Untersuchungen an Perhalogencarboxylaten des Aluminiums und Galliums

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Jaqueline Heimgert

aus Düsseldorf

Düsseldorf, Februar 2023

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

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

Berichterstatter:

- 1. Prof. Dr. Walter Frank
- 2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 24.03.2023

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Zeitraum von Oktober 2018 bis Dezember 2022 im *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Ich bedanke mich ausdrücklich bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die schönen Jahre an guter Zusammenarbeit, die wohlwollende Unterstützung und den mir gewährten Freiraum beim Erstellen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Des Weiteren danke ich dem CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität) für die Aufnahme der NMR-spektroskopischen Daten.

Außerdem möchte ich mich bei allen Kolleg*innen und meinen Freunden für ihr Verständnis und immerwährenden Rückhalt bedanken.

Meinen lieben Eltern danke ich von Herzen für ihre emotionale, sowie finanzielle Unterstützung, ohne welche mir die Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Lebensgefährten, Dennis, der mich seit vielen Jahren begleitet und motiviert.

"I have not failed. I have just found 10.000 ways that won't work" Thomas A. Edison – 1967

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Trifluoracetate	1
1.1.1 Trifluoressigsäure	1
1.1.2 Metalltrifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen	2
1.1.3 Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe	4
1.2 Trichloracetate	
1.2.1 Trichloressigsäure	
1.2.2 Metalltrichloracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen	
1.2.3 Trichloracetate von Elementen der 13. Gruppe	11
1.3 Koordinationsmodi des Trifluor- und des Trichloracetat-Anions	11
1.4 Oxidocarboxylate	
2 Aufgabenstellung	15
3 Ergebnisteil	16
3.1 Untersuchungen an solvatfreien Perhalogencarboxylaten	16
3.1.1 Ga(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)	
3.1.2 Al(O ₂ CCCl ₃) ₃ (2)	
3.1.3 Vergleichende Betrachtung von M(O ₂ CCF ₃) ₃ und M(O ₂ CCCl ₃) ₃	
3.2 Untersuchungen an 1,4-Dioxan-Addukten	27
3.2.1 [Ga ₃ (μ_3 -O)(O ₂ CCF ₃)(μ_2 -O ₂ CCF ₃) ₆ (O ₂ C ₄ H ₈) ₂] (3)	27
$3.2.2 [Al_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2] (4)$	
3.2.3 $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCCl_3)(\mu_2-O_2CCCl_3)_6(O_2C_4H_8)_2] \cdot 3O_2C_4H_8$ (5)	41
$3.2.4 [Ga_3(\mu_3-O)(O_2C_4H_8)_3(\mu_2-O_2CCF_3)_6][GaCl_4]$ (6)	
3.2.5 Diskussion der 1,4-Dioxan-Addukte	53
3.3 Untersuchungen an Tetrahydrofuran-Addukten	
3.3.1 [Ga(O ₂ CCF ₃) ₃ (OC ₄ H ₈) ₃] (7)	
3.3.2 [Al(O ₂ CCF ₃) ₃ (OC ₄ H ₈) ₃] (8)	60
3.3.3 Diskussion der Tetrahydrofuran-Addukte	64
3.4 Untersuchungen an Diethylether-Addukten	
3.4.1 $[Ga_3(\mu_3-O)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O(C_2H_5)_2)_3][Ga(O_2CCF_3)_4]$ (9)	
3.4.2 Diskussion der Diethylether-Addukte	72
3.5 Vergleichende Betrachtung verwandter Komplexe	73
4 Zusammenfassung	

5	Summary	. 82
6	Experimentalteil	. 84
	6.1 Arbeitstechniken	. 84
	6.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel	. 85
	6.3 Analysemethoden	. 86
	6.3.1 Infrarot- und Raman-Spektroskopie	. 86
	6.3.2 Elementaranalyse	. 87
	6.3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse	. 87
	6.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie	. 88
	6.3.5 Pulverdiffraktometrie	. 88
	6.3.6 Schmelzpunktbestimmung	. 88
	6.3.7 Thermoanalyse	. 89
	6.3.8 Nomenklatur	. 89
	6.3.9 Einkristallstrukturanalyse	. 89
	6.4 Arbeitsanweisungen zur Synthese von	. 90
	6.4.1 Gallium(III)-trichloracetat (1)	. 90
	6.4.2 Aluminium(III)-trichloracetat (2)	. 91
	6.4.3 Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ_2 -trifluoracetato)trigallium(III) (3)	. 92
	6.4.4 Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ_2 -trifluoracetato)trialuminium(III) (4)	. 93
	6.4.5 Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ_2 -trichloracetato)trigallium(III) (5)	. 94
	6.4.6 Tris(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)hexakis(μ_2 -trifluoracetato)trigallium(III)-	
	tetrachloridogallat (6)	. 95
	6.4.7 Tris(tetrahydrofuran)tris(trifluoracetato)gallium(III) (7)	. 96
	6.4.8 Tris(tetrahydrofuran)tris(trifluoracetato)aluminium(III) (8)	. 97
	6.4.9 Tris(diethylether)(μ_3 -oxo)hexakis(μ_2 -trifluoracetato)trigallium(III)-	
	tetrakis(trifluoracetato)gallat(III) (9)	. 98
7	Anhang	. 99
	7.1 Abkürzungsverzeichnis	. 99
	7.2 Abbildungsverzeichnis	100
	7.3 Literaturverzeichnis	103
	7.4 Daten der Einkristallstrukturanalyse	110
	7.5 Spektren	143

1 Einleitung

Zur Einführung in den Themenbereich der Perhalogencarboxylate soll zunächst von der Trifluoressigsäure und den Metalltrifluoracetaten, mit besonderem Augenmerk auf Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe, berichtet werden. Anschließend sollen die Eigenschaften der Trichloressigsäure, sowie der Metalltrichloracetate erläutert werden. Danach werden die koordinativen Besonderheiten der Trifluoracetat- bzw. Trichloracetat-Anionen und verschiedene Bautypen der Perhalogencarboxylate diskutiert.

1.1 Trifluoracetate

1.1.1 Trifluoressigsäure

Die Trifluoressigsäure (Htfa) ist eine hygroskopische farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Sie ist bei Raumtemperatur mit Ethern, *n*-Heptan, Wasser, sowie Aceton in jedem Verhältnis mischbar und besitzt außerdem ein hohes Lösevermögen für anorganische Salze.^[1] Wie für perfluorierte organische Säuren typisch, wird durch den induktiven Effekt der Fluoratome der Elektronenzug auf das acide Proton erhöht, wodurch das Carboxylat-Ion stabilisiert und die Säurestärke beträchtlich gesteigert wird.^[2] Htfa weist mit einem pK_a -Wert von 0,23 (bei 25 °C in H₂O)^[3-4] eine circa um den Faktor 10⁵ höhere Acidität auf, als die nicht fluorierte Essigsäure ($pK_a = 4,75$).^[3, 5] Aufgrund des verringerten Dipolmomentes siedet Htfa bereits bei 72 °C (vgl. Essigsäure: 117,9 °C).^[3, 5] Die erstmalige Darstellung von Htfa gelang SWARTS im Jahre 1922 durch die Oxidation von Trifluormethylcyclohexan mit HNO₃.^[6-7] Seit den 1940ern wird Trifluoressigsäure im industriellen Maßstab durch die elektrochemische Fluorierung von Essigsäureanhydrid nach dem Simons-Verfahren gewonnen.^[8-9] Das hierbei gebildete Trifluoracetylfluorid wird zu Trifluoressigsäure hydrolysiert.^[8, 10]

Htfa besitzt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. So wird sie beispielsweise bei der Baeyer-Villiger-Oxidation^[11-12], der Cope-Umlagerung^[13], zur Abspaltung von Acetal-Schutzgruppen^[14-15], oder zur säurekatalysierten Ringöffnung von Epoxiden^[16] genutzt. Weitere Anwendungsbereiche liegen in der Pharmazie und der Agrochemie.^[17]

Außerdem kann die Säure als Präkursor bei der Synthese kolloidaler MF₃-Nanopartikel^[18-23], als Komponente in ionischen Flüssigkeiten^[24-25], sowie als Reaktant bei der Herstellung von supraleitendem YBa₂Cu₃O₇ (YBCO)^[26-28] fungieren. Unedle Metalle wie Aluminium und Beryllium können aus Lösemittelgemischen, die Htfa enthalten, abgeschieden werden.^[29] Die

im Zusammenhang mit dieser Arbeit relevanteste Anwendung ist jedoch die Synthese von Metalltrifluoracetaten.

1.1.2 Metalltrifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen

Erste Erfolge bei der Synthese von Metalltrifluoracetaten erzielte SWARTS 1939.^[30] Er löste Metalloxide, Hydroxide, Carbonate und Sulfate in wässriger Htfa und konnte aus diesen Lösungen, in der Regel hydratisierte, Metalltrifluoracetate ($M = Na^{I}, Ba^{II}, Al^{III}, Tl^{I}, Pb^{II}, Fe^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Ag^{I}, Hg^{I}$ und Hg^{II}) kristallisieren.^[30] Anschließend an diese Arbeiten wurden von HARA und CADY 1954 Untersuchungen zur Löslichkeit von Metalltrifluoracetaten angestellt.^[11] Hieraus resultierten zusätzliche Metalltrifluoracetate mit Lanthanoiden und Actinoiden. Im Jahre 1957 berichteten FUJIOKA und CADY^[31] erstmals über Metalltrifluoracetate (Mtfa) von Elementen der 15. Gruppe, welche heute zu den meist untersuchten Trifluoracetaten gehören.^[32-41] Im Laufe der 1960er wurden verschiedene Synthesemethoden zur Gewinnung von Metalltrifluoracetaten von Elementen der 14. Gruppe entwickelt.^[42-45] 1968 gelang es SHARP *et al.*, sich eine Vielzahl von wasserfreien Übergangsmetalltrifluoracetaten zugänglich zu machen.^[46] Die Reaktionen verlaufen, wie in *Gleichung 1* dargestellt, über die stöchiometrische Umsetzung der jeweiligen Metallchloride mit Silber(I)-trifluoracetat, welches in Nitromethan gelöst wurde.

$$MCl_{x} + x Ag(O_{2}CCF_{3}) \xrightarrow{CH_{3}NO_{2}} M(O_{2}CCF_{3})_{x} + x AgCl \downarrow$$
$$M = Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} \qquad x \triangleq M^{x+}$$

Gleichung 1: Syntheseroute zur Herstellung von Übergangsmetalltrifluoracetaten von SHARP et al.

Zum heutigen Tage konnten durch die beschriebenen und weitere Untersuchungen Metalltrifluoracetate mit einer Vielzahl unterschiedlicher Metalle aus dem p-, dem d- und f-Block des Periodensystems zusammengetragen werden (*Tabelle 1*).

Darunter sind zum Beispiel: $Li^{[31]}$, $Na^{[1, 30, 47]}$, $K^{[1, 46, 48]}$, $Rb^{[1]}$, $Cs^{[1, 46, 48]}$, $Mg^{[1]}$, $Ca^{[1, 31]}$, $Sr^{[1, 31]}$, $Ba^{[1, 30-31]}$, $B^{[49]}$, $Al^{[1, 30, 50-51]}$, $Ga^{[50-51]}$, $In^{[52]}$, $Tl^{[30-31, 53]}$, $Si^{[42-44]}$, $Ge^{[42-45]}$, $Sn^{[43-44, 54-55]}$, $Pb^{[30-31, 44, 56]}$, $P^{[40]}$, $As^{[31, 40, 45, 47, 57]}$, $Sb^{[31, 34-35, 39-41, 58]}$, $Bi^{[31-40, 47, 59-60]}$, $Te^{[47]}$, $I^{[47, 61]}$, $Ti^{[44]}$, $V^{[47]}$, $Cr^{[31]}$, $Mn^{[46]}$, $Fe^{[30-31, 46]}$, $Co^{[1, 31, 46]}$, $Ni^{[1, 30, 46]}$, $Cu^{[1, 30-31, 46, 62]}$, $Zn^{[46]}$, $Zr^{[42]}$, $Mo^{[35, 63]}$, $Ru^{[63-64]}$, $Rh^{[63]}$, $Ag^{[1, 30, 45-46, 60]}$, $Cd^{[1, 31]}$, $W^{[63, 65]}$, $Hg^{[1, 30, 44, 53, 60, 66]}$, $La^{[1]}$, $Pr^{[1]}$, $Nd^{[1]}$, $Eu^{[67]}$, $Th^{[1, 42]}$ und $U^{[1]}$.

Tabelle 1: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtfa (grau) im Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert.

Н																	Не
Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
Cs	Ba	La↓	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*
Fr*	Ra*	Acl															

La	C	e	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	* Th	1*	Pa*	U*	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*	Lr*



Abbildung 1: Verschiedene strukturelle Varianten von Metalltrifluoracetaten. Bi^{II}tfa3^[35], Cu^Itfa^[62], Sb^{III}tfa3^[34], As^{III} tfa3^[57] und Bi^{II}pfp3^[39] (v. l. n. r.).

Abbildung 1 zeigt exemplarisch Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der unsolvatisierten Trifluoracetate einiger Metalle.^[34-35, 39, 57, 62] Weiterhin konnten Metallperfluorcarboxylate mit längerkettigen Carboxylatbausteinen^[39, 67] ebenso wie gemischtmetallische Mtfa^[45, 47, 68-69] synthetisiert werden.

Obwohl, wie soeben dargestellt, Trifluoracetate der meisten Metalle im PSE existent sind^[49], sind die Festkörperstrukturen der solvatfreien Verbindungen in vielen Fällen nach wie vor unbekannt. Dies trifft auch auf die Trifluoracetate mit Metallen der 13. Gruppe zu.

1.1.3 Trifluoracetate von Elementen der 13. Gruppe

Der Metallcharakter der Elemente nimmt innerhalb der 13. Gruppe von oben nach unten, also von Bor zu Thallium hin, zu.^[70] Bor ist ein typisches Halbmetall, welches ähnlich wie Kohlenstoff, aber weniger stark ausgeprägt, zur Bildung von Bindungen mit sich selbst neigt (vgl. Borane).^[71-73] Es besitzt einen hohen Schmelzpunkt und ist Bestandteil vieler Hartstoffe wie z. B. Bornitrid.^[70, 74] Bor nimmt wegen dieser besonderen Eigenschaft eine Sonderstellung ein, während sich die anderen Elemente dieser Gruppe (Al, Ga, In, Tl) eher ähneln und vom Bor unterscheiden.^[75] Indium und Thallium beispielsweise sind verhältnismäßig weiche Metalle mit niedrigeren Schmelzpunkten.^[74]

Generell ist die Affinität von Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe zu elektropositiven Elementen (z. B. Wasserstoff) deutlich kleiner als zu elektronegativen (z. B.: Sauerstoff, Chlor).^[70] Die Elemente dieser Gruppe werden bis heute intensiv beforscht, da sie viele Anwendungsmöglichkeiten haben, beispielsweise bei der Herstellung von Halogenwasserstoffen^[75-76] und Metall-Nanoclustern^[71, 75, 77].

Die Synthesebedingungen für die Darstellung der Trifluoracetate unterscheiden sich teilweise drastisch voneinander. Im Jahre 1958 konnte Bor(III)-trifluoracetat durch die Umsetzung von Bortrichlorid mit Htfa in *n*-Pentan gewonnen werden.^[78] B^{III}tfa₃ ist thermisch instabil und zersetzt sich unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) leicht zu B₂O(O₂CCF₃)₄.^[78] Aluminium(III)-trifluoracetat wurde schon Mitte der 1950er untersucht^[1, 79], aber erst 1971 konnte durch SARTORI solvatfreies Al^{III}tfa₃ charakterisiert werden.^[80] Die Synthese erfolgte *in situ* durch die Umsetzung von Aluminiumtrichlorid mit wasserfreier Htfa. Er synthetisierte in analoger Weise auch das Gallium(III)-trifluoracetat, wobei die Umsetzung

in der Siedehitze 140 Stunden dauerte.^[80] Unter milderen Reaktionsbedingungen, nämlich im Verlauf von acht Stunden bei Raumtemperatur, entsteht $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$ welches 2009 von NIKOLAOU isoliert und als Kettenpolymer identifiziert wurde (*Abbildung 2*).^[50] 1967 charakterisierten CLARK und PICKARD neben mehreren anderen Organoindiumverbindungen das Dimethylindium(III)-trifluoracetat.^[81] Das homoleptische Indium(III)-trifluoracetat wurde kurz darauf, 1971 von SARTORI entdeckt, wobei metallisches Indium mit Trifluoressigsäure umgesetzt wurde.^[80] Eine Synthese über das entsprechende Metallchlorid war nicht erfolgreich.^[80] In den 1970ern konnten sich MCKILLOP *et al.* erstmalig das Thallium(III)-trifluoracetat zugänglich machen, indem sie Thallium(III)-oxid vier Tage lang in Htfa am Rückfluss erhitzten.^[82-84] Die Reaktion zur Herstellung der Trifluoracetate der 13. Gruppe sind nachfolgend in *Gleichung 2* noch einmal zusammengefasst.

$$\begin{array}{l} \operatorname{BCl}_{3} + 3 \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{n\operatorname{-Pentan}} \operatorname{B}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})_{3} + 3 \operatorname{HCl} \\ \operatorname{AlCl}_{3} + 3 \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{\text{in situ}} \operatorname{Al}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})_{3} + 3 \operatorname{HCl} \\ \operatorname{GaCl}_{3} + 3 \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{70 \, ^{\circ} \mathrm{C}, \ 140 \, \mathrm{h}} \operatorname{Ga}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})_{3} + 3 \operatorname{HCl} \\ \operatorname{GaCl}_{3} + \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{\operatorname{RT}, \ 8 \, \mathrm{h}} \left[\operatorname{GaCl}_{2}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})\right]_{\infty} + \operatorname{HCl} \\ \operatorname{InCl}_{3} + \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{\operatorname{RT}, \ 12 \, \mathrm{h}} \operatorname{In}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})_{3} \\ \operatorname{In} + 3 \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{\operatorname{RT}, \ 12 \, \mathrm{h}} \operatorname{In}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})_{3} + \frac{3}{2} \operatorname{H}_{2} \\ \\ \operatorname{Tl}_{2}\operatorname{O}_{3} + 6 \operatorname{CF}_{3}\operatorname{COOH} \xrightarrow{\Delta, \ 96 \, \mathrm{h}} \operatorname{Tl}(\operatorname{O}_{2}\operatorname{CCF}_{3})_{3} + 3 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \end{array}$$

Gleichung 2: Darstellungsreaktionen von Bor(III)-, Aluminium(III)-, Gallium(III)-, Indium(III)- und Thallium(III)-trifluoracetat.

Für diese Trifluoracetate existieren einige Anwendungsmöglichkeiten. Bor(III)-trifluoracetat wird beispielsweise zur Abspaltung von Schutzgruppen bei Peptiden^[85] und bei der Friedel-Crafts-Acylierung^[86] eingesetzt. Aluminium(III)-trifluoracetat wird, wie viele andere Mtfa, zur Herstellung von MF₃-Nanopartikeln verwendet.^[87] Außerdem konnten gemischtmetallische Trifluoracetate mit Aluminium gewonnen werden.^[68-69] Indium(III)-trifluoracetat wird bei der Zucht von InP-Nanokristallen eingesetzt^[88] und mit Gallium(III)- bzw. Thallium(III)-trifluoracetat können polyedrische Quecksilberborane synthetisiert werden.^[89] Tl^{III}tfa₃ wird als

1 Einleitung

Oxidationsmittel zur Peptidherstellung^[90] und zur Synthese von Arenkomplexen^[91] verwendet. Die Thallierung von Aromaten und die Möglichkeit zur Substitution der Thalliumatome gegen andere Gruppen macht das Thalliumtrifluoracetat zu einem präparativ wertvollen Synthesehilfsmittel.^[53, 82, 84, 92]

Aufbauend auf den Arbeiten von SARTORI^[80] wurde versucht die Trifluoracetate mit Metallen der 13. Gruppe auch einkristallstrukturanalytisch zu charakterisieren, jedoch ist die Gewinnung geeigneter Einkristalle mit Schwierigkeiten verbunden. Bis heute konnten die Festkörperstrukturen von Al^{III}tfa₃ und Ga^{III}tfa₃ nicht aufgeklärt werden.^[50-51] Die Festkörperstruktur von In^{III}tfa₃ wurde allerdings bereits von GENCHEV^[51] bestimmt. Diese und die Kristallstruktur von [GaCl₂(O₂CCF₃)]_∞^[50] sind in *Abbildung 2* dargestellt.



