

Untersuchungen zur Chemie von Trifluoracetaten des Indiums

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Daniel Czajkowski
aus Neuss

Düsseldorf, September 2018

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. W. Frank

2. Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2018

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2014 bis Oktober 2017 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 der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

Daniel Czajkowski, Ilka Simon, Walter Frank, *Synthesis, Characterization and Symmetry Relations of the Crystal Structures of some Bis(dioxane) Adducts of Group 1/ Group 13 Heterometallic Trifluoroacetates*, Z. Anorg. Allg. Chem. **2019**, zur Publikation angenommen.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Über das Indium	1
1.2	Über die Trifluoressigsäure	2
1.3	Über Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe	3
1.4	Über Trifluoracetate des Indiums	6
1.5	Über dreikernige basische Trifluoracetate.....	8
1.6	Über bimetallische Trifluoracetate des Indiums	10
1.7	Über die Bindungsordnung ^[162–164]	12
2	Ziel der Arbeit	13
3	Eigene Ergebnisse	14
3.1	Indiumtrifluoracetatokomplexe mit Elementen der 1. Gruppe	14
3.1.1	Na[In(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (1), K[In(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (2), Cs[In(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (3)	14
3.1.2	Vergleichende Betrachtungen der Kristallstrukturen des Typs M ^I [M ^{III} (O ₂ CCF ₃) ₄] (M ^I = Alkalimetallion; M ^{III} = Al, Ga, In).....	21
3.1.3	[Rb ₂ (C ₄ H ₈ O ₂)] [In(O ₂ CCF ₃) ₅] (4)	29
3.1.4	[CsIn ₂ (μ ₃ -F)(O ₂ CCF ₃) ₆ (C ₄ H ₈ O ₂) ₆] • (C ₄ H ₈ O ₂) (5).....	35
3.1.5	[Cs ₂ In(μ ₄ -F)(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₃] (5a)	41
3.2	Trifluoracetatokomplexe des Indiums.....	48
3.2.1	[In(μ-F)(μ-O ₂ CCF ₃) ₂] • (CF ₃ COOH) (6)	48
3.2.2	In ^I [In ^{III} ₂ (μ-F)(O ₂ CCF ₃) ₆ (CF ₃ COOH) ₂] (7)	58
3.2.3	[In ^{III} ₂ In ^{II} (μ ₃ -O)(μ-O ₂ CCF ₃) ₆ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] ₂ • 4 (C ₄ H ₈ O ₂) (8).....	69
3.2.4	[In(O ₂ CCF ₃) ₃ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] ₂ • 2 (C ₄ H ₈ O ₂) (9)	80
3.3	Trifluoracetatokomplexe des Galliums	86
3.3.1	[Ga(μ-F)(μ-O ₂ CCF ₃) ₂] ₈ • 2 (CF ₃ COOH) (10)	88
3.3.2	[Ga ₃ (μ ₃ -O)(O ₂ CCF ₃)(μ-O ₂ CCF ₃) ₆ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (11)	99

Inhaltsverzeichnis

4	Zusammenfassung	104
5	Summary	107
6	Experimenteller Teil	109
6.1	Arbeitsmethoden	109
6.2	Schwingungsspektroskopie	109
6.2.1	Raman.....	109
6.2.2	Infrarot	109
6.3	Elementaranalyse	110
6.4	Röntgenfluoreszenzanalyse	110
6.5	Pulverdiffraktometrie.....	110
6.6	Kristallographische Strukturbestimmung.....	110
6.6.1	Kristallpräparation.....	110
6.6.2	Röntgenbeugungsexperiment	111
6.7	Ionenaustauschchromatographie	111
6.8	Verwendete Chemikalien.....	112
6.9	Synthesevorschriften	113
6.9.1	Synthese von $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1).....	113
6.9.2	Synthese von $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2).....	114
6.9.3	Synthese von $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3)	115
6.9.4	Synthese von $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (4).....	116
6.9.5	Synthese von $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (5)	117
6.9.6	Synthese von $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (5a)	118
6.9.7	Synthese von $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6).....	119
6.9.8	Synthese von $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7).....	120
6.9.9	Synthese von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8)	121
6.9.10	Synthese von $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).....	122
6.9.11	Synthese von $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (10).....	123
6.9.12	Synthese von $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11).....	124

Inhaltsverzeichnis

7	Literaturverzeichnis	125
8	Anhang	140
8.1	Tabellen der Auslenkungsparameter und Ortskoordinaten.....	140
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	172
8.3	Abbildungsverzeichnis.....	174
8.4	Tabellenverzeichnis.....	179

1 Einleitung

1.1 Über das Indium

Das Element Indium wird im Jahr 1863 von Ferdinand Reich und Theodor Richter entdeckt und aufgrund der indigoblauen Spektrallinie in Anlehnung an den Farbstoff benannt.^[1] In elementarer Form hat Indium eine silbrige Farbe und schmilzt bei einer Temperatur von 156,60 °C.^[2] Da es sich hierbei um ein weiches Metall handelt, kann es unter recht geringem Aufwand zerschnitten werden. Die innenzentrierte tetragonale Elementarzelle (*bct*) des Indiums unterscheidet es von vielen anderen metallischen Elementen, die in den Gittertypen *fcc*, *hcp* oder *bcc* kristallisieren.^[3]

Indium findet großtechnisch Anwendung als Bestandteil von ITO (Indium-Zinn-Oxid), ein transparentes leitfähiges Material. Aufgrund der chemischen Beständigkeit, guten Leitfähigkeit, hohen Lichttransmission und Substrathaftung wird es als beschichtende Elektrode in Photovoltaikzellen^[4–6], Flüssigkristalldisplays^[7,8] und OLEDs^[9–12] verwendet. In Form von Nanopartikeln wird der Einsatz von Indiumoxid in Gassensoren zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid untersucht.^[13]

Elementares Indium wird als Lötmaterial in der Mikroelektronik eingesetzt.^[14] Da es an der Luft oxidiert, ist das Oxidationsverhalten Bestandteil aktueller Untersuchungen.^[15,16]

Darüber hinaus spielt es auch eine Rolle in der organischen Chemie und wird als Katalysator in der *Barbier*-Reaktion zur Mediation der Allyladdition an Carbonylverbindungen,^[17–21] anstelle von Zink in der *Reformatsky*-Reaktion^[22–26] oder als Reduktionsmittel^[27–30] eingesetzt.

Verbindungen des Indiums werden in einer Vielzahl weiterer Reaktionen eingesetzt,^[31–34] wobei beispielsweise Indium(III)-halogenide als Lewis-Säure-Katalysatoren bei stereoselektiven S_N1 -Reaktionen^[35] oder der Umlagerung von Epoxiden genutzt werden.^[36]

Ein interessanter Aspekt der Chemie des Indiums ist die Bandbreite an möglichen Oxidationsstufen. Die Häufigkeit der Oxidationsstufe geht mit der jeweiligen Stabilität einher. Die Oxidationsstufe +III ist am stabilsten und Verbindungen mit Indium(III) sind weit verbreitet. Seltener sind die Oxidationsstufen +II und +I, weil diese weitaus empfindlicher sind und zu elementarem Indium und Indium(III) disproportionieren.

Jedoch weist Indium(I) eine gewisse Stabilität auf, welche durch den *inert-pair*-Effekt des einsamen Elektronenpaars erklärt wird.^[37,38] Die Synthese von Indium(I)-Verbindungen gestaltet sich jedoch aufgrund der oftmals schlechten Löslichkeit schwierig. Durch die gute Löslichkeit von Indium(I)-cyclopentadienyl ($\text{In}^{\text{I}}\text{Cp}$) in organischen Lösemitteln^[39] ist dieses beliebt als Edukt in Syntheserouten für Indium(I)-Verbindungen.^[40,41] Die Synthese von $\text{In}^{\text{I}}\text{Cp}$ erfolgt durch den Einsatz von kommerziell erhältlichem Indium(I)-chlorid und frisch destilliertem Cyclopentadien.^[42,43] Seit einigen Jahren werden jedoch auch alternative

Einleitung

Precursorverbindungen für Indium(I) verwendet, die über ebenfalls gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln verfügen.^[40,44–46]

Die Besonderheit von Indium(II)-Verbindungen liegt in der Eigenart zur Dimerisierung aufgrund des halb besetzten *s*-Orbitals und der damit einhergehenden Bildung von Metall–Metall-Bindungen zwischen den Indium(II)-Atomen.^[47,48] Aus diesem Grund ist bislang keine monomere Indium(II)-Verbindung bekannt.

1.2 Über die Trifluoressigsäure

Trifluoressigsäure ist eine farblose Flüssigkeit und hat eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösemitteln wie zum Beispiel Aceton, Diethylether oder Ethanol. Sie ist die einfachste perfluorierte organische Säure und zählt zu den starken Säuren mit einem *pK*_a von 0,23 (bei 25 °C in Wasser).^[49] Die Trifluoressigsäure ist eine hygroskopische Flüssigkeit und raucht an der Luft. Sie bildet mit 20,8 % Wasser ein Azeotrop bei einem Siedepunkt von 105,5 °C.^[50]

Die Darstellung von Trifluoressigsäure erfolgt erstmals im Jahr 1922 durch F. Swarts. Bei der Nitrierung von Trifluoromethylcyclohexan durch Salpetersäure wird Trifluoressigsäure zum ersten Mal isoliert.^[51,52]

Heutzutage wird Trifluoressigsäure in industriellem Maßstab mittels des *Simons*-Verfahren durch elektrochemische Fluorierung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in wasserfreier Flusssäure und anschließender Hydrolyse des Trifluoracetylfluorides dargestellt.^[53,54]

Die Einsatzgebiete von Trifluoressigsäure in der organischen Chemie^[55] umfassen unter anderem die säurekatalysierte *Cope*-Umlagerung,^[56] die Abspaltung von Acetal-Schutzgruppen,^[57,58] die säurekatalysierte Ringöffnung von Epoxiden^[59] und in Form von *in situ* gebildeter Trifluorperessigsäure durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid die *Baeyer-Villiger*-Oxidation^[60,61].

Die Salze der Trifluoressigsäure sind seit langer Zeit Bestand der Forschung,^[51,62–70] wobei Metalltrifluoracetate als Precursoren für Metallfluoride,^[71–76] zur Herstellung von supraleitenden Y-Ba-Cu-Oxid-Schichten^[73,77–81] oder zur C–H-Bindungsaktivierung^[82] eingesetzt werden.

Das Trifluoracetat-Anion findet darüber hinaus Anwendung als Komponente in diversen ionischen Flüssigkeiten (*ionic liquid*, IL).^[83–91] Es ermöglicht die Synthese von ILs mit niedrigeren Schmelzpunkten im Vergleich zu ILs mit Acetat-Anionen. Beispielsweise ist der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit [C₂mim][CF₃CO₂] um 31 °C niedriger als der Schmelzpunkt der IL [C₂mim][CH₃CO₂].^[92,93]

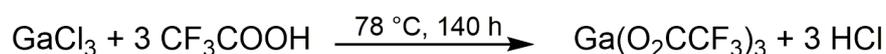
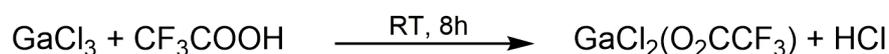
1.3 Über Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe

Bor, das einzige Nichtmetall der 13. Gruppe, unterscheidet sich durch die Bildung von stark delokalisierten oder lokalisierten kovalenten Bindungen von den schwereren Vertretern dieser Gruppe. Aluminium, Gallium, Indium und Thallium werden aufgrund ihrer chemischen Verwandtschaft in der Literatur oftmals zusammen betrachtet.^[37,94–98] Dies bedeutet jedoch nicht, dass jedes dieser Elemente keinen eigenen unverwechselbaren Charakter besitzt.

Bor(III)-trifluoracetat wird durch Gerrard *et al.* im Jahr 1958 durch Umsetzung von Bor(III)-chlorid oder -bromid mit Trifluoressigsäure erhalten.^[99] Es entsteht Chlorwasserstoffgas als Nebenprodukt. Seitdem wird Bor(III)-trifluoracetat zur Abspaltung von Schutzgruppen bei Peptiden^[100–102] und in der *Friedel-Crafts-Acylierung* verwendet.^[103]

Aluminium(III)-trifluoracetat findet erstmalige Erwähnung durch Sartori *et al.* in der Veröffentlichung „Wasserfreie Trifluoracetate der Hauptgruppe III“.^[104] Die Darstellung gelingt aus Aluminium(III)-chlorid und Trifluoressigsäure, analog zu Bor(III)-trifluoracetat. Aufgrund der zügigen Reaktion, bei der rasch pulverförmiges Aluminium(III)-trifluoracetat ausfällt und da es nicht unzersetzt umkristallisiert werden kann, konnte bislang keine erfolgreiche Strukturaufklärung von reinem Aluminium(III)-trifluoracetat durchgeführt werden. Untersuchungen mit Aluminium(III)-trifluoracetat umfassen den Einsatz in der Darstellung von AlF₃-Nanopartikeln^[105] und „Doppeltrifluoracetate“ der Formel M[Al(O₂CCF₃)₄] (mit M = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) durch Misra *et al.*^[106].

Gallium(III)-trifluoracetat wird analog zu den obigen beiden Trifluoracetaten dargestellt.^[104] Ein wichtiger Unterschied in der Synthese liegt jedoch in der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur, weil die Umsetzung mit Trifluoressigsäure erst nach einer Reaktionszeit von 140 Stunden beim Erhitzen zum Sieden zu einem quantitativen Umsatz führt.



Gleichung 1-1: Darstellung von Aluminium(III)- und Gallium(III)-trifluoracetat und des Zwischenprodukts bei unvollständiger Umsetzung.

Einleitung

Ein solches Zwischenprodukt (siehe Gleichung 1-1) ist von C. Nikolaou im Zuge seiner Untersuchungen isoliert worden. Die Umsetzung von Gallium(III)-chlorid mit stöchiometrischen Mengen Trifluoressigsäure führt nach einer Reaktionszeit von acht Stunden zu der Verbindung $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_n$.^[107]

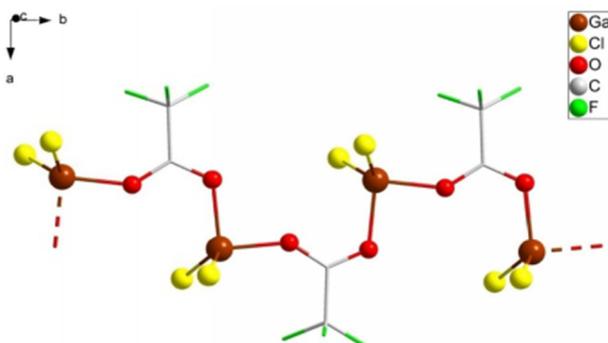
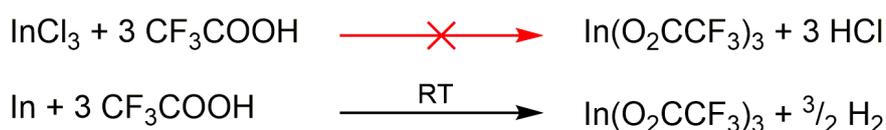


Abb. 1-1: Kettenstruktur der Verbindung $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_n$.
Abbildung entnommen aus der Dissertation von C. Nikolaou.^[107]

In einem Patent aus dem Jahr 1958 wird basisches Indium(III)-trifluoracetat zur Beschichtung von Glaskörpern beschrieben.^[108] Die Synthese erfolgt aus Indium(III)-hydroxid in Trifluoressigsäure, woraus nach Trocknung bei 100 °C im Vakuum ein Produkt der Formel $\text{In}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ postuliert wird. In einer Veröffentlichung von Clark *et al.* zu Organoindiumverbindungen wird zehn Jahre später Dimethylindium(III)-trifluoracetat erwähnt.^[109]

Wasserfreies Indium(III)-trifluoracetat wird erstmals in der Publikation von Sartori *et al.* aus elementarem Indium und Trifluoressigsäure dargestellt, wobei Wasserstoff als Nebenprodukt entweicht.^[104] Es findet im Kontrast zu den bisher vorgestellten Trifluoracetaten der 13. Gruppe bei der Reaktion von Indium(III)-chlorid und Trifluoressigsäure keine Umsetzung zu Indium(III)-trifluoracetat statt.



Gleichung 1-2: Darstellung von Indium(III)-trifluoracetat aus elementarem Indium.
Anders als bei den Trifluoracetaten des Bors, Aluminiums oder Galliums erfolgt bei Indium keine Umsetzung mit Indium(III)-chlorid.

Indium(III)-trifluoracetat wird als Quelle für Indium bei der Synthese von InP-Nanokristallen verwendet.^[110] Indiumphosphid ist ein Halbleiter und wird in der Optoelektronik eingesetzt, wobei es in Form von Nanopartikeln die Basis für Nano-Photokathoden für die Produktion von Wasserstoff bilden kann.^[111]

Darüber hinaus wird Indium(III)-trifluoracetat neben Metalltosylaten in der Katalyse zur Acylierung von aromatischen Verbindungen untersucht^[112] und bei der Synthese von Phthalocyaninen mit nicht linearen optischen Eigenschaften eingesetzt.^[113,114]

Einleitung

Die Trifluoracetate des Aluminiums, Galliums und Indiums neigen dazu Addukte mit Lösemittelmolekülen, die über Donorfunktionalitäten verfügen, zu bilden. In Anlehnung an die Arbeit von Sartori *et al.*^[104] werden von C. Nikolaou^[107] und G. Genchev^[115] weiterführende Untersuchungen durchgeführt und diverse Kristallstrukturen der Lösemitteladdukte, wie z.B. mit Dimethylformamid^[107], Pyridin^[107] oder Tetrahydrofuran^[115] aufgeklärt.

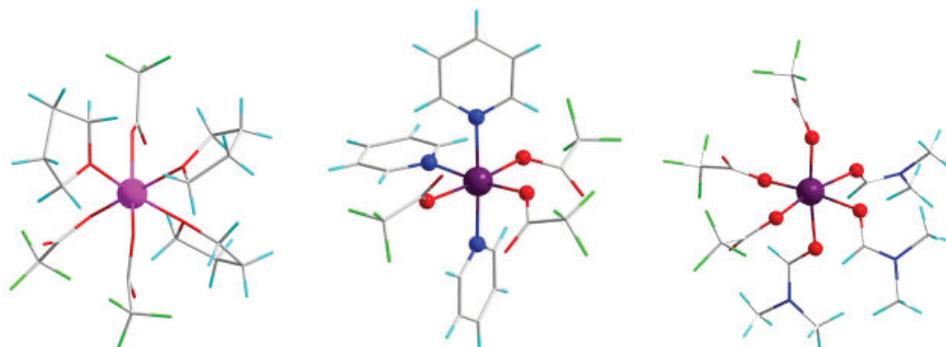
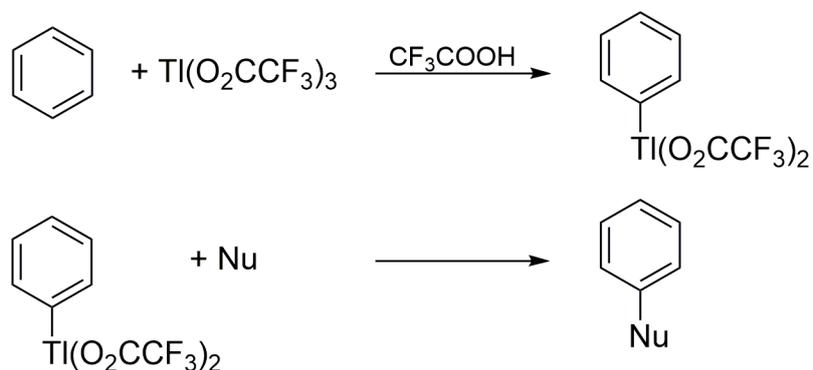


Abb. 1-2: Indium(III)-trifluoracetat in Koordinationsverbindungen mit Tetrahydrofuran (links), Pyridin (mitte) und Dimethylformamid (rechts). Die Bilder wurden aus den Dissertationen von C. Nikolaou^[107] und G. Genchev^[115] entnommen.

Die Synthese von Thallium(III)-trifluoracetat (TTFA) wird im Jahr 1969 in der Publikation zur „Thallierung von aromatischen Verbindungen mit Thallium(III)-trifluoracetat“ von McKillop *et al.* beschrieben.^[116] Zur Herstellung von Thallium(III)-trifluoracetat wird Thallium(III)-oxid vier Tage mit Trifluoressigsäure gerührt.

Durch elektrophile aromatische Substitution mit TTFA erfolgt die Thallierung eines aromatischen Moleküls (Gleichung 1-3 oben). Anschließend können neue Substituenten durch Reaktion mit Nucleophilen eingebracht werden (Gleichung 1-3 unten).

Der Einsatz von TTFA in der organischen Synthese ist wesentlich verbreiteter als der Einsatz von allen bisher vorgestellten Trifluoracetaten der 13. Gruppe.^[117–124]



Nu = F, Cl, Br, I, NO₂, CN, etc.

Gleichung 1-3: Thallierung eines aromatischen Systems durch TTFA und anschließende Substitutionsreaktion.

1.4 Über Trifluoracetate des Indiums

Die Synthese von Indium(III)-trifluoracetat wird in den 1970er Jahren erstmals durch Sartori *et al.* dokumentiert. Die Aufklärung und Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt jedoch erst durch G. Genchev im Jahr 2013.^[115]

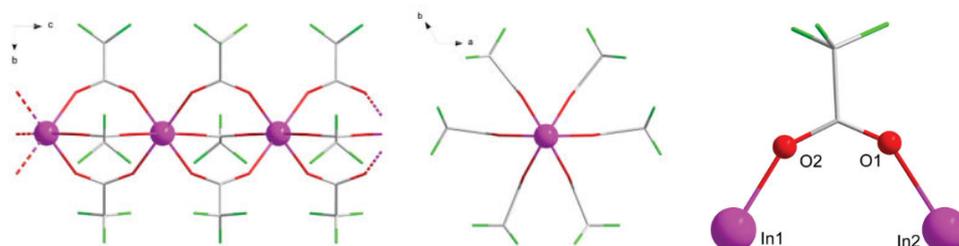


Abb. 1-3: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von Indium(III)-trifluoracetat. Links: Strangartiger Aufbau. Mitte: Ansicht auf den Strang in *c*-Richtung. Rechts: Asymmetrische Einheit. Abbildung entnommen aus Dissertation G. Genchev^[115] (Farbcodierung: lila: Indium, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, grün: Fluor).

Die hydrolyse- und luftempfindliche Substanz kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ mit den Gitterparameter $a = 13,230(2)$ Å, $c = 8,890(2)$ Å und $Z = 4$ in Form von polymeren Strängen. Diese Stränge entstehen dadurch, dass drei Trifluoracetatoliganden jeweils zwei Indiumatome verbrückend koordinieren. Im Festkörper sind die Stränge parallel zueinander angeordnet mit *van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen den polymeren Strängen.

Dieses Strukturmotiv ist für Indiumcarboxylate nicht unbekannt. Ein weiteres Beispiel für Stränge von Carboxylaten des Indiums ist der Komplex $[\text{In}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2]_n$, der als Nebenprodukt bei der Hydrolyse von Ethylacetat in einer methanolischen Lösung von Indium(III)-nitrat kristallisiert.^[125] Hier verbrücken zwei Acetatoliganden und ein Hydroxidoligand zwischen zwei Indiumatomen und bilden so polymere Ketten aus.

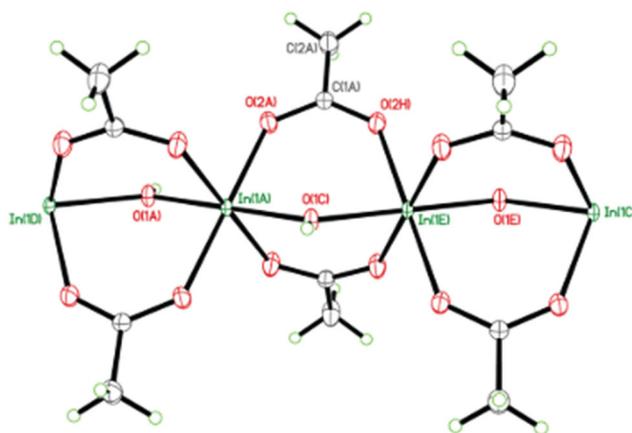
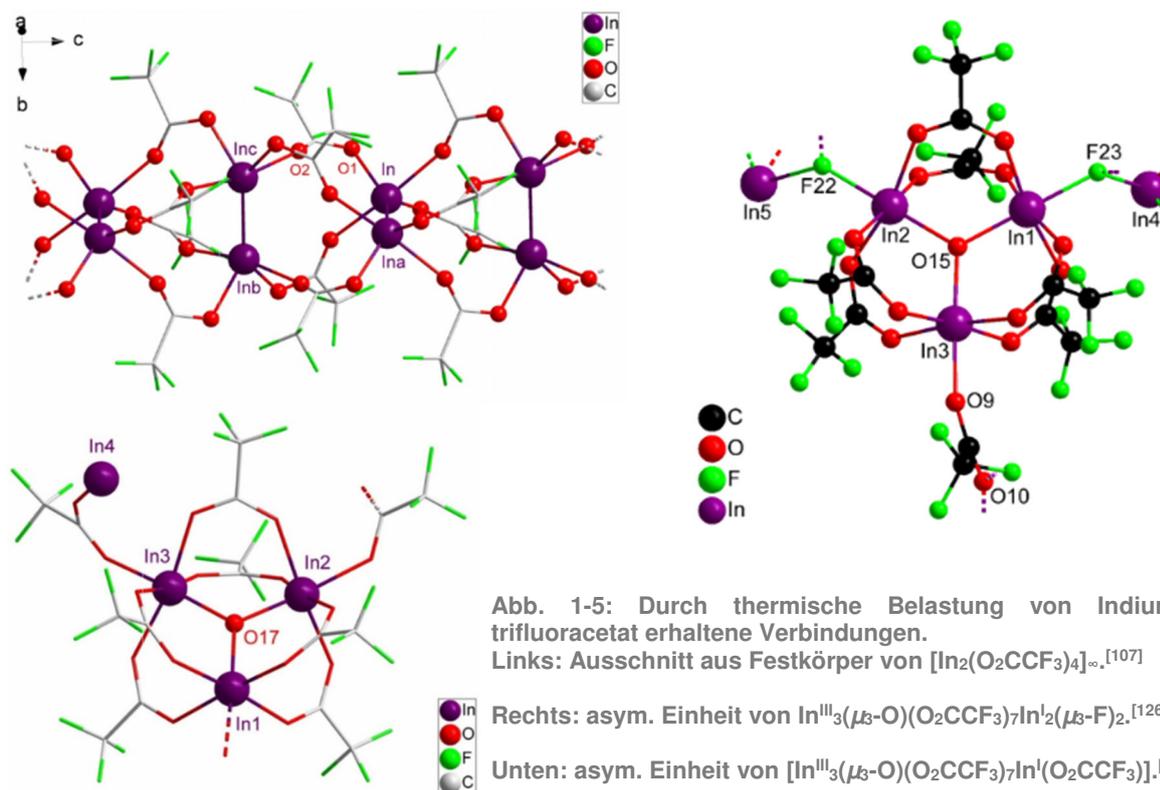


Abb. 1-4: Darstellung der Kettenstruktur von $[\text{In}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2]_n$.^[125]

Einleitung



Bei Untersuchungen zur thermischen Belastung der Trifluoroacetate der 13. Gruppe werden diverse neue Verbindungen erhalten, die bemerkenswerter Weise Metallionen in niedrigen Oxidationsstufen enthalten. Einerseits kann Indium(II)-trifluoroacetat strukturell aufgeklärt und charakterisiert werden^[107], andererseits werden basische Trifluoroacetate mit Indium in der Oxidationsstufe +I isoliert und charakterisiert.^[107,126]

Niedervalentes Indiumtrifluoroacetat wird ohne Thermolysereaktion unter milden Bedingungen von Cooper *et al.* synthetisiert und strukturell charakterisiert. Das Indium(I)-trifluoroacetat [18]Krone-6 Addukt wird durch Umsetzung von $\text{In}^{\text{I}}\text{Cp}^*$ mit [18]Krone-6 und Trifluoressigsäure in Toluol erhalten.^[127]

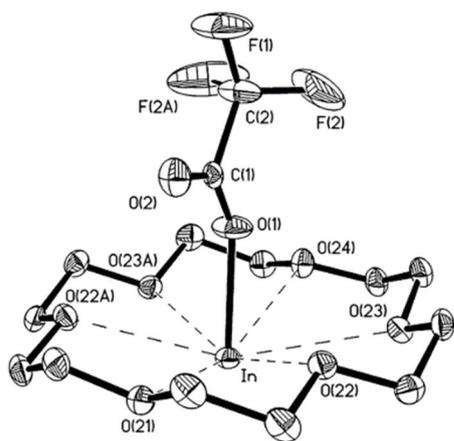


Abb. 1-6: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $[\text{In}(\text{[18]Krone-6})][\text{O}_2\text{CCF}_3]$.^[127]

Ein weiterer Weg zu niedervalenten Indium(I)-Verbindungen ist die Umsetzung von elementarem Indium mit stöchiometrischen Mengen der zum Liganden korrespondierenden Säure. Die Umsetzung von elementarem Indium mit stöchiometrischen Mengen an Trifluormethansulfonsäure, ebenso wie die Eintopfsynthese des [18]Krone-6 Addukts des Indium(I)-triflates, werden durch Cooper *et al.* diskutiert.

1.5 Über dreikernige basische Trifluoracetate

Bei Reaktionen von Metallcarboxylaten im wässrigen Milieu bilden sich dreikernige oxozentrierte Carboxylate.^[128–131] Einige der so erhaltenen gemischtmetallischen basischen Verbindungen werden auch in Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.^[132,133] In Arbeiten zu dreikernigen basischen Carboxylaten ist Eisen ein häufig eingesetztes Element. Gemischtvalente Verbindungen mit Eisen in den Oxidationsstufen +III und +II werden nicht nur strukturell aufgeklärt,^[134] sondern auch magnetisch und elektrochemisch analysiert.^[135–137]

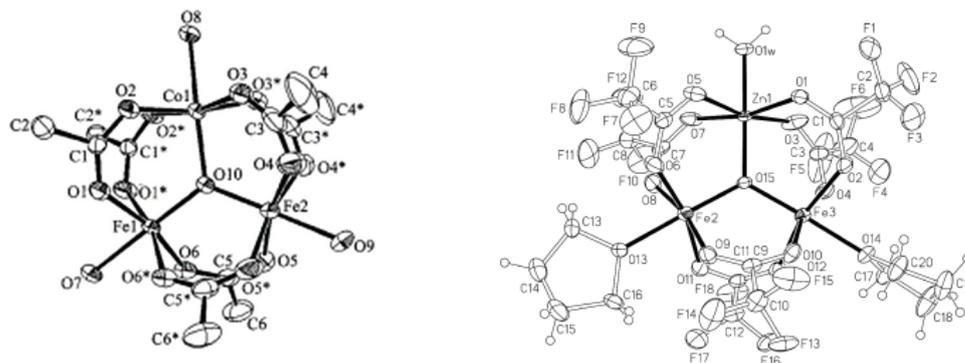


Abb. 1-7: Oxozentrierte Carboxylate mit Übergangsmetallen, synthetisiert im wässrigen Milieu. Links: Molekularer Komplex von $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ (die Wasserstoffatome und Fluoratome sind nicht dargestellt).^[133] Rechts: $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})$.^[128]

Die Untersuchung von basischen Übergangsmetallcarboxylaten ist auch in Hinblick auf katalytische Aktivität interessant.^[138–140] Sie werden zum Beispiel in der selektiven Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden^[141] und der Hydrierung von Olefinen^[142] eingesetzt.

Die Synthese basischer Carboxylate muss nicht zwangsläufig im wässrigen Milieu stattfinden. Beispielsweise wird in Toluol ein basisches Trifluoracetat von Aluminium als kationischer Komplex der Formel $[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3]^+$ bei der Umsetzung von Trifluoressigsäure und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIME}_2 \cdot \text{THF}$ erhalten.^[143]

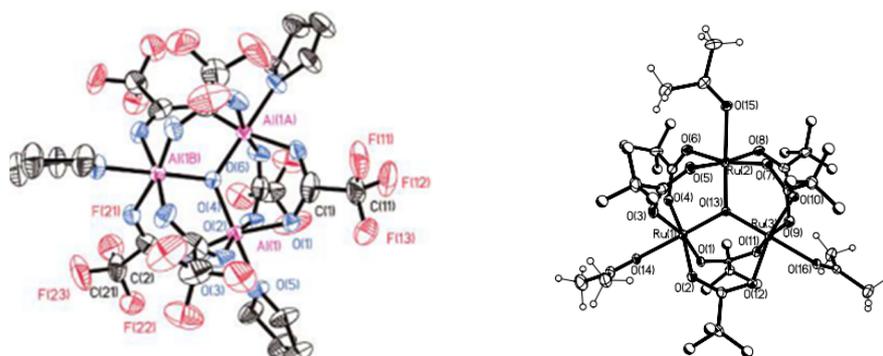
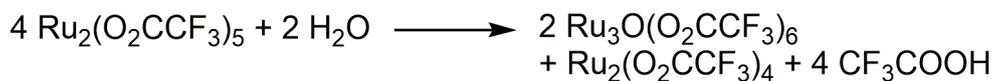


Abb. 1-8: Molekulare Komplexe basischer Trifluoracetate aus Synthese in organischen Lösemitteln. Links: Kationischer Komplex $[\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{THF})_3]^+$.^[143] Rechts: $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{OCMe}_2)_3]$.^[144]

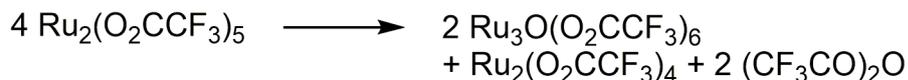
Einleitung

Die Bildung von basischen Carboxylaten bei Umsetzungen in organischen Lösemitteln kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen können geringe Mengen Wasser im Reaktionssystem eine Bildung von basischen Carboxylaten verursachen.^[144]



Gleichung 1-4: Mögliche Bildung eines Oxidoliganden durch Reaktion mit Spuren von Wasser.

Der Erhalt basischer Carboxylate, bei denen geringe Mengen Wasser die Reaktion signifikant stören würden, ist nur auf einem anderen Syntheseweg möglich. Dabei werden zwei Carboxylatoliganden zum entsprechenden Anhydrid und einem Oxidoliganden überführt.^[144]



Gleichung 1-5: Mögliche Bildung eines Oxidoliganden durch Eliminierung von Trifluoressigsäureanhydrid.

Eine Aufzählung von verwandten Trifluoracetaten der 13. Gruppe findet sich bei G. Genchev an Hand von drei Acetonitril Addukten von basischem Aluminium(III)-, Gallium(III)-, und Indium(III)-trifluoracetat.^[115]

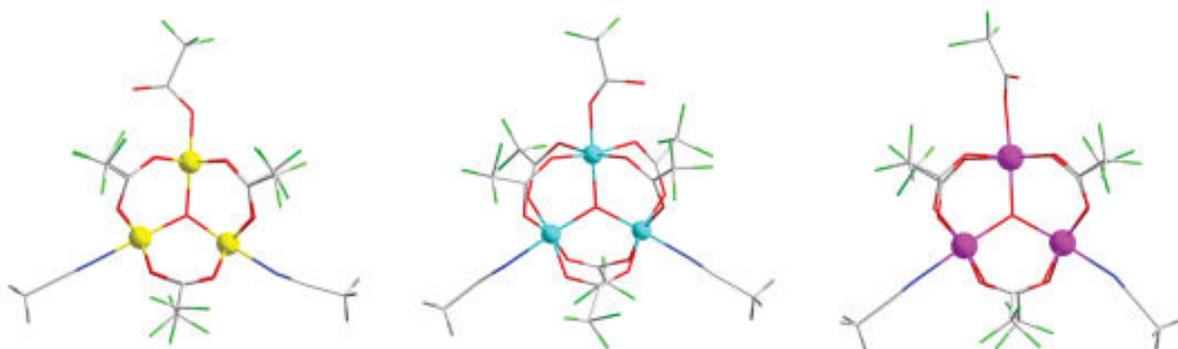


Abb. 1-9: Molekulare Komplexe von basischen Trifluoracetaten mit koordinierenden Acetonitrilliganden. Darstellungen entnommen aus der Dissertation von G. Genchev.^[115] (Farbcodierung: gelb: Aluminium, hellblau: Gallium, lila: Indium, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, grün: Fluor, dunkelblau: Stickstoff, dunkelgrau: Wasserstoff).

Wie zu erwarten unterscheiden sich die basischen Trifluoracetate strukturell kaum voneinander. Die Unterschiede in Bindungslängen und -winkel sind dabei den verschiedenen Metallionen geschuldet, mit dem erwarteten Trend der M–O-Bindungslängen: Al < Ga < In.

1.6 Über bimetallische Trifluoracetate des Indiums

Neben der Synthese von Indium(III)-trifluoracetat werden in der Veröffentlichung von Sartori *et al.* bereits bimetallische Trifluoracetate der Formel $\text{Cs}[\text{M}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) angeführt.^[104] Es werden Acetonitril, Pyridin und N,N-Dimethylformamid als Solvenz eingesetzt. Das postulierte $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]^-$ -Anion kann der Klasse der schwach koordinierenden Anionen (WCA, *Weak Coordinating Anion*) zugeordnet werden. Diese Art von Anion hat eine geringe Basizität und die negative Ladung ist über eine große Anzahl an Liganden delokalisiert.^[145] Einsatz finden schwach koordinierende Anionen in ionischen Flüssigkeiten, wie beispielsweise das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion^[146,147] in der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{[148]}$ (mit C_2mim : 1-Ethyl-3-methylimidazolium).

Erste röntgenkristallographische Untersuchungen zur Strukturaufklärung werden diesbezüglich durch G. Genchev angestrebt.^[115] Zwar kann bei der Umsetzung von Aluminium(III)-trifluoracetat mit äquimolaren Mengen Caesiumtrifluoracetat ein bimetallisches Trifluoracetat strukturell aufgeklärt werden, jedoch liegen die Metallatome nicht im gewünschten Verhältnis vor (siehe Abb. 1-10). Weitere Untersuchungen zu diesem System werden vorgenommen und werden im Kapitel 3.1.2 diskutiert.

Metalltrifluoracetate werden als Precursoren für die Synthese von Nanomaterialien und funktionellen Schichten eingesetzt (siehe Kapitel 1.2). Bimetallische Fluoridnanopartikel von Natrium und Yttrium (NaYF_4) werden aus Metalltrifluoracetatokomplexen (*single source precursor*) in einem organischen Solvens dargestellt.^[75,149,150]

In der Veröffentlichung von D. Dhanapala *et al.* wird der Einsatz von bimetallischen Trifluoracetaten als Precursoren für Alkali-Mangan Fluoroperovskite (AMnF_3 mit $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) diskutiert und die Kristallstrukturen der Precursoren werden aufgeklärt. Hier zeigt sich, dass die bimetallischen Trifluoracetatokomplexe trotz identischer Synthesebedingungen keine kristallographische Verwandtschaft aufweisen und sich zusätzlich stark in ihren Zusammensetzungen unterscheiden.^[151]

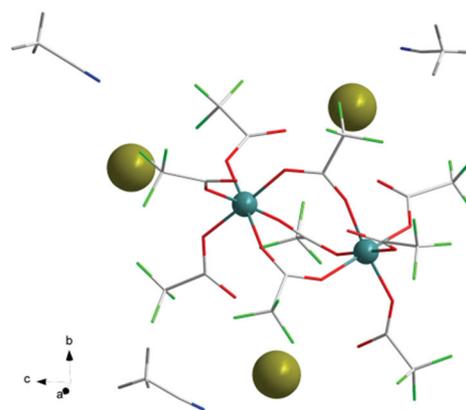


Abb. 1-10: Asymmetrische Einheit von $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$.^[115] (Farbcodierung: gelb: Caesium, dunkelgrün: Aluminium, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, grün: Fluor, blau: Stickstoff, dunkelgrau: Wasserstoff).

Einleitung

Bei der Sol-Gel-Synthese von K_3InF_6 aus Indium(III)-acetat und Kaliumacetat in Isopropanol mit Trifluoressigsäure als Fluorierungsmittel werden bimetallische Trifluoracetatokomplexe von Indium und Kalium als Zwischenprodukt isoliert. Eine der vorgestellten Verbindungen umfasst beispielsweise ein komplexes Anion mit Acetatliganden und Trifluoracetatoliganden der Formel $[In(O_2CCH_3)_2(O_2CCF_3)_3]^{2-}$ (siehe Abb. 1-11) und Kalium als Gegenionen.^[152]



Abb. 1-11: Komplexes Anion der Formel $[In(O_2CCH_3)_2(O_2CCF_3)_3]^{2-}$ von J. Labeguerie *et al.*^[152]

Weitere in der Literatur bekannte Carboxylatokomplexe mit Elementen der 1. und 13. Gruppe umfassen Oxalate $Na[In(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ^[153], Fluorooxalate der Formel $M_2[InF_3(C_2O_4)H_2O]$ (mit $M = K, Rb$)^[154] und Poly[tetra- μ -L-lactato-indium(III)natrium(I)]^[155]. Andere relevante Carboxylate der 13. Gruppe schließen Acetate,^[125,156–159] Dicarboxylate^[160,161] und langkettige Carboxylate^[158] ein.

1.7 Über die Bindungsordnung^[162–164]

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in einem metallorganischen Komplex kann das empirische Modell der Bindungsordnung nach Brown verwendet werden. Es bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Oxidationszahl des Metallatoms über die Summe der Valenzen der einzelnen Bindungen an dieses. Die Bindungslängen der Atome von koordinierenden Liganden an das Metallatom werden für die Berechnung von Teilvalenzen der jeweiligen Bindung herangezogen. Die verwendete Einheit der Bindungsordnung ν (*valence units*) beschreibt die Zahl der Elektronenpaare der Bindung.

$$\nu = e \frac{(d_0 - d_{ij})}{B}$$

(ν : Bindungsordnung nach Brown [vu]; d_0 : Bindungsordnungsparameter [Å]; d : Bindungslänge [Å] (Abstand der Atome i und j); B : Empirischer Parameter (0,37Å)).

$$\Sigma \nu = V$$

Die Summe der Bindungsvalenzen (auch Teilvalenzen) ν entspricht der Valenz V , d.h. der Oxidationsstufe des Metallatoms. Die Valenz V ist definiert als die Anzahl an Elektronen eines Atoms, welche zur Bindung beitragen. Wobei der Bindungsordnungsparameter d_0 einem empirisch bestimmten Standardeinfachbindungsabstand entspricht.

Das Konzept der Bindungsordnung kann zur Validierung einer Struktur genutzt werden, indem die experimentell bestimmten Bindungslängen zur Berechnung der Valenz eingesetzt und mit der erwarteten Oxidationsstufe verglichen werden. Eine Auswahl dieser Parameter ist in Tab. 1-1 zusammengefasst.

Tab. 1-1: Ausgewählte Bindungsordnungsparameter.

Atom i (Kation)	Atom j (Anion)	Bindungsordnungs- parameter d_0 [Å]	B -Wert [Å]	Quelle
In ³⁺	O ²⁻	1,902	0,37	[162]
In ³⁺	F ⁻	1,792	0,37	[162]
Ga ³⁺	O ²⁻	1,730	0,37	[162]
Ga ³⁺	F ⁻	1,62	0,37	[163]
Tl ¹⁺	O ²⁻	2,172	0,37	[163]
Tl ³⁺	O ²⁻	2,003	0,37	[163]

Für Elemente in seltenen Oxidationsstufen sind in der Literatur oft keine Bindungsordnungsparameter (Bindungsvalenzparameter) angegeben. Dies ist z.B. der Fall für Indium in den Oxidationsstufen +I und +II. Somit kann nur über den Ausschluss einer bekannten Oxidationsstufe des Elements argumentiert werden.

2 Ziel der Arbeit

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht in der Synthese neuer Carboxylatokomplexe von Elementen der 13. Gruppe, wobei das Hauptaugenmerk auf das Element Indium gelegt wird. Im Fokus liegt dabei die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindungen.

Die Koordination von Lösemittelmolekülen an das koordinativ ungesättigte Indiumatom des Indium(III)-trifluoracetates ist gut untersucht.^[107,115] Daher soll, um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen, in dieser Arbeit ausschließlich 1,4-Dioxan als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Außerdem konnte bei bisherigen Untersuchungen gezeigt werden, dass aus Trifluoracetaten der 13. Gruppe in Kombination mit Trifluoracetaten der 1. Gruppe neuartige Komplexe synthetisiert werden konnten.^[104,115,165] Da bei diesen Untersuchungen auf das Indium(III)-trifluoracetat verzichtet wurde, erscheint es sinnvoll das Reaktionssystem Indium(III)-trifluoracetat/Trifluoracetate der 1. Gruppe zu erforschen.

Ein weiteres interessantes Themengebiet umfasst Komplexe mit Indium in den Oxidationsstufen +I und +II. Bisher wurden niedervalente Indiumtrifluoracetate durch thermische Zersetzung in Festkörperreaktionen erhalten.^[107,115,126] In Anlehnung an die Erkenntnisse zur Synthese von Bismut(II)-trifluoracetat^[166,167] sollen Untersuchungen zur Darstellung niedervalenter Trifluoracetatokomplexe des Indiums erfolgen. Die Umsetzung unter milden Bedingungen, in Trifluoressigsäure mit elementarem Indium, erscheint daher vielversprechend.

Abschließend sollen die zuvor erhaltenen Erkenntnisse auf die Synthese weiterer Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe übertragen werden.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Indiumtrifluoracetatkomplexe mit Elementen der 1. Gruppe

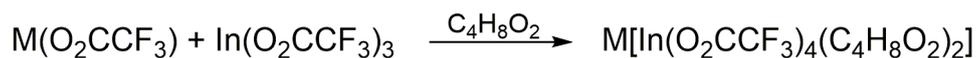
3.1.1 $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1), $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2),
 $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3)

3.1.1.1 Motivation

Weitere Vertreter der bimetalischen Trifluoracetate werden in Anlehnung an die Literatur^[104,115,165] synthetisiert und charakterisiert. Dabei soll auch die Größe des Alkalimetallatoms variiert und deren möglichen Einfluss auf die Kristallstruktur geklärt werden.

3.1.1.2 Synthese von $\text{M}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$

Bei der Reaktion von äquimolaren Mengen Natriumtrifluoracetat und Indium(III)-trifluoracetat in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel kann Natrium[tetrakis(trifluoracetato)indat(III)] als Addukt mit koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen erhalten werden. Aus der Reaktion von äquimolaren Mengen Kaliumtrifluoracetat und Indium(III)-trifluoracetat werden unter gleichen Bedingungen Kristalle des Lösemitteladdukts von Kalium[tetrakis(trifluoracetato)indat(III)] isoliert. Werden äquimolare Mengen von Indium(III)-trifluoracetat und Caesiumtrifluoracetat in 1,4-Dioxan gelöst, so bilden sich bei Lagerung unter Raumtemperatur im Laufe mehrerer Tage Kristalle des Caesium[tetrakis(trifluoracetato)indat(III)] • 1,4-Dioxan Addukts. Die Darstellung der Verbindungen vom Typ $\text{M}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ kann mit folgender Reaktionsgleichung zusammengefasst werden.



mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$

Gleichung 3-1: Reaktionsgleichung zur Synthese der Verbindungen 1, 2 und 3.

3.1.1.3 Charakterisierung

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** kristallisieren in Form von hydrolyseempfindlichen Stäbchen. Die Ergebnisse der Elementaranalysen von **1,2** und **3** zeigen gute Übereinstimmungen mit den berechneten Werten. Beispielsweise liegen die gefundenen Werte für den Kohlenstoff-, und Wasserstoffgehalt von **1** mit C: 24,80 % und H: 1,95 % nahe den berechneten Werten mit C: 25,09 % und H: 2,11 %.

Im IR-Spektrum können die Absorptionsbanden für die asymmetrischen und symmetrischen C–H-Streckschwingungen und die verschiedenen Ringstreckschwingungen des 1,4-Dioxanliganden neben den charakteristischen asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingungen und der C–F-Streckschwingungen der Trifluoracetatoliganden detektiert werden.

Die nachfolgende Auswertung erfolgt anhand des IR-Spektrums von Verbindung **2**. Erwartungsgemäß weisen die Schwingungsspektren Banden der C–H-Streckschwingungen im Bereich zwischen 2987 cm^{-1} und 2875 cm^{-1} , der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingungen bei 1695 cm^{-1} , 1586 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} , der asymmetrischen C–F-Streckschwingungen bei 1186 cm^{-1} und 1148 cm^{-1} , der C–F-Valenzschwingung bei 793 cm^{-1} , der CF_3 -Deformationsschwingung bei 614 cm^{-1} , ebenso wie Ringstreckschwingungen bei 1115 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} , 875 cm^{-1} und CH_2 -Wippschwingung bei 1263 cm^{-1} auf.

Die Ramanspektren der Verbindungen bestätigen die Befunde aus den jeweiligen IR-Spektren.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-1: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 1 und 2.

Verbindung	Na[In(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (1)	K[In(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (2)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₁₆ F ₁₂ InNaO ₁₂	C ₁₆ H ₁₆ F ₁₂ InKO ₁₂
Molare Masse [g/mol]	766,08	782,19
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Messgerät	Stoe IPDS II	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Gitterparameter [Å], [°]	<i>a</i> = 10,907(2) <i>b</i> = 14,069(3) <i>β</i> = 90,08(3) <i>c</i> = 16,879(3)	<i>a</i> = 11,094(2) <i>b</i> = 14,523(3) <i>β</i> = 90,39(3) <i>c</i> = 16,818(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2590,1(9)	2709,6(9)
<i>Z</i>	4	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	1,965	1,917
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,073	1,164
F(000)	1504	1536
Kristallabmessungen [mm]	0,40 x 0,25 x 0,08	0,55 x 0,45 x 0,25
Messbereich [°]	1,884 bis 25,750	1,853 bis 24,999
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	20438	20773
Unabhängige Reflexe	4949 [<i>R</i> (int) = 0,0574]	4765 [<i>R</i> (int) = 0,0544]
Vollständigkeit [%] bis <i>θ</i> = 25,242°	99,9	99,9
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
Max. / min. Transmission	0,693 / 0,446	0,802 / 0,560
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	4949 / 99 / 488	4765 / 54 / 410
Goodness-of-fit on <i>F</i> ² (1)	1,101	1,188
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0359, <i>wR</i> ₂ = 0,0800	<i>R</i> ₁ = 0,0383, <i>wR</i> ₂ = 0,0959
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0392, <i>wR</i> ₂ = 0,0818	<i>R</i> ₁ = 0,0402, <i>wR</i> ₂ = 0,0970
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0263, <i>b</i> = 4,9469	<i>a</i> = 0,0387, <i>b</i> = 4,3306
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	0,517 / -0,598	0,710 / -0,471

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

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

(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

3.1.1.4 Kristallstrukturanalyse

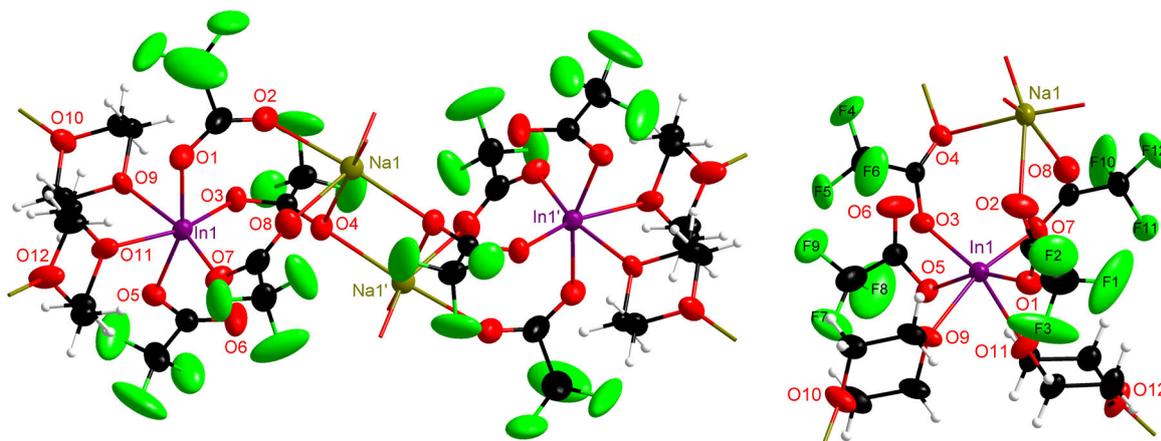


Abb. 3-1: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1) mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = $1-x$ $1-y$ $1-z$. Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit.

Bis(1,4-dioxan)natrium[tetrakis(trifluoracetato)indat(III)] (1) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 10,907(2)$ Å, $b = 14,069(3)$ Å, $c = 16,879(3)$ Å, $\beta = 90,08(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Natriumkation, ein Tetrakis(trifluoracetato)indat(III)-Anion und zwei koordinierende 1,4-Dioxanliganden.

Die genauere Betrachtung der Koordinationsumgebung des Indiumatoms zeigt die unterschiedlichen Verbrückungsarten der Trifluoracetatoliganden. Einer der vier Trifluoracetatoliganden koordiniert einzähnig über das Sauerstoffatom O5 an das Indiumatom In1. Zwei weitere Trifluoracetatoliganden koordinieren μ -verbrückend das Indiumatom In1 und das Natriumatom Na1 in einer *syn-syn*-Konfiguration.^[168] Der μ_3 -verbrückende Trifluoracetatoligand (O3/O4) koordiniert die Atome In1, Na1 und Na1' (Symmetriecodierung: ' = $1-x$ $1-y$ $1-z$). Die 1,4-Dioxanliganden koordinieren jeweils über ein Sauerstoffatom an das Indiumatom In1 und über das zweite Sauerstoffatom jeweils an ein weiteres Natriumatom einer benachbarten symmetrieabhängigen Einheit.

Die Metall–Sauerstoff-Bindungen liegen beim Indium zwischen $2,099(2)$ Å und $2,283(2)$ Å und beim Natrium zwischen $2,350(3)$ Å und $2,559(3)$ Å. Es ergeben sich für beide Atomsorten Koordinationszahlen von sechs und verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder. Die O–In–O-Bindungswinkel von entgegengesetzt liegenden Sauerstoffatomen betragen $160,02(9)^\circ$ (O(5)–In(1)–O(1)), $162,31(9)^\circ$ (O(3)–In(1)–O(11)) und $164,90(9)^\circ$ (O(7)–In(1)–O(9)).

Aufgrund der durchschnittlichen Na–O-Abstände von $2,443$ Å kann durch einen Vergleich mit NaNO_3 ($2,4022(5)$ Å bei Raumtemperatur, stark ionischer Charakter der Bindung)^[169] von ionischen Wechselwirkungen ausgegangen werden. Wird die Bindungssituation des Alkalimetall-Ions und des Metallions der 13. Gruppe betrachtet, so ist die Beschreibung der Verbindung durch die Formel $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ am treffendsten.

Eigene Ergebnisse

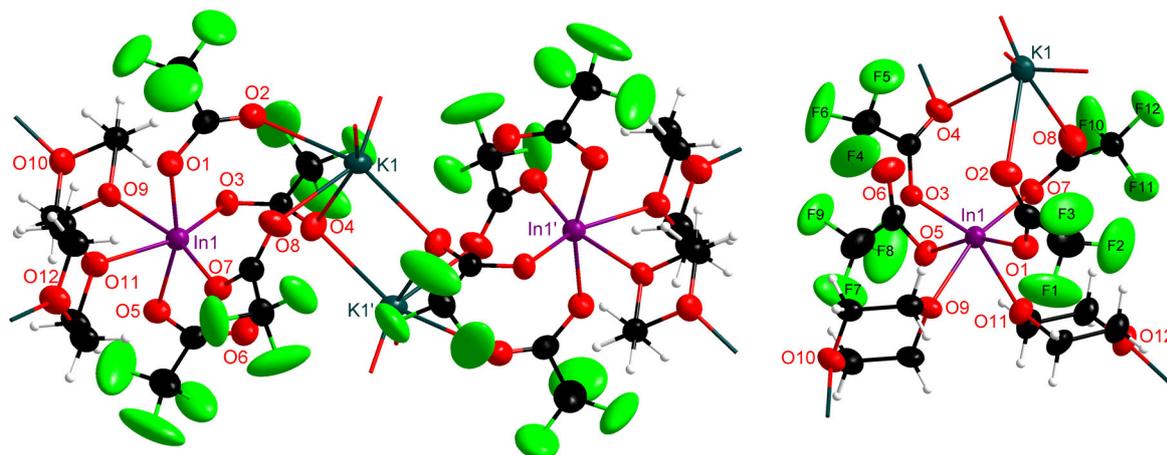


Abb. 3-2: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (**2**) mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = $1-x$ $1-y$ $1-z$. Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit.

Bis(1,4-dioxan)kalium[tetrakis(trifluoracetato)indat(III)] (**2**) kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 11,094(2)$ Å, $b = 14,523(3)$ Å, $c = 16,818(3)$ Å, $\beta = 90,39(3)^\circ$, $Z = 4$. Der Aufbau der asymmetrischen Einheit ist analog zu Verbindung **1**, mit einem Kaliumkation, einem Tetrakis(trifluoracetato)indat(III)-Anion und zwei koordinierenden 1,4-Dioxanliganden.

Die Koordinationssphäre des Indiumatoms In1 und die des Kaliumatoms K1 können analog zu denen der Verbindung **1** beschrieben werden, dabei variieren die Abstände in dieser Verbindung für das Indiumatom zwischen $2,102(3)$ Å und $2,277(3)$ Å und für das Kaliumatom zwischen $2,647(3)$ Å und $2,758(3)$ Å. Es ergeben sich Koordinationszahlen für die Metallatome von jeweils sechs und verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder.

Die O–In–O-Bindungswinkel liegen bei $155,62(10)^\circ$ (O(3)–In(1)–O(11)), $162,32(10)^\circ$ (O(5)–In(1)–O(1)) und $162,38(10)^\circ$ (O(7)–In(1)–O(9)), diese unterscheiden sich leicht von denen aus Verbindung **1**.

In der Publikation von J. Labeguerie *et al.* wird ein Trifluoracetatokomplex der Formel $\text{K}_3[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]$ vorgestellt, der große Kalium–Sauerstoff-Abstände aufweist. In Anlehnung an diesen Komplex und mit Bezug auf Verbindung **1** kann aufgrund der großen K–O-Abstände in Verbindung **2** die Formel $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ aufgestellt werden.^[170]

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-2: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 3.

Verbindung	Cs[In(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (3)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₁₆ CsF ₁₂ InO ₁₂
Molare Masse [g/mol]	876,00
Temperatur [K]	287(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Gitterparameter [Å], [°]	<i>a</i> = 11,162(2) <i>b</i> = 17,722(4) <i>β</i> = 92,44(3) <i>c</i> = 14,884(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2941,6(10)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	1,978
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,150
F(000)	1680
Kristallabmessungen [mm]	0,65 x 0,20 x 0,15
Messbereich [°]	1,788 bis 25,749
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	26527
Unabhängige Reflexe	5631 [<i>R</i> (int) = 0,0795]
Vollständigkeit bis <i>θ</i> = 25,242°	100 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. / min. Transmission	0,617 / 0,495
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	5631 / 178 / 561
Goodness-of-fit an <i>F</i> ² (1)	1,256
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0527, <i>wR</i> ₂ = 0,1115
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0629, <i>wR</i> ₂ = 0,1160
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0520, <i>b</i> = 4,0584
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	0,515 / -0,504

(1) $GooF = S = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$,
(2) $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$,
(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

Aufgrund der Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber Temperaturveränderungen und dem damit einhergehenden Zersplittern musste die Kristallstrukturanalyse bei 14 °C erfolgen. Dies ist Ursache für die aus den anisotropen Auslenkungsparameter resultierenden großen Schwingungsellipsoide der Atome. Die Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C2 weist Rotationsfehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren der Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C2 liegen für die Atome F1-F3 bei 0,63, für F1A-F3A bei 0,37.

3.1.1.5 Kristallstrukturanalyse

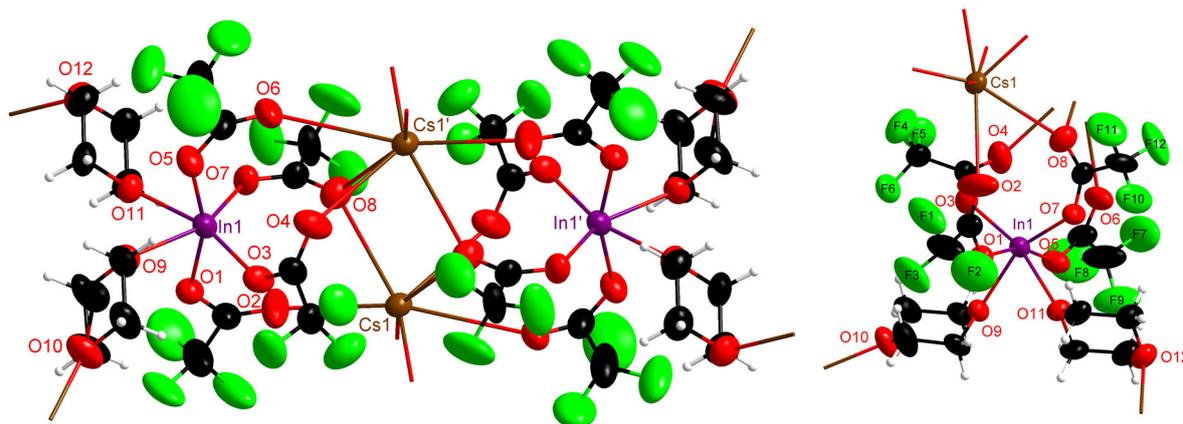


Abb. 3-3: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (**3**) mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = $1-x$ $1-y$ $1-z$. Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit.

Bis(1,4-dioxan)caesium[tetrakis(trifluoracetato)indat(III)] (**3**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 11,162(2)$ Å, $b = 17,722(4)$ Å, $c = 14,884(3)$ Å, $\beta = 92,44(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die asymmetrische Einheit enthält die gleichen Bestandteile wie die vorherigen Verbindungen: ein Caesiumkation und ein Tetrakis(trifluoracetato)indat(III)-Anion mit zwei koordinierenden 1,4-Dioxanliganden.

Die Koordinationsumgebung der Metallionen ähnelt auf den ersten Blick stark der Umgebung in Verbindung **1** und **2**. Die Verbindung **3** weist jedoch einen markanten Unterschied auf. Der Trifluoracetatoligand, welcher bei **1** und **2** nur einzähnig mit dem Sauerstoffatom O5 an das Indiumatom In1 koordiniert, verbrückt bei Verbindung **3** mit dem Sauerstoffatom O6 an das Caesiumatom Cs1' (Symmetriecode: ' = $1-x$, $1-y$, $1-z$) der benachbarten symmetrieabhängigen Einheit (siehe Abb. 3-3 links).

Die Koordinationszahl des Alkalimetallatoms Cs1 erhöht sich, im Vergleich zu **1** und **2**, auf sieben. Die Caesium–Sauerstoff-Bindungslängen liegen zwischen $2,965(14)$ Å und $3,156(13)$ Å. Die weiteren Liganden koordinieren an die Metallatome wie bei **1** und **2** bereits beschrieben.

Das Indiumatom In1 hat eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung mit sechs Sauerstoff-Kontakten. Die Atomabstände und Bindungswinkel liegen im Bereich von $2,085(5)$ Å bis $2,319(17)$ Å und $154,8(4)^\circ$ bis $163,8(5)^\circ$.

3.1.2 Vergleichende Betrachtungen der Kristallstrukturen des Typs $M^I[M^{III}(O_2CCF_3)_4]$ (M^I = Alkalimetallion; M^{III} = Al, Ga, In)

3.1.2.1 Isotypie und Homöotypie^[171–173]

Im Allgemeinen können bei der Betrachtung von zwei Kristallstrukturen auf den ersten Blick einige Gemeinsamkeiten auftreten. Neben einer verwandten Summenformel und gleicher Raumgruppe kann auch die Anordnung der Atome ähnlich sein.

Bei *isotypen* Kristallstrukturen müssen die Raumgruppe und die Atomlagen gleich sein. Die Atome eines Elements können durch die Atome eines anderen Elements ausgetauscht werden. Unterschiede bei Atomabständen und Gitterparametern sind erlaubt. Sie haben somit denselben Aufbau inne. Die nachfolgenden Kristallstrukturen erfüllen beispielsweise die Bedingungen für Isotypie.

Gold(I)-chlorid kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ mit den Gitterparametern $a = 6,734 \text{ \AA}$, $c = 8,674 \text{ \AA}$ und $Z = 8$.^[174] Eine Modifikation von Gold(I)-bromid (I-AuBr) kristallisiert ebenfalls in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ mit den Gitterparametern $a = 6,940 \text{ \AA}$, $c = 9,252 \text{ \AA}$ und $Z = 8$.^[175] Die Gitterparameter beider Strukturen weichen voneinander ab. Die interatomaren Abstände (Au–Cl = 2,36 Å; Au–Br = 2,40 Å) und die Bindungswinkel (Au–Cl–Au = 92°; Au–Br–Au = 92,3°) sind annähernd gleich. Allerdings besetzen die Goldatome in beiden Kristallstrukturen die *Wyckoff*-Lagen 8c ($2/m$) und die Halogenidionen liegen auf den *Wyckoff*-Positionen 8e (mm).

Weiterhin sind Kaliumpermanganat^[176] (KMnO₄: orthorhombisch, $Pnma$, $a = 9,128(1) \text{ \AA}$, $b = 5,728(1) \text{ \AA}$, $c = 7,436(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$) und Kaliumperchlorat^[177] (KClO₄: orthorhombisch, $Pnma$, $a = 8,834 \text{ \AA}$, $b = 5,650 \text{ \AA}$, $c = 7,240 \text{ \AA}$, $Z = 4$) als Verbindungen bekannt welche isotyp kristallisieren.

Werden Teile der genannten Bedingungen für die Isotypie nicht erfüllt, so können zwei Kristallstrukturen bei gewisser Ähnlichkeit trotz allem als *homöotyp* kategorisiert werden.

Eine solche Gemeinsamkeit zweier Strukturen kann im Bauprinzip liegen, auch wenn die Verbindungen in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren. Kriterium hierfür ist eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung:

Eine der Raumgruppen kann durch Symmetrierniedrigung in die Andere überführt werden.

Die höhersymmetrische Raumgruppe $P2_1/a\bar{3}$ kann durch Symmetrierniedrigung der dreizähligen Achse in die Raumgruppe $P2_1/b2_1/c2_1/a$ oder verkürzt $Pbca$ überführt werden.

Ansonsten können zwei Raumgruppen eine gemeinsame höhersymmetrische Obergruppe haben: $P2_13$ und $Pbca$ haben die gemeinsame Obergruppe $P2_1/a\bar{3}$. Zur Veranschaulichung dieser Verwandtschaften werden *Bärnighausen*-Stammbäume erstellt (siehe Schema 3-1).

Eigene Ergebnisse

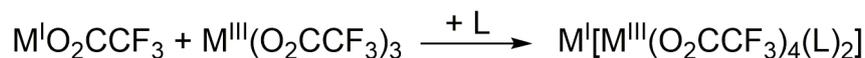
Bei homöotypen Strukturen können mehrere Atomsorten die Atompositionen einnehmen, welche in einer verwandten Struktur nur von einer Atomsorte besetzt werden. Hierbei handelt es sich um Substitutionsderivate. In der Veröffentlichung von Parthe und Rieger werden *Nowotny*-Phasen und deren enge strukturelle Verwandtschaft zu Apatit diskutiert. Die Anionensorten in Apatit sind bei *Nowotny*-Phasen durch Metallatome ersetzt.^[178]

Letztendlich können sich die Gitterparameter und Atomkoordinaten bei zwei verwandten Strukturen deutlich voneinander unterscheiden, wodurch diese die Bedingung für Isotypie nicht erfüllen aber homöotyp sein können.

3.1.2.2 Bisheriger Kenntnisstand

Die Synthese von Komplexen Trifluoracetaten der Formel $M^I[M^{III}(O_2CCF_3)_4]$ ($M^I = Cs$; $M^{III} = Al, Ga, In$) wurde bereits in Kapitel 1.6 angesprochen. Aufgrund der Synthese in Lösung handelt es sich bei den erhaltenen Verbindungen stets um die Lösemitteladdukte bimetallischer Trifluoracetate.

Bei der Umsetzung von Caesiumtrifluoracetat und Gallium(III)-Trifluoracetat in 1,4-Dioxan wurde die Verbindung der Formel $Cs[Ga(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ dargestellt.^[165] Dabei handelt es sich um *Bis(1,4-dioxan)caesium[tetrakis(trifluoracetato)gallat(III)]*, eine eng verwandte Verbindung zu **1-3** (siehe Gleichung 3-2).



mit: L = 1,4-Dioxan

$M^{III} = In$; $M^I = Na, K, Cs$

$M^{III} = Ga$; $M^I = Cs$

Gleichung 3-2: Allgemeine Synthese bimetallischer Trifluoracetate als Lösemitteladdukte von 1,4-Dioxan (Verbindungen 1-3 und $Cs[Ga(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$)^[165].

