Zn8	5147(2)	2870(2)	2517(1)	29(1)
Zn9	10105(2)	7843(2)	2453(1)	29(1)
O1	5875(9)	6938(8)	2258(5)	26(3)
O2	5830(10)	4533(9)	2232(6)	34(3)
O3	8201(10)	6867(9)	2201(5)	26(3)
O4	1997(10)	-1184(9)	2714(6)	27(3)
O5	4380(10)	-1200(9)	2779(6)	33(3)
O6	4441(10)	1206(9)	2766(6)	29(3)
O11	6342(11)	3650(9)	3418(6)	41(3)
O12	7910(11)	5489(10)	3392(6)	44(3)
O21	10225(10)	8358(9)	3353(6)	37(3)
O22	8406(11)	8120(9)	3402(6)	38(3)
O31	4862(11)	-1746(10)	1648(6)	41(3)
O32	4642(11)	-173(9)	1629(6)	43(3)
O41	-1582(10)	-800(10)	2006(6)	36(3)
O42	280(10)	-581(9)	2163(5)	32(3)
O51	11912(11)	7611(10)	1577(6)	38(3)
O52	10050(10)	7341(9)	1547(5)	36(3)
O61	6995(10)	-729(8)	2813(5)	33(3)
O62	6919(11)	899(9)	3030(6)	41(3)
O71	3954(9)	3310(8)	2788(5)	31(3)
O72	2463(11)	1587(9)	2941(6)	41(3)
O81	5339(10)	7441(9)	3427(5)	32(3)
O82	5604(10)	5850(9)	3440(6)	35(3)
O91	6293(9)	2398(8)	2227(5)	28(2)
O92	7715(11)	4068(9)	2014(6)	42(3)
O101	9918(10)	6264(9)	2762(5)	28(3)
O102	11812(11)	6518(10)	2971(6)	42(3)
O111	3367(10)	4823(9)	2009(6)	40(3)
O112	3266(10)	6446(9)	2214(6)	39(3)
O121	2353(10)	312(9)	1570(6)	38(3)
O122	3943(11)	2166(9)	1592(5)	38(3)
C11	7275(15)	4675(13)	3671(8)	29(4)
C12	7647(19)	4958(15)	4349(9)	49(5)
F11	6822(10)	4307(9)	4623(5)	59(3)
F12	8119(13)	6051(10)	4563(6)	84(4)
F13	8595(14)	4757(14)	4566(7)	104(5)
C21	9519(17)	8361(13)	3639(9)	37(4)
C22	10039(17)	8704(15)	4331(9)	42(4)
F21	10533(11)	8088(11)	4575(5)	63(3)
F22	9222(9)	8601(9)	4636(5)	50(3)
F23	10953(11)	9835(9)	4501(6)	76(3)
C31	4641(14)	-1023(13)	1371(8)	31(4)
C32	4340(17)	-1237(15)	650(9)	40(4)
F31	5341(12)	-987(11)	529(6)	76(4)
F32	3923(11)	-584(10)	405(5)	68(3)