Abbildung 2: Darstellung der Kristallstrukturen von $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}^{[50]}$ (oben) und $[In(\mu_2-O_2CCF_3)_3]_n^{[51]}$ (unten). Braun-Ga, Gelb-Cl, Rot-O, Grün-F, Weiß-C, Lila-In.

1 Einleitung

Bei den Versuchen zur Synthese weiterer Metalltrifluoracetate innerhalb der 13. Gruppe fanden NIKOLAOU^[50], GENCHEV^[51] und CZAJKOWSKI^[52] bei der thermischen Umsetzung von Al^{III}tfa₃ und Ga^{III}tfa₃, sowie bei der Umsetzung von elementaren Galliums mit Htfa, cyclische Strukturmotive mit der allgemeinen Form [{ $M(\mu_2-F)(\mu_2-O_2CCF_3)_2$ }] mit μ_2 -verbrückenden Fluoridoliganden (*Abbildung 3*). Diese sind mit R = CF₃ in der Literatur äußerst selten.



Abbildung 3: Molekulare Ringe mit der Formel [{ $M(\mu_2-F)(\mu_2-O_2CCF_3)_2$ }] von Aluminium (gelb) und Gallium (blau) aus Blickrichtung zweier kristallographischer Achsen. Grün-F, Rot-O, Weiß-C.^[50-51]

Alle Versuche, die solvatfreien Trifluoracetate von Aluminium und Gallium durch Sublimation zu gewinnen, führten stets zur Zersetzung.^[50-51, 93] Die Bildung von Addukten mit Donorlösemitteln wie DMF, THF, Pyridin, Acetonitril oder 1,4-Dioxan ist gegenüber der Kristallisation der solvatfreien Trifluoracetate wesentlich begünstigt.^[50-52, 80, 94] In der Vergangenheit konnte eine Vielzahl solcher Donoraddukte synthetisiert und ebenfalls kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden.^[50-51, 69, 80, 91, 95-96]

1.2 Trichloracetate

1.2.1 Trichloressigsäure

Trichloressigsäure (Htca) schmilzt bei 58 °C^[97] und besitzt damit einen Schmelzpunkt der deutlich über dem von Trifluoressigsäure und sogar über dem von Essigsäure liegt. Erstaunlich ist hierbei, dass die Säurestärke von Trichloressigsäure mit einem p K_a -Wert von 0,70 (bei 25 °C in Wasser) trotz des im Vergleich zum Fluor schwächeren induktiven Effekts der Chloratome beinahe genauso hoch ist wie der von Htfa (p $K_a = 0,23$).^[4, 49] Die ersten Untersuchungen zur Htca wurden 1839 von DUMAS durchgeführt.^[98] Htca kann im industriellen Maßstab durch die Chlorierung von Essigsäure bei ~150 °C zugänglich gemacht werden.^[99-100] Bereits Ende der 1980er Jahre wurde Trichloressigsäure erfolgreich als Zusatzstoff in Gesichtspeelings eingesetzt und bis heute findet sie Verwendung in Medizin und Kosmetik.^[101-104] Auch in der Biochemie ist sie essenziell bei der Htca-Fällung von Proteinen.^[105]

1.2.2 Metalltrichloracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen

Die Chemie der Metalltrichloracetate ist deutlich weniger vielfältig als die der Metalltrifluoracetate, da die Stabilität von Komplexen mit Trichloracetat-Liganden offensichtlich niedriger ist als von Komplexen mit Trifluoracetat-Liganden. Eine Recherche in der CCDC ergab über 3.000 Treffer für Mtfa, aber nur etwas über 400 für Mtca.^[106] Dazu sei gesagt, dass es sich bei Mtca seltener um solvatfreie homoleptische Komplexe handelt, sondern eher um heteroleptische Komplexe. Die ersten Erkenntnisse zu Metalltrichloracetaten gewann VERHOEK^[107-108] bereits in den 1940ern. In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Untersuchungen realisiert.^[109-113] Die Herstellung von Metalltrichloracetaten einiger Erdalkaliund Übergangsmetalle gelang mittels Reaktion der jeweiligen Nitrate mit Trichloressigsäure in Ameisensäure. Die Gewinnung von Mtca aus Metallnitraten erweist sich laut STRAKE, als deutlich effizienter als die Verwendung von Hydroxiden oder Carbonaten.^[111] Die Synthese von Lanthan(III)- und Neodym(III)-trichloracetat erfolgt über die Reaktion der jeweiligen Metalloxide mit Trichloressigsäure.^[110] Bismut(III)-trichloracetat kann durch den Einsatz der entsprechenden Nitrate, Acetate, oder Oxide gewonnen werden.^[36, 114] Die soeben genannten Dartstellungsreaktionen sind in *Gleichung 3* zusammengefasst.

$$M(NO_3)_2 + 2 CCl_3COOH \xrightarrow{\Delta} M(O_2CCCl_3)_2 + 2 HNO_3$$
$$2 HNO_3 + 3 HCOOH \rightarrow 2 NO \uparrow + 3 CO_2 \uparrow + 4 H_2O$$
$$M \triangleq Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$$

$$La_2O_3/Nd_2O_3 + 6 \text{ CCl}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{RT, 4 h}} 2 \text{ M(O}_2\text{CCCl}_3)_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}_3 + 3 \text{$$

$$2 \operatorname{Bi}(\operatorname{NO}_3)_3 + 6 \operatorname{CCl}_3 \operatorname{COOH} \xrightarrow{\Delta} 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2 \operatorname{CCCl}_3)_3 + 6 \operatorname{HNO}_3$$
$$\operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2 \operatorname{CCH}_3)_3 + 3 \operatorname{CCl}_3 \operatorname{COOH} \xrightarrow{\Delta, \text{ Toluol}} \operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2 \operatorname{CCCl}_3)_3 + 3 \operatorname{CH}_3 \operatorname{COOH}$$
$$\operatorname{Bi}_2 \operatorname{O}_3 + 6 \operatorname{CCl}_3 \operatorname{COOH} \xrightarrow{\Delta} 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2 \operatorname{CCCl}_3)_3 + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

Gleichung 3: Exemplarische Syntheserouten zur Gewinnung von Metalltrichloracetaten.

Die frühen Forschungsziele im Bereich der Trichloracetate stellen vermehrt Untersuchungen zur Zersetzung von Trichloressigsäure und dem Trichloracetat-Anion dar. Natriumtrichloracetat zersetzt sich in Wasser zu Hydrogencarbonat und Chloroform, während es in nicht-protischen Lösemitteln zu Dichlorcarben, Kohlendioxid und Natriumchlorid zerfällt.^[107, 113, 115-116] Trichloressigsäure kann von Basen deprotoniert werden, sodass sich Trichloracetat-Anionen bilden, welche, wie in *Gleichung 4* dargestellt, weiter zerfallen. Die Anionen können mit Protonen erneut zu Chloroform reagieren, bei Temperatureinwirkung zerfallen die Anionen hingegen weiter zu Dichlorcarben und Chloridionen.^[107-109, 113]

$$Na(O_2CCCl_3) + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + HCCl_3$$

$$CCl_{3}COOH + B \rightarrow CCl_{3}COO^{-} + BH^{+}$$
$$CCl_{3}COO^{-} \rightarrow CCl_{3}^{-} + CO_{2} \uparrow$$
$$CCl_{3}^{-} + BH^{+} \rightarrow CHCl_{3} + B$$
$$CCl_{3}^{-} \xrightarrow{\Delta} CCl_{2} + Cl^{-}$$



Trichloracetate werden häufig in der Medizin eingesetzt um den Einfluss auf den Metabolismus und die Leberaktivität von Ratten zu untersuchen.^[117-119] Ein weiteres Anwendungsgebiet stellt die katalytische Photochemie dar.^[120]

Wie bereits angedeutet, ist die Chemie der Mtca im Vergleich zu der der Mtfa weniger umfangreich, was möglicherweise durch die geringere Stabilität des Trichloracetat-Anions erklärt werden kann. Entsprechend sind bisher deutlich weniger Mtca durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden. Generell konnten jedoch für viele verschiedene Elemente des Periodensystems Metalltrichloracetate synthetisiert werden (*Tabelle 2*).^[121-134]

Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau) im Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert.

Н																	He
Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
К	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
Cs	Ba	La↓	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*
Fr*	Ra*	Ac↓															

La	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
Ac*	Th*	Pa*	U*	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*	Lr*

Die Elemente Na^[108-109, 113, 115-116, 135], Ca^[108, 112-113, 121-122], Sr^[112-113, 121-122], Ba^[108, 116, 121], Mn^[112, 131, 134, 136-138], Fe^[111, 125, 137-139], Ni^[112, 137, 139-140], Cu^[112-113, 116, 122, 129] und Hg^[141] sind in der Literatur zu Metalltrichloracetaten am häufigsten vertreten.

Analog zum Aluminium(III)- und Gallium(III)-trifluoracetat konnte kürzlich für Chrom in der Oxidationsstufe +III ein cyclisches Strukturmotiv mit μ_2 -verbrückenden Fluoridoliganden beschrieben werden (*Abbildung 4*).^[142] Dieses ist, wie in *Kapitel 1.1.3* angedeutet, ein seltenes Strukturmotiv in Bezug auf CX₃-Reste.



Abbildung 4: Radstruktur der Formel [{Cr(µ₂-F)(µ₂-O₂CCCl₃)₂}₈]^[142] aus Blickrichtung zweier kristallographischer Achsen. Grün-Cr, Hellgrün-F, Oliv-Cl, Rot-O, Grau-C.

1.2.3 Trichloracetate von Elementen der 13. Gruppe

Bislang sind in der Literatur nur sehr wenige Trichloracetate mit Bor, Aluminium und Thallium bekannt, wobei nur das Bor(III)-trichloracetat in solvatfreier Form gefunden wurde.^[143-144] Thallium(III)-trichloracetat wird häufig mit organischen Substituenten wie z. B. Arenen beschrieben.^[135, 145-146] Die Trichloracetate der anderen Gruppenhomologen, sowie der restlichen solvatfreien Mtca sind bislang unbekannt.

1.3 Koordinationsmodi des Trifluor- und des Trichloracetat-Anions

Das Trifluoracetat- und das Trichloracetat-Anion sind, wie für Carboxylat-Ionen typisch, dazu in der Lage verschiedene Koordinationsmodi einzunehmen. Diese haben neben der Art des Anions selbst einen Einfluss auf die thermische Stabilität der entsprechenden Verbindungen, weswegen es DE SOUZA und DALLENBACH ein Anliegen war, diese Einflüsse genauer zu untersuchen.^[136, 140, 147]

In *Abbildung 5* sind die häufigsten Varianten für die Koordination von Carboxylat-Anionen an Metallzentren dargestellt. Die für diese Arbeit wichtigsten Koordinationsmodi sind darin als monodentat (I), bidentat-chelatisierend (II) und bidentat-verbrückend (III) definiert, wobei im Fall von III noch in *syn-syn-* (IIIa), *syn-anti-* (IIIb) und *anti-anti-* (IIIc) Konfiguration unterschieden wird.^[18, 51, 133, 148]



Abbildung 5: Einige Koordinationsmodi von Carboxylat-Anionen mit R_x ≙ CF₃, CCl₃, Perfluoralkylgruppe.

Kraft IR-spektroskopischer Untersuchungen konnte von DEACON und PHILLIPS ein Einfluss der Metallzentren und der Koordinationsmodi der Anionen auf die Lage der symmetrischen (v_s) sowie der asymmetrischen (v_{as}) COO-Valenzschwingung festgestellt werden.^[148]

Die Wellenzahlendifferenzen Δ zwischen den beiden Schwingungsmoden (v_{as,COO} und v_{s,COO}) liegt in ionischen Metalltrifluoracetaten, wie NH₄(O₂CCF₃), bei circa 200 cm⁻¹, was als Ausgangspunkt für ihre Betrachtungen dient.^[48] Kleinere Wellenzahlendifferenzen sprechen eher für die Koordinationsmodi II und III (bidentat), während größere Wellenzahlendifferenzen eher auf den Koordinationsmodus I (monodentat) schließen lassen. In *Tabelle 3* sind einige Verbindungen mit ihren Wellenzahlendifferenzen exemplarisch aufgeführt.

Neben der Art der Metallzentren, sowie der des Koordinationsmodus des Carboxylats, haben bei solvatisierten Metalltrifluor- und Metalltrichloracetaten ebenfalls die Lösemittelmoleküle eine Auswirkung auf das Strukturmotiv. Bei den solvatisierten Trihalogenacetaten treten häufig auch basische, oxozentrierte Carboxylate auf.

Verbindung	Art der	v_{as} (COO)	v _s (COO)	Δ [cm ⁻¹]	Lit.
	verknupfung				
NH4(O ₂ CCF ₃)	Ionisch	1667	1465	202 —	[48]
CF ₃ COOH	Monodentat	1775	1462	313 ↑	Exp.
O(CF ₃ CO) ₂	Monodentat	1679	1456	223 ↑	Exp.
Mo ^{II} (O ₂ CCF ₃) ₂	Verbrückend	1582	1459	123 ↓	[48]
$[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$	Verbrückend	1655	1483	172 ↓	[50]
Al ^{III} (O ₂ CCF ₃) ₃	Chelatisierend	1679	1516	163↓	[51]
Ga ^{III} (O ₂ CCF ₃) ₃	Chelatisierend	1669	1493	176↓	[51]

Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultierende Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate.

1.4 Oxidocarboxylate

Dreikernige oxidozentrierte Carboxylate sind mittlerweile sowohl mit Hauptgruppen-, als auch mit Übergangsmetallen literaturbekannt. Die Auswahl an Oxidocarboxylaten erstreckt sich von homonuklearen Adduktkomplexen, bis hin zu gemischtvalenten Verbindungen, mit Elementen wie z. B.: V^[149], Cr^[95, 137-139, 150-153], Mn^[131, 134, 137-138, 154-158], Fe^[132, 137-139, 153, 156, 159-162], Co^[137, 156], Ni^[95, 137, 139, 156], Ru^[163-164], W^[165], Ir^[166], Al^[51, 95-96], Ga^[51, 167], In^[51, 168] oder Bi^[34].



Abbildung 6: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $[Fe_3(\mu_3-O)(\mu_2-OAc)_6(py)_3]^{+[169]}$, $[V_3(\mu_3-O)(\mu_2-O_2CCH_3)_6(CH_3COOH)_2(thf)]^{+[149]}$, $[Fe_2Co_2(\mu_3-O)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(H_2O)_3]^{[156]}$ und $[Mn_3(\mu_3-O)(\mu_2-O_2CCH_3)_6(3-Clpy)_3]^{154]}$ (v.l.n.r.).

Nicht nur die Zentralatome, sondern auch die Carboxylat-Reste (R = CH₃, CF₃, CCl₃, etc.) und Donormoleküle (L = Pyridin, THF, Acetonitril, etc.) können in den Komplexen variieren und in etlichen Kombinationen vorliegen (*Abbildung 6*). Die Substanzen lassen sich demnach mit den allgemeinen Formeln [M₃(μ_3 -O)(μ_2 -O₂CR₃)₆(O₂CCR₃)(L)₂], [M₃(μ_3 -O)(μ_2 -O₂CR₃)₆(L)₃] oder gemischtvalent mit [M¹₂M²(μ_3 -O)(μ_2 -O₂CR₃)₆(L)₃] beschreiben. In den Komplexen liegen keine M—M-Bindungen vor, da die Metallatome ein Dreieck um ein zentrales Sauerstoffatom aufspannen. Die drei Metallatome sind jeweils über zwei μ_2 -verbrückende Carboxylatoliganden verknüpft und binden weiterhin einen etwaigen Donorliganden. Weisen die drei Metallatome unterschiedliche Oxidationsstufen auf, so umgeben sie das Oxozentrum nicht in Form eines gleichseitigen Dreiecks, da die M—O-Bindungslängen sich bei verschiedenen Metallen voneinander unterscheiden.^[156, 169-170]

Bei Untersuchungen, welche im wässrigen Milieu durchgeführt wurden, werden dreikernige oxidozentrierte Carboxylate erhalten, bei denen H₂O als Ligand (L) fungiert.^[171-174] Wie nicht anders zu erwarten begünstigt die Anwesenheit geringer Mengen Wasser bei der Reaktion die Bildung des Strukturmotivs.^[175] Oxidocarboxylate werden häufig in Bezug auf ihre magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften^[137, 153, 156, 176-178], aber auch auf ihre katalytische Aktivität^[179-180] untersucht. In der Vergangenheit konnten, durch vergleichende Betrachtung von verschiedenen Komplexen, Trends innerhalb der 13. Gruppe detektiert werden. Oxozentrierte Komplexe mit gleichen Donorliganden (L) und Elementen der gleichen Gruppe unterscheiden sich strukturell kaum voneinander, jedoch wachsen Bindungslängen und Winkel mit steigender Atomgröße.^[51-52] *Abbildung 7* zeigt exemplarisch einige Komplexe mit Acetonitril um die Ähnlichkeit von Oxidocarboxylaten mit gleichen Donor-Molekülen deutlich zu machen.



Abbildung 7: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $[M_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(CH_3CN)_2]$ mit M = Al, Ga, In von GENCHEV.^[51] Gelb-Al, Türkis-Ga, Lila-In, Grün-F, Rot-O, Dunkelblau-N, Weiß-C.

2 Aufgabenstellung

Diese Arbeit soll auf die bislang erzielten Ergebnisse im Forschungsgebiet der Trifluoracetate mit Elementen der 13. Gruppe aufbauen.^[30, 50-52, 79-80] Es wurde bereits eine Vielzahl solcher Verbindungen gewonnen, allerdings ohne dass eine Strukturaufklärung der unsolvatisierten Aluminium(III)- und Gallium(III)-trifluoracetate gelungen wäre. Diese sollen als Präkursoren für weitere Experimente synthetisiert und in Folge auch stofflich genauer charakterisiert werden.

Der Fokus soll auf der tiefergehenden Untersuchung der Chemie und Strukturchemie von Trifluor- und Trichloracetaten dieser beiden Elemente liegen, da dieser Bereich im Vergleich zum strukturbekannten Indium(III)-trifluoracetat in der wissenschaftlichen Literatur auffallend unterrepräsentiert ist.^[50-52]

Die hierbei synthetisierten Verbindungen sollen stofflich und in ausgewählten Fällen kristallstrukturanalytisch untersucht und in das bestehende Literaturumfeld eingeordnet werden. Als Analysemethoden für die Charakterisierung kommen insbesondere Schwingungs-, sowie NMR-spektroskopische Experimente, ebenso wie thermo- und elementaranalytische Untersuchungen in Frage. In Fällen, in denen die Einkristallstrukturanalyse nicht möglich ist, soll nach Möglichkeit eine pulverdiffraktometrische Bestimmung erfolgen, um ggf. die Verwandtschaften zu bekannten Strukturmotiven abzuleiten.

3 Ergebnisteil

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch Umsetzung der solvatfreien Trifluor- und Trichloracetate des Aluminiums und Galliums mit Donorlösemitteln insgesamt sechs neue Lösemitteladdukte dieser Verbindungen synthetisiert und stofflich sowie kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden. In einem weiteren Fall gelang die Neubestimmung der Festkörperstruktur eines bereits bekannten Lösemitteladdukts, wobei dessen rudimentäres Strukturmodell ganz erheblich verbessert werden konnte. Außerdem wurden die bekannten Synthesen der solvatfreien Trifluoracetate des Aluminiums und Galliums einer vertieften Betrachtung unterzogen.^[50-51] Hierbei konnte aus Pulverdaten eine Isotypiebeziehung zwischen Gallium(III)- und Indium(III)-trichloracetat abgeleitet werden. Die synthetisierten solvatfreien Trichloracetate des Aluminiums und des Galliums konnten stofflich, zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch nicht kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden. Diese Ergebnisse werden in folgender Reihung vorgestellt und im engeren Literaturumfeld diskutiert: Untersuchungen an solvatfreien Perhalogencarboxylaten, Untersuchungen an 1,4-Dixoan-Addukten, Untersuchungen an Tetrahydrofuran-Addukten und Untersuchungen an Diethylether-Addukten.