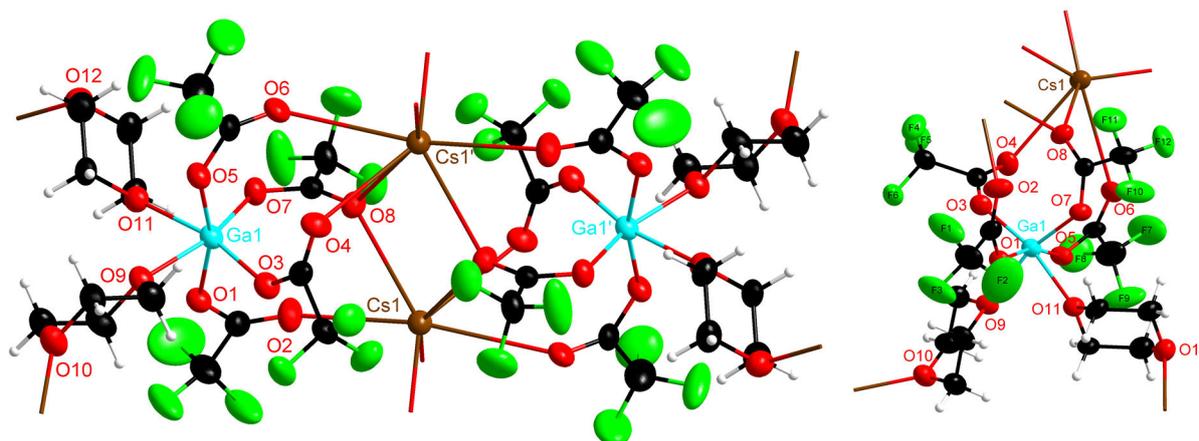


Abb. 3-4: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $Cs[Ga(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ ^[165] mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = 1-x, 1-y, 1-z.

Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit. Auf Basis der Kristallstrukturdaten von I. Simon wurden die Darstellungen dieser Verbindung neu erstellt um Gemeinsamkeiten mit den Verbindungen 1-3 besser herausstellen zu können.

Bis(1,4-dioxan)caesium[tetrakis(trifluoracetato)gallat(III)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 10,5107(5) \text{ \AA}$, $b = 17,7049(5) \text{ \AA}$, $c = 14,7192(7) \text{ \AA}$, $\beta = 91,007(4)^\circ$ und $Z = 4$. Der Aufbau der asymmetrischen Einheit ist analog zu Verbindung **3**. Die Position des Atoms der 13. Gruppe wird in dieser Verbindung durch ein Galliumatom anstelle eines Indiumatoms eingenommen. Die Koordination der Liganden an die beiden Metallatome kann analog zu der in Verbindung **3** beschrieben werden.

3.1.2.3 Vergleich der Verbindungen des Typs $M^I[M^{III}(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ (M^I = Alkalimetallion; M^{III} = Al, Ga, In)

Es besteht eine enge kristallographische Beziehung der Verbindungen **1-3** und $Cs[Ga(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ ^[165] aufgrund der Inhalte der Elementarzellen, der ähnlichen Gitterparameter und der gemeinsamen Raumgruppe $P2_1/n$. Alle vier Verbindungen können durch die allgemeine Formel $M^I[M^{III}(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ (mit M^{III} = In; M^I = Na, K, Cs und M^{III} = Ga; M^I = Cs) beschrieben werden. Die Verbindungen können aufgrund der ausgezeichneten Achse b und deren unterschiedlicher Orientierung in zwei Paare gruppiert werden: $Na[In(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ (**1**) mit $K[In(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ (**2**) und $Cs[In(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ (**3**) mit $Cs[In(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ ^[165].

Eine Umstellung der Zellparameter zur gleichen Orientierung der ausgezeichneten Achse ist nicht verfeinerungsstabil. Den vier Verbindungen kann zunächst eine homöotype Verwandtschaft zugesprochen werden (Vergleich Kapitel 3.1.2.1).

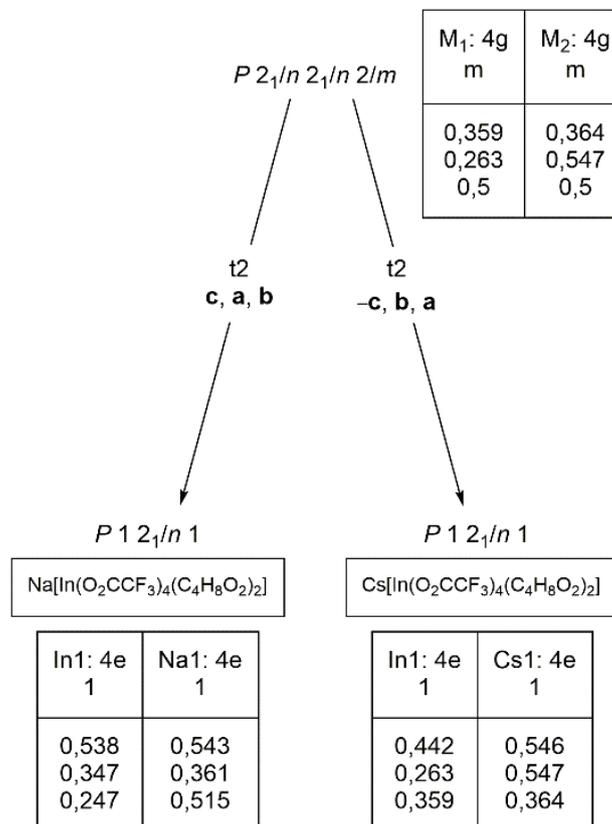
Tab. 3-3: Gitterparameter von 1-3 und $Cs[Ga(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$ ^[165]. Die längste Achse ist jeweils hervorgehoben. Die Winkel der monoklinen Elementarzelle liegen nahe 90°.

Verbindung	1	2	3	$Cs[Ga(O_2CCF_3)_4(C_4H_8O_2)_2]$
Achse a [Å]	10,907(2)	11,094(2)	11,162(2)	10,5107(5)
Achse b [Å]	14,069(3)	14,523(3)	17,722(4)	17,7049(5)
Achse c [Å]	16,879(3)	16,818(3)	14,884(3)	14,7192(7)
Winkel β [°]	90,08(3)	90,39(3)	92,44(3)	91,007(4)

Eigene Ergebnisse

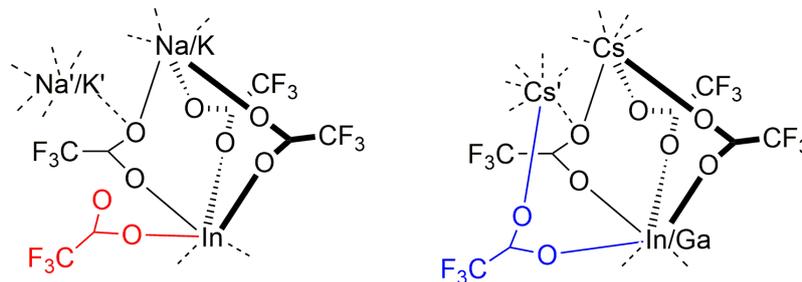
Um die Symmetriebeziehungen zwischen den verwandten Kristallstrukturen näher zu betrachten wird eine Auswertung mit dem *Bärnighausen*-Stammbaum^[171] vorgenommen. Die gemeinsame orthorhombische Obergruppe *Pnmm* kann aufgrund der monoklinen Winkel nahe 90° bei allen vier Strukturen angenommen werden. Die monokline Raumgruppe *P2₁/n* ist maximale translationengleiche Untergruppe von *Pnmm*. Es besteht eine Gruppe-Untergruppen-Beziehung. Eine hypothetische aristotype Struktur der Obergruppe *Pnmm* mit Punktlagensymmetrie *2/m* der dimeren Struktureinheit kann durch Symmetrieabbau (*t2*) und Basistransformation *c, a, b* oder *-c, b, a* in die Strukturpaare **1/2** oder **3/Cs[Ga(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂]** überführt werden (siehe Schema 3-1).

Anhand der Schweratompositionen kann eine isotype Verwandtschaft der Strukturen von **1** mit **2** und von **3** mit **Cs[Ga(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂]** bestätigt werden. Die Atompositionen zwischen den Strukturpaaren unterscheiden sich stark voneinander, wodurch diese lediglich homöotyp sind.



Schema 3-1: *Bärnighausen*-Stammbaum der Symmetriebeziehungen zweier ausgewählter Kristallstrukturen der isotypen Strukturpaare **1/2** und **3/Cs[Ga(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂]** zu einer hypothetischen aristotypen Struktur. Die Atompositionen der Metallatome sind angegeben.

Zusätzlich zu der kristallographischen Verwandtschaft der vier Strukturen kann auch die Konnektivität der Liganden und die Bindungssituation der Atome Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Kristallstrukturen aufdecken. Wie bereits bei der Beschreibung der jeweiligen Strukturen erwähnt, unterscheiden sich die Verbindungen in der Koordination eines Trifluoracetatoliganden. In den isotypen Verbindungen **1** und **2** koordiniert ein Trifluoracetatoligand einzähnig an das Indiumatom. Dort liegt die Koordinationszahl der Alkalimetallatome bei sechs. In den isotypen Verbindungen **3** und $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ ^[165] koordiniert dieser Trifluoracetatoligand an ein weiteres Caesiumatom einer benachbarten symmetrieabhängigen Einheit, wodurch sich die Koordinationszahl auf sieben erhöht. Schema 3-2 veranschaulicht diesen Sachverhalt.



Schema 3-2: Koordinationsarten der Trifluoracetatoliganden in 1/2 (links) und 3/Cs[$\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$] (rechts). Der ausgezeichnete Trifluoracetatoligand liegt einzähnig (rot) oder verbrückend (blau) vor. Symmetriecodierung: ' = 1-x, 1-y, 1-z.

Die unterschiedliche Koordinationsumgebung der Metallatome spiegelt sich auch im Aufbau des Festkörpers wieder. In Abb. 3-5 sind als Vertreter ihres jeweiligen isotypen Strukturpaares die Festkörper von Verbindung **1** (links) und Verbindung **3** (rechts) dargestellt. Die Koordinationspolyeder von je zwei der Alkalimetallatome (links: golden, rechts: bronze) sind kantenverknüpft und deren Erscheinungsbild und Orientierung im Festkörper unterscheidet sich stark voneinander.

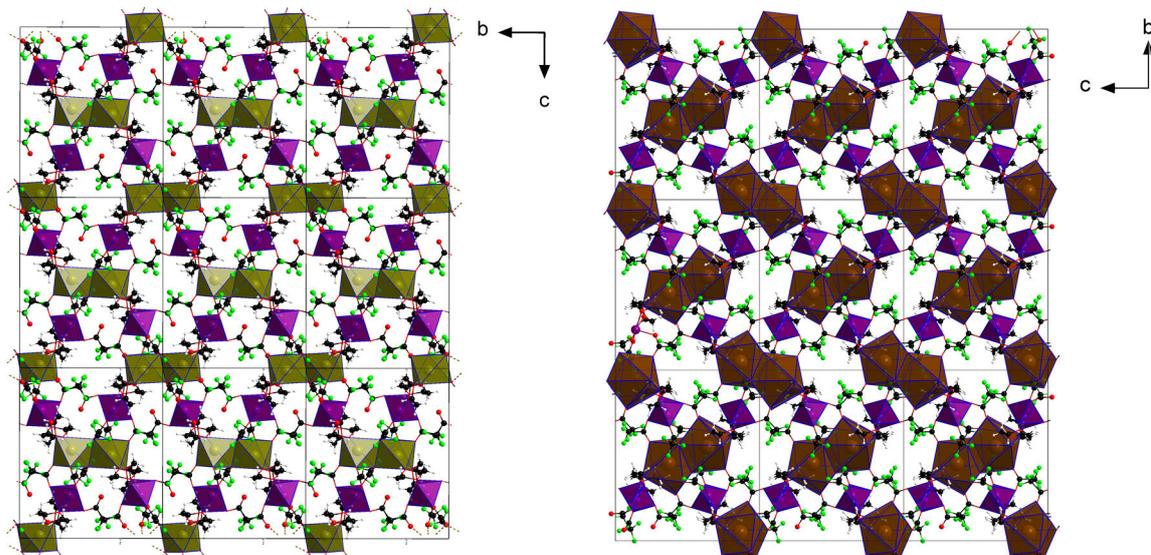


Abb. 3-5: Aufbau des Festkörpers von **1** und **3**. Die Domänen der Koordinationspolyeder in der *a/c*-Ebene der Indium- oder Alkalimetallatome sind eindeutig sichtbar.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungsordnungen ν von 1, 2, 3 und Cs[Ga(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂] mit $s = \exp((r_0 - r)/b)$ ($r_0(\text{Na}) = 1,803$; $r_0(\text{K}) = 2,132$; $r_0(\text{Cs}) = 2,417$; $r_0(\text{In}) = 1,902$, $r_0(\text{Ga}) = 1,730$; $b = 0,37$).^[162,164]

Na[In(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂] (1)

Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
Na1–O2	2,439(3)	0,18	In1–O1	2,102(2)	0,58
Na1–O4	2,559(3)	0,13	In1–O3	2,104(2)	0,58
Na1–O4#3	2,496(2)	0,15	In1–O5	2,099(2)	0,59
Na1–O8	2,350(3)	0,23	In1–O7	2,102(2)	0,58
Na1–O10#2	2,409(3)	0,19	In1–O9	2,263(2)	0,38
Na1–O12#1	2,402(3)	0,20	In1–O11	2,283(2)	0,36
$\bar{\nu}$		1,08	$\bar{\nu}$		3,07

Symmetriecodierung: #1 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; #2 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; #3 $-x+1, -y+1, -z+1$.

K[In(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂] (2)

Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
K1–O2	2,758(3)	0,18	In1–O1	2,103(3)	0,58
K1–O4	2,718(3)	0,21	In1–O3	2,110(2)	0,57
K1–O4#3	2,724(3)	0,20	In1–O5	2,102(3)	0,58
K1–O8	2,684(3)	0,22	In1–O7	2,111(3)	0,57
K1–O10#2	2,717(3)	0,21	In1–O9	2,274(2)	0,37
K1–O12#1	2,647(3)	0,25	In1–O11	2,277(3)	0,36
$\bar{\nu}$		1,27	$\bar{\nu}$		3,03

Symmetriecodierung: #1 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; #2 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; #3 $-x+1, -y+1, -z+1$.

Cs[In(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂] (3)

Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
Cs1–O2	3,081(7)	0,17			
Cs1–O4#2	3,156(13)	0,14	In1–O1	2,113(5)	0,57
Cs1–O6#2	3,362(15)	0,08	In1–O3	2,132(19)	0,54
Cs1–O8	3,099(6)	0,16	In1–O5	2,092(5)	0,60
Cs1–O8#2	3,063(6)	0,17	In1–O7	2,085(5)	0,61
Cs1–O10#1	2,965(14)	0,23	In1–O9	2,319(17)	0,32
Cs1–O12#3	3,130(6)	0,15	In1–O11	2,278(4)	0,36
$\bar{\nu}$		1,11	$\bar{\nu}$		3,09

Symmetriecodierung: #1 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

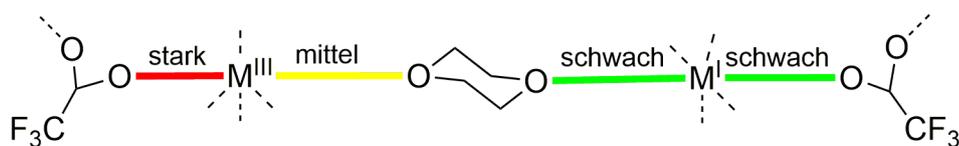
Eigene Ergebnisse

Fortsetzung von Tab. 3-4.

Cs[Ga(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂]					
Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
Cs1–O2	3,088(7)	0,16			
Cs1–O4#2	3,117(7)	0,15	Ga1–O1	1,926(6)	0,59
Cs1–O6#2	3,256(7)	0,10	Ga1–O3	1,921(6)	0,60
Cs1–O8	3,054(6)	0,18	Ga1–O5	1,909(6)	0,62
Cs1–O8#2	3,007(6)	0,20	Ga1–O7	1,907(6)	0,62
Cs1–O10#1	3,049(7)	0,18	Ga1–O9	2,128(6)	0,34
Cs1–O12#3	3,114(7)	0,15	Ga1–O11	2,114(6)	0,35
∑		1,13	∑		3,12

Symmetriecodierung: #1 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

Die ermittelten Werte der Bindungsordnungssummen liegen für die Atome der 13. Gruppe (Oxidationsstufe +III) bei ca. drei und weichen nur leicht von dem Idealwert bei den Alkalimetallatomen (Oxidationsstufe +I) ab. Die Auswertung der Bindungsordnungen aus Tab. 3-4 zeigt deutlich eine Hierarchie zwischen den Kontakten der Liganden zu den Metallatomen. Die Koordination der Trifluoracetatoliganden an die Atome der 13. Gruppe ist in allen vier Verbindungen die Stärkste ($\nu \approx 0,59$). In Bezug auf die Bindungsordnung folgen die Kontakte der 1,4-Dioxanliganden an die Metallatome der 13. Gruppe ($\nu \approx 0,36$) und entsprechen ungefähr dem halben Wert der Trifluoracetatoliganden an die Indium- oder Galliumatome. Die Alkalimetall–Sauerstoff-Kontakte sind im Vergleich zu den anderen Metall–Sauerstoff-Kontakten am schwächsten ($\nu < 0,25$). Die Unterschiede in den Bindungsordnungen der Alkalimetall–Trifluoracetato- oder Alkalimetall–1,4-Dioxankontakte sind nicht bedeutend. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich Schema 3-3 ableiten.



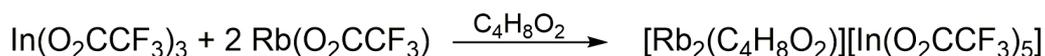
mit: $M^{III} = \text{In}; M^I = \text{Na, K, Cs}$
 $M^{III} = \text{Ga}; M^I = \text{Cs}$

Schema 3-3: Hierarchie der Bindungsstärken der Metall–Sauerstoff-Kontakte der Verbindungen 1-3 und Cs[Ga(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂]^[165].

3.1.3 [Rb₂(C₄H₈O₂)] [In(O₂CCF₃)₅] (4)

3.1.3.1 Synthese und Charakterisierung

Da aus der Reaktion von Indium(III)-trifluoracetat und Rubidiumtrifluoracetat im äquimolaren Verhältnis sich nicht die gewünschte analoge Verbindung zu **1-3** ergibt, werden andere stöchiometrische Verhältnisse getestet. Werden Indium(III)-trifluoroacetat und Rubidiumtrifluoracetat in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 in 1,4-Dioxan umgesetzt, so bilden sich nach einigen Tagen farblose stäbchenförmige Kristalle von *Dirubidium-(1,4-dioxan)heptakis(trifluoracetato)indat(III)* (**4**).



Gleichung 3-3: Synthese des bimetallichen Trifluoracetats mit Rubidium und Indium (2:1).

Die theoretischen Werte des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts stimmen gut mit den ermittelten Werten überein. Die Bestimmung des Elementverhältnisses von Indium und Rubidium mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt das Verhältnis aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von In/Rb 2:1.

Im IR-Spektrum können die charakteristischen Banden der Trifluoracetatoliganden und des 1,4-Dioxanliganden gefunden werden. Das IR-Spektrum zeigt Banden der asymmetrischen und symmetrischen C–H-Streckschwingungen im Bereich zwischen 2982 und 2874 cm⁻¹, der asymmetrischen (1698 cm⁻¹) und symmetrischen (1426 cm⁻¹) C–O-Streckschwingung, der asymmetrischen und symmetrischen C–F-Streckschwingungen (1187 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹ bzw. 874 cm⁻¹), der CF₃-Deformationsschwingung (614 cm⁻¹) und der C–C-Streckschwingung (849 cm⁻¹).

Das Ramanspektrum bestätigt die Befunde des IR-Spektrums.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-5: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 4.

Verbindung	[Rb ₂ (C ₄ H ₈ O ₂)] [In(O ₂ CCF ₃) ₅] (4)
Empirische Formel	C ₁₄ H ₈ F ₁₅ InO ₁₂ Rb ₂
Molare Masse [g/mol]	938,96
Temperatur [K]	173(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
Gitterparameter [Å], [°]	<i>a</i> = 9,5144(19) <i>b</i> = 13,102(3) <i>β</i> = 108,06(3) <i>c</i> = 11,421(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1353,6(5)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,304
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,604
F(000)	892
Kristallabmessungen [mm]	0,40 x 0,15 x 0,10
Messbereich [°]	1,875 bis 24,999
Indexgrenzen	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	10565
Unabhängige Reflexe	4585 [<i>R</i> (int) = 0,0873]
Vollständigkeit [%] bis <i>θ</i> = 25,000°	99,9
Absorptionskorrektur	Keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	4585 / 48 / 428
Goodness-of-fit an <i>F</i> ² (1)	1,061
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)] (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0472, <i>wR</i> ₂ = 0,1196
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0493, <i>wR</i> ₂ = 0,1212
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0663, <i>b</i> = 4,5494
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	0,872 / -0,868

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

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

(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

Die Trifluormethylgruppe des Kohlenstoffatoms C10 weist Fehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren liegen für die Atome C10, F13-F15 bei 0,56 und für C10A, F13A-F15A bei 0,44.

3.1.3.2 Kristallstrukturanalyse

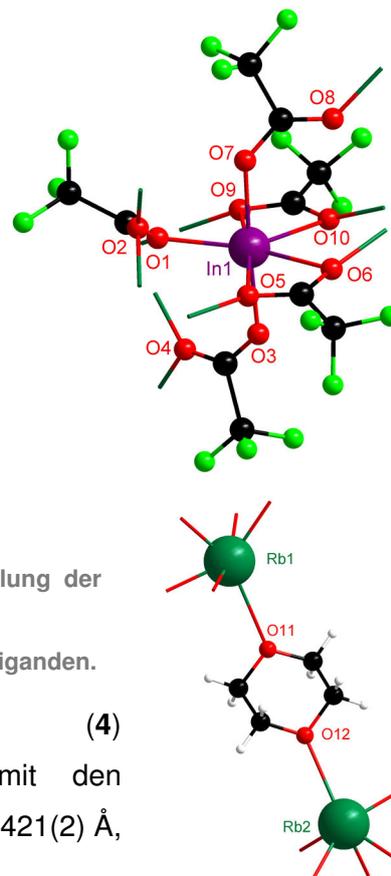
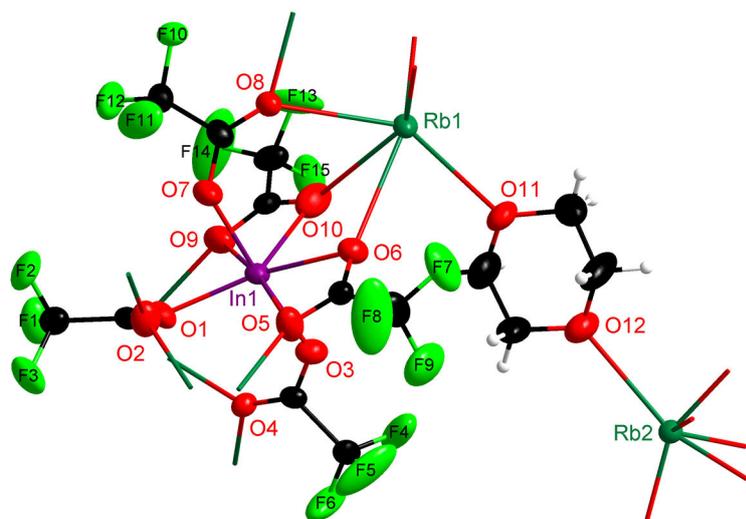


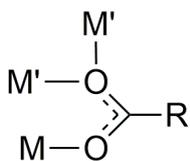
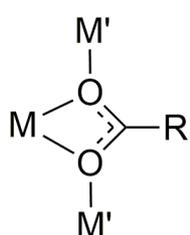
Abb. 3-6: Oben: Gewählte asymmetrischen Einheit von 4. Darstellung der Atome als Ellipsoide.

Rechts oben: Strukturbaustein des $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]^{2-}$ -Anions.

Rechts unten: Rubidiumkationen mit dem verbrückenden 1,4-Dioxanliganden.

Dirubidium-(1,4-dioxan)[pentakis(trifluoracetato)indat(III)] (4)

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterparametern $a = 9,5144(19)$ Å, $b = 13,102(3)$ Å, $c = 11,421(2)$ Å, $\beta = 108,06(3)^\circ$ und $Z = 2$.



M = In
M' = Rb

Die asymmetrische Einheit von 4 enthält ein Indiumatom, zwei Rubidiumatome, fünf Trifluoracetatoliganden und einen koordinierenden 1,4-Dioxanliganden. Das Indiumatom ist ausschließlich von Trifluoracetatoliganden umgeben und bildet mit diesen das $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]^{2-}$ -Anion (Abb. 3-6 rechts oben).

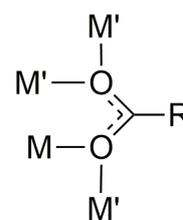
Zwei Trifluoracetatoliganden koordinieren chelatisierend (Schema 3-4 oben) an das Indiumatom. Die Sauerstoffatome dieser Trifluoracetatoliganden koordinieren zusätzlich verbrückend benachbarte Rubidiumatome. Daraus ergibt sich eine μ_3 -Koordination. Die In–O-Bindungslängen liegen zwischen 2,351(12) Å und 2,446(13) Å. Die Bindungslängen für Rb–O dieses Liganden liegen zwischen 2,868(10) Å und 3,120(10) Å.

Weitere zwei Trifluoracetatoliganden koordinieren μ_3 -verbrückend (Schema 3-4 unten) mit einem Sauerstoffatom an das Indiumatom und mit dem anderen Sauerstoffatom an jeweils zwei Rubidiumatome. Die Bindungslängen liegen für In–O zwischen 2,109(10) Å und 2,142(10) Å und für Rb–O zwischen 2,922(8) Å und 2,991(8) Å.

Schema 3-4: Koordinationsarten der TFA-Liganden.

Eigene Ergebnisse

Der Trifluoracetatoligand der Atome O1/O2 koordiniert μ_4 -verbrückend (Schema 3-5). Über das Sauerstoffatom O1 koordiniert der Ligand das Indiumatom und ein Rubidiumatom einer benachbarten symmetrieabhängigen Einheit. Zusätzlich koordiniert der Ligand über das Sauerstoffatom O2 zwei weitere Rubidiumatome aus zwei unterschiedlichen benachbarten symmetrieabhängigen Einheiten. Das 1,4-Dioxanmolekül koordiniert verbrückend die beiden Rubidiumatome.



M = In
M' = Rb

Schema 3-5:
Weitere
Koordinations-
art der TFA-
Liganden.

Das Indiumatom weist eine Koordinationszahl von sieben auf und hat damit ein pentagonal bipyramidales Koordinationspolyeder (siehe Abb. 3-7). Dabei bilden die Sauerstoffatome O1, O5, O6, O10, O9 die pentagonale Grundfläche mit den Sauerstoffatomen O3 und O7 als Spitzen der Pyramiden. Bei den bisher vorgestellten bimetallichen Trifluoracetatokomplexen liegt das Indiumatom in einer Koordinationszahl von sechs vor. Die Bindungslängen und Bindungsordnungen der In–O-Abstände und die resultierende Valenz (Bindungsordnungssumme) von 3,028 liegen im erwarteten Bereich für ein Indiumatom in der Oxidationsstufe +III (Tab. 3-6).

Tab. 3-6: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungsordnungen ν des Indiumatoms von 4.^[162,164]

Atompaar	Atomabstand	ν
In(1)–O(1)	2,115(9)	0,58
In(1)–O(3)	2,109(10)	0,58
In(1)–O(5)	2,361(10)	0,36
In(1)–O(6)	2,277(9)	0,57
In(1)–O(7)	2,142(10)	0,57
In(1)–O(9)	2,351(12)	0,37
ν		3,03

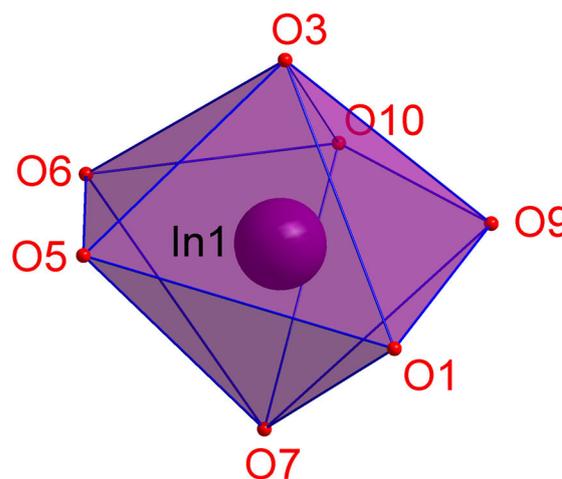


Abb. 3-7: Koordinationspolyeder des Indiumatoms In1.

Eigene Ergebnisse

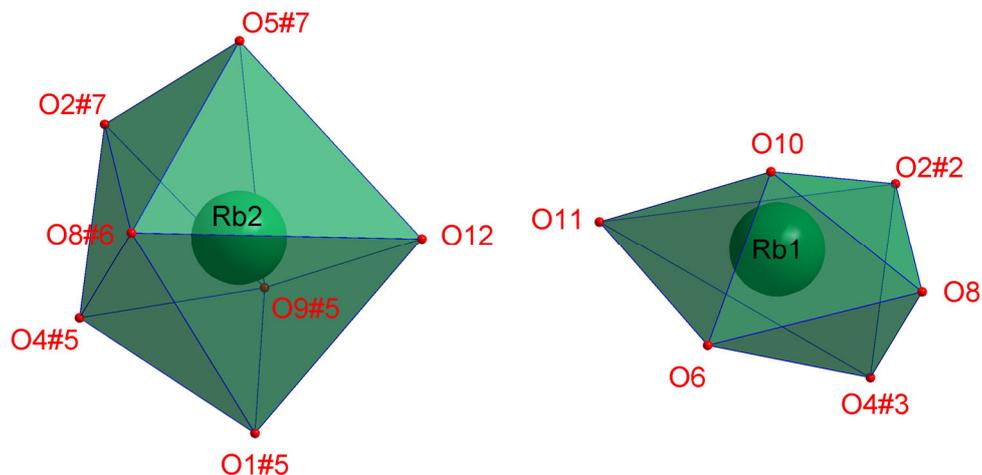


Abb. 3-8: Koordinationspolyeder der Rubidiumatome Rb1 und Rb2. Symmetriecodierung: #2 $-x,y+1/2,-z$; #3 $x-1,y,z$; #5 $x,y,z+1$; #6 $x+1,y,z+1$; #7 $-x+1,y+1/2,-z+1$.

An das Rubidiumatom Rb1 koordinieren sechs Sauerstoffatome, es ergibt sich ein verzerrtes Oktaeder als Koordinationspolyeder. Im Gegensatz dazu liegen in der Koordinationssphäre des Rubidiumatoms Rb2 als verzerrte pentagonale Bipyramide sieben Sauerstoffatome. Der 1,4-Dioxanligand koordiniert verbrückend über das Sauerstoffatom O11 an Rb1 und über das Sauerstoffatom O12 an Rb2. Aus Tab. 3-7 kann entnommen werden, dass die Kontakte des 1,4-Dioxanliganden an die Rubidiumatome deutlich stärker ausfallen, als die Kontakte der Trifluoracetatoliganden an die Rubidiumatome. Die Koordination der Liganden an die Metallatome bestätigt die postulierte Formel: $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$. Der Festkörper enthält zwei Rubidiumkationen, die durch ein koordinierendes 1,4-Dioxanmolekül verbrückt sind (Abb. 3-6 unten rechts) und ein komplexes Anion der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]^{2-}$ (Abb. 3-6 oben rechts), welches im Vergleich schwächer als das 1,4-Dioxanmolekül an die Rubidiumkationen koordiniert.

Tab. 3-7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungsordnungen ν der Rubidiumatome Rb1 und Rb2 von 4.^[162,164]

Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
			Rb(2)–O(1)#5	3,500	0,04
Rb(1)–O(2)#2	2,888	0,19	Rb(2)–O(2)#7	3,024	0,13
Rb(1)–O(6)	2,988	0,14	Rb(2)–O(4)#5	2,945	0,16
Rb(1)–O(4)#3	2,991	0,14	Rb(2)–O(5)#7	3,121	0,10
Rb(1)–O(8)	2,924	0,17	Rb(2)–O(8)#6	2,972	0,15
Rb(1)–O(10)	2,867	0,20	Rb(2)–O(9)#5	2,905	0,18
Rb(1)–O(11)	2,816	0,22	Rb(2)–O(12)	2,851	0,20
$\bar{\nu}$		1,06	$\bar{\nu}$		0,96

Symmetriecodierung: #2 $-x,y+1/2,-z$; #3 $x-1,y,z$; #5 $x,y,z+1$; #6 $x+1,y,z+1$; #7 $-x+1,y+1/2,-z+1$.

Die Trifluoracetatoliganden bilden mit den Rubidium- und Indium-Atomen in der *a/b*-Ebene einen schichtenartigen Aufbau aus (der graue Pfeil in Abb. 3-10). Die verbrückenden 1,4-Dioxanliganden bilden einen Koordinationsstrang zwischen den Schichten (Abb. 3-9) und verknüpfen die Schichten zu einem dreidimensionalen Festkörper. Die Ausrichtung der 1,4-Dioxanliganden ist alternierend, wie durch die blaue/lila Umrandung der Liganden in Abb. 3-10 zu erkennen.

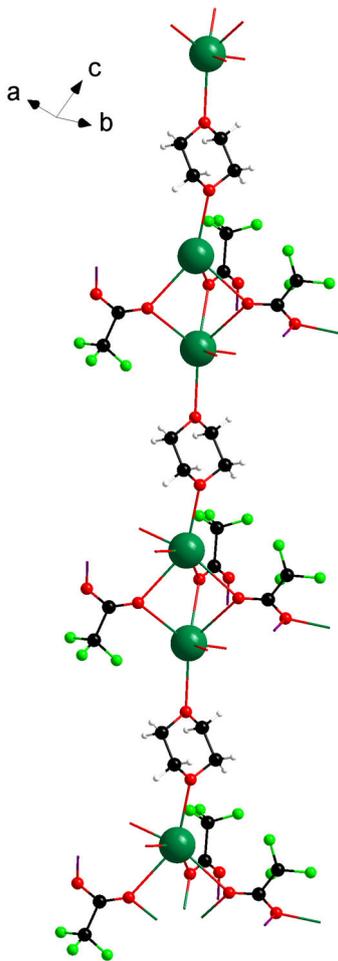


Abb. 3-9: Koordinationsstrang aus Rubidiumatomen mit alternierenden Abfolgen von verbrückenden 1,4-Dioxanliganden und Trifluoracetatoliganden.

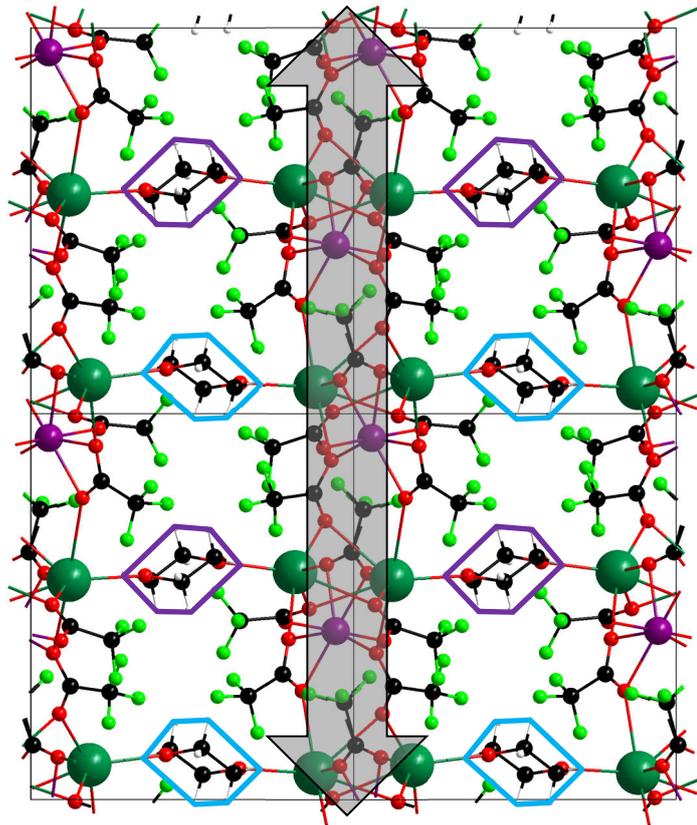


Abb. 3-10: Aufbau des Festkörpers, Blickrichtung $[1\ 0\ 0]$. Alternierend orientierte 1,4-Dioxanliganden sind farbig markiert.

3.1.4 $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (5)

3.1.4.1 Motivation

Der Ausgangspunkt zur Synthese dieser Verbindung liegt in der Untersuchung von Mehrkomponentensystemen, sowie der Untersuchung von Additions- und Substitutionsprodukten. Dies konnte bereits am Beispiel der erfolgreichen Synthese von Säureaddukten der Lanthanoidtrifluoracetate von N. van Gellecom gezeigt werden.^[179]

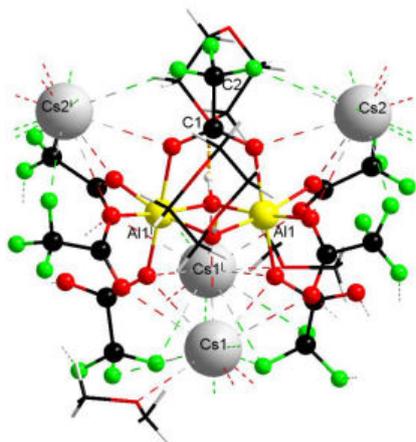


Abb. 3-11: Molekularer Komplex der Verbindung $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$. Entnommen aus der Masterarbeit von I. Simon.^[165]

Untersuchungen dazu auf dem Gebiet der Trifluoracetate von Aluminium und Gallium mit Caesiumacetat führen nicht zum Einbau von Acetatoliganden. Die angestrebte Verbindung der Formel $\text{Cs}[\text{Al}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$ wird nicht erhalten, jedoch kann eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ isoliert werden.^[165] Dabei scheint aufgrund von partieller Hydrolyse ein Hydroxidoligand eingebaut zu werden.

Es soll nun die Realisierbarkeit der Synthese eines analogen Substitutionsproduktes der Formel $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$ untersucht werden.

3.1.4.2 Synthese und Charakterisierung

Caesiumacetat wird daher, um möglicherweise enthaltenes Kristallwasser zu entfernen, mehrfach in einer Mischung aus siedender Essigsäure und Essigsäureanhydrid erhitzt. Das so behandelte Caesiumacetat wird mit Indiumtrifluoracetat in 1,4-Dioxan zur Reaktion gebracht. Aus diesem Ansatz kristallisiert ebenfalls kein Substitutionsprodukt der gewünschten Formel, ebenso wenig wie ein Hydrolyseprodukt. Die sehr luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung **5** wird mittels IR-, Ramanspektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenfluoreszenz analysiert.

Die Bestimmung des Elementverhältnisses von Indium und Caesium mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt das Verhältnis von In/Cs 2:1 aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

Im IR-Spektrum können die im Feststoff enthaltenen Baugruppen durch charakteristische Banden, wie Trifluoracetatoliganden und 1,4-Dioxanmolekülen, zugeordnet werden.

Die Banden im IR-Spektrum können den C–H-Streckschwingungen im Bereich zwischen 3131 cm^{-1} und 2864 cm^{-1} , den asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingungen bei 1721 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} und 1445 cm^{-1} , der

Eigene Ergebnisse

asymmetrischen und symmetrischen C–F-Streckschwingungen bei 1188 cm^{-1} und 1148 cm^{-1} , und 791 cm^{-1} , der C–F-Valenzschwingung bei 872 cm^{-1} und der CF_3 -Deformationsschwingung bei 613 cm^{-1} zugeordnet werden.

Das Raman-Spektrum zeigt Linien der asymmetrischen und symmetrischen C–H-Streckschwingungen im Bereich zwischen 3033 cm^{-1} und 2864 cm^{-1} . Weitere Linien können der asymmetrischen (1736 cm^{-1}) und symmetrischen (1462 cm^{-1}) C–O-Streckschwingung, der asymmetrischen (1129 cm^{-1}) und symmetrischen (837 cm^{-1}) C–F-Streckschwingungen und der C–C-Streckschwingung (853 cm^{-1}).

Das Ramanspektrum bestätigt die Befunde des IR-Spektrums.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-8: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 5.

Verbindung	[CsIn ₂ (μ ₃ -F)(O ₂ CCF ₃) ₆ (C ₄ H ₈ O ₂) ₆] • (C ₄ H ₈ O ₂) (5)
Empirische Formel	C ₄₀ H ₅₆ CsF ₁₉ In ₂ O ₂₆
Molare Masse [g/mol]	1676,39
Temperatur [K]	293(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Gitterparameter [Å]	<i>a</i> = 15,872(3) <i>b</i> = 18,066(4) <i>c</i> = 17,610(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5049,6(17)
Z	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,139
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,781
F(000)	3200
Kristallabmessungen [mm]	0,15 x 0,11 x 0,05
Messbereich [°]	2,063 bis 25,000
Indexgrenzen	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	37049
Unabhängige Reflexe	4596 [<i>R</i> (<i>int</i>) = 0,1000]
Vollständigkeit [%] bis θ = 25,000°	100
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,915 und 0,790
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	4596 / 249 / 380
Goodness-of-fit an F ² (1)	1,220
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0999, <i>wR</i> ₂ = 0,2370
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,1191, <i>wR</i> ₂ = 0,2490
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0877; <i>b</i> = 119,5718
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	2,239 / -1,464

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

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

(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

Aufgrund der Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber Temperaturveränderungen und dem damit einhergehenden Zersplittern musste die Kristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur erfolgen. Dies ist Ursache für die aus den anisotropen Auslenkungsparameter resultierenden großen Schwingungsellipsoide der Atome.

3.1.4.3 Kristallstrukturanalyse

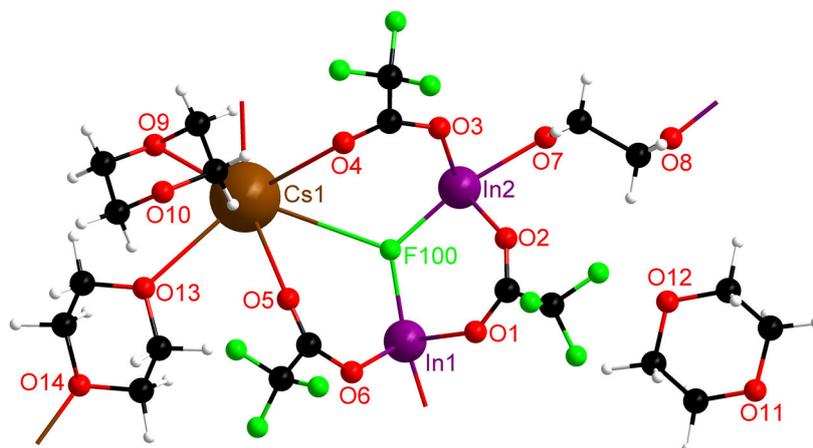


Abb. 3-12: Asymmetrische Einheit von **5**. Der Fluoridoligand (F100) wird, um ihn von den Fluoraten der Trifluormethylgruppen einfacher zu unterscheiden, mit einem anderen Benennungsschema versehen. Die Atome Cs1, In1, In2, F100, O7, O8 haben die *Wyckoff*-Position 4c und liegen halb besetzt in der asymmetrischen Einheit. Es wurde die Ball/Stick-Darstellung gewählt, aufgrund der Messung bei Raumtemperatur und den damit einhergehenden großen Ellipsoiden der Atome.

Nach dem zuvor beschriebenen Reaktionsweg werden farblose Kristalle erhalten und mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse untersucht. Bei Verbindung **5** (Abb. 3-12) handelt es sich um ein fluorzentriertes Trifluoacetat 1,4-Dioxan Addukt mit den Schweratomen Indium und Caesium (2:1) der Formel $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (siehe Abb. 3-13). Unerwarteter Weise enthält die Verbindung neben den Trifluoacetatoliganden auch einen Fluoridoliganden, jedoch keine Acetatoliganden.

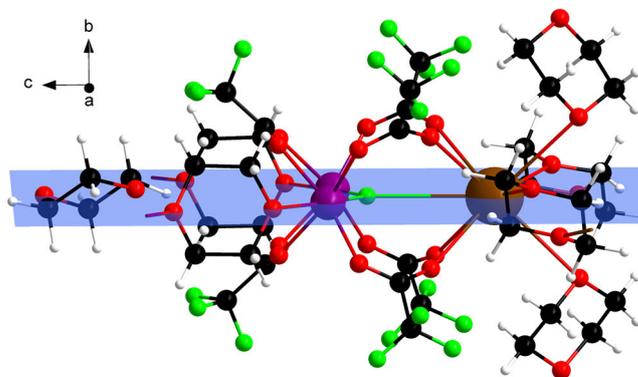


Abb. 3-13: Vollständiger Aufbau des Komplexes durch Erweiterung der asymmetrischen Einheit über das Symmetrieelement einer Spiegelebene (blau). Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Indiumatome, ein halbes Caesiumatom, einen halben Fluoridoliganden, drei Trifluoacetatoliganden, ein ganzes und vier halbe koordinierende 1,4-Dioxanliganden und ein halbes nicht koordinierendes 1,4-Dioxanmolekül.

Die Spiegelebene als Symmetrieelement (Abb. 3-13 blaue Ebene) verläuft durch die Atome Cs1, In1, In2, F100, wodurch diese Atome halb besetzt vorliegen. Durch die Spiegelung an der Ebene (Symmetrieelement: $x, 1/2-y, z$) wird die asymmetrische Einheit in den vollständigen Komplex der Formel $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ überführt. Die 1,4-Dioxanmoleküle der Atome O7/O8, O9/O10 und O11/O12 liegen jedoch ebenfalls in dieser Ebene, wodurch die Moleküle mit den Atomen O11/O12 und O13/O14 eine starke Fehlordnung erfahren.

Eigene Ergebnisse

Die drei Trifluoracetatoliganden der asymmetrischen Einheit sind μ -verbrückend zwischen den Metallatomen angeordnet. Zwei der Liganden koordinieren mit einem Sauerstoffatom an das Indiumatom und mit dem anderen Sauerstoffatom an das Caesiumatom. Der andere Trifluoracetatoligand koordiniert mit je einem Sauerstoffatom an je ein Indiumatom.

Der 1,4-Dioxanligand der Sauerstoffatome O7/O8 verbrückt zwischen In1 und In2 aus einer benachbarten symmetrieabhängigen Einheit. Ein 1,4-Dioxanligand ist einzähnig über ein Sauerstoffatom an Cs1 gebunden, ein weiterer Ligand verbrückt Cs1 mit einem Caesiumatom einer weiteren benachbarten symmetrieabhängigen Einheit. Das 1,4-Dioxanmolekül der Sauerstoffatome O11/O12 koordiniert an kein Metallion und liegt in einer Lücke in der Kristallstruktur. Die In–O-Atomabstände liegen im Bereich von 2,101(11) Å und 2,244(11) Å und die Cs–O-Atomabstände liegen zwischen 3,016(5) Å und 3,204(14) Å.

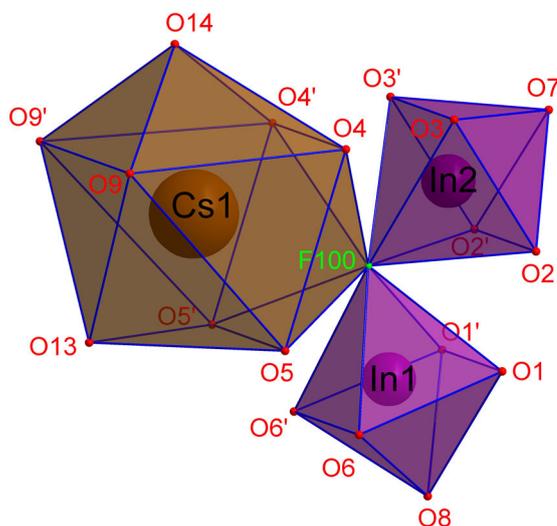


Abb. 3-14: Koordinationspolyeder der Metallatome. Es ergeben sich für die Indiumatome verzernte oktaedrische Koordinationspolyeder (CN = 6) und für Cs1 ein verzerktes dreifach überkapptes trigonales Prisma (CN = 9). (Symmetriecode: $' = x, 1/2-y, z$.)

Der Fluoridoligand F100 bindet an die Metallatome Cs1, In1 und In2 μ_3 -verbrückend. Mit 2,077(10) Å und 2,079(10) Å liegen die Indium–Fluor-Bindungslängen nahe an den In–F-Atomabständen in Indium(III)-fluorid (2,053(3) Å siehe Kapitel 3.2.1.5). Mit 3,452(11) Å ist die Cs–F-Bindung in **5** jedoch weit entfernt von den Cs–F-Abständen in Caesiumfluorid.^[180] Die Betrachtung der Bindungsordnungssummen der Metallatome ergibt Valenzen für In1 von $V = 3,00$ und für In2 von $V = 3,06$ und für Cs1 von $V = 1,25$.

Eigene Ergebnisse

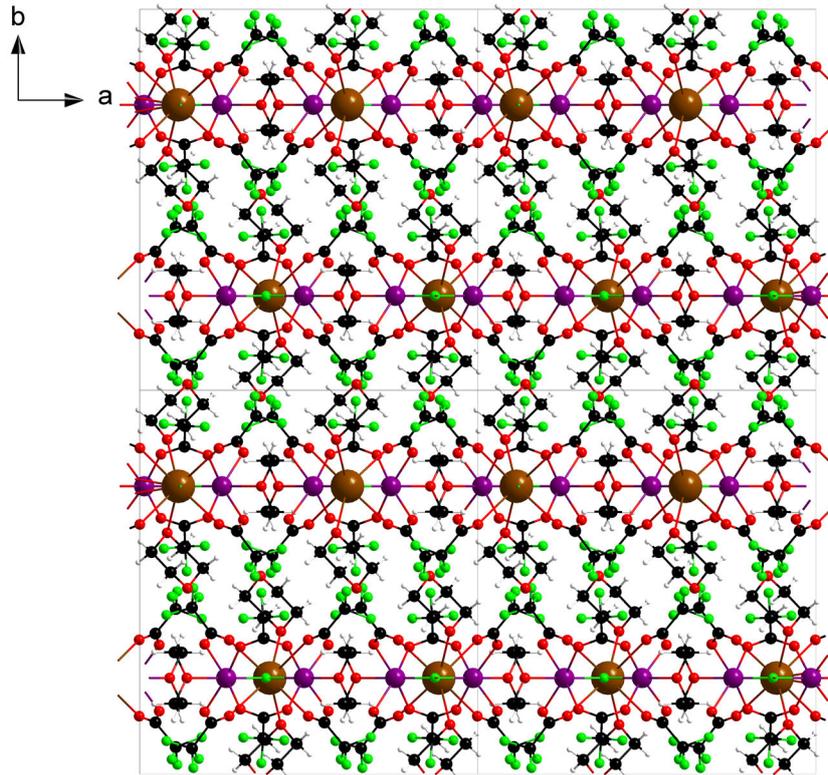


Abb. 3-15: Aufbau des Festkörpers. Die 1,4-Dioxanmoleküle mit den Atomen O11/O12 und O13/O14 werden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Verbindung bildet Schichten in der a/c -Ebene aus, welche in b -Richtung über *van der Waals*-Wechselwirkungen zusammenhalten. Die Schweratompositionen (Caesium und Indium) können eindeutig durch die sehr verschiedenen Atomformfaktoren voneinander unterschieden werden.^[181,182] Des Weiteren bestätigen die Bindungslängen zu benachbarten Sauerstoff- und Fluor-Atomen die gewählten Atomsorten (Cs oder In). Der Erhalt von Fluoridionen aus Indiumtrifluoacetat führt zur genaueren Betrachtung der Reaktion von elementarem Indium und Trifluoressigsäure in dieser Arbeit.

Neuartige Trifluoacetatkomplexe des Indiums werden im Zuge dieser Untersuchungen charakterisiert und in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellt.

3.1.5 $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (**5a**)

Um Verbindung **5** gezielt darzustellen, wurde Caesiumfluorid (anstelle von Caesiumacetat) mit Indium(III)-trifluoracetat in 1,4-Dioxan umgesetzt. Bei dieser Umsetzung wurde jedoch die neue Verbindung **5a** anstatt der gewünschten Verbindung **5** erhalten.

3.1.5.1 Synthese und Charakterisierung

Indium(III)-trifluoracetat und Caesiumfluorid werden in siedendem 1,4-Dioxan erhitzt und anschließend heiß filtriert. Während der Lagerung bei Raumtemperatur bilden sich im Laufe von fünf Tagen farblose Kristalle von **5a**.

Die Verbindung wird mittels IR-, Ramanspektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenfluoreszenz analysiert.

Die ermittelten Werte des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts weichen leicht von den theoretischen Werten ab. Die Bestimmung des Elementverhältnisses von Indium und Caesium mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt das Verhältnis von In/Cs 1:2 aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **5a** zeigen im IR-Spektrum folgende Banden der 1,4-Dioxanliganden und Trifluoracetatoliganden: Banden der C–H-Valenzschwingungen (2976 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2904 cm^{-1} , 2869 cm^{-1}) der Dioxanliganden, sowie der asymmetrischen (1701 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1656 cm^{-1}) und symmetrischen (1457 cm^{-1} , 1419 cm^{-1}) C–O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen, der asymmetrischen (1194 cm^{-1} , 1151 cm^{-1}) und symmetrischen (793 cm^{-1}) C–F-Streckschwingungen, der CF_3 -Deformationsschwingung (614 cm^{-1}) und der C–C-Valenzschwingungen (872 cm^{-1} , 849 cm^{-1}). Das Ramanspektrum bestätigt die Befunde des IR-Spektrums. Die Massenverhältnisse aus ionenchromatographischen Untersuchungen ergeben für die Fluoridionen F^- einen Wert von 0,89 % (ber.: 1,20 %) und für die Trifluoracetationen CF_3COO^- einen Wert von 43,01 % (ber.: 42,69 %) und stimmen somit gut mit den theoretischen Werten überein.

Blindproben der eingesetzten Trifluoressigsäure (der wie vom Hersteller erhaltenen Säure, der destillierten Säure, der mit Trifluoressigsäureanhydrid versetzten Säure und der mit PTFE-Fett erhitzten Säure) werden auf eine potenzielle Kontamination durch F^- -Ionen analysiert. Die Testergebnisse sind negativ.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-9: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 5a.

Verbindung	[Cs ₂ In(μ ₄ -F)(O ₂ CCF ₃) ₄ (C ₄ H ₈ O ₂) ₃] (5a)
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₄ Cs ₂ F ₁₃ InO ₁₄
Molare Masse [g/mol]	1116,03
Temperatur [K]	213(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter [Å], [°]	<i>a</i> = 11,299(2) <i>b</i> = 20,854(4) <i>β</i> = 96,12(3) <i>c</i> = 15,140(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3547,2(13)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,090
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,815
F(000)	2128
Kristallabmessungen [mm]	0,30 x 0,15 x 0,01
Messbereich [°]	1,668 bis 24,996
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	27367
Unabhängige Reflexe	6253 [<i>R</i> (<i>int</i>) = 0,0627]
Vollständigkeit [%] bis θ = 25,000°	100
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,626 und 0,5452
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	6253 / 56 / 507
Goodness-of-fit on F ² ⁽¹⁾	1,243
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{(2), (3)}	<i>R</i> ₁ = 0,0446, <i>wR</i> ₂ = 0,0830
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) ^{(2), (3)}	<i>R</i> ₁ = 0,0556, <i>wR</i> ₂ = 0,0869
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0240; <i>b</i> = 10,8163
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	0,749 / -0,626

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

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

(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

Die Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C8 weist Rotationsfehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren der Trifluormethylgruppe liegen für die Atome F10-F12 bei 0,57 und für F10A-F12A bei 0,43.

3.1.5.2 Kristallstrukturanalyse

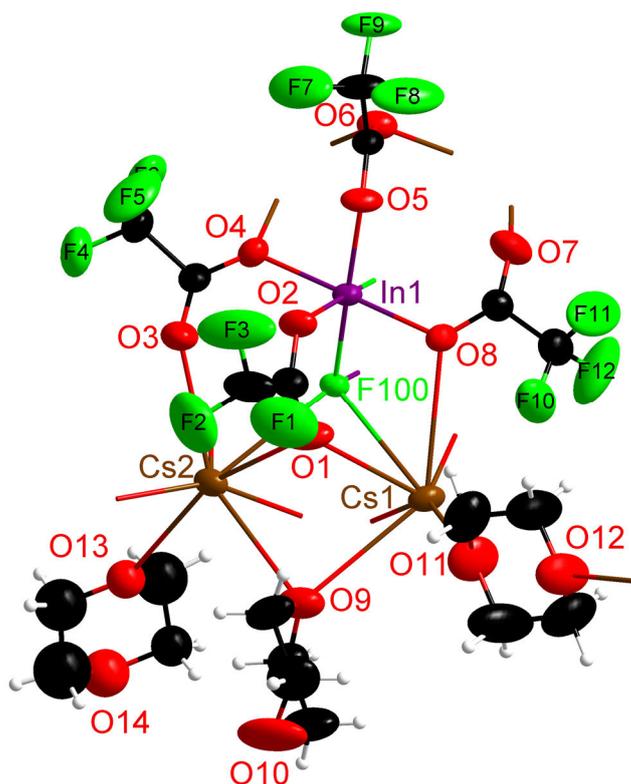
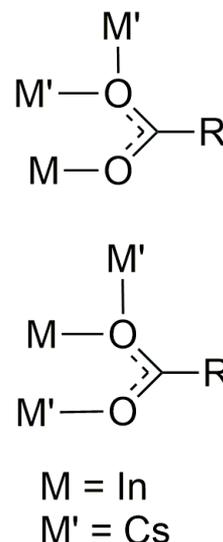


Abb. 3-16: Asymmetrische Einheit von 5a. Darstellung der Atome als Ellipsoide. Der Fluoridoligand (F100) wurde so benannt, um diesen von den Fluoratomen der Trifluormethylgruppen klar abzugrenzen.



Schema 3-6: Arten der Koordination der Trifluoracetatoliganden an zwei unterschiedliche Elemente in der Kristallstruktur.

Die asymmetrische Einheit von *Dicaesium-tris(1,4-dioxan)(μ_4 -fluorido)-tetrakis(trifluoracetato)indium(III) (5a)* enthält zwei Caesiumzentren, ein Indiumzentrum, einen Fluoridoliganden, vier Trifluoracetatoliganden und drei 1,4-Dioxanliganden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 11.299(2) \text{ \AA}$, $b = 20.854(4) \text{ \AA}$, $c = 15.140(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.12(3)^\circ$. Die vier Trifluoracetatoliganden der asymmetrischen Einheit sind zweiatomig μ_3 -verbrückend angeordnet. Zwei dieser Liganden koordinieren mit einem Sauerstoffatom an das Indiumatom und über das zweite Sauerstoffatom an zwei Caesiumatome (Schema 3-6 rechts oben). Zwei weitere Trifluoracetatoliganden koordinieren mit einem Sauerstoffatom an das Indiumatom, außerdem ist das Sauerstoffatom an ein Caesiumatom gebunden. Über das zweite Sauerstoffatom koordiniert der Ligand an ein weiteres Caesiumatom. (Schema 3-6 rechts unten). An die Caesiumatome Cs1 und Cs2 koordiniert jeweils ein 1,4-Dioxanmolekül über eines der Sauerstoffatome. Ein weiteres 1,4-Dioxanmolekül verbrückt beide Caesiumatome ebenfalls über ein Sauerstoffatom. Der Fluoridoligand koordiniert μ_4 -verbrückend an die zwei Caesiumatome und das Indiumatom, ebenso wie an ein zweites Indiumatom der benachbarten symmetrieabhängigen Einheit (Symmetriecodierung: $1-x$, $1-y$, $1-z$).

Eigene Ergebnisse

Die Koordinationsumgebung des Indiumatoms kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden (siehe Abb. 3-17). Die Koordinationsumgebungen der Caesiumatome sind im Vergleich vielfältiger. Das Caesiumatom Cs1 hat eine Koordinationszahl von sieben. Auf einer Seite des Koordinationspolyeders liegen keine Donorfunktionalitäten von Trifluoracetato- oder 1,4-Dioxanliganden die an Cs1 koordinieren können. In näherer Umgebung zu dem Caesiumatom befinden sich Fluoratome von benachbarten Trifluormethylgruppen der Trifluoracetatoliganden. Der Fluor-Caesiumabstand der Fluoratome F5'', F6'' und F10 liegt im Bereich von *van der Waals*-Wechselwirkungen (Abb. 3-18). Der Koordinationspolyeder kann als ein verzerrtes überkapptes Oktaeder beschrieben werden, wobei das Sauerstoffatom O9 das überkappende Atom ist. Das Caesiumatom Cs2 hat eine Koordinationszahl von acht, mit sieben Sauerstoff- und einem Fluoridkontakt. Die Koordinationsumgebung ist ein verzerrtes quadratisches Antiprisma. Die Atome O13, O7', O3 und O12'' bilden eine rechteckige Grundfläche (Symmetriecodes: ' = 1+x, y, z; '' = 1-x, 1-y, 1-z). Die Atome O6', F100, O1, O9 bilden die darüberliegende rechteckige Grundfläche, welche zur vorherigen Grundfläche verdreht ist.

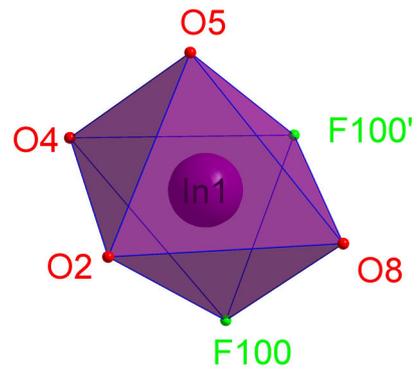


Abb. 3-17: Koordinationspolyeder von In1 (Symmetriecode: ' = 1+x, y, z).

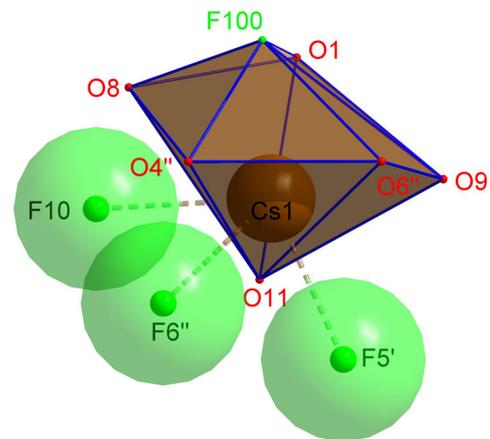


Abb. 3-18: Polyeder von Cs1, *van der Waals*-Radien der Fluoratome von benachbarten Trifluormethylgruppen transparent dargestellt. (Symmetriecodes: ' = 1+x, y, z; '' = 1-x, 1-y, 1-z).

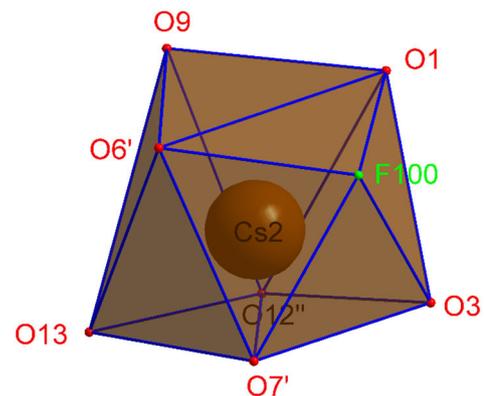


Abb. 3-19: Koordinationspolyeder von Cs2. (Symmetriecodes: ' = 1-x, 1-y, 1-z; '' = -1/2+x, 3/2-y, 1/2+z).

Der gewählte Ausschnitt zeigt die Erweiterung der zuvor beschriebenen und dargestellten asymmetrischen Einheit durch eine symmetrieabhängige Einheit (Abb. 3-20). Durch die verbrückende Koordination der Trifluoracetato- und Fluoridoliganden an die Indium- und Caesiumatome bildet sich ein Komplex der Formel $\text{Cs}_4[\text{In}_2(\mu_4\text{-F})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$, der von sechs koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen umgeben ist. Die in der Abb. 3-20 markierten 1,4-Dioxanmoleküle verbinden wiederum benachbarte $\text{Cs}_4[\text{In}_2(\mu_4\text{-F})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ -Einheiten miteinander.

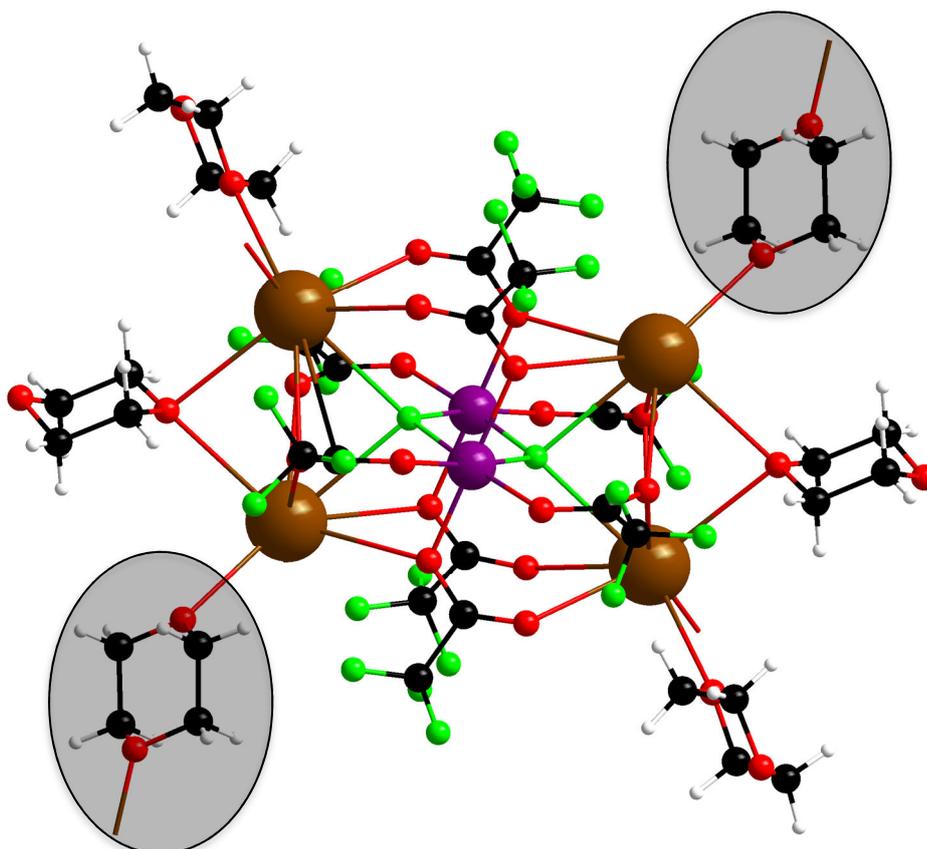


Abb. 3-20: Dimerer Komplex $[\text{Cs}_4\text{In}_2(\mu_4\text{-F})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ mit koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen. Die verbrückenden 1,4-Dioxanliganden sind grau hervorgehoben.

Die M–F-Abstände des μ_4 -verbrückenden Fluoridoliganden sind im Vergleich zu dem μ_3 -verbrückenden Fluoridoliganden aus Verbindung **5** wesentlich größer. Werden die Metall–Fluor-Abstände mit der Literatur verglichen, so zeigt sich folgendes: Der Abstand der Indium–Fluor-Kontakte ist größer als die entsprechenden Atomabstände in Indium(III)-fluorid (2,0529(26) Å, Vergleich Kapitel 3.2.1.5), gleiches gilt für die Caesium–Fluor-Kontakte (3,004 Å).^[180]

Tab. 3-10: M–O und M–F Kontakte (mit M = In, Cs) von Verbindung 5a.