**Tab. 7.40:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ (* $U_{iso}$ )
F33	3483(12)	-2388(10)	406(6)	72(4)
C41	-531(17)	-323(14)	1938(9)	37(4)
C42	-240(20)	610(20)	1553(12)	67(6)
F41	896(11)	1436(10)	1655(6)	67(3)
F42	-1043(13)	867(12)	1293(7)	93(4)
F43	-488(16)	-103(15)	900(8)	129(6)
C51	10845(16)	7451(14)	1321(9)	35(4)
C52	10480(20)	7194(18)	594(10)	55(5)
F51	9635(12)	7505(11)	349(6)	76(4)
F52	10054(15)	6101(13)	370(7)	108(5)
F53	11434(13)	7885(14)	385(7)	96(5)
C61	7459(16)	310(14)	3091(9)	38(4)
C62	8790(20)	933(17)	3507(11)	48(5)
F61	9476(10)	658(9)	3276(6)	63(3)
F62	8734(14)	542(12)	4033(8)	99(5)
F63	9278(10)	2111(9)	3616(6)	70(3)
C71	3083(19)	2702(16)	3031(9)	60(5)
C72	2969(9)	3459(8)	3531(4)	101(8)
F71	3046(10)	4418(8)	3326(5)	67(3)
F72	3867(14)	3775(13)	4048(6)	235(12)
F73	1900(12)	2817(9)	3638(6)	100(4)
C81	5587(16)	6751(15)	3688(9)	40(4)
C82	5790(20)	6830(20)	4374(11)	63(6)
F81	6669(12)	7948(12)	4655(6)	85(4)
F82	6057(16)	6106(13)	4636(7)	99(5)
F83	4781(13)	6670(13)	4501(6)	93(4)
C91	7192(17)	2977(13)	2018(8)	43(4)
C92	7296(7)	2198(6)	1525(4)	61(5)
F91	7242(8)	1254(7)	1747(4)	49(3)
F92	8358(10)	2837(8)	1404(5)	90(4)
F93	6376(11)	1848(9)	1010(5)	131(6)
C101	10660(18)	5989(15)	2995(9)	47(5)
C102	10520(20)	5183(19)	3500(10)	58(5)
F103	11154(11)	4744(11)	3587(7)	81(4)
F101	9288(10)	4318(9)	3306(6)	58(3)
F102	10749(16)	5876(16)	4064(9)	132(6)
C111	2783(19)	5351(18)	1956(11)	55(5)
C112	1540(20)	4760(16)	1485(10)	49(5)
F111	804(9)	5073(9)	1660(6)	55(3)
F112	1022(13)	3651(12)	1380(8)	96(5)
F113	1618(14)	5114(13)	914(8)	106(5)
C121	2983(17)	1243(15)	1319(9)	42(4)
C122	2480(20)	1135(17)	654(10)	58(5)
F121	2202(12)	1904(12)	528(6)	86(4)
F122	1567(14)	82(12)	381(6)	102(5)
F123	3357(12)	1285(11)	373(6)	77(4)
C200	7100(30)	1930(20)	4431(15)	114(10)

**Tab. 7.40:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope (\*isotrope) Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15** (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ (* $U_{\text{iso}}$ )
C201	5670(20)	950(20)	4305(11)	73(7)
C202	4851(19)	1326(17)	4222(10)	54(5)
C203	3520(20)	400(20)	4154(11)	78(7)
C204	3220(20)	-787(19)	4141(10)	54(5)
C205	4070(20)	-1080(20)	4158(12)	77(7)
C206	5260(20)	-280(20)	4241(9)	60(6)
C300	7370(20)	4710(20)	647(12)	84(7)
C301	6554(19)	5302(18)	699(10)	51(5)
C302	6970(20)	6488(18)	748(10)	61(6)
C303	6070(20)	6861(17)	815(10)	58(5)
C304	4997(19)	6076(17)	849(9)	55(5)
C305	4650(20)	4869(19)	817(10)	56(6)
C306	5330(20)	4432(18)	757(10)	58(5)
Zn4	2560(2)	-2286(2)	2446(1)	31(1)
H1	5600	6779	1793	39*
H2	5545	4397	1767	50*
H3	7877	6685	1737	39*
H4	2277	-1027	3179	40*
H5	4601	-1057	3243	49*
H6	4687	1329	3231	43*
H20A	7246	2188	4040	171*
H20B	7603	1586	4603	171*
H20C	7324	2618	4729	171*
H20D	5107	2141	4207	65*
H20E	2914	610	4121	94*
H20F	2397	-1391	4120	65*
H20G	3815	-1903	4108	92*
H20H	5830	-534	4257	72*
H30A	7762	4995	317	126*
H30B	6837	3836	549	126*
H30C	8016	4934	1044	126*
H30D	7787	7053	741	73*
H30E	6299	7675	831	69*
H30F	4437	6313	897	66*
H30G	3844	4323	841	67*
H30H	5051	3608	752	69*