3.1 Untersuchungen an solvatfreien Perhalogencarboxylaten

Die Problematiken bei der Kristallzucht solvatfreier Perhalogencarboxylate der 13. Gruppe wurden in *Kapitel 1* dargelegt. In der Vergangenheit wurden von NIKOLAOU^[50] und GENCHEV^[51] Versuche angestellt, solvatfreies Aluminium(III)- bzw. Gallium(III)-trifluoracetat in Form von Einkristallen zu erhalten. Die Reaktion von AlCl₃ und Trifluoressigsäure erfolgte *in situ* (*Gleichung 5*).^[79-80] GENCHEV setzte weiterhin auch elementares Aluminium, AlBr₃, Al(CH₃)₃ und Al(O₂CCH₃)₃ ein, um Aluminium(III)-trifluoracetat zu gewinnen. In diesen Fällen wurden jedoch nur mikrokristalline Pulver erhalten. Aufgrund ihres stark ionogenen Charakters kann die Verbindung nicht unter wasserfreien Bedingungen umkristallisiert werden. Aus wasserfreien polar-aprotischen Lösemitteln werden stets Lösemitteladdukte erhalten. Durch die thermische Zersetzung^[50-51, 80, 181] des Trifluoracetatoliganden bei 260–320 °C scheidet die sublimative Kristallisation ebenfalls aus. DSC-Messungen legten eine Phasenumwandlung vor der Zersetzung zu Al₂O₃ nahe. Ein ähnliches Verhalten konnte für Gallium(III)-trifluoracetat beobachtet werden.^[50-51] Dieses wurde im Gegensatz zu seinem leichteren Gruppenhomologen jedoch erst bei erhöhter Temperatur erhalten (*Gleichung 5*).^[80]

$$AlCl_3 + 3 CF_3COOH \xrightarrow{RT} Al(O_2CCF_3)_3 + 3 HCl$$

$$GaCl_3 + 3 CF_3COOH \xrightarrow{70 \circ C, 140 h} Ga(O_2CCF_3)_3 + 3 HCl$$

Gleichung 5: Darstellungsreaktionen von Aluminium(III)- und Gallium(III)-trifluoracetat.

Unter veränderten Synthesebedingungen, bei vermindertem Druck im geschlossenen Rohr (Duranglas), wurden statt der oben genannten Verbindungen oligomere Bis(trifluoracetato)elementfluoride in Form von Molekülen mit achtgliedrigen Ringen, wie in Abbildung 3 gezeigt, wahrscheinlich durch thermische Zersetzung erhalten (Gleichung 6).^[50-51] Ferner konnte auch das von NIKOLAOU synthetisierte [GaCl₂(O₂CCF₃)]_∞ mittels (Gleichung 7).^[50] Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden Dieses Koordinationspolymer lässt sich reproduzierbar in größeren Mengen herstellen, sodass es im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Edukt für weiterführende Syntheseversuche dienen konnte.

8 M(O₂CCF₃)₃
$$\xrightarrow{\Delta T, \Delta p}$$
 [{MF(O₂CCF₃)₂}₈] + gasförmige Produkte
M = Al (290 °C), Ga (240 °C)

Gleichung 6: Darstellungsreaktionen von *cyclo*-[Hexadecakis(µ-trifluoracetato)octa(µ-fluorido)octaaluminium bzw. -octagallium^[51]

$$GaCl_3 + 3 CF_3COOH \xrightarrow{RT, 8 h} [GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty} + 2 CF_3COOH + HCl_3COOH + HCl_3CO$$

Gleichung 7: Darstellungsreaktionen von *catena*-Poly[dichloro(µ-trifluoracetato)gallium(III)]^[50].

Für Versuche, Aluminium(III)- bzw. Gallium(III)-trifluoracetat in einer für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Form zu gewinnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit als neuer Ansatz die Reaktion des jeweiligen Metallchlorids in gekühlter Trifluoressigsäure gewählt. Auch bei einer Temperatur knapp oberhalb des Gefrierpunkts von Trifluoressigsäure wurden stets mikrokristalline Pulver erhalten. Des Weiteren wurde eine diffusionskontrollierte Synthese durchgeführt, indem das entsprechende Metallchlorid in einem gekürzten NMR-Röhrchen vorgelegt und dieses in wasserfreier Trifluoressigsäure bei RT gelagert wurde (*Abbildung 8*). Die Ergebnisse waren analog zu denen der Tieftemperatursynthese.

Zuletzt wurde das rohe mikrokristalline Gallium(III)-trifluoracetat im geschlossenen Rohr bei 80 °C in einem Blockofen gelagert, wobei sich innerhalb eines Monats kleine Kristallnadeln in den kälteren Zonen der Gefäßwand bildeten, welche zu Nadelhäufchen verwachsen waren.





Abbildung 8: Al^{III}tfa3, Synthese im Abbildun NMR-Röhrchen.

Abbildung 9: Kristallnadeln von [GaCl₂(O₂CCF3)]∞ sublimiert aus rohem Ga^{III}tfa3 mit Spuren von GaCl3.

Die extrem feinen und hygroskopischen Nadeln (*Abbildung 9*) konnten auch nach geduldigen Versuchen nicht auf einem Goniometerkopf montiert werden, jedoch konnte die Substanz IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im Zusammenspiel mit den Ergebnissen der Elementaranalyse (9,7 % C) und Pulverdiffraktometrie (*Abbildung 10*) konnte belegt werden, dass es sich um das bereits bekannte Koordinationspolymer $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$ handelt. Vor allem der Vergleich zu den Reflexen des Gallium(III)-trifluoracetats, die komplett anderer Natur sind, unterstützt die soeben beschriebene Beobachtung. Bei den dargestellten Pulverdiffraktogrammen, in *Abbildung 10*, handelt sich ausschließlich um eigens synthetisierte und gemessene Proben.

Somit konnte ein alternativer Syntheseweg für die Verbindung aufgezeigt werden. Zur Erklärung der Kristallbildung muss angenommen werden, dass das eingesetzte Synthesematerial kleine Reste von GaCl₃ enthielt.



Abbildung 10: Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich von 2 Theta = 5–45° von den Kristallnadeln (blau), dem Koordinationspolymer [GaCl₂(O₂CCF3)]∞ (grün) und Ga(O₂CCF3)3 (orange).

Auch durch Sublimationsversuche bei höheren Temperaturen konnten bislang keine Einkristalle von Gallium(III)-trifluoracetat zugänglich gemacht werden, jedoch ist es gelungen kristallines Material mittels Pulverdiffraktometrie zu untersuchen. *Abbildung 11* zeigt erneut die gemessene Pulverprobe von Gallium(III)-trifluoracetat (blau) im Vergleich zum simulierten Pulverdiagramm, dass mit kristallographischen Daten der Einkristallstrukturbestimmung von Indium(III)-trifluoracetat, unter Austausch von In gegen Ga, erzeugt wurde (grün). Dieses Modell wird anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterzogen, wobei die Signale der resultierenden Diffraktogramme miteinander verglichen werden, sodass eine Isotypie von Ga^{III}tfa₃ und In^{III}tfa₃ klar belegt werden kann. Eine hexagonale Elementarzelle mit *a* = 13,145(7) Å; *b* = 13,145(7) Å; *c* = 8,528(4) Å; $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$ und der Raumgruppe *P6/mmc* sind somit für das Gallium(III)-trifluoracetat anzunehmen.

Im vorderen Bereich des Diffraktogramms lassen sich zusätzliche Effekte detektieren, welche auf geringe Mengen einer zweiten Phase in der Probe zurückgeführt werden können. Ansonsten stimmen die Reflexe gut miteinander überein. Im höheren Winkelbereich lässt sich, möglicherweise durch die Simulation, eine Verschiebung der Reflexe beobachten, jedoch lassen sich die größeren Peaks wiederfinden und sinnvoll zuordnen.



Abbildung 11: Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich von 2 Theta = 5–45° von Ga^{III}tfa₃ (blau) und dem simulierten Modell des Ga^{III}tfa₃ ausgehend von In^{III}tfa₃ (grün).

Um gegebenenfalls weiteres Vergleichmaterial zu generieren wurde überprüft, ob sich die Metalltrichloractetate ebenfalls erzeugen und analysieren lassen. Insbesondere soll das Kristallisationsvermögen im Vergleich zu den Metalltrifluoracetaten untersucht werden.

3.1.1 Ga(O₂CCCl₃)₃ (1)

Nachdem GaCl₃ 8 h bei 80 °C mit Trichloressigsäure im Überschuss zum Rückfluss erhitzt worden ist, fällt beim Abkühlen der Reaktionslösung mikrokristallines farbloses Pulver von Ga(O₂CCCl₃)₃ (1) aus. Das GaCl₃ wird vor der Zugabe von Htca in *n*-Hexan gelöst und mit einigen Tropfen Trichloressigsäureanhydrid versetzt. Nach der Umsetzung wird überschüssiges Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Anhaftungen von Trichloressigsäure, welche IR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, lassen sich durch Sublimation von 1 bei 55 °C im geschlossenen Rohr entfernen.

$$GaCl_{3} + 3 CCl_{3}COOH \xrightarrow[n-Hexan, TCAA]{n-Hexan, TCAA} Ga(O_{2}CCCl_{3})_{3} (1) + 3 HCl$$

Gleichung 8: Darstellungsreaktion von Ga(O₂CCCl₃)₃ (1).

Die luftempfindliche Verbindung 1 wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹³C{¹H}-NMR), thermoanalytisch (Schmelzpunkt, DSC) und röntgenanalytisch (RFA, PXRD) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Der Schmelzpunkt wurde mit einer Heizrate 1 °C/min zu dem Zeitpunkt bestimmt, an dem die letzten Kristalle gerade geschmolzen waren. Es wurde ein Schmelzpunkt von 134 °C ermittelt. Die Aufheizkurve der DSC von 1 zeigt im Bereich von 45-68 °C ($T_{onset} = 47$ °C, $T_{max} = 57$ °C) einen endothermen Effekt. Dieser wird sehr wahrscheinlich durch Lösemittelreste hervorgerufen (Sdp. Htca = 58 °C^[97]). Im Bereich von 110-145 °C ($T_{onset} = 120$ °C) zeigt sich ein großer exothermer Effekt. Der vermeintliche thermodynamische Schmelzpunkt ($T_{max} = 134$ °C) stellt sich in der DSC als Schmelzen der Probe unter Zersetzung heraus. Nach dem Schmelzen lassen sich einige kleinere Effekte von circa 145-225 °C detektieren, welche mit weiteren Zersetzungsschritten in Verbindung gebracht werden können. In der anschließend aufgezeichneten Abkühlkurve der DSC zeigen sich lediglich zwei kleine exotherme Effekte im Bereich von 174-196 °C ($T_{onset} = 175$ °C) und 146-150 °C ($T_{onset} = 148$ °C, $T_{max} = 149$ °C).

In den Röntgenfluoreszenzspektren von 1 und GaCl₃ (Referenz) wurden die Signale des Galliums für beide Proben auf die gleiche Intensität normiert, sodass die Intensitäten der Linien der Chloratome miteinander verglichen werden konnten. Das gefundene Verhältnis von 3:9,3 steht im Einklang mit der Erwartung für GaCl₃ und GaO₆C₆Cl₉ (1).

Im ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR-Spektrum (THF- d_8) von 1 lassen sich die Signale der Carboxylatgruppen als zwei Singuletts bei 163,12 ppm (-O₂CCCl₃) und 92,33 ppm (-O₂CCCl₃) detektieren.

In Abbildung 12 sind die IR-Spektren von 1 und den beiden Edukten, aus denen 1 gewonnen wurde, dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen.^[182-187] Die Bande bei 1633 cm⁻¹ lässt sich der asymmetrischen C-O-Valenzschwingung der Carboxylatgruppen zuordnen, während sich die Bande bei 1406 cm⁻¹ der symmetrischen Schwingung (v(C–O)) zuordnen lässt. Eine schwache Bande bei 1751 cm⁻¹ (v(C=O)) weist auf geringe Anteile an freier Trichloressigsäure hin. Hierfür spricht auch die ebenfalls schwache Bande bei 3600 cm⁻¹ (v(O-H)), sowie die Bande der Deformationsschwingung bei 1038 cm⁻¹ (γ (O–H)). Die C–C-Streckschwingungen des Trichloracetat-Liganden Bande bei 983 cm^{-1} , erzeugen eine während die

COO-Biegeschwingungen eine Bande bei 735 cm⁻¹ verursacht. Weitere Deformationsbanden lassen sich bei 689 cm⁻¹ (ω (COO)) und 453 cm⁻¹ (ρ (COO)) detektieren. Die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der CCl₃-Gruppe lassen sich durch eine Bande bei 853 cm⁻¹ bzw. 474 cm⁻¹ nachweisen. Für die verbleibenden schwachen Banden lassen sich in der Literatur keine geeigneten Vergleichswerte finden, weshalb auf die weitere Interpretation verzichtet wird. Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum von 1 die Umsetzung der Edukte zu einem neuen Produkt. Das Raman-Spektrum von 1 lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten. Die Andeutung der breiten Bande bei circa 3400 cm⁻¹ im Spektrum von GaCl₃ ist aufnahmetechnisch bedingt.



Abbildung 12: IR-Spektren von Galliumtrichlorid (orange), Gallium(III)-trichloracetat (grün) und Trichloressigsäure (blau).

$3.1.2 \text{ Al}(O_2 \text{CCCl}_3)_3 (2)$

AlCl₃ wird bei RT mit Trichloressigsäure im Überschuss gerührt, wobei schon bei der Zugabe der Säure mikrokristallines Pulver von Al(O_2CCCl_3)₃ (**2**) ausfällt. Da die Reaktion zwischen AlCl₃ und Htca bereits bei niedrigen Temperaturen sehr heftig verläuft, kann eine Reaktionskontrolle dadurch erzielt werden, dass beide Edukte vor ihrer Vereinigung jeweils in

n-Hexan und Trichloressigsäureanhydrid gelöst bzw. suspendiert werden. Werden diese Lösungen miteinander zur Reaktion gebracht, bildet sich unter Wärmeentwicklung ein weißer Feststoff. Die Entfernung von Lösemittel und restlicher Htca im Vakuum nimmt mehre Tage in Anspruch (*Abbildung 13*).

AlCl₃ + 3 CCl₃COOH
$$\xrightarrow{\text{RT}}$$
 Al(O₂CCCl₃)₃ (**2**) + 3 HCl

Gleichung 9: Darstellungsreaktion von Al(O₂CCCl₃)₃ (2).



Abbildung 13: Rundkolben mit Aluminium(III)-trichloracetat (2) vor und nach Entfernen des LM.

Wird **2** nach der Reaktion nicht zügig von flüchtigen Anteilen befreit, setzt nach kurzer Zeit eine Zersetzung des Reaktionsgemisches ein, die sich durch eine Farbveränderung von gelb über rot nach braun bemerkbar macht (*Abbildung 14*).



Abbildung 14: Zersetzung von Aluminium(III)-trichloracetat (2) in Trichloressigsäure/n-Hexan.

Die luftempfindliche Verbindung **2** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹³C{¹H}-NMR), thermoanalytisch und röntgenanalytisch (RFA, PXRD) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät (Heizrate: 1 °C/min) wurde bestimmt, dass die Probe sich ab ca. 200 °C verfärbt, schmilzt und zersetzt.

Im ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR-Spektrum (THF- d_8) werden zwei Singuletts, welche durch die Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, detektiert. Die Signale liegen bei 161,30 ppm (-O₂CCCl₃) und 94,17 ppm (-O₂CCCl₃).

In Abbildung 15 sind die IR-Spektren von 2 und den beiden Edukten, aus denen 2 gewonnen wurde, dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen^[182-187]. Aus Gründen der Ähnlichkeit zu 1 und der daraus erfolgenden Redundanz, werden ausschließlich die scharfen und charakteristischen Banden diskutiert. Die Banden bei 1751 cm⁻¹ (v(C=O)) und 1035 cm⁻¹ (v(O-H)) lassen, wie bei 1, auf die Anhaftungen von Trichloressigsäure schließen. Da das Probenmaterial von 2, wie bereits erwähnt, trotz der versuchten Trocknung feucht war, können neben der Anhaftung von Trichloressigsäure auch Reste von Trichloressigsäureanhydrid nicht ausgeschlossen werden. Die scharfen Bande bei 1848 cm⁻¹ wird von Anhydriden hervorgerufen und unterstützt diese Die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen Vermutung. der Carboxylatgruppen (v(C-O)) rufen Banden bei 1663 cm⁻¹ bzw. 1433 cm⁻¹ hervor. Zwei weitere scharfe Bande, welche nur in der grünen Kurve gefunden werden können, liegen bei 1099 cm⁻¹ (δ (C–Cl)) bzw. 945 cm⁻¹ (v(C–C)) und werden durch den Trichloracetat-Liganden oder TCAA erzeugt. Die Banden bei 856, 835, 741, 691, 532 und 423 cm⁻¹ lassen sich auf die Streck- und Deformationsschwingungen der CCl3-Gruppen zurückführen. Aufgrund der größeren Mengen Restlösemittel lassen sich in Abbildung 15 mehr Signale detektieren als in Abbildung 12, jedoch kann zusammenfassend von einer Umsetzung der Edukte zu einem neuen Produkt gesprochen werden. Das Raman-Spektrum von 2 lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.



Abbildung 15: IR-Spektren von Aluminiumtrichlorid (orange), Aluminium(III)-trichloracetat (grün) und Trichloressigsäure (blau).

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde, analog zu 1, durch den Vergleich der Messungen von AlCl₃ (Referenz) und 2 durchgeführt. Das erwartete Verhältnis der Chloridionen liegt bei 3:9 (AlCl₃:AlO₆C₆Cl₉), jedoch wird ein Verhältnis von ungefähr 3:10,4 gefunden. Aufgrund der angesprochenen, anhaftenden Trichloressigsäure kann mit leicht erhöhten Werten gerechnet werden.

Die Reflexe des Pulverdiffraktogramms von 2 sind allesamt breit, was als Indiz für eine geringe Kristallinität des Probenmaterials gewertet werden kann. Die mangelnde Kristallinität kann als Grund dafür angeführt werden, dass eine Einkristallstrukturanalyse von 2 nicht erfolgreich war, obwohl durchaus einzelne "Kristallindividuen" ausreichender Größe gewonnen werden konnten. Möglicherweise liegen "Plastische Kristalle" vor. Dazu passend, zeigen Diffraktogramme von Substanzproben eine geringe Zahl immer gleich breiter Reflexe, was auch dafür spricht, dass es sich bei den Proben um eine reine Verbindung handelt.

3.1.3 Vergleichende Betrachtung von M(O₂CCF₃)₃ und M(O₂CCCl₃)₃

Vergleichend kann festgehalten werden, dass sich die Metalltrifluoracetate und -trichloracetate von Aluminium und Gallium hinsichtlich Darstellungsmöglichkeiten und Reaktivität ähneln. Galliumtrihalogenacetate bilden sich bei der Reaktion von Trihalogenid mit der entsprechenden Säure erst bei höheren Temperaturen, Aluminiumtrihalogenacetate bilden sich bei RT bereits innerhalb weniger Minuten. Ein weiterer Unterschied lässt sich bei der Aufarbeitung der Reaktionsansätze feststellen. Trifluoracetate können im dynamischen Vakuum deutlich leichter von Lösemittelresten befreit werden als Trichloracetate. Diese Beobachtung ist mit Blick auf die Siedepunkte der verwendeten Säuren und Anhydride nicht unerwartet und wird beispielsweise durch die IR-Spektren der Verbindungen gestützt (*Tabelle 4*).^[188]

Tabelle 4:	Siedepunkte	einiger	verwendeter	Lösemittel.
------------	-------------	---------	-------------	-------------

Substanz	Htfa	TFAA	Htca	TCAA
Siedepunkt	72,4 °C	39,5-40 °С	196 °C	139-141 °C

Im *Anhang* sind zusätzlich die IR-Spektren der reinen Lösemittel aufgetragen, um eine vollständige Vergleichbarkeit mit den Produktspektren zu gewährleisten. Dabei kann die scharfe Bande bei 1846 cm⁻¹, die ausschließlich im IR-Spektrum von **2** zu finden ist, eindeutig dem jeweiligen Anhydrid zugeordnet werden.^[182]

Die thermische Zersetzung der Trihalogenacetate wird weniger vom Metall als von der Art des Halogens dominiert, wobei Trifluoracetate im allgemeinen stabiler als Trichloracetate sind. Reine Trifluoracetate zersetzen sich bei ungefähr 300 °C bevor der Schmelzpunkt erreicht wird, während sich die reinen Trichloracetate bereits ab 200 °C zersetzen. Die Werte aus dieser Arbeit entsprechen dabei den Beobachtungen aus der Literatur.^[50-51, 115] Der gleiche Trend kann bei Addukten dieser Verbindungsklassen beobachtet werden. Eine einfache Erklärung liefert der Unterschied der heterolytischen Bindungsenergien. Diese liegt für eine C-F-Bindung bei 489 kJ/mol und für eine C-Cl-Bindung bei 339 kJ/mol.^[189] Bei kristallographischer Betrachtung fällt auf, dass die Galliumtrihalogenacetate sich durch höhere Kristallinität auszeichnen In als die Aluminiumtrihalogenacetate. allen aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen von Al^{III}tfa3 und Al^{III}tca3 konnten auch nach einigen Wiederholungen mit diversen Proben keine scharfen Reflexen detektiert werden.