Bindungstyp Ligand	Abstand [Å]		
	In1	Cs1	Cs2
M–F _{Fluorido}	2,141(3) - 2,144(3)	3,156(3)	3,109(3)
M–O _{Trifluoracetato}	2,114(4) - 2,137(4)	3,061(5) - 3,238(4)	2,997(5) - 3,254(6)
M–O _{1,4-Dioxan}	-	3,035(5) - 3,215(5)	3,108(11) - 3,219(5)

Eigene Ergebnisse

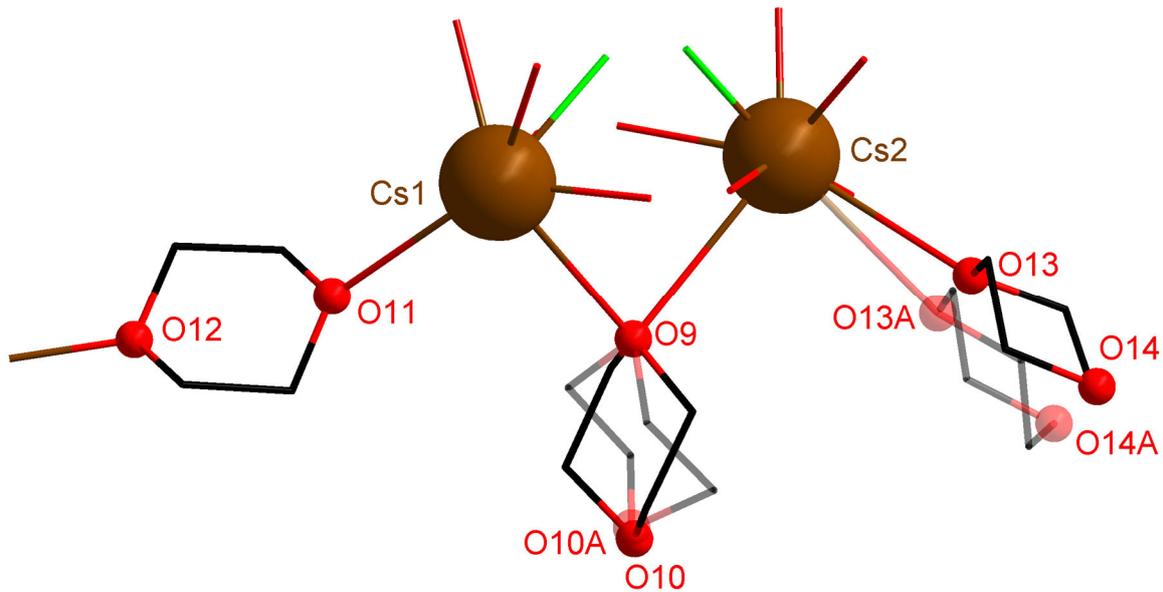


Abb. 3-21: Koordination und Fehlordnung der 1,4-Dioxanliganden an Cs1 und Cs2. Die Wasserstoffpositionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Abbildung Abb. 3-21 zeigt die Koordination der 1,4-Dioxanmoleküle an die Caesiumatome Cs1 und Cs2 und die Atomlagen der fehlgeordnet verfeinerten 1,4-Dioxanmoleküle.

Die linke Abbildung (in Abb. 3-22) zeigt die Atomlagen des fehlgeordnet verfeinerten 1,4-Dioxanmoleküls, dass die Caesiumatome Cs1 und Cs2 koordiniert. Die Besetzungsfaktoren der Teillagen 1 und 2 liegen bei 0,54 und 0,46.

Die Betrachtung der Fehlordnung des 1,4-Dioxanmoleküls welches an Caesiumatom Cs2 koordiniert (Abb. 3-22 rechts) erfordert die Erstellung von zwei unabhängigen Molekülen mit Besetzungsfaktoren, die sich zu 0,80 für die Teillage 1 und zu 0,20 für die Teillage 2 berechnen. Die Verfeinerung dieser Atome erfolgt isotrop, weil eine anisotrope Betrachtung zu irreführenden Geometrien und Bindungslängen führt.

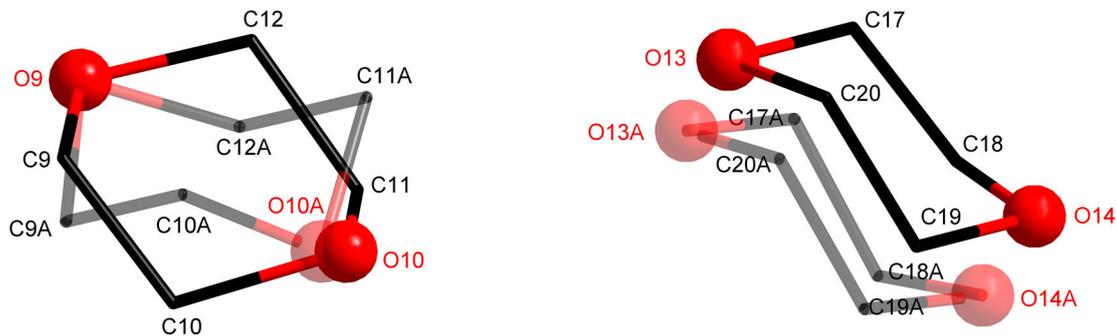


Abb. 3-22: Links: Fehlordnung des Dioxanliganden, invertierte Konformation der Teillagen zueinander; transparente Darstellung der zweiten Teillage.

Rechts: Fehlordnung des Dioxanliganden, parallele Anordnung der Teillagen; transparente Darstellung der zweiten Teillage.

Die Wasserstoffpositionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Eigene Ergebnisse

Das Packungsbild zeigt die $\text{Cs}_4[\text{In}_2(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ -Einheiten und deren Zusammenhalt über die verbrückenden 1,4-Dioxanliganden. In Abb. 3-23 sind die nicht verbrückenden 1,4-Dioxanliganden durch einen schwarzen Kreis oder ein blaues Rechteck gekennzeichnet. Bei den 1,4-Dioxanliganden im schwarzen Kreis in (Abb. 3-23) handelt es sich um den Liganden der Sauerstoffatome O13/O14 aus zueinander benachbarten symmetrieabhängigen Einheiten. Diese Liganden sind alternierend angeordnet. Im blauen Kasten liegt der Ligand, der mit dem Sauerstoffatom O9 an beide Caesiumatome bindet.

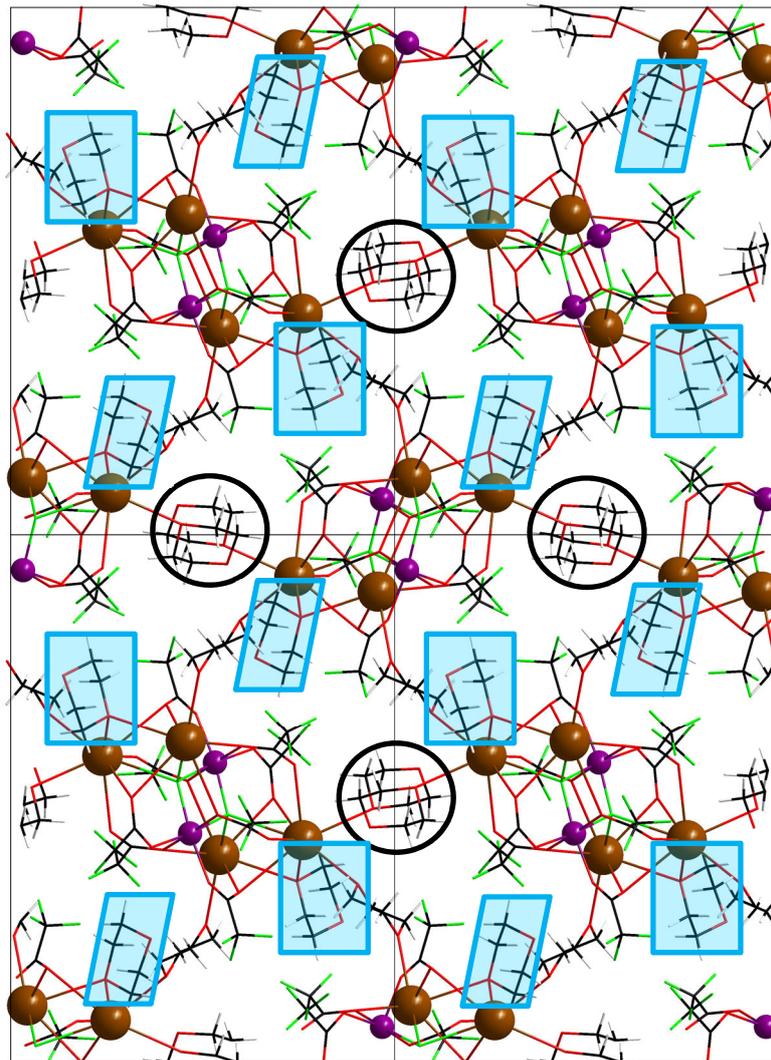


Abb. 3-23: Das Packungsbild von 5a in Blickrichtung [1 0 0]. Die unterschiedlich orientierten 1,4-Dioxanliganden sind markiert.

3.2 Trifluoracetatkomplexe des Indiums

3.2.1 $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6)

3.2.1.1 Motivation

Bei der Reaktion von elementarem Indium und Trifluoressigsäure unter milden Bedingungen soll durch den Einsatz von stöchiometrischen Mengen Trifluoressigsäure ein niedervalentes Metalltrifluoracetat der Formel $\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ dargestellt werden.



Gleichung 3-4: Hypothetische Syntheseroute zu niedervalentem Indium(II)-trifluoracetat aus stöchiometrischen Mengen Indium und Trifluoressigsäure.

Die Verbindung *catena-Poly-[tetrakis(μ-trifluoracetato)diindium(In–In)]* (Abb. 1-5 links) ist erstmals von C. Nikolaou erhalten und strukturell aufgeklärt worden.^[107] Im Gegensatz zu Bismut(II)-trifluoracetat, mit dessen charakteristischer molekularer Schaufelradstruktur, bildet Indium(II)-trifluoracetat durch Trifluoracetatoliganden verknüpfte Kettenstrukturen von In–In-Hanteln aus. Die Synthese ist durch Thermolyse von Indium(III)-trifluoracetat in einer Ampulle bei 300 °C gelungen. Dabei bildet sich das genannte niedervalente Metalltrifluoracetat als Produkt aus der Zersetzung bei gleichzeitiger Sublimation. Es stellt sich im Folgenden als schwierig heraus, diese Verbindung unter den genannten Bedingungen gezielt zu erhalten. Bei ähnlichen Bedingungen kann ein niedervalentes Trifluoracetat von Indium der Formel $\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}_2(\mu_3\text{-F})_2$ dargestellt und charakterisiert werden (siehe Abb. 1-5 rechts). Die Suche nach einer verlässlichen Synthesemethode für Indium(II)-trifluoracetat ist für weitere Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindung erstrebenswert.

3.2.1.2 Synthese

Wird pulverförmiges elementares Indium mit zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, so bilden sich im Laufe mehrerer Tage sehr dünne farblose Plättchen. Die Synthese erfolgt in Anlehnung an bereits literaturbekannte Vorschriften.^[104,127] Unvorhergesehener Weise kristallisiert unter diesen Bedingungen (Gleichung 3-5 oben) kein niedervalenter Trifluoracetatkomplex des Indiums. Stattdessen führt diese Umsetzung zur Darstellung von *Fluoro-bis(trifluoracetato)indium(III)-Trifluoressigsäure* (6), die dabei ablaufende Reaktion ist vereinfacht in Gleichung 3-5 unten gezeigt. Aufgrund der geringen Edukteinwaagen kann die Gasentwicklung nur durch das Ablassen von aufgebautem Überdruck verfolgt werden.



Gleichung 3-5: Vereinfachte Reaktionsgleichung zur Synthese von 6.

Im Vergleich dazu kann bei der literaturbekannten Synthese zur Bildung von Indium(III)-trifluoracetat^[104] (Gleichung 1-2) nach dem Beginn der Reaktion eine kontinuierliche Gasentwicklung mit Hilfe eines Blasen Zählers beobachtet werden. Eine Erhöhung der Mengen der eingesetzten Reaktionsedukte ist nicht zielführend, da dies eine Reaktion hin zu Indium(III)-trifluoracetat oder anderen verwandten Verbindungen begünstigt.

3.2.1.3 Charakterisierung

Das *Fluoro-bis(trifluoracetato)indium(III)-Trifluoressigsäure (6)* kristallisiert in Form farbloser dünner Plättchen, die nach Entnahme aus der Mutterlauge sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse sind. Darüber hinaus sind die Kristalle sehr empfindlich gegenüber mechanischer Belastung. Die Charakterisierung erfolgt mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Ionenchromatographie.

Die Befunde der elementaranalytischen Untersuchungen liegen mit einem Kohlenstoffgehalt von 14,69 Gew.-% zwischen den theoretisch berechneten Massenverhältnissen für Verbindung **6** mit eingelagerter Trifluoressigsäure (15,21 Gew.-%) und ohne eingelagerte Trifluoressigsäure (13,35 Gew.-%).

Die IR-Schwingungsspektren von **6** zeigen Banden der asymmetrischen C–O-Streckschwingung bei 1645 cm^{-1} , der symmetrischen C–O-Streckschwingung bei 1490 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} , der CF_3 - und C–F-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 1203 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 788 cm^{-1} und 623 cm^{-1} und der C–C-Valenzschwingung bei 858 cm^{-1} . Eine scharfe Bande bei 3642 cm^{-1} kann der O–H-Valenzschwingung vorliegender Trifluoressigsäuremoleküle zugeordnet werden. Das Fehlen einer breiten Bande im Bereich zwischen 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} , welche charakteristisch für Wasserstoffbrücken ist, spricht dafür, dass es aufgrund von sterischer Hinderung im Kristallgitter zu keiner Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Trifluoressigsäuremolekülen und den Trifluoracetaten kommt. Somit sind Banden aller charakteristischen Schwingungen der Bausteine der Verbindung **6** zu finden.

Zur Bestimmung des Fluoridgehaltes werden ionenchromatographische Untersuchungen herangezogen. Dadurch können Fluoridionen, als auch Trifluoracetat-Ionen, eindeutig in der Probe von Verbindung **6** nachgewiesen werden.

Blindproben der eingesetzten Trifluoressigsäure (der wie vom Hersteller erhaltenen Säure, der destillierten Säure, der mit Trifluoressigsäureanhydrid versetzten Säure und der mit PTFE-Fett erhitzten Säure) werden auf eine potenzielle Kontamination durch F^- -Ionen analysiert. Die Testergebnisse sind negativ.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-11: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 6.

Verbindung	[In(μ -F)(μ -O ₂ CCF ₃) ₂] • (CF ₃ COOH) (6)
Empirische Formel	C ₆ HF ₁₀ InO ₆
Molare Masse [g/mol]	473,89
Temperatur [K]	173(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , 0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnna</i>
Gitterparameter [Å], [°]	$a = 13,815(3)$ $b = 13,129(3)$ $c = 13,060(3)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2368,8(9)
Z	8
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,658
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,165
F(000)	1665
Kristallabmessungen [mm]	0,70 x 0,15 x 0,15
Messbereich [°]	1,551 bis 27,495
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	23975
Unabhängige Reflexe	2832 [$R(int) = 0,1308$]
Vollständigkeit [%] bis $\theta = 25,000^\circ$	100
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,723 und 0,684
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	2832 / 350 / 253
Goodness-of-fit on F^2 ⁽¹⁾	1,121
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{(2), (3)}	$R_1 = 0,0752, wR_2 = 0,2093$
R -Werte (sämtliche Daten) ^{(2), (3)}	$R_1 = 0,0793, wR_2 = 0,2132$
Wichtungsschema	$a = 0,0774, b = 24,3954$
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	1,487 und -1,085

(1) $GooF = S = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/n-p)^{1/2}$,
(2) $R_1 = \sum||F_o - F_c|/\sum|F_o|$,
(3) $wR_2 = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[(wF_o^2)^2])^{1/2}, w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P^2)) (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3)$.

Da die Struktur ein Zwillingsproblem aufweist, wurde dieses unter Zuhilfenahme des Programms *Platon*^[183,184] mit folgender Matrix gelöst: [-1 0 0 0 -0,005 1,005 0 0,995 0,005] (BASF 0,02584).

3.2.1.4 Kristallstrukturanalyse

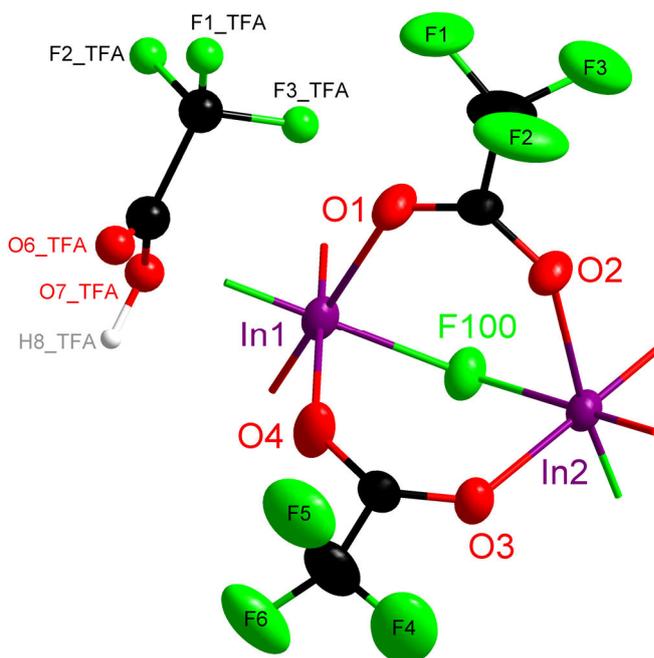


Abb. 3-24: Asymmetrische Einheit von **6**. Das Indiumatom In1 liegt auf einer Gleitspiegelebene, das Indiumatom In2 liegt entlang einer zweifachen Rotationsachse, wodurch die beiden Indiumatome halb besetzt vorliegen. Alle Atome sind in der Ellipsoid-Darstellung gezeigt. Für die unkoordiniert vorliegende Trifluoressigsäure (F1_TFA bis H8_TFA) ist die Ball/Stick-Darstellung gewählt.

Fluoro-bis(trifluoracetato)indium(III)-Trifluoressigsäure (**6**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnna* mit den Gitterparametern $a = 13,815(3)$ Å, $b = 13,129(3)$ Å, $c = 13,060(3)$ Å und $Z = 8$. Die asymmetrische Einheit von **6** umfasst zwei Trifluoracetatoliganden, zwei halb besetzte Indiumatome, einen Fluoridoliganden und ein Trifluoressigsäuremolekül (Abb. 3-24). Die Trifluormethylgruppen an den Kohlenstoffatomen C2 und C4 weisen Rotationsfehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren der Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C2 liegen für die Atome F1-F3 bei 0,69, für F1A-F3A bei 0,31 und für die Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C4 für F4-F6 bei 0,53 und für F4A-F6A bei 0,47.

Der Fluoridoligand verbrückt die Indiumatome In1 und In2. Die In–F-Abstände liegen bei 2,061(4) Å für In1 und 2,081(5) Å für In2. Aus der Literatur sind einige Verbindungen mit In–F-Abstände bekannt. Dieser Vergleich zeigt, dass die Abstände in Verbindung **6** relativ kurz sind^[185,186] aber noch kürzere Abstände möglich sind^[187,188]. Die beiden Trifluoracetatoliganden koordinieren μ -verbrückend die beiden Indiumatome. Die In–O-Kontakte der Liganden liegen zwischen 2,140(5) Å und 2,152(6) Å und somit im erwarteten Bereich. Die Berechnung der Valenz der Indiumatome aus den beschriebenen Atomabständen ergibt für beide Metallatome einen Wert von $V = 3,01$. Die Winkel der gegenüberliegenden Atome von In1 (beispielsweise: O1, In1, O1') liegen bei 180°.

Eigene Ergebnisse

Die *trans*-Koordination der Fluoridoliganden an das Indiumatom In1, welche einen gleichmäßigen Abstand dieser zu dem Indium bedingt, und die nahezu äquivalenten In–O-Abstände führen dazu, dass das Indiumatom In1 ein perfektes Oktaeder als Koordinationspolyeder besitzt (Abb. 3-26). Die *cis*-Koordination der Fluoridoliganden und die dadurch unterschiedlichen Abstände innerhalb der quadratischen Grundfläche an das Indiumatom In2 bedingen ein verzerrtes oktaedrisches Koordinationspolyeder für In2 (Abb. 3-26). Beide Polyeder sind durch den Fluoridoliganden eckenverknüpft.

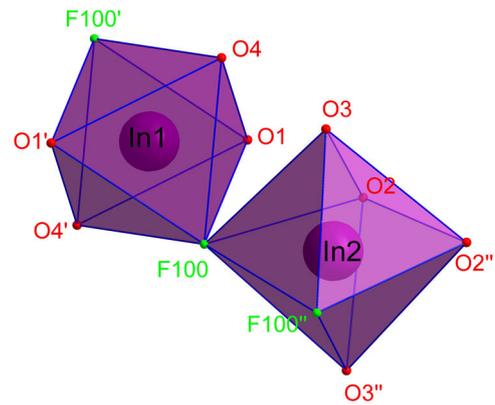


Abb. 3-26: Figuren der Koordination der Indiumatome In1 und In2. Symmetriecodierung: ' = 1-x, 1-y, 1-z; '' = 3/2-x, 1-y, z.

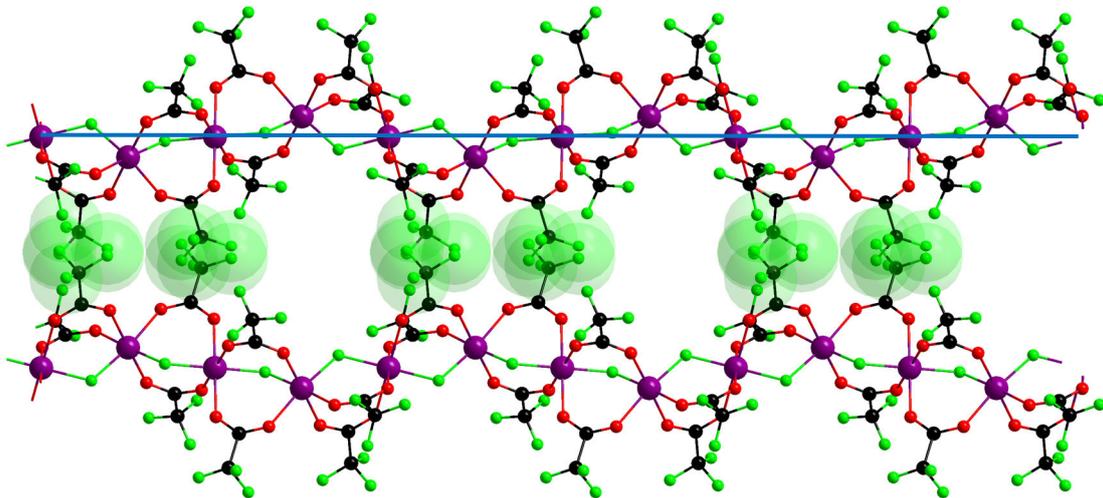


Abb. 3-25: Parallel angeordnete Stränge, ausgerichtet entlang der *a*-Achse. Die blaue Linie verläuft durch die Indiumatome von In1 und zeigt die dazu alternierend angeordneten In2-Atome. Die Fluoratome der miteinander wechselwirkenden Trifluormethylgruppen sind mit ihren *van der Waals*-Radien dargestellt.

Die in Abb. 3-25 gezeigten Stränge resultieren aus der Verbrückung der Trifluoracetato- und Fluoridoliganden zwischen den einzelnen Fragmenten wie sie oben beschrieben werden. Die parallelen Stränge werden durch *van der Waals*-Wechselwirkungen der Trifluormethylgruppen der Trifluoracetatoliganden zusammengehalten, wie in Abb. 3-25 durch die eingezeichneten *van der Waals*-Radien gezeigt. Die Stränge verlaufen in Richtung der kristallographischen *a*-Achse, wobei die Indiumatome In1 auf der *a*-Achse liegen (Abb. 3-25: Blaue Linie durch In1-Atome) und die Indiumatome In2 entlang der *c*-Achse alternieren. Daher kann der Strang als wellenförmig beschrieben werden.

Eigene Ergebnisse

Diese versetzte Anordnung wird mit der Abb. 3-27 verdeutlicht. Im Festkörper sind die Stränge entlang der a -Achse zueinander versetzt angeordnet, sodass beim Verbinden der Indiumatome eines Stranges durch eine Linie Wellental und Wellenberg benachbarter Stränge übereinanderliegen (Abb. 3-27: blaue Wellen im Bild). Aufgrund dieser versetzten Anordnung entstehen Lücken im Kristallgitter, wodurch Röhren entlang der kristallographischen b -Achse entstehen.

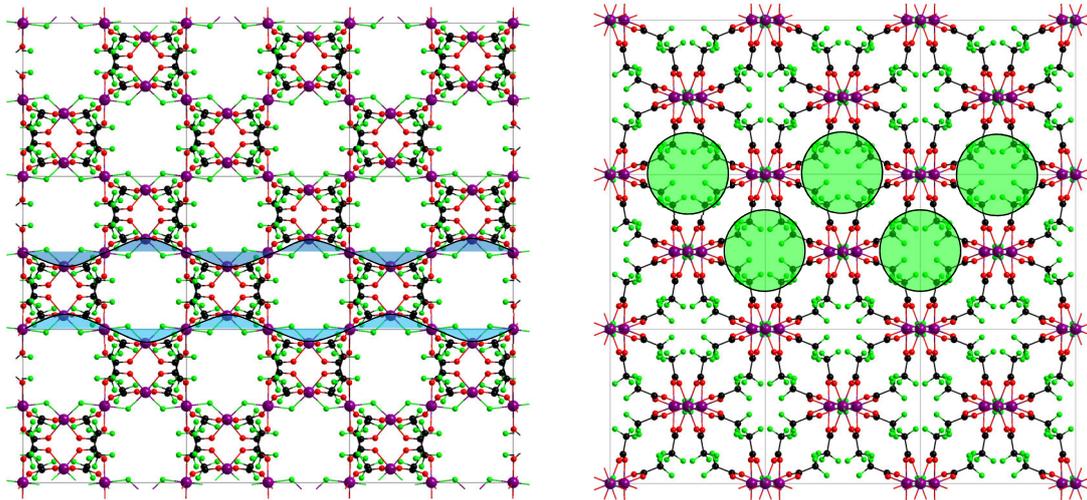


Abb. 3-27: Aufbau des Festkörpers. Die Trifluoressigsäuremoleküle sind nicht dargestellt. Links: Blickrichtung entlang der b -Achse mit skizzierten wellenförmigem Aufbau. Rechts: Blickrichtung entlang der a -Achse. Ausgewählte Bereiche mit *van der Waals*-Wechselwirkungen der Trifluoracetatoliganden sind durch grüne Kreise markiert.

Die Stränge werden durch *van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Trifluormethylgruppen (Abb. 3-27: Links: Grüne Kreise) zusammengehalten. Genauer betrachtet handelt es sich bei den Strängen um Koordinationspolymere, die sich unendlich in einer Dimension erstrecken. Die Anordnung der Stränge und die daraus resultierenden röhrenförmigen Hohlräume (Abb. 3-27) führen zu der Annahme, dass es sich bei dieser Verbindung um ein MOF-ähnliches Produkt (*metal-organic framework*) handelt.

Vertreter Indium-basierter MOFs werden beispielsweise zur Beseitigung von Arsen in Wasser,^[189] als Lewis-Säure Katalysator für die Acylierung von Aldehyden^[190,191] oder zur Effizienzsteigerung in Solarzellen^[192] eingesetzt.

Eigene Ergebnisse

Die Indium(III)-Ionen nehmen die Funktion der *Knoten* und die Trifluoracetatoliganden und Fluoridoliganden die der *Linker* eines MOFs ein. Der linke Teil der Abb. 3-28 zeigt die Stränge mit den *van der Waals*-Radien der beteiligten Atome und die für Solvensmoleküle zugänglichen Hohlräume (die weißen Bereiche in Abb. 3-28 links).

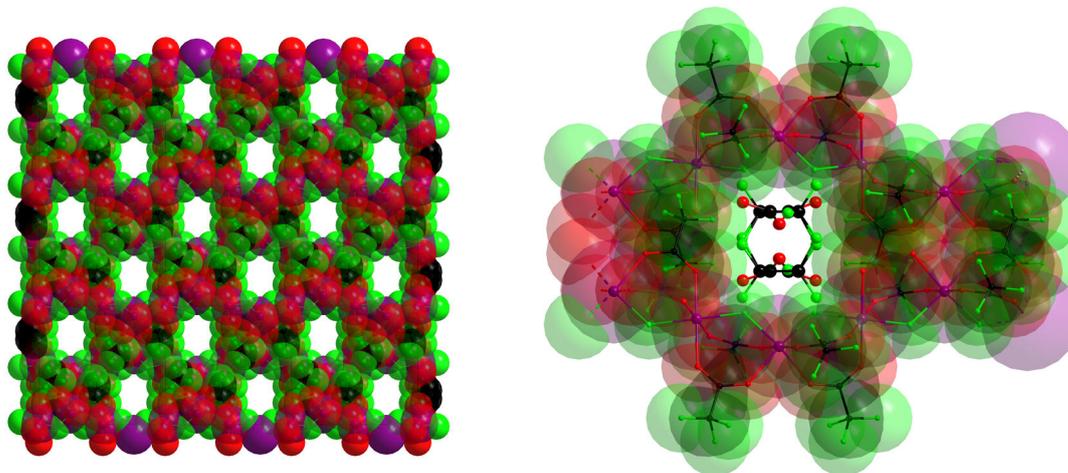


Abb. 3-28: Links: Aufbau des Festkörpers mit *van der Waals*-Radien der Atome. Die unkoordiniert vorliegenden Trifluoressigsäuremoleküle sind nicht dargestellt. Blickrichtungen [1 0 0].

Rechts: Ausschnitt aus der Struktur, Trifluoressigsäuremoleküle zwischen den Strängen, Darstellung der Stränge mit *van der Waals*-Radien. Blickrichtung [0 1 0].

Im rechten Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt aus der Struktur mit einem der erwähnten Hohlräume dargestellt. In Abb. 3-28 rechts ist einer dieser Hohlräume als Ausschnitt aus dem Festkörper dargestellt. In diesem Hohlraum wird ein Trifluoressigsäuremolekül gefunden und verfeinert. Es ist notwendig eine idealisierte Geometrie für das Trifluoressigsäuremolekül vorzugeben, weil dieses entlang einer zweizähligen Drehachse, senkrecht zu einer zweizähligen Drehachse, in einer Röhre und ohne primäre Wechselwirkungen vorliegt.

Das Molekül wird unter Zuhilfenahme des Programms *DSR* (Disordered Structure Refinement)^[193] und idealisierten Molekülgeometrierechnungen auf Basis von Gaussian03 b3lyp/6-31+G(d)^[194] modelliert und verfeinert. Dieses Modell des Trifluoressigsäuremoleküls in den Röhren passt gut zu den Daten der Kristallstrukturbestimmung.

Parallel hierzu wurde unter Zuhilfenahme des Programms *Platon SQUEEZE*^[195] das für Lösungsmittel zugängliche Volumen und die Elektronenzahl pro Elementarzelle bestimmt (ohne vorherige Zuordnung der Elektronendichte). Das berechnete für Lösemittel zugängliche Volumen beträgt 646,1 Å³ mit 324 Elektronen pro Elementarzelle. Acht Trifluoressigsäuremoleküle können in allgemeiner Lage in der Elementarzelle enthalten sein.

3.2.1.5 Über Indiumfluoride

Indium(III)-fluorid kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit den Gitterparametern $a = 5,4103(7) \text{ \AA}$, $c = 14,3775(21) \text{ \AA}$ und $Z = 4$. Die Indium-Fluor-Atomabstände betragen in der ersten Koordinationssphäre $2,0529(26) \text{ \AA}$ und in der zweiten Koordinationssphäre $3,9598(49) \text{ \AA}$.^[196]

Die Dissoziationsenergien der Bindung eines Moleküls von Indium (in den Oxidationsstufen +III oder +I) und Fluor werden für $\text{In}^{\text{III}}-\text{F}$ mit 444 kJ/mol und für $\text{In}^{\text{I}}-\text{F}$ mit $523 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ angegeben.^[197] Der Vergleich der mit $\text{H}-\text{C}$ ($411 \pm 7 \text{ kJ/mol}$) und $\text{C}-\text{F}$ (485 kJ/mol) zeigt die Stärke einer solchen $\text{In}-\text{F}$ -Bindung.^[197] Möglich ist die Synthese von Indium(III)-fluorid durch die thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_3(\text{InF}_6)$ im Fluorgasstrom oder durch die Umsetzung von Indium(III)-oxid mit elementarem Fluor.^[198] Gasförmiges Indium(I)-fluorid kann bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Erhitzen von elementarem Indium mit Aluminium(III)-fluorid erhalten werden.^[199,200] Die Synthese als Feststoff verlief bislang erfolglos und lieferte durch Einsatz von diversen niedervalenten Precursorverbindungen, wie beispielsweise InBF_4 , neben InF_3 nur pulverförmiges Indium als charakterisiertes Reaktionsprodukt.^[201,202]

Anwendung findet Indium(III)-fluorid vor allem in der Synthese von nicht-oxidischen Gläsern, weil diese durchlässig sind für elektromagnetische Strahlung im Bereich von mittlerem Infrarot- bis hin zu ultraviolettem Licht.^[203–206] Aufgrund des großen Transmissionsbereiches kommt es zum Einsatz in der Spektroskopie, in Lasern und als Lichtleiter in der Glasfaseroptik. Es werden häufig Mischphasen verschiedener Metallfluoride eingesetzt, wie beispielsweise $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-ZnF}_2$ ^[207] oder $\text{InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-GdF}_3\text{-LaF}_3\text{-DyF}_3$ ^[208].

Die in Verbindung **6** vorgestellten Struktur motive (eindimensionale Ketten^[209], μ -verbrückende Trifluoracetatoliganden zwischen Indiumatomen^[210] und Kanäle im Aufbau des Festkörpers^[211–213]) sind auch bei einigen Vertretern der Indium(III)-fluoridophosphate wie beispielsweise $\text{In}_4\text{F}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{enH})(\text{enH}_2)$ (mit $\text{en} = \text{Ethyldiamin}$) bekannt.

Bei der thermischen Belastung von Metalltrifluoracetaten in lösemittelfreier Umgebung bilden sich neben Trifluoressigsäureanhydrid auch eine Vielzahl anderer Reaktionsprodukte wie zum Beispiel Metallfluoride. Detaillierte Untersuchungen zur thermischen Zersetzung der Trifluoracetate von Natrium und Kalium werden erstmals von R. Dallenbach und P. Tissot in den Jahren 1977 und 1981 durchgeführt.^[214,215] Weitere Untersuchungen im Hinblick auf die Kinetik der thermischen Zersetzung folgten, weil Metalltrifluoracetate als Precursormaterialien zur Darstellung von Metallfluoriden oder -oxiden in den Fokus gerückt sind.^[73,216–220] Darüber hinaus wird die thermische Zersetzung von Trifluoressigsäure aufgeklärt.^[221] Im Rahmen der Masterarbeit von D. Czajkowski^[126] und in der Dissertation von C. Nikolaou^[107] konnten verschiedene Verbindungen mit Metalltrifluoracetaten der 13. Gruppe und Fluoridoliganden durch thermische Belastung der jeweiligen Metalltrifluoracetate erhalten werden (Kapitel 1.3).

3.2.1.6 Über C–F-Bindungsaktivierung

Im Vergleich zur thermischen Belastung (siehe Kapitel 3.2.1.5) bietet die Aktivierung von C–F-Bindungen eine alternative Methode zur Bildung von Fluoriden aus Trifluoracetaten. Im Allgemeinen wird die C–F-Bindung zwar als inert betrachtet,^[222] zahlreiche Untersuchungen zeigen jedoch, dass es sich durchaus um eine reaktive Bindung handeln kann.^[223–227]

Es finden sich mehrere Strategien zur C–F-Bindungsaktivierung in der Literatur,^[228,229] einige davon werden im Folgenden zusammengefasst.

Eine weite Bandbreite von fluorierten Molekülen und Liganden, insbesondere aber fluorierte Aromaten, werden in diesem Zusammenhang untersucht und es können selektiv C–F-Bindungen, wie beispielsweise Trifluormethylgruppen, aktiviert werden.^[227,230–233] Das Einschleiben eines Metallatoms in eine Kohlenstoff–Fluor-Bindung wird bei der *oxidativen Addition* beobachtet. Hier fügen sich niedervalente Übergangsmetallkomplexe (beispielsweise aus Verbindungen mit: W(0)^[234,235], Mn(0)^[236], Ni(0)^[237], Pt(II)^[238]) in die C–F-Bindung von fluorierten Arenen ein und bilden daraufhin neuartige Komplexe mit M–C-Bindungen und koordinierenden endständigen Fluoridoliganden. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen aus dem Jahr 1995, dass Fluorkohlenwasserstoffe in der Gasphase in Gegenwart von Praseodymiumkationen eine Aktivierung der C–F-Bindung eingehen.^[239]

Der *Elektronentransfer* durch ein Reduktionsmittel bietet eine weitere Möglichkeit zur Aktivierung von C–F-Bindungen. Die möglichen Zwischenprodukte dieser Reaktion, ein Kohlenstoffradikal und ein Fluoridion, können durch ein Elektrophil abgefangen werden.^[240]

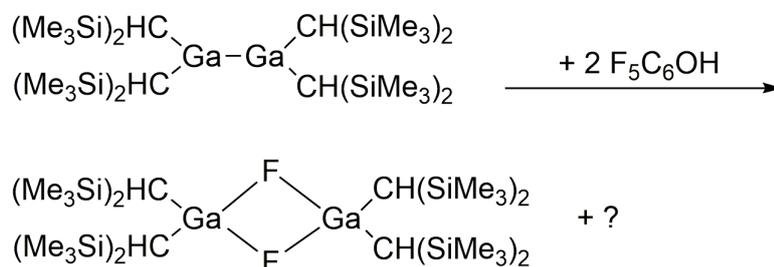
Der *elektrophile Angriff* von Lewis-Säuren an C–F-Bindungen zur Bindungsaktivierung bietet eine weitere alternative Strategie.^[241] Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente (Mg^[242], B^[243,244], Al^[245,231], Si^[246–248], P^[249–255], Sb^[256]) werden bereits erfolgreich zur C–F-Bindungsaktivierung eingesetzt.

Aktuelle Untersuchungen von Stahl *et al.* führen ebenfalls die Abstraktion von Fluoriden durch starke Lewis-Säuren von Hauptgruppenelementen als Strategie zur Aktivierung von C–F-Bindungen an.^[257]

Allgemein sind auch Indiumverbindungen als Lewis-Säuren bekannt,^[258,259] obwohl Indium in der Oxidationsstufe +III nur als milde Lewis-Säure^[260–262] und Indium in der Oxidationsstufe +I als Lewis-Base gilt.^[263,264]

Eigene Ergebnisse

Unter diesem Aspekt werden weitere Erklärungsmöglichkeiten zum Auftreten von Fluoridoliganden, angelehnt an die Synthesebedingungen von Verbindungen **6** und **7** betrachtet.



Gleichung 3-6: Reaktionsgleichung zur C–F-Aktivierung von Pentafluorphenol durch einen niedervalenten Galliumkomplex.

Weiterführende Recherchen zur Reaktivität von Elementen der 13. Gruppe führen zu niedervalentem Gallium in Form von *Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallan* und dessen Umsetzung mit Pentafluorphenol. Über eine C–F-Bindungspaltung kann dabei ein Dialkylgalliumfluorid erhalten werden (Gleichung 3-6).^[265]

Alternativ dazu wird eine weitere Synthesebedingung zur Bildung von Fluoridoliganden durch C–F-Bindungsaktivierung in der Literatur gefunden. Massenspektrometrische Untersuchungen in der Gasphase zur Bindungsaktivierung von Trifluoroethanol und Trifluoressigsäure werden im Jahr 2018 veröffentlicht.^[266] Im Falle von Trifluoressigsäure erfolgt durch Reaktion mit dem Dimolybdat-Anion $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ zunächst die Bildung des Zwischenproduktes $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{O}_2\text{CCF}_3)]^-$ und anschließend initiiert eine C–F-Bindungsaktivierung einen Bindungsbruch unter Bildung von $[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}]^-$ (siehe Abb. 3-29).^[266]

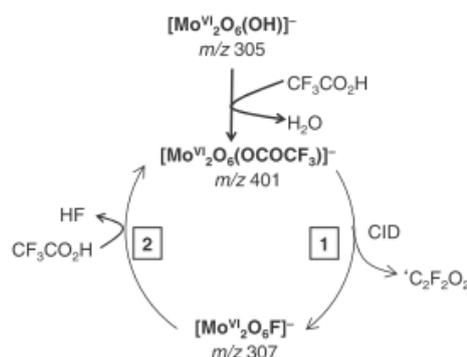


Abb. 3-29: Katalytischer Zyklus der Zersetzung von Trifluoressigsäure.^[266] (CID = collision induced dissociation).

Die unterschiedlichen Aspekte der C–F-Bindungsaktivierung stützen die Hypothese für die Bildung der Indium–Fluorid-Struktureinheiten durch Reaktion von Trifluoroacetatoliganden oder Trifluoressigsäure mit Indium oder Indiumtrifluoroacetat.

3.2.2 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7)

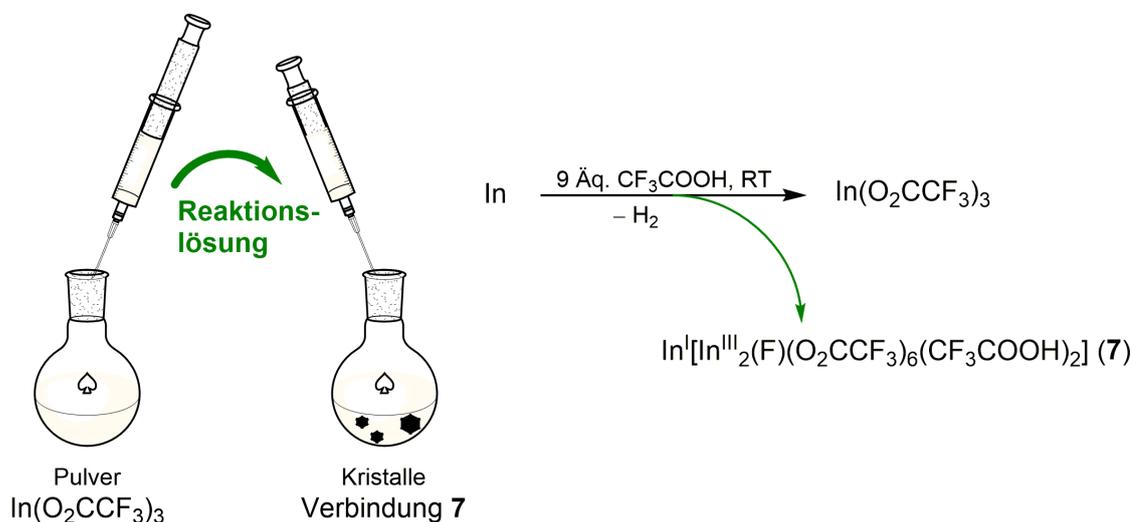
3.2.2.1 Motivation

Die Synthese von Indium(III)-trifluoracetat ausgehend von Indium und Trifluoressigsäure wird aufgrund der beobachteten Abweichungen zu Literaturangaben weiter untersucht. Ein Unterschuss von Trifluoressigsäure bei der Oxidation von elementarem Indium führt unter Bildung von Fluoridionen (Kapitel 3.2.1.6: Über C–F-Bindungsaktivierung) zu der Verbindung 6. Im Folgenden soll der Einfluss eines Überschusses an Trifluoressigsäure bei der Reaktion geklärt werden.

3.2.2.2 Synthese

Bei der Reaktion von elementarem Indium (Granalien) mit einem großen Überschuss an Trifluoressigsäure werden farblose stäbchenförmige Kristalle von *Indium(I)(μ -fluorido)hexakis(trifluoracetato)bis(trifluoressigsäure)diindium(III)* (7) isoliert und charakterisiert. Bei der Umsetzung fällt zunächst im Laufe einiger Tage ein farbloser Niederschlag aus, welcher von der Reaktionslösung abgetrennt wird und als Indium(III)-trifluoracetat identifiziert wird. Aus der Reaktionslösung bilden sich im Laufe mehrerer Tage Kristalle von Verbindung 7 (Schema 3-7).

Die ablaufende Oxidation unter Bildung von niedervalenten Spezies (siehe Kapitel 1.1) durch Reaktion in Lösung ist bei Elementen der 13. Gruppe bereits bekannt.^[267–269]



Schema 3-7: Kristallisation und Isolierung von Verbindung 7.

Links: Überführung der Reaktionslösung (grüner Pfeil) aus dem ersten Kolben nach der Bildung von Indium(III)-trifluoracetat und anschließende Bildung von Verbindung 7 im zweiten Kolben.

Rechts: Reaktionsschema der Umsetzung. Die Überführung der Reaktionslösung ist ebenfalls durch einen grünen Reaktionspfeil gekennzeichnet.

3.2.2.3 Charakterisierung

Die äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung **7** wird infrarot- und ramanspektroskopisch, elementaranalytisch, ionenchromatographisch, pulverdiffraktometrisch und kristallstrukturanalytisch untersucht. Die elementaranalytisch bestimmten Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt weichen leicht von den berechneten Werten ab.

Das IR-Spektrum weist Banden der asymmetrischen C–O-Valenzschwingungen (1790 cm^{-1} , 1694 cm^{-1} , 1634 cm^{-1}) und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen (1480 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1431 cm^{-1}) der Carboxylatgruppen auf. Ebenso sind die Banden der asymmetrischen und symmetrischen C–F-Streckschwingungen der CF_3 -Gruppe (1185 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 792 cm^{-1}), die Banden der CF_3 -Deformationsschwingung (615 cm^{-1}) und die der C–C-Valenzschwingung (855 cm^{-1}) zu erkennen. Eine schwache Bande bei 3642 cm^{-1} kann der O–H-Valenzschwingung der Trifluoressigsäure zugeordnet werden. Die benachbarte breite Bande im Bereich zwischen 3600 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} charakterisiert vorliegende Wasserstoffbrücken zwischen der Trifluoressigsäure und den Trifluoracetatoliganden. Das Raman-Spektrum bestätigt die Befunde des IR-Spektrums. Ionenchromatographische Untersuchungen liefern einen Wert für den Fluoridgehalt, der mit dem berechneten Wert gut übereinstimmt. Um die Einheitlichkeit der Probe ergänzend zu den elementaranalytischen Untersuchungen zu bestätigen, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Gegenüberstellung des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **7** mit dem simulierten Diffraktogramm aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung zeigt eine weitgehend einheitliche Substanz, die Anteile eines weiteren Produktes enthält (Abb. 3-30).

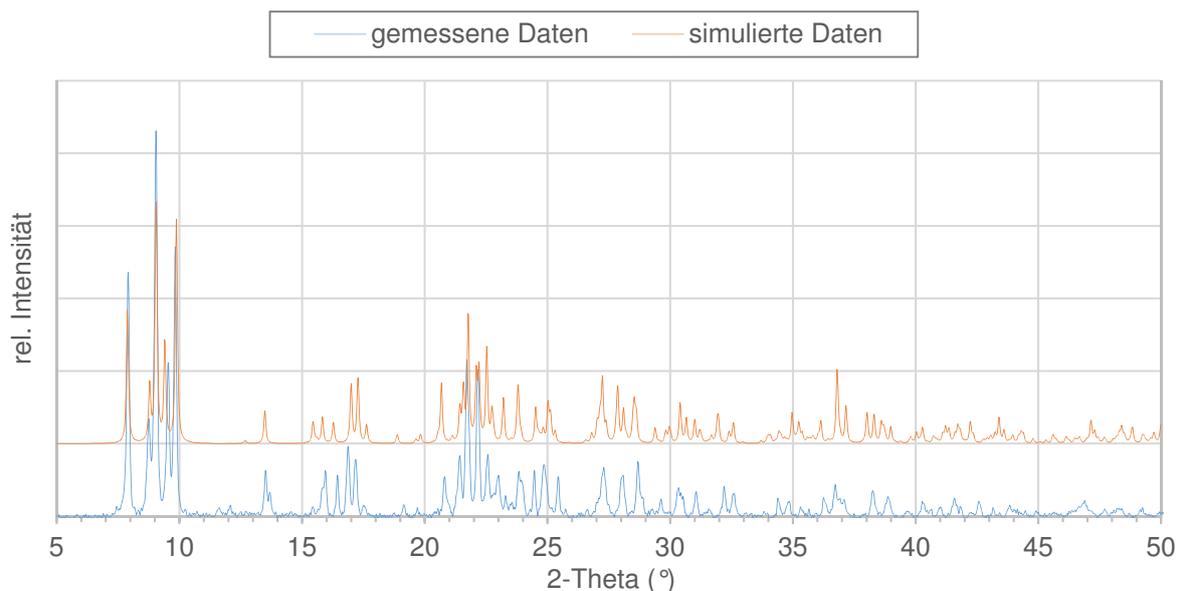


Abb. 3-30: Gegenüberstellung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (blau) mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung (orange) von Verbindung **7**.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-12: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 7.

Verbindung	$\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7)
Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_2\text{F}_{25}\text{In}_3\text{O}_{16}$
Molare Masse [g/mol]	1269,59
Temperatur [K]	173(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , 0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Gitterparameter [Å], [°]	$a = 21,793(4)$ $b = 14,020(3)$ $\beta = 120,55(3)$ $c = 11,740(2)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3089,0(13)
Z	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,485
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,414
F(000)	2168
Kristallabmessungen [mm]	0,35 x 0,25 x 0,10
Messbereich [°]	1,813 bis 29,265
Indexgrenzen	$-29 \leq h \leq 29, -19 \leq k \leq 19, -16 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	17637
Unabhängige Reflexe	4315 [$R(\text{int}) = 0,0975$]
Vollständigkeit [%] bis $\theta = 25,242^\circ$	99,8
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,786 und 0,490
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	4315 / 236 / 327
Goodness-of-fit an F^2 ⁽¹⁾	1,241
Endgültige R -Werte [$I > 2\text{sigma}(I)$] ^{(2), (3)}	$R_1 = 0,0584, wR_2 = 0,1384$
R -Werte (sämtliche Daten) ^{(2), (3)}	$R_1 = 0,0700, wR_2 = 0,1441$
Wichtungsschema	$a = 0,0347, b = 37,8890$
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	1,807 / -1,096

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

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

(3) $wR_2 = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$).

Die Trifluormethylgruppen an den Kohlenstoffatomen C2 und C4 weisen Rotationsfehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren der Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C2 liegen für die Atome F1-F3 bei 0,68, für F1A-F3A bei 0,32 und für die Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C4 für F4-F6 bei 0,67 und für F4A-F6A bei 0,33.

3.2.2.4 Kristallstrukturanalyse

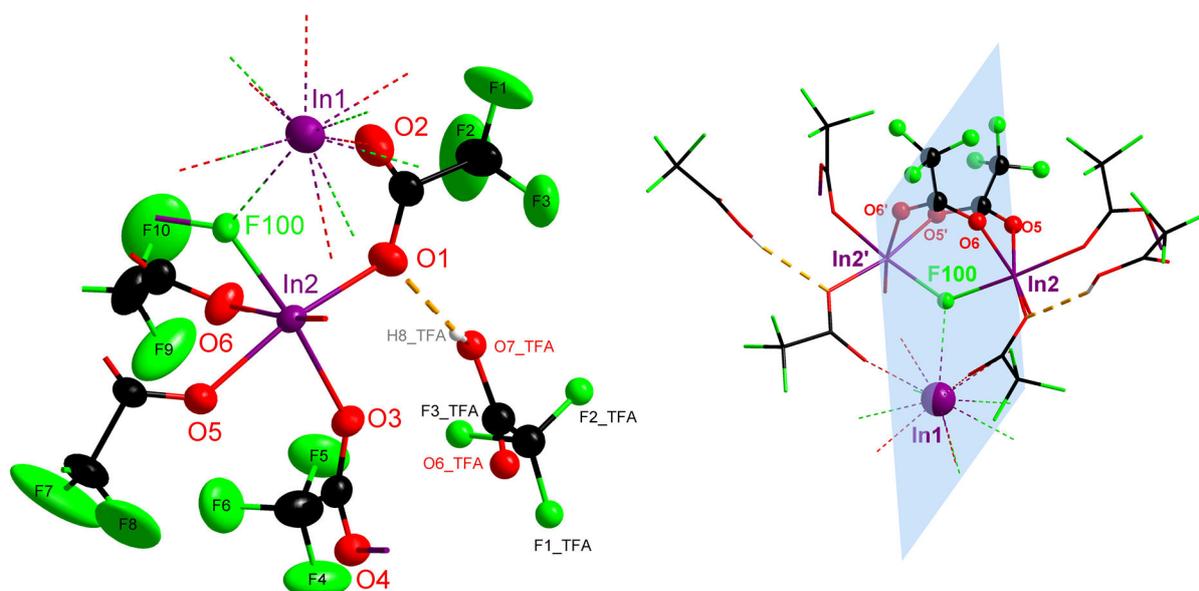


Abb. 3-31: Links: Asymmetrische Einheit von **7**. Darstellung der Atome als Ellipsoide.

Für das stark fehlgeordnete Trifluoressigsäuremolekül (F1_TFA bis H8_TFA) wurde die Ball/Stick-Darstellung gewählt. Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Säure und dem Sauerstoffatom O1 des Trifluoracetatoliganden ist als gestrichelte orange Bindung eingezeichnet. Kontakte mit einem Atomabstand von unter 4 Å sind als potenzielle Kontakte für das In(I)-Atom In1 gestrichelt eingezeichnet.

Rechts: Die Atome F100, In1 und die zwei Trifluoracetatoliganden der Atome O5 und O6 liegen auf einer weiteren Spiegelebene (blau). Dargestellt ist die Formeleinheit $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$, erzeugt durch die Spiegelung der asymmetrischen Einheit an der eingezeichneten Ebene.

(Symmetriecode: ' = x, 1-y, z).

Indium(I)(μ -fluorido)hexakis(trifluoracetato)bis(trifluoressigsäure)diindium(III) (**7**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterparametern $a = 21,793(4)$ Å, $b = 14,020(3)$ Å, $c = 11,740(2)$ Å, $\beta = 120,55(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die asymmetrische Einheit von **7** (Abb. 3-31 links) enthält ein Indiumatom in der Oxidationsstufe +III, ein halbes Indiumatom in der Oxidationsstufe +I, einen halben Fluoridoliganden, zwei ganze und zwei halbe Trifluoracetatoliganden und ein Trifluoressigsäuremolekül. Wie in Abb. 3-31 rechts zu erkennen, liegen jedoch zwei der vier Trifluoracetatoliganden auf speziellen Lagen, wodurch ein Teil der Atome dieser Liganden nur halb besetzt vorliegt. Die beiden Trifluoracetatoliganden auf der Spiegelebene koordinieren μ -verbrückend mit einem Sauerstoffatom an das Indium(III)-Atom In2 und mit dem symmetrieäquivalenten Sauerstoffatom (O5' und O6', Symmetriecode: ' = x, 1-y, z) an das benachbarte Indium(III)-Atom der anliegenden asymmetrischen Einheit (Abb. 3-31 rechts). Der Fluoridoligand F100 liegt ebenfalls auf einer speziellen Lage und verbrückt ebenso wie die zuvor genannten Trifluoracetatoliganden die zwei Indium(III)-Atome. Ein Trifluoracetatoligand koordiniert mit dem Sauerstoffatom O1 einzähnig an In2 und ist mit dem Sauerstoffatom O2 in Richtung des Indium(I)-Atoms In1 orientiert. Die Koordinationsumgebung dieses Indiumatoms in der Oxidationsstufe +I wird an nachfolgender Stelle beschrieben.

Eigene Ergebnisse

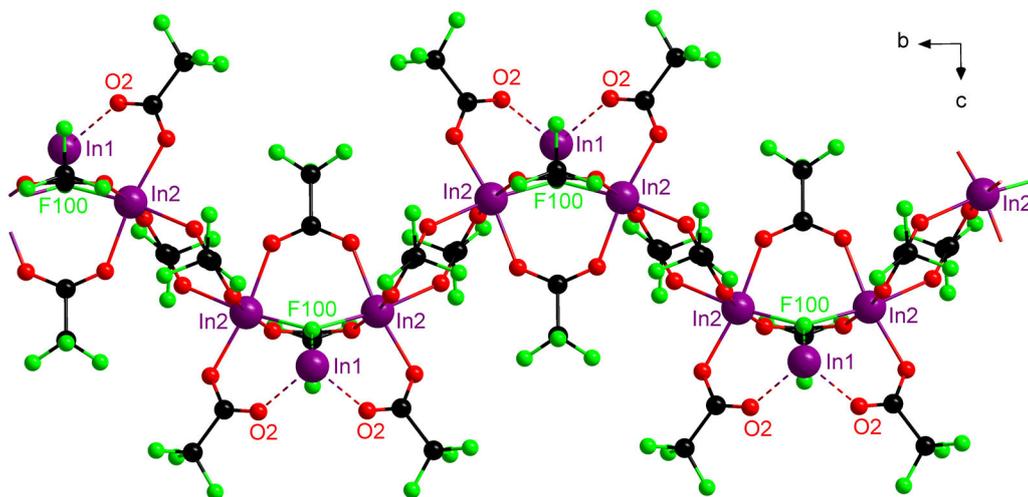


Abb. 3-32: Strang von 7 entlang der kristallographischen *b*-Achse. Sekundäre Kontakte von In1 sind fragmentiert dargestellt. Die allgemeinen Atomnamen sind angegeben.

Die Fluoratome der Trifluormethylgruppen an den Kohlenstoffatomen C2 und C4, welche sich nicht auf speziellen Lagen befinden, sind fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren der Teillagen der Atome (an C2) F1 bis F3 und F1A bis F3A liegen bei 0,68 und 0,32. Für die Atome F4 bis F6 und F4A bis F6A (an C4) liegt der Besetzungsfaktor der Teillagen bei 0,83 und 0,17.

Die Umgebung des Indium(III)-Atoms In2 ist ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder mit In–O-Abständen im Bereich zwischen 2,085(5) Å und 2,155(5) Å und einem In–F-Abstand von 2,090(2) Å und Bindungswinkeln von gegenüberliegenden Atomen der Liganden im Bereich von 169,17(2)° und 171,94(2)°. Die aus diesen Werten für In2 berechnete Bindungsordnungssumme (Σ) beträgt 3,16.^[162,164]

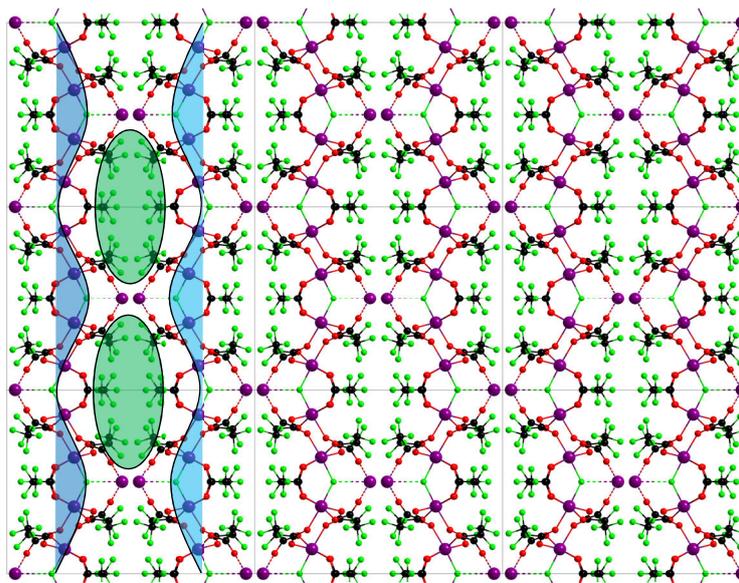


Abb. 3-33: Aufbau des Festkörpers. Wellenförmiger Charakter der Stränge und Anordnung der Stränge mit übereinanderliegendem Wellenberg und Wellental sind blau hervorgehoben. Bereiche mit *van der Waals*-Wechselwirkungen der Trifluormethylgruppen sind grün markiert. Der Übersichtlichkeit halber ohne Darstellung der Trifluoressigsäuremoleküle.

Die Trifluoracetato- und Fluoridoliganden verknüpfen entlang der kristallographischen *b*-Achse die asymmetrischen Einheiten zu Strängen (Abb. 3-32). Ein wellenförmiges Erscheinungsbild tritt durch Translation der verknüpften asymmetrischen Einheiten entlang der kristallographischen *c*-Achse auf (Abb. 3-33).

Die Stränge sind versetzt zueinander entlang der kristallographischen *b*-Achse und *a*-Achse angeordnet. In den daraus resultierenden

Hohlräumen in der Kristallstruktur liegen Trifluoressigsäuremoleküle. Diese bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einem benachbarten Trifluoracetatoliganden, wie in Abb. 3-34 zu sehen, aus. Der Donor-Akzeptor-Abstand der beteiligten Sauerstoffatome beträgt 3,023(12) Å und kann nach G. A. Jeffrey^[270] als mäßig stark kategorisiert werden.

Im Gegensatz zu den Strängen in Verbindung **6** liegen die Stränge hier nicht so, dass sich röhrenförmige Hohlräume ausbilden können. Stattdessen sind die Säuremoleküle zwischen den Strängen eingeschlossen (siehe Abb. 3-35).

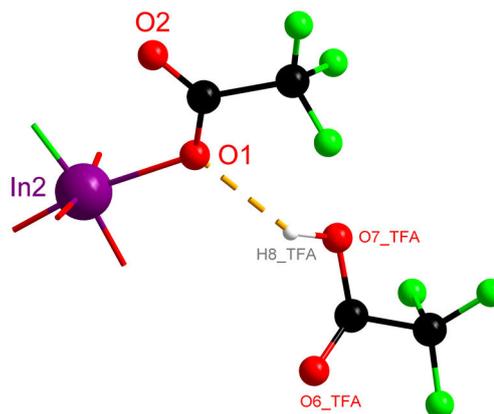


Abb. 3-34: Darstellung der Wasserstoffbrücke.

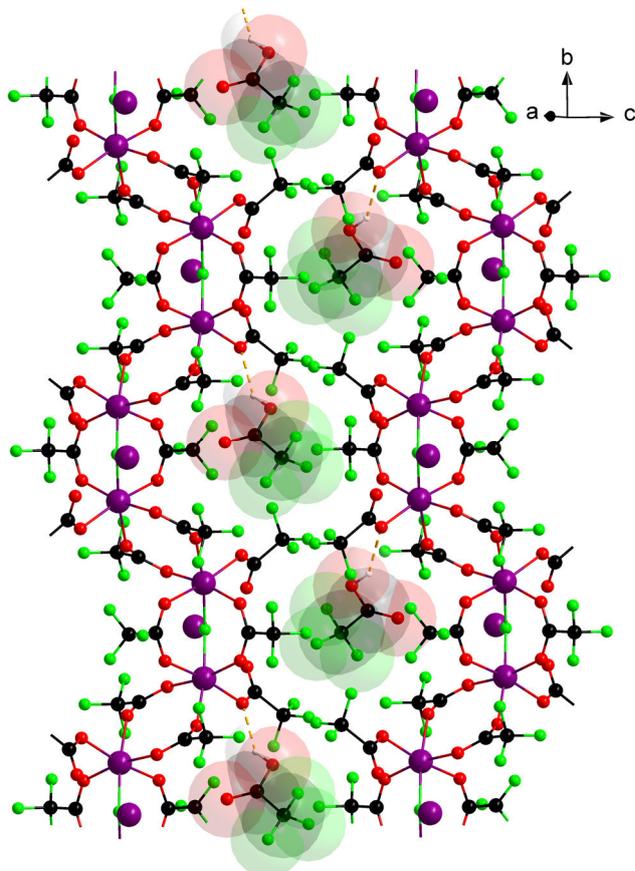


Abb. 3-35: Trifluoressigsäure im Aufbau des Festkörpers. Die Trifluoressigsäuremoleküle sind mit ihren *van der Waals*-Radien dargestellt. Die Moleküle liegen auf einer Spiegelebene. Der Übersichtlichkeit halber wird nur eine mögliche Orientierung dargestellt.

Es ist hier notwendig eine idealisierte Geometrie für das Trifluoressigsäuremolekül vorzugeben. Die Zuordnung der Elektronendichte und die Erstellung des Molekülmodells erfolgt analog zu Verbindung **6**.^[193,194] Ebenso ist unter Zuhilfenahme des Programms *Platon SQUEEZE*^[195] das für Lösungsmittel zugängliche Volumen und die Elektronenzahl pro Elementarzelle berechnet worden. Das zugängliche Volumen beträgt 548,9 Å³ mit 237 Elektronen pro Elementarzelle. Dies entspricht ca. vier Molekülen Trifluoressigsäure (bei 56 Elektronen pro Molekül) pro Elementarzelle ($Z = 4$).

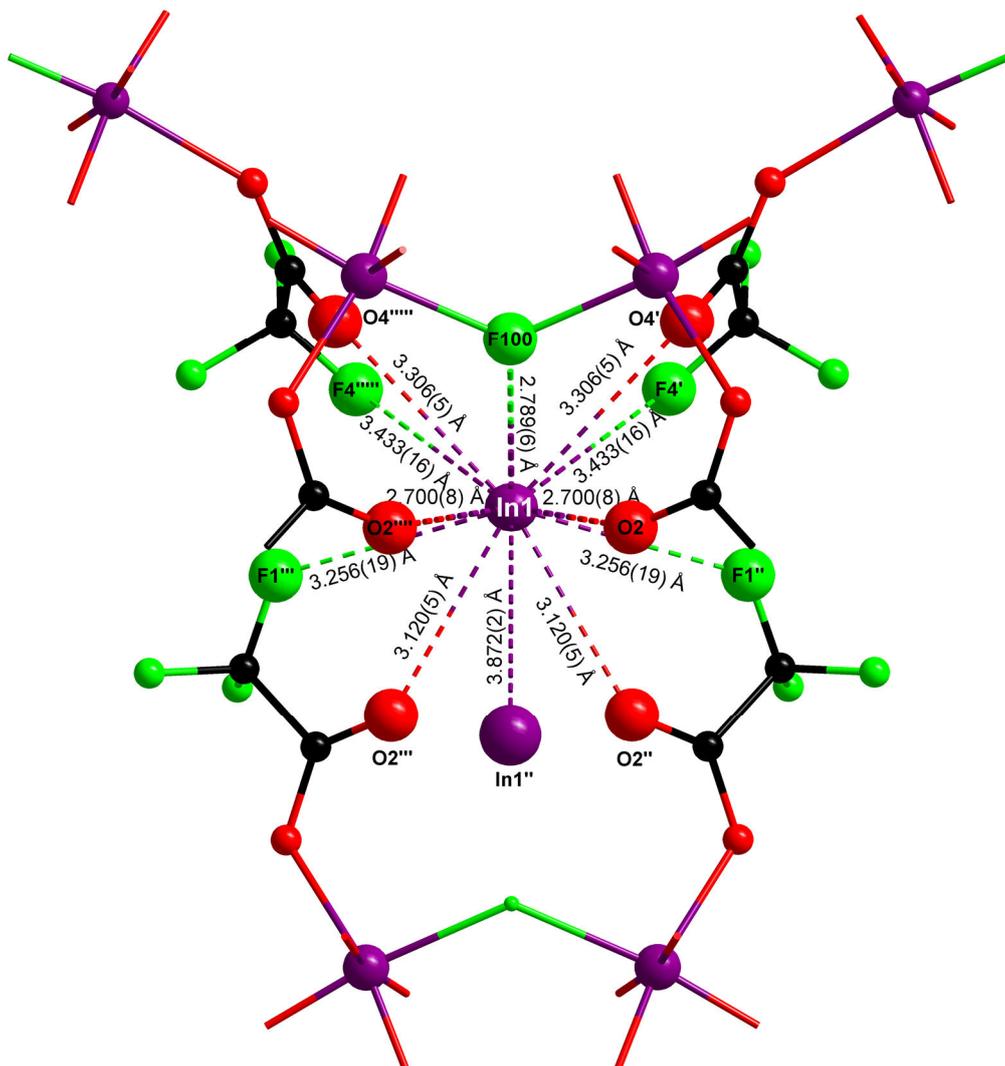


Abb. 3-36: Koordinationsumgebung des Indiumatoms In1 in der Oxidationsstufe +I.

Alle Atome in einem Radius von unter 4 Å um das Indiumatom In1 wurden vergrößert dargestellt und potenzielle Kontakte wurden gestrichelt eingezeichnet. Ausgehende Bindungen von umgebenden Strukturmotiven wurden abgebrochen und verkürzt dargestellt.

Zur besseren Orientierung sind die Rückgrate der beiden Stränge dargestellt. Symmetriecodierung: ' = $1/2-x, 3/2-y, 1-z$; '' = $1-x, y, 2-z$; ''' = $1-x, 1-y, 2-z$; '''' = $x, 1-y, z$; ''''' = $1/2-x, -1/2+y, 1-z$.

Die entlang des Strang-Rückgrats aus $[\text{In}^{\text{III}}(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_{\infty}$ liegenden Indium(I)-Atome sind in Abb. 3-33 gut zu erkennen. Der einzähnig an das Indium(III)-Atom In2 koordinierende Trifluoracetatligand ist in Richtung des Indium(I)-Atoms In1 ausgerichtet. Dabei liegen drei Kontakte unterhalb von 3 Å und acht Kontakte zwischen 3 Å und 3,5 Å. Der In1–In1''-Atomabstand liegt mit 3,9 Å außerhalb des Bereiches von Metall-Metall-Bindungen, selbst im Vergleich zu Organoindiumclustern mit ansonsten großen Bindungslängen (siehe Tab. 3-16). Werden die Kontakte der In1 umgebenden Atome zur Berechnung der Valenz, bei der nur die Betrachtung für Indium in der Oxidationsstufe +III möglich ist, herangezogen, so zeigt sich folgendes. Für das Indiumatom kann die Oxidationsstufe +III ausgeschlossen werden, weil die Valenz mit $V = 0,42$ berechnet wird (mit $r_0(\text{In-O}) = 1,902$, $r_0(\text{In-F}) = 1,792$; $b = 0,37$).^[162,164] Da keine Werte zur Berechnung für Indium in der Oxidationsstufe +I in der

Eigene Ergebnisse

Literatur angegeben werden, kann durch diese Methode lediglich die Oxidationsstufe +III für In1 widerlegt werden.