**Tab. 7.41:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Zn1	28(1)	22(1)	43(1)	8(1)	16(1)	11(1)
Zn2	25(1)	23(1)	48(2)	4(1)	15(1)	14(1)
Zn3	26(1)	24(1)	49(2)	7(1)	15(1)	14(1)
Zn5	28(1)	22(1)	51(2)	10(1)	20(1)	13(1)
Zn6	21(1)	28(1)	48(2)	8(1)	13(1)	12(1)
Zn7	22(1)	25(1)	46(1)	6(1)	13(1)	14(1)

**Tab. 7.41:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Zn8	25(1)	19(1)	47(1)	7(1)	17(1)	12(1)
Zn9	19(1)	22(1)	46(1)	8(1)	14(1)	10(1)
O1	23(6)	19(5)	43(6)	12(4)	11(5)	15(4)
O2	19(6)	30(5)	54(7)	2(5)	13(5)	14(5)
O3	18(6)	26(5)	37(6)	6(4)	14(5)	11(4)
O4	23(6)	30(5)	38(6)	8(5)	22(5)	15(4)
O5	26(6)	19(5)	60(7)	9(5)	19(5)	14(4)
O6	18(6)	25(5)	45(7)	16(5)	17(5)	8(4)
O11	46(7)	30(5)	53(7)	10(5)	22(5)	21(5)
O12	26(6)	34(6)	63(7)	-8(5)	5(6)	13(5)
O21	20(6)	41(6)	47(7)	1(5)	8(5)	15(5)
O22	25(6)	35(6)	60(7)	3(5)	17(5)	19(5)
O31	39(6)	37(6)	56(7)	13(5)	21(5)	23(5)
O32	43(7)	29(5)	68(7)	9(5)	18(6)	25(5)
O41	17(6)	42(6)	49(7)	19(5)	7(5)	17(5)
O42	25(6)	41(5)	39(6)	17(5)	14(5)	21(5)
O51	35(7)	36(6)	47(7)	12(5)	21(5)	17(5)
O52	28(6)	40(6)	42(6)	3(5)	13(5)	17(5)
O61	28(6)	17(5)	48(6)	10(4)	13(5)	7(4)
O62	39(6)	26(5)	66(7)	-1(5)	15(5)	25(5)
O71	25(6)	26(5)	48(6)	5(4)	29(5)	11(4)
O72	39(7)	20(5)	66(7)	8(5)	29(6)	11(5)
O81	32(6)	32(5)	40(6)	10(5)	9(5)	23(5)
O82	26(6)	32(5)	55(7)	12(5)	24(5)	14(4)
O91	28(6)	26(5)	35(6)	13(4)	18(5)	13(4)
O92	49(7)	20(4)	69(7)	17(5)	38(6)	17(4)
O101	24(6)	30(5)	44(6)	2(4)	15(5)	22(4)
O102	31(6)	39(6)	63(7)	10(5)	14(6)	24(5)
O111	29(6)	37(5)	66(7)	9(5)	13(5)	27(5)
O112	24(6)	23(5)	75(7)	3(5)	26(5)	12(4)
O121	27(6)	27(5)	55(7)	10(5)	9(5)	11(5)
O122	50(7)	19(5)	45(6)	-1(4)	20(5)	16(5)
C11	34(8)	22(6)	42(8)	4(6)	16(6)	20(6)
C12	56(9)	35(7)	45(9)	7(7)	20(7)	12(6)
F11	61(6)	51(5)	55(6)	7(5)	29(5)	17(5)
F12	93(8)	53(6)	52(7)	-3(5)	26(6)	-2(5)
F13	88(8)	127(9)	86(8)	20(7)	15(6)	53(7)
C21	44(8)	27(7)	50(9)	9(6)	15(7)	26(6)
C22	36(8)	41(8)	46(9)	8(6)	15(7)	17(6)
F21	64(7)	89(7)	52(6)	12(5)	25(5)	49(5)
F22	50(6)	71(6)	42(6)	14(5)	26(5)	35(5)
F23	61(6)	62(6)	83(7)	-9(5)	31(6)	14(5)
C31	24(7)	20(6)	48(7)	9(6)	23(6)	4(5)
C32	43(8)	38(7)	48(7)	12(6)	23(7)	23(6)
F31	79(7)	109(8)	64(7)	33(6)	41(6)	56(6)
F32	92(7)	73(6)	65(7)	18(5)	17(6)	64(6)
F33	78(8)	61(6)	55(7)	0(5)	6(6)	27(5)
C41	39(8)	24(6)	55(8)	17(6)	14(7)	21(6)
C42	53(9)	66(9)	89(10)	44(8)	19(8)	35(7)