3.2 Untersuchungen an 1,4-Dioxan-Addukten

Häufig werden im Forschungsgebiet der Metalltrifluoracetate Arene als Liganden eingesetzt, da sie die Bildung molekularer Komplexe begünstigen.^[33-36, 39, 53, 92] Sauerstoffdonoren eignen sich jedoch ebenfalls zur Gewinnung neuer Produkte. Besonders 1,4-Dioxan ist in der Literatur schon häufig erfolgsbringend als Ligand verwendet worden und kommt auch bei aktueller Forschung mit Perhalogencarboxylaten^[39], Übergangsmetalltrifluoracetaten^[94, 190-191] und Hauptgruppenmetalltrifluoracetaten^[52] zum Einsatz. Trotz der Vielzahl an bereits gefundenen Verbindungen gelang auch in dieser Arbeit die Synthese von 1,4-Dioxan-Addukten am häufigsten.

Polymere Koordinationsverbindungen weisen oft schwache zwei Elektronen Donor-Akzeptor-Kontakte als verknüpfende Elemente des polymolekularen Verbandes auf. Diese Bindungen können durch den Einsatz von polaren, koordinierenden Lösemitteln leicht gespalten werden.^[94] 1,4-Dioxan ist dafür besonders gut geeignet, da es zwei nucleophile Zentren und starke Donoreigenschaften besitzt.^[192] Der Ligand kann dementsprechend über eine σ -Bindung mit dem Metallzentrum terminal verbunden sein oder verbrückend zwischen zwei Zentren Bildung koordinieren. was zur von oligonuklearen Komplexen oder gar koordinationspolymeren Ketten führt.^[39]

3.2.1 [Ga₃(μ_3 -O)(O₂CCF₃)(μ_2 -O₂CCF₃)₆(O₂C₄H₈)₂] (**3**)

Wird Ga $(O_2CCF_3)_3$ 4 h bei 60 °C mit einem Überschuss an 1,4-Dioxan und einigen Tropfen Trifluoressigsäureanhydrid zum Rückfluss erhitzt, so können nach einigen Tagen, farblose Kristalle von $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$ (3) aus der gelblichen Reaktionslösung geerntet werden. Bei der Umsetzung darf die Badtemperatur nicht zu hoch gewählt werden, damit sich das Lösemittel nicht zersetzt, was mit einer Braunfärbung der Lösung einhergeht.

$$Ga(O_2CCF_3)_3 \xrightarrow{60 \text{ °C}, 4 \text{ h}} [Ga_3(\mu_3 - O)(O_2CCF_3)(\mu_2 - O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2] (3)$$

Gleichung 10: Darstellungsreaktion von [Ga₃(µ₃-O)(O₂CCF₃)(µ₂-O₂CCF₃)₆(O₂C₄H₈)₂] (3).

In der Vergangenheit konnte CZAJKOWSKI^[52] bereits Kristalle von **3** gewinnen, jedoch wurde wegen mäßiger Kristallqualität nur ein rudimentärer Strukturvorschlag vorgelegt. Nun soll eine vollständige Substanzcharakterisierung einschließlich einer Kristallstrukturbestimmung berichtet werden, die den aktuellen Prüfkriterien voll entspricht. Hierfür wurde die



Abbildung 16: Farblose Kristalle von (3).

Reaktionstemperatur im Vergleich zur Literaturvorschrift vermindert, um die saure Etherspaltung zu verhindern und reines Produkt zu gewinnen. Des Weiteren wurde die Ansatzgröße erhöht, um **3** besser vor der hydrolytischen Zersetzung schützen zu können. Durch diese geänderten Reaktionsbedingungen konnten nicht nur Einkristalle guter Qualität (*Abbildung 16*), sondern auch eine hinreichend große Menge Pulver gewonnen werden, um diverse Analysemethoden durchführen zu können.

Die luftempfindliche und hygroskopische Verbindung **3** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹H-,¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR), thermoanalytisch (Schmelzpunkt) und röntgenanalytisch (Kristallstrukturanalyse) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät konnte kein genauer Schmelzpunkt ermittelt werden, da sich **3** ab ca. 310 °C verfärbt und unter partiellem Schmelzen zersetzt (Heizrate: 1 °C/min).

Die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von 3 erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen.^[182-184, 186, 193-197] Die Banden der asymmetrischen und symmetrischen C-H-Streckschwingungen des 1,4-Dioxan-Liganden können im Bereich von 2961-2872 cm⁻¹ gefunden werden. Die asymmetrischen C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen rufen Banden bei 1761-1714 cm⁻¹ hervor, die symmetrischen Schwingungen bei 1495 und 1457 cm⁻¹. Da keine zusätzlichen Banden von freier Trifluoressigsäure (~1770 cm⁻¹) und dem freien Anhydrid (~1880 cm⁻¹ und ~1810 cm⁻¹) gefunden werden können, kann von einer erfolgreichen Umsetzung zum Metalltrifluoracetat ausgegangen werden. Die Banden bei 1200-1068 cm⁻¹ werden durch die C-F-Streckschwingungen der CF₃-Gruppen erzeugt. Die C-F-Deformationsschwingungen werden durch Banden bei 788, 612 und 407 cm⁻¹ belegt. Eine Bande der C-C-Streckschwingungen der Carboxylatgruppen lässt sich bei 848 cm⁻¹ detektieren und die Bande bei 729 cm⁻¹ kann der COO-Biegeschwingung zugeordnet werden. 1,4-Dioxan Das erzeugt zusätzlich zur C-H-Streckschwingung Signale der CH₂-Wippschwingung bei 1299 cm⁻¹, der CH₂-Schaukelschwingung bei 869 cm⁻¹ und der C–C-Streckschwingung bei 821 cm⁻¹. Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum von **3** die Umsetzung der Edukte zu einem neuen Produkt. Das Raman-Spektrum von **3** lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.

Alle NMR-Spektren von **3** wurden in THF- d_8 aufgenommen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird ein Singulett der CF₃-Gruppe bei –76,49 ppm detektiert. Im ¹H-Spektrum wird ein Singulett bei 3,60 ppm gefunden, welches von den Protonen des 1,4-Dioxan-Liganden hervorgerufen wird. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt bei 67,69 ppm ein Singulett für die Kohlenstoffatome des Dioxans und zwei Quartetts der Carboxylatgruppen des Trifluoracetats. Diese Signale werden bei 158,45 ppm (-O₂CCF₃) und 117,01 ppm (-O₂CCF₃) detektiert. In Lösung scheint der Austausch der Trifluoracetatoliganden deutlich schneller abzulaufen, als im festen Zustand, sodass die verbrückenden und terminalen Liganden nicht unterschieden werden können.

Verbindung	$[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2] (3)$
Farbe/Habitus	Farblos/Plättchen
Empirische Formel	$Ga_3O_{19}C_{22}F_{21}H_{16}$
M _r	1192,50
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm]	0,19 x 0,09 x 0,02
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n
Gitterparameter [Å]	a = 17,2505(6); b = 11,5648(4); c = 38,4629(13)
Gitterparameter [°]	$\alpha = 90; \beta = 91,150(2); \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	7671,7(5)
Ζ	8
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	2,065
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	2,27
Diffraktometer	APEX
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Mo-K_a, \lambda = 0,71073$
Absorptionskorrektur	Multiscan
$T_{\min}; T_{\max}$	0,805; 0,978
F ₀₀₀	4656
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 25; -16 \le k \le 17; -54 \le l \le 56$
Messbereich [°]	$1,1 \le \theta \le 32,0$
Vollständigkeit [%]	99,9
Gemessene Reflexe	95956
Unabhängige Reflexe	$26371 \ [R_{\rm int} = 0.0293]$
Beobachtete Reflexe [I > 2sigma(I)]	19648
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,0335; wR_2 = 0,0806$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,0561; wR_2 = 0,0922$
S (Goodness-of-fit)	1,041
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	26371; 1171; 0
$\Delta ho_{ m max}, \Delta ho_{ m min} [{ m e} { m \AA}^{-3}]$	0,701; -0,538
$\boldsymbol{R}_{1} = \frac{\Sigma F_{o} - F_{c} }{\Sigma F_{o} }; \boldsymbol{W}\boldsymbol{R}_{2} = \sqrt{\frac{\Sigma \boldsymbol{w}(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\Sigma \boldsymbol{w}(F_{o}^{2})^{2}}}; \boldsymbol{S}$	$= \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2 (F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + F_c^2}{3}$
Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern a = 17,2505(6) Å; b = 11,5648(4) Å; c = 38,4629(13) Å; $\beta = 91,150(2)^{\circ}$ in Form farbloser Plättchen. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 8 und in der asymmetrischen Einheit (*Abbildung 17*) befinden sich zwei kristallographisch unabhängige, ungeladene Trifluoracetatokomplexe mit identischer Zusammensetzung. Dabei wird jeder der beiden basischen oxozentrierten Gallium(III)-komplexe von zwei 1,4-Dioxan- und einem Trifluoracetatoliganden koordiniert.



Abbildung 17: Asymmetrische Einheit von Verbindung 3 mit Liganden in Stick-Darstellung. Türkis-Ga, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H.

Die zwei diskreten, dreikernigen Komplexe der asymmetrischen Einheit zeichnen sich durch ein zentrales Sauerstoffatom aus, welches von den drei Galliumatomen unter Bildung einer planaren dreieckigen M₃O-Einheit umgeben ist. Die Ecken dieses Dreiecks werden, wie in *Kapitel 1.3* an Beispielen aus der Literatur erläutert, von je zwei Trifluoracetatoliganden verbrückt. Jedes der drei Galliumatome trägt einen terminalen Liganden, wobei es sich in zwei Fällen um ein 1,4-Dioxan-Molekül und in einem Fall um ein Trifluoracetat-Ion handelt.



Abbildung 18: Die beiden unabhängigen Moleküle aus der asymmetrischen Einheit, jeweils mit einer Ebene, die durch die drei Galliumatome der zentralen Ga₃O-Einheit verläuft.

Abbildung 18 zeigt noch einmal die beschriebenen Komplexe in der Festkörperstruktur von Verbindung **3** in einer Orientierung, die einen guten Blick auf die Unterschiede erlaubt. Die graue Ebene verdeutlicht die Ausrichtung der Liganden und die Planarität der zentralen Einheit. Die Dioxan-Liganden liegen in verschiedenen Orientierungen vor und ragen unterschiedlich stark aus der grauen Ebene hinaus. Die Ga…Ga-Winkel im Zentrum betragen im Durchschnitt 60° und der kürzeste Ga…Ga-Abstand mit 3,27 Å ist größer als die Summe der Kovalenzradien (2,44 Å)^[198]. Dies belegt die Abwesenheit von M–M-Bindungen in Verbindung **3**. Der durchschnittliche Ga–(μ_3 -O)-Abstand beträgt 1,89 Å und der Ga–(μ_3 -O)–Ga-Winkel liegt erwartungsgemäß im Bereich von 119,5-120,6°. Jedes Galliumatom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, was durch die Polyederdarstellung in *Abbildung 19* verdeutlicht werden soll. Dabei ist das Polyeder, das durch den terminalen Trifluoracetatoliganden aufgespannt wird, in dunkel-türkis dargestellt, während die Polyeder mit O-Atomen der 1,4-Dioxanliganden hell-türkis markiert sind.



Abbildung 19: Darstellung der drei verzerrt oktaedrischen Gallium-Koordinationspolyeder in einem der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Festkörper von Verbindung 3.

Das {GaO₆}-Polyeder mit Beteiligung des Trifluoracetatoliganden (O2), weicht etwas weniger von einem idealen Oktaeder ab, als die anderen beiden. Der O-Ga-(μ_3 -O)-Winkel beträgt durchschnittlich 173°, während die Winkel für die Sauerstoffatome der 1,4-Dioxanliganden 170° (O4) und 171° (O6) betragen. Somit liegt die Abweichung vom idealen Oktaederwinkel (180°) für alle Arten von Liganden in einem ähnlichen Bereich. Die M-O-Abstände zu den terminal koordinierenden Liganden betragen für das Trifluoracetat-Ion 1,89 Å und für die beiden Dioxan-Moleküle 2,02 Å bzw. 2,04 Å. Diese Werte liegen im Bereich einer Ga-O-Einfachbindung der anionische und zeigen, dass Trifluoracetatoligand erwartungsgemäß stärker an das Galliumatom gebunden ist als die ungeladenen 1,4-Dioxanliganden.

Bei genauerer Betrachtung des Bindungssituation der Trifluoracetatoliganden können, je nach Koordinationsmodus, erwartungsgemäß, unterschiedliche Bindungslängen gefunden werden. *Abbildung 20* zeigt ein ausgewähltes Strukturfragment von **3**, in welchem ein terminaler und ein verbrückender Trifluoracetatoligand dargestellt sind. Die C1–O2b-Bindungslänge des terminal gebundenen Trifluoracetatoliganden liegt bei 1,20 Å und entspricht somit erwartungsgemäß der Länge einer typischen C=O-Doppelbindung. Die Bindungslänge zum anderen Sauerstoffatom (O2a) liegt bei 1,28 Å, was einer, für einen Carboxylatoliganden, typischen Bindungslänge entspricht und sich zwischen einer C–O-Einfach- und

Doppelbindung einordnen lässt. Die C–O-Abstände für den verbrückenden Trifluoracetatoliganden liegen bei 1,23 Å (C18–O14) bzw. 1,25 Å (C18–O15) und befinden sich somit zwischen den soeben erläuterten Bindungslängen des terminalen Liganden. Die C–F-Bindungslängen der CF₃-Gruppen unterscheiden sich wie erwartet kaum und liegen, für beide Koordinationsmodi, durchschnittlich bei 1,32 Å.



Abbildung 20: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung 3 mit einem einzähnig gebundenen und einem zweizähnig verbrückenden Carboxylatoliganden.

Bei der Analyse der Festkörperstruktur entlang der kristallographischen *b*-Achse kann ein Schichtenaufbau detektiert werden. Die Orientierung der Packung in *Abbildung 21* ist so gewählt, dass die Schichten in der Projektion waagerecht verlaufen. Die Komplexe liegen in der Schicht hexagonal gepackt vor und grenzen mit ihren jeweiligen CF₃-Gruppen aneinander. Dabei sind in der Projektion weder Überschneidungen noch Lücken zu erkennen. *Abbildung 22* zeigt eine dieser Schichten, betrachtet entlang der kristallographischen *a*-Achse, und dokumentiert das nur leicht verzerrte hexagonale Anordnungsmuster der Moleküle.



Abbildung 21: Molekülpackung von 3 entlang der kristallographischen *b*-Achse betrachtet.

Abbildung 22: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 3, betrachtet entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Der Zusammenhang in der Kristallstruktur scheint lediglich über Van-der-Waals-Kräfte gegeben zu sein, da keine weiteren signifikanten Wechselwirkungen detektiert werden können. Diese Wechselwirkungen finden primär zwischen den CF₃-Gruppen der Trifluoracetatoliganden und den Alkylengruppen der 1,4-Dioxan-Liganden statt.

3.2.2 [Al₃(μ_3 -O)(O₂CCF₃)(μ_2 -O₂CCF₃)₆(O₂C₄H₈)₂] (4)

Nachdem Al(O₂CCF₃)₃ 6 h bei 70 °C mit einem Überschuss an 1,4-Dioxan und einigen Tropfen Trifluoressigsäureanhydrid zum Rückfluss erhitzt worden ist, fällt beim Abkühlen der Lösung, mikrokristallines Pulver von $[Al_3(\mu_3 O)(O_2CCF_3)(\mu_2 O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$ (4) aus der Reaktionslösung aus. Geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment zugänglich zu machen, erforderte das Ausprobieren diverser Kristallisationsmethoden. Letztlich wurden die besten Kristalle, nach einigen Wochen Lagerung bei Raumtemperatur, aus einer filtrierten Lösung erhalten.

Al(O₂CCF₃)₃
$$\xrightarrow{C_4H_8O_2, \text{ TFAA}}$$
 [Al₃(μ_3 -O)(O₂CCF₃)(μ_2 -O₂CCF₃)₆(O₂C₄H₈)₂] (4)

Gleichung 11: Darstellungsreaktion von [Al₃(µ₃-O)(O₂CCF₃)(µ₂-O₂CCF₃)₆(O₂C₄H₈)₂] (4).

Die luftempfindliche Verbindung **4** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR, ¹H-,¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR), thermoanalytisch (Schmelzpunkt, DSC) und röntgenanalytisch (PXRD, Kristallstrukturanalyse) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät konnte kein genauer Schmelzpunkt ermittelt werden, da sich **4** ab ca. 310 °C verfärbt, teilweise schmilzt und bei circa 330 °C vollständig zersetzt hat (Heizrate: 1 °C/min). Die Aufheizkurve der DSC von **4** zeigt im Bereich von 128-155 °C ($T_{onset} = 138$ °C, $T_{max} = 142$ °C) einen endothermen Effekt. Dieser wird möglicherweise durch die partielle Zersetzung der Probe hervorgerufen. Im Bereich von 240-295 °C ($T_{onset} = 245$ °C) zeigt sich ein bauchiger endothermer Effekt, welcher, unterstützt von den Beobachtungen am Schmelzpunktgerät, mit der vollständigen Zersetzung der Probe in Verbindung gebracht werden kann. In der anschließend aufgezeichneten Abkühlkurve der DSC lassen sich lediglich zwei kleine Effekt ($T_{max} = 34$ °C) über.

Die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von **4** erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen.^[182-184, 186, 193-197] Wie im Spektrum von **3**, können auch im Spektrum von **4** alle charakteristischen Banden detektiert werden. Der 1,4-Dioxan-Ligand erzeugt Banden der C—H-Streckschwingungen bei 2961-2853 cm⁻¹. Die klassischen Banden bei 1760 und 1721 cm⁻¹ (v_{asym} (C=O)) sowie die Banden bei 1458 und 1443 cm⁻¹ (v_{sym} (C=O)) können den Carboxylatoliganden zugeordnet werden. Dies, sowie die Abwesenheit von Banden von Htfa und TFAA belegen eindeutig den Metalltrifluoracetatcharakter der Substanz. Die Banden der C—F-Streckschwingungen der CF₃-Gruppen sind besonders intensiv und liegen im Bereich von 1207-1083 cm⁻¹. Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum eindeutig die Umsetzung der Edukte zu dem neuen Produkt **4**. Das Raman-Spektrum von **4** lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.

Alle NMR-Spektren wurden in Acetonitril- d_3 aufgenommen. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett der CF₃-Gruppe bei –77,36 ppm. Die Protonen des 1,4-Dioxan-Liganden zeigen im ¹H-Spektrum ein Singulett bei 3,60 ppm und im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erzeugen die ¹³C-Kerne ein Singulett bei 67,67 ppm. Die Carboxylatgruppen des Trifluoracetats erzeugen zwei Quartetts, welche aufgrund der schlechten Löslichkeit von 4 bei 158 ppm (-O₂CCF₃) und 119 ppm (-O₂CCF₃) nur mit Mühe detektiert werden können. Generell ist der schnelle Austausch in Lösung dafür verantwortlich, dass verbrückende und terminale Trifluoracetatoliganden NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur und auch beim Abkühlen bis an die Löslichkeitsgrenze nicht zu unterscheiden sind.