Zum Vergleich der besonderen Koordinationsumgebung und Bindungssituation des Indium(I)-Atoms In1 in Verbindung **7** werden in Kapitel 3.2.2.5 ausgewählte Verbindungen herangezogen. In der Literatur finden sich zahlreiche Verbindungen mit niedervalentem Indium, welche in den folgenden Quellen zusammengetragen worden sind.^[37,47,94,271,272]

3.2.2.5 Diskussion der Koordinationsumgebung von Indium(I)

Als Referenz für die potentiellen Kontakte der Trifluoracetatoliganden in Verbindung **7**, werden zunächst Verbindungen mit In(I)–O-Kontakten diskutiert. Im Verlaufe dieser Diskussion wird auch auf ein Beispiel einer Verbindung mit In(I)–F-Kontakten eingegangen.

Die Indium(I)-Atome in $\text{In}[\text{Mn}(\text{hfac})_3]$ (Abb. 3-37) liegen als In^{I} -Ionen neben $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_3]^-$ -Anionen vor. Die In–O-Abstände liegen zwischen 2,782(3) Å und 3,315(3) Å und werden damit als im Bereich von *van der Waals*-Radien (3,45 Å) liegend beschrieben und nicht als koordinativ.^[273]

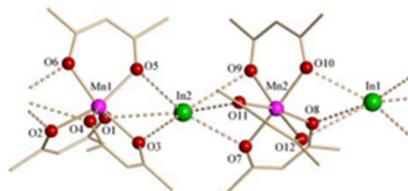


Abb. 3-37: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $\text{In}^{\text{I}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_3]$.^[273]

Darüber hinaus kann Indium(I) auch in einer niedrigen Koordinationszahl auftreten. Das zweifach koordinierte Indiumatom aus Indium(I)-2,4,6-tris(trifluoromethyl)-phenoxid (Abb. 3-38 links) liegt als Dimer vor und hat einen planaren viergliedrigen In_2O_2 -Ring mit kurzen In–O-Abständen von 2,320 Å.^[274] Das Indium(I)-trifluormethansulfonat (Abb. 3-38 rechts) hat In–O-Kontakte von 2,579(6) Å und 2,589(6) Å.^[40] Die Ionen werden dabei unabhängig voneinander betrachtet und mit der Formel $[\text{In}^{\text{I}}][\text{OTf}]$ beschrieben.



Abb. 3-38: Unterschiedliche Koordinationsumgebungen von Indium(I)-Atomen im Festkörper.
Links: Dimer von Indium(I)-2,4,6 tris(trifluoromethyl)phenoxid.^[274]
Rechts: Asymmetrische Einheit von $[\text{In}][\text{OTf}]$.^[40]

Das $[\text{In}^{\text{I}}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{TFA}]$ (siehe Abb. 1-6), mit einem Indium in der Oxidationsstufe +I und einem koordinierenden Trifluoracetatoliganden hat einen viel kürzeren Atomabstand von 2,272(5) Å. Dort kann von einer Koordination des Trifluoracetatoliganden an das Metallion ausgegangen werden. Bei dem gemischtvalenten $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ -Komplex verbrückt ein Trifluoracetatoligand die $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]$ -Struktureinheit mit einem Indium(I)-Atom (Abb. 1-5 unten). Der In(I)–O-Kontakt des verbrückenden Trifluoracetatoliganden hat eine Bindungslänge von 2,383(5) Å.^[107]

Ein gemischtvalentes Trifluoracetat des Indiums mit Fluoridoliganden der Formel $\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}_2(\mu_3\text{-F})_2$ kann durch thermische Zersetzung von Indiumtrifluoracetat dargestellt werden.^[126] Die Bindungssituation und Koordinationsumgebung der Indium(I)-Atome unterscheidet sich sehr stark von denen in Verbindung **7**. Die Bindungslängen der Untereinheit $\text{In}^{\text{I}}_2(\mu_3\text{-F})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{CCF}_3)$ (siehe Abb. 3-39) sind im Vergleich viel kürzer (In–F: 2,467(14) Å - 2,529(13) Å; In–O: 2,529(13) Å -

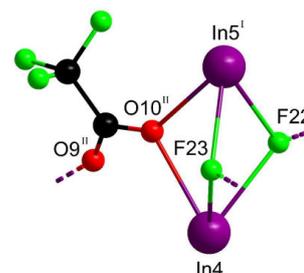


Abb. 3-39: Trigonal bipyramidale Untereinheit der Formel $\text{In}^{\text{I}}_2(\mu_3\text{-F})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{CCF}_3)$.^[126]

Eigene Ergebnisse

2,563(17) Å. Die Betrachtung der Bindungsordnungssummen der Indium(I)-Atome mit einer Valenz von $V \sim 0,5$ führt zu einer ähnlichen Situation wie in Verbindung **7**.

Auch der Vergleich mit Thallium, dem schwereren Vertreter der 13. Gruppe zeigt, dass trotz der zu erwartenden größeren Atomabstände im Vergleich zu Indium der M–O-Kontakt eines Trifluoracetatoliganden mit einem Thallium(I)-Ion mit 2,39(2) Å um einiges kürzer ist als die Kontakte in Verbindung **7**.^[275] Die in Tab. 3-13 zusammengefassten Werte für In–O- und In–F-Kontakte zeigen, dass bei Verbindung **7** keine Beschreibung als koordinative Bindung der Liganden an das Indium(I)-Atom möglich ist.

Tab. 3-13: Übersicht über ausgewählte In–O-Atomabstände.

Verbindung	In–O-Atomabstand [Å]	Quelle
Indium(I)-trifluormethansulfonat	2,272(5)	[40]
Indium(I)-2,4,6-tris(trifluoromethyl)-phenoxid	2,320	[274]
$[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$	2,383(5)	[107]
$\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}_2(\mu_3\text{-F})_2$	2,529(13) - 2,563(17)	[126]
Verbindung 7 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$	2,700(8) - 3,306(5)	diese Arbeit
$\text{In}^{\text{I}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_3]$	2,782(3) / 3,315(3)	[273]

Verbindung	In–F-Atomabstand [Å]	Quelle
$\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}_2(\mu_3\text{-F})_2$	2,467(14) - 2,529(13)	[126]
Verbindung 7 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$	2,789(6) - 3,256(19)	diese Arbeit

Eigene Ergebnisse

Die Vergleichsverbindungen zeigen keine Ähnlichkeit bezüglich der Koordinationsumgebung, mit Ausnahme von $\text{In}^{\text{I}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_3]$ ^[273].

Da das Modell zu In–O- und In–F-Kontakten nicht sinnvoll ist, werden andere Vergleichsverbindungen herangezogen und es zeigt sich, dass die Koordinationsumgebung des Indium(I)-Atoms Ähnlichkeit zu Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen^[276–278] oder Aromaten^[278–280] hat.

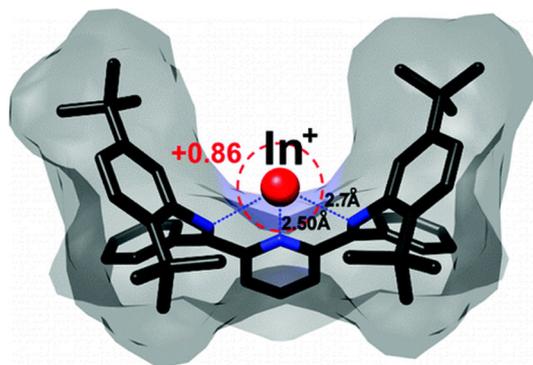
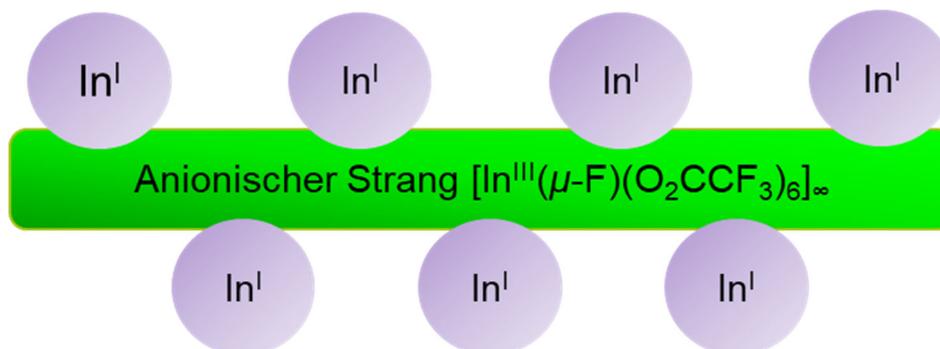


Abb. 3-40: Darstellung des schwach koordinierenden Anions in der Umgebung eines Indium(I)-Atoms aus der Veröffentlichung von Jurca *et al.*^[276]

Beispielsweise liegen die In–N-Kontakte zwischen dem schwach koordinierenden Anion (WCA) der Verbindung $[\text{In}^{\text{I}}\text{-}2,6\text{-Bis}\{1\text{-}[(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imino}]\text{-benzyl}\}\text{pyridin}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ mit einem Indium(I)-Atom (Abb. 3-40) im Bereich zwischen 2,502(5) Å und 2,679(5) Å.^[276]

Aus den vorangegangenen Betrachtungen schließend kann davon ausgegangen werden, dass die Indium(I)-Atome in Verbindung **7** als einfach geladene Kationen mit schwachen Wechselwirkungen zu den Fluorido- und Trifluoracetatoliganden vorliegen. Als Gegenion liegen die anionischen Stränge vor (Schema 3-8).



Schema 3-8: Schematische Darstellung des allgemeinen Aufbaus der Verbindung **7** in Form von anionischen Strängen (grün) und „nackten“ Indiumkationen (lila) in der Oxidationsstufe +I.

Die Verbindung $[\text{enH}_2][\text{CoIn}(\text{PO}_4)_2\text{H}(\text{OH}_2)_2\text{F}_2]$ ^[281] weist beispielsweise einen ähnlichen Aufbau aus anionischen Schichten mit intermediären Kationen auf. In Abb. 3-41 repräsentieren die Kugeln die $[\text{enH}_2]^{2+}$ Ionen (mit en = Ethylendiamin), welche zwischen den Schichten aus $[\text{CoIn}(\text{PO}_4)_2\text{H}(\text{OH}_2)_2\text{F}_2]^{2-}$ liegen.

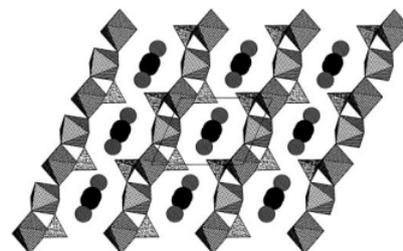


Abb. 3-41: Aufbau des Festkörpers von $[\text{enH}_2][\text{CoIn}(\text{PO}_4)_2\text{H}(\text{OH}_2)_2\text{F}_2]$ mit anionischen Schichten aus $[\text{CoIn}(\text{PO}_4)_2\text{H}(\text{OH}_2)_2\text{F}_2]^{2-}$ (verknüpfte Polyeder) und „nackten“ Kationen von $[\text{enH}_2]^{2+}$ (Kugeln).^[281]

3.2.3 $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**8**)

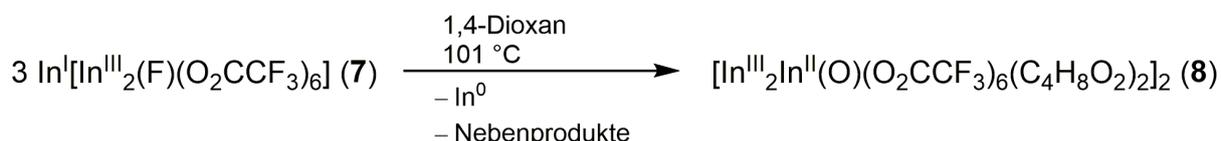
3.2.3.1 Motivation

Die Umsetzung von Indiumtrifluoracetat mit Lithiumtrifluoracetat in 1,4-Dioxan ergibt keine Kristalle von $\text{Li}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (analog zu Kapitel 1.6 „Über bimetallische Trifluoracetate des Indiums“ und Kapitel 3.1.1). Durch die Umsetzung können sehr dünne plättchenförmige Kristalle von **8** in geringer Ausbeute erhalten werden.

3.2.3.2 Synthese

Da in **8** Indium in unterschiedlichen Oxidationsstufen (+II und +III) vorliegt, wird die Umsetzung mit *Indium(I)(μ-fluorido)hexakis(trifluoracetato)bis(trifluoressigsäure)diindium(III)* (**7**) und Lithiumtrifluoracetat in 1,4-Dioxan wiederholt. Verbindung **7** enthält bereits Indium in einer niedrigen Oxidationsstufe und dient als Precursor. Die Umsetzung liefert tatsächlich Kristalle von **8**. Die erstmalige Synthese von **8** kann daher durch geringe Verunreinigungen der eingesetzten Charge von Indiumtrifluoracetat mit Verbindung **7** erklärt werden.

Die Bildung von elementarem Indium kann bei beiden Reaktionen beobachtet werden. Unter Disproportionierung wird bei der Umsetzung aus Indium(I) (**7**) elementares Indium und Indium(II). Eine Bildung von Verbindung **8** ist auch in Abwesenheit von Lithiumtrifluoracetat möglich, weil es kein Reaktand ist (siehe nachfolgende Gleichung).



Gleichung 3-7: Vereinfachte Reaktionsgleichung zur Synthese von **8**.

Im Übrigen ist 1,4-Dioxan als Lösungsmittel für Reaktionen von niedervalenten Verbindungen der 13. Gruppe bekannt, ebenso für einige niedervalente Lösungsmitteladdukte.^[282–286] Es wird daher für diese Umsetzung als Reaktionsmedium verwendet, in welchem Indium in niedrigen Oxidationsstufen bestehen kann.

3.2.3.3 Charakterisierung

Die äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung wird infrarot- und ramanspektroskopisch, elementaranalytisch und kristallstrukturanalytisch untersucht. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung zeigen einen stark abweichenden Kohlenstoffgehalt (gef.: 17,83 %; ber.: 24,18 %) und Wasserstoffgehalt (gef.: 1,1 %; ber.: 2,32 %). Da die Probe beim Einwiegen Gewicht verliert, ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Labilität der Verbindung und auf einen Verlust von Lösungsmittelmolekülen durch Verwitterung

Die Durchführung von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen erweist sich als nicht durchführbar, weil die Kristalle bei der Präparation nicht zu einem Pulver gemörsert werden können, sondern an der Mörseroberfläche anhaften bleiben.

Im IR-Spektrum können folgende Banden den in der Probe enthaltenen Bausteinen, wie Trifluoracetat- oder 1,4-Dioxanliganden, zugeordnet werden: C–H-Streckschwingungen (2976 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 2898 cm^{-1} , 2869 cm^{-1}), asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingungen (1700 cm^{-1} , 1677 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} , 1454 cm^{-1}), C–F-Streckschwingungen (1192 cm^{-1} , 1149 cm^{-1}), C–C-Streckschwingung (869 cm^{-1}), Deformationsschwingung der CF_3 -Gruppe (612 cm^{-1}), CH_2 -Wippschwingung (1259 cm^{-1}), CH_2 -Schaukelschwingung (1047 cm^{-1}) und diversen Ringstreckschwingungen (1116 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} , 824 cm^{-1})

Die Linie der charakteristischen In–In-Valenzschwingung kann im Ramanspektrum bei 164 cm^{-1} beobachtet werden.^[115,287–289]

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-14: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 8.

Verbindung	[In ^{III} ₂ In ^{II} (μ ₃ -O)(μ-O ₂ CCF ₃) ₆ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] ₂ • 4 (C ₄ H ₈ O ₂) (8)	
Empirische Formel	C ₅₆ H ₆₄ F ₃₆ In ₆ O ₄₂	
Molare Masse [g/mol]	2781,99	
Temperatur [K]	173(2)	
Messgerät	Bruker APEX II	
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 12,7006(8)$	$\alpha = 97,156(4)$
	$b = 12,8622(8)$	$\beta = 91,774(4)$
	$c = 30,929(2)$	$\gamma = 117,269(3)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4433,8(5)	
Z	2	
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,084	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,700	
F(000)	2708	
Kristallabmessungen [mm]	0,15 x 0,05 x 0,01	
Messbereich [°]	0,667 bis 27,146	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -39 ≤ l ≤ 39	
Gemessene Reflexe	65111	
Unabhängige Reflexe	19073 [R(int) = 0,0502]	
Vollständigkeit [%] bis θ = 25,000°	98,7	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0,983 und 0,803	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Data / restraints / Parameter	19073 / 238 / 1320	
Goodness-of-fit an F ² ⁽¹⁾	1,070	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] ^{(2), (3)}	R ₁ = 0,0541, wR ₂ = 0,1410	
R-Werte (sämtliche Daten) ^{(2), (3)}	R ₁ = 0,0650, wR ₂ = 0,1480	
Wichtungsschema	$a = 0,0672, b = 33,9889$	
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	2,391 / -1,519	

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

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

(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

Die Trifluormethylgruppen an den Kohlenstoffatomen C12 und C24 weisen Fehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren der Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C12 liegen für die Atome C12, F16-F18 bei 0,68, für C12A, F16A-F18A bei 0,32 und für die Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C24 für F34-F36 bei 0,65 und für F34A-F36A bei 0,35.

3.2.3.4 Kristallstrukturanalyse

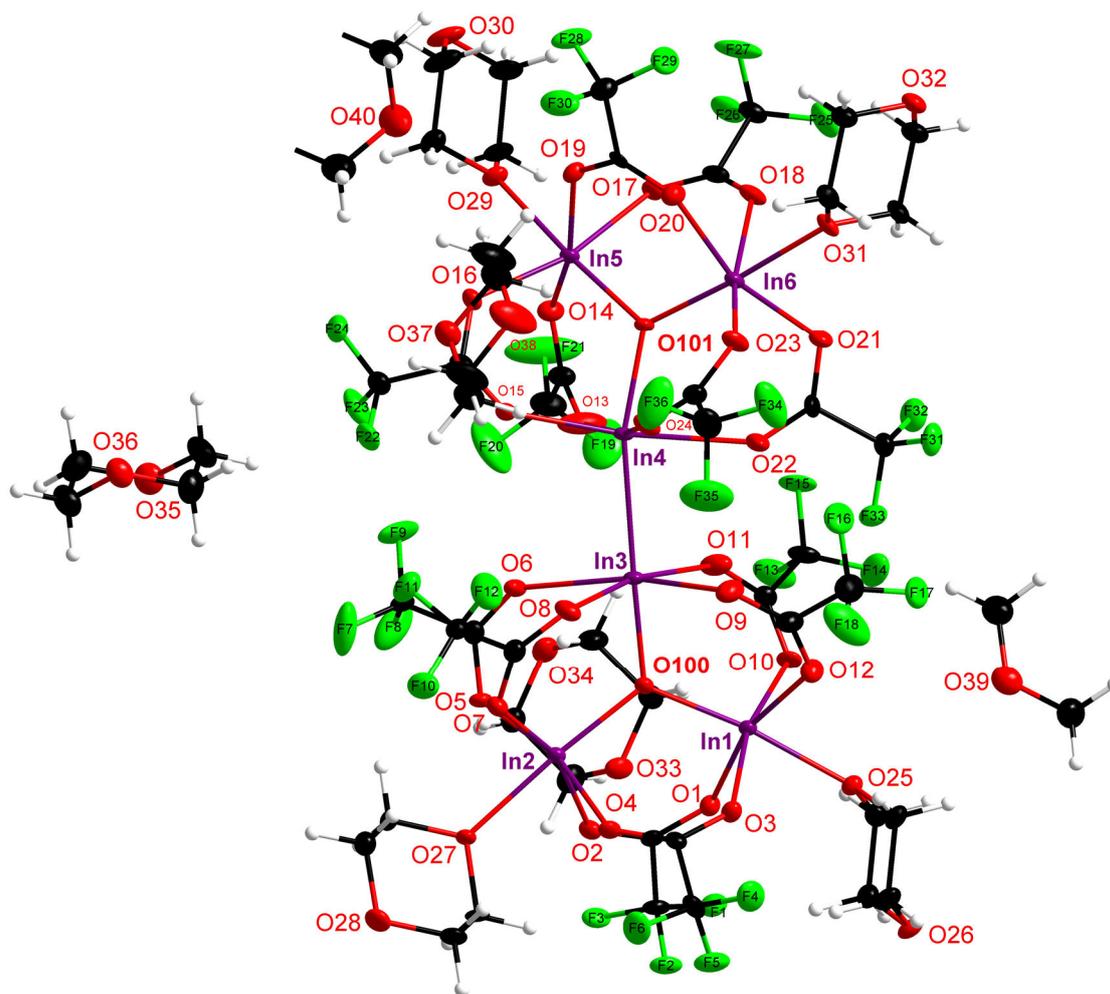


Abb. 3-42: Asymmetrische Einheit von **8** in Ellipsoid-Darstellung.

Der molekulare Komplex ist umgeben von mehreren unkoordiniert vorliegenden 1,4-Dioxanmolekülen. Die 1,4-Dioxanmoleküle der Sauerstoffatome O39 und O40 liegen als halbe Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Durch das Inversionszentrum werden diese zum Molekül vervollständigt.

*1,4-Dioxan-bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)hexakis(μ -trifluoroacetato)-diindium(III)indium(II) (4/2) (**8**)* kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 12,7006(8) \text{ \AA}$, $b = 12,8622(8) \text{ \AA}$, $c = 30,929(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 97,156(4)^\circ$, $\beta = 120,55(3)^\circ$, $\gamma = 117,269(3)^\circ$ und $Z = 2$. Die asymmetrische Einheit von **8** enthält einen molekularen Komplex der Formel $[\text{In}_2^{\text{III}}\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2$, der von drei ganzen und zwei halben nicht koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen umgeben ist. Zwei Indium(II)-Atome (In3 und In4) bilden eine Metall–Metall-Bindung aus und verbinden damit die zwei oxozentrierten Untereinheiten des molekularen Komplexes miteinander. Die Lösung dieser Struktur in einer höhersymmetrischen Raumgruppe ist nicht möglich, beispielsweise kann kein Symmetrieelement gefunden werden, durch welches die oxozentrierte Untereinheit der Atome In1, In2, In3 in die Untereinheit der Atome In4, In5, In6 überführt werden kann.

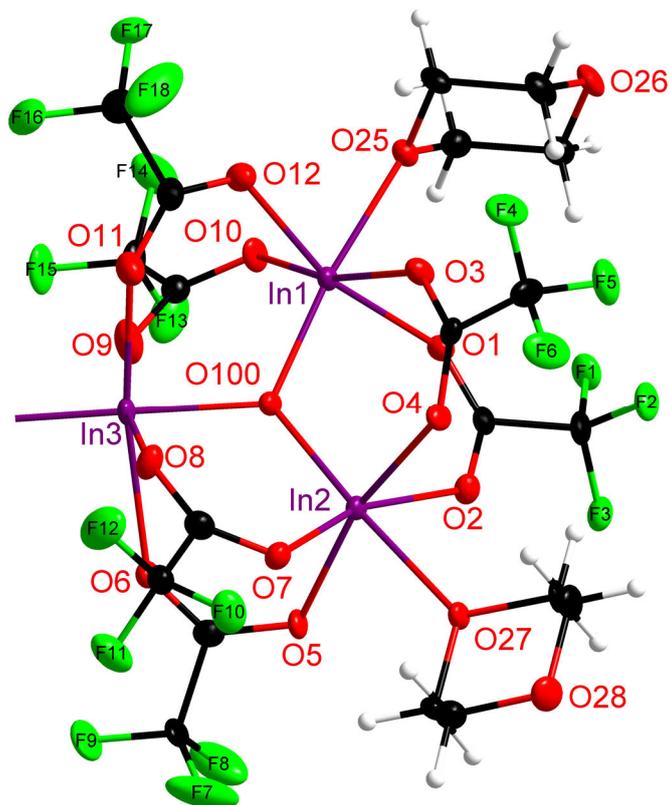


Abb. 3-43: Oxozentrierte Untereinheit des In1/In2/In3/O100-Rückgrats. Das Indiumatom In3 in der Oxidationsstufe +II bindet an das Indiumatom In4, ebenfalls in der Oxidationsstufe +II, aus der zweiten basischen Struktureinheit.

Die in Abb. 3-43 dargestellte oxozentrierte Untereinheit wird als eine der beiden kristallographisch unabhängigen Untereinheiten im Folgenden näher erläutert.

Die Indiumatome In1, In2, In3 bilden mit dem Oxidoliganden O100 und sechs μ -verbrückend vorliegenden Trifluoracetatoliganden eine der basischen Struktureinheiten. An die Indiumatome In1 und In2 koordiniert jeweils ein 1,4-Dioxanligand über eines der Sauerstoffatome. Daraus ergibt sich für die beiden Indiumatome In1 und In2 eine annähernd oktaedrische Umgebung. Das Indiumatom In3 hat die Oxidationsstufe +II und bindet durch eine Metall–Metall-Bindung an das Indiumatom In4 aus der zweiten basischen Struktureinheit. Die Atome In3 und In4 bilden das typische Strukturmotiv einer Indium–Indium-Hantel aus, welches für Elemente der 13. Gruppe in der Oxidationsstufe +II weit verbreitet ist.^[287] Die In–In-Bindungslänge beträgt 2,6626(6) Å. Diese Bindungslänge wird an nachfolgender Stelle mit literaturbekannten Verbindungen verglichen.

Eigene Ergebnisse

Wird eine beste Ebene durch die Indiumatome (z. B. In1, In2, In 3) einer der dreikernigen Untereinheiten gelegt, so ist zu erkennen, dass auch der Oxidoligand in dieser Ebene liegt (siehe Abb. 3-44). Die Atomabstände der Oxidoliganden zu den Indiumatomen variieren zwischen 2,047(4) Å und 2,062(4) Å in einem äußerst geringen Maß, obwohl es sich um Indiumatome in verschiedenen Oxidationsstufen (+II und +III) handelt.

Wird nun die Orientierung der beiden besten Ebenen durch die beiden Untereinheiten zueinander verglichen, so zeigt sich, dass diese in einem stumpfen Winkel von 41° gekippt zueinander vorliegen (Abb. 3-44). Dieser Winkel ist dafür verantwortlich, dass sich die beiden basischen Untereinheiten nicht in einander überführen lassen und dass es keine höhere Symmetrie für den molekularen Komplex gibt.

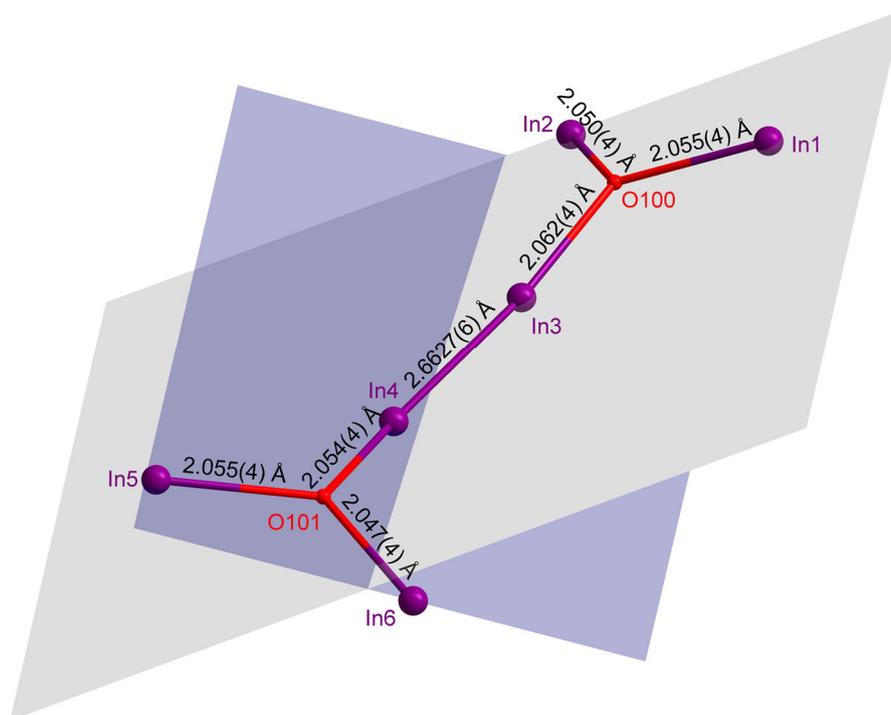


Abb. 3-44: Orientierung der oxozentrierten Untereinheiten zueinander. Die Atome In1, In2, In3 spannen die graue Ebene auf. Die Atome In4, In5, In6 spannen die blaue Ebene auf.

Weitere Bindungslängen können Tab. 3-17 entnommen werden. Die berechneten Bindungsordnungssummen der Atome In1 mit $V = 3,09$, In2 mit $V = 3,11$, In5 mit $V = 3,12$ und In6 mit $V = 3,12$ entsprechen denen von Indiumatomen in der Oxidationsstufe +III. Die Bindungsordnungssummen für die Indiumatome In3 und In4, unter Annahme der Parameter von Indium in der Oxidationsstufe +III, liegen bei $V = 1,87$ und $V = 1,91$.

Eigene Ergebnisse

Die Besonderheit von Verbindung **8** liegt in der In–In-Bindung. Kristallstrukturen mit Indium in dieser empfindlichen Oxidationsstufe sind literaturbekannt^[37,94,290–292] und können zum Vergleich herangezogen werden. Im Folgenden werden Verbindungen, in denen ebenfalls O-Liganden an das In(II) binden, vorgestellt.

Aus den von W. Uhl *et al.* veröffentlichten Verbindungen mit Indium in der Oxidationsstufe +II^[293–297] wird die Verbindung $R_2In_2(\mu-O_2CC_6H_5)_2$ [$R = C(SiMe_3)_3$]^[296] für diese Diskussion herangezogen.

Sie enthält Carboxylatoliganden welche anders als in Verbindung **8** jeweils mit einem Sauerstoffatom an jeweils ein Indiumatom koordinieren. Die In–In-Bindungslängen liegen bei 2,6544(9) Å und 2,6538(8) Å und sind nur unwesentlich kürzer als die in Verbindung **8** (siehe Tab. 3-15).

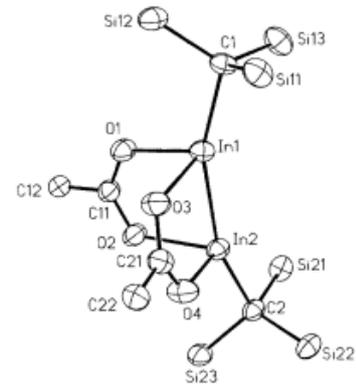


Abb. 3-45: Molekulare Einheit von $R_2In_2(\mu-O_2CC_6H_5)_2$ [$R = C(SiMe_3)_3$].^[296]

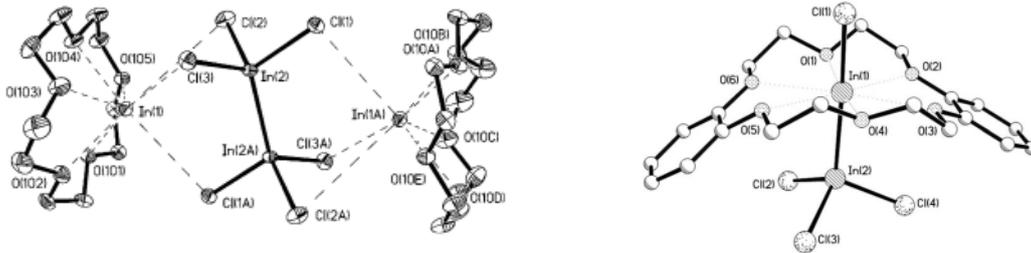


Abb. 3-46: Ausgewählte Verbindungen mit Indium(II)-Hanteln und Kronenethern.
Links: $[In(15\text{-Krone-}5)]_2[In_2Cl_6]$ mit $d(In-In) = 2,7242(8)$ Å.^[298]
Rechts: $[In(Dibenzo-18\text{-Krone-}6)Cl][InCl_3]$ mit $d(In-In) = 2,7020(12)$ Å.^[300]

Andere Verbindungen mit einer Indium–Indium-Bindung und Liganden mit Sauerstoffatomen umfassen Addukte von Kronenethern oder chelatisierenden Liganden mit niedervalenten Indiumhalogeniden. Die Bindungslängen (M–M) liegen im Bereich von 2,6727(7) Å bis 2,725(2) Å.^[298–300] Diese Bindungslängen sind wiederum etwas länger als in Verbindung **8**. In der folgenden Tabelle sind die erwähnten Verbindungen im Vergleich zu anderen Verbindungen mit In–In-Hantel und deren Bindungslängen angegeben.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-15: Aus kristallographischen Untersuchungen ermittelte Bindungslängen von Verbindungen mit In–In-Hanteln.

Verbindung	M–M-Bindungslänge [Å]	Quelle
$(C(SiMe_3)_3)_2In_2(\mu-O_2CC_6H_5)_2$	2,6538(8) - 2,6544(9)	[296]
Verbindung 8 $[In^{III}_2In^{II}(\mu_3-O)(\mu-O_2CCF_3)_6(C_4H_8O_2)_2]_2 \cdot 4 (C_4H_8O_2)$	2,6626(6)	diese Arbeit
$[Br_3In-InBr_3]K_2$	2,67(1)	[301]
$[Cl([18]Krone-6)In-InCl_3]$	2,6808(4)	[298]
$[In_2(O_2CCF_3)_4]_\infty$	2,700(3)	[107]
$In_2Cl_4(THF)_4$	2,715(1)	[302]
$[(2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2)_2In]_2$	2,744(2)	[303]
$[(t-Bu_3Si)_2In]_2$	2,922(1)	[304]

Wird der Abstand der Indiumatome In3 und In4 mit literaturbekannten In–In-Bindungen verglichen so zeigt sich, dass es sich um eine relativ kurze Metall–Metall-Bindung handelt. Neben der klassischen In–In-Hantel mit zwei Indiumatomen sind in der Literatur auch Cluster von mehr als zwei Indiumatomen mit In–In-Bindungen bekannt. Deren Bindungslängen sind größer als bei vielen literaturbekannten In–In-Hanteln (Tab. 3-16).

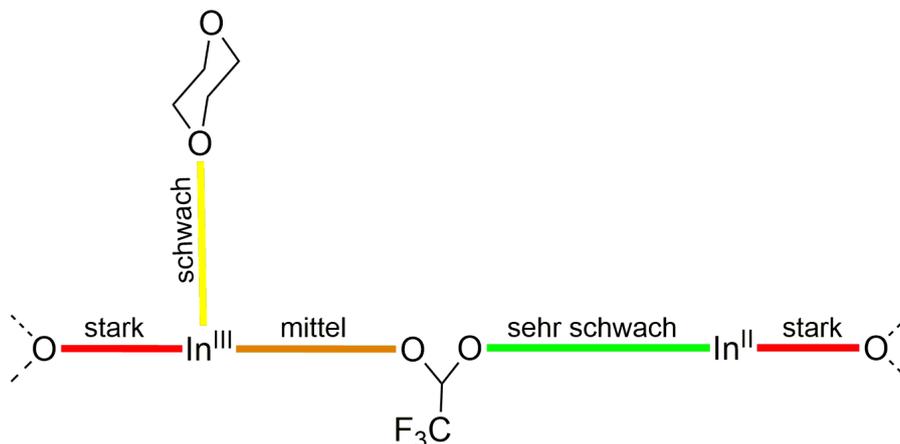
Tab. 3-16: Clusterverbindungen von Organoindiumverbindungen und deren In–In-Bindungslängen.

Verbindung	M–M-Bindungslänge [Å]	Quelle
$[In_8(C_8H_3-2,6-Mes_2)_4]$	2,8754(13) - 2,9328(13)	[305]
$[(Me_3Si)_3ClIn]_4$	3,002(1)	[306]
$[(Pr^iMe_2Si)_3ClIn]_4$	3,145(1)	[306]

Die Betrachtung der In–In-Atomabstände kann generell eine Orientierung geben für Interaktionen von Indiumionen in unklaren Oxidationsstufen. Ein Vergleich kann zeigen, ob der Atomabstand im Rahmen von bekannten In–In-Bindungen mit der Oxidationsstufe +II liegt oder nicht.

Eigene Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der Berechnung der Bindungsordnungen (nachfolgend in Tab. 3-17) kann die Bindungsstärke der Sauerstoffatome der Liganden an die Indiumatome in den unterschiedlichen Oxidationsstufen evaluiert werden (Schema 3-9). Die bereits in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen **1-3**, **5**, **5a** von 1,4-Dioxan Addukten des Indiums zeigen, dass die Kontakte dieses Liganden an Indiumatome im Allgemeinen schwächer sind als die Kontakte der Trifluoracetatoliganden.



Schema 3-9: Hierarchie der Bindungsstärken der Indium-Sauerstoff-Kontakte von **8**.

Werden nun die Kontakte dieser beiden Liganden an das Indium(II) (grüne Bindung: Trifluoracetatoligand und gelbe Bindung 1,4-Dioxanligand in Schema 3-9) miteinander verglichen, so überrascht zunächst die schwache Bindung der Trifluoracetatoliganden. Diese erweist sich als schwächste Bindung eines Liganden an das Indium(II) in dieser Verbindung. Die In^{II}-O-Abstände der Trifluoracetatoliganden sind im Übrigen größer als sie für den lösemittelfreien Komplex $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ berichtet werden (2,1012(2) - 2,2544(3) Å)^[107]. Werden die Kontakte der In³ oder In⁴ umgebenden Atome zur Berechnung der Bindungsordnungssumme, bei der nur die Betrachtung für Indium +III möglich ist, herangezogen, so zeigt sich, dass für Indium die Oxidationsstufe +III (V : 1,87 bzw. 1,91 mit $r_o(\text{In-O}) = 1,902$, $r_o(\text{In-F}) = 1,792$; $b = 0,37$)^[162,164] ausgeschlossen werden kann. Da keine Werte zur Berechnung für Indium in der Oxidationsstufe +II in der Literatur angegeben werden, kann durch diese Methode lediglich die Oxidationsstufe +III für In³ und In⁴ sicher widerlegt werden.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungsordnungen ν der Indiumatome In1-In6 (mit $s = \exp((r_0-r)/b)$ ($r_0(\text{In}) = 1,902$, $b = 0,37$).^[162,164]

Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
In1-O100	2,055(4)	0,66	In2-O100	2,050(4)	0,67
In1-O1	2,192(4)	0,46	In2-O2	2,158(4)	0,50
In1-O3	2,173(4)	0,48	In2-O4	2,177(5)	0,48
In1-O10	2,145(4)	0,52	In2-O5	2,135(4)	0,53
In1-O12	2,144(4)	0,52	In2-O7	2,144(4)	0,52
In1-O25	2,197(4)	0,45	In2-O27	2,235(4)	0,41
ν		3,09	ν		3,11
Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
In3-O100	2,062(4)	0,65	In4-O101	2,055(4)	0,66
In3-O6	2,398(5)	0,26	In4-O13	2,354(5)	0,29
In3-O8	2,266(4)	0,37	In4-O15	2,248(4)	0,39
In3-O9	2,422(5)	0,25	In4-O22	2,452(5)	0,23
In3-O11	2,303(5)	0,34	In4-O24	2,302(4)	0,34
ν		1,87	ν		1,91
Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
In5-O101	2,055(5)	0,66	In6-O101	2,047(4)	0,68
In5-O14	2,142(4)	0,52	In6-O18	2,178(5)	0,47
In5-O16	2,140(4)	0,53	In6-O20	2,193(5)	0,46
In5-O17	2,185(4)	0,47	In6-O21	2,122(5)	0,55
In5-O19	2,178(4)	0,47	In6-O23	2,140(5)	0,53
In5-O29	2,183(5)	0,47	In6-O31	2,204(4)	0,44
ν		3,12	ν		3,12

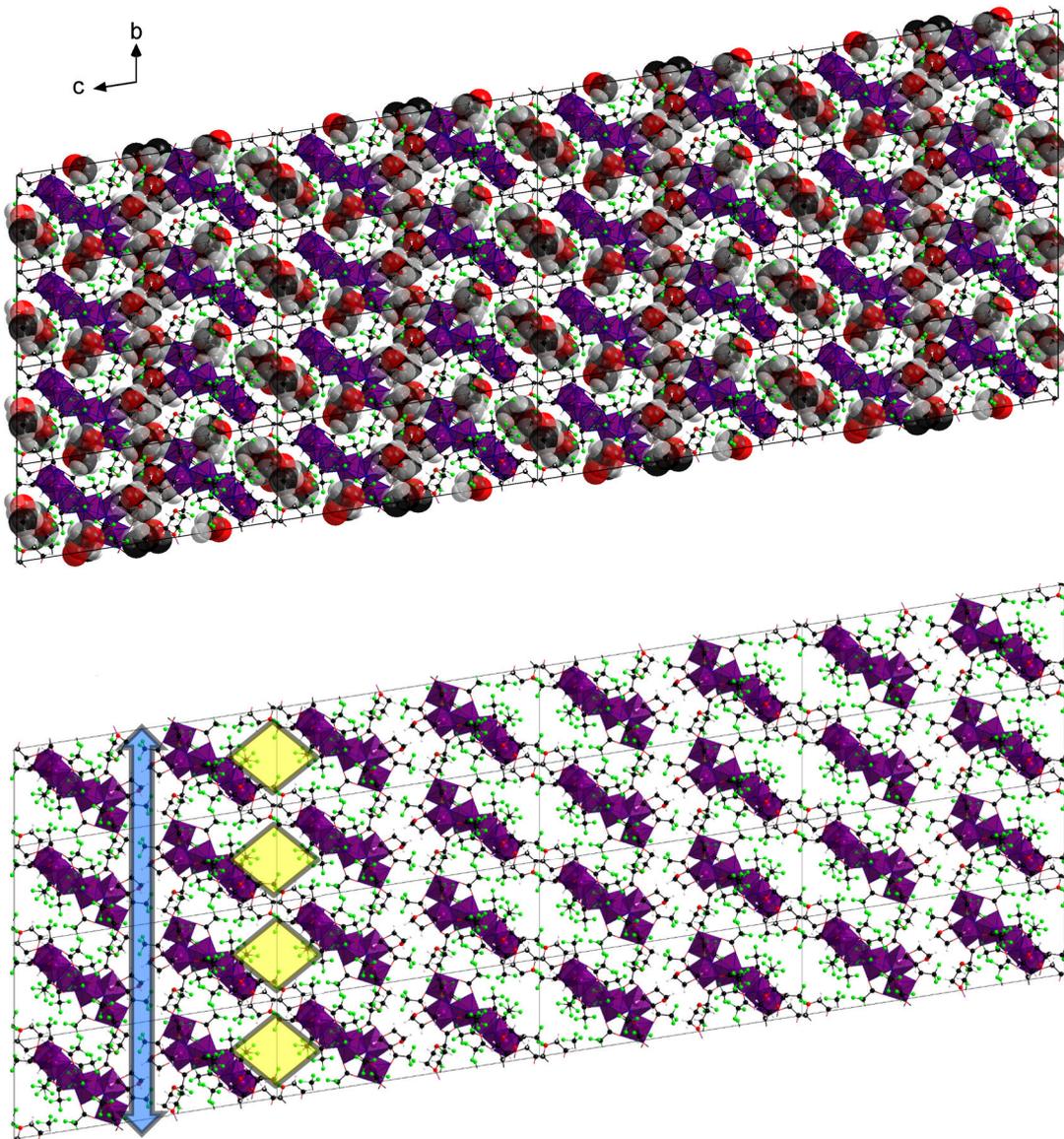


Abb. 3-47: Aufbau des Festkörpers mit Koordinationspolyedern der Indiumatome.

Oben: Die im Festkörper unkoordiniert vorliegenden 1,4-Dioxanmoleküle werden mit den *van der Waals*-Radien ihrer Atome dargestellt. Somit wird deren Position im Aufbau des Festkörpers deutlich.

Unten: Darstellung ohne freie 1,4-Dioxanmoleküle. Blau hervorgehoben: Kanal in *b*-Richtung. Gelb hervorgehoben: Kanal in *a*-Richtung.

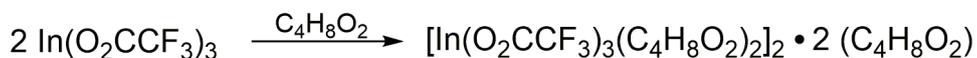
Die molekularen Komplexe werden durch *van der Waals*-Wechselwirkungen zusammengehalten. Zwischen den Komplexen liegen 1,4-Dioxanmoleküle, die mit keinem der beiden Sauerstoffatome an ein Metallzentrum koordinieren. Die Wechselwirkungen der nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle mit den umgebenden molekularen Komplexen basieren ebenfalls auf *van der Waals*-Wechselwirkungen.

Durch die Packung der Komplexe entstehen Kanäle für die Lösemittelmoleküle in *a*-Richtung als gelbe Rauten in Abb. 3-47 unten dargestellt und in *b*-Richtung entlang des blauen Pfeils in Abb. 3-47 unten.

3.2.4 $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9)

3.2.4.1 Synthese

Bei der Reaktion von Indium(III)-trifluoracetat in siedendem 1,4-Dioxan kann die oxozentrierte Verbindung $[\text{In}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^{[126]}$ erhalten werden. Diese Reaktion wird unter milden Bedingungen wiederholt, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Oxozentrierung zu untersuchen. Dazu wird zu Indium(III)-trifluoracetat langsam 1,4-Dioxan hinzugegeben und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung abfiltriert und bei Raumtemperatur gelagert. Im Laufe einiger Tage bilden sich farblose Kristalle aus. Dabei handelt es sich um $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (9), siehe Gleichung 3-8.



Gleichung 3-8: Synthese des 1,4-Dioxan Addukts von Indium(III)-trifluoracetat.

3.2.4.2 Charakterisierung

Die sehr hydrolyseempfindliche Verbindung wird infrarot- und ramanspektroskopisch, elementaranalytisch und kristallstrukturanalytisch untersucht. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung zeigen einen abweichenden Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt. Da die Probe beim Einwiegen Gewicht verliert, ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Labilität der Verbindung und auf einen Verlust von Lösungsmittelmolekülen durch Verwitterung.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Probe zeigen typische Banden der in der Struktur enthaltenen Bausteine, wie Trifluoracetato- und 1,4-Dioxanliganden. Im IR-Spektrum können Absorptionsbanden den C–H-Streckschwingungen (2968 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2898 cm^{-1} , 2861 cm^{-1}), den asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingungen (1785 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} , 1693 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 1456 cm^{-1}), den C–F-Streckschwingungen (1197 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1117 cm^{-1}), der C–C-Streckschwingung (869 cm^{-1}), der CH_2 -Wippschwingung (1257 cm^{-1}), der CH_2 -Schaukelschwingung (1046 cm^{-1}) und Ringstreckschwingungen (1082 cm^{-1} , 822 cm^{-1}) zugeordnet werden. Ein breites Signal im Bereich zwischen 3500 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} deutet auf partielle Hydrolyse während der Messung hin. Das Ramanspektrum bestätigt im Allgemeinen die Befunde des IR-Spektrums.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-18: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 9.

Verbindung	[In(O ₂ CCF ₃) ₃ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] ₂ • 2 (C ₄ H ₈ O ₂) (9)
Empirische Formel	C ₃₆ H ₄₈ F ₁₈ In ₂ O ₂₄
Molare Masse [g/mol]	1436,38
Temperatur [K]	173(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter [Å], [°]	<i>a</i> = 9,563(2) <i>α</i> = 67,21(3) <i>b</i> = 16,784(3) <i>β</i> = 80,49(3) <i>c</i> = 18,104(4) <i>γ</i> = 81,62(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2631,2(11)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	1,813
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,019
F(000)	1432
Kristallabmessungen [mm]	0,60 x 0,45 x 0,30
Messbereich [°]	2,113 bis 24,998
Indexgrenzen	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	20545
Unabhängige Reflexe	9258 [<i>R</i> (int) = 0,0628]
Vollständigkeit [%] bis <i>θ</i> = 25,000°	99,9
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,379 und 0,276
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	9258 / 73 / 780
Goodness-of-fit an <i>F</i> ² (1)	1,149
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)] (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0453, <i>wR</i> ₂ = 0,1045
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) (2), (3)	<i>R</i> ₁ = 0,0573, <i>wR</i> ₂ = 0,1117
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0405, <i>b</i> = 4,9614
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	0,948 / -0,784

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

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

(3) $wR_2 = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$).

Die Trifluormethylgruppen an den Kohlenstoffatomen C10 und C12 weisen Fehlordnung auf. Die Besetzungsfaktoren der Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C10 liegen für die Atome C10, F13-F15 bei 0,53, für C10A, F13A-F15A bei 0,47 und für die Trifluormethylgruppe am Kohlenstoffatom C12 für C12, F16-F18 bei 0,53 und für C12A, F16A-F18A bei 0,47.

3.2.4.3 Kristallstrukturanalyse

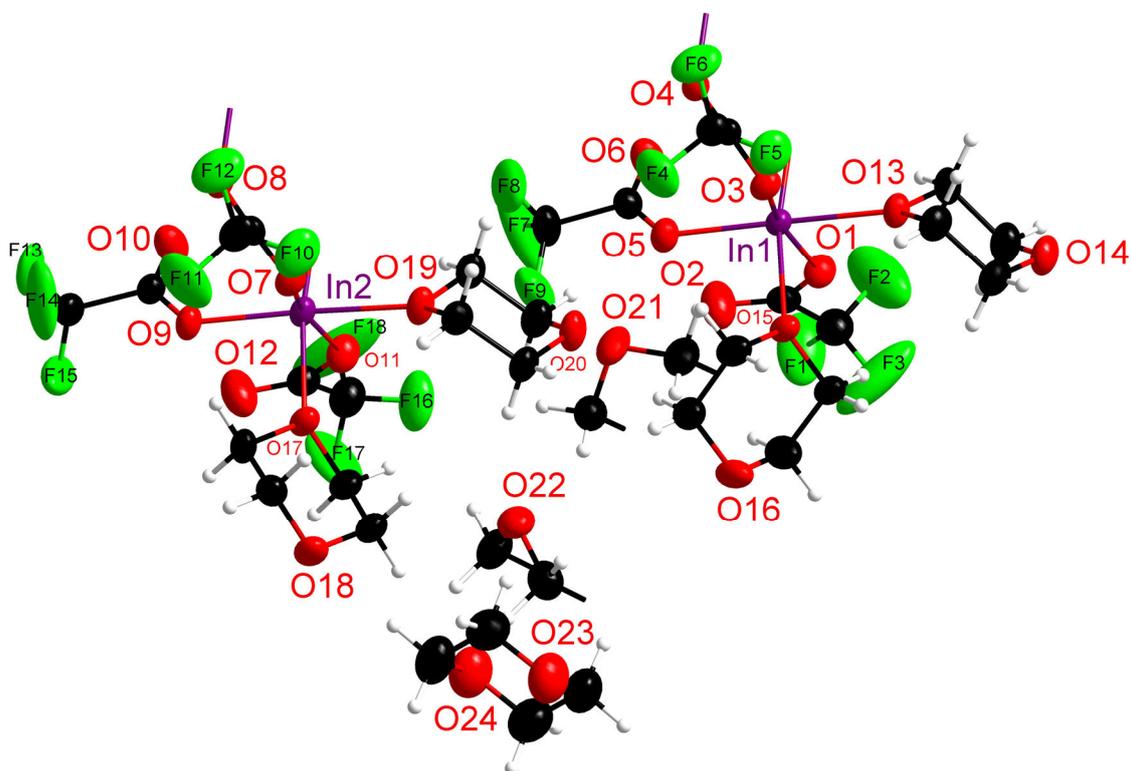


Abb. 3-48: Asymmetrische Einheit von **9**. Darstellung der Atome als Ellipsoide. Der molekulare Komplex ist umgeben von nicht koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen. Die 1,4-Dioxanmoleküle der Sauerstoffatome O21 (zentral im Bild) und O22 (unten mittig) liegen als halbe Moleküle in der asymmetrischen Einheit mit Punktlagensymmetrie $\bar{1}$ vor.

Verbindung **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,563(2) \text{ \AA}$, $b = 16,784(3) \text{ \AA}$, $c = 18,104(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 67,21(3)^\circ$, $\beta = 80,49(3)^\circ$, $\gamma = 81,62(3)^\circ$ und $Z = 2$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Indiumatome in der Oxidationsstufe +III, sechs Trifluoracetatoliganden, vier koordinierende 1,4-Dioxanliganden und ein ganzes und zwei halbe 1,4-Dioxanmoleküle (mit Punktlagensymmetrie $\bar{1}$). An jedes der Indiumatome koordinieren jeweils drei Trifluoracetatoliganden und zwei 1,4-Dioxanliganden (Abb. 3-48). Die Umgebungen der Indiumatome ähneln sich stark. Die Koordinationszahl der Indiumatome beträgt jeweils sechs. Bei den Koordinationspolyedern handelt es sich um verzerrte Oktaeder.

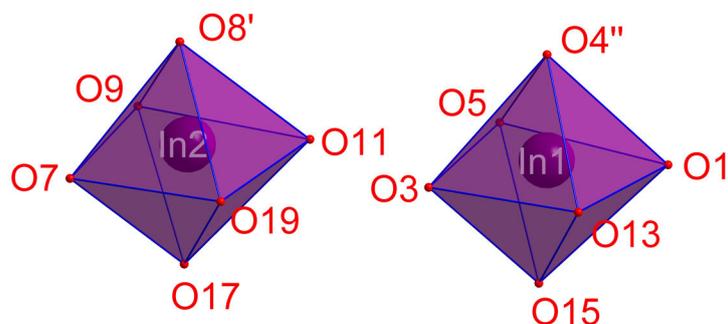


Abb. 3-49: Koordinationspolyeder der Indiumatome von Verbindung **9**. Symmetriecodierung: ' = $1 - x + 1, -y + 1, -z$; '' = $-x, -y + 1, -z + 1$.

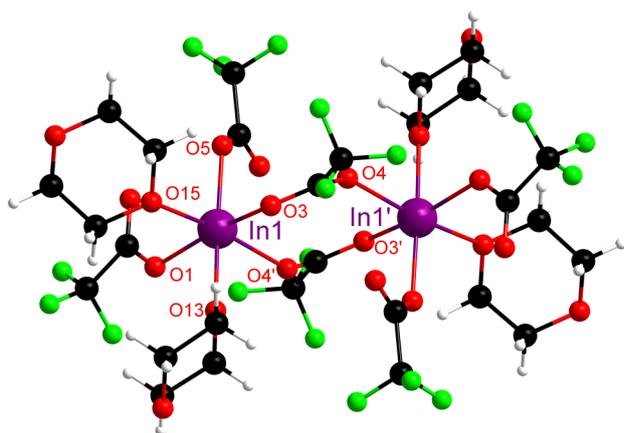


Abb. 3-50: Dinuklearer molekularer Komplex von In1 mit der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2$.

Symmetriecodierung: ' = $1-x, 1-y, -z$.

Zwei weitere Trifluoroacetatoliganden sind mit einem Sauerstoffatom (O1 und O5) einzähnig an das Indiumatom In1 koordiniert, ebenso wie die zwei 1,4-Dioxanliganden (O13 und O15). Aus der Verbrückung des Trifluoroacetatoliganden zu einem symmetrieäquivalenten Indiumatom ergibt sich ein molekularer Komplex der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2$ mit der Punktlagensymmetrie $\bar{7}$.

Die Umgebung des Indiumatoms In2 ist analog. Die Indiumzentren In2 und In2'' ('' = $-x, 1-y, 1-z$) bilden einen molekularen Komplex der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2$ (siehe Abb. 3-51).

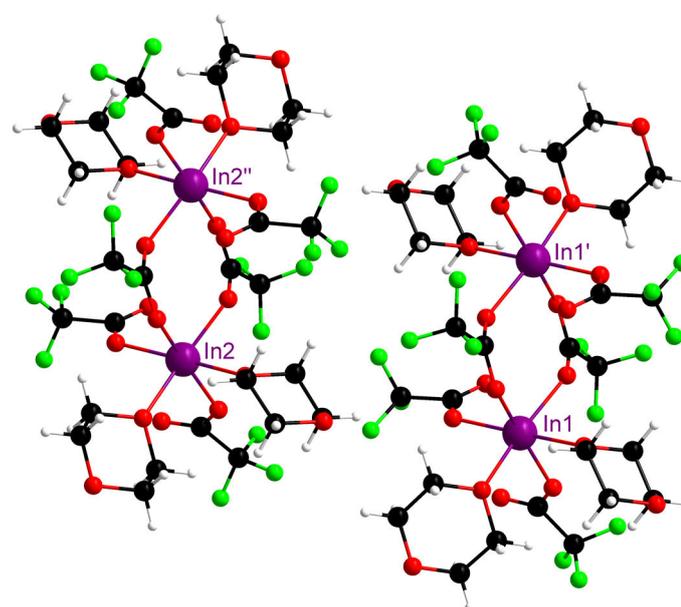


Abb. 3-51: Zweikernige molekulare Komplexe von In1 und In2 der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2$ ohne die freien 1,4-Dioxanmoleküle

Symmetriecodierung: ' = $1-x, 1-y, -z$;

'' = $-x, 1-y, 1-z$.

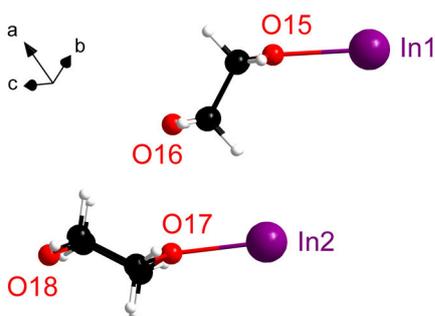


Abb. 3-52: Unterschiedliche Orientierung der endständigen 1,4-Dioxanliganden an In1 und In2.

Der Trifluoroacetatoligand der Sauerstoffatome O3 und O4 ist zweizähnig verbrückend zwischen dem Indiumatom In1 und dem Indiumatom In1' aus der benachbarten symmetrieabhängigen Einheit (mit $\text{In1}' = 1-x, 1-y, -z$) angeordnet. Der symmetrieäquivalente Ligand (O3' und O4') aus dieser benachbarten Einheit koordiniert ebenfalls verbrückend In1 mit In1'.

Diese beiden Einheiten der Indiumzentren In1 und In2 unterscheiden sich jedoch in der Orientierung der endständigen 1,4-Dioxanliganden im Raum, was durch Abb. 3-52 veranschaulicht wird.

Eine alternative Formel zur Beschreibung dieser Verbindung wäre daher $2[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2] \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, diese spiegelt jedoch nicht eindeutig den dinuklearen molekularen Aufbau wieder.

Eigene Ergebnisse

Wie in Tab. 3-19 zu sehen, sind die Atomabstände von Indiumatom In1 und den umgebenden Sauerstoffatomen verschieden von denen des Indiumatoms In2 und dessen umgebenden Sauerstoffatomen.

Tab. 3-19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungsordnungen ν der Indiumatome In1 und In2 ($s = \exp((r_0 - r)/b)$ ($r_0(\text{In}) = 1,902$, $b = 0,37$).^[162,164]

Atompaar	Atomabstand	ν	Atompaar	Atomabstand	ν
In(1)–O(1)	2,072	0,63	In(2)–O(7)	2,155	0,50
In(1)–O(3)	2,142	0,52	In(2)–O(8'')	2,154	0,51
In(1)–O(4')	2,162	0,50	In(2)–O(9)	2,086	0,61
In(1)–O(5)	2,090	0,60	In(2)–O(11)	2,084	0,61
In(1)–O(13)	2,206	0,44	In(2)–O(17)	2,219	0,42
In(1)–O(15)	2,232	0,41	In(2)–O(19)	2,199	0,45
ν		3,10	ν		3,10

Symmetriecode: ' = 1-x, 1-y, -z; '' = -x, 1-y, 1-z.

Dabei zeigt sich, dass der Wert der Bindungsordnung mit der Art des Liganden einhergeht. Sowohl bei In1, als auch bei In2 sind die Bindungslängen der Trifluoracetatoliganden an die Metallatome am kürzesten. Die 1,4-Dioxanliganden (O13, O15; O17, O19) haben deutlich längere Kontakte an ebendiese Metallatome. Ein Vergleich mit der Verbindung $[\text{In}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}]_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{[126]}$, welche dieselben Liganden in Koordination an Indiumatome enthält, ergibt ähnliche Werte für die Bindungslängen der Liganden an die Metallzentren.

Eine weitere Beobachtung kann den Daten der Tab. 3-19 entnommen werden. Die einzähnig an Indium koordinierenden Trifluoracetatoliganden (O1, O3; O9, O11) haben kürzere Bindungslängen als die verbrückenden Trifluoracetatoliganden (O4', O5; O7, O8'').

Daraus ergibt sich unter Einbezug der berechneten Bindungsordnungen folgende Hierarchie der M–O-Kontakte (siehe Abb. 3-53).

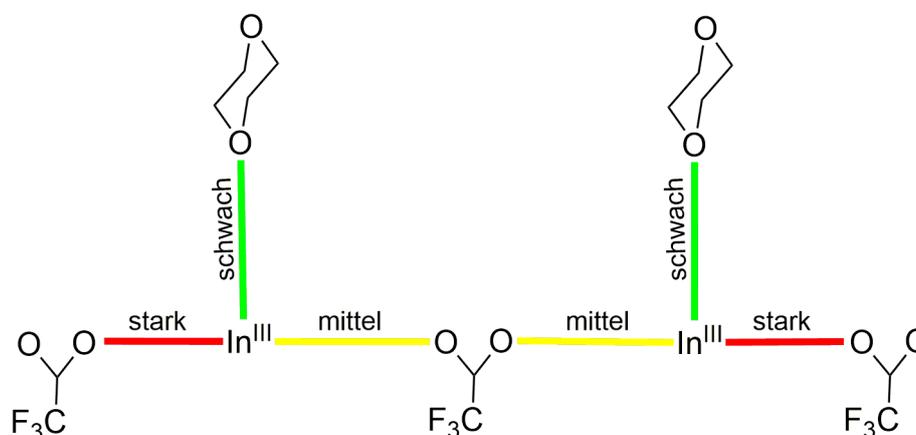


Abb. 3-53: Hierarchie der Bindungsstärken der Metall–Sauerstoff-Kontakte von 9.

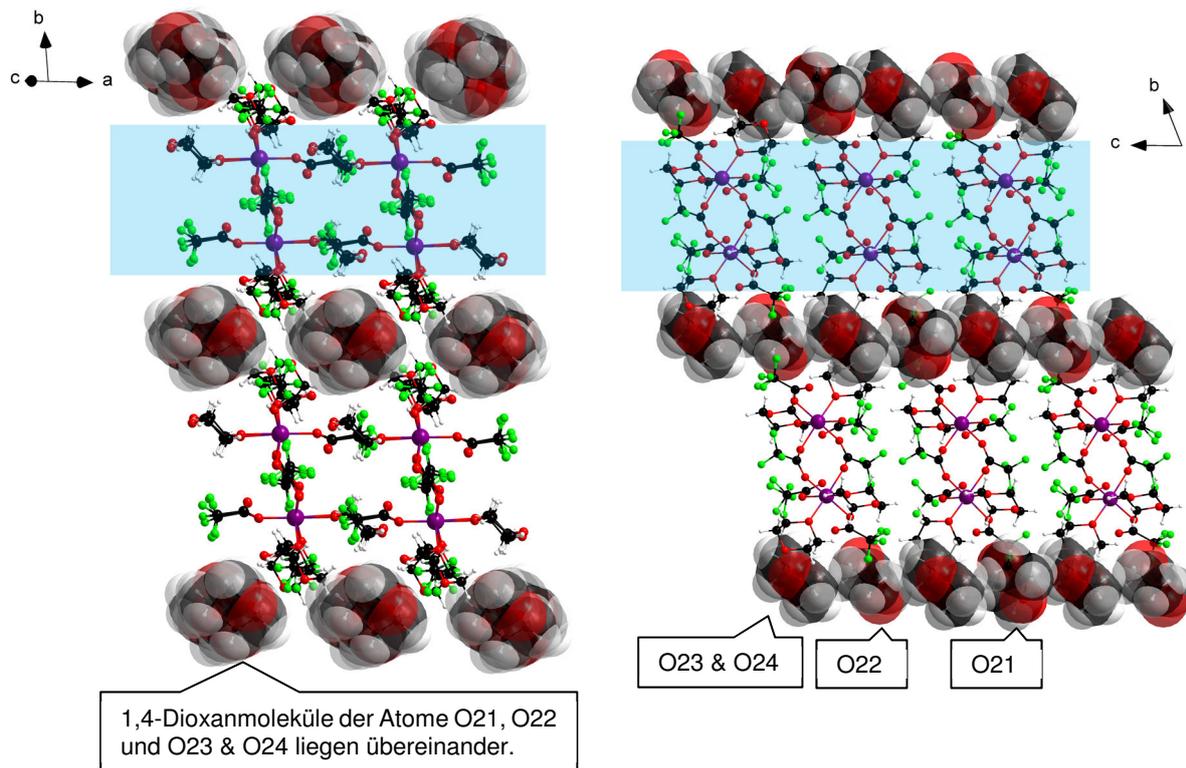


Abb. 3-54: Aufbau des Festkörpers in unterschiedlichen Orientierungen. Die nicht direkt an die Indiumatome koordinierenden Lösemittelmoleküle sind mit ihren *van der Waals*-Radien dargestellt.

Die molekularen Komplexe sind von einem ganzen und zwei halben nicht koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen umgeben. Die beiden halben 1,4-Dioxanmoleküle (O21; O22) sind voneinander unabhängig und können nicht ineinander überführt werden. Sie liegen auf einer speziellen Lage mit der Punktlagensymmetrie $\bar{7}$ (die Mitte des cyclischen Ethers liegt auf einem Inversionszentrum). Die molekularen Komplexe der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2$ sind in *a/c*-Ebene durch *van der Waals*-Wechselwirkungen schichtartig angeordnet (siehe blaue Markierung in Abb. 3-54).

Die freien 1,4-Dioxanmoleküle liegen in Abb. 3-54 links übereinander angeordnet, wobei in Abb. 3-54 rechts die alternierende Folge der Moleküle nach dem Schema ABAC (mit A = O23 & O24, B = O22, C = O21) angedeutet und in Abb. 3-55 ersichtlich wird.

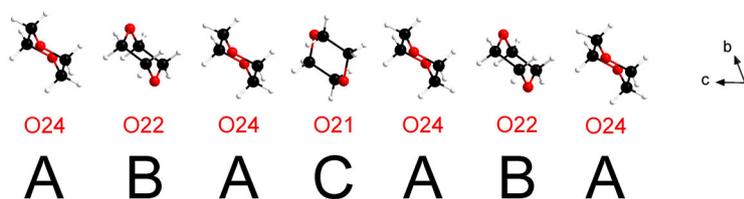


Abb. 3-55: Alternierende Anordnung der freien 1,4-Dioxanmoleküle.

Die Bildung von dinuklearen molekularen Komplexen ist dahingehend bemerkenswert, da bekannte Addukte mit Indium(III)-trifluoracetat unter milden Bedingungen zu

monomeren molekularen Komplexen führen (dazu zählen die Addukte des Pyridins,^[107] Dimethylformamids^[107] und Tetrahydrofurans^[115]). Ein dinuklearer molekularer Komplex wie Verbindung **9** stellt daher eine Neuheit dar.

3.3 Trifluoracetatokomplexe des Galliums

Wie bereits in Kapitel 1.4 „Über Trifluoracetate des Indiums“ erwähnt, ist die Kristallstruktur von Indium(III)-trifluoracetat als Vertreter der Trifluoracetate der 13. Gruppe bekannt. Die Kristallstruktur von Gallium(III)-trifluoracetat ist bislang ebenso unbekannt wie die von Aluminium(III)-trifluoracetat.

Die rasche Reaktion der Edukte hin zum pulverförmigen Produkt erschwert bei Aluminium(III)-trifluoracetat die Kristallzucht von geeigneten Einkristallen.

Eine Umkristallisation aus Trifluoressigsäure ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von Aluminium(III)- und Gallium(III)-trifluoracetat nicht möglich.

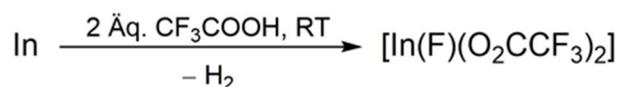
Lösemittel mit Donorfunktionalitäten, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, vermögen zwar das Trifluoracetat zu lösen, sind aber aufgrund der Bildung von Lösemitteladdukten nicht geeignet, um Einkristalle von reinem Gallium(III)-trifluoracetat für die Kristallstrukturanalyse zu erhalten. Zwar kann $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ als Zwischenstufe bei der Synthese von Gallium(III)-trifluoracetat aus Gallium(III)-chlorid und Trifluoressigsäure isoliert und analysiert werden^[107] (siehe 1.3 „Über Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe“), aber die Untersuchungen zu reinem Gallium(III)-trifluoracetat bleiben erfolglos.

Die thermische Belastung von Gallium(III)-trifluoracetat ist ein alternativer Ansatz zur Darstellung von Einkristallen.^[107,115]

Neuartige Trifluoracetatokomplexe können bei hohen Temperaturen durch Zersetzung des Metalltrifluoracetats, unter gleichzeitiger Rekristallisation von Zersetzungsprodukten, abgeschieden werden. Beispiele hierzu werden im Kapitel 1.4 „Über Trifluoracetate des Indiums“ vorgestellt und umfassen ungewöhnliche Komplexe wie $[\text{In}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ und $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\text{In}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$.^[107]

Bei Untersuchungen zur thermischen Belastung kann ein molekularer Komplex der Formel $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ isoliert und als *molecular wheel* kristallstrukturanalytisch aufgeklärt werden.^[107,115]

Die bisherigen Erkenntnisse aus den Untersuchungen des Indiumtrifluoracetats (Kapitel 3.2.1 und Kapitel 3.2.2) werden im Folgenden auf die Synthese des Galliumtrifluoracetat übertragen. Dabei ist unter anderem die Oxidation von elementarem Gallium durch die Trifluoressigsäure im Hinblick auf die Synthese neuer Trifluoracetate des Galliums von besonderem Interesse (analog zu Indium, siehe Gleichung 3-5).