**Tab. 7.41:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F41	50(6)	57(6)	111(8)	39(6)	44(6)	30(5)
F42	83(8)	93(7)	113(8)	62(7)	26(6)	52(6)
F43	126(9)	131(9)	110(9)	79(8)	35(7)	49(7)
C51	36(8)	34(7)	46(8)	6(6)	15(7)	24(6)
C52	53(9)	60(9)	50(9)	15(7)	14(7)	28(7)
F51	71(7)	94(7)	75(7)	19(6)	14(6)	54(6)
F52	135(9)	98(8)	81(8)	-1(6)	2(7)	67(7)
F53	77(7)	139(9)	88(8)	34(7)	46(6)	57(6)
C61	26(8)	27(7)	50(9)	-3(6)	3(7)	10(6)
C62	43(9)	37(8)	62(10)	-1(7)	8(7)	23(7)
F61	41(6)	54(6)	96(8)	8(5)	24(6)	23(5)
F62	102(8)	87(7)	101(9)	15(7)	10(7)	53(6)
F63	31(6)	45(5)	114(8)	-23(5)	-13(5)	22(5)
C71	50(9)	58(9)	74(10)	7(7)	24(8)	27(7)
C72	104(12)	88(11)	126(13)	4(8)	43(9)	58(9)
F71	60(7)	53(6)	101(8)	-2(5)	42(6)	32(5)
F72	254(15)	226(14)	221(15)	31(10)	77(10)	119(10)
F73	109(8)	83(7)	129(9)	15(6)	67(7)	51(6)
C81	30(8)	38(7)	51(9)	-4(6)	19(7)	16(6)
C82	76(10)	60(9)	69(10)	9(7)	23(8)	46(8)
F81	75(7)	84(7)	77(7)	4(6)	13(6)	32(6)
F82	155(9)	93(7)	71(7)	29(6)	13(6)	89(7)
F83	88(8)	124(8)	68(7)	20(6)	44(6)	46(6)
C91	33(7)	22(6)	76(9)	-2(6)	26(7)	12(5)
C92	69(10)	49(7)	79(10)	9(6)	46(8)	30(7)
F91	40(6)	27(4)	79(7)	6(4)	30(5)	11(4)
F92	95(8)	67(6)	125(9)	9(6)	68(7)	39(5)
F93	150(10)	107(9)	117(9)	-6(7)	34(8)	56(7)
C101	49(9)	42(8)	56(9)	23(7)	20(7)	25(7)
C102	53(9)	64(9)	71(10)	24(8)	28(8)	35(7)
F103	60(7)	89(7)	126(8)	77(6)	41(6)	52(5)
F101	37(6)	50(5)	94(7)	30(5)	27(5)	23(5)
F102	120(9)	145(10)	135(10)	34(8)	48(8)	65(7)
C111	35(9)	48(8)	73(10)	8(7)	-1(7)	22(7)
C112	59(10)	30(7)	58(10)	9(7)	11(7)	24(7)
F111	39(6)	52(5)	83(7)	13(5)	12(5)	32(5)
F112	69(8)	68(7)	134(9)	-16(6)	-6(7)	41(6)
F113	102(8)	111(8)	95(9)	11(7)	5(7)	60(7)
C121	37(8)	37(7)	49(9)	12(7)	16(7)	15(6)
C122	63(10)	46(8)	58(10)	3(7)	20(8)	21(7)
F121	86(8)	99(7)	88(8)	31(6)	15(6)	62(6)
F122	93(8)	79(7)	70(7)	15(6)	7(6)	7(6)
F123	76(7)	89(7)	72(7)	10(6)	35(6)	40(6)
C200	112(13)	104(13)	122(14)	20(9)	27(9)	58(9)
C201	64(10)	74(10)	73(10)	17(8)	32(8)	25(7)
C202	58(9)	49(8)	55(9)	-5(7)	18(7)	27(7)
C203	75(10)	96(11)	79(11)	10(8)	24(8)	55(8)
C204	59(9)	53(9)	55(9)	13(7)	17(7)	33(7)
C205	74(11)	80(10)	84(11)	4(8)	17(8)	49(8)