Durch den Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Edukts Al^{III}tfa₃ mit Diffraktogrammen von Produktmaterial kann Verbindung **4** je nach Probe als Reinsubstanz oder mit geringer Verunreinigung durch das feste Edukt identifiziert werden. Bei den meisten Proben ließ sich die Abwesenheit von Al^{III}tfa₃ feststellen. Die gemessenen Diagramme eduktfreier Proben ähneln dem Diffraktogramm, was anhand der Parameter aus der Einkristallstrukturanalyse simuliert wurde. Die Vergleichbarkeit ist aufgrund der begrenzten Qualität der Kristallstruktur, zum jetzigen Zeitpunkt, zwar nur eingeschränkt gegeben, trotzdem liefert der Vergleich einen sicheren Beleg für die mikrokristalline Form von **4**.

Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von

Verbindung	$[Al_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2] (4)$
Farbe/Habitus	Farblos/Plättchen
Empirische Formel	$Al_3O_{19}C_{22}F_{21}H_{16}$
Mr	1064,27
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm]	0,05 x 0,03 x 0,01
Kristallsystem, Raumgruppe	Рс
Gitterparameter [Å]	a = 17,7644(16); b = 11,2631(5); c = 20,6650(14)
Gitterparameter [°]	$\alpha = 90; \beta = 110,723(7); \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	3867,2(5)
Ζ	4
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1,828
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	2,57
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Cu-K_{\alpha}, \lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
F_{000}	2112
Indexgrenzen	$-22 \le h \le 22; -14 \le k \le 12; -24 \le l \le 26$
Messbereich [°]	$2,7 \le \theta \le 88,8$
Vollständigkeit [%]	90,7
Gemessene Reflexe	51826
Unabhängige Reflexe	14628
Beobachtete Reflexe	8440
R _{int}	0,119
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,2061; wR_2 = 0,3983$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,2772; wR_2 = 0,4284$
S (Goodness-of-fit)	1,41
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	14628; 1172; 791
$\Delta ho_{\max}, \Delta ho_{\min} [e \text{ Å}^{-3}]$	-1,04; 2,68
$R_{1} = \frac{\sum F_{o} - F_{c} }{\sum F_{o} }; wR_{2} = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\sum w(F_{o}^{2})^{2}}}; S_{0}$	$S = \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2 (F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + F_c^2}{3}$

Für Verbindung 4 kann, trotz der mäßigen Beugungskraft aller selektierten Einkristalle, ein vorläufiges Strukturmodell, in der monoklinen Raumgruppe Pc, in einer Elementarzelle mit b = 11,2631(5) Å; den a = 17,7644(16) Å; c = 20,6650(14) Å; Gitterparametern $\beta = 110,723(7)^{\circ}$ erstellt werden. Die untersuchten Kristalle liegen in Form farbloser Stäbchen vor und die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 4. In der asymmetrischen Einheit (Abbildung 23) befinden sich zwei ungeladene, dreikernige Oxidotrifluoracetatokomplexe. die Aluminiumatome in den Dabei sind drei basischen Aluminium(III)trifluoracetatokomplexen terminal von insgesamt zwei 1,4-Dioxanliganden und einen Trifluoracetatoliganden monokoordiniert.



Abbildung 23: Asymmetrische Einheit von Verbindung 4 mit Liganden in Stick-Darstellung. Gelb-Al, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H.

Das Herstellungsverfahren von Verbindung **4** und **3** unterscheidet sich lediglich durch die Art des eingesetzten Hauptgruppenmetalls, in Form von Metalltrifluoracetat, voneinander. Wie bereits erläutert, weisen Verbindungen die aus Aluminium(III)-trifluoracetat gewonnen werden, häufig Probleme in Bezug auf die Kristallinität und die Einkristallstrukturanalyse auf. Die durchgeführte Messung bestätigt die Topologie von **4**, jedoch ließen die Daten, die aus der KSA erhalten wurden, nur die Entwicklung eines vorläufigen und sehr rudimentären Strukturmodells zu. Die geometrischen Parameter können nicht ausführlich diskutiert werden, da bei der Strukturverfeinerung die Stabilisierung der zahlreichen fehlgeordneten Bereiche nur mit einer ungewöhnlich großen Zahl, teils sehr hart zu setzender restraints oder gar mit constraints gelang.

Wie in der Kristallstruktur von **3**, wird auch bei **4** eine M₃O-Einheit gefunden, deren Metallatome ein annährend gleichseitiges Dreieck aufspannen. Im Zentrum dieses Dreiecks aus Aluminiumatomen befindet sich das zentrale Sauerstoffatom. Die drei Aluminiumatome werden von insgesamt sechs Trifluoracetatoliganden zweizähnig verbrückt, wobei je zwei tfa-Liganden über einer Kante liegen. Wie bereits oben kurz erwähnt, wird jedes Al-Atom zusätzlich terminal von einem weiteren Liganden koordiniert, wobei der Ligand in einem Fall ein weiteres Trifluoracetat-Ion und in zwei Fällen ein 1,4-Dioxan-Molekül ist.



Abbildung 24: Molekülpackung von 4 entlang der kristallographischen *b*-Achse betrachtet.

Abbildung 25: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 4, betrachtet entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Im Packungsbild von **4** können schichtartig angeordnete Komplexe erkannt werden. Entlang der kristallographischen *b*- und *c*-Achse ordnen sich die Moleküle in Schichten nebeneinander an (*Abbildung 24*). Dabei zeigen die CF₃-Gruppen so nach außen, dass in der Projektion keine Überlappungen der Komplexe und auch keine größeren Lücken gefunden werden können. Wird nur eine dieser Schichten entlang der kristallographischen *a*-Achse betrachtet (*Abbildung 25*), so erkennt man eine alternierende Anordnung der Komplexe entlang der *c*-Achse, während die Moleküle in Richtung der *b*-Achse gleichartig nebeneinander liegen. Ferner können keine signifikanten sekundären Wechselwirkungen gefunden werden, sodass der Zusammenhang im Kristall lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte der Trifluormethylgruppen gewährleistet ist.

3.2.3 $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCCl_3)(\mu_2-O_2CCCl_3)_6(O_2C_4H_8)_2] \cdot 3O_2C_4H_8$ (5)

Nachdem Ga $(O_2CCCl_3)_3$ (1) für 4 h bei 50 °C mit einem Überschuss an 1,4-Dioxan und einigen Tropfen Trichloressigsäureanhydrid zum Rückfluss erhitzt worden ist, wachsen, im Verlauf von zwei Wochen, Kristalle von $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCCl_3)(\mu_2-O_2CCCl_3)_6(O_2C_4H_8)_2] \cdot 3O_2C_4H_8$ (5) in der Reaktionslösung, welche bei RT gelagert wurde. Die Menge an stäbchenförmigen Kristallen ist größer als bei allen anderen gewonnenen Produkten dieser Arbeit, jedoch scheint Verbindung 5 deutlich hydrolyseempfindlicher zu sein als Metalltrifluoracetatokomplexe.

$$Ga(O_{2}CCCl_{3})_{3} \xrightarrow{\begin{array}{c} 50 \text{ °C}, 4 \text{ h} \\ C_{4}H_{8}O_{2}, \text{ TCAA} \end{array}} [Ga_{3}(\mu_{3}-O)(O_{2}CCCl_{3})(\mu_{2}-O_{2}CCCl_{3})_{6}(O_{2}C_{4}H_{8})_{2}] \cdot 3O_{2}C_{4}H_{8} (\textbf{5})$$

Gleichung 12: Darstellungsreaktion von [Ga₃(µ₃-O)(O₂CCCl₃)(µ₂-O₂CCCl₃)₆(O₂C₄H₈)₂] · 3O₂C₄H₈ (5).

Die luftempfindliche Verbindung **5** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR), thermoanalytisch (Schmelzpunkt) und röntgenanalytisch (RFA, PXRD und Kristallstrukturanalyse) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät konnte kein genauer Schmelzpunkt ermittelt werden, da sich **5** ab ca. 120 °C verfärbt, schmilzt und sich bei circa 130 °C vollständig zersetzt hat (Heizrate: 1 °C/min).

Die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von **5** erfolgt unter Zuhilfenahme einer Reihe von Literaturstellen.^[182-186, 193-197] Wie im Spektrum von **3**, erzeugen die 1,4-Dioxanliganden Banden der asymmetrischen und symmetrischen C—H-Streckschwingungen im Bereich von 2983-2870 cm⁻¹. Die asym. bzw. sym. C—O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen erzeugen Banden bei 1691 cm⁻¹ bzw. 1441 cm⁻¹. Die generelle Hydrolysempfindlichkeit des Probenmaterials spiegelt sich, vor allem durch die breite Bande bei circa 3200 cm⁻¹ (ν (O—H, H₂O)), im Spektrum wieder. Ferner kann eine schwache Rest-Bande des freien Trichloressigsäureanhydrids bei 1850 cm⁻¹ detektiert werden, da die Aufreinigung von Querschnittsproben der Metalltrichloracetate, wie in *Kapitel 3.1.3* erläutert, problematisch ist. Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum von **5** die Umsetzung zu einem neuen Produkt. Das Raman-Spektrum von **5** lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.

Die Aufnahme der NMR-Spektren von **5** erfolgt in Acetonitril- d_3 . Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 3,60 ppm, welches durch den 1,4-Dioxan-Liganden hervorgerufen wird. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum lässt sich ein Singulett bei 67,68 ppm ebenfalls dem Liganden zuordnen. Des Weiteren werden zwei Singuletts, welche durch die Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, bei 154,86 ppm (-O₂CCCl₃) und 89,20 ppm (-O₂CCCl₃) detektiert. Wegen schnellen Austauschs konnten in Lösung verbrückende und endständige Trifluoracetatoliganden, sowie koordinationszugewandte und -abgewandte CH₂-Gruppen der Dioxanliganden NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde, analog zu 1, mit GaCl₃ als Referenz durchgeführt. Das gemessene Chlorid-Verhältnis von 3:7,5 (GaCl₃:Ga₃O₂₅C₄₃Cl₂₁H₄₀ (**5**)) weicht nur leicht vom berechneten Wert ab (3:8).

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme von 5 können lediglich untereinander und mit dem Diffraktogramm des Edukts, Gallium(III)-trichloracetat (1), verglichen werden, da die Simulation aus den schlechten Daten der Einkristallstrukturanalyse nur bedingt möglich war. Die Querschnittsproben, die für die Pulvermessung verwendet wurden, mussten im dynamischen Vakuum gewissenhaft von anhaftendem Lösemittel befreit werden, da die Probenpräparation im Kapillarröhrchen andernfalls nicht möglich war. Der Vergleich zeigt, dass ein Großteil des mikrokristallinen Pulvers aus Verbindung 1 besteht, jedoch ist stets eine zweite, unbekannte Phase vorhanden, welche Verbindung 5 oder einem anderen Produkt entsprechen könnte. Da diese Beobachtung nicht zu den bislang diskutierten Analyseergebnissen passt, muss davon ausgegangen werden, dass sich bei der Herstellung hydrolysefreier Proben ein Teil der Donormoleküle verflüchtigt hat, was mit einem Verlust der Kristallinität des Materials einhergeht.

Tabelle 7: Dat	en zur Messung	und Strukturbestimmung	von 5.
----------------	----------------	------------------------	--------

N/and in dama a	$[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCCl_3)(\mu_2-O_2CCCl_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$
verbindung	· 3O ₂ C ₄ H ₈ (5)
Farbe/Habitus	Farblos/Stäbchen
Empirische Formel	$Ga_{3}O_{25}C_{34}Cl_{21}H_{40}$
M _r	1802,36
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm]	0,04 x 0,01 x 0,01
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter [Å]	a = 18,9794(2); b = 29,2128(2); c = 23,5967(2)
Gitterparameter [°]	$\alpha = 90; \beta = 101,7922(8); \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	12806,9(2)
Ζ	8
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1,869
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	10,20
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Cu-K_{\alpha}, \lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
F ₀₀₀	7152
Indexgrenzen	$-22 \le h \le 20; -35 \le k \le 35; -21 \le l \le 28$
Messbereich [°]	$2,4 \le \theta \le 68,0$
Vollständigkeit [%]	99,7
Gemessene Reflexe	94748
Unabhängige Reflexe	23266
Beobachtete Reflexe	17837
R _{int}	0,102
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,1333; wR_2 = 0,2382$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,1516; wR_2 = 0,2458$
S (Goodness-of-fit)	1,27
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	23266; 1755; 244
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} [{ m e} { m \AA}^{-3}]$	-1,59; 2,34
$R_{1} = \frac{\sum F_{o} - F_{c} }{\sum F_{o} }; WR_{2} = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\sum w(F_{o}^{2})^{2}}}; S = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{m - n}}; W = \frac{1}{\sigma^{2}(F_{o}^{2}) + (0.0215P)^{2} + 3.8152P}; P = \frac{F_{o}^{2} + F_{c}^{2}}{3}$	

Verbindung 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern a = 18,9794(2) Å; b = 29,2128(2) Å; c = 23,5967(2) Å; $\beta = 101,7922(8)^{\circ}$ in Form farbloser Stäbchen. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 8 und in der asymmetrischen Einheit (*Abbildung 26*) befinden sich zwei basische oxidozentrierte Gallium(III)-trichloracetatokomplexe, sowie sechs freie 1,4-Dioxan-Moleküle ($Z^{\circ} = 2$). Jeder der beiden dreikernigen Komplexe enthält zwei 1,4-Dioxanliganden und sieben Trichloracetatoliganden.



Abbildung 26: Asymmetrische Einheit von Verbindung 5 mit Liganden in Wire-Darstellung. Türkis-Ga, Grau-C, Rot-O, Oliv-Cl, Weiß-H.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **3** und **4** weist Verbindung **5** für jeden dreikernigen Komplex drei zusätzliche, ungebundene 1,4-Dioxan-Moleküle im Festkörper auf. Die Daten, die bei der durchgeführten Messung gesammelt wurden, ließen für **5** nur die Entwicklung eines Strukturmodells zu, welches die Topologie belegt, für das die Diskussion von geometrischen Parametern aber nicht angezeigt ist, da bei der Strukturverfeinerung die Stabilisierung der zahlreichen fehlgeordneten Bereiche nur mit einer ungewöhnlich großen Zahl, teils sehr hart zu setzender restraints oder gar mit constraints gelang. Nichtsdestotrotz ist der Neuigkeitswert dieser Verbindung sehr hoch, da, wie in *Kapitel 1.2.3* angedeutet, Verbindung **5** das erste Metalltrichloracetat dieser Art darstellt.

Vergleichbar mit Verbindung **3**, kann auch bei den Gallium-Komplexen in Verbindung **5** ein oxidozentriertes Zentrum mit einer dreieckigen M₃O-Einheit gefunden werden. Die Art der Ligandenkoordination ist identisch zu der der bereits diskutierten Strukturen, sodass belegt ist, dass alle Galliumatome in dreiwertiger Form vorliegen. Sowohl der terminal gebundene als auch die verbrückenden Trichloracetatoliganden, weisen deutlich größere Ellipsoide auf als solche von Trifluoracetaten, da die Liprationsamplituden, der Anteil der fehlgeordneten Chloratomen und die Gesamtelektronendichte größer sind.

Die Molekülpackung von Verbindung 5 zeigt einen schichtartigen Aufbau der Komplexe senkrecht zur kristallographischen *a*-Achse, wobei die Moleküle entlang der *b*-Achse unpolar nebeneinander liegen (*Abbildung 27*).



Abbildung 27: Molekülpackung von 5 entlang der kristallographischen *a*-Achse betrachtet.

Abbildung 28: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 5, betrachtet entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Abbildung 28 zeigt eine dieser Schichten in Blickrichtung der kristallographischen *c*-Achse. Die Komplexe liegen in gleicher Ausrichtung in *b*-Richtung und alternierend wellenförmig in umgekehrter Ausrichtung in *a*-Richtung nebeneinander vor. Die freien 1,4-Dioxan-Moleküle liegen zwischen den Komplexen vor. Die ungebundenen Dioxan-Moleküle, sowie die CCl₃-Gruppen der Trichloracetatoliganden bilden Van-der-Waals-Wechselwirkungen im Kristall aus.

3.2.4 [Ga₃(μ_3 -O)(O₂C₄H₈)₃(μ_2 -O₂CCF₃)₆][GaCl₄] (**6**)

Nachdem $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$ für 4 h bei 60 °C mit einem Überschuss an 1,4-Dioxan zum Rückfluss erhitzt wurde, können aus der Reaktionslösung nach einigen Wochen Lagerung bei Raumtemperatur, farblose Kristalle von $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2C_4H_8)_3(\mu_2-O_2CCF_3)_6][GaCl_4]$ (6) geerntet werden.

$$[GaCl_{2}(O_{2}CCF_{3})]_{\infty} \xrightarrow{\begin{array}{c}60 \text{ °C}, 4 \text{ h} \\ C_{4}H_{8}O_{2}\end{array}} [Ga_{3}(\mu_{3}-O)(O_{2}C_{4}H_{8})_{3}(\mu_{2}-O_{2}CCF_{3})_{6}][GaCl_{4}] (\mathbf{6})$$

Gleichung 13: Darstellungsreaktion von [Ga3(µ3-O)(O2C4H8)3(µ2-O2CCF3)6][GaCl4] (6).

Die luftempfindliche Verbindung 6 wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR), thermoanalytisch (Schmelzpunkt) und röntgenanalytisch (PXRD, Kristallstrukturanalyse) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät wurde ein Schmelzpunkt von 147 °C (Heizrate: 1 °C/min) ermittelt.

Die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von **6** erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen.^[182-184, 186, 193-197] Wie bei den vorherigen Verbindungen, können Banden der C-H-Streckschwingungen der 1,4-Dioxanliganden bei 2986-2875 cm⁻¹ detektiert werden. Die Carboxylatgruppen des Komplexes erzeugen durch ihre C-O-Valenzschwingungen Banden bei 1788-1714 cm⁻¹ (v_{asym}(C=O)) und 1495-1443 cm⁻¹ (v_{sym}(C=O)). Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum die Umsetzung zu einem neuen Produkt. Das Raman-Spektrum von **6** lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.

Alle NMR-Spektren von **6** wurden in Acetonitril- d_3 aufgenommen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird ein Singulett der CF₃-Gruppe bei –76,48 ppm detektiert. Im ¹H-Spektrum wird ein Singulett bei 3,60 ppm gefunden, welches von den Protonen des 1,4-Dioxan-Liganden hervorgerufen wird. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt bei 67,67 ppm ein Singulett für die Kohlenstoffatome des Dioxan-Liganden und zwei Signale der Carboxylatgruppen bei 159,47 ppm (-O₂CCF₃) und 115,23 ppm (-O₂CCF₃). Durch den schnellen Austausch der

Trifluoracetatoliganden in Lösung, können terminale und verbrückende tfa-Liganden NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden.

Mit den Daten aus der Einkristallstrukturanalyse konnte ein Pulverdiffraktogramm simuliert werden. Die Pulverproben mussten im dynamischen Vakuum gewissenhaft von anhaftendem Lösemittel befreit werden, da die Probenpräparation im Kapillarröhrchen andernfalls nicht möglich war. Durch den Vergleich diverser Diffraktogramme kann festgestellt werden, dass es sich bei dem untersuchten mikrokristallinen Pulver um eine Kombination aus dem Edukt, *catena*-Poly[dichloro(μ -trifluoracetato)gallium(III)], Verbindung 6 und einer weiteren handelt. guten unbekannten Substanz Da diese Beobachtung den andernfalls Analyseergebnissen widerspricht, muss davon ausgegangen werden, dass sich bei der Probenvorbereitung ein Teil der Donormoleküle verflüchtigt hat, was mit einem Verlust der Kristallinität des Materials einhergeht.

Tabelle 8: Daten zur	Messung und Strukt	turbestimmung von 6.