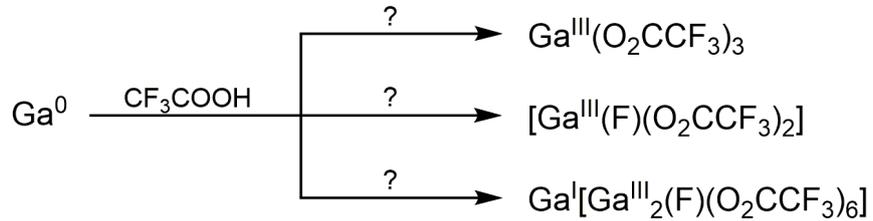


Gleichung 3-5: Reaktionsgleichung zur Synthese von 6.

Eigene Ergebnisse

Somit soll die Bildung von Galliumverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen in Anlehnung an $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (**7**) oder der Einbau von Fluoridoliganden in Anlehnung an $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (**6**) und (**7**) untersucht werden.

Beispiele dazu werden nachfolgend in Schema 3-10 zusammengefasst.



Schema 3-10: Hypothetische Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von elementarem Gallium mit Trifluoressigsäure.

3.3.1 $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (10)

3.3.1.1 Synthese

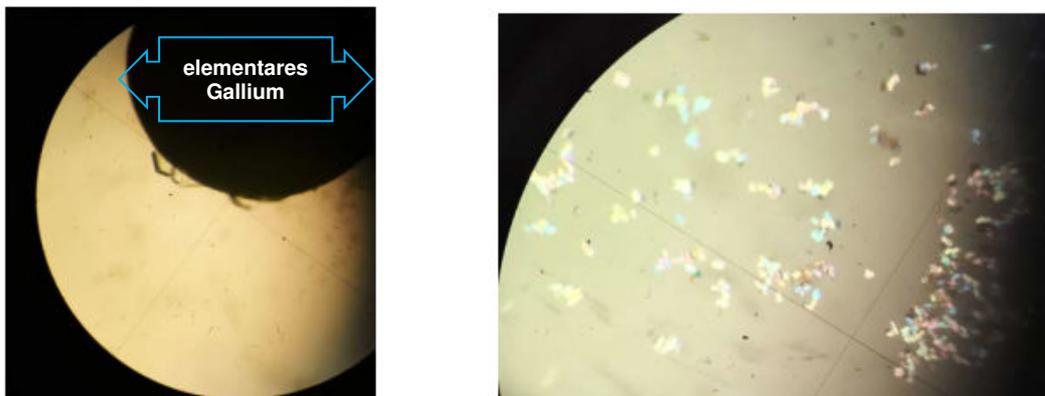


Abb. 3-56: Aufnahmen der Reaktionskolben von 10 durch ein Mikroskop.

Links: Große Kristalle bilden sich auf der Oberfläche der eingesetzten Galliumgranalie. Der Durchmesser der Granalie (schwarzer Kreis) beträgt ca. 7 mm.

Rechts: Die Granalie umgebende Lösung mit farblosem kristallinem Material von Verbindung 10. Das Bild wurde unter polarisiertem Licht aufgenommen.

Bei der Reaktion von elementarem Gallium mit Trifluoressigsäure bildet sich im Verlauf von mehreren Monaten bei Raumtemperatur kristallines Material (Abb. 3-56), jedoch läuft die Reaktion nicht vollständig ab und elementares Gallium bleibt zurück. Die kristallstrukturanalytisch untersuchte Verbindung **10** hat eine enge Verwandtschaft im strukturellen Aufbau zu Verbindung **6** $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$. Als Reaktionsprodukt kann eine Variante des in Schema 3-10 postulierten $\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ isoliert und als molekulare Ringverbindung der Formel $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ charakterisiert werden.



Gleichung 3-9: Vereinfachte Reaktionsgleichung zur Synthese von Verbindung 10.

Eine Ringverbindung mit dem Grundgerüst der Formel $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$ findet in der Literatur Erwähnung.^[107,115] Die Synthese erfolgt dort auf anderem Wege, durch thermische Zersetzung von Gallium(III)-trifluoressigsäure. Hier verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur durch Oxidation von elementarem Gallium mit Trifluoressigsäure.

3.3.1.2 Charakterisierung

Aufgrund der sehr geringen Substanzmengen, bedingt durch die unvollständige Umsetzung, wird die äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung IR-spektroskopisch, pulverdiffraktometrisch und kristallstrukturanalytisch untersucht.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen weisen Banden der asymmetrischen C–O-Valenzschwingungen (1787 cm^{-1} , 1662 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1594 cm^{-1}) und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen (1504 cm^{-1}) der Carboxylatgruppen auf. Ebenso sind die Banden der asymmetrischen und symmetrischen C–F-Streckschwingungen der CF_3 -Gruppe (1196 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 794 cm^{-1}), der CF_3 -Deformationsschwingung (641 cm^{-1}) und der C–C-Valenzschwingung (869 cm^{-1}) zu erkennen. Eine schwache Bande bei 3643 cm^{-1} kann der O–H Valenzschwingung der Säure zugeordnet werden (siehe Bande bei Verbindung 6).

Um die Einheitlichkeit der Probe zu validieren, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Gegenüberstellung des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **10** mit dem simulierten Diffraktogramm aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung zeigt eine weitgehend einheitliche Substanz, die Anteile eines weiteren Produktes enthält (Abb. 3-57).

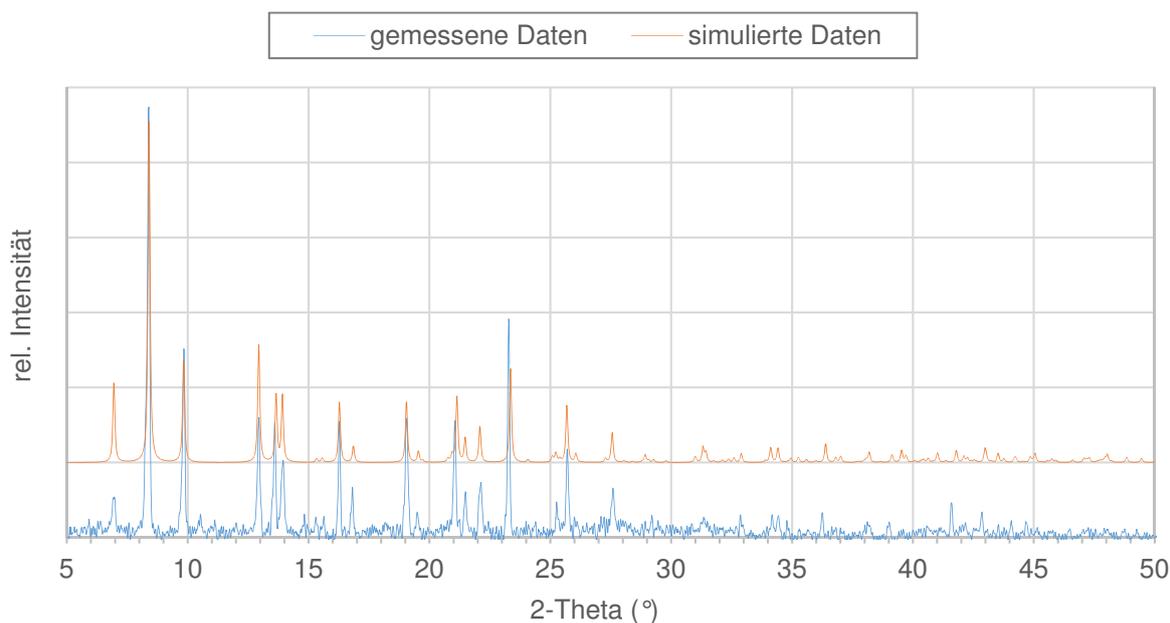


Abb. 3-57: Gegenüberstellung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (blau) mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung (orange) von Verbindung 10.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-20: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 10.

Verbindung	[Ga(μ -F)(μ -O ₂ CCF ₃) ₂] ₈ • 2 (CF ₃ COOH) (10)
Empirische Formel	C ₃₆ H ₂ F ₆₂ Ga ₈ O ₃₆
Molare Masse [g/mol]	2746,06
Temperatur [K]	296(2)
Messgerät	Bruker APEX II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , 0,71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4
Gitterparameter [Å]	$a = 17,9832(13)$ $c = 12,9580(11)$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4190,6(7)
Z	8
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,204
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,755
F(000)	2654
Kristallabmessungen [mm]	0,31 x 0,09 x 0,02
Messbereich [°]	1,601 bis 26,184
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 18, -15 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	22913
Unabhängige Reflexe	4077 [$R(int) = 0,0754$]
Vollständigkeit [%] bis $\theta = 25,000^\circ$	100
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,946 und 0,743
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	4077 / 359 / 431
Goodness-of-fit an F^2 ⁽¹⁾	1,027
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{(2), (3)}	$R_1 = 0,0563, wR_2 = 0,1419$
R-Werte (sämtliche Daten) ^{(2), (3)}	$R_1 = 0,0909, wR_2 = 0,1547$
Wichtungsschema	$a = 0,1032, b = 10,5594$
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	1,449 / -0,811

(1) $GooF = S = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/n-p)^{1/2}$,
(2) $R_1 = \sum||F_o - F_c|/\sum|F_o|$,
(3) $wR_2 = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$).

Weitergehende Untersuchungen zu der Datensammlung des Messexperimentes zeigen, dass der Kristall verzwilligt ist. Darauf aufbauend kann das Zwillingsproblem unter Zuhilfenahme von PLATON^{183]} gelöst und die Kristallstruktur mit der Zwillingsmatrix [0 1 0 1 0 0 0 0 -1] (BASF 0,22659) verfeinert werden.

3.3.1.3 Kristallstrukturanalyse

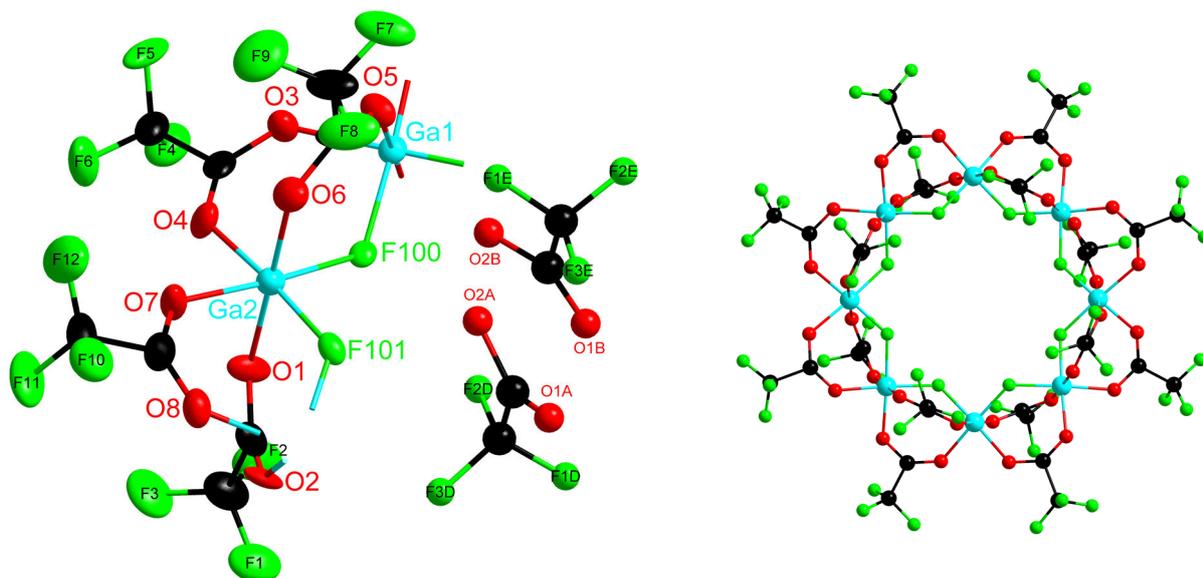


Abb. 3-58: Links: Asymmetrische Einheit von **10**. Rechts: Cyclischer molekularer Komplex mit der Punktlagensymmetrie 4 (vierfache Rotationsdrehachse).

*Cyclo[hexadecatis(μ -trifluoracetato)octa(μ -fluorido)octagallium]-Trifluoressigsäure (1/2) (**10**)* kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I4* mit den Gitterparametern $a = 17,9832(13) \text{ \AA}$, $c = 12,9580(11) \text{ \AA}$ und $Z = 8$. Die asymmetrische Einheit von **10** enthält zwei Galliumatome, zwei Fluoridoliganden, vier Trifluoracetatoliganden und zwei nicht koordinierende Trifluoressigsäuremoleküle auf einer speziellen Lage. Vier solcher symmetrieabhängigen Einheiten (ohne die unkoordinierte Trifluoressigsäure) bilden den molekularen cyclischen Komplex $[\text{GaF}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_8$, der rechts in Abb. 3-58 dargestellt ist.

Bei drei von vier Trifluoracetatoliganden sind die Trifluormethylgruppen fehlgeordnet. Die Verfeinerung der Fehlordnung gelingt durch die Nutzung zweier Fehlordnungsmodelle. Die Trifluormethylgruppe des Trifluoracetatoliganden der Sauerstoffatome O1/O2 kann durch ein einfaches Rotationsfehlordnungsmodell beschrieben werden (Abb. 3-59 links). Dabei liegen die Besetzungsfaktoren für die Fluoratome am Kohlenstoffatom C2 für die erste Teillage (F1, F2, F3) bei 0,56 und für die zweite Teillage (F1A, F2A, F3A) bei 0,46. Die Fehlordnung der anderen beiden Trifluormethylgruppen kann durch ein Fehlordnungsmodell gelöst werden, bei dem auch das Kohlenstoffatom in das Fehlordnungsmodell einbezogen wird und auf zwei Positionen liegt. Dabei werden zwei unabhängige CF_3 -Gruppen erstellt.

Daraus ergeben sich folgende Daten der Fehlordnungsmodelle an den Trifluoracetatoliganden der Sauerstoffatome O5/O6 und O7/O8: Teillage 1: C6, F7, F8, F9 Besetzungsfaktor 0,72 und Teillage 2 C6A, F7A, F8A, F9A Besetzungsfaktor 0,28. Teillage 1: C8, F10, F11, F12 Besetzungsfaktor 0,56 und Teillage 2 C8A, F10A, F11A, F12A Besetzungsfaktor 0,44.

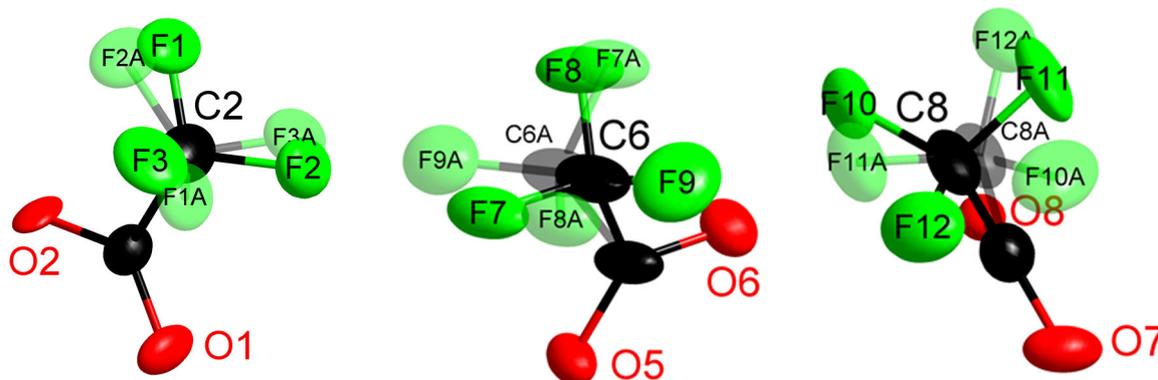


Abb. 3-59: Fehlordnungsmodelle der Trifluoracetatoliganden. Die Teillagen der Atome mit dem niedrigeren Besetzungsfaktor sind transparent dargestellt. Die Koordination der Sauerstoffatome an die Metallatome wird der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Trifluoracetatoliganden verbrücken zweizählig die Galliumatome und die Fluoridoliganden koordinieren ebenfalls verbrückend die Galliumatome. Die Ga-F-Bindungslängen liegen zwischen 1,892(10) Å und 1,914(9) Å in einem für primäre Ga-F-Kontakte bekannten Bereich.^[307,308] Die Ga-F-Atomabstände in **10** sind länger als bei einem $[\text{GaF}_6]_3^-$ -Anion mit 1,901(1) Å^[309] aber kürzer als beim $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ga}][\text{BF}_4]$ ^[310] mit Kontakten zwischen dem Galliumatom des Galloceniumkation und dem $[\text{BF}_4]^-$ -Anion von 2,176(3) Å. Eine Gallium-Gallium-Bindung kann ausgeschlossen werden, weil der Abstand der Galliumatome mit 3,393(2) Å außerhalb der Summe der kovalenten Radien zweier solcher Atome liegt.^[2]

Darüber hinaus ist es notwendig eine idealisierte Geometrie für die gefundenen Trifluoressigsäuremoleküle vorzugeben. Die Moleküle werden isotrop verfeinert, sie liegen auf dem Symmetrieelement einer vierzähligen Drehachse. Die Achse verläuft durch die Kohlenstoffatome C1A, C2A, C2B und C1B in Abb. 3-60 und haben die *Wyckoff*-Position 2a.^[172] Die so erstellten Trifluoressigsäuremoleküle bieten einen guten Anhaltspunkt bezüglich des Inhalts der Röhren in der Kristallstruktur (Abb. 3-61). Die Restelektronendichte liegt ohne Trifluoressigsäuremoleküle bei 2,178 and $-0,980 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (vgl Tab. 3-20).

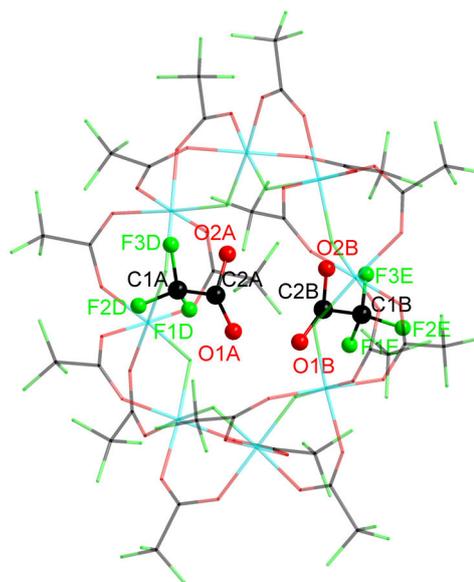


Abb. 3-60: Die beiden Trifluoressigsäuremoleküle in der Lücke des molekularen Komplexes.

Eigene Ergebnisse

Die Lage der Moleküle entlang des Symmetrieelements einer vierzähligen Drehachse hat zur Folge, dass für jede der vier symmetrieabhängigen Einheiten des Ringes eine Orientierung der Trifluoressigsäuremoleküle möglich ist. Ein alternativer Lösungsansatz des Strukturmodells der Trifluoressigsäuremoleküle mittels Fehlordnungsmodell gelingt nicht. Somit ist es sinnvoll nur eine Orientierung der Moleküle im Ring zu betrachten.

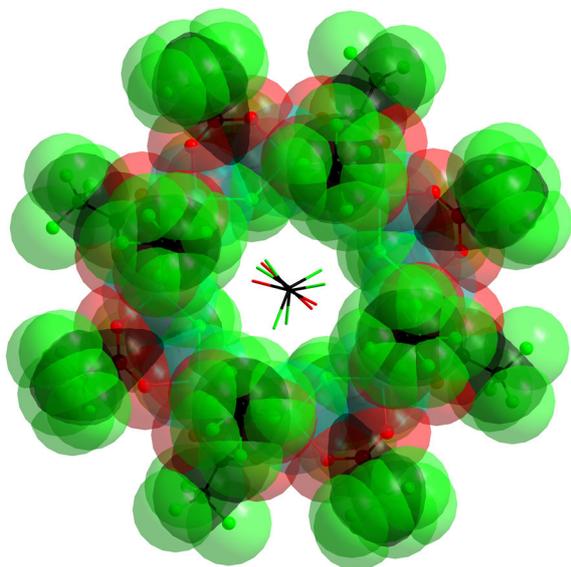


Abb. 3-61: Cyclischer molekularer Komplex mit Trifluoressigsäuremolekülen im Zentrum des Komplexes. Darstellung der Ringatome mit *van der Waals*-Radien (transparent), Blickrichtung [0 0 1].

Unter Zuhilfenahme des Programms *Platon SQUEEZE*^[195] wird das für Lösungsmittel zugängliche Volumen zu 800,7 Å³ und die Elektronenzahl pro Elementarzelle zu 267 berechnet. Entnommen werden die Kristalle für die einkristallstrukturanalytische Messung aus Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur. Es erfolgt keine Trocknung im Vakuum vor der Messung.

In nachfolgenden Darstellungen werden die Trifluoressigsäuremoleküle der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Eigene Ergebnisse

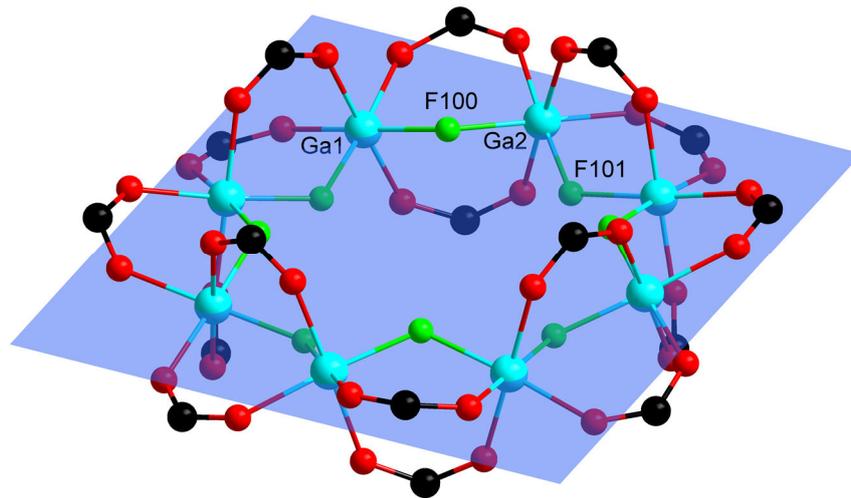


Abb. 3-62: Darstellung des *molecular wheels* mit einer Ebene durch die Galliumatome des Komplexes. Die Trifluormethylgruppen der Trifluoracetatoliganden werden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In Abb. 3-62 ist durch alle Galliumatome der molekularen Ringstruktur eine Ebene eingezeichnet. Diese verdeutlicht den annähernd planaren Aufbau des Komplexes. Die Ga1-Atome liegen in geringem Abstand unterhalb der eingezeichneten Ebene, die Ga2-Atome liegen über der Ebene. Alternierend oberhalb (F100) und unterhalb (F101) der Ebene sind die Fluoridoliganden orientiert.

Ein ähnlicher Aufbau kann bei $(C_{12}H_6)_4Ga_4Cl_4$ gefunden werden. Die Verbindung bildet einen Makrocyclus aus vier Galliumatomen und Chloratomen aus. Die Chloridoliganden liegen, wie die Fluoridoliganden in Verbindung **10**, versetzt angeordnet oberhalb und unterhalb einer imaginären Ebene durch die Galliumatome.^[311]

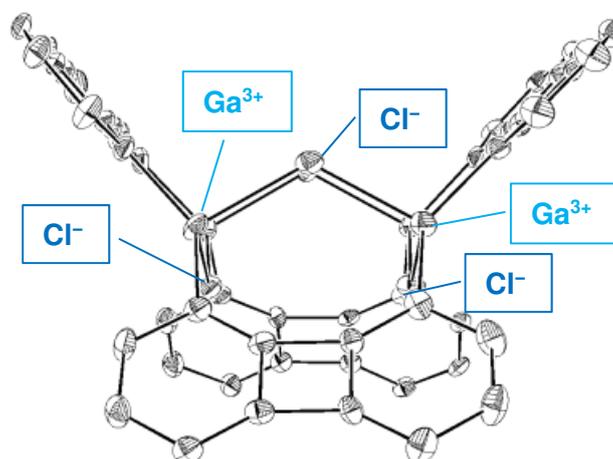


Abb. 3-63: Struktur des molekularen Makrocyclus von $(C_{12}H_6)_4Ga_4Cl_4$.^[311]

Eigene Ergebnisse

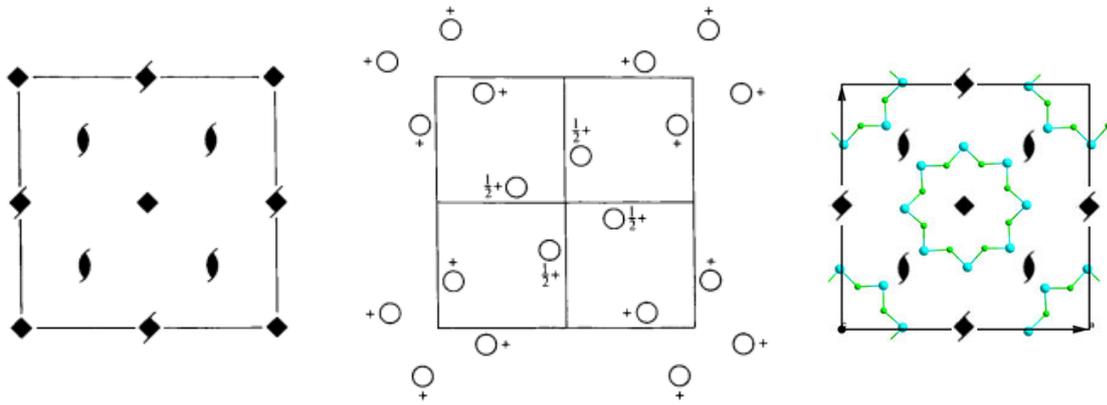


Abb. 3-64: Links/Mitte: Diagramme der Symmetrieelemente für die tetragonale Raumgruppe $I4$ aus den *International Tables A*.^[172]

Rechts: Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse auf die Elementarzelle der Verbindung 10. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Galliumatome Ga1, Ga2 und die Fluoridoliganden F100 und F101 als Rückgrate der *molecular wheels* dargestellt. Die Symbole ausgewählter Symmetrieelemente sind im Bild eingefügt.

Wie bereits angesprochen (siehe Abb. 3-58 rechts) leitet sich die beschriebene Ringstruktur durch das Symmetrieelement einer vierzähligen Drehachse aus der asymmetrischen Einheit ab (Punktlagensymmetrie 4). Über 2_1 -Schaubenachsen wird der Ring im Zentrum der Elementarzelle auf die Ecken abgebildet. In Abb. 3-64 sind die Symmetrieelemente der tetragonalen Raumgruppe $I4$ neben der vereinfacht dargestellten Elementarzelle mit den Ga1/Ga2/F100/F101-Rückgraten zur Veranschaulichung gezeigt.

Die perspektivische Darstellung der Elementarzelle in Abb. 3-65 zeigt die Lage vervollständigter Ga1/Ga2/F100/F101-Rückgrate auf den Ecken und im Zentrum der tetragonal innenzentrierten Elementarzelle.

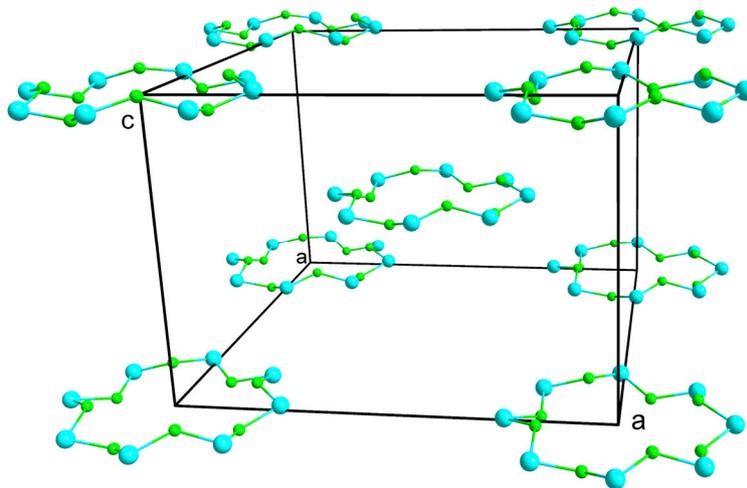


Abb. 3-65: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle mit vervollständigtem Gallium/Fluorido-Rückgraten in den Ecken des tetragonal innenzentrierten Gitters (tl).

Die molekularen Komplexe sind in der *a/b*-Ebene schichtenartig angeordnet. Jede dieser Schichten ist, wie in Abb. 3-66 zu erkennen, versetzt zu der vorigen angeordnet.

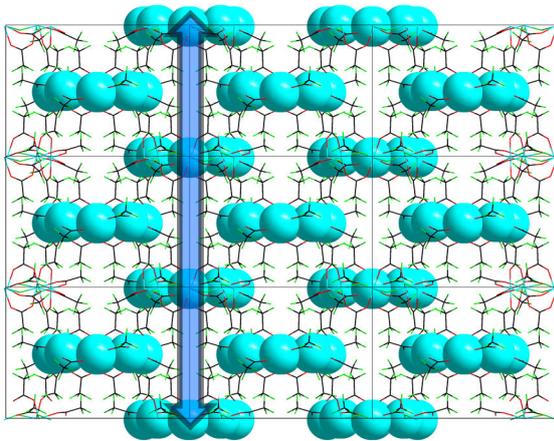


Abb. 3-66: Aufbau des Festkörpers, Anordnung der molekularen Komplexe. Blickrichtung $[0\ 0\ 1]$. Der blaue Pfeil deutet die Lage der Röhren an.

Bei der Betrachtung des Festkörpers mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse sind Hohlräume in der Kristallstruktur gut zu erkennen, diese sind in Abb. 3-67 durch einen blauen Kreis gekennzeichnet. Die Hohlräume verknüpfen zu Röhren (siehe blauer Pfeil Abb. 3-66) entlang der *c*-Achse. Dort können der Reste elektronendichte Fluor-, Sauerstoff und Kohlenstoffatome der zwei zuvor beschriebenen Trifluoressigsäuremolekülen zugeordnet werden. Wie zuvor in

Abb. 3-61 durch die Darstellung der *van der Waals*-Radien der Atome der molekularen Ringverbindung gezeigt, liegen die Trifluoressigsäuremoleküle in einer Lücke in dieser Kristallstruktur.

Die molekularen Komplexe erfahren im Festkörper Zusammenhalt durch *van der Waals*-Wechselwirkungen. Auch in dem Bereich in Abb. 3-67 der durch einen grünen Kreis markiert ist, liegen die Fluoratome der Trifluormethylgruppen benachbarter Komplexe im Bereich von *van der Waals*-Wechselwirkungen (2,94 Å).

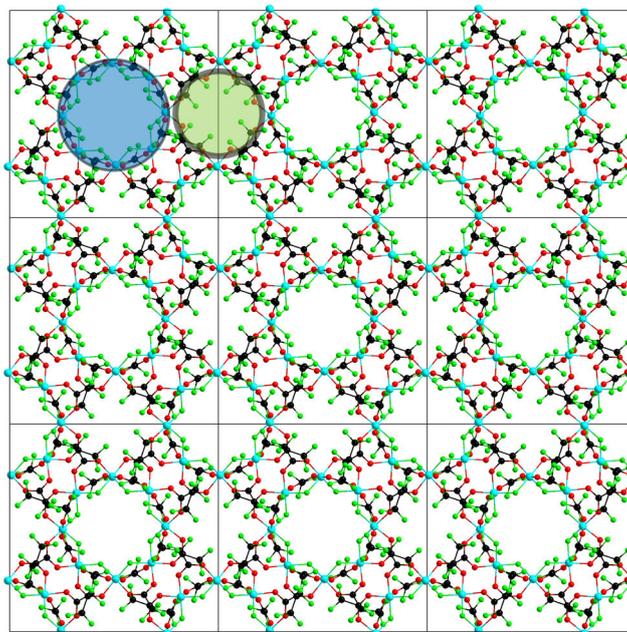


Abb. 3-67: Packungsbild der molekularen Komplexe, Blickrichtung $[0\ 1\ 0]$. Die Aufsicht auf die Röhre ist mit einem blauen Kreis, der Bereich von *van der Waals*-Wechselwirkungen mit einem grünen Kreis gekennzeichnet.

3.3.1.4 Molekulare Ringverbindungen

Durch thermische Belastung von Aluminium(III)-trifluoracetat wird eine zu **10** verwandte Ringverbindung erhalten.^[107] Die Synthese verläuft jedoch unter vermindertem Druck und bei hohen Temperaturen (290 °C). Das Aluminium(III)-trifluoracetat zerfällt unter Sublimation und rekristallisiert an der kälteren Stelle im Reaktionsgefäß. Zersetzungsreaktionen des Trifluoracetatoliganden unter Bildung von Fluoridionen sind bekannt und werden kurz in Kapitel 1.5 diskutiert.

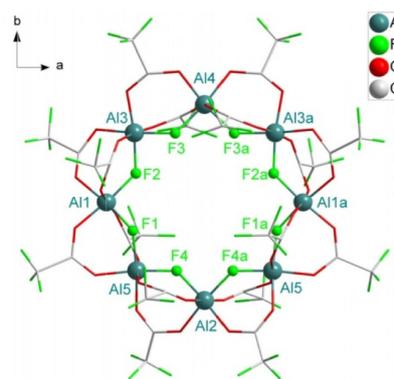
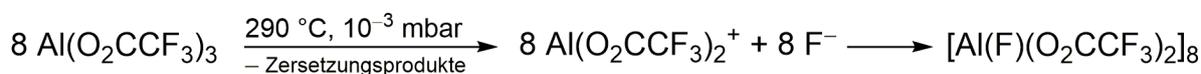


Abb. 3-68: Molekulare Ringverbindung der Formel $[Al(\mu-F)(\mu-O_2CCF_3)_2]_8$.^[107]



Gleichung 3-10: Reaktionsgleichung zur Bildung der molekularen Ringverbindung durch thermische Belastung von Aluminium(III)-trifluoracetat unter vermindertem Druck.

Relevanz haben *molecular wheels* in Form von heterometallischen Ringverbindungen mit trivalenten (z.B. Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) und divalenten (z.B. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) Metallionen, deren Einsatz in Quantencomputern diskutiert wird und deren magnetische Eigenschaften eingehend untersucht werden.^[312,313] In dem Einleitungskapitel zu molekularen Ringstrukturen bei C. Nikolaou^[107] werden einige Ringverbindungen zusammengestellt. Deshalb werden an dieser Stelle vor allem Vertreter dieser Substanzklasse mit Elementen der 13. Gruppe und verbrückenden Fluoridoliganden in die Betrachtung mit einbezogen.

Ein Beispiel sind die durch Sañudo *et al.* synthetisierten $\{Al_7M'\}$ -, $\{Ga_7M'\}$ - (Abb. 3-69) und $\{In_7M'\}$ - Ringe (mit $M' = Co, Ni$). Dabei handelt es sich um molekulare Ringe mit acht Metallatomen, die durch verbrückende Carboxylato- und Fluorido- Liganden koordiniert werden.^[314] Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von Metallfluoriden der 13. Gruppe mit Übergangsmetallsalzen und Pivalinsäure in einem organischen Lösemittel. Die Positionen der Metallatome können dabei nur statistisch den jeweiligen Elementen zugeordnet werden. Diese Vorgehensweise wird auch für vergleichbare Verbindungen mit anderen Metallatomen gewählt.^[313,315]

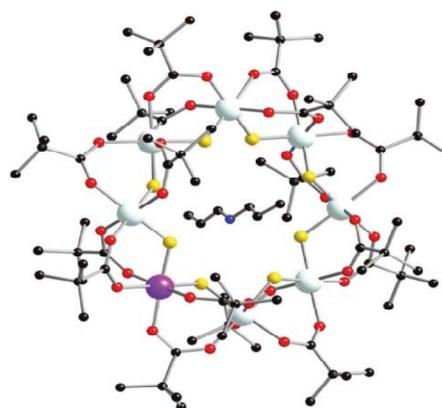


Abb. 3-69: Heterometallische Ringverbindung von Sañudo *et al.*^[314]

Farbcodierung: weiß: Gallium, lila: Cobalt, rot: Sauerstoff, gelb: Fluor, blau: Stickstoff, schwarz: Kohlenstoff.

Eigene Ergebnisse

Andere heterometallische Ringverbindungen mit Aluminium und Gallium können als Sol-Gel-Precursor für die Synthese von Al-Ga-Oxid dienen.^[316]

Die kleinste molekulare Ringverbindung mit einem Rückgrat aus Galliumatomen und Fluoridoliganden ist das $(\text{Mes})_2\text{GaF}$ (mit Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).^[317] Zwei Einheiten des $(\text{Mes})_2\text{GaF}$ bilden die molekulare Ringverbindung (Abb. 3-70). Die Verbindung ist aufgebaut aus einem $[\text{Ga}_2\text{F}_2]$ -Ring und vier koordinierenden 2,4,6-Trimethylphenyl-Liganden. Die Ga–F-Bindungslängen betragen 1,947(2) Å und sind größer als bei Verbindung 10.

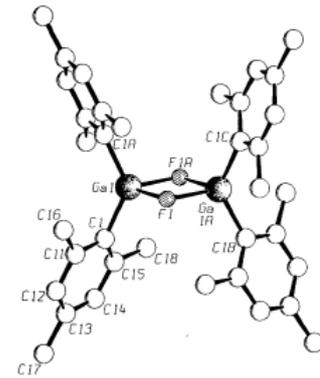


Abb. 3-70: Dimere Einheit von $(\text{Mes})_2\text{GaF}$.^[317] Die kleinste Ga–F-Ringverbindung.

Darüber hinaus sind auch Ringstrukturen von anderen Elementen der 13. Gruppe und Fluoriden bekannt. Dabei handelt es sich um Ringverbindungen mit drei Metallatomen und drei verbrückenden Fluoridoliganden, die zusammen einen Sechsring formen.^[318–320]

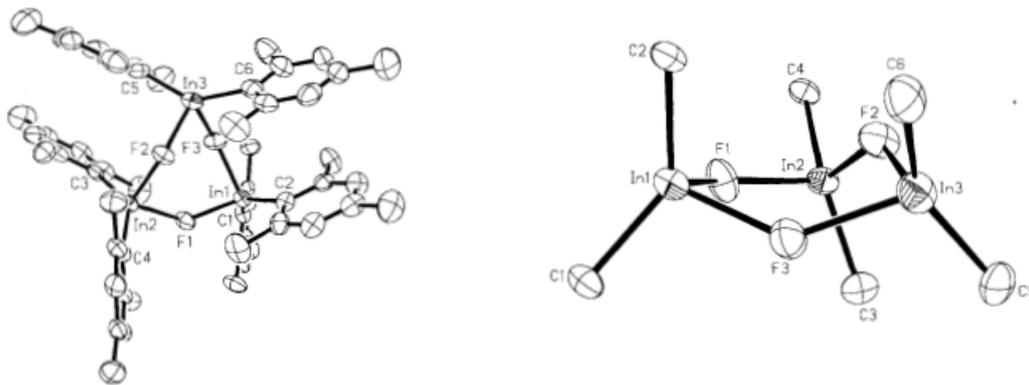


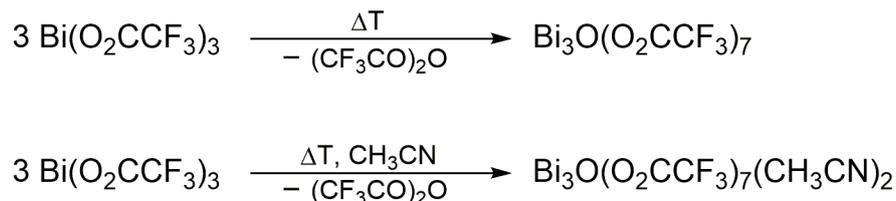
Abb. 3-71: Links: Molekulare Ringverbindung $[\text{Mes}_2\text{InF}]_3$ (Darstellung ohne Wasserstoffatome).^[318] Rechts: Darstellung des In_3F_3 -Sechsrings mit ipso-C-Atomen der Mesitylgruppen.^[318]

Aus den vorgestellten Verbindungen wird ersichtlich, dass in der Literatur zwar nicht zahlreiche Verbindungen mit Vertretern der 13. Gruppe existieren, es sich aber auch nicht um eine Kuriosität handelt.

3.3.2 $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11)

3.3.2.1 Synthese

Basische Metalltrifluoracetate sind literaturbekannt (siehe 1.5 „Über dreikernige basische Trifluoracetate“). Wird beispielsweise Bismut(III)-trifluoracetat mit und ohne koordinierendes Lösemittel thermisch belastet, entsteht unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid basisches Bismut(III)-trifluoracetat.^[321]



Gleichung 3-11: Reaktionsgleichung zur Synthese von basischem Bismut(III)-trifluoracetat nach B. Kugel.^[166]

In Anlehnung dazu wurde nun aus Gallium(III)-chlorid und Trifluoressigsäure dargestelltes Gallium(III)-trifluoracetat in siedendem 1,4-Dioxan gelöst und mehrere Stunden erhitzt. Im Laufe einiger Tage bilden sich stäbchenförmige Kristalle von *Bis(1,4-Dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(trifluoracetato)trigallium* (11).

Durch den Einsatz von Indium(III)-trifluoracetat in 1,4-Dioxan unter den vorgestellten Reaktionsbedingungen konnte bereits ein oxozentriertes Trifluoracetat des Indiums strukturanalytisch charakterisiert werden.^[126]

3.3.2.2 Charakterisierung

Die hydrolyseempfindliche Verbindung wird infrarot- und ramanspektroskopisch, elementaranalytisch und kristallstrukturanalytisch untersucht.

Im IR-Spektrum liegen die Banden der asymmetrischen und symmetrischen C–H-Streckschwingungen im Bereich zwischen 2986 cm^{-1} und 2868 cm^{-1} . Ebenfalls können Banden der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Streckschwingung (1753 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} und 1491 cm^{-1} , 1458 cm^{-1}), der asymmetrischen und symmetrischen C–F-Streckschwingung (1203 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} und 793 cm^{-1}) und der C–C-Streckschwingung (842 cm^{-1}) den Trifluoracetatoliganden zugeordnet werden. Weitere Banden können dem 1,4-Dioxanliganden zugeordnet werden: die CH_2 -Wippschwingung (1260 cm^{-1}), die CH_2 -Schaukelschwingung (1051 cm^{-1}) und die der C–C-Streckschwingung (842 cm^{-1}). Das Ramanspektrum bestätigt die Befunde des IR-Spektrums.

Elementaranalytische Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Eigene Ergebnisse

Tab. 3-21: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 11.

Verbindung	[Ga ₃ (μ ₃ -O)(O ₂ CCF ₃) ₇ (C ₄ H ₈ O ₂) ₂] (11)
Empirische Formel	C ₄₄ H ₃₂ F ₄₂ Ga ₆ O ₃₈
Molare Masse [g/mol]	2385,01
Temperatur [K]	173(2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-Kα, 0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Gitterparameter [Å], [°]	<i>a</i> = 17,347(4) <i>b</i> = 11,573(2) <i>β</i> = 91,36(3) <i>c</i> = 38,518(8)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7731,0(3)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,049
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,252
F(000)	4656
Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,15 x 0,10
Messbereich [°]	1,837 bis 24,998
Indexgrenzen	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45
Gemessene Reflexe	54814
Unabhängige Reflexe	13583 [<i>R</i> (int) = 0,1459]
Vollständigkeit [%] bis θ = 25,000°	99,7
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0,127 und 0,081
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Data / restraints / Parameter	13583 / 0 / 1171
Goodness-of-fit an F ² ⁽¹⁾	1,245
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{(2), (3)}	<i>R</i> ₁ = 0,1055, <i>wR</i> ₂ = 0,2104
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten) ^{(2), (3)}	<i>R</i> ₁ = 0,1390, <i>wR</i> ₂ = 0,2257
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0486, <i>b</i> = 87,5039
Restelektronendichte (max. / min.) [e.Å ⁻³]	0,829 / -0,927

(1) $\text{GooF} = S = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / n - p)^{1/2}$,
(2) $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$,
(3) $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2])^{1/2}$, $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2)$ ($P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$).

3.3.2.3 Kristallstrukturanalyse

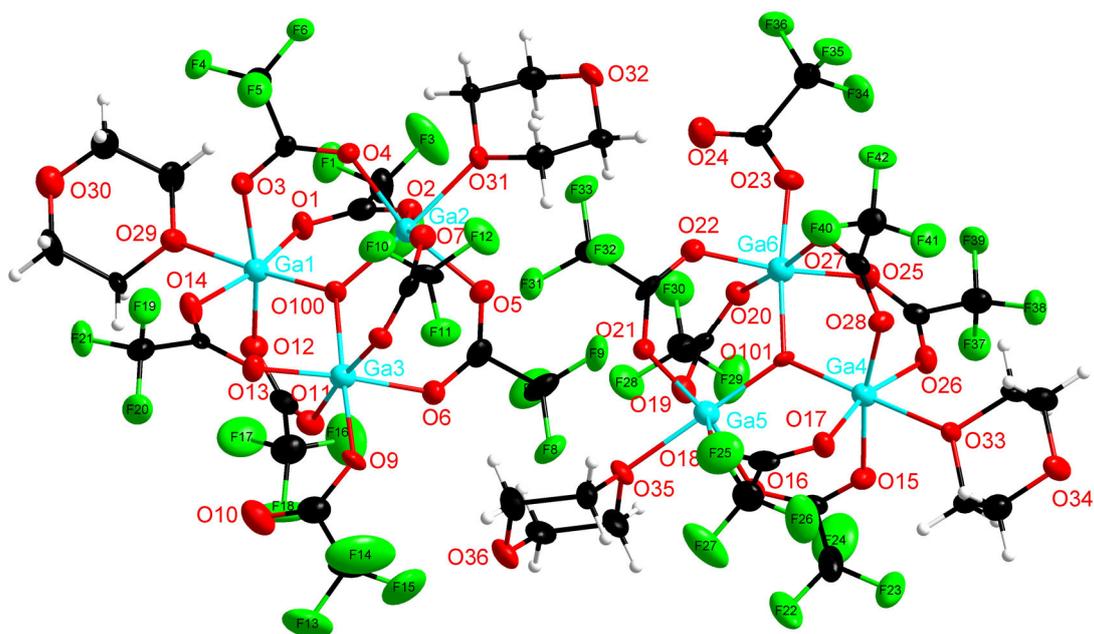


Abb. 3-72: Asymmetrische Einheit von **11** in Ellipsoid-Darstellung. Zwei kristallographisch unabhängige basische Trifluoroacetatokomplexe identischer Zusammensetzung bilden die asymmetrische Einheit.

Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ -trifluoroacetato)trigallium(III) (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 17,347(4)$ Å, $b = 11,573(2)$ Å, $c = 38,518(8)$ Å, $\beta = 91,36(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die asymmetrische Einheit von **11** enthält zwei molekulare basische Gallium(III)-trifluoroacetatokomplexe mit insgesamt vier koordinierenden 1,4-Dioxanliganden. Beide molekularen Komplexe sind aus drei Galliumatomen in der Oxidationsstufe +III, einem μ_3 -Oxidoliganden, sieben Trifluoroacetatoliganden und zwei 1,4-Dioxanliganden die an Galliumatome koordinieren aufgebaut.

Die Oxidoliganden O100 und O101 binden an jeweils drei Galliumatome. Jeweils zwei der Trifluoroacetatoliganden sind μ -verbrückend zwischen je zwei Galliumatomen angeordnet. Ein weiterer Trifluoroacetatoligand koordiniert einzähnig an das Galliumatom, Ga3 bzw. Ga6. Im Gegensatz dazu bindet jeweils ein 1,4-Dioxanligand mit einem Sauerstoffatom an die übrigen Galliumatome Ga1, Ga2, Ga4, Ga5. Es ergeben sich für alle Galliumatome verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder (Abb. 3-73).

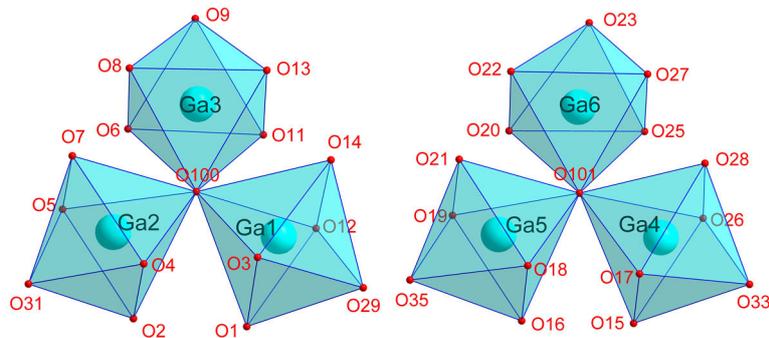


Abb. 3-73: Koordinationspolyeder des molekularen Komplexes der Galliumatome Ga1, Ga2, Ga3 (links) und Ga4, Ga5, Ga6 (rechts).

Eigene Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei molekularen Einheiten zusammen, welche identisch aufgebaut sind. Die beiden molekularen Komplexe sind jedoch kristallographisch unabhängig und lassen sich nicht ineinander überführen. Der Unterschied lässt sich durch auf die unterschiedliche Orientierung der 1,4-Dioxan- und einzähnigen Trifluoracetatoliganden (Abb. 3-74) erklären.

Auf der linken Seite der Abb. 3-74 ist der basische Trifluoracetatokomplex der Galliumatome Ga1, Ga2 und Ga3 zu erkennen. Die Sauerstoffatome O29 und O31 der 1,4-Dioxanliganden liegen in der Ebene, die durch die Galliumatome aufgespannt wird. Die Sauerstoffatome O30 und O32 liegen oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene. Darüber hinaus befindet sich das Sauerstoffatom O10 des einzähnig koordinierenden Trifluoracetatoliganden (Abb. 3-74 links) innerhalb der Ebene der Galliumatome.

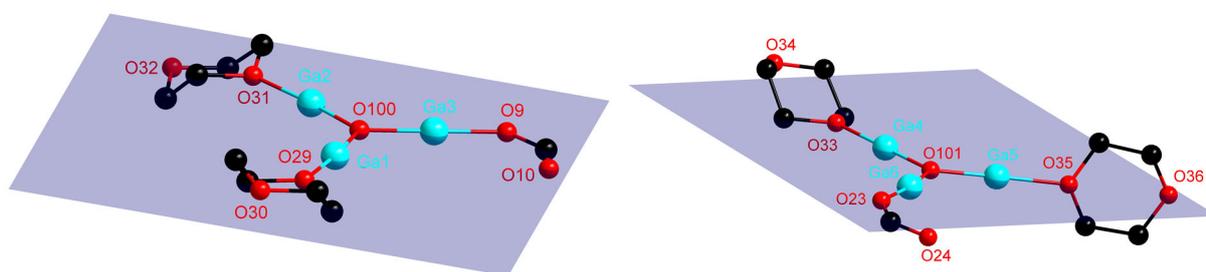


Abb. 3-74: Unterschiede in der Koordination der endständigen Liganden an die Galliumatome. Links: Molekularer Komplex #1, rechts: Molekularer Komplex #2. Der Übersichtlichkeit halber wurden keine Trifluormethylgruppen und Wasserstoffatome dargestellt.

Im Vergleich dazu liegt auf der rechten Seite dieser Abbildung in Abb. 3-74 der 1,4-Dioxanligand mit dem Sauerstoffatom O33 in der Ebene und das Sauerstoffatom O34 über dieser. Beide Sauerstoffatome O35 und O36 des anderen 1,4-Dioxanliganden liegen in der Ebene die durch die Galliumatome Ga4, Ga5 und Ga6 aufgespannt wird. Zudem ist der Ligand senkrecht zur Ebene orientiert. Dabei handelt es sich um den entscheidenden Unterschied, weshalb die beiden molekularen Komplexe nicht ineinander überführbar sind. Das Sauerstoffatom O24 des einzähnig koordinierenden Trifluoracetatoliganden befindet sich unterhalb der Ebene der Galliumatome.

Da die beiden molekularen Komplexe der Verbindung **11** chemisch identisch sind, also kein Unterschied in der Zusammensetzung oder der Verknüpfungsart von Metallatomen und Liganden besteht, die Unterscheidung lediglich über die Kristallstruktur erfolgt, wird zur Beschreibung der Verbindung die Formel $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ gewählt.

3.3.2.4 Vergleich und Diskussion

Im Jahr 1992 veröffentlichten Andras *et al.* den ersten oxozentrierten trinuklearen Carboxylatkomplex eines Hauptgruppenelementes.^[322] Die ionisch aufgebaute Verbindung der Formel $[\text{Ga}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_3][\text{GaCl}_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (mit $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = 4\text{-Methylpyridin}$) wird durch die Umsetzung von Ga_2Cl_4 mit Natriumbenzoat in 4-Methylpyridin als Lösemittel dargestellt. Bei der oxozentrierten Untereinheit der Verbindung (Abb. 3-75) handelt es sich im Gegensatz zu Verbindung **11** um keinen neutralen molekularen Komplex, sondern um einen kationischen Komplex mit $[\text{GaCl}_4]^-$ als Anion. Von den sechs Carboxylatliganden verbrücken je zwei Liganden zwei der Galliumatome und drei 4-Methylpyridinmoleküle koordinieren terminal an je ein Galliumatom. Die Atomabstände des Oxidoliganden und der Galliumatome betragen $\text{Ga}(1)\text{-O}(\text{B})$ 1,890(9) Å; $\text{Ga}(2)\text{-O}(\text{B})$ 1,866(9) Å und $\text{Ga}(3)\text{-O}(\text{B})$ 1,867(9) Å. Ein Vergleich mit den $\text{Ga}\text{-Oxo}$ -Atomabständen aus Verbindung **11**, welche im Bereich von 1,882(7) Å bis 1,908(6) Å liegen zeigt, dass der Einfluss der sonstigen Liganden auf die Bindungen im Ga_3O -Grundgerüst gering ist

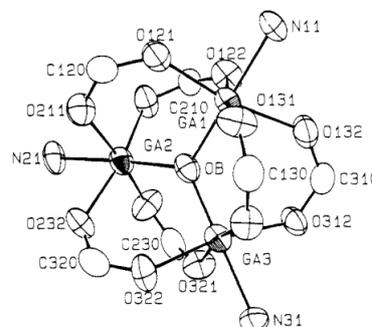


Abb. 3-75: Vereinfachte Darstellung des Kations der Formel $[\text{Ga}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_3]^+$ zur Verdeutlichung der Koordinationsumgebung der Galliumatome.^[322]

Bei der Reaktion von Indium(III)-trifluoracetat in siedendem 1,4-Dioxan kann ein oxozentriertes Trifluoracetat isoliert und charakterisiert werden.^[126] Jedoch handelt es sich hierbei um einen molekularen Komplex, bestehend aus zwei basischen Struktureinheiten und einem verbrückenden 1,4-Dioxanliganden (Abb. 3-76). Die weiteren 1,4-Dioxanliganden koordinieren

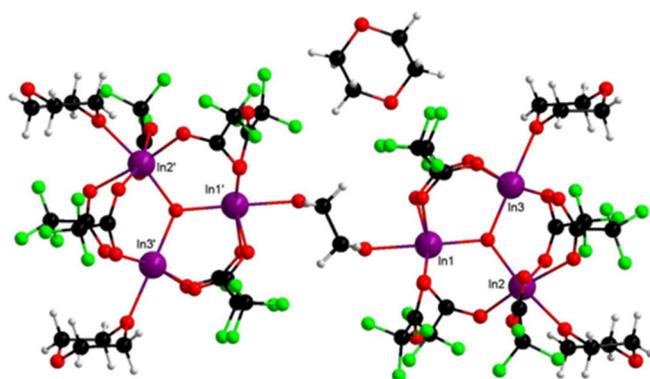


Abb. 3-76: Dimere Einheit des basischen Trifluoracetatkomplexes der Formel $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{2,5}]_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ^[126]
Symmetriecodierung: ' = $-x, -y, -z$.

nur mit einem Sauerstoffatom an die Indiumatome. Ein Lösemittelmolekül ist im Aufbau des Festkörpers in einer Lücke zwischen den dimeren Komplexen nicht koordinierend eingeschlossen. Bei der Betrachtung einer Untereinheit des Dimers zeigt sich, dass fünf Trifluoracetatliganden verbrückend an je zwei Indiumatome koordinieren. Die Indiumatome $\text{In}1$ und $\text{In}2$ werden jedoch nur von einem Trifluoracetatliganden

verbrückt. An jedes dieser Indiumatome koordiniert ein einzähniger Trifluoracetatligand.

Trotz der gewählten analogen Synthesebedingungen können in ihrem Aufbau sehr unterschiedliche Verbindungen als $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (**11**) und $[\text{In}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{2,5}]_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ^[126] erhalten werden.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe neuer Trifluoracetatokomplexe vorgestellt, die sich drei Themengebieten zuordnen lassen.

1. Indiumtrifluoracetatokomplexe mit Elementen der 1. Gruppe
 - $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **1**
 - $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **2**
 - $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **3**
 - $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ **4**
 - $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ **5**
 - $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ **5a**
2. Trifluoracetatokomplexe des Indiums
 - $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ **6**
 - $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ **7**
 - $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ **8**
 - $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ **9**
3. Trifluoracetatokomplexe des Galliums
 - $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ **10**
 - $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **11**

Im ersten Teil dieser Arbeit, den Indiumtrifluoracetatokomplexen mit Elementen der 1. Gruppe, wurde die Synthese und Charakterisierung von sechs neuen Komplexen beschrieben. Sie ergänzten die Vertreter der bimetallischen Trifluoracetatokomplexe.

In Anlehnung an bisherige Untersuchungen^[104,115,165] wurden die Verbindungen **1-3** erfolgreich aus den jeweiligen Trifluoracetaten der 1. Gruppe und Indium(III)-trifluoracetat synthetisiert. Untersuchungen zur Zusammensetzung dieser Verbindungen bestätigten den von Sartori *et al.*^[104] im Jahr 1972 postulierten Aufbau der Formel $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (M^{I} = Alkalimetallion; M^{III} = Al, Ga, In).

Es zeigte sich jedoch, dass trotz der gemeinsamen Formel und annähernd gleichen Aufbaus die Verbindungen kristallographisch nicht zwangsweise isotyp waren. Unter Einbezug einer verwandten Verbindung von I. Simon^[165] und mit Hilfe eines *Bärnighausen*-Stammbaums konnte die Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Verbindungen geklärt werden. Eine isotype Verwandtschaft zeigte sich bei den Strukturen der Verbindungen **1** und **2**, ebenso wie bei der Verbindung **3** und der Verbindung der Formel $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ ^[165]. Die Strukturpaare **1** & **2** und **3** & $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ ^[165] wiesen eine homöotype Verwandtschaft auf.

Um die Reihe der eingesetzten Elemente der 1. Gruppe zu erweitern, wurde Rubidiumtrifluoracetat mit Indium(III)-trifluoracetat umgesetzt. Daraus ergab sich ein bislang

Zusammenfassung

unbekannter Komplex (**4**) bestehend aus einem schwach koordinierenden Anion der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]^{2-}$ und einer Struktureinheit der Formel $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]^{2+}$ als Gegenion.

In dem Kapitel zu „Indiumtrifluoracetatkomplexe mit Elementen der 1. Gruppe“ stellten die Verbindungen $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**5**) und $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (**5a**) aufgrund ihrer Zusammensetzung im Vergleich zu den bisher vorgestellten Verbindungen Sonderfälle dar. Neben Trifluoracetatoliganden und 1,4-Dioxanliganden wurden auch Fluoridoliganden eingebaut, was im Falle von **5** neue Rückschlüsse auf die Synthese eines der eingesetzten Edukte ermöglichte.

Aufgrund dessen wurden die eingesetzten Edukte genauer untersucht, mit dem Ergebnis, dass in der eingesetzten Charge Indiumtrifluoracetat neben Trifluoracetationen auch Fluoridionen eindeutig nachgewiesen werden konnten. Verbindung **5** erwies sich schließlich als Schlüsselverbindung für das nachfolgende Kapitel, indem Untersuchungen des Systems Indium / Trifluoressigsäure neuartige Komplexe zu Tage förderten.

Hieraus entwickelte sich der zweite Teil dieser Arbeit mit dem Titel „Trifluoracetatkomplexe des Indiums“. Es wurden vier neue Trifluoracetate mit Indium vorgestellt. Niedervalente Trifluoracetate des Indiums, Komplexe mit Indium in den Oxidationsstufen +I oder +II, waren aufgrund ihrer Seltenheit in Verbindung mit Carboxylatoliganden ein wünschenswertes Ziel dieser Arbeit.

Eine weniger drastische Synthese für die Darstellung des Komplexes *catena-Poly-[tetrakis(μ -trifluoracetato)diindium(In–In)]*, im Vergleich zur harschen thermischen Belastung von Indium(III)-trifluoracetat,^[107] wurde durch die Reaktion von elementarem Indium und Trifluoressigsäure unter milden Bedingungen angestrebt.

Bei dem dargestellten Komplex handelte es sich jedoch um $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (**6**). An Indium(III)-Ionen waren Trifluoracetatoliganden und Fluoridoliganden μ -verbrückend koordiniert und bildeten einen neuartigen polymeren Strang aus.

Auf anderem Wege lieferte schließlich das System Indium / Trifluoressigsäure eine Verbindung mit niedervalentem Indium in Form von $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (**7**).

Die ungewöhnliche Art der Koordinationsumgebung, in der Indium(I)-Atome isoliert zwischen anionischen Strängen lagen, war eine Besonderheit dieser Verbindung. Die Stränge sind wie bei **6** aus Indium(III)-Ionen, Trifluoracetato- und Fluoridoliganden aufgebaut.

Durch die Untersuchungen des Systems Indium / Trifluoressigsäure konnten zwei bislang unbekannte Komplexe des Indiums (**6** & **7**) mit Fluoridoliganden charakterisiert werden. Der Erhalt von Fluoridoliganden stellt eine Besonderheit dar, durch die neue Rückschlüsse auf die Quelle der Fluoridionen in Indiumtrifluoracetat, wie es bei der Synthese von **5** eingesetzt wurde, gewonnen werden konnten.

Zusammenfassung

Der Einsatz von **7** als Precursor für niedervalentes Indium lieferte bei der Umsetzung in einem polaren Solvent einen neuartigen molekularen Komplex $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**8**) mit Indium in den Oxidationsstufen +II und +III. Dabei handelt es sich um die erste bekannte Verbindung der Substanzklasse der Trifluoracetate mit zwei oxozentrierten Untereinheiten, die durch eine Bindung zweier Indium(II)-Atome miteinander verbunden sind. Als Ergänzung zur kristallstrukturanalytischen Aufklärung der Lösemitteladdukte von Indium erfolgt die Charakterisierung der dinuklearen molekularen Verbindung $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**).

Im dritten Teil wurden die Erkenntnisse des Kapitels über „Trifluoracetatokomplexe des Indiums“ auf das Element Gallium übertragen. Die Reaktion von elementarem Gallium mit Trifluoressigsäure lieferte jedoch keinen analogen Komplex zu **6** oder **7**.

Stattdessen konnten Kristalle der molekularen Ringverbindung $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (**10**) synthetisiert und charakterisiert werden. Anders als bei den bisher bekannten Vertretern dieser Substanzklasse wurde **10** nicht durch thermische Belastung unter gleichzeitiger Sublimation,^[107,115] sondern unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur erhalten. Im Weiteren konnte der Inhalt der Hohlräume aus der Kristallstruktur von **10** bestimmt werden.

Die gezielte Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Bildung oxozentrierter Trifluoracetatokomplexe wurde im Übrigen bei der Umsetzung von Gallium(III)-trifluoracetat und 1,4-Dioxan angewendet. Dies lieferte eine bislang unbekannte trinukleare basische Verbindung der Formel $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (**11**).

5 Summary

In the course of this study several new inorganic complexes containing the trifluoroacetate group were synthesized and characterized. These complexes can be subdivided into three parts.

1. Trifluoroacetates of indium containing group 1 elements
 - $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **1**
 - $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **2**
 - $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **3**
 - $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ **4**
 - $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ **5**
 - $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ **5a**
2. Trifluoroacetates containing indium
 - $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ **6**
 - $\text{In}^I[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ **7**
 - $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ **8**
 - $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ **9**
3. Trifluoroacetates containing gallium
 - $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ **10**
 - $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ **11**

The first part of this thesis dealt with the synthesis and characterization of six new mixed metal trifluoroacetates of indium and group 1 elements.

Based on previous studies^[104,115,165] compounds **1-3** were successfully synthesized by reaction of group 1 trifluoroacetates and indium(III)-trifluoroacetate in 1,4-dioxane confirming the general structural formula $\text{M}^I[\text{M}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (M^I = alkali metal; M^{III} = Al, Ga, In) first predicted by Sartori *et al.*^[104] in 1972.

Despite analogous formula and very similar crystal structure compounds **1-3** were not necessarily isotypic in nature. Incorporating a similar compound synthesized by I. Simon^[165] the group-subgroup relationship between these structures was demonstrated by *börnighausen* chart. Therefore compounds **1** and **2** indeed crystallized isotypic, as well as compounds **3** and $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ ^[165]. The relationship between these pairs of compounds were on the other hand homotypic in nature.

With the goal of completing the series of complexes following the formula $\text{M}^I[\text{M}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (M^I = alkali metal; M^{III} = In) in mind, the reaction of rubidium- and indium(III)-trifluoroacetate gave an unexpected compound. **4** was composed of a weak coordinating anion (WCA) of $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]^{2-}$ and a counterion of $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]^{2+}$, with an indium / rubidium ratio of 1:2.

Zusammenfassung

In the first chapter compounds $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**5**) and $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (**5a**) were noteworthy exceptions regarding composition due to the incorporation of fluoro ligands in the crystal structure, beside trifluoroacetato and 1,4-dioxane ligands. Investigations of the implemented reagents led to the discovery of fluoride anions beside trifluoroacetate anions in used indium(III)-trifluoroacetate. Consequently, the discovery of key compound **5** opened new opportunities for the development of compounds later shown.

As a result, in the second chapter, four new trifluoroacetates of indium were synthesized and characterized. Generally, carboxylato complexes of indium in low valent oxidation states +I and +II are desirable by virtue of rarity.

Striving for mild reaction conditions for the synthesis of *catena-Poly-[tetrakis(μ -trifluoroacetato)diindium(In–In)]* ^[107] was motivation to look into selective oxidation of elemental indium by trifluoroacetic acid at room temperature.

As a result, this reaction yielded coordination polymer $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (**6**) with μ -bridging fluoro ligands. On a similar route coordination polymer $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (**7**) with indium in the oxidation state +I was synthesized. The coordination spheres around the indium(I) cations with corresponding anionic chains of indium(III) atoms, fluoro and trifluoroacetato ligands were a unique characteristic for this structure. Concluding, the reaction of elemental indium and trifluoroacetic acid gave two new structures (**6** & **7**) with fluoro ligands and thereby possible sources for fluoride ions in the synthesis of **5**. With **7** as a precursor containing low valent indium, its reaction in a polar solvent led to molecular complex $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**8**). Here, two oxo-centered trinuclear subunits were connected by an indium–indium-bridge only known for indium in the oxidation state +II. Concluding this chapter, the investigation on solvent adducts of indium yielded dinuclear molecular compound $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**).

Incorporating the findings from the previous chapter, the third chapter deals with complexes of gallium instead of indium. The reaction of elemental gallium and trifluoroacetic acid, inspired by the synthesis of **6** and **7**, yielded a molecular wheel $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (**10**). Previous approaches for molecular wheels of group 13 trifluoroacetates were applying thermolysis conditions of mentioned trifluoroacetates and subsequent sublimation of decomposition products.^[107,115] Here, the reaction of elemental gallium and trifluoroacetic acid at room temperature likewise led to a molecular wheel and furthermore to new discoveries regarding the content of the cavities in the crystal structure.

The reaction of gallium trifluoroacetate in boiling 1,4-dioxane gave the trinuclear basic trifluoroacetate $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (**11**). An increase in reaction temperature is known to lead to oxo-centered trifluoroacetato complexes.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte und Reaktionen werden unter inerten Bedingungen durchgeführt. An einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur^[323] wird unter Argon-Atmosphäre (Lieferqualität 4.8) gearbeitet. Zur Anwendung kommen Schlenkgefäße^[324] und Glasgeräte mit Younghahn, ebenso wird auf Septentechnik zurückgegriffen. Die Glasgeräte werden im Trockenschrank gelagert und gegebenenfalls beim Sekurieren mit einer Heatgun ausgeheizt. Feststoffe, sofern luft- oder feuchtigkeitsempfindlich, werden in einer Inertgasbox der Firma MBraun LABstar MB10 Baujahr 12/2009 (Argon, Lieferqualität 4.8) abgewogen und gelagert. Zur Überführung von Flüssigkeiten werden Einwegspritzen mit Einwegkanülen oder Stahlkanülen verwendet. Die Spritzen werden vor der Benutzung dreimal mit Argon gespült. Zur Filtration kleiner Volumina werden 0,34 μm PTFE-Spritzenfilter eingesetzt.