**Tab. 7.41:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **15** (Fortsetzung).

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C206	61(10)	70(9)	39(9)	22(7)	7(7)	30(7)
C300	80(11)	82(10)	88(11)	0(8)	25(9)	41(8)
C301	59(9)	57(8)	57(9)	8(7)	15(7)	45(7)
C302	68(10)	51(8)	65(10)	-3(7)	21(8)	31(7)
C303	65(10)	43(8)	58(9)	-10(7)	17(8)	24(7)
C304	55(9)	58(9)	50(9)	1(7)	18(7)	28(7)
C305	54(10)	58(9)	52(10)	6(7)	20(8)	24(7)
C306	58(10)	51(8)	56(10)	-2(7)	14(8)	25(7)
Zn4	21(1)	25(1)	50(2)	9(1)	14(1)	12(1)



# Literaturverzeichnis

- [1] L. A. Reinhardt, K. A. Sacksteder, W. W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13366.
- [2] F. Swarts, *Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belg.* **1922**, *8*, 343.
- [3] J. H. Simons, W. H. Pearlson, T. J. Brice, W. A. Wilson, R. D. Dresdner, *J. Chem. Phys.* **1949**, *95*, 59.
- [4] J. H. Simons, W. J. Harland, *Trans. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 55.
- [5] J. H. Simons, H. T. Francis, J. A. Hogg, *Trans. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 53.
- [6] J. H. Simons, R. D. Dresdner, *J. Chem. Phys.* **1949**, *95*, 64.
- [7] J. H. Simons, *Trans. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 47.
- [8] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry Vol. II*, Academic Press, New York, **1954**.
- [9] R. Hara, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4285.
- [10] F. Swarts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1939**, *48*, 176.
- [11] G. S. Fujioka, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2451.
- [12] N. K. Hota, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3921.
- [13] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 376.
- [14] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 1079.
- [15] P. Sartori, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2049.
- [16] P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3913.
- [17] C. D. Garner, B. Hughes, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1722.
- [18] D. P. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, *1*, 105.
- [19] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2984.
- [20] V. Reiland, Dissertation, Univ. Kaiserslautern, **2000**.
- [21] B. Kugel, Dissertation, Univ. Düsseldorf, **2004**.
- [22] M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3110.
- [23] D. Rosmann, K.-W. Klinghammer, A. Schmidt, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 1215.
- [24] E. V. Dikarev, B. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3461.
- [25] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6072.
- [26] M. Sikirica, D. Grdenic, *Acta Cry-*