Verbindung	$[Ga3(\mu_3-O)(O_2C_4H_8)_3(\mu_2-O_2CCF_3)_6][GaCl_4]$ (6)
Farbe/Habitus	Farblos/Plättchen
Empirische Formel	$Ga_4O_{19}C_{24}Cl_4F_{18}H_{24}$
M _r	1379,11
Temperatur [K]	173(2)
Kristallgröße [mm]	0,01 x 0,01 x 0,003
Kristallsystem, Raumgruppe	$Pa\overline{3}$
Gitterparameter [Å]	a = b = c = 21,1528(10)
Gitterparameter [°]	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	9464,63(13)
Ζ	8
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1,936
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	5,97
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Cu-K_{\alpha}, \lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
F_{000}	5392
Indexgrenzen	$-26 \le h \le 25; -25 \le k \le 26; -24 \le l \le 26$
Messbereich [°]	$3,6 \le \theta \le 80,0$
Vollständigkeit [%]	99,6
Gemessene Reflexe	170968
Unabhängige Reflexe	3441
Beobachtete Reflexe	3306
R _{int}	0,106
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,1156; wR_2 = 0,2304$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,1190; wR_2 = 0,2323$
S (Goodness-of-fit)	1,21
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	3441; 220; 33
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} [{ m e} { m \AA}^{-3}]$	-1,13; 1,21
$R_{1} = \frac{\sum F_{o} - F_{c} }{\sum F_{o} }; wR_{2} = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\sum w(F_{o}^{2})^{2}}}; S$	$S = \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2 (F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + F_c^2}{3}$

Verbindung 6 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pa\overline{3}$ mit den Gitterparametern a = b = c = 21,1528(10) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ in Form farbloser Plättchen. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 8 und in der asymmetrischen Einheit (*Abbildung 29*) befinden sich ein Drittel eines [Ga₃O(tfa)₆]⁺-Kations und ein Drittel eines [GaCl4]⁻-Anions (*Abbildung 30*). Dabei sind O1, Ga2 und Cl2 auf einer dreizähligen Achse positioniert und gehören der asymmetrischen Einheit zu einem Drittel an, während sich alle anderen Atome in allgemeiner Lage befinden.



Abbildung 29: Asymmetrische Einheit von Verbindung 6 in Ball-and-Stick-Darstellung.

Die Festkörperstruktur von 6 lässt sich als Ionenverbindung mit jeweils einfach geladenem Kation und Anion identifizieren. Das Kation stellt dabei ein dreikerniger, oxidozentrierter Komplex und das Anion Tetrachloridogallat dar, in dem das Galliumatom tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben ist. Im dreikernigen Gallium-Komplex wird jedes der Galliumatome terminal von einem 1,4-Dioxanliganden und verbrückend von vier Trifluoracetatoliganden koordiniert. Verbindung 6 unterscheidet sich, durch den ionischen Charakter, grundlegend von den anderen 1,4-Dioxan-Addukten in dieser Arbeit (3-5), da diese ungeladene Komplexe darstellen. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei der Umsetzung der Edukte eine Autoionisationsreaktion abgelaufen ist, wobei sich das oxidozentrierte Kation gebildet hat. Das

eingesetzte $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$ hat einen deutlich höheren Anteil an Chloratomen als das, bei Verbindung **3** und **5** eingesetzte, Gallium(III)-trifluoracetat, wodurch sich die Bildung des $[GaCl_4]^-$ -Anions erklären lässt.



Abbildung 30: Ionische Bausteine von Verbindung 6 mit Liganden in Stick-Darstellung. Türkis-Ga, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Oliv-Cl, Weiß-H.

Die hohe Symmetrie des Kations spiegelt sich in den Ga–O-Abständen zwischen den zentralen Galliumatomen und dem zentralen Sauerstoffatom, sowie den Sauerstoffatomen der 1,4-Dioxanliganden wider. Alle drei Abstände, der jeweiligen Spezies, sind mit 1,88 Å (Ga–(μ_3 -O)) und 1,99 Å (Ga–O₂C₄H₈)) lagesymmetriebedingt gleich lang. Die Ga-Ga-Abstände betragen dementsprechend ebenfalls alle 3,26 Å und sind somit deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien, was das Vorliegen von M–M-Bindungen definitiv ausschließt. Der Ga-Ga-Winkel liegt, der Symmetrie entsprechend, bei exakt 60°. Die axialen O–Ga–O-Winkel der drei verzerrten Koordinationsoktaeder im Kation liegen in einem Bereich von 168,2-179,1° und entsprechen somit annährend dem idealen Oktaederwinkel (180°). Im tetraedrischen Anion betragen alle Ga–Cl-Bindungslängen 2,19 Å, was der Summe der Kovalenzradien sehr nahe kommt.^[198] Der Cl–Ga–Cl-Winkel liegt im Bereich von 106,9-111,9° und entspricht somit im Durchschnitt dem idealen Tetraederwinkel (109,5°). Die Koordinationspolyeder aller Galliumatome sind in *Abbildung 31* dargestellt, wobei die drei Oktaeder des Kations rot und das Tetraeder des Anions türkis markiert ist.



Abbildung 31: Koordinationspolyeder des Kations (rot) und des Anions (türkis) von Verbindung 6.



Abbildung 32: Molekülpackung von Verbindung 6 in Blickrichtung einer der dreizähligen Achsen.

Verbindung 6 liegt in der kubischen Raumgruppe $Pa\overline{3}$ vor und besitzt somit weder Spiegelebenen noch zwei- oder vierzählige Achsen. Ferner liegen vier dreizählige Achsen vor, welche jeweils durch die Ecken der Elementarzelle verlaufen und sich in der Mitte kreuzen. *Abbildung 32* zeigt die Molekülpackung von Verbindung 6 mit Blick auf eine der Ecken der kubischen Elementarzelle und der farblich markierten dreizähligen Achse.

Abbildung 33 zeigt das Packungsbild von Verbindung 6 entlang einer der drei äquivalenten, kristallographischen Achsen des kubischen Systems. Die Zentren der oxozentrierten Kationen (rot) und die tetraedrischen Anionen (türkis) sind, der Übersichtlichkeit halber, farblich markiert.



Abbildung 33: Packungsbild von 6 entlang der kristallographischen *c*-Achse betrachtet, mit farblich markierten Koordinationspolyedern der Zentren der Kationen (rot) und Anionen (türkis).

Abbildung 34: Erweitertes Packungsbild von 6 entlang der kristallographischen *c*-Achse betrachtet, mit farblich markierten Bereichen der Kationen (rot) und Anionen (türkis).

Die Kationen liegen, wie in *Abbildung 34* ersichtlich, in wellenförmigen Strängen vor, während sich die Anionen dazwischen anordnen.

3.2.5 Diskussion der 1,4-Dioxan-Addukte

Es zeigt sich, dass der Einsatz eines bestimmten Donorlösemittels nicht zwangsläufig zu isotypen Trifluoracetaten und Trichloracetaten führt.^[94] Diese Beobachtung wird durch die gewonnen Substanzen aus *Kapitel 3.2* bestätigt. Es konnten vier neue 1,4-Dioxan-Addukte in Form von farblosen Einkristallen und mikrokristallinem Pulver gewonnen werden. Es wurden mehrkernige, oxozentrierte Komplexe erhalten, die entweder ungeladen, mit zusätzlichem freiem Lösemittel, oder kationisch mit einem passenden Anion vorliegen. Die Carboxylatoliganden koordinieren, wie in *Kapitel 1.3* beschrieben, sowohl ein- als auch zweizähnig an die Metallzentren von Verbindung **3**, **4** und **5**. Verbindung **6** unterscheidet sich nicht nur in Bezug auf die Koordination der Trifluoracetatoliganden, sondern auch durch die kubische Raumgruppe und die damit verbundene sehr hohe Symmetrie des Aufbaus grundlegend von den anderen drei Produkten.

In der Vergangenheit konnten bereits andere Kristallstrukturen mit molekularen Einheiten ähnlichen Aufbaus analysiert werden. Ein detaillierter Vergleich der eigens hergestellten Verbindungen mit denen aus der Literatur wird in *Kapitel 3.5* angestellt.

3.3 Untersuchungen an Tetrahydrofuran-Addukten

Im Forschungsgebiet der Metalltrifluoracetate wird neben dem bereits diskutierten 1,4-Dioxan auch häufig das stark koordinierende Donormolekül Tetrahydrofuran als Ligand eingesetzt.^[199] Die formal koordinativ ungesättigten Metalltrifluoracetate der 13. Gruppe bilden mit dem THF bereitwillig Komplexe, welche jedoch seltener gewonnen werden, als solche mit Acetonitril, Dioxan oder DMF. Trotzdem können in der Literatur einige Beispiele für THF-Addukte gefunden werden.^[51, 64, 96, 149, 171]

$3.3.1 [Ga(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$ (7)

Nachdem $Ga(O_2CCF_3)_3$ für 3 h bei 50 °C mit einem Überschuss an Tetrahydrofuran zum Rückfluss erhitzt worden ist, können aus der Reaktionslösung nach einigen Tagen bei RT, farblose Kristalle von [Ga(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3] (7) geerntet werden.

$$Ga(O_2CCF_3)_3 \xrightarrow{\begin{array}{c} 50 \text{ °C, 3 h} \\ C_4H_8O \end{array}} [Ga(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3] (7)$$

Gleichung 14: Darstellungsreaktion von [Ga(O₂CCF₃)₃(OC₄H₈)₃] (7).

Die luftempfindliche Verbindung 7 wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR), thermoanalytisch (Schmelzpunkt) und röntgenanalytisch (PXRD, Kristallstrukturanalyse) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät wurde ein Schmelzpunkt von 170 °C (Heizrate: 1 °C/min) ermittelt.

Die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von 7 erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen.^[182-184, 186, 193-196, 200] Die Banden der C-H-Streckschwingungen der THF-Liganden können bei 2988-2886 cm⁻¹ identifiziert werden. Die asymmetrischen C-O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen rufen eine Banden bei 1725 cm⁻¹ hervor, während die symmetrischen Schwingungen Banden bei 1421-1404 cm⁻¹ erzeugen. Die CF₃-Gruppen von 7 rufen Streckschwingungsbanden bei 1199-1146 cm⁻¹ (v(CF₃)), sowie Banden der Deformationsschwingungen bei 721, 623 und 522 cm⁻¹ (δ (CF₃)) hervor. Die Banden der C-C-Streckschwingungen der Carboxylatgruppen liegen bei 841 cm⁻¹ und die Banden bei 721 cm⁻¹ kann der COO-Biegeschwingung zugeordnet werden. Das THF erzeugt zusätzliche Banden der bei 1483 cm⁻¹ (δ (C–H)), 1368 cm⁻¹ (ω (C–H)), 859 cm⁻¹ (ρ (C–H)) und 786 cm⁻¹ (ν (C–C)). Im Spektrum lassen sich keine Reste von Lösemitteln der Vorläuferreaktionen identifizieren, welche bei > 1810 cm⁻¹ (TFAA) bzw. 1770 cm⁻¹ (Htfa) erwartet werden würden. Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum die Umsetzung der Edukte zu einem neuen Produkt. Das Raman-Spektrum von 7 lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.

Die NMR-Spektren von 7 wurden aus Gründen der Löslichkeit jeweils in THF- d_8 und Acetonitril- d_3 aufgenommen, wobei sich die Auswertung der Signale des Tetrahydrofurans stets auf die Messungen in Acetonitril bezieht. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum lässt sich ein Singulett der CF₃-Gruppen bei –76,4 ppm detektieren. Im ¹H-Spektrum lassen sich zwei Multipletts des THF-Liganden bei 3,70 ppm (-OCH₂CH₂-) und 1,83 ppm (-OCH₂CH₂-) identifizieren. Das ¹³C {¹H}-NMR-Spektrum zeigt sowohl Signale der Carboxylatgruppen des Trifluoracetats bei 158,70 ppm (-O₂CCF₃) und 116,45 ppm (-O₂CCF₃), als auch Singuletts des THF-Liganden bei 68,84 ppm (-OCH₂CH₂-) und 26,19 ppm (-OCH₂CH₂-). Die Trifluoracetatoliganden werden in Lösung so schnell ausgetauscht, dass terminale und verbrückende tfa-Liganden nicht unterschieden werden können.

Der Vergleich einiger Pulverdiffraktogramme zeigt, dass es sich bei der untersuchten Probe nicht um das Edukt, Gallium(III)-trifluoracetat, handelt, was die Umsetzung zu einer neuen Verbindung bestätigt. Die Lage und Intensitäten der Reflexe der Probe weisen weiterhin gewisse Ähnlichkeit zu denen mit der Kristallstruktur von 7 simulierten Pulverdiagramms auf. Außerdem ist die Zahl der Bragg-Reflexe im Vergleich zu ähnlichen Pulverdiffraktogrammen gering, was für die Einheitlichkeit des gemessenen Materials spricht. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7.

Verbindung	[Ga(O2CCF3)3(OC4H8)3] (7)
Farbe/Habitus	Farblos Plättchen
Empirische Formel	$GaO_9C_{18}F_9H_{24}$
M _r	625,10
Temperatur [K]	140(2)
Kristallgröße [mm]	0,02 x 0,01 x 0,004
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å]	a = 8,4361(3); b = 31,6706(8); c = 9,0826(3)
Gitterparameter [°]	$\alpha = 90; \beta = 92,205(3); \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	2424,86(13)
Ζ	4
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1,712
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	2,65
Diffraktometer	Rigaku XtraLAB
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Cu-K_{\alpha}, \lambda = 1,54184$
Absorptionskorrektur	Multiscan
F_{000}	1264
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 6; -40 \le k \le 35; -11 \le l \le 11$
Messbereich [°]	$2,8 \le \theta \le 79,5$
Vollständigkeit [%]	99,7
Gemessene Reflexe	18325
Unabhängige Reflexe	4877
Beobachtete Reflexe	4429
R _{int}	0,036
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,0763; wR_2 = 0,1969$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,0807; wR_2 = 0,1983$
S (Goodness-of-fit)	1,37
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	4877; 334; 0
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} [{ m e} { m \AA}^{-3}]$	-0,95; 2,46
$R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }; wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; S$	$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + F_c^2}{3}$

Verbindung 7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern a = 8,4361(3) Å; b = 31,6706(8) Å; c = 9,0826(3) Å; $\beta = 92,205(3)^{\circ}$ in Form farbloser Plättchen. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 4 und in der asymmetrischen Einheit (*Abbildung 35*) befindet sich ein ungeladener, einkerniger Komplex mit einem zentralen Galliumatom. Dabei wird das Galliumatom von jeweils drei Trifluoracetato- und Tetrahydrofuran-Liganden koordiniert.



Abbildung 35: Asymmetrische Einheit von Verbindung 7 mit Liganden in Stick-Darstellung. Türkis-Ga, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H.

Der molekulare, mononukleare Komplex ist leicht verzerrt, oktaedrisch von sechs Liganden umgeben. Verbindung 7 liegt als ein für Oktaeder typisches *mer*-Isomer vor, wie es in *Abbildung 36* beispielhaft dargestellt ist. Bei einem *fac*-Isomer ("facial") befinden sich die gleichartigen Liganden auf einer Seite des Komplexes, während sie bei einem *mer*-Isomer ("meridional") auf Ebenen liegen, welche durch das Polyeder verlaufen.



Abbildung 36: Beispielhafte fac- (links) und mer-Isomere (rechts) eines oktaedrischen Komplexes.

In *Abbildung* 37 ist das {GaO₆}-Oktaeder in Form eines Koordinationspolyeders dargestellt, um die leichte Verzerrung des Körpers deutlich zu machen. Die hellrot dargestellten Sauerstoffatome (O1, O2 und O3) gehören den nucleophilen Zentren der THF-Liganden und die dunkelrot dargestellten Sauerstoffatome (O4, O5 und O6) sind Teil der Trifluoracetatoliganden.



Abbildung 37: Koordinationspolyeder des Galliumatoms (Ga1) mit den Sauerstoffatomen der THF-Liganden (O1, O2, O3) und den Sauerstoffatomen der tfa-Liganden (O4, O5, O6) aus Verbindung 7.

In der Koordinationssphäre des Ga1 liegt die durchschnittliche Ga-O_{THF}-Bindungslänge bei 2,03 Å, während die Ga-O_{tfa}-Bindungslänge durchschnittlich 1,92 Å ist und somit, erwartungsgemäß für anionische Liganden, für stärker gebundene Trifluoracetatoliganden spricht. Der O-Ga-O-Winkel liegt in einem Bereich von 167,2-173,4° und weicht durch sterische Effekte vom 180°-Winkel eines idealen Oktaeders ab. Bei genauerer Betrachtung der Kontakte kann festgestellt werden, dass der Winkel für gleiche Liganden weiter von 180° abweicht als der für verschiedene.

Abbildung 38 zeigt ein ausgewähltes Strukturfragment von 7, um die terminalen Trifluoracetatoliganden genauer analysieren zu können. Die C4–O4a-Bindungslänge liegt bei 1,20 Å und entspricht somit erwartungsgemäß der Länge einer typischen C=O-Doppelbindung. Die C4–O4b-Bindungslänge beträgt jedoch 1,29 Å, was typisch für Carboxylatoliganden ist und sich im Bereich zwischen einer C–O-Einfach- und Doppelbindung befindet.



Abbildung 38: Ein ausgewähltes Strukturfragment aus der Kristallstruktur von Verbindung 7 mit dem zentralen Galliumatom und einem einzähnig gebundenen Carboxylatoliganden.

Verbindung 7 bildet parallel zur *bc*-Ebene der Elementarzelle Schichten aus (*Abbildung 39*), wobei die Komplexe entlang *c*-Richtung in unpolaren Stränge und entlang der *b*-Richtung in alternierender Anordnung vorliegen. *Abbildung 40* zeigt die Aufsicht auf eine der Schichten entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die mononuklearen Komplexe liegen in hexagonaler Schichtpackung nebeneinander vor, ohne größere Hohlräume entstehen zu lassen. In dieser Darstellung ist die einheitliche Ausrichtung der Komplexe, entlang der kristallographischen *c*-Achse, gut zu erkennen.



Abbildung 39: Molekülpackung von 7 entlang der kristallographischen *b*-Achse betrachtet.



Der Zusammenhang im Festkörper ist lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte gewährleistet und es lassen sich insbesondere keine sekundären Al-O-Wechselwirkungen erkennen, die signifikant dazu beitragen würden.

3.3.2 [Al(O₂CCF₃)₃(OC₄H₈)₃] (8)

Nach der Umsetzung von Al $(O_2CCF_3)_3$ mit einem Überschuss an Tetrahydrofuran für 6 h bei 70 °C unter Rückfluss, wird beim Abkühlen mikrokristallines, farbloses Pulver von [Al $(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3$] (8) erhalten. Im Zuge zahlreicher Kristallisationsversuche können ebenfalls geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiments gewonnen werden. Auch in diesem Fall erweist sich letztlich die langsame Kristallisation im Verlauf mehrerer Wochen bei RT als die beste Methode für die Gewinnung diffraktionstauglicher Individuen.

$$Al(O_2CCF_3)_3 \xrightarrow[C_4H_8O]{70 \circ C, 6 h} [Al(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3] (8)$$

Gleichung 15: Darstellungsreaktion von [Al(O₂CCF₃)₃(OC₄H₈)₃] (8).

Die luftempfindliche Verbindung **8** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR-Raman, ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR), thermoanalytisch (DSC, Schmelzpunkt) und röntgenanalytisch (Kristallstrukturanalyse) untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten auf. Mit einem Schmelzpunktgerät konnte kein genauer Schmelzpunkt ermittelt werden, da sich **8** ab circa 250 °C verfärbt, teilweise schmilzt und sich bis circa 340 °C vollständig zersetzt (Heizrate: 1 °C/min). Die Aufheizkurve der DSC zeigt im Bereich von 81-109 °C ($T_{onset} = 82$ °C) einen kleinen, breiten, endothermen Effekt. Dieser wird wahrscheinlich nicht durch die Abgabe von Lösemittelresten hervorgerufen (Sdp. THF = 66 °C), sondern lässt erste Zersetzungsprozesse vermuten. Im Bereich von 156-198 °C ($T_{onset} = 162$ °C, $T_{max} = 173$ °C) zeigt sich ein großer endothermer Effekt, welcher mit einer partiellen Zersetzung der Probe in Verbindung gebracht werden kann. Danach lässt sich ein exothermer Effekt von circa 205-221 °C ($T_{max} = 214$ °C) gefolgt von weiteren kleinen Effekten detektieren. In der anschließend aufgezeichneten Abkühlkurve der DSC zeigt sich ein großer, bauchiger, endothermer Effekt im Bereich von 197-275 °C.