Der Übersichtlichkeit halber werden bei den Beschreibungen der Synthesen in Kapitel 6.9 „Synthsevorschriften“ die hier genannten Arbeitsmethoden vorausgesetzt.

6.2 Schwingungsspektroskopie

Die Beschreibung der IR-Banden und Ramanlinien erfolgt nach den gängigen Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit, vbr = sehr breit und sharp = scharf

6.2.1 Raman

Zur Aufnahme der Ramanspektren wird ein MultiRam Spektrometer der Firma Boker herangezogen, wobei die im Spektrometer verbaute Nd:YAG-Laserquelle eine Strahlung der Wellenlänge 1064 nm mit einer Maximalleistung von 500 mW emittiert. Der InGaAs-Detektor ermöglicht eine Auflösung von 8 cm^{-1} . Die Ramanspektren werden in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 70 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen. Die Messungen finden bei Raumtemperatur statt. Die Proben werden in einer Inertgasbox in Schmelzpunktröhrchen oder Schraubdeckelgläser abgefüllt und gemessen.

6.2.2 Infrarot

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wird ein Digilab Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer der Firma Bio-Rad herangezogen. Die Messungen erfolgen an Luft mittels ATR-Technik bei Raumtemperatur. Das Spektrometer misst in einem Bereich von 4000 bis 510 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Die hygroskopischen Proben werden in einer Inertgasbox in

Schraubdeckelgläser abgefüllt, wobei größere Kristalle eingesetzt werden, da diese im Vergleich zu Pulver langsamer verwittern.

6.3 Elementaranalyse

Mittels Verbrennungsanalyse werden die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der Verbindungen analysiert. Dazu wird ein EA240 der Firma Perkin-Elmer oder ein vario MICRO cube der Firma elementar eingesetzt. Die Proben werden in einer Inertgasbox in Zinntiegel abgewogen, die Gasdicht verschlossen bis zur Messung inert aufbewahrt werden. Blindwerte der Tiegel mit Argon werden nach der Messung abgezogen.

6.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzspektren werden auf dem Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Eagle II der Firma EDAX aufgenommen. Zur Anregung wird eine Rhodiumröntgenröhre eingesetzt. Die Maximalspannung beträgt 40 kV mit einer Maximalleistung von 40 W. Als Detektor dient ein Silicium-Lithium-Detektor mit Stickstoffkühlung., welcher eine Bestimmung von Elementen ab der Ordnungszahl 12 zuverlässig ermöglicht.

6.5 Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugungsexperimente der Pulverproben werden an einem StadiP Pulverdiffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Dieses arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie. Die verwendete $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung wird mittels Ge(111)-Monochromator erhalten. Die Proben werden in Markröhrchen aus Spezialglas Nr. 10 der Firma Hilgenberg gefüllt. Der Außendurchmesser der Kapillaren beträgt 0,30 mm oder 0,50 mm, mit einer Wandstärke von 0,01 mm. Zur besseren Präparation der Proben werden ausgewählte Exemplare mit Glaspulver des Spezialglases gemörsert. Die Pulverdiffraktogramme werden mit dem Programm Mercury simuliert.

6.6 Kristallographische Strukturbestimmung

6.6.1 Kristallpräparation

6.6.1.1 An einer Stock'schen Vakuumapparatur

Geeignete Kristalle werden unter einem Leica MZ 6 Mikroskop mit Polarisationsfilter ausgewählt. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle werden an einer Stock'schen Vakuumapparatur im Argon-Gegenstrom aus dem Reaktionsgefäß entfernt und auf einen Objektträger mit perfluoriertem Öl überführt.

6.6.1.2 Präparation in Markröhrchen

An einer Stock'schen Vakuumapparatur wird das Lösungsmittel entfernt und die Kristalle werden von anhaftenden Lösemittelresten durch Umspülen mittels Inertgases getrocknet. Alternativ können die Kristalle über eine Fritte vom Lösemittel getrennt und kurze Zeit durch Auslass des Überdruckes an der Fritte getrocknet werden. Geeignete Kristalle werden in einer Inertgasbox in Markröhrchen überführt. Diese Kristalle werden unter einem Polarisationsmikroskop untersucht.

6.6.2 Röntgenbeugungsexperiment

Die Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen werden auf einem Stoe IPDS IIT oder einem Bruker Apex II Diffraktometer durchgeführt. Beide Diffraktometer verwenden graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Messungen finden im Bereich von 100 K bis 287 K statt, wobei mit einer Kühlanlage der Firma Oxford Cryosystem bzw. Flüssig-Stickstoff-Kühlung gekühlt wird.

Die Strukturösungen und Strukturverfeinerungen erfolgen mit dem Programmpaket shelXle in der aktuellen Programmversion.^[325–327] Zur Lösung von fehlgeordneten Molekülen wird das Programm DSR unterstützend eingesetzt.^[193] Die Strukturen werden mit Hilfe des Programmpakets PLATON überprüft.^[183,184,195] Alle in dieser Arbeit gezeigten Strukturbilder werden mit dem Programm Diamond 4.4.0e erstellt.^[328]

6.7 Ionenaustauschchromatographie

Die chromatographischen Untersuchungen mittels anionischer Austauschsäule (Metrosep A Supp 4 – 250/4.0) werden auf einem Metrohm Basic IC plus durchgeführt. Der IC Eluent hat folgende Zusammensetzung: 1,8 mmol/l Na_2CO_3 ; 1,7 mmol/l NaHCO_3 , 10% Aceton.

6.8 Verwendete Chemikalien

Alle benötigten Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgendermaßen getrocknet und gereinigt. Die Chemikalien wurden von gängigen (Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Solvay Fluor, VWR Chemicals, Grüssing) Firmen bezogen.

Trifluoressigsäure:^[49] Destillation mit 10 Vol-% Trifluoressigsäureanhydrid und Lagerung unter Argonatmosphäre-

Trifluoressigsäureanhydrid: Destilliert und unter Argon gelagert.

1,4-Dioxan: Destillation unter Argonatmosphäre und Lagerung über trockenem 4 Å Molsieb.

Indium: Indimpulver (100 Mesh, Qualität 99+ %) wurde nach Lieferung in der Glovebox gelagert und inert abgewogen. Indiumgranalien wurden mit verdünnter Salzsäure angeätzt, um oberflächliche Verunreinigungen und Oxidschichten zu entfernen. Anschließend wird die Granalie mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen um anschließend im Vakuum bei 100 °C getrocknet zu werden. Die Granalien werden in der Glovebox inert abgewogen.

Indium(III)-trifluoracetat: Synthese nach Sartori aus elementarem Indium und Trifluoressigsäure.^[104]

Alkalimetallcarbonate: Eingesetzt wie erhalten.

Alkalimetalltrifluoracetate: Eingesetzt wie erhalten. Ansonsten Synthese aus Alkalimetallcarbonaten nach gängigen Vorschriften.^[65,329] Trocknung durch Einbringen in siedendes Trifluoressigsäureanhydrid und Rühren für mehrere Stunden.

Caesiumfluorid: Eingesetzt wie erhalten. Lagerung unter Argonatmosphäre, Einwiegen in der Glovebox.

Gallium: Reinigung wie bei *Indium (Granalie)* beschrieben. Lagerung in Glovebox unter Argon.

Gallium(III)-chlorid: Eingesetzt wie erhalten. Lagerung unter Argonatmosphäre, Einwiegen in der Glovebox.

Gallium(III)-trifluoracetat: Synthese nach Sartori aus Gallium(III)-chlorid und Trifluoressigsäure.^[104]

6.9 Synthesevorschriften

Der Übersichtlichkeit halber werden bei den Beschreibungen der Synthesen die in Kapitel 6.1 genannten Arbeitsmethoden vorausgesetzt.

6.9.1 Synthese von $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (**1**)

Zu 176 mg (0,39 mmol) Indium(III)-trifluoracetat werden 50 mg (0,37 mmol) Natriumtrifluoracetat gegeben und zusammen gemörsert. Anschließend wird das Gemisch in einen Kolben überführt und mit 4,5 ml 1,4-Dioxan versetzt. Der Ansatz wird bei 80 °C gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Alternativ kann die Temperatur bis zum Sieden der Lösung erhöht werden. Im Laufe von einer Woche (bei Raumtemperatur) bilden sich farblose stäbchenförmige Kristalle von Verbindung **1**.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{InNaO}_{12}$

Molare Masse: 766,08 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3101 (vw, br), 2975 (vw), 2927 (vw), 2905 (vw), 2866 (vw), 1699 (s), 1675 (s), 1592 (vw), 1456 (m), 1376 (vw), 1342 (vw), 1298 (vw), 1259 (vw), 1193 (vs), 1152 (vs), 1118 (s), 1082 (w), 1051 (w), 1015 (vw), 892 (vw), 869 (m), 852 (w), 824 (vw), 792 (w), 726 (m), 628 (vw), 613 (w), 587 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 3163 (vw), 2997 (m), 2940 (m), 2908 (m), 2874 (m), 2792 (vw), 2738 (vw), 1745 (vw), 1711 (vw), 1651 (vw), 1585 (vw), 1552 (vw), 1462 (m), 1447 (m), 1314 (w), 1225 (vw), 1196 (vw), 1172 (vw), 1128 (vw), 1088 (vw), 1054 (vw), 1017 (w), 971 (vw), 856 (vs), 826 (m), 729 (vw), 618 (w), 484 (m), 422 (vw), 310 (vw), 262 (vw), 166 (s), 109 (s), 79 (vs).

Elementaranalyse: C: 24,80 % (ber.: 25,09 %); H: 1,95 % (ber.: 2,11 %).

Röntgenfluoreszenz: außerhalb des Messbereichs.

6.9.2 Synthese von $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2)

Zu einem Gemisch aus 185 mg (0,40 mmol) Indium(III)-trifluoracetat und 80 mg (0,50 mmol) Natriumtrifluoracetat (in der Glovebox gemörsert) werden 6,0 ml 1,4-Dioxan gegeben. Der Ansatz wird bei 80 °C gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Alternativ kann die Temperatur bis zum Sieden der Lösung erhöht werden. Im Laufe von einer Woche bildet sich weißes kristallines Pulver, welches weiter aus der Mutterlauge langsam umkristallisiert wird. Im Laufe von zwei Wochen bilden sich während Lagerung bei Raumtemperatur farblose stäbchenförmige Kristalle von **2**.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{InKO}_{12}$

Molare Masse: 782,19 g/mol

IR [cm^{-1}]: 2985 (vw), 2932 (vw), 2903 (vw), 2875 (vw), 1798 (vw), 1695 (vs), 1586 (vw), 1485 (vw), 1458 (vw), 1430 (m), 1374 (vw), 1342 (vw), 1298 (vw), 1263 (vw), 1186 (vs), 1148 (vs), 1115 (s), 1081 (w), 1049 (vw), 891 (vw), 875 (m), 847 (w), 793 (m), 738 (w), 724 (m), 614 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 2987 (m), 2930 (vw), 2904 (vw), 2875 (vw), 2797 (vw), 2738 (vw), 1723 (vw), 1699 (vw), 1489 (vw), 1444 (w), 1343 (vw), 1314 (vw), 1226 (vw), 1191 (vw), 1099 (vw), 1020 (vw), 879 (w), 849 (m), 835 (w), 800 (w), 727 (w), 617 (w), 485 (w), 446 (w), 422 (w), 363 (w), 304 (w), 271 (w), 92 (vs).

Elementaranalyse: C: 24,67 % (ber.: 24,57 %); H: 2,10 % (ber.: 2,06 %).

Röntgenfluoreszenz [Atom-%]: K: 41,55 % (ber.: 50,00 %); In: 58,45 % (ber.: 50,00 %).

Die abweichenden Werte in der Röntgenfluoreszenzanalyse werden auf eine Überlagerung der Linien von Kalium und Indium zurückgeführt.

6.9.3 Synthese von Cs[In(O₂CCF₃)₄(C₄H₈O₂)₂] (3)

Zu 180 mg (0,40 mmol) Indium(III)-trifluoracetat werden 100 mg (0,40 mmol) Caesiumtrifluoracetat gegeben und mit 7 ml 1,4-Dioxan versetzt. Der Ansatz wird bei 80 °C erwärmt bis eine klare Lösung vorliegt. Alternativ kann die Temperatur bis zum Sieden der Lösung erhöht werden. Im Laufe von einer Woche bilden sich bei Lagerung bei Raumtemperatur stäbchenförmige Kristalle von **3**.

Summenformel: C₁₆H₁₆CsF₁₂InO₁₂

Molare Masse: 876,00 g/mol

IR [cm⁻¹]: 3163 (w, br), 2972 (vw), 2931 (vw), 2872 (vw), 2901 (vw), 2705 (vw), 2583 (vw), 1786 (vw), 1699 (s), 1674 (m), 1652 (s), 1584 (vw), 1474 (vw), 1458 (vw), 1420 (w), 1374 (vw), 1299 (vw), 1261 (vw), 1186 (vs), 1143 (vs), 1116 (vs), 1083 (w), 1062 (vw), 1046 (vw), 1014 (vw), 893 (vw), 872 (m), 844 (w), 827 (vw), 791 (m), 723 (m), 699 (vw), 613 (vw), 579 (vw), 522 (vw), 365 (vw), 354 (vw).

Raman [cm⁻¹]: 3012 (w), 2983 (w), 2938 (w), 2907 (w), 2877 (w), 2793 (vw), 2742 (vw), 2678 (vw), 1745 (vw), 1706 (vw), 1463 (vw), 1446 (m), 1418 v(w), 1333 (vw), 1314 (m), 1225 (vw), 1186 (vw), 1128 (vw), 1064 (w), 1016 (vw), 850 (s), 829 (s), 728 (vw), 618 (w), 506 (m), 484 (m), 462 (m), 418 (m), 302 (m), 165 (m), 80 (vs) .

Elementaranalyse: C: 21,61 % (ber.: 21,94 %); H: 1,64 % (ber.: 1,84 %).

6.9.4 Synthese von $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (**4**)

Zu einem Gemisch aus 64 mg (0,33 mmol) Indium(III)-trifluoracetat und 74 mg (0,16 mmol) Rubidiumtrifluoracetat werden 7,0 ml 1,4-Dioxan gegeben. Der Ansatz wird bei 90 °C gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Im Laufe von einer Woche bildet sich weißes kristallines Pulver, welches weiter aus der Mutterlauge langsam umkristallisiert wird. Im Laufe von vier Tagen bilden sich während Lagerung bei Raumtemperatur farblose stäbchenförmige Kristalle von **4**.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_{15}\text{InO}_{12}\text{Rb}_2$

Molare Masse: 938,94 g/mol

IR [cm^{-1}]: 2982 (vw), 2932 (vw), 2874 (vw), 1698 (vs), 1458 (vw), 1426 (m), 1374 (vw), 1298 (vw), 1263 (vw), 1187 (vs), 1146 (vs), 1116 (s), 1082 (m), 1048 (vw), 892 (vw), 874 (m), 845 (w), 792 (m), 737 (w), 723 (m), 614 (vw), 521 (vw), 504 (vw), 463 (vw), 420 (vw), 379 (vw), 371 (vw), 362 (vw), 353 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 2983 (w), 2930 (vw), 2903 (vw), 2874 (vw), 2796 (vw), 2737 (vw), 1719 (vw), 1487 (vw), 1446 (vw), 1432 (w), 1342 (vw), 1314 (vw), 1225 (vw), 1190 (vw), 1130 (vw), 1103 (vw), 1019 (vw), 880 (w), 836 (m), 727 (vw), 616 (vw), 486 (w), 445 (w), 421 (w), 301 (w), 88 (vs).

Elementaranalyse: C: 17,42 % (ber.: 17,91 %); H: 0,80 % (ber.: 0,86 %).

Röntgenfluoreszenz [Atom-%]: Rb: 70,80 % (ber.: 66,67 %); In: 29,20 % (ber.: 33,33 %).

6.9.5 Synthese von $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**5**)

451 mg (1,0 mmol) Indium(III)-trifluoracetat werden mit 96 mg (0,5 mmol) Caesiumacetat in 8 ml 1,4-Dioxan bei 80 °C gerührt bis die Lösung klar ist. Nach Lagerung für zwei Wochen bei Raumtemperatur bilden sich dünne stäbchenförmige Kristalle von **5**.

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cs}_2\text{F}_{19}\text{InO}_{26}$

Molare Masse: 1676,39 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3131 (vw), 2972 (vw), 2923 (vw), 2898 (vw), 2864 (w), 2762 (vw), 2700 (vw), 1784 (vw), 1721 (m), 1716 (m), 1665 (m), 1591 (vw), 1553 (vw), 1455 (w), 1445 (m), 1370 (vw), 1294 (vw), 1258 (vw), 1188 (vs), 1148 (vs), 1117 (vs), 1083 (m), 1048 (vw), 891 (vw), 872 (m), 846 (w), 791 (w), 725 (m), 659 (vw), 613 (w).

Raman [cm^{-1}]: 3033 (vw), 2977 (m), 2944 (w), 2896 (vw), 2864 (m), 2787 (vw), 2726 (vw), 2671 (vw), 1736 (vw), 1462 (w), 1447 (w), 1423 (vw), 1310 (w), 1221 (vw), 1129 (vw), 1106 (vw), 1064 (vw), 1018 (vw), 952 (vw), 853 (m), 837 (s), 730 (vw), 617 (vw), 511 (vw), 487 (w), 439 (vw), 421 (vw), 325 (vw), 299 (vw), 182 (w), 76 (vs).

Elementaranalyse: C: 23,05 % (ber.: 28,66 %); H: 2,37 % (ber.: 3,37 %).

Ionenchromatographie: F^- : 1,04 % (ber.: 1,33 %); CF_3COO^- : 34,50 % (ber.: 40,45 %).

Röntgenfluoreszenz [Atom-%]: Cs: 65,56 % (ber.: 66,67 %); In: 34,44 % (ber.: 33,33 %).

6.9.6 Synthese von $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (**5a**)

182 mg (0,40 mmol) Indium(III)-trifluoracetat werden mit 30 mg (0,20 mmol) Caesiumfluorid zusammen gemörstert und mit 5 ml 1,4-Dioxan versetzt. Das Gemisch wird bei 80 °C gerührt bis die Lösung klar ist. Nach einer Woche bilden sich dünne Nadeln neben makrokristallinem Pulver. Mittels mehrmaliger Umkristallisation und anschließender Filtration der Reaktionslösung bilden sich bei Raumtemperatur im Laufe mehrerer Tage Kristalle von **5a**.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cs}_2\text{F}_{13}\text{InO}_{14}$

Molare Masse: 1116,01 g/mol

IR [cm^{-1}]: 2976 (vw), 2925 (vw), 2904 (vw), 2869 (vw), 1790 (vw), 1701 (vs), 1680 (m), 1656 (m), 1586 (vw), 1457 (vw), 1419 (w), 1372 (vw), 1296 (vw), 1260 (vw), 1194 (vs), 1151 (vs), 1117 (s), 1082 (w), 1049 (w), 892 (vw), 872 (m), 849 (w), 824 (vw), 793 (m), 725 (s), 614 (w).

Raman [cm^{-1}]: 2981 (m), 2898 (w), 2867 (w), 2784 (vw), 2730 (vw), 2675 (vw), 1711 (vw), 1650 (vw), 1463 (w), 1448 (w), 1423 (vw), 1311 (w), 1223 (vw), 1195 (vw), 1129 (vw), 1104 (vw), 1016 (w), 855 (m), 836 (m), 731 (w), 617 (w), 487 (w), 442 (w), 423 (w), 310 (w), 265 (w), 147 (m), 80 (vs).

Elementaranalyse: C: 20,02 % (ber.: 21,52 %); H: 1,78 % (ber.: 2,17%).

Ionenchromatographie: F^- : 0,89 % (ber.: 1,20 %); CF_3COO^- : 43,01 % (ber.: 42,69 %).

Röntgenfluoreszenz [Atom-%]: Cs: 70,68 % (ber.: 66,67 %); In: 29,32 % (ber.: 33,33 %).

6.9.7 Synthese von $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6)

150 mg (1,3 mmol) Indium Pulver werden in der Intertgasbox abgewogen und mit wenig Trifluoressigsäure 0,2 ml (2,6 mmol) in einem Schlenkrohr zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird nicht gerührt, sondern das Schlenkrohr wird ruhig gelagert. Im Laufe von drei Wochen bilden sich Plättchen, die sofort vom nicht umgesetzten Indium und der Trifluoressigsäure abgetrennt und weitergehend untersucht werden.

Summenformel: $\text{C}_6\text{HF}_{10}\text{InO}_6$

Molare Masse: 473,87 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3643 (vw), 1785 (vw), 1645 (vs), 1490 (w), 1480 (w), 1447 (vw), 1203 (vs), 1153 (vs), 939 (vw), 858 (w), 788 (m), 725 (m), 672 (vw), 623 (vw), 525 (vw), 484 (vw), 365 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 2965 (vw), 2881 (vw), 2840 (vw), 1796 (vw), 1698 (vw), 1613 (w), 1491 (s), 1315 (vw), 1199 (vw), 865 (vs), 811 (vw), 731 (vw), 619 (vw), 491 (w), 399 (vw), 314 (w), 292 (w), 179 (m), 158 (m), 74 (m).

Elementaranalyse: C: 14,69 % (ber.: 15,21 %); H: 0,11 % (ber.: 0,21 %).

Ionenchromatographie: F^- : 0,91 % (ber.: 4,01 %); CF_3COO^- : 71,11 % (ber.: 71,55 %).

6.9.8 Synthese von $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7)

1,73 g (15,07 mmol) Indium Granalien werden in der Intertgasbox abgewogen und mit einem großen Überschuss von 10 ml (130,68 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Tage gerührt. Es bildet sich ein weißes Pulver, das im Kolben zunächst sedimentiert. Das elementare Indium ist zu diesem Zeitpunkt vollständig umgesetzt.

Das weiße Pulver wird von der Reaktionslösung getrennt und als Indium(III)trifluoracetat identifiziert. Die Reaktionslösung wird filtriert und in einen weiteren Schlenk Kolben überführt, welcher ruhig gelagert wird. Aus dieser Reaktionslösung bildet sich im Laufe mehrerer Tage kristallines Material, welches weiter untersucht wird.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_2\text{F}_{25}\text{In}_3\text{O}_{16}$

Molare Masse: 1269,59 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3642 (vw), 1790 (vw), 1694 (w), 1634 (vs), 1480 (vw), 1444 (vw), 1431 (vw), 1185 (vs), 1153 (vs), 945 (vw), 855 (vw), 792 (w), 726 (m), 694 (vw), 671 (vw), 615 (vw), 521 (vw), 490 (vw), 446 (vw), 424 (vw), 377 (vw), 360 (vw), 354 (vw).

F-IR [cm^{-1}]: 672 (m), 636 (s), 616 (vs), 521 (vs), 487 (vs), 449 (m), 425 (m), 313 (w), 278 (vs), 206 (m), 137 (m), 125 (m), 102 (m), 92 (w), 76 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 1793 (vw), 1703 (vw), 1651 (vw), 1628 (vw), 1489 (m), 1447 (vw), 1186 (vw), 1136 (vw), 865 (vs), 803 (vw), 735 (vw), 621 (w), 491 (w), 429 (w), 399 (w), 312 (m), 250 (vw), 213 (w), 145 (vs), 75 (vs).

Elementaranalyse: C: 14,18 % (ber.: 15,14 %); H: 0,21 % (ber.: 0,16 %).

Ionenchromatographie: F^- : 1,77 % (ber.: 1,49 %); CF_3COO^- : 74,63 % (ber.: 71,22 %).

Die Abweichungen der ionenchromatographischen Untersuchung kann auf die Disproportionierungsreaktion des niedervalenten Indium(I) in der Verbindung durch den Eluenten zurückgeführt werden. Dabei zerfällt Indium(I) zu Indium(III) und elementarem Indium. Letzteres fällt als Feststoff aus.

Pulverdiffraktometrie: Die gemessenen Daten stimmen gut mit den simulierten Werten überein.

6.9.9 Synthese von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8)

Zuvor bei 80 °C im Hochvakuum getrocknetes $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7) (370 mg; 0,8 mmol) wird in der Inertgasbox zusammen mit 124 mg (1,0 mmol) Lithiumtrifluoracetat abgewogen und anschließend mit 7 ml 1,4-Dioxan versetzt. Die Reaktionslösung wird bei 80 °C gerührt und heiß filtriert. Anschließend kristallisieren dünne Plättchen neben wenig elementarem Indium aus.

Summenformel: $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{F}_{36}\text{In}_6\text{O}_{42}$

Molare Masse: 2781,94 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3117 (w, br), 2976 (w), 2930 (w), 2898 (w), 2869 (w), 1700 (s), 1677 (s), 1658 (s), 1591 (vw), 1454 (w), 1376 (vw), 1298 (vw), 1259 (vw), 1192 (vs), 1149 (vs), 1116 (vs), 1082 (m), 1047 (w), 1015 (vw), 892 (vw), 869 (m), 851 (m), 824 (w), 793 (m), 725 (m), 612 (w), 589 (w), 582 (w).

F-IR [cm^{-1}]: 695 (m), 615 (vs), 583 (s), 523 (s), 474 (s), 447 (m), 279 (vs), 219 (m), 147 (m), 134 (m), 100 (vw), 76 (vw), 54 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 3021 (vw), 2981 (w), 2908 (vw), 2873 (vw), 2792 (vw), 2739 (vw), 1700 (vw), 1649 (vw), 1461 (w), 1399 (vw), 1312 (w), 1223 (vw), 1196 (vw), 1173 (vw), 1128 (vw), 1053 (vw), 1015 (vw), 858 (s), 824 (w), 730 (vw), 621 (vw), 483 (w), 446 (w), 310 (w), 294 (w), 263 (w), 206 (w), 164 (vs), 112 (s), 84 (s).

Elementaranalyse: C: 17,83 % (ber.: 24,18 %); H: 1,1 % (ber.: 2,32 %).

Die Werte für den Kohle- und Wasserstoffgehalt sind zu gering, was auf einen Verlust von Lösemittelresten durch Verwitterung der Verbindung nach der Entnahme aus dem Lösungsmittel zurückzuführen ist.

6.9.10 Synthese von $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**)

Zu 100 mg (0,22 mmol) Indium(III)-trifluoracetat werden 3 ml 1,4-Dioxan gegeben und für einen Tag gerührt. Da der Feststoff nicht vollständig in Lösung gegangen ist und viele Schwebstoffe in der Probe sind, wird wiederum 1 ml 1,4-Dioxan hinzugegeben und für einen Tag gerührt. Diese Prozedur wird nach einem weiteren Tag wiederholt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und in einen weiteren Kolben zur Kristallisation überführt. Die Umsetzung erfolgt dabei während der gesamten Durchführung bei Raumtemperatur. Im Laufe einiger Tage bildet sich kristallines Material von **9**.

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{F}_{18}\text{In}_2\text{O}_{24}$

Molare Masse: 1436,36 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3168 (vw, br), 3115 (vw, br), 2968 (vw), 2923 (vw), 2898 (vw), 2861 (w), 2700 (vw), 2571 (vw), 1785 (w), 1726 (vw), 1693 (m), 1654 (s), 1597 (vw), 1474 (w), 1456 (vw), 1404 (vw), 1375 (vw), 1294 (vw), 1257 (vw), 1197 (vs), 1152 (vs), 1117 (vs), 1082 (m), 1046 (w), 1013 (vw), 890 (vw), 869 (s), 854 (w), 822 (vw), 793 (w), 726 (m), 699 (vw), 634 (vw), 613 (w), 579 (vw), 559 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 2982 (s), 2915 (w), 2897 (w), 2867 (m), 2790 (vw), 2731 (vw), 2677 (vw), 1789 (vw), 1735 (vw), 1624 (vw), 1592 (vw), 1487 (w), 1462 (w), 1446 (m), 1405 (vw), 1380 (vw), 1311 (m), 1222 (w), 1180 (vw), 1127 (vw), 1107 (vw), 1049 (vw), 1015 (m), 827 (s), 731 (vw), 620 (vw), 484 (w), 424 (w), 349 (vw), 299 (w), 248 (vw), 172 (s), 81 (vs).

Elementaranalyse: C: 27,95 % (ber.: 30,10 %); H: 2,96 % (ber.: 3,37 %).

Die Werte für den Kohle- und Wasserstoffgehalt sind zu gering, was auf einen Verlust von Lösemittelresten durch Verwitterung der Verbindung nach der Entnahme aus dem Lösungsmittel zurückzuführen ist.

6.9.11 Synthese von $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (10)

Zu 266 mg (3,8 mmol) elementarem Gallium in einem Schlenkrohr werden 1,5 ml Trifluoressigsäure gegeben und der Ansatz wird bei Raumtemperatur gelagert. Innerhalb von fünf Monaten bilden sich Kristalle an der Oberfläche des elementaren Galliums und im weiteren Verlauf kristallines Material in der umgebenden Lösung. Die Verbindung wird in Trifluoressigsäure umkristallisiert. Die Erwärmung eines analogen Ansatzes auf 80 °C für mehrere Stunden führte zu keinem höheren Umsatz.

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_2\text{F}_{62}\text{Ga}_8\text{O}_{36}$

Molare Masse: 2746,06 g/mol

IR [cm^{-1}]: 3128 (w, br), 1787 (w), 1662 (vs), 1635 (s), 1594 (w), 1504 (m), 1196 (vs), 1157 (vs), 975 (vw), 878 (w), 869 (w), 794 (m), 731 (m), 703 (vw), 641 (vw), 514 (w), 450 (vw), 396 (w), 379 (w), 362 (vw), 352 (vw).

Pulverdiffraktometrie: Die gemessenen Daten stimmen gut mit den simulierten Werten überein.

6.9.12 Synthese von $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11)

Zu 102 mg (0,25 mmol) Gallium(III)-trifluoracetat werden 3,5 ml 1,4-Dioxan gegeben und mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird heiß filtriert. Nach einer Woche bei Raumtemperatur bilden sich Kristalle, die weitergehend untersucht werden.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_{21}\text{Ga}_3\text{O}_{19}$

Molare Masse: 1192,49 g/mol

IR [cm^{-1}]: 2986 (vw), 2974 (vw), 2929 (vw), 2868 (vw), 1828 (vw), 1759 (w), 1753 (w), 1712 (vs), 1592 (vw), 1571 (vw), 1491 (w), 1458 (vw), 1412 (w), 1382 (vw), 1298 (vw), 1260 (vw), 1234 (w), 1203 (s), 1184 (s), 1175 (s), 1159 (s), 1127 (w), 1083 (vw), 1051 (w), 1016 (vw), 900 (vw), 873 (w), 867 (w), 842 (vw), 822 (vw), 793 (w), 731 (w), 658 (w), 651 (w), 628 (vw), 615 (vw).

Raman [cm^{-1}]: 3062 (w), 3031 (w), 2984 (m), 2911 (vw), 2869 (vw), 1714 (vw), 1653 (vw), 1497 (m), 1466 (vw), 1446 (vw), 1411 (vw), 1315 (vw), 1285 (vw), 1227 (vw), 1170 (vw), 1124 (vw), 1053 (vw), 1015 (vw), 874 (s), 826 (m), 792 (vw), 627 (vw), 519 (vw), 480 (vw), 416 (vw), 336 (vw), 288 (vw), 192 (s), 173 (s), 115 (s).

Elementaranalyse: C: 22,40 % (ber.: 22,16 %); H: 1,45 % (ber.: 1,35 %).

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. Reich, T. Richter, *J. Prakt. Chem.* **1863**, *90*, 172–176.
- [2] D. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. 1st student edition*, CRC Press, Boca Raton **1989**.
- [3] U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, S. Lidin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2155–2159; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *38*, 2017–2020.
- [4] B. Yan, G. Yue, J. M. Owens, J. Yang, S. Guha, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1925–1927.
- [5] S. Calnan, H. M. Uphadhyaya, S. Buecheler, G. Khrypunov, A. Chirila, A. Romeo, R. Hashimoto, T. Nakada, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2340–2343.
- [6] J. R. Bellingham, A. P. Mackenzie, W. A. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2506–2508.
- [7] K. Ozasa, T. Ye, Y. Aoyagi, *Thin Solid Films* **1994**, *246*, 58–64.
- [8] J. Du, X. Chen, C. Liu, J. Ni, G. Hou, Y. Zhao, X. Zhang, *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 815–822.
- [9] S. I. Kim, K. W. Lee, B. B. Sahu, J. G. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54*, 90301–90304.
- [10] Y. Yang, Q. Huang, A. W. Metz, J. Ni, S. Jin, T. J. Marks, M. E. Madsen, A. DiVenere, S.-T. Ho, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 321–324.
- [11] S.-M. Park, K. Ebihara, T. Ikegami, B.-J. Lee, K.-B. Lim, P.-K. Shin, *Curr. Appl. Phys.* **2007**, *7*, 474–479.
- [12] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6451–6461.
- [13] K. Soulantica, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 553–557.
- [14] M. Abtew, G. Selvaduray, *Mater. Sci. Eng.: R* **2000**, *27*, 95–141.
- [15] H. Schoeller, J. Kim, S. Park, J. Cho, *MRS Proc.* **2006**, *968*, 627.
- [16] H. Schoeller, J. Cho, *J. Mater. Res.* **2009**, *24*, 386–393.
- [17] T. H. Chan, C. J. Li, M. C. Lee, Z. Y. Wei, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1181–1192.
- [18] V. Nair, C. N. Jayan, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1091–1094.
- [19] X.-H. Yi, J. X. Haberman, C.-J. Li, *Synth. Commun.* **2006**, *28*, 2999–3009.
- [20] T. D. Haddad, L. C. Hirayama, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 642–649.
- [21] D. Kumar, S. R. Vemula, N. Balasubramanian, G. R. Cook, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2169–2178.

Literaturverzeichnis

- [22] B. W. Yoo, S. K. Hwang, D. Y. Kim, J. W. Choi, J. J. Ko, K. I. Choi, J. H. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4813–4815.
- [23] H. Schick, R. Ludwig, K.-H. Schwarz, K. Kleiner, A. Kunath, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1218–1220; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1191–1193.
- [24] H. Schick, R. Ludwig, K.-H. Schwarz, K. Kleiner, A. Kunath, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3161–3164.
- [25] K.-H. Schwarz, K. Kleiner, R. Ludwig, H. Schick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1247–1249.
- [26] L.-C. Chao, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2253–2255.
- [27] S. Araki, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *17*, 1286–1287.
- [28] C. J. Moody, M. R. Pitts, *Synlett* **1998**, *1998*, 1028.
- [29] M. R. Pitts, J. R. Harrison, C. J. Moody, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, *9*, 955–977.
- [30] B. C. Ranu, S. K. Guchhait, A. Sarkar, *Chem. Commun.* **1998**, *19*, 2113–2114.
- [31] J. Podlech, T. C. Maier, *Synthesis* **2003**, *5*, 633–655.
- [32] B. C. Ranu, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *13*, 2347–2356.
- [33] Z.-L. Shen, S.-Y. Wang, Y.-K. Chok, Y.-H. Xu, T.-P. Loh, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 271–401.
- [34] P. Cintas, *Synlett* **1995**, *11*, 1087–1096.
- [35] A. Gualandi, L. Mengozzi, C. Wilson, P. Cozzi, *Synthesis* **2014**, *46*, 1321–1328.
- [36] B. C. Ranu, U. Jana, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8212–8216.
- [37] S. Aldridge, A. J. Downs, *The chemistry of the group 13 metals Aluminium, Gallium, Indium, and Thallium, 1st Ed.*, Wiley, Hoboken, NJ **2011**.
- [38] N. N. Greenwood, *Chemistry of the Elements, 2nd Ed.*, Elsevier Science, Burlington **2012**.
- [39] J. J. Habeeb, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, *18*, 1815–1816.
- [40] C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, *2*, 250–251.
- [41] J. G. Contreras, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2596–2599.
- [42] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 639–640.
- [43] O. T. Beachley, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666–4668.
- [44] J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, J. D. Gordon, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *666*, 3–5.

Literaturverzeichnis

- [45] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5331–5334; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207–5210.
- [46] S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13041–13045.
- [47] J. A. J. Pardoe, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2–45.
- [48] W. Uhl, *Organoelement Compounds Possessing Al–Al, Ga–Ga, In–In, and Tl–Tl Single Bonds* in: *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 51* (Hrsg.: R. West, A. F. Hill), Elsevier textbooks, s.l., 53–108.
- [49] J. B. Milne, *Trifluoroacetic Acid* in: *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Academic Press, Cambridge MA **1978**, 1–52.
- [50] K. F. Eidman, P. J. Nichols, *Trifluoroacetic Acid* in: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd. **2001**, 1–5.
- [51] F. Swarts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1922**, *8*, 343–370.
- [52] R. E. Banks, J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 71–108.
- [53] J. H. Simons, W. J. Harland, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 55.
- [54] G. Siegemund, W. Schwertfeger, A. Feiring, B. Smart, F. Behr, H. Vogel, B. McKusick, *Fluorine Compounds, Organic* in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**, 470–472.
- [55] S. E. López, J. Salazar, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *156*, 73–100.
- [56] W. G. Dauben, A. Chollet, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1583–1586.
- [57] A. McCluskey, D. M. Mayer, D. J. Young, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5217–5218.
- [58] R. Wakharkar, M. Sahasrabudde, H. Borate, M. Gurjar, *Synthesis* **2004**, *11*, 1830–1834.
- [59] R. M. Cory, B. M. Ritchie, A. M. Shrier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6789–6792.
- [60] S. S. Canan Koch, A. R. Chamberlin, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 829–833.
- [61] S. Takano, K. Ohashi, T. Sugihara, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 203–206.
- [62] G. S. Fujioka, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2451–2454.
- [63] C. D. Garner, B. Hughes, *Inorganic Compounds containing the Trifluoroacetate Group* in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Hrsg.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, Cambridge MA. **1975**, 1–47.
- [64] P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3913–3915.
- [65] R. Hara, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4285–4287.
- [66] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1951**, *0*, 584–587.

Literaturverzeichnis

- [67] K. T. Dissanayake, L. M. Mendoza, P. D. Martin, L. Suescun, F. A. Rabuffetti, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 170–176.
- [68] A. R. Khosropour, M. M. Khodaei, K. Ghozati, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 304–305.
- [69] A. R. Khosropour, M. M. Khodaei, M. Kookhazadeh, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1725–1728.
- [70] D. G. Niyogi, S. Singh, R. D. Verma, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *70*, 237–240.
- [71] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, *Thin Solid Films* **1997**, *304*, 252–255.
- [72] M. F. Oszajca, K. V. Kravchyk, M. Walter, F. Krieg, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, *Nanoscale* **2015**, *7*, 16601–16605.
- [73] S. Mishra, S. Daniele, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8379–8448.
- [74] S. Mishra, E. Jeanneau, A.-L. Bulin, G. Ledoux, B. Jouguet, D. Amans, A. Belsky, S. Daniele, C. Dujardin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12633–12643.
- [75] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426–6436.
- [76] C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6831–6847.
- [77] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, 1st Ed.*, Springer-Verlag, Wien **2013**.
- [78] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 2077–2079.
- [79] A. Llordés, K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M. K. van Bael, X. Obradors, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1686–1694.
- [80] T. Araki, M. Hayashi, H. Fuke, *Phys. Procedia* **2012**, *36*, 520–525.
- [81] O. Casta, A. Cavallaro, A. Palau, J. C. Gonz, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Pinol, A. Pomar, *Supercond. Sci. Technol.* **2003**, *16*, 45–53.
- [82] K. I. Goldberg, A. S. Goldman, *Activation and Functionalization of C-H Bonds, ACS symposium series, Vol. 885*, American Chemical Society, Washington D.C. **2004**.
- [83] J. R. Avalani, D. S. Patel, D. K. Raval, *J. Chem. Sci.* **2012**, *124*, 1091–1096.
- [84] T. J. Boyle, H. D. Pratt, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, P. G. Clem, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5095–5103.
- [85] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *AIChE J.* **2001**, *47*, 2384–2389.
- [86] P. J. Carvalho, V. H. Alvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Aznar, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6803–6812.
- [87] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.

Literaturverzeichnis

- [88] A. S. Khan, Z. Man, M. A. Bustam, C. F. Kait, Z. Ullah, A. Sarwono, C. D. Wilfred, *Procedia Eng.* **2016**, *148*, 1332–1339.
- [89] T. Morita, K. Miki, A. Nitta, H. Ohgi, P. Westh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22170–22178.
- [90] A. Podgoršek, M. Macchiagodena, F. Ramondo, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1753–1763.
- [91] A. Shaabani, A. Rahmati, B. Aghaaliakbari, J. Safaei-Ghomi, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 65–70.
- [92] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [93] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *13*, 965–967.
- [94] A. J. Downs, *Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium, 1st Ed.*, Blackie Acad. & Professional, London **1993**.
- [95] C. R. Samanamú, P. M. Lococo, A. F. Richards, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 4037–4043.
- [96] R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [97] H. J. Haupt, F. Neumann, B. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 234–240.
- [98] C. A. López, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2009**, *105*, 98.
- [99] W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Shafferman, *J. Chem. Soc.* **1958**, *0*, 3648–3652.
- [100] J. Pless, W. Bauer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 142; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 147–148.
- [101] P. G. M. Wuts, *Bortrifluoracetat* in: *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis* (Hrsg.: P. G. M. Wuts, T. W. Greene), *5th Ed.*, John Wiley & Sons Inc., New York **2014**, 895–1193.
- [102] M. T. Garcia-Lopez, R. Gonzalez-Muniz, M. T. Molinero, J. Del Rio, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 295–300.
- [103] J. Briody, G. Marshall, *Synthesis* **1982**, *11*, 939–940.
- [104] P. Sartori, J. Fazekas, J. Schnackers, *J. Fluorine Chem.* **1972**, *1*, 463–471.
- [105] C. Fritz, G. Scholz, M. Feist, E. Kemnitz, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11351–11360.
- [106] S. N. Misra, M. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2006**, *11*, 157–165.
- [107] C. Nikolaou, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2009**.
- [108] General Electric (M. S. Jaffe), US2849339 (08.04.1958) [**1958**, 347617].
- [109] H. C. Clark, A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 61–71.

Literaturverzeichnis

- [110] S. Kumar, R. Thomann, T. Nann, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 543–546.
- [111] T. Nann, S. K. Ibrahim, P.-M. Woi, S. Xu, J. Ziegler, C. J. Pickett, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1618–1622; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1574–1577.
- [112] V. Morizur, J. Szafranek, D. Bonhomme, S. Olivero, J. R. Desmurs, E. Duñach, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6813–6817.
- [113] D. Danilo, J. F. C. Mario, H. Michael, C. Weizhe, J. Wei, *Arkivoc* **2005**, *3*, 77–96.
- [114] D. Dini, M. J. F. Calvete, M. Hanack, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8515–8522.
- [115] G. Genchev, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [116] A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, G. McGillivray, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2423–2426.
- [117] M. L. dos Santos, G. C. de Magalhães, R. Braz Filho, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 15–19.
- [118] E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2175–2177.
- [119] W. Lau, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6720–6732.
- [120] M. A. Schwartz, I. S. Mami, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1239–1240.
- [121] D. A. Burnett, D. J. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5662–5667.
- [122] M. P. Sibi, N. E. Carpenter, *Thallium(III) Trifluoroacetate* in: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd., New York **2001**, 1–4.
- [123] B. G. Hashiguchi, M. M. Konnick, S. M. Bischof, S. J. Gustafson, D. Devarajan, N. Gunsalus, D. H. Ess, R. A. Periana, *Science* **2014**, *343*, 1232–1237.
- [124] C. R. King, S. J. Gustafson, B. R. Black, S. K. Butler, M. M. Konnick, R. A. Periana, B. M. Hashiguchi, D. H. Ess, *Organometallics* **2016**, *36*, 109–113.
- [125] Z. L. Mensinger, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3505–3507.
- [126] Daniel Czajkowski, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [127] B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1551–1555.
- [128] M. M. Amini, M. Yadavi, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, m492-m494.
- [129] M. M. Amini, M. Yadavi, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, m495-m497.
- [130] A. B. Blake, A. Yavari, H. Kubicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *15*, 796.
- [131] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *85*, 17–24.

Literaturverzeichnis

- [132] A. B. Blake, A. Yavari, W. E. Hatfield, C. N. Sethulekshmi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 12, 2509–2520.
- [133] K. S. Gavrilenko, A. Vértes, G. Vanko, L. F. Kiss, A. W. Addison, T. Weyhermüller, V. V. Pavlishchuk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 12, 3347–3355.
- [134] J.-X. Dai, F.-H. Wu, A. Rothenberger, Q.-F. Zhang, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2007**, 62, 1117–1122.
- [135] M. Lu, T. Chen, M. Wang, G. Jiang, T. Lu, G. Jiang, J. Du, *J. Mol. Struct.* **2014**, 1060, 131–137.
- [136] R. Manchanda, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 245, 91–95.
- [137] A. K. Singh, A. K. Singh, *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, 96, 986–991.
- [138] S. A. Fouda, B. C. Y. Hui, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3213–3220.
- [139] S. Zhang, S. Liang, X. Wang, J. Long, Z. Li, L. Wu, *Catal. Today* **2011**, 175, 362–369.
- [140] S. Ito, K. Inoue, M. Mastumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6450–6452.
- [141] C. Bilgrien, S. Davis, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3786–3787.
- [142] S. A. Fouda, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1–8.
- [143] H. Hatop, M. Ferbinteanu, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Schiefer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1022–1025.
- [144] E. V. Dikarev, B. Li, *J. Cluster Sci.* **2004**, 15, 437–449.
- [145] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927–942.
- [146] T. Timofte, S. Pitula, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10938–10940.
- [147] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chemistry* **2009**, 15, 1966–1976.
- [148] W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *New J. Chem.* **2017**, 41, 1677–1686.
- [149] S. Mishra, G. Ledoux, E. Jeanneau, S. Daniele, M.-F. Joubert, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1490–1502.
- [150] S. Mishra, S. Daniele, G. Ledoux, E. Jeanneau, M.-F. Joubert, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3756–3758.
- [151] B. D. Dhanapala, H. N. Munasinghe, L. Suescun, F. A. Rabuffetti, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13311–13320.
- [152] J. Labeguerie, P. Gredin, J. Marrot, A. Kozak, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3197–3205.
- [153] N. Bulc, L. Golič, J. Šiftar, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, 39, 176–178.

Literaturverzeichnis

- [154] R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, V. V. Tkachev, G. V. Shilov, *J. Struct. Chem.* **2017**, *58*, 207–210.
- [155] J. J. Wei, N. Zhang, Y. L. Wang, Q. Y. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2011**, *67*, 145–148.
- [156] J. J. Habeeb, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *3*, 243–247.
- [157] H. D. Hausen, H. U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *398*, 119–128.
- [158] W. Lindel, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 167–174.
- [159] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 120–130.
- [160] J. Zhang, S. Chen, X. Bu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5514–5517; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5434–5437.
- [161] Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3342–3347; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3278–3283.
- [162] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244–247.
- [163] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 192–197.
- [164] I. D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry. The bond valence model, 1st Ed.*, Oxford University Press, Oxford **2002**.
- [165] I. Simon, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [166] B. Kugel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2004**.
- [167] E. V. Dikarev, B. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3461–3466.
- [168] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250.
- [169] W. Gonschorek, W. W. Schmahl, H. Weitzel, G. Miehe, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 113.
- [170] J. Labeguerie, P. Gredin, J. Marrot, A. Kozak, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3197–3205.
- [171] U. Müller, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen. Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie, 1st Ed.*, Vieweg & Teubner, Wiesbaden **2012**.
- [172] T. Hahn, H. Fuess, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, M. G. Rossmann, E. Arnold, S. Hall, B. McMahon, *International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry, 5th Ed.*, International Union of Crystallography, Chester **2006**.
- [173] C. P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, M. G. Rossmann, E. Arnold, S. Hall, B. McMahon, *International Tables for Crystallography. Volume A1: Symmetry relations between space groups, 5th Ed.*, International Union of Crystallography, Chester **2011**.

Literaturverzeichnis

- [174] E. M. W. Janssen, J. C. W. Folmer, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1974**, *38*, 71–76.
- [175] E. M. W. Janssen, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1978**, *57*, 47–57.
- [176] R. Hoppe, D. Fischer, J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1135–1142.
- [177] C. Gottfried, C. Schusterius, *Z. Kristallogr.* **1933**, *1*, 65–73.
- [178] E. Parthe, W. Rieger, *J. Dent. Res.* **1968**, *47*, 829–835.
- [179] Nina van Gellecom, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.
- [180] W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1923**, *21*, 143–161.
- [181] E. Prince, *International tables for crystallography; Vol C: Mathematical, physical and chemical tables, 3rd Ed.*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht **2011**.
- [182] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, 8th Ed.*, Springer Spektrum, Wiesbaden **2015**.
- [183] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [184] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- [185] N. D. Coombs, D. J. Watkin, S. Aldridge, *Anal. Sci.* **2008**, *24*, x167-x168.
- [186] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 718–726.
- [187] J. Lhoste, R. Gervier, V. Maisonneuve, M. Leblanc, K. Adil, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1582–1586.
- [188] Z. Mazej, E. Goresnik, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2806–2812.
- [189] H. Atallah, Elcheikh M., A. Jelle, A. Lough, M. Hmadeh, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 799–806.
- [190] B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2568–2573.
- [191] F. Gándara, B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snejko, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 72–76.
- [192] M. Li, D. Xia, Y. Yang, X. Du, G. Dong, A. Jiang, R. Fan, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *357*, 1702052.
- [193] D. Kratzert, J. J. Holstein, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 933–938.
- [194] Molecular Structure Laboratory, „Trifluoroacetic acid“, <http://xray.chem.wisc.edu/Projects/Molecules/trifluoroaceticacid.html>, abgerufen am 21.12.17.
- [195] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 9–18.
- [196] R. Hoppe, D. Kissel, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 327–340.

- [197] *Bond Energies*, in: *Encyclopedia of inorganic chemistry* (Hrsg.: R. B. King, R. H. Crabtree, C. M. Lukehart, D. A. Atwood and R. A. Scott), 2nd Ed., Wiley, Chichester **2006**.
- [198] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band I, 3rd Ed.*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1975**.
- [199] E. Murad, D. L. Hildenbrand, R. P. Main, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 263–269.
- [200] D. Welti, R. F. Barrow, *Nature* **1951**, 168, 161.
- [201] H. Fitz, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 579–582.
- [202] Z. Mazej, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 19, 3983–3987.
- [203] M. Saad, *Laser Refrigeration of Solids V* **2012**, 8275, 82750D1-82750D16.
- [204] M. Saad, R. Pafchek, P. Foy, Z. Jiang, D. Gardner, P. Hawkins, Workshop on Specialty Optical Fibers, Hong Kong, am 04.-06.11.2015, OSA Publishing, WW4A.3.
- [205] F. Gan, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 184, 9–20.
- [206] G. Fonteneau, I. Chiaruttini, S. Mitachi, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 140, 340–344.
- [207] Y. Messaddeq, M. Poulain, *Mater. Sci. Forum* **1991**, 67-68, 161–168.
- [208] J. Mlek, Y. Messaddeq, S. Inoue, T. Mitsuhashi, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 3082–3086.
- [209] C. Chen, Y. Liu, Q. Fang, L. Liu, J. F. Eubank, N. Zhang, S. Gong, W. Pang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 97, 132–140.
- [210] C. Chen, S. Wang, N. Zhang, Z. Yan, W. Pang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 106, 1–7.
- [211] A. Thirumurugan, S. Natarajan, *Dalton Trans.* **2003**, 17, 3387.
- [212] I. D. Williams, J. Yu, H. Du, J. Chen, W. Pang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 773–776.
- [213] Z. Yi, Y. Yang, K. Huang, G. Li, C. Chen, W. Wang, Y. Liu, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4073–4080.
- [214] R. Dallenbach, P. Tissot, *J. Therm. Anal.* **1977**, 11, 61–69.
- [215] R. Dallenbach, P. Tissot, *J. Therm. Anal.* **1981**, 20, 409–417.
- [216] H. Eloussifi, J. Farjas, P. Roura, J. Camps, M. Dammak, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, 108, 589–596.
- [217] M. Mosiadz, K. L. Juda, S. C. Hopkins, J. Soloducho, B. A. Glowacki, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, 107, 681–691.
- [218] H. K. S. Souza, E. A. Sousa, M. D. M. Paiva, F. M. M. Borges, D. M. A. Melo, H. Scatena, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 93, 959–962.
- [219] N. Rajić, D. Stojakovic, R. Gabrovšek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, 63, 191–195.

Literaturverzeichnis

- [220] J. Farjas, J. Camps, P. Roura, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, *Thermochim. Acta* **2012**, *544*, 77–83.
- [221] D. M. Jollie, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, *8*, 1571–1576.
- [222] T. G. Richmond, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 731.
- [223] T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378–3380; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241–3244.
- [224] T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens, T. Braun, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 931–972.
- [225] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- [226] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183.
- [227] Q. Shen, Y.-G. Huang, C. Liu, J.-C. Xiao, Q.-Y. Chen, Y. Guo, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *179*, 14–22.
- [228] J. Burdeniuc, B. Jedicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154.
- [229] R. A. Gossage, G. Koten, *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis, 1st Ed.*, Springer, Berlin **1999**.
- [230] L. Wang, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18133–18141.
- [231] K. Fuchibe, H. Hatta, K. Oh, R. Oki, J. Ichikawa, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5984–5987; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5890–5893.
- [232] G. B. Deacon, P. C. Junk, D. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *9*, 1484–1489.
- [233] Y.-C. Hou, C.-M. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8116–8117.
- [234] T. G. Richmond, C. E. Osterberg, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8091–8092.
- [235] C. E. Osterberg, M. A. King, A. M. Arif, T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 960–961; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 888–890.
- [236] C. E. Osterberg, T. G. Richmond, *Activation of Carbon–Fluorine Bonds by Oxidative Addition to Low-Valent Transition Metals in: ACS symposium series, Vol. 555* (Hrsg.: J. S. Thrasher), American Chemical Society, Washington DC, 392–404.
- [237] R. M. Ceder, J. Granell, G. Muller, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **1995**, *14*, 5544–5551.
- [238] C. M. Anderson, M. Crespo, G. Ferguson, A. J. Lough, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1992**, *11*, 1177–1181.
- [239] C. Heinemann, N. Goldberg, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 225–229; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 213–217.
- [240] D. D. MacNicol, C. D. Robertson, *Nature* **1988**, *332*, 59–61.
- [241] T. G. Richmond, D. F. Shriver, *Organometallics* **1984**, *3*, 305–314.
- [242] K. Uneyama, H. Amii, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 127–131.

Literaturverzeichnis

- [243] M. Dryzhakov, J. Moran, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3670–3673.
- [244] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *31*, 27–30.
- [245] Y.-X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2582–2583.
- [246] H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184.
- [247] C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946–4953.
- [248] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.
- [249] J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765–774.
- [250] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
- [251] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656–6659; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538–6541.
- [252] M. H. Holthausen, R. R. Hiranandani, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2016–2021.
- [253] J. Zhu, M. Pérez, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1417–1421.
- [254] K. M. Szkop, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3921–3928.
- [255] I. Mallov, T. C. Johnstone, D. C. Burns, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7529–7532.
- [256] B. Pan, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9564–9567.
- [257] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578–1587.
- [258] F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, D. Schichl, *Organometallics* **1996**, *15*, 4119–4121.
- [259] M. A. Khan, C. Peppe, D. G. Tuck, *Organometallics* **1986**, *5*, 525–530.
- [260] B. T. Gregg, K. C. Golden, J. F. Quinn, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3287–3295.
- [261] S. Muthusamy, S. Arulananda Babu, C. Gunanathan, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7897–7901.
- [262] C. Coss, T. Carrocci, R. M. Maier, J. E. Pemberton, R. Polt, *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 2652–2659.
- [263] C. Callaghan, G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Organometallics* **1999**, *18*, 793–795.
- [264] G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, M. D. Francis, J. C. Green, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. L. Suter, D. M. Vickers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *11*, 1715–1721.
- [265] W. Uhl, R. Graupner, I. Hahn, T. Spies, W. Frank, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 355–360.

Literaturverzeichnis

- [266] G. N. Khairallah, T. Waters, A. G. Wedd, R. A. O'Hair, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2018**, *24*, 43–48.
- [267] A. W. Davidson, J. Kleinberg, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 571–575.
- [268] A. D. McElroy, J. Kleinberg, A. W. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 736–739.
- [269] T. A. Annan, J. Gu, Z. Tian, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *21*, 3061.
- [270] G. A. Jeffrey, *Cryst. Rev.* **1995**, *4*, 213–254.
- [271] D. G. Tuck, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 269–276.
- [272] B. H. Freeland, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 475–476.
- [273] H. Zhang, B. Li, E. V. Dikarev, *J. Cluster Sci.* **2008**, *19*, 311–321.
- [274] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1419–1420.
- [275] R. Stadnichenko, B. T. Sterenberg, A. M. Bradford, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *6*, 1212–1216.
- [276] T. Jurca, J. Lummiss, T. J. Burchell, S. I. Gorelsky, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4608–4609.
- [277] T. Jurca, I. Korobkov, G. P. A. Yap, S. I. Gorelsky, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10635–10641.
- [278] H. B. Mansaray, C. Y. Tang, D. Vidovic, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13017–13022.
- [279] K. M. Osman, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9195–9200.
- [280] A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10029–10034.
- [281] J. Yu, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, *J. Solid State Chem.* **1999**, *142*, 241–246.
- [282] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220–223.
- [283] J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1985**, *4*, 983–987.
- [284] T. Okuda, H. Shimoe, M. Monta, A. Nakata, H. Terao, K. Yamada, *J. Mol. Struct.* **1994**, *319*, 197–201.
- [285] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 250–251.
- [286] P. Wei, X.-W. Li, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1999**, *14*, 1287–1288.
- [287] S. T. Liddle, *Molecular metal-metal bonds. Compounds, synthesis, properties, 1st Ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2015**.
- [288] M. J. Taylor, D. G. Tuck, L. Victoriano, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 690–694.
- [289] I. Sinclair, I. J. Worrall, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 695–698.

Literaturverzeichnis

- [290] M. A. Khan, C.eppe, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 601–605.
- [291] K. S. Klimek, C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2000**, *19*, 3085–3090.
- [292] B. F. T. Cooper, *Dissertation*, University of Windsor, Windsor CAN, **2011**.
- [293] W. Uhl, A. Lawerenz, S. Zemke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 979–985.
- [294] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139–154.
- [295] W. Uhl, T. Spies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1059–1064.
- [296] W. Uhl, A. El-Hamdan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *5*, 969–972.
- [297] W. Uhl, A. El-Hamdan, A. Lawerenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *6*, 1056–1062.
- [298] B. F. T. Cooper, H. Hamaed, W. W. Friedl, M. R. Stinchcombe, R. W. Schurko, C. L. B. Macdonald, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6148–6161.
- [299] C. J. Allan, B. F. T. Cooper, H. J. Cowley, J. M. Rawson, C. L. B. Macdonald, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14470–14483.
- [300] C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7619–7622; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7453–7456.
- [301] M. Scholten, R. Dronskowski, T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1741–1745.
- [302] F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3855–3856.
- [303] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070–2071.
- [304] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110–112; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 65–67.
- [305] B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 391–393; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 383–385.
- [306] W. Uhl, S. Melle, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4216–4221.
- [307] K. J. Wynne, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1339–1343.
- [308] M.-C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 932–935.
- [309] H. Małuszyńska, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 1335–1336.
- [310] C. L. B. Macdonald, J. D. Gordon, A. Voigt, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11725–11726.
- [311] S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300–305.
- [312] M. Affronte, A. Ghirri, S. Carretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3468–3470.