- stallogr.* **1974**, B30, 144.
- [27] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, X. Feng, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 237, 19.
- [28] W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Shaffermann, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3648.
- [29] H. R. Appell, *Chem. Abs.* **1959**, 53, 22883.
- [30] P. Sartori, J. Fazekas, J. Schnackers, *J. Fluorine Chem.* **1972**, 1, 463.
- [31] C. Nikolaou, Dissertation, Univ. Düsseldorf, **2009**.
- [32] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227.
- [33] C. D. Garner, B. Hughes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, 17, 1.
- [34] R. Dallenbach, P. Tissot, *J. Thermal Anal.* **1977**, 11, 61.
- [35] R. Dallenbach, P. Tissot, *J. Thermal Anal.* **1981**, 20, 409.
- [36] J. H. Simons, R. L. Bond, R. E. McArthur, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3477.
- [37] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1951**, 584.
- [38] J. O. Lazerte, L. J. Hals, T. S. Reid, G. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4525.
- [39] L. Golic, J. Speakman, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2530.
- [40] K. W. Rillings, J. E. Roberts, *Thermochim. Acta* **1974**, 10, 285.
- [41] J. E. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1087.
- [42] I. Auerbach, F. H. Verhoeck, A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 299.
- [43] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, **1971**.
- [44] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 52, 2077.
- [45] T. Araki, I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Technol.* **2003**, 16, R71.
- [46] M. W. Rupich, D. T. Verebeyli, W. Zhang, T. Kodenkandath, X. Li, *MRS Bulletin* **2004**, 29, 572.
- [47] A. Llordes, K. Zalamova, S. Ricart, A. PALau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M. K. van Bael, X. Obradors, *Chem. Matter.* **2010**, 22, 1686.
- [48] K. L. Taft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9629.
- [49] V. Gerbeleu, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 313, 1455.
- [50] J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Chem. Commun.* **1998**, 45.
- [51] E. K. Brechin, O. Cadour, A. Caneschi, C. Cadiou, S. G. Harris, S. Parsons, M. Vonci, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2002**, 2860.
- [52] I. M. Atkinson, C. Benelli, M. Mur-

- rie, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1999**, 285.
- [53] M. Eschel, A. Bino, I. Felner, D. C. Johnston, M. Luban, L. L. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1376.
- [54] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, 1789.
- [55] G. A. Ardizzoia, M. A. Angaroni, G. LaMonica, F. Cariati, M. Moret, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1021.
- [56] G. Mezei, P. Baran, R. G. Raptis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 573.
- [57] L. G. Westin, M. Kritikos, A. Caneschi, *Chem. Commun.* **2003**, 1012.
- [58] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1430.
- [59] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 892.
- [60] D. F.-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 897.
- [61] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2363.
- [62] A. L. Dearden, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 151.
- [63] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2001**, 2666.
- [64] H. Kumagai, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **1996**, 471.
- [65] Y. Chen, Q. Liu, Y. Deng, H. Zhu, C. Chen, H. Fan, D. Liao, E. Gao, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3723.
- [66] C. Dohmeier, R. Mattes, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 358.
- [67] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7539.
- [68] T. C. Stamatatos, S. Mukherjee, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2009**, 62.
- [69] S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300.
- [70] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6694.
- [71] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [72] A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 2.
- [73] L. C. Sieker, E. Adman, L. H. Jensen, *Nature* **1972**, *235*, 40.
- [74] P. Baran, R. Boca, I. Chakraborty, R. Herchel, Q. Huang, J. E. McGrady, R. G. Raptis, Y. Sanakis, A. Simopoulos, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*,