Die Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von **8** erfolgt unter Zuhilfenahme diverser Literaturstellen.^[182-184, 186, 193-196, 200] Analog zu **7** können alle charakteristischen Banden gefunden und zugeordnet werden. Die Banden der C—H-Streckschwingungen der THF-Liganden können bei 2992-2888 cm⁻¹ detektiert werden. Die Carboxylatgruppen erzeugen durch ihre Valenzschwingungen Banden im Bereich von 1747-1709 cm⁻¹ ($v_{asym}(C=O)$) und 1503-1417 cm⁻¹ ($v_{sym}(C=O)$). Die scharfen, charakteristischen Banden der eingesetzten Edukte können nicht mehr gefunden werden. Zusammenfassend belegt das IR-Spektrum die Umsetzung der Edukte zu einem neuen Produkt. Das Raman-Spektrum von **8** lässt sich aufgrund starker Fluoreszenzeffekte bereits bei geringen Laserintensitäten nicht sinnvoll auswerten.

Alle NMR-Spektren wurden aus Gründen der Löslichkeit sowohl in THF-*d*₈ als auch in Acetonitril-*d*₃ aufgenommen, wobei sich die Auswertung der Signale des THF-Liganden stets auf Messungen in Acetonitril beziehen. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett der CF₃-Gruppen bei –77,63 ppm und im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum lassen sich die Signale der Carboxylatgruppen bei 157,94 ppm (-O₂CCF₃) und 119,07 ppm (-O₂CCF₃) detektieren. Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich zwei Multipletts der Protonen des THF-Liganden bei 3,67 ppm (-OCH₂CH₂-) und 1,81 ppm (-OCH₂CH₂-) finden, während die Singuletts der Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei 68,50 ppm (-OCH₂CH₂-) und 26,23 ppm (-OCH₂CH₂-) liegen.

Tabelle 10: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 8.

Verbindung	[Al(O2CCF3)3(OC4H8)3] (8)
Farbe/Habitus	Farblos/Plättchen
Empirische Formel	$AlO_9C_{18}F_9H_{24}$
M _r	582,35
Temperatur [K]	140(2)
Kristallgröße [mm]	0,18 x 0,09 x 0,04
Kristallsystem, Raumgruppe	P21/c
Gitterparameter [Å]	a = 8,489(6); b = 31,466(16); c = 8,970(5)
Gitterparameter [°]	$\alpha = 90; \beta = 91,06(2); \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	2396(2)
Ζ	4
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1,615
$\mu [{ m mm}^{-1}]$	0,20
Diffraktometer	APEX
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Mo-K_{\alpha}, \lambda = 0,71073$
Absorptionskorrektur	Multiscan
F_{000}	1192
Indexgrenzen	$-7 \le h \le 3; -27 \le k \le 29; -8 \le l \le 8$
Messbereich [°]	$0,7 \le \theta \le 19,3$
Vollständigkeit [%]	94,2
Gemessene Reflexe	5199
Unabhängige Reflexe	1898
Beobachtete Reflexe	1337
R _{int}	0,091
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,1471; wR_2 = 0,3626$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,1848; wR_2 = 0,3819$
S (Goodness-of-fit)	1,42
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	1898; 335; 177
$\Delta ho_{ m max}, \Delta ho_{ m min} [e { m \AA}^{-3}]$	-0,62; 0,78
$R_{1} = \frac{\sum F_{o} - F_{c} }{\sum F_{o} }; wR_{2} = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\sum w(F_{o}^{2})^{2}}}; S$	$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + F_c^2}{3}$

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern a = 8,489(6) Å; b = 31,466(16) Å; c = 8,970(5) Å; $\beta = 91,06(2)^{\circ}$ in Form farbloser Plättchen. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 4 und in der asymmetrischen Einheit (*Abbildung 41*) befindet sich ein ungeladener, mononuklearer Aluminium(III)-Komplex. Dieser wird von drei Tetrahydrofuran- und drei Trifluoracetatoliganden verzerrt oktaedrisch umgeben.



Abbildung 41: Asymmetrische Einheit von Verbindung 8 mit Liganden in Stick-Darstellung. Gelb-Al, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H.

Der einkernige Komplex liegt als *mer*-Isomer vor (*Abbildung 36*) und steht in einer Isotypiebeziehung mit Verbindung 7. Bis auf die Art des Zentralatoms unterscheiden sich die beiden erhaltenen Tetrahydrofuran-Addukt also nicht voneinander. Wie bereits erläutert, ist die Einkristallstrukturanalyse von Aluminium(III)-trifluoracetaten oft mit unlösbaren Problemen verbunden, da sie häufig nur geringe kristalline Anteile besitzen. Die Intensitätsdaten, die bei der KSA von 8 erhalten wurden, mussten unter Anwendung eines Zwillingsgesetzes (pseudoorthorhombischer Fall) in die Strukturverfeinerung eingebracht werden, da es sich bei dem gemessenen Kristall um einen Zwilling handelte. Die Topologie von Verbindung 8 konnte durch die Strukturverfeinerung und den daraus resultierenden vorläufigen Strukturvorschlag bestätigt werden.

Die schichtartige Anordnung im Festkörper von **8** kann entlang der kristallographischen *b*- und *c*-Achse nachvollzogen werden (*Abbildung 42*). Die Komplexe liegen entlang der *c*-Achse in

gleicher Orientierung hintereinander vor, während sie entlang der *b*-Achse, der Schraubenachse folgend, wellenförmig in abwechselnder Orientierung in der Projektion zu sehen sind.



Das Packungsbild in *Abbildung 43* zeigt die Aufsicht auf eine der Schichten entlang der kristallographischen *a*-Achse. Dabei liegen die Komplexe hexagonal angeordnet ohne auffällige Hohlräume nebeneinander vor und werden offensichtlich lediglich von Van-der-Waals-Wechselwirkungen im Kristall zusammengehalten. Die wellenförmige Anordnung entlang der *b*-Achse kann in der zweiten Darstellung noch besser nachvollzogen werden.

3.3.3 Diskussion der Tetrahydrofuran-Addukte

In *Kapitel 3.3* konnten zwei neue THF-Addukte in Form von farblosen Einkristallen und mikrokristallinem Pulver gewonnen werden. Sowohl beim Einsatz von Gallium(III)- als auch Aluminium(III)-trifluoracetat wurden mononukleare oktaedrische Komplexe erhalten. In der Literatur können ebenfalls THF-Addukte gefunden werden, jedoch liegen diese häufig als oxidozentrierte Verbindungen vor.^[64, 96, 149, 171] Vergleichbare, einfache Komplexe wurden ausschließlich mit koordinierenden Lösemitteln wie Pyridin, DMF, THF und Acetonitril gewonnen.^[50-51] Die Verbindungen 7 und 8 kristallisieren beide isotyp im gleichen monoklinen Raumgruppentyp und stellen sich als *mer*-Isomere heraus. Ein detaillierter Vergleich zwischen den hier beschriebenen Verbindungen und denen aus der Literatur wird in *Kapitel 3.5* angestellt.

3.4 Untersuchungen an Diethylether-Addukten

Bei einer Recherche der CCDC-Datenbank fällt auf, dass Diethylether im Forschungsfeld der Metalltrifluoracetate seltener eingesetzt wird als beispielsweise Dioxan, Aromaten, THF, Pyridin, DMF, o.ä. Lösemittel.^[106] Diethylether kommt meist nur beim Lösen der Reaktanden zum Einsatz und nicht bei der Gewinnung kristalliner Solvate, jedoch lassen sich in der Literatur trotzdem ein paar Beispiele für Diethylether-Solvate finden, bei denen erfolgreich eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde. Häufig ist dabei freier Diethylether in der Kristallstruktur enthalten und nur in wenigen Fällen handelt es sich um eine Verbindung, bei denen Diethylether tatsächlich an das Metallzentrum bindet, handelt es sich häufig um Koordinationspolymer mit z. B. paddle-wheel-Komplexfragmenten.^[36, 201-202]

3.4.1 [Ga₃(μ_3 -O)(μ_2 -O₂CCF₃)₆(O(C₂H₅)₂)₃][Ga(O₂CCF₃)₄] (9)

Nachdem $Ga(O_2CCF_3)_3$ 4 h bei 30 °C mit einem Überschuss an Diethylether und einigen Tropfen Trifluoressigsäureanhydrid zum Rückfluss erhitzt worden ist, wird eine leicht gelbliche Lösung erhalten. Im Laufe einiger Monate wachsen in der Reaktionslösung einzelne Kristalle von [Ga₃(μ_3 -O)(μ_2 -O₂CCF₃)₆(O(C₂H₅)₂)₃][Ga(O₂CCF₃)₄] (**9**). Die Substanz ist sehr instabil und kann selbst in mikrokristalliner Form nur schwer zugänglich gemacht werden.

$$Ga(O_2CCF_3)_3 \xrightarrow{30^{\circ}C, 4^{\circ}h} [Ga_3(\mu_3 - O)(\mu_2 - O_2CCF_3)_6(O(C_2H_5)_2)_3][Ga(O_2CCF_3)_4] (9)$$

Gleichung 16: Darstellungsreaktion von [Ga₃(µ₃-O)(µ₂-O₂CCF₃)₆(O(C₂H₅)₂)₃][Ga(O₂CCF₃)₄] (9).

Die luftempfindliche Verbindung **9** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch (IR, ${}^{1}\text{H}-,{}^{13}\text{C}{}^{1}\text{H}-$ und ${}^{19}\text{F}-\text{NMR}$), thermoanalytisch (Schmelzpunkt) und mittels einer Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die Werte der Elementaranalyse liegen bei den meisten Proben von **9** zu niedrig, da der gebundene Diethylether-Ligand, auch bei vorsichtiger Behandlung, bei Versuchen, im Vakuum anhaftendes Lösungsmittel zu entfernen, teilweise verloren geht. Die gewonnenen Werte aus der folgenden EA sind etwas höher als die berechneten Werte für Kohlen- und Wasserstoff, da bei den entsprechenden Proben auf Versuche anhaftendes Restlösemittel zu entfernen, verzichtet wurde. Die gefundenen Werte liegen bei C: 24,75 % und H: 2,04 %, während die berechneten Werte C: 23,33 % und

H: 1,84 % sind. Mit einem Schmelzpunktgerät konnte kein genauer Schmelzpunkt ermittelt werden, da sich **9** ab circa 280 °C verfärbt, zunehmend schmilzt und bei circa 320 °C vollständig zersetzt hat (Heizrate: 1 °C/min).

Die Aufnahme eines IR-Spektrums von 9 gelang selbst nach mehreren Versuchen nicht. Die Verbindung ist noch empfindlicher gegenüber Feuchtigkeit als die zuvor beschriebenen Substanzen, was auch auf die besondere Labilität der Donorbindungen zu den Diethylether-Liganden zurückzuführen ist.

Alle NMR-Spektren von **9** wurden in Acetonitril- d_3 aufgenommen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird ein Singulett der CF₃-Gruppe bei –76,51 ppm detektiert. Die Protonen des Diethylether-Liganden zeigen im ¹H-NMR-Spektrum ein Quartett bei 3,42 ppm (-OCH₂) und ein Triplett bei 1,12 ppm (-CH₃). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können dem Diethylether zwei Singuletts bei 66,25 ppm (-OCH₂) und 15,59 ppm (-CH₃) zugeordnet werden. Die Carboxylatgruppen des Trifluoracetats erzeugen zwei Quartetts, welche aufgrund von geringer Probenkonzentration bei 159,79 ppm (-O₂CCF₃) und 115,49 ppm (-O₂CCF₃) nur mit Mühe detektiert werden können.
Verbindung	$[Ga_{3}(\mu_{3}-O)(\mu_{2}-O_{2}CCF_{3})_{6}(O(C_{2}H_{5})_{2})_{3}][Ga(O_{2}CCF_{3})_{4}] (9)$
Farbe/Habitus	Farblos/Plättchen
Empirische Formel	$Ga_4O_{24}C_{32}F_{30}H_{30}$
M _r	1647,44
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm]	0,13 x 0,09 x 0,03
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter [Å]	a = 9,209(3); b = 22,647(8); c = 26,745(10)
Gitterparameter [°]	$\alpha = 90; \beta = 96,694(8); \gamma = 90$
<i>V</i> [Å ³]	5540(3)
Ζ	4
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1,975
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	2,10
Diffraktometer	APEX
Strahlung, Wellenlänge [Å]	$Mo-K_a, \lambda = 0,71073$
Absorptionskorrektur	Multiscan
F_{000}	3232
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 10; -26 \le k \le 15; -31 \le l \le 28$
Messbereich [°]	$1,8 \le \theta \le 25,1$
Vollständigkeit [%]	97,7
Gemessene Reflexe	19007
Unabhängige Reflexe	9570
Beobachtete Reflexe	4817
R _{int}	0,106
<i>R</i> -Werte $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0,1075; wR_2 = 0,2123$
<i>R</i> -Werte [Alle Daten]	$R_1 = 0,1939; wR_2 = 0,2392$
S (Goodness-of-fit)	1,21
Reflexe (m); Parameter (n); restraints	9570; 817; 46
$\Delta ho_{ m max}, \Delta ho_{ m min} [{ m e} { m \AA}^{-3}]$	-0,86; 1,17
$R_{1} = \frac{\sum F_{o} - F_{c} }{\sum F_{o} }; wR_{2} = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\sum w(F_{o}^{2})^{2}}}; S$	$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + F_c^2}{3}$

Verbindung 9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern a = 9,209(3) Å; b = 22,647(8) Å; c = 26,745(190) Å; $\beta = 96,694(8)^{\circ}$ in Form farbloser Plättchen. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 4 und in der asymmetrischen Einheit (*Abbildung 44*) befindet sich ein Ionenpaar mit jeweils einfach geladenem Kation und Anion. Das Kation ist ein dreikerniger, oxidozentrierter Gallium(III)-Komplex, der terminal drei Diethylether-Liganden und sechs verbrückende Trifluoracetatoliganden enthält. Das Anion besteht aus einem dreiwertigen Galliumatom, welches tetraedrisch von vier einzähnig gebundenen Trifluoracetatoliganden umgeben ist.



Abbildung 44: Ionische Bausteine der asymmetrische Einheit von Verbindung 9 mit Liganden in Stick-Darstellung. Türkis-Ga, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H.

Für die Bildung von **9** kann also von einer Autoionisationsreaktion ausgegangen werden. Das $[Ga(tfa)_4]^-$ Anion war bis heute literaturunbekannt und hat einen ähnlichen Aufbau zum, in der Literatur häufig vorkommenden, Tetrachloridogallat $[Ga(Cl)_4]^-$, welches bereits in Verbindung **6** vorgestellt wurde. Die unterschiedlichen Koordinationspolyeder der Galliumatome in Verbindung **9** sind in *Abbildung 45* und *46* dargestellt.





Abbildung 45: Verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder der Galliumatome des Kations von Verbindung 9.

Abbildung 46: Verzerrt tetraedrisches Koordinationspolyeder des Galliumatoms des Anions von Verbindung 9.

Die axialen Winkel der oktaedrischen {GaO₆}-Einheiten liegen im Bereich von 168,3-178,5° und weichen somit vom idealen Oktaederwinkel (180°) ab. Die Ga…Ga-Abstände im mehrkernigen Komplex betragen durchschnittlich 3,28 Å und der Ga…Ga-Winkel des gleichseitigen Dreiecks der M₃O-Einheit liegt erwartungsgemäß bei ungefähr 60°. Die Winkel im tetraedrisch aufgebauten Anion liegen im Bereich von 104,8-118,3° und entsprechen somit im Durchschnitt dem idealen Tetraederwinkel von 109,5°. Die Ga—(μ_3 -O)-Abstände zum zentralen Sauerstoffatom im Kation betragen allesamt 1,90 Å, während die Ga—O-Abstände im Anion durchschnittlich bei 1,86 Å liegen. An den drei Galliumatomen im Kation ist jeweils ein Diethylether-Ligand terminal gebunden. Der durchschnittliche Abstand beträgt dabei 1,99 Å (Ga—O) und ist somit größer als die Summe der Kovalenzradien.^[198] Dies ist ein mögliches Indiz für die enorme Empfindlichkeit von Verbindung **9**.

Wird eine Ebene durch die drei Galliumatome und das zentrale O-Atom gelegt, so kann der hochsymmetrische Aufbau des Kations von **9** nachvollzogen werden. Im Gegensatz zu den bereits analysierten Festkörperstrukturen, liegen alle Liganden in *Abbildung 47* annähernd einer (nichtkristallographischen) Spiegelsymmetrie entsprechend gleichmäßig verteilt auf beiden Seiten der Ebene vor.



Abbildung 47: Abbildung des Kations von Verbindung 9 mit einer grauen Ebene, die durch die drei zentralen Galliumatome verläuft.



Abbildung 48: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 9 mit einem zweizähnig verbrückenden Carboxylatoliganden aus dem Kation und einem einzähnig gebundenen Carboxylatoliganden aus dem Anion.

Abbildung 48 zeigt exemplarisch ein ausgewähltes Strukturfragment aus der Kristallstruktur von **9**, der es erlaubt die unterschiedlichen Bindungssituationen der Carboxylatoliganden zu diskutieren.

Die C–O-Bindungslängen des verbrückend koordinierten Trifluoracetatoliganden betragen 1,262(17) Å (C5–O3) bzw. 1,249(18) Å (C5–O4) und ähneln sich somit erwartungsgemäß. Im terminal gebundenen Liganden beträgt die C25–O17-Bindungslänge 1,26 Å und der Abstand zwischen C25–O18 ist 1,18 Å. Alle Bindungslängen entsprechen demnach den Erwartungswerten, wobei die Abstände im Anion besonders kurz und die Abstände im Kation etwas länger ausfallen als bei den bislang diskutierten Festkörperstrukturen. Die C–F-Bindungslänge der Trifluoracetatoliganden in verschiedenen Koordinationsmodi liegen im Bereich von 1,27-1,35 Å und entsprechen somit typischen Werten für Gruppen mit starken bis mittelstarken Librationsbewegungen.

In der Elementarzelle von 9 liegen die Komplexe entlang der kristallographischen *a*-Achse in identischer Orientierung hintereinander vor. Entlang der *b*-Achse ordnen sich die Komplexe in wellenförmigen Strängen an und erzeugen parallel zur *ab*-Ebene der Elementarzelle ein hexagonales Packungsmuster, das in *Abbildung 49* entlang der kristallographischen *c*-Achse betrachtet wird.





Abbildung 50: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 9, betrachtet entlang der kristallographischen *a*-Achse mit farblich markierten Kationen (rot) und Anionen (türkis). *Abbildung 50* zeigt eine der Schichten im Festkörper von **9**, mit Betrachtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. Dabei sind die mehrkernigen Kationen rot und die Anionen türkis markiert. Die Kationen liegen in dieser Projektion, vergleichbar mit dem Packungsbild von Verbindung **6**, in wellenförmigen Strängen entlang *b*-Richtung vor, während sich jeweils zwei Anionen in den so entstehenden Zwischenräumen anordnen.

3.4.2 Diskussion der Diethylether-Addukte

Bei den Versuchen zu *Kapitel 3.4* konnte nur ein neues Addukt in Form von farblosen Einkristallen und mikrokristallinem Pulver gewonnen werden. Die ionische Komplexverbindung besteht aus einfach geladenen Kationen und Anionen, wobei die Kationen oxidozentriert und die Anionen einkernig tetraedrisch aufgebaut sind. Verbindung **9** konnte nur unter großer Mühe in kleiner Ausbeute zugänglich gemacht werden, was bei der geringen Anzahl an erfolgreich durchgeführten vergleichbaren Reaktionen in der Literatur nicht überraschend ist. Der prinzipielle Aufbau von **9** ist allerdings bekannt und wird mit dem Aufbau von ähnlichen Verbindungen in *Kapitel 3.5* verglichen.

3.5 Vergleichende Betrachtung verwandter Komplexe

Im Folgenden sollen die synthetisierten und bereits vorgestellten Verbindungen in das bestehende Literaturumfeld eingepflegt und detaillierte Vergleiche der Bindungssituation in den Komplexen angestellt werden. Hierfür wurde eine ausgiebige Recherche in der CCDC-Datenbank durchgeführt, wobei circa 350 Treffer für ein oktaedrisch von Sauerstoffatomen *und* mindestens von einem Carboxylatoliganden umgebenes Metallatom erzielt wurden.^[106] Bei einem Großteil der Verbindungen ist das Zentralatom ein Übergangsmetallatom aus dem d-Block, ein Lanthanoid- oder ein Erdalkalimetallatom. Ferner stellt sich heraus, dass große stickstoffhaltige Liganden, sowie Wasser, Tetrahydrofuran oder Carboxylatoliganden häufig gewinnbringend zur Koordination eingesetzt wurden. Mehrkernige, oxidozentrierte Hauptgruppenmetallkomplexe sind erst seit 1992 literaturbekannt und bis heute eher selten.^[167] Die HG-Metalle sind meist Elemente der 14. und 15. Gruppe. Auch Gemischtvalenzverbindungen werden gefunden.^[44, 69, 106] Einkernige oktaedrische Komplexe, sowie paddle-wheel-Strukturen sind eher selten vertreten.