Literaturverzeichnis

- [313] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, *18*, 1789–1797.
- [314] E. C. Sañudo, C. A. Muryn, M. A. Helliwell, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, *8*, 801–803.
- [315] R. H. Laye, F. K. Larsen, J. Overgaard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, E. Rentschler, V. Sanchez, S. J. Teat, H. U. Güdel, O. Waldmann, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2005**, *9*, 1125–1127.
- [316] S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele, V. Mendez, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7440–7443.
- [317] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1770–1771; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1701–1702.
- [318] T. Kruter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 597–606.
- [319] A. C. A. Jayasundera, R. J. Goff, Y. Li, A. A. Finch, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 356–360.
- [320] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1260–1264.
- [321] V. Reiland, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2000**.
- [322] M. T. Andras, S. A. Duraj, A. F. Hepp, P. E. Fanwick, M. M. Bodnar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 786–787.
- [323] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154–156.
- [324] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, Vol. 2*, John Wiley & Sons, New York **1969**.
- [325] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [326] P. Müller, *Crystal structure refinement. A crystallographer's guide to SHELXL, Vol. 8*, Oxford Univ. Press, Oxford **2010**.
- [327] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [328] K. Brandenburg, *Diamond 4.4.0e*, Crystal Impact GbR, Bonn **2017**.
- [329] G. K. Surya Prakash, T. Mathew, *Sodium Trifluoroacetate in: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York **2001**, 1–4

8 Anhang

8.1 Tabellen der Auslenkungsparameter und Ortskoordinaten

Tab. 8-1: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	5384(1)	3468(1)	2486(1)	28(1)
Na(1)	5428(1)	3610(1)	5153(1)	34(1)
F(1)	5951(11)	425(7)	3936(9)	172(7)
F(2)	4243(8)	525(4)	4409(4)	107(3)
F(3)	4447(16)	382(7)	3203(5)	177(8)
F(1A)	4800(18)	295(9)	3551(10)	256(17)
F(2A)	6605(16)	574(9)	3474(9)	212(10)
F(3A)	5761(11)	591(6)	4535(5)	114(4)
F(4)	2216(8)	5274(10)	4439(12)	88(4)
F(5)	1770(9)	4809(9)	3298(6)	69(2)
F(6)	1898(10)	3804(14)	4191(9)	93(4)
F(4A)	1948(12)	3622(13)	4160(8)	51(3)
F(5A)	2340(20)	4860(30)	4773(18)	108(9)
F(6A)	1733(11)	4990(20)	3570(30)	95(8)
F(7)	3849(5)	5452(2)	548(2)	124(2)
F(8)	5449(5)	6218(3)	681(3)	144(2)
F(9)	3883(4)	6702(2)	1249(2)	88(1)
F(10)	9194(3)	4797(2)	3547(4)	114(2)
F(11)	9502(2)	3399(2)	3141(2)	67(1)
F(12)	9329(2)	3659(3)	4357(2)	86(1)
F(11A)	9303(19)	4439(11)	4166(10)	67(1)
F(12A)	9360(20)	4239(10)	3029(11)	86(1)
F(10A)	9400(20)	3166(15)	3795(7)	114(2)
O(1)	5464(2)	2123(2)	3024(1)	44(1)
O(2)	4764(3)	2335(2)	4272(2)	59(1)
O(3)	3865(2)	3924(2)	3152(1)	37(1)
O(4)	4528(2)	4811(2)	4173(1)	37(1)
O(5)	5198(2)	4510(2)	1604(1)	35(1)
O(6)	4832(4)	5714(2)	2430(2)	70(1)
O(7)	7094(2)	3951(2)	2897(1)	42(1)
O(8)	6961(2)	3538(2)	4177(2)	51(1)
O(9)	3847(2)	2791(2)	1783(1)	37(1)
O(10)	1642(2)	2454(2)	951(1)	48(1)
O(11)	6564(2)	2766(2)	1535(2)	43(1)
O(12)	8752(2)	1976(2)	935(2)	54(1)
C(1)	5132(4)	1874(3)	3717(2)	56(1)
C(2)	4893(11)	785(7)	3823(5)	75(3)
C(2A)	5618(13)	823(8)	3817(6)	75(3)
C(3)	3758(2)	4435(2)	3760(2)	28(1)
C(4)	2386(9)	4607(14)	3934(13)	41(2)
C(4A)	2422(15)	4440(20)	4070(20)	41(2)
C(5)	4864(3)	5348(2)	1789(2)	38(1)
C(6)	4485(5)	5937(3)	1065(2)	57(1)
C(7)	7499(3)	3780(2)	3589(2)	36(1)
C(8)	8905(3)	3915(3)	3648(2)	42(1)
C(9)	2842(3)	2266(2)	2143(2)	38(1)
C(10)	1646(3)	2586(3)	1795(2)	43(1)
C(11)	2612(3)	3000(3)	610(2)	51(1)
C(12)	3822(3)	2684(3)	931(2)	44(1)
C(13)	7356(4)	3295(4)	981(3)	34(1)
C(14)	8654(4)	2978(3)	1121(3)	38(1)
C(15)	7966(5)	1485(4)	1508(4)	46(1)
C(16)	6649(4)	1767(3)	1361(3)	40(1)
C(13A)	7627(15)	3337(13)	1266(10)	44(5)
C(14A)	8067(15)	2814(10)	553(8)	51(5)
C(15A)	7806(16)	1332(11)	1176(10)	37(4)
C(16A)	7330(11)	1875(8)	1875(7)	34(3)

Anhang

Tab. 8-2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	26(1)	29(1)	30(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
Na(1)	26(1)	37(1)	37(1)	-1(1)	-3(1)	2(1)
F(1)	193(12)	83(6)	240(16)	73(9)	100(12)	81(8)
F(2)	162(8)	51(3)	108(5)	25(3)	8(5)	-37(4)
F(3)	410(20)	52(4)	70(4)	7(3)	-67(7)	-81(9)
F(1A)	430(30)	40(5)	290(30)	-4(11)	-260(30)	-27(10)
F(2A)	300(20)	123(9)	211(14)	98(9)	135(14)	140(12)
F(3A)	178(12)	74(5)	91(6)	45(5)	-19(6)	2(6)
F(4)	52(3)	99(6)	114(7)	-58(5)	19(4)	20(4)
F(5)	36(3)	81(4)	89(4)	-3(3)	-22(3)	14(2)
F(6)	49(4)	79(6)	150(9)	37(5)	41(5)	-4(4)
F(4A)	38(5)	50(5)	64(6)	1(4)	8(4)	-11(3)
F(5A)	70(8)	149(18)	105(11)	-82(12)	50(7)	-29(9)
F(6A)	31(4)	78(11)	175(19)	56(13)	9(7)	18(5)
F(7)	220(5)	75(2)	77(2)	-3(2)	-79(3)	37(2)
F(8)	159(4)	149(4)	124(3)	84(3)	80(3)	32(3)
F(9)	136(3)	58(2)	71(2)	9(1)	0(2)	46(2)
F(10)	32(1)	52(2)	258(6)	5(2)	-19(2)	-8(1)
F(11)	34(1)	105(2)	61(2)	-32(2)	0(1)	22(1)
F(12)	35(1)	180(4)	43(1)	1(2)	-8(1)	9(2)
F(11A)	34(1)	105(2)	61(2)	-32(2)	0(1)	22(1)
F(12A)	35(1)	180(4)	43(1)	1(2)	-8(1)	9(2)
F(10A)	32(1)	52(2)	258(6)	5(2)	-19(2)	-8(1)
O(1)	60(2)	32(1)	41(1)	2(1)	-9(1)	2(1)
O(2)	85(2)	51(2)	41(1)	0(1)	-4(1)	-22(1)
O(3)	33(1)	44(1)	33(1)	-9(1)	2(1)	-1(1)
O(4)	33(1)	44(1)	34(1)	-5(1)	-7(1)	0(1)
O(5)	36(1)	33(1)	37(1)	2(1)	6(1)	4(1)
O(6)	127(3)	43(1)	39(1)	-8(1)	-4(2)	8(2)
O(7)	32(1)	41(1)	52(1)	1(1)	-13(1)	-4(1)
O(8)	33(1)	69(2)	49(1)	-7(1)	4(1)	1(1)
O(9)	34(1)	53(1)	24(1)	-3(1)	2(1)	-16(1)
O(10)	39(1)	72(2)	33(1)	4(1)	-4(1)	-24(1)
O(11)	40(1)	28(1)	61(1)	-7(1)	21(1)	-3(1)
O(12)	37(1)	33(1)	94(2)	5(1)	22(1)	6(1)
C(1)	88(3)	37(2)	43(2)	6(2)	-24(2)	-10(2)
C(2)	130(11)	41(3)	54(3)	13(2)	-5(6)	0(6)
C(2A)	130(11)	41(3)	54(3)	13(2)	-5(6)	0(6)
C(3)	26(1)	30(1)	29(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(4)	31(2)	36(6)	58(6)	-2(4)	6(2)	3(2)
C(4A)	31(2)	36(6)	58(6)	-2(4)	6(2)	3(2)
C(5)	45(2)	34(1)	34(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(6)	91(3)	40(2)	41(2)	5(1)	7(2)	14(2)
C(7)	25(1)	36(1)	48(2)	-9(1)	-3(1)	3(1)
C(8)	26(1)	52(2)	46(2)	-7(2)	-4(1)	4(1)
C(9)	42(2)	45(2)	27(1)	-1(1)	1(1)	-19(1)
C(10)	36(2)	54(2)	38(2)	-3(1)	5(1)	-14(1)
C(11)	50(2)	72(2)	32(2)	8(2)	-3(1)	-28(2)
C(12)	42(2)	62(2)	26(1)	-8(1)	5(1)	-18(2)
C(13)	33(2)	30(2)	38(3)	6(2)	6(2)	5(2)
C(14)	34(2)	37(2)	44(2)	1(2)	6(2)	-1(2)
C(15)	40(3)	30(3)	68(4)	10(3)	8(3)	3(2)
C(16)	36(2)	29(2)	56(3)	-6(2)	8(2)	-2(2)
C(13A)	46(10)	32(8)	53(11)	12(8)	-10(8)	-6(6)
C(14A)	54(9)	46(8)	52(9)	21(7)	29(7)	18(7)
C(15A)	40(8)	23(7)	48(9)	-9(6)	9(7)	-2(5)
C(16A)	34(6)	25(5)	42(7)	3(5)	11(5)	6(5)

Anhang

Tab. 8-3: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	5081(1)	3517(1)	2563(1)	30(1)
K(1)	5207(1)	3570(1)	5389(1)	38(1)
F(1)	4209(7)	463(3)	3272(3)	154(3)
F(2)	5860(6)	616(3)	3855(4)	147(2)
F(3)	4245(6)	603(3)	4504(2)	128(2)
F(4)	1548(8)	3863(10)	3992(9)	129(6)
F(5)	2386(11)	4501(8)	4965(4)	99(3)
F(6)	1798(12)	5287(10)	3984(9)	134(7)
F(4A)	2313(7)	5532(6)	4357(6)	77(3)
F(5A)	1503(6)	4801(8)	3443(5)	102(4)
F(6A)	1824(10)	4132(8)	4548(10)	117(5)
F(7)	4082(7)	5636(3)	604(3)	158(2)
F(8)	5683(5)	6237(4)	897(4)	158(2)
F(9)	4111(4)	6817(2)	1319(2)	100(1)
F(10)	8819(3)	4755(2)	3595(3)	118(2)
F(11)	9214(3)	3426(3)	3197(2)	92(1)
F(12)	9083(3)	3683(3)	4408(2)	78(1)
O(1)	5092(3)	2193(2)	3069(2)	43(1)
O(2)	4230(3)	2389(2)	4273(2)	51(1)
O(3)	3500(2)	3965(2)	3136(1)	35(1)
O(4)	4381(3)	4649(2)	4182(2)	47(1)
O(5)	5021(2)	4600(2)	1735(2)	39(1)
O(6)	4646(3)	5773(2)	2574(2)	57(1)
O(7)	6774(2)	3940(2)	3011(2)	40(1)
O(8)	6799(3)	3278(2)	4220(2)	53(1)
O(9)	3621(2)	2877(2)	1784(1)	37(1)
O(10)	1356(2)	2918(2)	1015(2)	44(1)
O(11)	6168(2)	2850(2)	1574(2)	41(1)
O(12)	8490(3)	2155(2)	1277(2)	49(1)
C(1)	4667(4)	1944(3)	3747(2)	43(1)
C(2)	4746(7)	893(4)	3846(3)	75(2)
C(3)	3523(3)	4395(2)	3787(2)	35(1)
C(4)	2289(13)	4494(15)	4185(11)	51(3)
C(4A)	2249(13)	4724(14)	4015(11)	51(3)
C(5)	4777(3)	5433(3)	1926(2)	39(1)
C(6)	4643(6)	6037(3)	1190(3)	64(1)
C(7)	7247(3)	3677(3)	3665(2)	37(1)
C(8)	8599(3)	3900(3)	3720(2)	40(1)
C(9)	2580(3)	2417(3)	2119(2)	36(1)
C(10)	1458(3)	2903(3)	1864(2)	38(1)
C(11)	2369(4)	3380(3)	688(2)	46(1)
C(12)	3525(4)	2922(3)	926(2)	39(1)
C(13)	7003(4)	3329(3)	1054(3)	47(1)
C(14)	8271(4)	3124(3)	1288(3)	46(1)
C(15)	7669(4)	1685(3)	1783(3)	48(1)
C(16)	6396(4)	1869(3)	1525(3)	46(1)

Anhang

Tab. 8-4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	27(1)	31(1)	33(1)	0(1)	0(1)	1(1)
K(1)	35(1)	38(1)	42(1)	9(1)	-1(1)	-5(1)
F(1)	309(8)	53(2)	100(3)	0(2)	-50(4)	-63(3)
F(2)	165(5)	71(3)	207(6)	31(3)	6(4)	48(3)
F(3)	231(6)	63(2)	91(3)	37(2)	24(3)	-11(3)
F(4)	47(4)	172(10)	170(11)	-66(9)	50(6)	-36(5)
F(5)	115(8)	128(8)	53(4)	1(4)	38(4)	-2(6)
F(6)	116(11)	128(9)	159(14)	75(10)	77(10)	87(9)
F(4A)	49(4)	73(4)	109(6)	-42(4)	9(4)	14(3)
F(5A)	37(3)	174(10)	96(6)	-52(6)	-14(3)	33(4)
F(6A)	98(9)	100(7)	154(12)	42(8)	80(9)	3(6)
F(7)	316(7)	75(3)	82(3)	18(2)	-80(4)	18(3)
F(8)	150(4)	153(4)	171(5)	105(4)	101(4)	44(3)
F(9)	152(4)	59(2)	91(2)	27(2)	29(2)	47(2)
F(10)	52(2)	64(2)	236(5)	48(3)	-42(3)	-24(2)
F(11)	38(2)	164(4)	75(2)	-52(2)	5(1)	15(2)
F(12)	37(2)	145(3)	50(2)	16(2)	-6(1)	-6(2)
O(1)	55(2)	34(1)	39(1)	4(1)	-1(1)	2(1)
O(2)	57(2)	52(2)	43(2)	1(1)	1(1)	-15(1)
O(3)	29(1)	41(1)	34(1)	-6(1)	0(1)	1(1)
O(4)	54(2)	44(2)	43(2)	-2(1)	-16(1)	-3(1)
O(5)	42(2)	31(1)	45(2)	4(1)	6(1)	6(1)
O(6)	83(2)	38(2)	52(2)	-4(1)	8(2)	-2(2)
O(7)	32(1)	44(2)	43(2)	2(1)	-2(1)	-3(1)
O(8)	38(2)	73(2)	47(2)	14(2)	3(1)	-8(2)
O(9)	33(1)	49(2)	29(1)	-2(1)	2(1)	-9(1)
O(10)	38(2)	57(2)	37(1)	-1(1)	-4(1)	-8(1)
O(11)	38(1)	38(1)	47(2)	-1(1)	9(1)	6(1)
O(12)	42(2)	48(2)	58(2)	3(1)	12(1)	13(1)
C(1)	51(2)	38(2)	40(2)	5(2)	-10(2)	-10(2)
C(2)	123(5)	47(3)	54(3)	15(2)	-10(3)	-2(3)
C(3)	37(2)	33(2)	34(2)	-1(2)	1(2)	0(2)
C(4)	55(3)	54(8)	44(6)	-2(5)	12(3)	7(4)
C(4A)	55(3)	54(8)	44(6)	-2(5)	12(3)	7(4)
C(5)	36(2)	33(2)	47(2)	1(2)	4(2)	0(2)
C(6)	98(4)	37(2)	58(3)	8(2)	18(3)	8(2)
C(7)	31(2)	41(2)	39(2)	-2(2)	3(2)	0(2)
C(8)	30(2)	52(2)	39(2)	-3(2)	0(2)	2(2)
C(9)	39(2)	38(2)	31(2)	0(2)	2(2)	-9(2)
C(10)	35(2)	46(2)	34(2)	-4(2)	4(2)	-9(2)
C(11)	46(2)	55(2)	37(2)	7(2)	-1(2)	-8(2)
C(12)	40(2)	50(2)	27(2)	-4(2)	4(2)	-6(2)
C(13)	46(2)	50(2)	45(2)	9(2)	17(2)	13(2)
C(14)	41(2)	46(2)	51(2)	1(2)	14(2)	7(2)
C(15)	48(2)	40(2)	55(3)	5(2)	10(2)	11(2)
C(16)	48(2)	35(2)	55(2)	-9(2)	9(2)	5(2)

Anhang

Tab. 8-5: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	5459(1)	5469(1)	3637(1)	74(1)
In(1)	4421(1)	2625(1)	3591(1)	65(1)
F(1)	4740(50)	4283(15)	594(19)	197(17)
F(2)	3440(20)	3430(40)	569(15)	228(18)
F(3)	5300(40)	3144(14)	613(17)	186(12)
F(1A)	4790(70)	3160(20)	460(30)	210(20)
F(2A)	5380(50)	4270(20)	770(30)	182(19)
F(3A)	3510(40)	4010(50)	690(20)	220(20)
F(4)	8061(6)	4229(4)	4099(6)	168(3)
F(5)	8434(5)	3625(4)	5243(4)	151(2)
F(6)	8486(5)	3078(4)	4027(5)	163(3)
F(7)	3480(30)	1713(10)	6920(10)	223(12)
F(8)	5060(20)	1260(16)	6384(17)	272(14)
F(9)	3420(30)	931(9)	5834(12)	208(12)
F(7A)	4560(80)	840(20)	5790(40)	260(50)
F(8A)	2850(50)	1250(40)	6070(50)	280(50)
F(9A)	4370(50)	1550(30)	6880(20)	153(17)
F(10)	853(14)	3971(13)	3373(19)	181(11)
F(11)	1750(20)	5018(10)	3676(14)	173(9)
F(12)	1190(20)	4424(18)	4731(13)	196(13)
F(10A)	1450(30)	4340(20)	3020(20)	220(20)
F(11A)	890(17)	3760(19)	4360(30)	186(14)
F(12A)	1180(40)	4790(30)	4280(40)	240(30)
O(1)	4492(5)	2949(3)	2228(3)	83(1)
O(2)	4590(11)	4184(4)	2376(5)	183(4)
O(3)	6086(17)	3192(12)	3846(11)	89(5)
O(4)	6162(9)	3421(11)	5286(8)	123(7)
O(3A)	6180(30)	2866(12)	4020(20)	80(7)
O(4A)	6008(16)	3958(12)	4723(18)	117(9)
O(5)	4278(5)	1945(3)	4730(3)	89(1)
O(6)	3710(20)	2778(7)	5740(10)	124(6)
O(6A)	4660(70)	2680(20)	5830(20)	129(19)
O(7)	2936(4)	3313(3)	3773(4)	84(1)
O(8)	3610(6)	4365(4)	4408(4)	112(2)
O(9)	5383(12)	1535(9)	3150(10)	76(4)
O(10)	7488(14)	1022(13)	2379(11)	121(5)
O(9A)	5700(20)	1746(17)	3045(17)	63(6)
O(10A)	7220(20)	594(14)	2470(20)	92(7)
O(11)	2943(4)	1858(3)	3013(3)	76(1)
O(12)	618(5)	1246(4)	3105(4)	105(2)
C(1)	4582(9)	3609(6)	1962(6)	102(3)
C(2)	4500(20)	3613(16)	918(10)	153(7)
C(2A)	4570(30)	3760(20)	938(12)	153(7)
C(3)	6589(7)	3398(5)	4509(6)	84(2)
C(4)	7896(7)	3569(5)	4475(6)	92(2)
C(5)	4058(10)	2150(5)	5496(6)	102(3)
C(6)	3986(19)	1517(8)	6183(10)	162(7)
C(6A)	3980(40)	1434(15)	6060(20)	162(7)
C(7)	2826(6)	3960(4)	4054(5)	76(2)
C(8)	1597(12)	4327(8)	3937(10)	98(8)
C(8A)	1536(17)	4193(16)	3870(20)	170(30)
C(9)	6336(11)	1171(10)	3673(9)	89(4)
C(10)	7506(13)	1283(13)	3237(12)	114(6)
C(11)	6563(15)	1378(15)	1863(11)	134(8)
C(12)	5369(14)	1255(12)	2249(12)	96(6)
C(9A)	6810(30)	1582(12)	3520(20)	89(9)
C(10A)	7190(30)	788(14)	3360(20)	94(9)
C(11A)	6120(30)	729(18)	2060(20)	119(12)
C(12A)	5780(40)	1551(16)	2120(20)	96(11)
C(13)	2738(8)	1078(4)	3244(6)	94(2)
C(14)	1570(9)	987(5)	3671(7)	111(3)
C(15)	807(7)	2017(5)	2901(6)	101(3)
C(16)	1953(7)	2128(5)	2450(5)	89(2)

Anhang

Tab. 8-6: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	80(1)	78(1)	65(1)	7(1)	6(1)	-12(1)
In(1)	60(1)	73(1)	61(1)	-9(1)	-1(1)	2(1)
F(1)	340(50)	141(16)	121(13)	39(11)	110(20)	67(19)
F(2)	290(20)	280(50)	111(13)	7(18)	-72(15)	30(30)
F(3)	310(30)	163(17)	92(11)	17(10)	100(16)	55(15)
F(1A)	400(60)	110(20)	104(17)	-19(14)	-10(30)	0(30)
F(2A)	220(40)	140(20)	190(30)	58(18)	90(20)	-20(20)
F(3A)	300(40)	230(50)	120(20)	-20(20)	-30(20)	30(40)
F(4)	140(5)	147(5)	217(8)	45(5)	14(5)	-41(4)
F(5)	121(4)	195(6)	131(5)	-25(5)	-46(4)	-5(4)
F(6)	71(3)	187(6)	232(8)	-95(6)	27(4)	-3(3)
F(7)	370(30)	199(14)	105(10)	23(8)	89(16)	-58(18)
F(8)	370(30)	240(20)	200(20)	76(18)	-94(19)	100(20)
F(9)	380(40)	101(10)	137(11)	26(7)	-2(16)	-65(15)
F(7A)	360(100)	130(30)	310(80)	120(40)	90(80)	50(50)
F(8A)	220(50)	320(80)	280(90)	160(70)	-40(40)	-170(50)
F(9A)	200(40)	170(30)	90(20)	18(19)	10(20)	-20(30)
F(10)	80(8)	204(18)	250(20)	-107(17)	-74(11)	31(9)
F(11)	240(20)	115(10)	161(15)	38(10)	0(12)	67(11)
F(12)	188(18)	230(30)	180(16)	33(16)	102(15)	104(17)
F(10A)	160(30)	220(30)	280(40)	60(30)	-140(30)	10(20)
F(11A)	53(9)	230(30)	280(40)	-70(30)	27(14)	1(13)
F(12A)	170(30)	210(40)	310(60)	-150(40)	-110(40)	120(30)
O(1)	94(3)	88(3)	66(3)	1(2)	9(2)	-7(3)
O(2)	355(13)	108(5)	91(5)	-22(4)	47(6)	-74(7)
O(3)	72(7)	129(14)	64(6)	-11(9)	-7(5)	-12(10)
O(4)	94(7)	195(17)	80(8)	-19(9)	9(5)	-5(8)
O(3A)	61(9)	67(11)	112(18)	-11(10)	1(10)	-4(9)
O(4A)	120(13)	109(15)	124(19)	-16(13)	32(11)	17(11)
O(5)	126(4)	80(3)	61(3)	-1(2)	-5(3)	13(3)
O(6)	187(16)	92(7)	97(8)	-17(5)	52(9)	-14(8)
O(6A)	200(50)	90(20)	88(17)	5(13)	-20(20)	-60(30)
O(7)	73(3)	68(3)	110(4)	-12(3)	3(3)	6(2)
O(8)	104(4)	121(5)	111(5)	-2(4)	-9(3)	-27(4)
O(9)	60(6)	83(9)	84(7)	-14(5)	3(5)	6(6)
O(10)	87(9)	170(15)	106(9)	-32(12)	8(7)	41(10)
O(9A)	58(12)	73(14)	56(9)	-9(8)	-6(8)	2(9)
O(10A)	69(12)	94(15)	112(17)	-37(14)	7(10)	13(11)
O(11)	76(3)	71(3)	80(3)	1(2)	-11(2)	-8(2)
O(12)	91(4)	111(4)	114(5)	-9(4)	-4(3)	-32(3)
C(1)	136(8)	101(6)	70(5)	-5(5)	26(5)	-23(6)
C(2)	290(20)	75(12)	100(9)	10(7)	48(12)	13(12)
C(2A)	290(20)	75(12)	100(9)	10(7)	48(12)	13(12)
C(3)	68(4)	98(6)	86(6)	-15(4)	4(4)	2(4)
C(4)	80(5)	102(6)	94(6)	-24(5)	-7(4)	-12(5)
C(5)	153(8)	85(5)	68(5)	4(4)	5(5)	-32(6)
C(6)	310(30)	93(9)	77(9)	0(7)	-22(11)	-34(12)
C(6A)	310(30)	93(9)	77(9)	0(7)	-22(11)	-34(12)
C(7)	65(4)	84(5)	78(4)	-4(4)	-7(3)	-10(4)
C(8)	112(17)	72(11)	106(14)	-31(10)	-47(13)	28(10)
C(8A)	70(20)	80(20)	380(100)	0(30)	80(40)	10(17)
C(9)	98(9)	78(9)	90(8)	-8(7)	4(7)	25(8)
C(10)	89(10)	128(15)	123(14)	-39(12)	-12(9)	35(11)
C(11)	117(13)	200(20)	86(10)	3(12)	26(10)	44(14)
C(12)	84(11)	113(13)	88(10)	-51(10)	-12(7)	17(9)
C(9A)	110(20)	50(12)	99(18)	-6(12)	-30(16)	8(14)
C(10A)	98(19)	79(16)	110(20)	11(16)	7(15)	32(15)
C(11A)	120(20)	130(20)	100(20)	-55(18)	-9(17)	10(20)
C(12A)	90(20)	110(20)	88(19)	-12(17)	-16(17)	-1(17)
C(13)	112(6)	60(4)	109(6)	-9(4)	-11(5)	-5(4)
C(14)	122(7)	100(6)	111(7)	9(5)	0(6)	-33(6)
C(15)	81(5)	102(6)	119(7)	-12(5)	-21(5)	-4(5)
C(16)	91(5)	94(5)	80(5)	12(4)	-18(4)	-17(4)

Anhang

Tab. 8-7: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (4).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	2861(1)	4371(1)	558(1)	27(1)
Rb(1)	-402(1)	5895(1)	1810(1)	34(1)
Rb(2)	5908(1)	5690(1)	8824(1)	30(1)
F(1)	4466(13)	3599(7)	-2789(10)	64(3)
F(2)	2554(12)	2621(10)	-3334(9)	74(3)
F(3)	4709(11)	1988(7)	-2410(10)	58(2)
F(4)	6901(16)	5367(11)	4211(10)	94(5)
F(5)	6875(17)	3804(11)	4030(13)	113(6)
F(6)	8479(10)	4629(15)	3577(9)	104(6)
F(7)	926(15)	3100(10)	3721(13)	88(4)
F(8)	1490(30)	1730(9)	2978(15)	130(7)
F(9)	3138(17)	2662(14)	4218(13)	102(5)
F(10)	-2686(8)	4476(9)	-2840(7)	53(2)
F(11)	-1371(12)	3130(7)	-2627(11)	74(3)
F(12)	-719(10)	4497(11)	-3359(8)	64(3)
F(13)	790(30)	7687(19)	-360(50)	89(15)
F(14)	2290(80)	7740(20)	-1380(30)	140(30)
F(15)	2990(40)	8180(20)	490(30)	56(12)
F(13A)	3390(40)	7620(30)	-1060(30)	65(10)
F(14A)	2840(50)	8120(30)	520(30)	70(20)
F(15A)	1160(40)	7710(30)	-1090(40)	111(18)
O(1)	3899(9)	3795(7)	-695(9)	34(2)
O(2)	2931(12)	2220(7)	-882(9)	45(2)
O(3)	4739(10)	4608(7)	2104(9)	38(2)
O(4)	6623(9)	4943(6)	1374(7)	29(2)
O(5)	2839(12)	2813(8)	1592(10)	46(2)
O(6)	1700(9)	4161(7)	2011(8)	37(2)
O(7)	873(11)	4114(9)	-931(10)	48(3)
O(8)	-955(9)	5045(6)	-658(8)	32(2)
O(9)	3261(11)	5867(9)	-430(9)	49(2)
O(10)	2026(11)	6094(10)	838(10)	57(3)
O(11)	1608(11)	6156(9)	4178(9)	50(3)
O(12)	3776(11)	5798(11)	6457(9)	56(3)
C(1)	3516(13)	2936(9)	-1225(12)	30(3)
C(2)	3805(16)	2787(11)	-2445(14)	40(3)
C(3)	6063(12)	4738(8)	2162(12)	26(2)
C(4)	7118(15)	4631(9)	3517(12)	33(3)
C(5)	2149(13)	3252(9)	2190(11)	30(3)
C(6)	1909(19)	2682(12)	3258(16)	50(4)
C(7)	-394(12)	4487(10)	-1220(11)	31(3)
C(8)	-1277(15)	4132(11)	-2505(13)	37(3)
C(9)	2534(12)	6410(10)	59(11)	31(3)
C(10)	2190(30)	7520(16)	-290(20)	44(6)
C(10A)	2510(30)	7490(20)	-400(30)	44(6)
C(11)	3140(20)	6282(17)	4311(17)	63(5)
C(12)	4040(16)	5645(17)	5324(15)	60(5)
C(13)	2212(18)	5680(20)	6287(16)	77(7)
C(14)	1273(17)	6330(16)	5294(16)	59(5)

Anhang

Tab. 8-8: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (4).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	20(1)	31(1)	29(1)	1(1)	7(1)	1(1)
Rb(1)	22(1)	49(1)	30(1)	-5(1)	7(1)	0(1)
Rb(2)	24(1)	39(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
F(1)	100(8)	48(5)	59(6)	2(5)	45(6)	-10(5)
F(2)	66(7)	114(10)	30(5)	-18(5)	-2(4)	-3(6)
F(3)	64(6)	46(5)	76(7)	-11(5)	41(5)	8(4)
F(4)	116(10)	105(10)	36(5)	-14(6)	-15(6)	52(8)
F(5)	121(11)	102(10)	72(8)	63(7)	-34(8)	-51(8)
F(6)	35(5)	226(18)	42(5)	23(8)	-2(4)	-2(8)
F(7)	111(10)	92(9)	96(9)	15(7)	82(9)	13(7)
F(8)	270(20)	43(6)	110(11)	-1(7)	110(14)	-49(9)
F(9)	98(10)	158(15)	49(7)	37(8)	20(7)	17(10)
F(10)	25(3)	84(6)	40(4)	-13(5)	-3(3)	11(4)
F(11)	76(7)	43(5)	79(7)	-27(5)	-9(5)	-4(5)
F(12)	48(5)	112(9)	36(4)	-2(6)	18(4)	-10(6)
F(13)	39(11)	47(12)	150(30)	-35(15)	-17(15)	19(9)
F(14)	310(90)	36(13)	66(18)	27(12)	60(40)	-10(30)
F(15)	73(19)	33(15)	70(20)	-28(12)	39(16)	-34(13)
F(13A)	90(20)	44(15)	70(20)	6(13)	45(17)	-9(14)
F(14A)	60(20)	40(20)	100(40)	30(20)	10(20)	40(19)
F(15A)	36(15)	170(40)	100(40)	70(30)	-12(17)	50(20)
O(1)	28(4)	35(5)	43(5)	-7(4)	18(4)	-2(3)
O(2)	64(6)	34(5)	43(6)	6(4)	24(5)	-3(4)
O(3)	26(4)	42(6)	45(5)	5(4)	9(4)	-2(4)
O(4)	26(4)	35(5)	26(4)	4(3)	6(3)	-2(3)
O(5)	63(6)	40(5)	43(6)	5(4)	28(5)	6(5)
O(6)	31(4)	39(6)	44(5)	6(4)	15(4)	2(3)
O(7)	30(5)	68(8)	45(6)	-12(5)	8(4)	9(4)
O(8)	28(4)	36(5)	32(4)	-6(4)	7(3)	1(4)
O(9)	40(5)	56(6)	48(6)	-11(5)	7(4)	10(5)
O(10)	39(5)	84(8)	48(6)	12(6)	12(5)	-18(5)
O(11)	38(5)	75(8)	29(5)	6(5)	1(4)	-1(5)
O(12)	44(6)	79(8)	39(5)	12(6)	4(4)	0(6)
C(1)	27(6)	28(6)	33(6)	-1(5)	7(5)	5(4)
C(2)	41(8)	35(7)	39(8)	-5(6)	7(6)	3(6)
C(3)	23(5)	20(5)	34(6)	-1(4)	7(5)	0(4)
C(4)	36(7)	31(7)	34(7)	10(5)	13(5)	8(5)
C(5)	29(6)	32(6)	28(6)	-3(5)	5(5)	2(5)
C(6)	63(10)	44(8)	53(10)	16(7)	34(8)	5(7)
C(7)	25(5)	32(7)	41(6)	-5(6)	17(5)	-10(5)
C(8)	33(7)	45(9)	33(7)	-5(6)	13(5)	-4(5)
C(9)	20(5)	42(7)	28(6)	5(5)	3(5)	-1(5)
C(10)	40(14)	36(10)	46(12)	-1(8)	-2(9)	6(8)
C(10A)	40(14)	36(10)	46(12)	-1(8)	-2(9)	6(8)
C(11)	56(10)	92(14)	38(9)	11(9)	12(8)	-10(9)
C(12)	30(7)	97(14)	46(8)	6(9)	5(6)	9(8)
C(13)	44(9)	140(20)	38(9)	19(12)	4(7)	-20(12)
C(14)	36(8)	85(12)	52(10)	-23(9)	6(7)	-3(8)

Anhang

Tab. 8-9: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (5).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	3852(1)	2500	3427(1)	40(1)
In(1)	2564(1)	2500	5905(1)	28(1)
In(2)	4862(1)	2500	5992(1)	27(1)
C(1)	3671(9)	3534(10)	6952(10)	49(4)
C(2)	3655(14)	4070(16)	7545(15)	125(6)
C(3)	5470(10)	3659(9)	4897(8)	41(3)
C(4)	6070(13)	4301(10)	4736(9)	57(5)
C(5)	2117(10)	3666(9)	4751(8)	42(4)
C(6)	1549(12)	4334(10)	4543(10)	55(4)
C(7)	6245(8)	3163(8)	7198(8)	36(3)
C(8)	6034(8)	3169(7)	8040(7)	29(3)
C(9)	4646(16)	4215(11)	2579(14)	78(6)
C(10)	4080(20)	4743(12)	2972(11)	110(11)
C(11)	3125(18)	4635(14)	1934(15)	96(8)
C(12)	3720(15)	4110(11)	1584(11)	76(6)
C(13)	4244(13)	2385(18)	10284(10)	191(12)
C(14)	4578(11)	2860(20)	9634(12)	180(14)
C(15)	3286(12)	2740(20)	9001(11)	184(14)
C(16)	2952(12)	2263(17)	9651(13)	195(13)
C(17)	1458(18)	3020(20)	2948(18)	259(18)
C(18)	813(18)	2400(20)	2890(17)	268(17)
C(19)	1380(20)	2050(20)	1710(17)	242(18)
C(20)	2020(20)	2690(20)	1777(18)	220(20)
F(1)	3604(15)	4719(14)	7278(15)	199(8)
F(2)	4282(15)	4126(16)	7994(14)	208(8)
F(3)	3069(15)	4054(16)	8034(14)	212(8)
F(4)	6118(14)	4759(10)	5256(9)	169(10)
F(5)	5954(12)	4623(10)	4101(9)	138(8)
F(6)	6840(9)	4044(9)	4600(12)	136(7)
F(7)	1591(13)	4846(8)	5022(10)	134(7)
F(8)	794(8)	4143(9)	4436(12)	139(8)
F(9)	1753(12)	4610(9)	3890(8)	129(7)
F(100)	3739(6)	2500	5385(6)	41(3)
O(1)	2980(6)	3314(7)	6724(6)	53(3)
O(2)	4367(6)	3334(6)	6746(6)	47(3)
O(3)	5583(7)	3363(7)	5526(6)	57(3)
O(4)	4990(11)	3495(11)	4420(8)	107(7)
O(5)	2652(14)	3490(13)	4330(10)	153(11)
O(6)	1927(7)	3380(7)	5373(7)	58(3)
O(7)	5892(8)	2500	6848(8)	33(3)
O(8)	6398(7)	2500	8375(6)	26(3)
O(9)	4182(10)	3716(8)	2137(8)	79(4)
O(10)	3581(11)	5159(8)	2412(9)	89(5)
O(11)	3339(14)	2500	10331(10)	119(9)
O(12)	4177(12)	2660(20)	8938(9)	115(12)
O(13)	2205(12)	2833(17)	2540(20)	244(16)
O(14)	628(13)	2240(20)	2120(20)	262(16)

Anhang

Tab. 8-10: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (5).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	34(1)	41(1)	46(1)	0	0(1)	0
In(1)	20(1)	42(1)	22(1)	0	0(1)	0
In(2)	21(1)	41(1)	19(1)	0	1(1)	0
C(1)	29(7)	57(8)	60(9)	22(6)	11(6)	0(6)
C(2)	109(12)	134(12)	132(12)	-65(10)	11(9)	6(11)
C(3)	48(8)	44(9)	30(7)	2(7)	3(6)	-11(7)
C(4)	78(13)	54(11)	37(9)	4(8)	10(9)	-23(10)
C(5)	48(8)	43(9)	34(8)	-6(7)	-1(7)	10(7)
C(6)	64(11)	49(10)	51(10)	4(8)	-6(9)	13(9)
C(7)	33(7)	35(8)	38(7)	3(6)	-9(6)	-1(6)
C(8)	25(6)	28(7)	34(7)	2(6)	-3(5)	2(5)
C(9)	112(18)	40(11)	83(15)	1(10)	-17(14)	-6(12)
C(10)	240(30)	53(12)	33(10)	-4(9)	-31(15)	32(17)
C(11)	130(20)	67(15)	96(17)	-16(14)	-34(16)	-13(15)
C(12)	117(18)	59(12)	52(11)	9(10)	-16(12)	8(13)
C(13)	180(20)	260(30)	126(19)	0(30)	-1(19)	-10(30)
C(14)	160(20)	250(30)	130(20)	-10(20)	10(20)	-30(20)
C(15)	160(20)	270(40)	125(19)	10(20)	9(19)	-30(30)
C(16)	180(20)	250(30)	150(20)	10(20)	30(20)	-20(20)
C(17)	130(30)	350(40)	290(30)	-100(30)	0(30)	0(30)
C(18)	190(30)	370(40)	250(30)	-90(30)	10(30)	30(30)
C(19)	140(30)	350(40)	230(30)	-110(30)	20(20)	80(30)
C(20)	120(30)	320(40)	220(30)	-90(30)	20(30)	40(30)
F(1)	195(17)	170(11)	231(16)	-37(11)	6(12)	6(11)
F(2)	178(13)	238(18)	208(15)	-60(13)	-27(11)	1(12)
F(3)	186(14)	243(18)	205(14)	-53(13)	50(11)	7(13)
F(4)	270(20)	140(14)	95(11)	-65(10)	79(13)	-149(16)
F(5)	166(15)	145(15)	105(11)	81(11)	-38(10)	-97(13)
F(6)	72(9)	115(13)	220(20)	11(13)	48(11)	-42(9)
F(7)	211(18)	69(9)	121(12)	-24(9)	-53(12)	66(11)
F(8)	56(7)	99(11)	260(20)	70(13)	-48(11)	8(7)
F(9)	186(17)	115(12)	87(10)	57(9)	25(10)	65(12)
F(100)	24(5)	74(8)	26(5)	0	1(5)	0
O(1)	24(5)	75(8)	61(7)	-28(6)	14(5)	-10(5)
O(2)	28(5)	56(7)	59(7)	-19(6)	-7(5)	8(5)
O(3)	48(6)	84(9)	39(6)	30(6)	-13(5)	-24(6)
O(4)	132(14)	136(15)	54(8)	30(9)	-53(9)	-89(12)
O(5)	190(20)	170(20)	98(13)	77(13)	97(14)	128(17)
O(6)	51(6)	63(8)	61(7)	35(6)	20(6)	22(6)
O(7)	28(6)	30(7)	40(7)	0	-12(6)	0
O(8)	18(6)	42(7)	19(6)	0	-4(5)	0
O(9)	111(11)	56(8)	71(9)	-1(7)	-21(8)	-13(8)
O(10)	127(13)	50(8)	89(10)	-7(8)	-24(10)	7(9)
O(11)	95(16)	200(20)	64(13)	0	33(13)	0
O(12)	60(12)	240(30)	47(11)	10(20)	4(10)	-40(20)
O(13)	126(16)	310(40)	300(30)	-80(30)	20(20)	0(20)
O(14)	190(20)	360(40)	240(20)	-120(30)	-20(20)	50(30)

Anhang

Tab. 8-11: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (5a).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	7892(1)	6077(1)	5436(1)	40(1)
Cs(2)	5777(1)	5797(1)	7608(1)	42(1)
In(1)	4185(1)	5671(1)	4675(1)	27(1)
F(1)	4959(7)	8059(2)	5734(5)	117(2)
F(2)	4256(7)	7618(3)	6794(5)	125(3)
F(3)	3200(6)	7744(3)	5540(6)	143(3)
F(4)	1160(5)	5445(3)	7183(4)	93(2)
F(5)	692(5)	5976(3)	6003(5)	121(2)
F(6)	753(4)	4968(3)	5954(4)	99(2)
F(7)	477(5)	6290(3)	3272(5)	123(3)
F(8)	1540(5)	6409(3)	2210(4)	110(2)
F(9)	332(4)	5633(2)	2205(4)	82(2)
F(10)	7250(20)	6656(17)	3343(12)	93(9)
F(11)	6480(30)	6517(17)	2061(17)	116(12)
F(12)	7550(20)	5821(11)	2690(30)	127(12)
F(10A)	6710(40)	6240(30)	1960(20)	143(19)
F(11A)	7672(19)	6060(30)	3200(30)	129(19)
F(12A)	6670(50)	6887(9)	2940(40)	120(16)
F(100)	5530(3)	5312(1)	5654(2)	29(1)
O(1)	5698(4)	6791(2)	5946(4)	64(2)
O(2)	3945(4)	6607(2)	5169(3)	44(1)
O(3)	3275(4)	5776(3)	6723(4)	71(2)
O(4)	2788(4)	5323(2)	5394(3)	40(1)
O(5)	2824(4)	5934(2)	3674(3)	44(1)
O(6)	2061(4)	4998(2)	3152(3)	45(1)
O(7)	4959(5)	5631(3)	2605(3)	64(1)
O(8)	5612(3)	5981(2)	3974(3)	38(1)
O(9)	8210(4)	6573(2)	7458(4)	62(1)
O(11)	8885(6)	7395(3)	5091(5)	83(2)
O(12)	9678(6)	8370(3)	4029(5)	93(2)
C(1)	4694(6)	6930(3)	5655(4)	43(2)
C(2)	4228(8)	7584(4)	5919(7)	72(3)
C(3)	2595(6)	5531(3)	6152(5)	44(2)
C(4)	1292(7)	5476(4)	6324(6)	62(2)
C(5)	2091(5)	5573(3)	3230(4)	35(1)
C(6)	1095(6)	5981(4)	2727(6)	59(2)
C(7)	5638(6)	5920(3)	3144(4)	40(1)
C(8)	6712(7)	6251(4)	2798(5)	55(2)
O(10)	9745(18)	7330(6)	8630(40)	114(7)
C(9)	9031(10)	6297(5)	8138(8)	57(3)
C(10)	10093(11)	6703(7)	8324(11)	93(5)
C(11)	9015(12)	7606(6)	7871(11)	86(5)
C(12)	7916(9)	7220(4)	7676(9)	68(4)
O(10A)	9720(70)	7260(30)	8530(170)	114(7)
C(9A)	9380(20)	6400(20)	7840(20)	66(16)
C(10A)	9470(40)	6602(19)	8780(20)	77(17)
C(11A)	8510(40)	7503(19)	8330(30)	65(14)
C(12A)	8450(40)	7252(9)	7410(20)	68(4)
C(13)	8089(9)	7853(5)	4682(8)	88(3)
C(14)	8526(9)	8105(6)	3868(8)	99(4)
C(15)	10461(9)	7913(6)	4421(9)	102(4)
C(16)	10037(11)	7665(6)	5264(8)	114(5)
O(13A)	7067(16)	5421(8)	9419(9)	83(5)
O(14A)	8540(15)	4668(8)	10526(10)	82(5)
C(17A)	7003(17)	5446(10)	10333(11)	70(6)
C(18A)	8200(20)	5308(11)	10692(17)	131(11)
C(19A)	8600(30)	4698(16)	9614(15)	148(14)
C(20A)	7460(30)	4796(11)	9172(16)	116(6)
O(13)	6619(11)	5200(6)	9448(7)	61(3)
O(14)	8038(15)	4445(8)	10638(9)	95(5)
C(17)	6440(20)	5125(12)	10354(12)	111(8)
C(18)	7470(20)	4998(11)	10908(14)	136(10)
C(19)	8218(15)	4476(9)	9720(10)	69(5)

Anhang

C(20) 7080(20) 4583(10) 9246(15) 116(6)

Tab. 8-12: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (5a).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	32(1)	36(1)	50(1)	6(1)	-6(1)	-7(1)
Cs(2)	42(1)	43(1)	39(1)	-9(1)	-4(1)	4(1)
In(1)	26(1)	23(1)	32(1)	0(1)	-4(1)	0(1)
F(1)	160(6)	40(3)	142(6)	-15(3)	-23(5)	-8(3)
F(2)	170(7)	112(5)	97(5)	-50(4)	30(5)	27(5)
F(3)	95(4)	92(4)	222(8)	-88(5)	-68(5)	60(4)
F(4)	82(4)	125(5)	79(4)	-14(3)	43(3)	-5(3)
F(5)	48(3)	137(5)	178(7)	35(5)	12(4)	45(3)
F(6)	56(3)	144(5)	103(4)	-38(4)	30(3)	-44(3)
F(7)	77(4)	121(5)	161(6)	-55(5)	-33(4)	62(4)
F(8)	108(4)	73(3)	132(5)	61(4)	-66(4)	-24(3)
F(9)	60(3)	74(3)	101(4)	5(3)	-48(3)	-10(2)
F(10)	105(15)	109(18)	71(9)	-15(9)	28(9)	-67(13)
F(11)	103(12)	170(20)	74(17)	82(18)	-10(12)	-41(13)
F(12)	88(13)	113(11)	190(30)	35(16)	80(17)	41(9)
F(10A)	150(30)	240(40)	49(14)	-40(20)	52(18)	-80(30)
F(11A)	39(8)	240(50)	110(20)	90(30)	12(11)	-5(16)
F(12A)	150(30)	58(10)	170(40)	4(14)	100(30)	-23(12)
F(100)	29(2)	24(2)	31(2)	-3(1)	-4(1)	1(1)
O(1)	46(3)	46(3)	94(4)	-10(3)	-25(3)	11(2)
O(2)	40(2)	33(2)	54(3)	-13(2)	-7(2)	1(2)
O(3)	44(3)	114(5)	51(3)	-17(3)	-6(2)	-2(3)
O(4)	32(2)	41(2)	47(3)	-4(2)	7(2)	-4(2)
O(5)	41(2)	36(2)	51(3)	8(2)	-19(2)	-3(2)
O(6)	46(3)	33(2)	53(3)	2(2)	-11(2)	2(2)
O(7)	79(4)	64(3)	47(3)	-9(3)	-7(3)	-19(3)
O(8)	33(2)	40(2)	39(3)	7(2)	0(2)	-4(2)
O(9)	57(3)	44(3)	79(4)	-15(3)	-15(3)	-2(2)
O(11)	89(4)	61(4)	98(5)	27(3)	7(4)	-27(3)
O(12)	95(5)	94(5)	86(5)	37(4)	-7(4)	-45(4)
C(1)	46(4)	36(3)	47(4)	0(3)	-4(3)	6(3)
C(2)	65(5)	51(5)	93(7)	-32(5)	-28(5)	13(4)
C(3)	33(3)	56(4)	42(4)	4(3)	-1(3)	9(3)
C(4)	42(4)	86(6)	59(5)	-9(4)	15(4)	-6(4)
C(5)	31(3)	35(3)	36(3)	4(3)	-3(2)	0(2)
C(6)	43(4)	46(4)	79(6)	4(4)	-29(4)	2(3)
C(7)	44(3)	34(3)	40(4)	3(3)	4(3)	2(3)
C(8)	62(5)	59(5)	46(4)	7(4)	7(4)	-5(4)
O(10)	93(5)	77(6)	157(17)	-64(9)	-57(6)	11(4)
C(9)	50(6)	50(6)	69(8)	0(6)	-1(6)	7(5)
C(10)	57(8)	91(10)	125(14)	-30(9)	-27(8)	14(7)
C(11)	96(11)	42(6)	117(14)	-28(8)	3(9)	-7(6)
C(12)	43(6)	46(5)	111(10)	-25(6)	-3(6)	3(5)
O(10A)	93(5)	77(6)	157(17)	-64(9)	-57(6)	11(4)
C(9A)	60(30)	60(30)	80(40)	-10(30)	30(30)	-30(20)
C(10A)	60(30)	40(20)	130(50)	-20(30)	-30(30)	30(20)
C(11A)	70(30)	30(20)	90(40)	-20(20)	-10(20)	10(20)
C(12A)	43(6)	46(5)	111(10)	-25(6)	-3(6)	3(5)
C(13)	87(7)	62(6)	118(8)	16(6)	29(6)	-11(5)
C(14)	84(7)	107(8)	100(8)	36(7)	-14(6)	-36(6)
C(15)	67(6)	104(8)	135(10)	26(8)	7(6)	-33(6)
C(16)	110(9)	110(9)	111(8)	56(7)	-38(7)	-53(7)

Anhang

Tab. 8-13: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	5000	5000	5000	29(1)
In(2)	7500	5000	4113(1)	28(1)
C(1)	5692(6)	4310(6)	2837(6)	30(2)
C(2)	5395(7)	3881(7)	1779(7)	56(2)
C(3)	6162(6)	6904(6)	4180(6)	30(2)
C(4)	6085(6)	8048(6)	3971(6)	48(2)
F(1)	4532(8)	3452(10)	1798(9)	71(3)
F(2)	5608(13)	4471(9)	1042(7)	82(4)
F(3)	5962(9)	3042(8)	1573(9)	78(3)
F(1A)	6063(17)	4020(20)	1067(17)	76(6)
F(2A)	4950(20)	3028(15)	1700(20)	72(6)
F(3A)	4716(15)	4567(14)	1414(15)	60(5)
F(4)	6910(10)	8436(11)	3634(14)	78(4)
F(5)	5523(11)	8199(9)	3138(10)	76(4)
F(6)	5746(14)	8544(9)	4702(10)	76(5)
F(4A)	5174(9)	8378(10)	4033(17)	79(5)
F(5A)	6516(14)	8548(10)	4745(11)	73(4)
F(6A)	6506(14)	8355(10)	3156(9)	61(4)
F(100)	6442(4)	4642(5)	5187(4)	39(1)
O(1)	5029(4)	4400(6)	3471(5)	40(2)
O(2)	6555(4)	4541(5)	2900(4)	35(1)
O(3)	6973(4)	6537(4)	4067(4)	35(1)
O(4)	5385(4)	6484(4)	4440(5)	42(1)
<hr/>				
F1_TFA	2640(60)	5560(80)	790(50)	280(30)
F2_TFA	2280(50)	4960(50)	2300(70)	290(30)
F3_TFA	3790(50)	5090(60)	1830(80)	290(30)
C4_TFA	2910(40)	5540(50)	1770(60)	280(30)
C5_TFA	2960(30)	6630(50)	2220(60)	270(30)
O6_TFA	2770(30)	7380(50)	1730(80)	260(30)
O7_TFA	3230(70)	6600(70)	3200(60)	310(40)

Anhang

Tab. 8-14: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	24(1)	33(1)	31(1)	6(1)	4(1)	0(1)
In(2)	21(1)	35(1)	29(1)	0	0	1(1)
C(1)	35(4)	30(4)	24(3)	-3(3)	-5(3)	-4(3)
C(2)	78(5)	58(5)	32(4)	-11(3)	-14(4)	-15(4)
C(3)	36(4)	25(3)	29(4)	-2(3)	-2(3)	1(3)
C(4)	73(5)	24(3)	47(4)	-9(3)	-10(4)	8(3)
F(1)	78(6)	84(7)	52(6)	-25(6)	-16(5)	-25(5)
F(2)	155(12)	58(6)	33(4)	-2(4)	-17(5)	-31(6)
F(3)	104(7)	65(5)	65(6)	-27(5)	-1(5)	-6(5)
F(1A)	93(10)	93(15)	42(8)	-11(8)	-4(7)	-13(9)
F(2A)	107(14)	59(8)	51(12)	-8(7)	-27(10)	-21(8)
F(3A)	91(10)	61(9)	29(8)	-12(6)	-25(7)	-8(7)
F(4)	87(7)	43(7)	99(11)	-27(7)	-18(6)	0(5)
F(5)	110(9)	45(7)	67(6)	-14(5)	11(6)	21(6)
F(6)	125(12)	36(6)	63(6)	-2(5)	-28(7)	14(7)
F(4A)	79(7)	30(7)	122(13)	-12(7)	-11(6)	14(5)
F(5A)	119(11)	36(6)	63(7)	4(5)	-2(7)	-4(7)
F(6A)	114(11)	27(6)	45(6)	-8(5)	-18(6)	-6(7)
F(100)	28(2)	51(3)	38(3)	6(2)	1(2)	4(2)
O(1)	25(3)	59(4)	35(3)	-4(3)	-5(2)	-4(3)
O(2)	27(3)	51(4)	27(3)	-2(3)	-4(2)	-3(3)
O(3)	28(3)	33(3)	42(3)	-4(3)	-5(2)	1(2)
O(4)	32(3)	33(3)	58(4)	-16(3)	-8(3)	5(3)
F1_TFA	130(30)	390(50)	320(50)	50(40)	-10(30)	30(40)
F2_TFA	130(30)	410(50)	330(50)	60(40)	-10(30)	20(30)
F3_TFA	140(30)	400(50)	330(50)	50(40)	-10(30)	20(30)
C4_TFA	130(30)	400(50)	320(50)	50(40)	-10(30)	20(30)
C5_TFA	120(30)	400(50)	310(50)	50(40)	-10(30)	20(30)
O6_TFA	70(30)	400(50)	310(50)	50(40)	-10(40)	10(40)
O7_TFA	230(70)	400(60)	310(50)	50(40)	-30(30)	40(50)

Anhang

Tab. 8-15: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	4654(1)	5000	8120(1)	48(1)
In(2)	2688(1)	6336(1)	6585(1)	28(1)
C(1)	3842(4)	6794(5)	9342(6)	42(1)
C(2)	4131(5)	7456(6)	10558(7)	67(3)
C(3)	1565(3)	7970(4)	4885(6)	31(1)
C(4)	882(4)	7873(5)	4954(7)	52(2)
C(5)	1776(4)	5000	4134(8)	32(2)
C(6)	1167(7)	5000	2677(11)	63(3)
C(7)	1722(5)	5000	7165(9)	34(2)
C(8)	1076(6)	5000	7394(14)	53(3)
F(1)	4755(11)	7185(13)	11489(15)	169(15)
F(2)	3694(11)	7492(14)	10996(19)	134(11)
F(3)	4206(8)	8332(7)	10296(10)	80(5)
F(1A)	3678(18)	8090(30)	10410(40)	210(40)
F(2A)	4724(19)	7830(40)	10790(40)	180(30)
F(3A)	4280(30)	6940(20)	11580(20)	122(17)
F(4)	412(12)	8547(17)	4290(30)	78(5)
F(5)	1029(16)	7880(30)	6191(12)	72(5)
F(6)	590(14)	7043(14)	4450(30)	81(5)
F(4A)	1010(30)	7630(60)	6130(30)	76(11)
F(5A)	470(30)	7220(40)	4100(60)	104(13)
F(6A)	550(30)	8700(30)	4620(80)	106(15)
F(7)	574(5)	5000	2584(12)	181(9)
F(8)	1163(7)	5689(9)	2040(8)	225(8)
F(9)	711(4)	4232(5)	7007(9)	104(3)
F(10)	1333(7)	5000	8707(12)	119(4)
F(100)	3183(2)	5000	7079(5)	31(1)
O(1)	3247(3)	7071(4)	8372(5)	45(1)
O(2)	4188(3)	6102(4)	9412(6)	57(1)
O(3)	2124(2)	7624(3)	5806(4)	35(1)
O(4)	1495(2)	8388(3)	3884(4)	36(1)
O(5)	1976(2)	5801(3)	4623(4)	41(1)
O(6)	1938(3)	5798(3)	7093(6)	46(1)
<hr/>				
F1_TFA	1340(11)	10771(14)	7417(18)	303(14)
F2_TFA	2097(10)	10391(14)	9473(15)	275(15)
F3_TFA	1180(8)	9477(17)	8270(20)	283(13)
C4_TFA	1696(7)	10111(11)	8275(14)	206(10)
C5_TFA	2121(6)	9474(7)	7790(11)	101(6)
O6_TFA	2153(10)	9684(9)	6822(14)	112(6)
O7_TFA	2452(8)	8749(9)	8624(13)	95(5)

Tab. 8-16: Angaben zur Wasserstoffbrücke von 7.

Atome	Atomabstände [Å]
O1-H8_TFA	2,163(6)
O1-O7_TFA	3,023(12)

Atome	Winkel [°]
O1-H8_TFA-O7_TFA	23,6

Atom	x	y	z	U(eq)
H8_TFA	2730	8402	8317	114

Anhang

Tab. 8-17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	24(1)	33(1)	31(1)	6(1)	4(1)	0(1)
In(2)	21(1)	35(1)	29(1)	0	0	1(1)
C(1)	35(4)	30(4)	24(3)	-3(3)	-5(3)	-4(3)
C(2)	78(5)	58(5)	32(4)	-11(3)	-14(4)	-15(4)
C(3)	36(4)	25(3)	29(4)	-2(3)	-2(3)	1(3)
C(4)	73(5)	24(3)	47(4)	-9(3)	-10(4)	8(3)
F(1)	78(6)	84(7)	52(6)	-25(6)	-16(5)	-25(5)
F(2)	155(12)	58(6)	33(4)	-2(4)	-17(5)	-31(6)
F(3)	104(7)	65(5)	65(6)	-27(5)	-1(5)	-6(5)
F(1A)	93(10)	93(15)	42(8)	-11(8)	-4(7)	-13(9)
F(2A)	107(14)	59(8)	51(12)	-8(7)	-27(10)	-21(8)
F(3A)	91(10)	61(9)	29(8)	-12(6)	-25(7)	-8(7)
F(4)	87(7)	43(7)	99(11)	-27(7)	-18(6)	0(5)
F(5)	110(9)	45(7)	67(6)	-14(5)	11(6)	21(6)
F(6)	125(12)	36(6)	63(6)	-2(5)	-28(7)	14(7)
F(4A)	79(7)	30(7)	122(13)	-12(7)	-11(6)	14(5)
F(5A)	119(11)	36(6)	63(7)	4(5)	-2(7)	-4(7)
F(6A)	114(11)	27(6)	45(6)	-8(5)	-18(6)	-6(7)
F(100)	28(2)	51(3)	38(3)	6(2)	1(2)	4(2)
O(1)	25(3)	59(4)	35(3)	-4(3)	-5(2)	-4(3)
O(2)	27(3)	51(4)	27(3)	-2(3)	-4(2)	-3(3)
O(3)	28(3)	33(3)	42(3)	-4(3)	-5(2)	1(2)
O(4)	32(3)	33(3)	58(4)	-16(3)	-8(3)	5(3)
<hr/>						
F1_TFA	130(30)	390(50)	320(50)	50(40)	-10(30)	30(40)
F2_TFA	130(30)	410(50)	330(50)	60(40)	-10(30)	20(30)
F3_TFA	140(30)	400(50)	330(50)	50(40)	-10(30)	20(30)
C4_TFA	130(30)	400(50)	320(50)	50(40)	-10(30)	20(30)
C5_TFA	120(30)	400(50)	310(50)	50(40)	-10(30)	20(30)
O6_TFA	70(30)	400(50)	310(50)	50(40)	-10(40)	10(40)
O7_TFA	230(70)	400(60)	310(50)	50(40)	-30(30)	40(50)

Anhang

Tab. 8-18: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	7749(1)	6038(1)	3695(1)	13(1)
In(2)	7129(1)	8451(1)	3663(1)	13(1)
In(3)	5780(1)	5906(1)	2830(1)	16(1)
In(4)	4239(1)	4592(1)	2137(1)	14(1)
In(5)	1353(1)	2920(1)	1552(1)	13(1)
In(6)	3585(1)	2095(1)	1321(1)	15(1)
C(1)	7482(6)	7578(5)	4525(2)	14(1)
C(2)	7793(6)	7940(6)	5027(2)	19(1)
C(3)	9700(6)	8685(5)	3716(2)	15(1)
C(4)	11054(7)	9520(6)	3806(2)	25(2)
C(5)	4590(6)	7589(5)	3357(2)	18(1)
C(6)	3496(6)	7803(6)	3344(2)	21(1)
C(7)	6970(6)	8611(6)	2676(2)	20(1)
C(8)	6961(6)	9352(6)	2327(2)	20(1)
C(9)	5403(6)	3843(5)	3509(2)	17(1)
C(10)	4517(7)	2580(6)	3597(2)	24(2)
C(11)	8007(7)	5268(6)	2751(2)	24(1)
C(12)	8495(9)	4629(9)	2418(3)	31(2)
C(12A)	8825(14)	5036(15)	2434(5)	31(2)
C(13)	1551(6)	3545(5)	2538(2)	20(1)
C(14)	991(7)	3463(7)	2976(2)	30(2)
C(15)	2651(6)	5652(5)	1704(2)	17(1)
C(16)	2454(7)	6759(6)	1735(2)	22(1)
C(17)	916(6)	293(5)	1400(2)	18(1)
C(18)	-21(7)	-1041(5)	1326(2)	22(1)
C(19)	1934(6)	2293(5)	597(2)	15(1)
C(20)	1490(7)	1991(6)	103(2)	23(1)
C(21)	4874(6)	2228(6)	2148(2)	19(1)
C(22)	5520(7)	1744(6)	2431(2)	23(1)
C(23)	5825(6)	4484(5)	1340(2)	18(1)
C(24)	7019(6)	5175(5)	1148(2)	28(1)
C(25)	8608(6)	5043(5)	4478(2)	19(1)
C(26)	9475(7)	5976(6)	4828(2)	22(1)
C(27)	10895(6)	6626(6)	4333(2)	23(1)
C(28)	10052(6)	5702(6)	3968(2)	18(1)
C(29)	7040(6)	10986(5)	3821(2)	18(1)
C(30)	7929(7)	11979(6)	3607(2)	22(1)
C(31)	9501(6)	12034(6)	4042(2)	23(1)
C(32)	8631(6)	11062(5)	4272(2)	19(1)
C(33)	-1505(6)	1751(6)	1584(2)	22(1)
C(34)	-2403(7)	801(6)	1236(2)	29(2)
C(35)	-1760(7)	2092(7)	722(2)	34(2)
C(36)	-859(7)	3070(6)	1056(2)	26(2)
C(37)	3977(7)	-203(5)	1002(2)	23(2)
C(38)	3175(7)	-1210(6)	663(2)	23(2)
C(39)	3651(7)	53(6)	137(2)	24(2)
C(40)	4489(6)	1087(5)	469(2)	20(1)
C(41)	4574(7)	5261(6)	4433(2)	25(2)
C(42)	3549(7)	5235(7)	4173(2)	31(2)
C(43)	3414(7)	6540(6)	4732(2)	24(1)
C(44)	4426(7)	6561(7)	5004(2)	26(2)
C(45)	675(9)	8350(6)	2583(3)	37(2)
C(46)	1742(8)	9309(7)	2430(3)	33(2)
C(47)	941(8)	10600(6)	2542(3)	31(2)
C(48)	-153(8)	9641(8)	2699(3)	34(2)
C(49)	5034(7)	7195(6)	1059(3)	32(2)
C(50)	5595(8)	7532(7)	641(3)	44(2)
C(51)	4117(9)	5807(9)	238(3)	54(3)
C(52)	3555(8)	5461(7)	648(3)	38(2)
C(53)	6222(8)	392(7)	5064(3)	32(2)
C(54)	4613(8)	62(7)	4586(3)	34(2)
C(55)	45(11)	4046(9)	-232(3)	59(3)
C(56)	896(11)	5641(8)	323(3)	57(3)

Anhang

F(1)	7647(4)	7022(3)	5223(1)	25(1)
F(2)	8952(4)	8737(3)	5102(1)	25(1)
F(3)	7157(4)	8414(3)	5213(1)	24(1)
F(4)	11706(4)	9100(4)	3607(2)	36(1)
F(5)	11333(5)	9618(4)	4240(2)	42(1)
F(6)	11360(4)	10597(4)	3718(2)	39(1)
F(7)	3813(5)	8906(5)	3287(2)	65(2)
F(8)	3019(5)	7696(6)	3722(2)	56(2)
F(9)	2660(6)	7094(6)	3036(2)	72(2)
F(10)	7702(4)	10502(3)	2449(1)	30(1)
F(11)	5867(4)	9226(4)	2253(2)	38(1)
F(12)	7260(5)	9007(4)	1949(1)	40(1)
F(13)	3915(4)	2674(4)	3929(2)	40(1)
F(14)	5081(4)	1987(4)	3701(2)	42(1)
F(15)	3747(4)	1948(4)	3254(1)	35(1)
F(16)	7783(7)	4091(7)	2051(2)	41(2)
F(17)	8672(7)	3796(6)	2569(2)	36(2)
F(18)	9513(8)	5441(7)	2320(4)	62(3)
F(16A)	9924(12)	5399(12)	2608(5)	31(3)
F(17A)	8970(17)	5517(16)	2071(5)	51(4)
F(18A)	8332(17)	3870(14)	2324(7)	56(5)
F(19)	1538(7)	3155(6)	3263(2)	68(2)
F(20)	1098(7)	4479(5)	3152(2)	68(2)
F(21)	-119(5)	2640(7)	2930(2)	90(3)
F(22)	3476(4)	7753(3)	1770(2)	31(1)
F(23)	1933(5)	6814(4)	2098(2)	36(1)
F(24)	1779(4)	6742(4)	1400(2)	34(1)
F(25)	474(4)	-1722(4)	1393(2)	39(1)
F(26)	-883(4)	-1257(3)	1580(2)	33(1)
F(27)	-490(5)	-1337(4)	914(2)	47(1)
F(28)	313(4)	1528(4)	37(1)	36(1)
F(29)	1804(5)	1236(4)	-111(1)	38(1)
F(30)	1948(5)	2960(4)	-78(1)	38(1)
F(31)	6290(4)	1542(4)	2203(1)	30(1)
F(32)	4747(4)	729(4)	2557(2)	33(1)
F(33)	6111(4)	2510(4)	2794(1)	32(1)
F(34)	7462(8)	4497(6)	981(4)	54(3)
F(35)	7840(7)	5944(8)	1464(3)	61(3)
F(36)	6919(8)	5779(9)	866(3)	58(3)
F(34A)	7417(15)	6316(9)	1214(6)	43(4)
F(35A)	6906(16)	4872(15)	717(4)	53(5)
F(36A)	7849(15)	4956(19)	1293(7)	56(5)
O(1)	7558(4)	6699(4)	4360(1)	18(1)
O(2)	7312(4)	8322(4)	4348(1)	18(1)
O(3)	9435(4)	7630(4)	3717(2)	19(1)
O(4)	9056(4)	9179(4)	3697(2)	18(1)
O(5)	5350(4)	8198(4)	3685(1)	16(1)
O(6)	4629(4)	6883(4)	3060(2)	24(1)
O(7)	7133(4)	9140(4)	3067(1)	18(1)
O(8)	6769(5)	7592(4)	2542(1)	21(1)
O(9)	5074(5)	4232(4)	3223(2)	30(1)
O(10)	6352(4)	4320(4)	3756(2)	21(1)
O(11)	7317(5)	5576(5)	2591(2)	27(1)
O(12)	8288(5)	5289(4)	3141(2)	24(1)
O(13)	2642(5)	4114(6)	2572(2)	44(2)
O(14)	836(5)	3029(4)	2202(2)	23(1)
O(15)	3573(4)	5771(4)	1885(2)	22(1)
O(16)	1755(4)	4711(4)	1513(2)	20(1)
O(17)	538(4)	1000(4)	1524(2)	18(1)
O(18)	1909(4)	477(4)	1285(2)	22(1)
O(19)	1299(4)	2559(4)	843(1)	18(1)
O(20)	2849(4)	2220(4)	690(2)	21(1)
O(21)	4263(5)	1494(4)	1816(2)	23(1)
O(22)	5050(6)	3236(5)	2253(2)	41(2)
O(23)	5296(4)	3392(4)	1187(2)	23(1)
O(24)	5524(4)	5066(4)	1600(2)	22(1)
O(25)	8841(4)	5440(4)	4052(1)	16(1)

Anhang

O(26)	10673(4)	6254(4)	4748(2)	22(1)
O(27)	7583(4)	10296(4)	3965(1)	16(1)
O(28)	8972(5)	12718(4)	3903(2)	25(1)
O(29)	-480(4)	2541(4)	1378(1)	19(1)
O(30)	-2775(5)	1305(5)	922(2)	34(1)
O(31)	4056(4)	895(4)	896(1)	20(1)
O(32)	3568(5)	-1036(4)	239(2)	22(1)
O(33)	5222(4)	6362(4)	4722(2)	23(1)
O(34)	2750(5)	5430(4)	4452(2)	31(1)
O(35)	146(5)	8844(4)	2890(2)	31(1)
O(36)	1438(5)	10085(4)	2235(2)	28(1)
O(37)	3756(5)	6466(4)	950(2)	26(1)
O(38)	5377(6)	6537(6)	327(2)	60(2)
O(39)	5772(5)	905(5)	4777(2)	31(1)
O(40)	477(7)	4407(6)	222(2)	51(2)
O(100)	6794(4)	6760(4)	3420(1)	15(1)
O(101)	3060(4)	3184(4)	1686(1)	16(1)

Anhang

Tab. 8-19: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	11(1)	10(1)	15(1)	0(1)	-3(1)	4(1)
In(2)	11(1)	10(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
In(3)	14(1)	12(1)	15(1)	-3(1)	-6(1)	4(1)
In(4)	13(1)	12(1)	14(1)	-4(1)	-5(1)	4(1)
In(5)	11(1)	10(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
In(6)	13(1)	10(1)	18(1)	-3(1)	-2(1)	3(1)
C(1)	9(3)	16(3)	15(3)	0(2)	-1(2)	3(2)
C(2)	11(4)	19(3)	19(3)	-4(2)	-4(2)	1(3)
C(3)	18(4)	13(3)	11(3)	0(2)	0(2)	6(3)
C(4)	17(4)	11(3)	42(4)	-4(3)	-2(3)	4(3)
C(5)	16(4)	16(3)	22(3)	6(2)	4(3)	7(3)
C(6)	9(4)	21(3)	28(3)	-5(3)	-7(3)	5(3)
C(7)	18(4)	18(3)	22(3)	5(2)	1(3)	8(3)
C(8)	20(4)	21(3)	18(3)	1(2)	-2(3)	10(3)
C(9)	14(4)	16(3)	19(3)	3(2)	4(3)	5(3)
C(10)	19(4)	16(3)	22(3)	-2(2)	-2(3)	-4(3)
C(11)	21(4)	28(3)	19(3)	-3(2)	-1(3)	11(3)
C(12)	31(5)	40(5)	26(3)	-1(3)	4(3)	21(4)
C(12A)	31(5)	40(5)	26(3)	-1(3)	4(3)	21(4)
C(13)	19(4)	16(3)	18(3)	3(2)	0(3)	2(3)
C(14)	28(5)	33(4)	18(3)	0(3)	7(3)	6(3)
C(15)	22(4)	15(3)	11(3)	0(2)	1(2)	7(3)
C(16)	23(4)	14(3)	28(3)	2(3)	-1(3)	7(3)
C(17)	19(4)	12(3)	13(3)	2(2)	0(2)	0(3)
C(18)	24(4)	12(3)	22(3)	0(2)	3(3)	2(3)
C(19)	15(3)	2(2)	21(3)	-1(2)	-2(2)	0(2)
C(20)	20(4)	28(3)	19(3)	3(2)	0(2)	10(3)
C(21)	21(4)	17(3)	24(3)	-1(2)	-1(3)	14(3)
C(22)	25(4)	16(3)	27(3)	3(3)	-2(3)	11(3)
C(23)	15(3)	15(3)	22(3)	3(2)	-1(2)	3(2)
C(24)	19(3)	21(3)	42(3)	8(2)	10(3)	4(2)
C(25)	15(4)	15(3)	24(3)	4(2)	3(3)	5(3)
C(26)	24(4)	22(3)	22(3)	4(3)	-1(3)	13(3)
C(27)	12(4)	23(3)	30(4)	7(3)	-3(3)	4(3)
C(28)	12(4)	25(3)	19(3)	7(2)	3(2)	10(3)
C(29)	15(4)	18(3)	22(3)	2(2)	-2(3)	10(3)
C(30)	23(4)	19(3)	24(3)	4(3)	0(3)	11(3)
C(31)	15(4)	15(3)	28(3)	-3(3)	-6(3)	0(3)
C(32)	14(4)	15(3)	19(3)	-4(2)	-9(3)	2(3)
C(33)	8(4)	26(3)	22(3)	2(3)	-2(3)	1(3)
C(34)	14(4)	23(3)	32(4)	1(3)	-4(3)	-4(3)
C(35)	21(4)	39(4)	27(4)	12(3)	-9(3)	1(3)
C(36)	21(4)	23(3)	32(4)	9(3)	-3(3)	8(3)
C(37)	32(4)	14(3)	23(3)	-2(2)	-1(3)	12(3)
C(38)	23(4)	15(3)	25(3)	-2(2)	-2(3)	4(3)
C(39)	26(4)	19(3)	23(3)	-1(3)	-3(3)	8(3)
C(40)	19(4)	16(3)	23(3)	1(2)	7(3)	8(3)
C(41)	18(4)	18(3)	35(4)	0(3)	0(3)	6(3)
C(42)	28(5)	31(4)	28(4)	-7(3)	-9(3)	12(3)
C(43)	19(4)	22(3)	29(4)	5(3)	0(3)	9(3)
C(44)	22(4)	36(4)	25(3)	7(3)	7(3)	15(3)
C(45)	54(6)	19(3)	36(4)	3(3)	1(4)	16(4)
C(46)	35(5)	41(4)	35(4)	9(3)	9(4)	26(4)
C(47)	42(5)	22(3)	31(4)	7(3)	9(3)	15(4)
C(48)	29(5)	47(5)	30(4)	8(3)	4(3)	22(4)
C(49)	21(4)	18(3)	48(5)	1(3)	1(3)	1(3)
C(50)	32(5)	26(4)	47(5)	-8(3)	13(4)	-6(4)
C(51)	39(6)	44(5)	55(6)	-22(4)	4(5)	7(4)
C(52)	26(5)	24(4)	56(5)	-3(3)	-2(4)	7(3)
C(53)	26(5)	32(4)	39(4)	3(3)	4(3)	15(3)
C(54)	42(5)	31(4)	28(4)	5(3)	1(3)	16(4)
C(55)	80(9)	45(5)	51(6)	-21(4)	-32(5)	37(6)
C(56)	67(8)	39(5)	57(6)	-7(4)	-27(5)	25(5)

Anhang

F(1)	27(3)	25(2)	19(2)	6(2)	-3(2)	10(2)
F(2)	13(2)	26(2)	25(2)	-5(2)	-4(2)	1(2)
F(3)	21(2)	28(2)	18(2)	-6(2)	-1(2)	10(2)
F(4)	14(2)	31(2)	59(3)	1(2)	2(2)	10(2)
F(5)	32(3)	37(3)	42(3)	-10(2)	-20(2)	9(2)
F(6)	16(3)	15(2)	78(4)	9(2)	0(2)	-1(2)
F(7)	39(4)	49(3)	130(6)	44(4)	21(4)	32(3)
F(8)	45(4)	106(5)	44(3)	29(3)	20(3)	53(4)
F(9)	34(4)	97(5)	80(4)	-51(4)	-39(3)	45(4)
F(10)	30(3)	20(2)	31(2)	10(2)	-1(2)	2(2)
F(11)	27(3)	31(2)	55(3)	12(2)	-10(2)	12(2)
F(12)	65(4)	41(3)	24(2)	12(2)	12(2)	31(3)
F(13)	33(3)	27(2)	38(3)	2(2)	14(2)	-5(2)
F(14)	28(3)	21(2)	71(3)	19(2)	-8(2)	4(2)
F(15)	26(3)	19(2)	35(2)	-3(2)	-12(2)	-8(2)
F(16)	57(5)	53(4)	25(3)	-9(3)	-2(3)	39(4)
F(17)	44(5)	42(4)	34(4)	-5(3)	0(3)	34(3)
F(18)	48(5)	40(4)	79(7)	-6(4)	36(5)	7(4)
F(16A)	29(6)	43(7)	29(6)	1(5)	6(4)	24(5)
F(17A)	56(10)	81(10)	34(6)	16(6)	18(6)	45(8)
F(18A)	57(10)	49(6)	59(10)	-9(5)	14(8)	26(6)
F(19)	103(6)	101(5)	30(3)	31(3)	22(3)	66(5)
F(20)	114(6)	50(3)	58(4)	12(3)	52(4)	49(4)
F(21)	33(4)	121(6)	32(3)	-6(3)	11(3)	-30(4)
F(22)	25(3)	10(2)	53(3)	0(2)	-3(2)	5(2)
F(23)	49(3)	25(2)	43(3)	3(2)	18(2)	23(2)
F(24)	37(3)	24(2)	44(3)	3(2)	-10(2)	19(2)
F(25)	37(3)	13(2)	63(3)	4(2)	9(2)	9(2)
F(26)	22(3)	15(2)	44(3)	-1(2)	7(2)	-4(2)
F(27)	49(4)	25(2)	30(2)	-5(2)	-12(2)	-11(2)
F(28)	21(3)	53(3)	21(2)	-6(2)	-6(2)	9(2)
F(29)	54(3)	47(3)	21(2)	-11(2)	-7(2)	36(3)
F(30)	49(3)	29(2)	21(2)	10(2)	-6(2)	5(2)
F(31)	26(3)	31(2)	43(2)	9(2)	7(2)	21(2)
F(32)	36(3)	28(2)	40(2)	15(2)	5(2)	16(2)
F(33)	35(3)	29(2)	30(2)	-3(2)	-14(2)	15(2)
F(34)	34(5)	29(4)	100(7)	10(4)	35(5)	14(3)
F(35)	25(4)	56(5)	64(5)	-3(4)	7(3)	-11(3)
F(36)	44(5)	73(6)	77(5)	54(5)	33(4)	33(5)
F(34A)	27(8)	21(5)	66(10)	6(4)	20(7)	-1(4)
F(35A)	39(9)	44(9)	43(5)	7(5)	19(5)	-8(7)
F(36A)	34(7)	72(11)	71(10)	29(8)	19(6)	28(8)
O(1)	17(3)	18(2)	19(2)	2(2)	-1(2)	9(2)
O(2)	19(3)	12(2)	19(2)	1(2)	-1(2)	4(2)
O(3)	14(3)	14(2)	26(2)	4(2)	-2(2)	5(2)
O(4)	9(2)	14(2)	25(2)	-2(2)	-2(2)	2(2)
O(5)	11(2)	15(2)	17(2)	-3(2)	-4(2)	2(2)
O(6)	17(3)	21(2)	29(3)	-10(2)	-9(2)	10(2)
O(7)	20(3)	14(2)	20(2)	-1(2)	-1(2)	8(2)
O(8)	27(3)	14(2)	18(2)	0(2)	0(2)	6(2)
O(9)	30(3)	21(2)	28(3)	6(2)	-10(2)	2(2)
O(10)	14(3)	9(2)	28(2)	1(2)	-6(2)	-3(2)
O(11)	24(3)	36(3)	21(2)	-3(2)	-3(2)	16(2)
O(12)	29(3)	29(3)	19(2)	-1(2)	-1(2)	19(2)
O(13)	20(3)	62(4)	23(3)	-10(3)	3(2)	0(3)
O(14)	22(3)	25(2)	18(2)	-2(2)	-1(2)	10(2)
O(15)	21(3)	14(2)	27(2)	-4(2)	-10(2)	8(2)
O(16)	19(3)	11(2)	28(2)	-1(2)	-2(2)	7(2)
O(17)	14(3)	7(2)	27(2)	1(2)	-2(2)	1(2)
O(18)	21(3)	11(2)	24(2)	-4(2)	2(2)	2(2)
O(19)	15(2)	22(2)	19(2)	3(2)	-2(2)	9(2)
O(20)	20(3)	24(2)	20(2)	0(2)	-2(2)	11(2)
O(21)	28(3)	18(2)	20(2)	-7(2)	-8(2)	11(2)
O(22)	54(4)	24(3)	44(3)	-18(2)	-33(3)	24(3)
O(23)	13(3)	14(2)	32(3)	-6(2)	2(2)	1(2)
O(24)	17(3)	14(2)	27(2)	-3(2)	4(2)	2(2)
O(25)	13(2)	16(2)	17(2)	4(2)	0(2)	6(2)

Anhang

O(26)	15(3)	25(2)	24(2)	4(2)	-6(2)	8(2)
O(27)	13(3)	10(2)	21(2)	-2(2)	-6(2)	2(2)
O(28)	21(3)	10(2)	35(3)	2(2)	-3(2)	1(2)
O(29)	11(3)	19(2)	22(2)	5(2)	-2(2)	2(2)
O(30)	17(3)	37(3)	31(3)	8(2)	-12(2)	-2(2)
O(31)	27(3)	9(2)	20(2)	-1(2)	2(2)	7(2)
O(32)	25(3)	14(2)	24(2)	-4(2)	-3(2)	7(2)
O(33)	13(3)	26(2)	24(2)	-1(2)	2(2)	6(2)
O(34)	18(3)	24(2)	46(3)	1(2)	-7(2)	8(2)
O(35)	29(3)	26(3)	37(3)	12(2)	9(2)	9(2)
O(36)	28(3)	23(2)	31(3)	6(2)	9(2)	11(2)
O(37)	25(3)	19(2)	33(3)	4(2)	4(2)	8(2)
O(38)	39(4)	52(4)	66(4)	-23(3)	16(3)	10(3)
O(39)	34(3)	28(3)	29(3)	4(2)	6(2)	12(2)
O(40)	78(6)	39(3)	38(3)	5(3)	-15(3)	31(4)
O(100)	12(2)	10(2)	19(2)	-1(2)	-2(2)	4(2)
O(101)	13(2)	12(2)	18(2)	-4(2)	-6(2)	4(2)

Anhang

Tab. 8-20: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).