- 645.
- [75] K. Dimitrou, J.-S. Sun, K. Foltg, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4160.
- [76] S. Tanase, G. Aromi, E. Bouwman, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2005**, 3147.
- [77] I. M. Atkins, C. Benelli, M. Murrie, P. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1999**, 285.
- [78] J. P. Sarasa, J. M. Poblet, M. Bernard, *Organometallics* **2000**, *19*, 2264.
- [79] C. J. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 5479.
- [80] A. R. Barron, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 93.
- [81] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1.
- [82] M. V. Capparelli, P. Hodge, B. Piggott, *Chem. Commun.* **1997**, 937.
- [83] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *574*, 241.
- [84] W. Uhl, M. Pohlmann, *Chem. Commun.* **1998**, 451.
- [85] G. Genchev, Diplomarbeit, **2009**.
- [86] G. Genchev, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 2092.
- [87] M. O’Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **1977**, *A33*, 914.
- [88] R. Fuchs, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1662.
- [89] F. Wall, G. Pausewang, D. Babel, *J. Less-Common Metals* **1971**, *25*, 257.
- [90] G. J. Wessel, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 466.
- [91] W. H. Watson, J. Waser, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 689.
- [92] B. Chabot, J. L. Roy, E. Parthe, *4th European Crystallographic Meeting Oxford* **1977**.
- [93] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1978**, *445*, 140.
- [94] J. L. Hoard, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 199.
- [95] H. M. Powell, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1008.
- [96] K. Starke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *13*, 254.
- [97] L. E. Orgel, *Nature* **1960**, *187*, 504.
- [98] S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 673.
- [99] K. J. Schenk, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2253.
- [100] R. L. Lieberman, A. Bino, N. Mirsky, D. A. Summers, R. C. Thompson, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 1.
- [101] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2352.
- [102] J. Li, S. M. Yang, F. X. Zhang, Z. X. Tang, S. L. Ma, Q. Z. Shi, Q. J. Wu, Z. X. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 109.
- [103] S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int.*

- Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344.
- [104] G. Powell, D. T. Richens, A. Bino, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 167.
- [105] O. Almog, A. Bino, D. Garfinkel-Shweky, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 99.
- [106] M. Ardon, F. A. Cotton, Z. Dori, A. Fang, M. Kapon, M. G. Reissner, M. J. Shaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5394.
- [107] H. Hatop, M. Ferbinteanu, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Schiefer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1022.
- [108] M. T. Andras, S. A. Duraj, A. F. Hepp, P. E. Fanwick, M. M. Bodnars, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 786.
- [109] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 1 Aufl., Wiley, Chichester, **2000**.
- [110] R. Restivo, G. Palenik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 341.
- [111] S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 183.
- [112] A. Sofetis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. F. Zafropoulos, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3389.
- [113] L. Golic, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2530.
- [114] S. Spirk, F. Belaj, J. Kahr, R. Pietschnig, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 365.
- [115] Y. Chang, C. Cai, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 937.
- [116] J. A. Samuels, K. Folting, J. C. Hoffman, K. G. Caulton, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 929.
- [117] J. A. Samuels, J. W. Zwanziger, E. B. Lobkovsky, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4046.
- [118] H. Vincent, F. Labrize, L. G. Huber-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3323.
- [119] S. Mishra, J. Zang, L. G. Huber-Pfalzgraf, D. Luneau, E. Jeanneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 602.
- [120] S. Mishra, S. Daniele, G. Ledoux, E. Jeanneau, M.-C. Joubert, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3756.
- [121] Y. H. Kim, T. Heinz, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 525.
- [122] A. V. Erin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1993**, *38*, 571.
- [123] D. DellAmico, D. Boschi, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 149.
- [124] D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, H. Müller-Bunz, A. T. Ryan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4497.
- [125] B.-H. Ye, F. Xue, G.-Q. Xue, L.-N. Ji, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1785.
- [126] S. Amasa, D. H. Brown, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, *19*, 2892.
- [127] K. Hübner, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Bohra, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 515.
- [128] Y. Zou, Y. Wang, H. Zhang, Z. Chen, J. Wang, Y. Li, *App. Surf.*

- Sci.* **2007**, *253*, 4356.
- [129] S. D. Wallus, Dissertation, Univ. Düsseldorf, **2009**.
- [130] W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 919.
- [131] W. Clegg, D. R. Harbron, P. A. Hunt, I. R. Little, B. P. Straughan, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 750.
- [132] W. Yang, H. Schmider, Q. Wu, Y.-S. Zhang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2397.
- [133] F. Demirhan, J. Gun, O. Lev, A. Modestov, R. Poli, P. Richard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2109.
- [134] L. H. Jones, R. M. Badger, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3132.
- [135] M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3375.
- [136] H. C. Brown, J. D. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3570.
- [137] J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429.
- [138] M. Levitt, M. P. Perutz, *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 751.
- [139] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew* **2003**, *115*, 1244.
- [140] K. Nakatsu, H. Yoshioka, K. Kunitomo, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 2357.
- [141] M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4868.
- [142] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *21*, 3885.
- [143] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4042.
- [144] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3388.
- [145] J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 2251.
- [146] H. Nekola, F. Olbrich, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2067.
- [147] T. Murty, K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1426.
- [148] R. E. Kagarise, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 519.
- [149] R. L. Redington, K. C. Lin, *Spectrochim. Acta* **1971**, *A27*, 2445.
- [150] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,

- A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian03, Revision B.03*, Wallingford CT, **2004**.
- [151] P. Scherrer, *Göttinger Nachr.* **1918**, *2*, 98.
- [152] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 4. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1990**, 193.
- [153] S. Indris, Dissertation, Univ. Hannover, **2001**.
- [154] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**, 261.
- [155] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [156] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.
- [157] S. Adams, *Acta* **2001**, *B57*, 278.
- [158] D. F. Shriver, *The Manipulation of air-sensitive compounds*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **1986**.
- [159] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154.
- [160] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3109.
- [161] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3113.
- [162] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3115.
- [163] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 111.
- [164] E. Merck, *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex®*, Darmstadt.
- [165] J. A. Faniran, K. S. Patel, *Spectrochim. Acta* **1976**, *A32*, 1351.
- [166] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [167] OriginLab, Northampton, MA, *OriginPro 8*.
- [168] K. Brandenburg, *Diamond 3.2g*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.
- [169] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, 1842.
- [170] G. M. Sheldrick, *A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, 5.1. Aufl., Univ. Göttingen, Deutschland, **1998**.
- [171] STOE & CIE GmbH, Deutschland, *X-Red 1.20*, **2000**.



Bei Herrn Prof. Dr. W. Frank möchte ich mich herzlichst für das stete Interesse an dieser Arbeit, für die engagierte Unterstützung und Beratung, die Gesprächsbereitschaft und viele sehr hilfreiche Anregungen bedanken.

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

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

Herrn Prof. Dr. M. Finze gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung bei der Durchführung der DFT-Experimente.

Frau J. Volk und den Herren Dr. S. Jörgens und S. Schloots danke ich für die Durchführung der pulverröntgenographischen Experimente und die Hilfe bei der Auswertung und Bearbeitung der Diffraktogramme.

Ich möchte mich außerdem bei allen Arbeitskollegen für die tolle Arbeitsatmosphäre und für die schöne gemeinsame Zeit bedanken. Mein ausdrücklicher Dank an Frau J. Volk und N. van Gellecom für das Korrekturlesen.

Frau I. Simon ein großes Dankeschön für ihr großes Engagement im Labor vor, während und nach ihrer Bachelorarbeit.

Dank auch an Abdel, Ashok, Patrizia und The Hai für die schöne gemeinsame Studienzeit.

Herrn Dr. A. Himmelpach danke für die vielen interessanten Diskussionen und die lustige Zeit an und außerhalb der Uni.

Christos und Evi, Danke für alles!

Най-накрая и въпреки това на първо място искам да благодаря на моите родители както и на сестра ми. Благодаря за подкрепата ви!



Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 16. September 2013

Georgi Genchev