Atom	x	y	z	U(eq)
In(1)	5762(1)	3490(1)	424(1)	25(1)
In(2)	659(1)	3476(1)	5364(1)	28(1)
C(1)	4608(5)	2077(3)	104(3)	36(1)
C(2)	4879(6)	1512(3)	-402(3)	47(1)
C(3)	5981(4)	5015(3)	895(2)	26(1)
C(4)	6634(5)	5350(3)	1434(3)	36(1)
C(5)	2748(5)	3622(3)	1072(3)	34(1)
C(6)	1557(5)	3422(4)	1783(3)	49(1)
C(7)	991(4)	4929(3)	5926(2)	28(1)
C(8)	1664(5)	5206(3)	6496(3)	44(1)
C(9)	-2338(4)	3667(3)	6017(3)	32(1)
C(10)	-3510(12)	3501(9)	6742(7)	41(1)
C(10A)	-3508(13)	3510(9)	6744(8)	41(1)
C(11)	-626(5)	2160(3)	5004(3)	39(1)
C(12)	-621(5)	1691(3)	4421(3)	49(1)
C(13)	9213(4)	3693(3)	-177(3)	39(1)
C(14)	10238(5)	2980(3)	-306(3)	44(1)
C(15)	8940(5)	2930(4)	-1276(3)	47(1)
C(16)	7913(5)	3660(3)	-1181(3)	39(1)
C(17)	6139(6)	1704(3)	2791(3)	46(1)
C(18)	6849(6)	2471(3)	2206(3)	40(1)
C(19)	7660(6)	1670(3)	1355(3)	42(1)
C(20)	6946(7)	918(3)	1962(3)	55(1)
C(21)	3605(6)	1293(3)	6773(3)	48(1)
C(22)	2338(5)	1580(3)	6322(3)	42(1)
C(23)	1333(5)	2344(3)	7177(3)	39(1)
C(24)	2630(5)	2044(3)	7606(3)	41(1)
C(25)	3953(5)	3095(4)	3558(3)	43(1)
C(26)	2831(5)	3718(3)	3767(3)	39(1)
C(27)	4117(4)	3628(3)	4824(3)	36(1)
C(28)	5221(5)	3009(3)	4587(3)	39(1)
C(29)	752(6)	669(4)	-65(4)	56(1)
C(30)	-1164(6)	-143(3)	576(3)	50(1)
C(31)	5696(6)	280(4)	5454(3)	52(1)
C(32)	3570(6)	273(4)	5005(4)	57(1)
C(33)	7871(8)	-681(5)	7393(5)	76(2)
C(34)	6755(7)	281(5)	7992(4)	69(2)
C(35)	8030(7)	775(4)	7713(5)	70(2)
C(36)	9151(8)	-190(5)	7124(5)	78(2)
F(1)	3826(5)	1081(4)	-336(3)	110(2)
F(2)	5126(8)	1968(4)	-1164(3)	138(3)
F(3)	5972(6)	991(4)	-245(5)	161(3)
F(4)	6090(4)	4942(2)	2186(2)	64(1)
F(5)	8038(3)	5184(2)	1383(2)	54(1)
F(6)	6347(4)	6189(2)	1254(2)	60(1)
F(7)	441(5)	3224(6)	1623(3)	166(3)
F(8)	1286(6)	4067(3)	2037(3)	128(2)
F(9)	1923(4)	2780(3)	2435(2)	80(1)
F(10)	3076(3)	5069(3)	6405(2)	66(1)
F(11)	1172(5)	4745(3)	7233(2)	85(1)
F(12)	1381(4)	6030(2)	6373(2)	70(1)
F(13)	-4737(9)	3839(10)	6525(8)	84(4)
F(14)	-3281(15)	3860(16)	7220(9)	108(6)
F(15)	-3630(20)	2690(8)	7135(13)	133(8)
F(13A)	-3183(17)	2826(13)	7352(8)	88(5)
F(14A)	-4711(14)	3430(30)	6572(11)	151(10)
F(15A)	-3650(30)	4118(10)	7026(11)	113(7)
F(16)	570(10)	1632(12)	4005(9)	76(5)
F(17)	-840(30)	890(7)	4791(9)	133(10)
F(18)	-1510(30)	2065(16)	3913(16)	164(11)
F(16A)	-220(40)	898(9)	4752(14)	182(15)
F(17A)	-1877(11)	1638(17)	4305(13)	105(8)
F(18A)	70(40)	2030(20)	3733(12)	162(13)

Anhang

O(1)	5623(3)	2564(2)	-50(2)	36(1)
O(2)	3535(5)	2039(3)	565(3)	69(1)
O(3)	6586(3)	4314(2)	871(2)	31(1)
O(4)	4866(3)	5410(2)	617(2)	29(1)
O(5)	3996(3)	3414(2)	1292(2)	36(1)
O(6)	2392(4)	3958(3)	399(2)	49(1)
O(7)	1551(3)	4240(2)	5859(2)	32(1)
O(8)	-110(3)	5371(2)	5644(2)	32(1)
O(9)	-1093(3)	3431(2)	6231(2)	36(1)
O(10)	-2687(4)	4003(3)	5340(2)	50(1)
O(11)	418(3)	2622(2)	4819(2)	42(1)
O(12)	-1591(5)	2065(3)	5534(3)	67(1)
O(13)	7815(3)	3621(2)	-356(2)	33(1)
O(14)	10317(3)	2998(3)	-1109(2)	49(1)
O(15)	6933(3)	2480(2)	1390(2)	34(1)
O(16)	6894(5)	918(2)	2760(2)	54(1)
O(17)	1704(3)	2418(2)	6343(2)	37(1)
O(18)	3240(4)	1230(2)	7592(2)	50(1)
O(19)	2743(3)	3544(2)	4626(2)	36(1)
O(20)	5300(3)	3171(2)	3748(2)	45(1)
O(21)	-745(4)	716(2)	152(3)	61(1)
O(22)	4546(4)	815(2)	5059(2)	54(1)
O(23)	9295(5)	224(3)	7657(3)	75(1)
O(24)	6631(5)	-126(3)	7450(3)	73(1)

Anhang

Tab. 8-21: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In(1)	24(1)	27(1)	25(1)	-11(1)	-5(1)	1(1)
In(2)	22(1)	36(1)	28(1)	-15(1)	-6(1)	3(1)
C(1)	40(3)	30(2)	36(2)	-10(2)	-10(2)	-2(2)
C(2)	46(3)	43(3)	57(3)	-23(3)	-5(2)	-12(2)
C(3)	28(2)	29(2)	21(2)	-10(2)	-4(2)	-1(2)
C(4)	36(2)	40(3)	39(3)	-18(2)	-11(2)	-2(2)
C(5)	32(2)	36(2)	34(2)	-13(2)	-1(2)	-5(2)
C(6)	33(3)	69(4)	41(3)	-20(3)	3(2)	-2(2)
C(7)	28(2)	36(2)	21(2)	-10(2)	-3(2)	-2(2)
C(8)	46(3)	53(3)	40(3)	-25(2)	-19(2)	8(2)
C(9)	28(2)	35(2)	33(2)	-14(2)	-4(2)	0(2)
C(10)	29(2)	45(3)	42(3)	-12(2)	-3(2)	2(2)
C(10A)	29(2)	45(3)	42(3)	-12(2)	-3(2)	2(2)
C(11)	38(3)	36(3)	41(3)	-13(2)	-7(2)	-1(2)
C(12)	39(3)	53(3)	64(3)	-32(3)	-6(3)	-8(2)
C(13)	26(2)	44(3)	52(3)	-23(2)	-8(2)	-4(2)
C(14)	26(2)	48(3)	59(3)	-23(3)	-6(2)	1(2)
C(15)	40(3)	63(3)	45(3)	-30(3)	0(2)	-2(2)
C(16)	33(2)	55(3)	30(2)	-19(2)	0(2)	0(2)
C(17)	56(3)	41(3)	36(3)	-16(2)	0(2)	5(2)
C(18)	53(3)	39(3)	32(2)	-16(2)	-12(2)	7(2)
C(19)	51(3)	37(3)	32(2)	-11(2)	-3(2)	12(2)
C(20)	82(4)	38(3)	41(3)	-18(2)	5(3)	1(3)
C(21)	51(3)	41(3)	40(3)	-11(2)	-1(2)	15(2)
C(22)	50(3)	32(2)	41(3)	-17(2)	-3(2)	5(2)
C(23)	35(2)	49(3)	31(2)	-16(2)	1(2)	5(2)
C(24)	43(3)	43(3)	30(2)	-9(2)	-3(2)	2(2)
C(25)	39(3)	56(3)	40(3)	-26(2)	-6(2)	4(2)
C(26)	33(2)	55(3)	29(2)	-19(2)	-9(2)	7(2)
C(27)	27(2)	43(3)	42(3)	-18(2)	-9(2)	-3(2)
C(28)	25(2)	48(3)	46(3)	-21(2)	-6(2)	5(2)
C(29)	53(3)	43(3)	74(4)	-29(3)	7(3)	-5(2)
C(30)	44(3)	46(3)	52(3)	-15(3)	3(2)	-3(2)
C(31)	56(3)	54(3)	48(3)	-22(3)	1(3)	-10(3)
C(32)	50(3)	58(4)	65(4)	-31(3)	-4(3)	8(3)
C(33)	81(5)	67(4)	84(5)	-36(4)	-7(4)	5(4)
C(34)	54(4)	85(5)	75(4)	-43(4)	-9(3)	4(3)
C(35)	73(4)	59(4)	78(5)	-28(4)	-7(4)	-1(3)
C(36)	69(4)	79(5)	73(5)	-27(4)	3(4)	14(4)
F(1)	90(3)	146(4)	150(4)	-110(4)	20(3)	-63(3)
F(2)	255(8)	109(4)	77(3)	-63(3)	31(4)	-76(5)
F(3)	124(4)	161(5)	298(9)	-190(6)	-124(5)	85(4)
F(4)	83(2)	88(3)	31(2)	-25(2)	-6(2)	-25(2)
F(5)	41(2)	73(2)	63(2)	-35(2)	-23(1)	-2(1)
F(6)	76(2)	46(2)	78(2)	-38(2)	-34(2)	5(2)
F(7)	57(3)	384(10)	55(3)	-56(4)	11(2)	-104(4)
F(8)	155(5)	92(3)	105(4)	-44(3)	73(4)	6(3)
F(9)	67(2)	97(3)	51(2)	-1(2)	9(2)	-20(2)
F(10)	47(2)	93(3)	79(2)	-49(2)	-32(2)	6(2)
F(11)	120(3)	118(3)	30(2)	-27(2)	-12(2)	-46(3)
F(12)	83(2)	67(2)	87(3)	-51(2)	-39(2)	6(2)
F(13)	24(4)	133(9)	71(6)	-28(6)	2(4)	30(5)
F(14)	63(6)	234(18)	67(7)	-102(10)	19(5)	-34(9)
F(15)	95(12)	47(5)	174(16)	5(7)	90(10)	-1(5)
F(13A)	67(8)	87(8)	51(6)	18(5)	22(5)	19(6)
F(14A)	60(8)	340(30)	64(8)	-54(13)	1(6)	-105(12)
F(15A)	139(15)	69(7)	130(13)	-65(8)	71(10)	-29(8)
F(16)	60(5)	123(13)	77(9)	-75(9)	6(5)	-13(6)
F(17)	230(20)	70(10)	108(11)	-51(8)	70(13)	-102(14)
F(18)	220(20)	156(16)	190(20)	-135(14)	-189(18)	130(14)
F(16A)	320(30)	102(15)	180(20)	-111(16)	-170(20)	137(18)
F(17A)	47(6)	180(20)	139(14)	-114(14)	-8(7)	-27(9)
F(18A)	280(30)	190(20)	70(10)	-88(12)	97(15)	-190(20)
O(1)	34(2)	36(2)	46(2)	-22(2)	-4(1)	-7(1)

Anhang

O(2)	67(3)	68(3)	79(3)	-40(2)	23(2)	-25(2)
O(3)	30(2)	34(2)	33(2)	-16(1)	-11(1)	2(1)
O(4)	27(1)	34(2)	26(1)	-11(1)	-5(1)	1(1)
O(5)	29(2)	45(2)	37(2)	-19(2)	-2(1)	0(1)
O(6)	36(2)	69(2)	38(2)	-12(2)	-7(2)	-8(2)
O(7)	31(2)	38(2)	32(2)	-16(1)	-11(1)	4(1)
O(8)	26(1)	40(2)	30(2)	-16(1)	-6(1)	3(1)
O(9)	24(2)	48(2)	37(2)	-19(2)	-1(1)	2(1)
O(10)	36(2)	68(2)	39(2)	-10(2)	-6(2)	-8(2)
O(11)	34(2)	49(2)	53(2)	-29(2)	-6(2)	-7(2)
O(12)	73(3)	68(3)	66(3)	-34(2)	21(2)	-29(2)
O(13)	23(1)	45(2)	35(2)	-20(1)	-3(1)	-1(1)
O(14)	29(2)	60(2)	58(2)	-28(2)	5(2)	1(2)
O(15)	42(2)	32(2)	27(2)	-12(1)	-6(1)	8(1)
O(16)	84(3)	34(2)	33(2)	-7(2)	0(2)	8(2)
O(17)	39(2)	38(2)	30(2)	-13(1)	-7(1)	11(1)
O(18)	55(2)	46(2)	34(2)	-4(2)	-6(2)	17(2)
O(19)	24(1)	57(2)	35(2)	-25(2)	-8(1)	3(1)
O(20)	27(2)	66(2)	43(2)	-25(2)	0(1)	3(2)
O(21)	49(2)	42(2)	89(3)	-32(2)	14(2)	0(2)
O(22)	61(2)	36(2)	60(2)	-18(2)	1(2)	1(2)
O(23)	52(2)	91(3)	86(3)	-40(3)	-3(2)	-7(2)
O(24)	54(2)	95(4)	82(3)	-45(3)	-15(2)	-5(2)

Anhang

Tab. 8-22: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_n \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH}) (10)$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	6682(1)	6794(1)	5061(4)	23(1)
Ga(2)	7461(1)	5077(1)	5163(4)	29(1)
C(1)	7241(10)	4128(9)	6939(13)	30(4)
C(2)	7335(8)	4037(8)	8132(14)	46(3)
C(3)	8205(10)	6434(11)	5743(12)	32(4)
C(4)	8902(10)	6829(11)	6194(13)	37(4)
C(5)	7216(11)	5976(9)	3274(13)	34(4)
C(6)	7398(12)	5995(11)	2125(16)	46(4)
C(6A)	7190(20)	6010(20)	2080(20)	46(4)
C(7)	8294(10)	3742(12)	4583(14)	39(4)
C(8)	9041(13)	3453(14)	4060(17)	47(4)
C(8A)	9092(14)	3458(16)	4240(19)	47(4)
F(1)	6900(20)	3518(17)	8507(19)	54(7)
F(2)	7130(20)	4654(13)	8590(30)	49(7)
F(3)	8020(13)	3890(30)	8360(20)	61(8)
F(1A)	8040(12)	4210(30)	8360(30)	51(8)
F(2A)	7260(30)	3366(13)	8450(30)	59(8)
F(3A)	6900(20)	4510(20)	8580(30)	48(8)
F(4)	8718(7)	7109(8)	7101(9)	55(4)
F(5)	9146(6)	7342(7)	5583(9)	55(3)
F(6)	9439(7)	6348(7)	6343(13)	69(4)
F(7)	7061(13)	6545(8)	1669(12)	58(5)
F(8)	7136(14)	5374(11)	1737(17)	61(6)
F(9)	8116(11)	6038(14)	1994(14)	80(6)
F(7A)	7410(30)	5390(20)	1640(40)	45(10)
F(8A)	7610(30)	6560(20)	1710(30)	58(10)
F(9A)	6540(20)	6190(30)	1700(30)	67(9)
F(10)	8898(15)	2917(14)	3380(16)	55(6)
F(11)	9424(13)	3169(18)	4824(15)	69(7)
F(12)	9371(14)	3995(13)	3550(20)	74(7)
F(10A)	9609(14)	3914(17)	4570(30)	81(9)
F(11A)	9083(18)	3360(20)	3232(17)	64(8)
F(12A)	9213(18)	2803(16)	4670(20)	56(7)
F(100)	6693(4)	5762(5)	5440(7)	22(2)
F(101)	6745(5)	4360(5)	4774(7)	23(2)
O(1)	7438(7)	4721(6)	6591(9)	36(3)
O(2)	7040(7)	3545(6)	6484(9)	31(3)
O(3)	7728(6)	6896(6)	5431(9)	34(3)
O(4)	8207(6)	5766(7)	5666(10)	38(3)
O(5)	6916(7)	6541(7)	3654(10)	34(3)
O(6)	7497(7)	5420(7)	3725(10)	39(3)
O(7)	8288(6)	4417(7)	4817(12)	44(3)
O(8)	7819(6)	3268(7)	4635(9)	34(3)
F(1D)	4307(17)	4950(180)	7620(100)	700(180)
F(2D)	5310(160)	5630(80)	7620(100)	690(180)
F(3D)	5400(150)	4420(100)	7620(100)	690(180)
C(1A)	5000	5000	7260(100)	710(170)
C(2A)	5000	5000	6060(100)	760(180)
O(1A)	4610(140)	4600(130)	5550(100)	790(190)
O(2A)	5490(170)	5500(170)	5710(100)	790(190)
F(1E)	5680(20)	5110(140)	1310(30)	440(60)
F(2E)	4560(110)	5550(90)	1310(30)	320(50)
F(3E)	4740(130)	4350(50)	1310(30)	430(60)
C(1B)	5000	5000	1670(20)	280(40)
C(2B)	5000	5000	2870(20)	41(17)
O(1B)	4520(20)	4740(30)	3380(20)	170(40)
O(2B)	5618(14)	5350(20)	3200(20)	82(14)

Anhang

Tab. 8-23: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH}) (10)$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ga(1)	25(1)	26(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
Ga(2)	26(1)	27(1)	34(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)
C(1)	36(9)	30(9)	24(6)	-5(5)	-18(5)	0(7)
C(2)	68(8)	44(7)	25(6)	-4(5)	-18(5)	-3(6)
C(3)	30(10)	51(13)	15(7)	13(7)	6(6)	-6(9)
C(4)	33(10)	58(12)	21(8)	9(8)	1(7)	-6(10)
C(5)	60(10)	20(8)	22(6)	0(5)	12(6)	-5(8)
C(6)	80(10)	36(6)	23(6)	0(5)	18(6)	-3(7)
C(6A)	80(10)	36(6)	23(6)	0(5)	18(6)	-3(7)
C(7)	30(7)	54(11)	33(8)	1(7)	-4(6)	-1(7)
C(8)	32(8)	77(9)	31(7)	4(6)	-3(5)	11(6)
C(8A)	32(8)	77(9)	31(7)	4(6)	-3(5)	11(6)
F(1)	87(15)	55(11)	21(9)	1(8)	-16(10)	-11(10)
F(2)	69(15)	42(9)	37(11)	-14(7)	-4(10)	-19(9)
F(3)	77(9)	82(19)	25(11)	5(13)	-19(7)	13(9)
F(1A)	68(10)	51(18)	34(13)	-10(12)	-24(8)	-3(9)
F(2A)	100(20)	51(9)	30(12)	5(8)	-30(13)	-4(9)
F(3A)	67(15)	57(14)	20(10)	1(10)	-8(10)	-3(11)
F(4)	58(8)	81(9)	25(5)	-1(5)	-2(5)	-16(6)
F(5)	51(7)	86(8)	27(5)	28(5)	-13(4)	-41(6)
F(6)	35(7)	64(8)	108(11)	4(8)	-31(7)	0(6)
F(7)	118(15)	37(7)	19(7)	-1(5)	5(8)	3(9)
F(8)	106(15)	48(7)	29(8)	-14(6)	25(9)	-15(9)
F(9)	79(10)	117(16)	43(9)	-1(9)	27(7)	-11(9)
F(7A)	80(20)	33(11)	26(15)	2(9)	24(14)	-13(12)
F(8A)	89(19)	44(13)	43(16)	11(11)	14(14)	-9(13)
F(9A)	89(13)	80(20)	30(14)	10(14)	9(10)	-2(12)
F(10)	64(14)	74(12)	28(8)	6(8)	0(8)	10(10)
F(11)	47(12)	130(19)	29(9)	15(10)	-11(7)	21(13)
F(12)	60(13)	77(12)	84(14)	5(9)	34(11)	15(9)
F(10A)	31(10)	90(14)	120(20)	-28(13)	-4(10)	13(9)
F(11A)	48(15)	110(20)	35(8)	-1(9)	3(7)	11(15)
F(12A)	48(15)	75(11)	46(13)	4(10)	6(10)	18(10)
F(100)	23(4)	31(5)	10(3)	1(3)	3(3)	-1(4)
F(101)	28(5)	29(4)	13(4)	-5(3)	-2(3)	9(4)
O(1)	59(8)	25(7)	25(6)	1(5)	-17(6)	-16(6)
O(2)	53(8)	17(6)	22(5)	9(4)	-14(5)	-3(6)
O(3)	32(6)	26(6)	44(7)	1(5)	-5(5)	1(5)
O(4)	20(6)	38(8)	55(7)	-4(6)	9(6)	0(6)
O(5)	43(7)	33(7)	25(6)	-1(5)	5(5)	12(6)
O(6)	38(7)	42(8)	38(7)	1(6)	13(6)	6(6)
O(7)	23(6)	27(6)	83(11)	3(6)	-7(6)	0(5)
O(8)	27(6)	44(7)	31(5)	-6(5)	-2(5)	8(6)

Anhang

Tab. 8-24: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11).

Atom	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	8845(1)	11299(1)	6279(1)	30(1)
Ga(2)	8511(1)	8965(1)	5820(1)	27(1)
Ga(3)	9345(1)	8773(1)	6590(1)	31(1)
Ga(4)	3722(1)	3258(1)	6241(1)	29(1)
Ga(5)	4200(1)	5726(1)	6592(1)	30(1)
Ga(6)	3413(1)	5682(1)	5810(1)	34(1)
C(1)	7363(6)	10771(10)	5922(3)	26(2)
C(2)	6523(7)	11162(10)	5852(3)	37(3)
C(3)	9273(5)	11062(8)	5561(2)	19(2)
C(4)	9708(7)	11579(10)	5239(3)	32(3)
C(5)	8027(6)	7354(9)	6344(3)	28(2)
C(6)	7384(7)	6514(11)	6457(3)	39(3)
C(7)	9880(6)	7605(8)	5951(3)	22(2)
C(8)	10510(7)	6849(10)	5791(3)	32(3)
C(9)	10037(7)	8104(12)	7239(3)	37(3)
C(10)	10275(11)	7014(14)	7434(3)	59(4)
C(11)	8332(7)	10494(11)	6938(3)	31(3)
C(12)	7739(7)	10617(11)	7226(3)	39(3)
C(13)	10358(6)	10824(9)	6588(2)	20(2)
C(14)	11168(7)	11276(10)	6665(3)	33(3)
C(15)	3265(6)	3961(10)	6933(3)	28(2)
C(16)	2754(8)	3746(13)	7247(3)	48(4)
C(17)	5186(6)	3671(11)	6615(3)	28(2)
C(18)	5979(7)	3193(11)	6739(3)	38(3)
C(19)	2890(6)	7147(9)	6383(2)	21(2)
C(20)	2247(7)	7964(11)	6516(3)	37(3)
C(21)	4801(6)	7002(8)	6017(3)	24(2)
C(22)	5466(6)	7758(10)	5881(3)	30(2)
C(23)	2820(7)	7224(10)	5247(3)	31(3)
C(24)	2399(7)	6942(10)	4898(3)	32(3)
C(25)	2284(6)	3792(9)	5881(2)	24(2)
C(26)	1459(7)	3365(11)	5782(3)	35(3)
C(27)	4252(6)	3645(10)	5544(3)	28(2)
C(28)	4769(6)	3212(10)	5252(3)	32(3)
C(29)	8908(7)	13755(9)	6607(3)	28(2)
C(30)	9350(8)	14821(11)	6514(3)	42(3)
C(31)	8885(8)	14723(10)	5943(3)	40(3)
C(32)	8403(8)	13680(10)	6027(3)	44(3)
C(33)	8149(7)	7139(10)	5232(3)	31(3)
C(34)	7376(7)	6695(10)	5100(3)	30(2)
C(35)	6971(7)	8582(10)	4977(3)	34(3)
C(36)	7733(6)	9066(9)	5091(3)	26(2)
C(37)	3323(7)	799(9)	5981(2)	29(2)
C(38)	3863(7)	-168(11)	5901(3)	34(3)
C(39)	4286(7)	-210(11)	6482(3)	36(3)
C(40)	3776(8)	790(9)	6573(3)	34(3)
C(41)	5454(6)	6580(10)	7106(3)	31(2)
C(42)	5701(7)	7727(11)	7268(3)	39(3)
C(43)	4479(8)	7978(11)	7481(3)	38(3)
C(44)	4187(7)	6861(11)	7319(3)	34(3)
F(1)	6460(4)	12306(6)	5847(2)	50(2)
F(2)	6084(5)	10806(7)	6098(3)	66(2)
F(3)	6250(5)	10758(9)	5559(3)	79(3)
F(4)	9801(4)	12698(6)	5269(2)	42(2)
F(5)	10393(4)	11080(7)	5224(2)	49(2)
F(6)	9330(4)	11342(6)	4946(2)	41(2)
F(7)	6776(4)	7160(8)	6547(2)	60(2)
F(8)	7594(4)	5878(6)	6728(2)	45(2)
F(9)	7162(4)	5829(6)	6203(2)	47(2)
F(10)	11093(4)	7483(7)	5692(2)	46(2)
F(11)	10794(4)	6088(6)	6027(2)	46(2)
F(12)	10248(4)	6237(7)	5523(2)	49(2)
F(13)	10531(8)	7275(10)	7764(2)	98(4)

Anhang

F(14)	10810(8)	6434(11)	7290(3)	117(5)
F(15)	9713(8)	6288(9)	7479(3)	102(4)
F(16)	7105(5)	10079(11)	7129(3)	85(3)
F(17)	7536(6)	11701(9)	7276(2)	73(3)
F(18)	7989(6)	10213(9)	7521(2)	76(3)
F(19)	11602(4)	11103(7)	6391(2)	48(2)
F(20)	11500(4)	10785(7)	6934(2)	46(2)
F(21)	11169(4)	12423(6)	6724(2)	46(2)
F(22)	3054(6)	4112(10)	7534(2)	92(4)
F(23)	2548(6)	2664(8)	7280(2)	70(3)
F(24)	2075(6)	4302(10)	7189(3)	91(3)
F(25)	6518(5)	3523(9)	6523(2)	71(3)
F(26)	5990(5)	2067(7)	6745(3)	70(3)
F(27)	6172(5)	3580(9)	7048(2)	75(3)
F(28)	2518(4)	8633(7)	6769(2)	49(2)
F(29)	1690(5)	7325(7)	6633(3)	65(2)
F(30)	1977(5)	8643(7)	6261(2)	56(2)
F(31)	5744(4)	8468(6)	6127(2)	41(2)
F(32)	6028(4)	7065(7)	5784(2)	46(2)
F(33)	5251(4)	8395(6)	5610(2)	42(2)
F(34)	1731(4)	6411(7)	4954(2)	54(2)
F(35)	2787(5)	6302(7)	4687(2)	48(2)
F(36)	2202(5)	7927(6)	4721(2)	47(2)
F(37)	995(4)	3527(7)	6054(2)	45(2)
F(38)	1441(4)	2258(6)	5705(2)	44(2)
F(39)	1156(4)	3949(6)	5518(2)	42(2)
F(40)	5483(4)	3580(8)	5308(2)	54(2)
F(41)	4785(5)	2062(6)	5233(2)	49(2)
F(42)	4538(4)	3609(7)	4942(2)	42(2)
O(1)	7786(4)	11464(6)	6076(2)	31(2)
O(2)	7514(4)	9765(6)	5816(2)	24(2)
O(3)	9310(5)	11644(6)	5826(2)	30(2)
O(4)	8968(4)	10095(6)	5503(2)	27(2)
O(5)	7979(4)	7661(6)	6033(2)	27(2)
O(6)	8468(4)	7670(7)	6584(2)	30(2)
O(7)	9388(4)	7972(6)	5732(2)	28(2)
O(8)	9943(4)	7819(6)	6266(2)	23(2)
O(9)	9765(4)	7821(6)	6941(2)	28(2)
O(10)	10124(6)	9036(9)	7378(2)	54(2)
O(11)	8729(5)	9604(6)	6949(2)	31(2)
O(12)	8346(4)	11318(7)	6725(2)	30(2)
O(13)	10272(4)	9773(6)	6630(2)	28(2)
O(14)	9860(4)	11551(7)	6491(2)	31(2)
O(15)	3258(5)	3200(7)	6706(2)	31(2)
O(16)	3613(4)	4896(7)	6946(2)	27(2)
O(17)	4740(4)	2985(6)	6464(2)	28(2)
O(18)	5087(4)	4724(6)	6676(2)	27(2)
O(19)	3388(4)	6883(6)	6602(2)	29(2)
O(20)	2809(4)	6813(6)	6075(2)	26(2)
O(21)	4872(4)	6705(6)	6327(2)	24(2)
O(22)	4301(4)	6736(6)	5795(2)	29(2)
O(23)	3029(5)	6277(7)	5387(2)	32(2)
O(24)	2907(6)	8221(8)	5334(2)	54(3)
O(25)	2449(4)	4757(7)	5774(2)	30(2)
O(26)	2678(4)	3079(6)	6053(2)	28(2)
O(27)	3978(5)	4632(7)	5501(2)	30(2)
O(28)	4199(4)	2958(6)	5793(2)	28(2)
O(29)	8786(5)	13031(6)	6299(2)	33(2)
O(30)	8991(5)	15461(7)	6231(2)	43(2)
O(31)	8060(4)	8342(6)	5363(2)	28(2)
O(32)	7053(4)	7439(7)	4834(2)	31(2)
O(33)	3660(5)	1503(6)	6264(2)	29(2)
O(34)	3983(5)	-886(7)	6201(2)	36(2)
O(35)	4644(4)	6652(6)	7006(2)	25(2)
O(36)	5266(5)	7938(8)	7576(2)	39(2)
O(100)	8894(4)	9684(6)	6227(2)	22(2)
O(101)	3781(4)	4884(5)	6214(2)	19(1)

Anhang

Tab. 8-25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ga(1)	38(1)	23(1)	27(1)	1(1)	-4(1)	1(1)
Ga(2)	31(1)	22(1)	27(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
Ga(3)	39(1)	26(1)	28(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
Ga(4)	37(1)	26(1)	25(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
Ga(5)	34(1)	30(1)	27(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
Ga(6)	42(1)	29(1)	30(1)	1(1)	-4(1)	1(1)
C(1)	24(5)	31(6)	24(5)	3(5)	6(4)	5(5)
C(2)	33(7)	26(7)	52(7)	-7(5)	-1(6)	-1(5)
C(3)	17(5)	17(5)	24(5)	4(4)	-3(4)	1(4)
C(4)	34(6)	35(7)	27(6)	1(5)	2(5)	-7(5)
C(5)	29(6)	16(5)	39(6)	2(5)	4(5)	7(4)
C(6)	42(7)	31(7)	46(7)	19(6)	14(6)	9(5)
C(7)	25(5)	13(5)	27(5)	5(4)	-1(4)	-1(4)
C(8)	42(7)	33(6)	19(5)	4(5)	-9(5)	15(5)
C(9)	37(7)	43(8)	32(6)	4(6)	5(5)	6(6)
C(10)	104(13)	48(9)	24(6)	10(6)	-16(7)	8(9)
C(11)	31(6)	40(7)	22(5)	-6(5)	-3(4)	2(5)
C(12)	36(7)	43(8)	40(7)	3(6)	9(5)	13(6)
C(13)	35(6)	18(5)	8(4)	-3(4)	3(4)	-6(4)
C(14)	42(7)	30(6)	26(5)	5(5)	3(5)	-2(5)
C(15)	34(6)	33(7)	18(5)	2(5)	-4(4)	-2(5)
C(16)	52(9)	50(9)	44(7)	-17(6)	21(6)	-26(7)
C(17)	20(5)	45(7)	19(5)	6(5)	7(4)	3(5)
C(18)	28(6)	44(8)	43(7)	2(6)	-8(5)	4(5)
C(19)	23(5)	20(5)	21(5)	8(4)	0(4)	-2(4)
C(20)	36(7)	41(7)	35(6)	-2(5)	-1(5)	7(5)
C(21)	28(6)	13(5)	33(6)	8(4)	13(5)	3(4)
C(22)	32(6)	32(6)	25(5)	4(5)	1(4)	7(5)
C(23)	36(6)	31(7)	26(5)	10(5)	-5(5)	-3(5)
C(24)	32(6)	31(6)	33(6)	5(5)	-6(5)	-2(5)
C(25)	24(5)	28(6)	19(5)	-1(4)	-2(4)	6(4)
C(26)	31(6)	43(8)	32(6)	6(5)	-5(5)	0(5)
C(27)	25(6)	37(7)	21(5)	-1(5)	-7(4)	-6(5)
C(28)	26(6)	35(7)	35(6)	2(5)	4(5)	2(5)
C(29)	39(6)	26(6)	18(5)	-3(4)	-6(4)	-13(5)
C(30)	44(7)	30(7)	50(8)	-19(6)	-14(6)	0(5)
C(31)	48(8)	24(6)	47(7)	4(5)	-13(6)	5(5)
C(32)	66(9)	18(6)	46(7)	0(5)	-14(6)	2(6)
C(33)	38(7)	25(6)	29(6)	0(5)	-4(5)	8(5)
C(34)	40(7)	31(6)	17(5)	3(4)	-2(4)	-7(5)
C(35)	44(7)	30(6)	27(6)	3(5)	-7(5)	6(5)
C(36)	40(6)	17(5)	21(5)	3(4)	-12(4)	-6(5)
C(37)	45(7)	27(6)	14(5)	2(4)	-7(4)	0(5)
C(38)	40(7)	37(7)	25(6)	1(5)	-2(5)	8(5)
C(39)	38(7)	36(7)	33(6)	4(5)	0(5)	0(5)
C(40)	58(8)	20(6)	22(5)	3(4)	-5(5)	-3(5)
C(41)	31(6)	30(6)	31(6)	-3(5)	0(5)	-11(5)
C(42)	34(7)	43(8)	41(7)	-12(6)	0(5)	-11(5)
C(43)	58(8)	40(7)	17(5)	-6(5)	6(5)	0(6)
C(44)	38(7)	41(7)	24(5)	-12(5)	6(5)	-7(5)
F(1)	37(4)	31(4)	81(6)	3(4)	-6(4)	10(3)
F(2)	44(5)	46(5)	108(7)	10(5)	31(5)	2(4)
F(3)	52(5)	90(7)	93(7)	-48(6)	-41(5)	37(5)
F(4)	54(4)	34(4)	40(4)	5(3)	10(3)	-16(3)
F(5)	39(4)	56(5)	51(4)	-2(4)	10(3)	-2(4)
F(6)	55(4)	44(4)	25(3)	7(3)	-1(3)	-18(3)
F(7)	31(4)	66(6)	84(6)	21(5)	28(4)	9(4)
F(8)	46(4)	39(4)	49(4)	20(3)	5(3)	-10(3)
F(9)	43(4)	34(4)	63(5)	3(4)	-10(4)	-18(3)
F(10)	32(4)	58(5)	48(4)	11(4)	13(3)	-1(3)
F(11)	55(5)	44(5)	41(4)	6(3)	6(3)	23(4)
F(12)	48(4)	51(5)	49(4)	-21(4)	-4(3)	18(4)
F(13)	153(11)	91(8)	48(5)	19(5)	-43(6)	14(7)
F(14)	160(12)	106(9)	84(7)	31(7)	7(8)	97(9)

Anhang

F(15)	155(12)	58(7)	91(8)	48(6)	-24(7)	-17(7)
F(16)	42(5)	115(9)	100(8)	-23(6)	20(5)	-23(5)
F(17)	83(7)	75(7)	63(5)	-6(5)	31(5)	30(5)
F(18)	85(7)	115(8)	28(4)	31(5)	24(4)	41(6)
F(19)	45(4)	50(5)	51(4)	-8(4)	20(3)	-6(4)
F(20)	42(4)	47(4)	49(4)	12(3)	-19(3)	-8(3)
F(21)	47(4)	33(4)	58(5)	-9(3)	-9(3)	-13(3)
F(22)	115(8)	133(9)	30(4)	-23(5)	22(5)	-87(7)
F(23)	108(8)	55(6)	50(5)	-4(4)	27(5)	-42(5)
F(24)	65(7)	95(8)	114(9)	-10(7)	55(6)	-5(6)
F(25)	34(4)	94(7)	85(6)	13(5)	12(4)	11(4)
F(26)	63(6)	34(5)	112(7)	-6(5)	-43(5)	21(4)
F(27)	72(6)	86(7)	66(5)	-36(5)	-40(5)	41(5)
F(28)	59(5)	43(4)	44(4)	-17(3)	1(3)	16(4)
F(29)	40(5)	52(5)	103(7)	-8(5)	29(5)	0(4)
F(30)	65(5)	44(5)	59(5)	-4(4)	-5(4)	27(4)
F(31)	42(4)	36(4)	46(4)	-1(3)	4(3)	-17(3)
F(32)	43(4)	53(5)	41(4)	1(3)	19(3)	9(3)
F(33)	45(4)	41(4)	42(4)	14(3)	10(3)	-4(3)
F(34)	37(4)	61(5)	64(5)	0(4)	-22(4)	-10(4)
F(35)	68(5)	46(4)	29(3)	-3(3)	-4(3)	19(4)
F(36)	74(5)	34(4)	34(4)	7(3)	-16(3)	15(4)
F(37)	32(4)	57(5)	46(4)	-2(4)	6(3)	-7(3)
F(38)	44(4)	29(4)	58(4)	-5(3)	-9(3)	-8(3)
F(39)	41(4)	45(4)	39(4)	7(3)	-19(3)	-7(3)
F(40)	32(4)	81(6)	50(4)	-4(4)	5(3)	-1(4)
F(41)	62(5)	39(4)	46(4)	-8(3)	14(4)	12(4)
F(42)	54(4)	52(5)	22(3)	0(3)	8(3)	12(4)
O(1)	33(4)	21(4)	38(4)	-1(3)	-13(3)	-2(3)
O(2)	27(4)	22(4)	23(4)	-1(3)	-1(3)	5(3)
O(3)	46(5)	22(4)	21(4)	-2(3)	-2(3)	-6(3)
O(4)	37(4)	22(4)	21(4)	4(3)	-3(3)	-5(3)
O(5)	29(4)	24(4)	28(4)	5(3)	1(3)	-1(3)
O(6)	32(4)	29(4)	27(4)	2(3)	-3(3)	-8(3)
O(7)	34(4)	21(4)	30(4)	0(3)	-2(3)	8(3)
O(8)	27(4)	22(4)	21(4)	1(3)	-6(3)	3(3)
O(9)	41(4)	25(4)	16(3)	-3(3)	-12(3)	2(3)
O(10)	61(6)	56(6)	44(5)	-15(5)	-12(5)	3(5)
O(11)	43(5)	23(4)	27(4)	-3(3)	-3(3)	10(3)
O(12)	35(4)	29(4)	27(4)	1(3)	2(3)	3(3)
O(13)	28(4)	19(4)	35(4)	1(3)	-6(3)	0(3)
O(14)	27(4)	25(4)	41(4)	-9(3)	-9(3)	3(3)
O(15)	48(5)	23(4)	23(4)	1(3)	3(3)	-2(3)
O(16)	27(4)	31(4)	24(4)	-3(3)	-1(3)	-7(3)
O(17)	30(4)	23(4)	30(4)	-1(3)	-8(3)	-2(3)
O(18)	24(4)	25(4)	31(4)	-2(3)	-2(3)	6(3)
O(19)	32(4)	26(4)	30(4)	-8(3)	-1(3)	3(3)
O(20)	30(4)	21(4)	26(4)	-2(3)	-2(3)	4(3)
O(21)	31(4)	22(4)	20(3)	1(3)	0(3)	-5(3)
O(22)	33(4)	28(4)	26(4)	4(3)	-2(3)	-5(3)
O(23)	40(5)	35(5)	20(4)	4(3)	-4(3)	3(4)
O(24)	86(7)	27(5)	48(5)	1(4)	-24(5)	-5(5)
O(25)	24(4)	30(4)	35(4)	6(3)	-8(3)	-5(3)
O(26)	25(4)	24(4)	35(4)	-3(3)	-4(3)	-2(3)
O(27)	43(5)	26(4)	22(4)	3(3)	2(3)	7(3)
O(28)	37(4)	22(4)	24(4)	2(3)	1(3)	3(3)
O(29)	49(5)	21(4)	27(4)	1(3)	-9(3)	5(3)
O(30)	47(5)	34(5)	47(5)	-4(4)	-8(4)	1(4)
O(31)	45(5)	13(4)	25(4)	-3(3)	-9(3)	-2(3)
O(32)	36(4)	35(5)	21(4)	-4(3)	-10(3)	-5(3)
O(33)	51(5)	13(4)	21(4)	1(3)	-11(3)	-2(3)
O(34)	57(5)	21(4)	28(4)	-3(3)	-12(4)	10(4)
O(35)	28(4)	29(4)	19(3)	-10(3)	-3(3)	0(3)
O(36)	38(5)	48(5)	30(4)	-11(4)	-10(3)	-8(4)
O(100)	23(4)	17(4)	24(3)	2(3)	-8(3)	4(3)
O(101)	31(4)	12(3)	15(3)	6(3)	0(3)	1(3)

8.2 Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ber.	berechnet
btc, fcc, hcp, bcc	Gittertypen
CN	Koordinationszahl (<i>Coordination Number</i>)
d.h.	das heißt
exp.	experimentell
gef.	gefunden
h	Stunden
IC	Ionenchromatographie (auch Ionenaustauschchromatographie)
IL	Ionische Flüssigkeit (<i>Ionic Liquid</i>)
IR	Infrarot
K	Kelvin
MOF	Metall-organisches Gerüst (<i>Metal Organic Framework</i>)
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RT	Raumtemperatur
V	Valenz (auch Bindungsordnungssumme)
ν	Bindungsordnung (auch Teilvalenz)
vu	<i>Valence Units</i>
WCA	Schwach koordinierendes Anion (<i>Weak Coordinating Anion</i>)

Chemische Abkürzungen

[15]Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadien(id)
Cp*	Pentamethylcyclopentadien(id)
C ₂ mim	1-Ethyl-3-methylimidazol(ium)
en	Ethylendiamin
Et	Ethyl
hfac	Hexafluoracetylaceton

Anhang

ITO	Indium-Zinn-Oxid (<i>Indium Tin Oxide</i>)
Me	Methyl
Mes	Mesitylen (2,4,6-Trimethylphenyl)
OTf	Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
Pri	Iso-Propyl
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TTFA	Thalliumtrifluoracetat

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Kettenstruktur der Verbindung $[\text{GaCl}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_\infty$. Abbildung entnommen aus der Dissertation von C. Nikolaou. ^[107]	4
Abb. 1-2: Indium(III)-trifluoracetat in Koordinationsverbindungen mit Tetrahydrofuran (links), Pyridin (mitte) und Dimethylformamid (rechts). Die Bilder wurden aus den Dissertationen von C. Nikolaou ^[107] und G. Genchev ^[115] entnommen.....	5
Abb. 1-3: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von Indium(III)-trifluoracetat. Links: Strangartiger Aufbau. Mitte: Ansicht auf den Strang in <i>c</i> -Richtung. Rechts: Asymmetrische Einheit. Abbildung entnommen aus Dissertation G. Genchev ^[115] (Farbcodierung: lila: Indium, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, grün: Fluor).....	6
Abb. 1-4: Darstellung der Kettenstruktur von $[\text{In}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2]_n$. ^[125]	6
Abb. 1-5: Durch thermische Belastung von Indium(III)-trifluoracetat erhaltene Verbindungen.	7
Abb. 1-6:.....	7
Abb. 1-7: Oxozentrierte Carboxylate mit Übergangsmetallen, synthetisiert im wässrigen Milieu.....	8
Abb. 1-8: Molekulare Komplexe basischer Trifluoracetate aus Synthese in organischen Lösemitteln.	8
Abb. 1-9: Molekulare Komplexe von basischen Trifluoracetaten mit koordinierenden Acetonitrilliganden. Darstellungen entnommen aus der Dissertation von G. Genchev. ^[115] (Farbcodierung: gelb: Aluminium, hellblau: Gallium, lila: Indium, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, grün: Fluor, dunkelblau: Stickstoff, dunkelgrau: Wasserstoff).	9
Abb. 1-10: Asymmetrische Einheit von $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$. ^[115] (Farbcodierung: gelb: Caesium, dunkelgrün: Aluminium, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, grün: Fluor, blau: Stickstoff, dunkelgrau: Wasserstoff).	10
Abb. 1-11: Komplexes Anion der Formel $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^{2-}$ von J. Labeguerie <i>et al.</i> ^[152]	11
Abb. 3-1: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1) mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = 1-x 1-y 1-z. Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit.	17
Abb. 3-2: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2) mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = 1-x 1-y 1-z. Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit.	18
Abb. 3-3: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3) mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = 1-x 1-y 1-z. Rechts: Darstellung der asymmetrischen Einheit.	20
Abb. 3-4: Links: Dimere Struktureinheit der Verbindung $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ ^[165] mit Punktlagensymmetrie $\bar{7}$. Symmetriecodierung: ' = 1-x, 1-y, 1-z.	23
Abb. 3-5: Aufbau des Festkörpers von 1 und 3. Die Domänen der Koordinationspolyeder in der <i>a/c</i> -Ebene der Indium- oder Alkalimetallatome sind eindeutig sichtbar.	26
Abb. 3-6: Oben: Gewählte asymmetrischen Einheit von 4. Darstellung der Atome als Ellipsoide.	31
Abb. 3-7: Koordinationspolyeder des Indiumatoms In1.	32

Anhang

Abb. 3-8: Koordinationspolyeder der Rubidiumatome Rb1 und Rb2. Symmetriecodierung: #2 $-x, y+1/2, -z$; #3 $x-1, y, z$; #5 $x, y, z+1$; #6 $x+1, y, z+1$; #7 $-x+1, y+1/2, -z+1$	33
Abb. 3-9: Koordinationsstrang aus Rubidiumatomen mit alternierenden Abfolgen von verbrückenden 1,4-Dioxanliganden und Trifluoracetatoliganden.	34
Abb. 3-10: Aufbau des Festkörpers, Blickrichtung [1 0 0]. Alternierend orientierte 1,4-Dioxanliganden sind farbig markiert.....	34
Abb. 3-11: Molekularer Komplex der Verbindung $\text{Cs}_3[\text{Al}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$. Entnommen aus der Masterarbeit von I. Simon. ^[165]	35
Abb. 3-12: Asymmetrische Einheit von 5. Der Fluoridoligand (F100) wird, um ihn von den Fluoratomen der Trifluormethylgruppen einfacher zu unterscheiden, mit einem anderen Benennungsschema versehen. Die Atome Cs1, In1, In2, F100, O7, O8 haben die <i>Wyckoff</i> -Position 4c und liegen halb besetzt in der asymmetrischen Einheit. Es wurde die Ball/Stick-Darstellung gewählt, aufgrund der Messung bei Raumtemperatur und den damit einhergehenden großen Ellipsoiden der Atome.....	38
Abb. 3-13: Vollständiger Aufbau des Komplexes durch Erweiterung der asymmetrischen Einheit über das Symmetrieelement einer Spiegelebene (blau). Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Indiumatome, ein halbes Caesiumatom, einen halben Fluoridoliganden, drei Trifluoracetatoliganden, ein ganzes und vier halbe koordinierende 1,4-Dioxanliganden und ein halbes nicht koordinierendes 1,4-Dioxanmolekül.	38
Abb. 3-14: Koordinationspolyeder der Metallatome. Es ergeben sich für die Indiumatome verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder (CN = 6) und für Cs1 ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma (CN = 9). (Symmetriecode: $' = x, 1/2-y, z$	39
Abb. 3-15: Aufbau des Festkörpers. Die 1,4-Dioxanmoleküle mit den Atomen O11/O12 und O13/O14 werden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.....	40
Abb. 3-16: Asymmetrische Einheit von 5a. Darstellung der Atome als Ellipsoide. Der Fluoridoligand (F100) wurde so benannt, um diesen von den Fluoratomen der Trifluormethylgruppen klar abzugrenzen.	43
Abb. 3-17: Koordinationspolyeder von In1 (Symmetriecode: $' = 1+x, y, z$).	44
Abb. 3-18: Polyeder von Cs1, <i>van der Waals</i> -Radien der Fluoratome von benachbarten Trifluormethylgruppen transparent dargestellt.	44
Abb. 3-19: Koordinationspolyeder von Cs2. (Symmetriecodes:.....	44
Abb. 3-20: Dimerer Komplex $[\text{Cs}_4\text{In}_2(\mu_4\text{-F})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8]$ mit koordinierenden 1,4-Dioxanmolekülen. Die verbrückenden 1,4-Dioxanliganden sind grau hervorgehoben.	45
Abb. 3-21: Koordination und Fehlordnung der 1,4-Dioxanliganden an Cs1 und Cs2. Die Wasserstoffpositionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.....	46
Abb. 3-22: Links: Fehlordnung des Dioxanliganden, invertierte Konformation der Teillagen zueinander; transparente Darstellung der zweiten Teillage.....	46
Abb. 3-23: Das Packungsbild von 5a in Blickrichtung [1 0 0]. Die unterschiedlich orientierten 1,4-Dioxanliganden sind markiert.	47

Anhang

Abb. 3-24: Asymmetrische Einheit von 6. Das Indiumatom In1 liegt auf einer Gleitspiegelebene, das Indiumatom In2 liegt entlang einer zweifachen Rotationsachse, wodurch die beiden Indiumatome halb besetzt vorliegen. Alle Atome sind in der Ellipsoid-Darstellung gezeigt. Für die unkoordiniert vorliegende Trifluoressigsäure (F1_TFA bis H8_TFA) ist die Ball/Stick-Darstellung gewählt.	51
Abb. 3-25: Parallel angeordnete Stränge, ausgerichtet entlang der <i>a</i> -Achse. Die blaue Linie verläuft durch die Indiumatome von In1 und zeigt die dazu alternierend angeordneten In2-Atome. Die Fluoratome der miteinander wechselwirkenden Trifluormethylgruppen sind mit ihren <i>van der Waals</i> -Radien dargestellt.	52
Abb. 3-26: Figuren der Koordination der Indiumatome In1 und In2. Symmetriecodierung: ' = 1-x, 1-y, 1-z; " = 3/2-x, 1-y, z.	52
Abb. 3-27: Aufbau des Festkörpers. Die Trifluoressigsäuremoleküle sind nicht dargestellt.	53
Abb. 3-28: Links: Aufbau des Festkörpers mit <i>van der Waals</i> -Radien der Atome. Die unkoordiniert vorliegenden Trifluoressigsäuremoleküle sind nicht dargestellt. Blickrichtungen [1 0 0].	54
Abb. 3-29: Katalytischer Cyclus der Zersetzung von Trifluoressigsäure. ^[266] (CID = collision induced dissociation).	57
Abb. 3-30: Gegenüberstellung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (blau) mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung (orange) von Verbindung 7.	59
Abb. 3-31: Links: Asymmetrische Einheit von 7. Darstellung der Atome als Ellipsoide.	61
Abb. 3-32: Strang von 7 entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. Sekundäre Kontakte von In1 sind fragmentiert dargestellt. Die allgemeinen Atomnamen sind angegeben.	62
Abb. 3-33: Aufbau des Festkörpers. Wellenförmiger Charakter der Stränge und Anordnung der Stränge mit übereinanderliegendem Wellenberg und Wellental sind blau hervorgehoben. Bereiche mit <i>van der Waals</i> -Wechselwirkungen der Trifluormethylgruppen sind grün markiert. Der Übersichtlichkeit halber ohne Darstellung der Trifluoressigsäuremoleküle.	62
Abb. 3-34: Darstellung der Wasserstoffbrücke.	63
Abb. 3-35: Trifluoressigsäure im Aufbau des Festkörpers. Die Trifluoressigsäuremoleküle sind mit ihren <i>van der Waals</i> -Radien dargestellt. Die Moleküle liegen auf einer Spiegelebene. Der Übersichtlichkeit halber wird nur eine mögliche Orientierung dargestellt.	63
Abb. 3-36: Koordinationsumgebung des Indiumatoms In1 in der Oxidationsstufe +I.	64
Abb. 3-37: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von In ^I [Mn ^{II} (hfac) ₃]. ^[273]	66
Abb. 3-38: Unterschiedliche Koordinationsumgebungen von Indium(I)-Atomen im Festkörper.	66
Abb. 3-39: Trigonal bipyramidale Untereinheit der Formel In ₂ (μ ₃ -F) ₂ (μ ₃ -O ₂ CCF ₃). ^[126]	66
Abb. 3-40: Darstellung des schwach koordinierenden Anions in der Umgebung eines Indium(I)-Atoms aus der Veröffentlichung von Jurca <i>et al.</i> ^[276]	68
Abb. 3-41: Aufbau des Festkörpers von [enH ₂][CoIn(PO ₄) ₂ H(OH ₂) ₂ F ₂] mit anionischen Schichten aus [CoIn(PO ₄) ₂ H(OH ₂) ₂ F ₂] ²⁻ (verknüpfte Polyeder) und „nackten“ Kationen von [enH ₂] ²⁺ (Kugeln). ^[281]	68

Anhang

Abb. 3-42: Asymmetrische Einheit von 8 in Ellipsoid-Darstellung.....	72
Abb. 3-43: Oxozentrierte Untereinheit des In1/In2/In3/O100-Rückgrats. Das Indiumatom In3 in der Oxidationsstufe +II bindet an das Indiumatom In4, ebenfalls in der Oxidationsstufe +II, aus der zweiten basischen Struktureinheit.	73
Abb. 3-44: Orientierung der oxozentrierten Untereinheiten zueinander. Die Atome In1, In2, In3 spannen die graue Ebene auf. Die Atome In4, In5, In6 spannen die blaue Ebene auf.	74
Abb. 3-45: Molekulare Einheit von $R_2In_2(\mu-O_2CC_6H_5)_2$ [R = C(SiMe ₃) ₃]. ^[296]	75
Abb. 3-46: Ausgewählte Verbindungen mit Indium(II)-Hanteln und Kronenethern.	75
Abb. 3-47: Aufbau des Festkörpers mit Koordinationspolyedern der Indiumatome.	79
Abb. 3-48: Asymmetrische Einheit von 9. Darstellung der Atome als Ellipsoide.....	82
Abb. 3-49: Koordinationspolyeder der Indiumatome von Verbindung 9. Symmetriecodierung: ' = 1 -x+1,-y+1,-z; ' = -x,-y+1,-z+1.....	82
Abb. 3-50: Dinuklearer molekularer Komplex von In1 mit der Formel $[In(O_2CCF_3)_3(C_4H_8O_2)_2]_2$	83
Abb. 3-51: Zweikernige molekulare Komplexe von In1 und In2 der Formel $[In(O_2CCF_3)_3(C_4H_8O_2)_2]_2$ ohne die freien 1,4-Dioxanmoleküle.....	83
Abb. 3-52: Unterschiedliche Orientierung der endständigen 1,4-Dioxanliganden an In1 und In2.....	83
Abb. 3-53: Hierarchie der Bindungsstärken der Metall-Sauerstoff-Kontakte von 9.	84
Abb. 3-54: Aufbau des Festkörpers in unterschiedlichen Orientierungen. Die nicht direkt an die Indiumatome koordinierenden Lösemittelmoleküle sind mit ihren <i>van der Waals</i> -Radien dargestellt.	85
Abb. 3-55: Alternierende Anordnung der freien 1,4-Dioxanmoleküle.....	85
Abb. 3-56: Aufnahmen der Reaktionskolben von 10 durch ein Mikroskop.	88
Abb. 3-57: Gegenüberstellung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (blau) mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung (orange) von Verbindung 10.....	89
Abb. 3-58: Links: Asymmetrische Einheit von 10. Rechts: Cyclischer molekularer Komplex mit der Punktlagensymmetrie 4 (vierfache Rotationsdrehachse).	91
Abb. 3-59: Fehlordnungsmodelle der Trifluoressigsäureliganden. Die Teillagen der Atome mit dem niedrigeren Besetzungsfaktor sind transparent dargestellt. Die Koordination der Sauerstoffatome an die Metallatome wird der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.	92
Abb. 3-60: Die beiden Trifluoressigsäuremoleküle in der Lücke des molekularen Komplexes.	92
Abb. 3-61: Cyclischer molekularer Komplex mit Trifluoressigsäuremolekülen im Zentrum des Komplexes. Darstellung der Ringatome mit <i>van der Waals</i> -Radien (transparent), Blickrichtung [0 0 1].	93
Abb. 3-62: Darstellung des <i>molecular wheels</i> mit einer Ebene durch die Galliumatome des Komplexes. Die Trifluormethylgruppen der Trifluoressigsäureliganden werden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.....	94

Anhang

Abb. 3-63: Struktur des molekularen Makrocyclus von $(C_{12}H_6)_4Ga_4Cl_4$. ^[311]	94
Abb. 3-64: Links/Mitte: Diagramme der Symmetrieelemente für die tetragonale Raumgruppe $I4$ aus den <i>International Tables A</i> . ^[172]	95
Abb. 3-65: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle mit vervollständigten Gallium/Fluorido-Rückgraten in den Ecken des tetragonal innenzentrierten Gitters (tl).	95
Abb. 3-66: Aufbau des Festkörpers, Anordnung der molekularen Komplexe. Blickrichtung $[0\ 0\ 1]$. Der blaue Pfeil deutet die Lage der Röhren an.	96
Abb. 3-67: Packungsbild der molekularen Komplexe, Blickrichtung $[0\ 1\ 0]$. Die Aufsicht auf die Röhre ist mit einem blauen Kreis, der Bereich von <i>van der Waals</i> -Wechselwirkungen mit einem grünen Kreis gekennzeichnet.	96
Abb. 3-68: Molekulare Ringverbindung der Formel $[Al(\mu-F)(\mu-O_2CCF_3)_2]_8$. ^[107]	97
Abb. 3-69: Heterometallische Ringverbindung von Sañudo <i>et al.</i> ^[314]	97
Abb. 3-70: Dimere Einheit von $(Mes)_2GaF$. ^[317] Die kleinste Ga–F-Ringverbindung.	98
Abb. 3-71: Links: Molekulare Ringverbindung $[Mes_2InF]_3$ (Darstellung ohne Wasserstoffatome). ^[318]	98
Abb. 3-72: Asymmetrische Einheit von 11 in Ellipsoid-Darstellung. Zwei kristallographisch unabhängige basische Trifluoracetatokomplexe identischer Zusammensetzung bilden die asymmetrische Einheit.	101
Abb. 3-73: Koordinationspolyeder des molekularen Komplexes der Galliumatome Ga1, Ga2, Ga3 (links) und Ga4, Ga5, Ga6 (rechts).	101
Abb. 3-74: Unterschiede in der Koordination der endständigen Liganden an die Galliumatome.	102
Abb. 3-75: Vereinfachte Darstellung des Kations der Formel $[Ga^{III}_3(\mu_3-O)(O_2CC_6H_5)_6]$	103
Abb. 3-76: Dimere Einheit des basischen Trifluoracetatokomplexes der Formel $[In^{III}_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)_7(C_4H_8O_2)_{2,5}]_2 \cdot (C_4H_8O_2)$ ^[126] Symmetriecodierung: ' = -x, -y, -z.	103

8.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Ausgewählte Bindungsordnungsparameter.....	12
Tab. 3-1: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 1 und 2.	16
Tab. 3-2: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 3.	19
Tab. 3-3: Gitterparameter von 1-3 und $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ ^[165] . Die längste Achse ist jeweils hervorgehoben. Die Winkel der monoklinen Elementarzelle liegen nahe 90°.	24
Tab. 3-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungsordnungen ν von 1, 2, 3 und $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ mit $s = \exp((r_0-r)/b)$ ($r_0(\text{Na}) = 1,803$; $r_0(\text{K}) = 2,132$; $r_0(\text{Cs}) = 2,417$; $r_0(\text{In}) = 1,902$, $r_0(\text{Ga}) = 1,730$; $b = 0,37$). ^[162,164]	27
Tab. 3-5: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 4.	30
Tab. 3-6: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungsordnungen ν des Indiumatoms von 4. ^[162,164]	32
Tab. 3-7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungsordnungen ν der Rubidiumatome Rb1 und Rb2 von 4. ^[162,164]	33
Tab. 3-8: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 5.	37
Tab. 3-9: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 5a.	42
Tab. 3-10: M–O und M–F Kontakte (mit M = In, Cs) von Verbindung 5a.....	45
Tab. 3-11: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 6.	50
Tab. 3-12: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 7.	60
Tab. 3-13: Übersicht über ausgewählte In–O-Atomabstände.....	67
Tab. 3-14: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 8.	71
Tab. 3-15: Aus kristallographischen Untersuchungen ermittelte Bindungslängen von Verbindungen mit In–In-Hanteln.	76
Tab. 3-16: Clusterverbindungen von Organoindiumverbindungen und deren In–In-Bindungslängen.	76
Tab. 3-17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungsordnungen ν der Indiumatome In1-In6 (mit $s = \exp((r_0-r)/b)$ ($r_0(\text{In}) = 1,902$, $b = 0,37$). ^[162,164]	78
Tab. 3-18: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 9.	81
Tab. 3-19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungsordnungen ν der Indiumatome In1 und In2 ($s = \exp((r_0-r)/b)$ ($r_0(\text{In}) = 1,902$, $b = 0,37$). ^[162,164]	84
Tab. 3-20: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 10.	90
Tab. 3-21: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 11.	100

Anhang

Tab. 8-1: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1).	140
Tab. 8-2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{Na}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (1).	141
Tab. 8-3: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2).	142
Tab. 8-4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{K}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (2).	143
Tab. 8-5: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3).	144
Tab. 8-6: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (3).	145
Tab. 8-7: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (4).	146
Tab. 8-8: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)][\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (4).	147
Tab. 8-9: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (5).	148
Tab. 8-10: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{CsIn}_2(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_6] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (5).	149
Tab. 8-11: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (5a).	150
Tab. 8-12: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Cs}_2\text{In}(\mu_4\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (5a).	151
Tab. 8-13: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6).	152
Tab. 8-14: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{COOH})$ (6).	153
Tab. 8-15: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7).	154
Tab. 8-16: Angaben zur Wasserstoffbrücke von 7.	154
Tab. 8-17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}_2(\mu\text{-F})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (7).	155
Tab. 8-18: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8).	156
Tab. 8-19: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}^{\text{III}}_2\text{In}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 4 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8).	159
Tab. 8-20: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).	162
Tab. 8-21: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{In}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).	164

Anhang

Tab. 8-22: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (10).	166
Tab. 8-23: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2]_8 \cdot 2 (\text{CF}_3\text{COOH})$ (10).....	167
Tab. 8-24: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11).	168
Tab. 8-25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ (11).	170

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank bedanke ich mich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung der Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich an dieser Stelle bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Material- und Strukturforschung für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Ich danke Frau Eleonore Hammes, Frau Katarzyna Skierkowska, Herrn Peter Roloff, Herrn Dr. Peter Barthen, Herrn Dieter Dethmann, Frau Athina Stefanidou, Herrn Dr. Wolfgang Poll und Herrn Dr. Guido Reiß für die Durchführung unterschiedlichster Messungen, die Unterstützung in der Laborpraxis, die technische und organisatorische Unterstützung, die Versorgung mit allen notwendigen Verbrauchsgegenständen und die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Martha Majewski, Johannes Merkelbach, Arno Schneeweis, Claudia Bianga und Dr. Birger Dittrich für die schöne gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts.

Mein herzlicher Dank gilt meiner Lebensgefährtin Ilka Simon für die Unterstützung und die aufbauenden Worte in allen Lebenslagen.

Martha Majewski und Ilka Simon gilt mein besonderer Dank auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ebenso gilt mein besonderer Dank meiner Familie und Freunden, die mich während des Studiums und der Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 13.09.2018

Daniel Czajkowski