In dieser Arbeit werden ausschließlich oxidozentrierte dreikernige und einkernige oktaedrische Komplexe diskutiert, um die Vergleichbarkeit mit den selbst hergestellten Verbindungen zu gewährleisten. Zur Diskussion wurden drei Verbindungskategorien entworfen, in welchen die jeweiligen Substanzen verglichen werden sollen (*Abbildung 51* und *52*).



Abbildung 51: Beispielhafte Darstellung von Typ 1- und Typ 2-Verbindungen zum Vergleich der M–O-Abstände in verwandten Komplexen (M = Metall; X = CF₃ o.ä.; L₁ & L₂ = O_{Donor} o.ä.).

Es wurde versucht eine Auswahl aus ähnlichen Komplexen zu analysieren, welche jedoch unterschiedliche Metalle und Liganden enthalten, um mögliche Auswirkungen des Zentralatoms, der Ladung oder der Lösemittel auf die Bindungslängen und die Stabilität der Verbindung ausmachen zu können.

Typ 1-Komplexe (*Abbildung 51*) sind mehrkernige, oxidozentrierte Verbindungen, welche terminal von zwei unterschiedlichen Liganden koordiniert werden. Häufig ist einer der beiden Liganden ein Carboxylatoligand und der andere ein O-Donor-Molekül. Die Art des Zentralatoms (ZA), die Ladung des Komplexes und die Art des verbrückenden Carboxylatoliganden ist für Typ 1-Komplexe dabei nicht vorgeschrieben. *Tabelle 12* zeigt Informationen über die Bestandteile und die Bindungslängen der Verbindungen aus dieser Arbeit und aus der Literatur. Der Vergleich der M–O-Abstände soll zeigen, wie stabil der Komplexe ist und welchen Einfluss die Zusammensetzung der Moleküle darauf haben könnte.

	ZA	Ladung	Х	$2 \mathbf{x} \mathbf{L}_1$	1x L ₂	Bindungssituation
4	Al	keine	CF3	1,4-Dioxan	tfa	M—μ ₃ O: 1,82–1,86 Å M—O _{L1} : 1,90–2,09 Å M—O _{L2} : 1,73–1,89 Å O—M—O-Winkel: 161,9–179,4° M…M…M-Winkel: 58,8–61,8°
3	Ga	keine	CF ₃	1,4-Dioxan	tfa	M—μ ₃ O: 1,88–1,92 Å M—O _{L1} : 2,02–2,06 Å M—O _{L2} : 1,89–1,90 Å O—M—O-Winkel: 163,6–179,4° M…M…M-Winkel: 59,3–60,7°
5	Ga	keine	CCl ₃	1,4-Dioxan	tfa	M—μ ₃ O: 1,86–1,91 Å M—O _{L1} : 2,01–2,05 Å M—O _{L2} : 1,91–1,92 Å O—M—O-Winkel: 165,5–179,3° M…M…M-Winkel: 59,6–60,4°

Tabelle 12: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 1-Komplexen.

[52]	Ŧ		<u> </u>	1.4.5.		$M - \mu_3 O: 2,05 - 2,06 A$
[32]	In	keine	CF ₃	1,4-Dioxan	tfa	M—O _{L1} : 2,19–2,24 A
						M—M: 2,66 Å
						M—μ ₃ O: 1,86 Å
[51]	Al	keine	CF ₃	Acetonitril	tfa	M—O _{L1} : 2,03 Å
						M—O _{L2} : 1,83Å
						M—μ ₃ O: 1,89 Å
[51]	Ga	keine	CF ₃	Acetonitril	tfa	M—O _{L1} : 1,99 Å
						M—O _{L2} : 1,88 Å
						M—µ ₃ O: 2,05 Å
[51]	In	keine	CF ₃	Acetonitril	tfa	M—O _{L1} : 2,19 Å
						M—O _{L2} : 2,07 Å
						M—µ3O: 1,89–1,96 Å
						M—O _{L1} : 2,05–2,06 Å
[204]	Fe	keine	CF ₃	H ₂ O	tfa	M—O _{L2} : 1,94 Å
						O—M—O-Winkel: 167,9–179,3°
						M…M…M-Winkel: 58,8–60,8°
						M—µ ₃ O: 1,91–1,92 Å
						M—O _{L1} : 2,03–2,10 Å
[149]	V	+	CH ₃	O ₂ CCH ₃	THF	M—O _{L2} : 2,03 Å
						O-M-O-Winkel: 169,6-180,0°
						M…M…M-Winkel: 59,9–60,0°
						М—µ₃О: 1,90–1,97 Å
						M—O _{L1} : 2,02–2,10 Å
[95]	Cr	keine	CF ₃	CH ₃ COOH	THF	M—O _{L2} : 2,12 Å
						O–M–O-Winkel: 165,9–179,0°
						M…M…M-Winkel: 59,9–60,1°
1			1	1	1	

Typ 2-Komplexe (*Abbildung 51*) besitzen ebenfalls das oxidozentrierte Koordinationsmotiv und können sowohl geladen als auch ungeladen auftreten. Sie enthalten im Gegensatz zu Typ 1-Komplexen drei identische terminale Liganden, welche in den meisten Fällen Sauerstoffdonoren sind. Das Zentralatom (ZA) und die Art des verbrückenden Carboxylatoliganden ist nicht definiert. Bei den selbst erstmals synthetisierten Komplexen und

3 Ergebnisteil

anderen Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe resultiert ein einfach positiv geladenes Kation.^[51, 96, 167] Bei Zentralatomen aus anderen Gruppen ist dies nicht unbedingt der Fall. *Tabelle 13* zeigt die Bestandteile und die Bindungsparameter von Typ 2-Komplexen.

ZA	Ladung	Х	L_1	Bindungssituation
				M—µ3O: 1,88–1,89 Å
C		CF ₃	1,4-Dioxan	M—O _{L1} : 1,99–1,99 Å
Ga	Ŧ			O–M–O-Winkel: 168,2–179,1°
				M…M…M-Winkel: 60,0–60,0°
				M—μ ₃ O: 1,88–1,91 Å
Ga	<u></u>	CF.	Diathylathar	M—O _{L1} : 1,99–2,00 Å
Ga	+	CF3	Dietnyletner	O-M-O-Winkel: 167,8-178,5°
				M…M…M-Winkel: 59,6–60,2°
				M—μ ₃ O: 1,87–1,88 Å
Ga	a +	CE	DMF	M—O _{L1} : 1,96–2,02 Å
		CF3		O-M-O-Winkel: 167,3-178,8°
				M…M…M-Winkel: 60°
Ga	a +	O ₂ CC ₆ H ₅	4-Methlypyridin	M—μ ₃ O: 1,87–1,89 Å
				M—O _{L1} : 2,06–2,10 Å
				O-M-O-Winkel: 168,3-178,8°
				M…M…M-Winkel: 59,5–60,4°
Al		+ CF3	THF	M—μ ₃ O: 1,85 Å
	A1 +			M—O _{L1} : 1,95 Å
				O-M-O-Winkel: 169,0
				M—µ3O: 1,91–1,91 Å
Fa	<u></u>	CF.	H-O	M—O _{L1} : 2,04–2,07 Å
ге	Ŧ	CF3	П2О	O-M-O-Winkel: 166,8-178,8°
				M…M…M-Winkel: 59,9–60,1°
				M—µ ₃ O: 1,89–1,92 Å
Fo	koina	CII	D11	M—O _{L1} : 2,19–2,20 Å
Fe	Keille	СП3	r ynain	O-M-O-Winkel: 166,4-178,9°
				M…M…M-Winkel: 59,5–60,4°
	ZA Ga Ga Ga A1 Fe Fe	ZALadungGa+Ga+Ga+Ga+Fe+Fekeine	ZALadungXGa+ CF_3 Ga+ CF_3 Ga+ CF_3 Ga+ $0_2CC_6H_5$ A1+ CF_3 Fe+ CF_3	ZALadungXL1Ga $+$ CF_3 $1,4$ -DioxanGa $+$ CF_3 DiethyletherGa $+$ CF_3 DMFGa $+$ $0_2CC_6H_5$ 4 -MethlypyridinAl $+$ CF_3 THFFe $+$ CF_3 H_2O Fekeine CH_3 Pyridin

Tabelle 13: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 2-Komplexen.

[139]	Cr Fe Ni	keine	CH3	Pyridin	M—μ ₃ O: 1,88–1,91 Å M—O _{L1} : 2,18–2,19 Å O—M—O-Winkel: 166,1–178,8° M…M…M-Winkel: 59,8–60,1°
[154]	Mn	keine	CH ₃	3-Chloropyridine	M—μ ₃ O: 1,86–2,03 Å M—O _{L1} : 2,13–2,28 Å O—M—O-Winkel: 165,2–179,1° M…M…M-Winkel: 58,3–60,9°
[134]	Mn	keine	CCl ₃	CH3COOH	M—μ ₃ O: 1,83–2,17 Å M—O _{L1} : 1,99–2,16 Å O—M—O-Winkel: 167,3–179,4° M…M…M-Winkel: 56,0–62,6°

Die ionischen Komplexe von Typ 1 und 2 bestehen aus jeweils einem einfach geladenen Kation und Anion. Die Anionen können in großer Vielfalt vorkommen, wobei das Tetrachloridogallat die am häufigsten gefundene anionische Einheit ist. Generell sind die ungeladenen Metalltrifluoracetate jedoch häufiger in der Literatur vertreten.

Beim Vergleich von Tabelle 12 und 13 fallen einige Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung und den Bindungslängen im Komplex auf. Den größten Einfluss auf die Bindungssituation hat sicherlich das Zentralatom der Verbindung. Je größer das Atom, umso größer die Bindungslängen, was aufgrund von größeren Kovalenzradien nicht überraschend ist. Übergangsmetalle verhalten sich nicht anders als Hauptgruppenelemente, da auch hier nur die Größe des Atoms eine Rolle spielt. Ferner weisen die Typ 2-Komplexe durch ihre drei identischen Liganden eine höhere Symmetrie und damit kürzere Bindungen auf. Die Winkel in diesen Verbindungen sind dementsprechend häufig sehr nahe an einem idealen mathematischen Körper. Bei der Betrachtung der Liganden kann festgestellt werden, dass Stickstoffliganden immer längere Bindungen zum Zentralatom haben als sauerstoffhaltige. Bei Typ 1-Komplexen üben die beiden unterschiedlichen Liganden jedoch keinen Einfluss aufeinander aus. Die Art X (verbrückende Carboxylatoliganden) scheint kaum Auswirkung auf die von Bindungssituation der Verbindungen zu haben. Zusammenfassend kann bei den diskutierten Verbindungen kein Ausreißer und kein unlogischer Zusammenhang gefunden werden.



Abbildung 52: Beispielhafte Darstellung von Typ 3-Verbindungen zum Vergleich der M–O-Abstände in verwandten Komplexen (M = Metall; L₁ & L₂ = O_{Donor} o.ä.).

Typ 3-Komplexe (*Abbildung 52*) sind einkernige oktaedrische Moleküle, welche terminal von zwei verschiedenen Liganden ($L_1 \& L_2$) koordiniert werden. Dabei treten meist Trifluoracetatoliganden und Sauerstoffdonoren auf, welche entweder im Verhältnis 3:3 oder 2:4 vorkommen. *Tabelle 14* zeigt das Zentralatom (ZA), die Liganden, die Koordination und die M–O-Abstände der zu vergleichenden Komplexe.

	ZA	Isomer	Anzahl / Art L ₁	Anzahl / Art L ₂	Bindungssituation
8	Al	mer	3x THF	3x tfa	M—O _{L1} : 1,88–2,02 Å M—O _{L2} : 1,72–2,01 Å O—M—O-Winkel: 165,2–177,3°
7	Ga	mer	3x THF	3x tfa	M—O _{L1} : 2,01–2,03 Å M—O _{L2} : 1,91–1,93 Å O—M—O-Winkel: 167,3–176,2°
[51]	In	mer	3x THF	3x tfa	M—O _{L1} : 2,17 Å M—O _{L2} : 2,12 Å O—M—O-Winkel: 161,8–176,2°
[50]	Al	trans	4/2x DMF	2/4x tfa	M—O _{L1} : 1,83–1,97 Å M—O _{L2} : 1,80–1,98 Å O—M—O-Winkel: 174,9–178,2°
[50]	In	fac	3x DMF	3x tfa	M—O _{L1} : 2,16–2,20 Å M—O _{L2} : 2,12–2,14 Å O—M—O-Winkel: 166,4–173,3°

Tabelle 14: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 3-Komplexen.

[50]	In	mer	3x Pyridin	3x tfa	M—O _{L1} : 2,24–2,28 Å M—O _{L2} : 2,13–2,14 Å O—M—O-Winkel: 172,5–176,3°
[51]	Zn	trans	4x Pyridin	2x tfa	M—O _{L1} : 2,16–2,22 Å M—O _{L2} : 2,10–2,13 Å O—M—O-Winkel: 168,9–179,0°
[205]	Cu	trans	4x H ₂ O	2x tfa	M—O _{L1} : 1,93–2,46 Å M—O _{L2} : 1,97–2,00 Å O—M—O-Winkel: 178,3–179,1°

Wie auch beim Vergleich der mehrkernigen Komplexe (Typ 1 und 2) beobachtet werden konnte, wächst der M–O-Abstand natürlich mit der Größe des Zentralatoms. Bei Typ 3-Komplexen kann ebenfalls festgestellt werden, dass der Abstand der Liganden von der Art des Donors abhängt, wobei Sauerstoffdonoren am stärksten an das Zentralatom binden. Die Koordination hat selbstverständlich ebenfalls Einfluss auf die Bindungssituation im Festkörper. So weisen Verbindungen mit einem Ligandenverhältnis von 4:2 in *trans*-Stellung kaum Abweichung vom idealen Oktaeder auf. Die Verbindungen mit dem Ligandenverhältnis von 3:3 weisen im Gegensatz dazu größere Abweichungen auf. Ob es sich dabei um ein *fac*- oder *mer*-Isomer handelt, scheint nicht relevant zu sein.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nicht nur bereits bestehende, früher erzielte Forschungsergebnisse optimiert und neue Erkenntnisse zu Perhalogencarboxylaten gewonnen werden. Insbesondere im Bereich der Metalltrifluoracetate der 13. Gruppe wurden einige neue Verbindungen synthetisiert und sowohl stofflich als auch einkristallstrukturanalytisch charakterisiert. Des Weiteren war es möglich, analog zu den solvatfreien Trifluoracetaten, erstmals Trichloracetate von Aluminium und Gallium zu synthetisieren. Da der Forschungsbereich der Metalltrichloracetate seltener in der Literatur vertreten ist als der der Metalltrifluoracetate, kann dies als wichtiger Meilenstein zur Herstellung vieler neuer Halogencarboxylate und deren Donoraddukte angesehen werden.

Im Detail konnten ausgehend von den fünf solvatfreien Edukten Al(O_2CCF_3)₃, Ga(O_2CCF_3)₃, [GaCl₂(O_2CCF_3)]_∞, Al(O_2CCCl_3)₃ und Ga(O_2CCCl_3)₃ sieben Produkte gewonnen werden, von denen sechs bislang gänzlich unbekannt waren. In *Tabelle 15* sind die hergestellten Substanzen zusammengefasst. Die Arbeitsvorschriften für die Herstellung der Substanzen 1-9 können in *Kapitel 6.4* eingesehen werden. Kristallstrukturbestimmungen konnten für die Produkte 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 verwirklicht werden.

	Substanz	Lösemittel	KSA
1	Ga(O ₂ CCCl ₃) ₃	Solvatfrei	×
2	Al(O ₂ CCCl ₃) ₃	Solvatfrei	×
3	$[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$	1,4-Dioxan	\checkmark
4	$[Al_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$	1,4-Dioxan	\checkmark
5	$[Ga_{3}(\mu_{3}-O)(O_{2}CCCl_{3})(\mu_{2}-O_{2}CCCl_{3})_{6}(O_{2}C_{4}H_{8})_{2}] \cdot 3O_{2}C_{4}H_{8}$	1,4-Dioxan	\checkmark
6	$[Ga_{3}(\mu_{3}-O)(O_{2}C_{4}H_{8})_{3}(\mu_{2}-O_{2}CCF_{3})_{6}][GaCl_{4}]$	1,4-Dioxan	\checkmark
7	$[Ga(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$	THF	\checkmark
8	$[Al(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$	THF	\checkmark
9	$[Ga_{3}(\mu_{3}-O)(\mu_{2}-O_{2}CCF_{3})_{6}(O(C_{2}H_{5})_{2})_{3}][Ga(O_{2}CCF_{3})_{4}]$	Diethylether	\checkmark

Tabelle 15: Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen.

Abbildung 53 zeigt die synthetisierten Verbindungen 1-9. Darunter sind zwei solvatfreie Substanzen, drei ungeladene oxidozentrierte Komplexe, zwei ionische mehrkernige Komplexe und zwei einkernige oktaedrische Komplexe. Die Kristallstrukturen von 3-9 wurden einzeln analysiert und in *Kapitel 3.5* vergleichend im bestehenden Literaturumfeld diskutiert. Das dreikernige, oxidozentrierte Strukturmotiv taucht im Rahmen der Recherche mit Abstand am häufigsten auf, jedoch sind ebenfalls einkernige oktaedrische Komplexe und Moleküle mit Metall-Metall-Bindung im Sinne der paddle-wheel-Struktur literaturbekannt. Die praktische Verwendung von Hauptgruppenmetallelementen ist im Vergleich zur Nutzung von Übergangsmetallen und Lanthanoiden bis heute eher selten. Die stark Lewis-sauren Verbindungen 1-9 könnten sich zukünftig bei katalytischen Anwendungen als nützlich erweisen.



Abbildung 53: Grafische Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen.

5 Summary

In the course of this work, not only could existing previously achieved research results be improved, optimized and new insights into perhalogencarboxylates be gained. In the field of metal trifluoroacetates of the 13th group, several new compounds were synthesized and characterized both by material properties and by single crystal structure analysis. Furthermore, it was possible to synthesize trichloroacetates of aluminum and gallium for the first time, analogous to the solvate-free trifluoroacetates. Since the research area of metal trichloroacetates is less frequently represented in the literature than that of metal trifluoroacetates, this can be regarded as an important milestone for the preparation of many new halogencarboxylates and donor adducts thereof.

Using the five solvate-free compounds $Al(O_2CCF_3)_3$, $Ga(O_2CCF_3)_3$, $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$, $Al(O_2CCCl_3)_3$ and $Ga(O_2CCCl_3)_3$ as educts, seven products were obtained, six of which were entirely unreported until now. *Table 16* summarizes the substances produced. The procedures for the preparation of substances **1-9** can be found in *section 6.4*. Crystal structure determination (CSD) could be realized for the products **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8** und **9**.

	Substance	Solvent	CSD
1	Ga(O ₂ CCCl ₃) ₃	none	×
2	$Al(O_2CCCl_3)_3$	none	×
3	$[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$	1,4-Dioxane	\checkmark
4	$[Al_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$	1,4-Dioxane	\checkmark
5	$[Ga_{3}(\mu_{3}-O)(O_{2}CCCl_{3})(\mu_{2}-O_{2}CCCl_{3})_{6}(O_{2}C_{4}H_{8})_{2}] \cdot 3O_{2}C_{4}H_{8}$	1,4-Dioxane	\checkmark
6	$[Ga_3(\mu_3-O)(O_2C_4H_8)_3(\mu_2-O_2CCF_3)_6][GaCl_4]$	1,4-Dioxane	\checkmark
7	$[Ga(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$	THF	\checkmark
8	$[Al(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$	THF	\checkmark
9	$[Ga_{3}(\mu_{3}-O)(\mu_{2}-O_{2}CCF_{3})_{6}(O(C_{2}H_{5})_{2})_{3}][Ga(O_{2}CCF_{3})_{4}]$	Diethyl ether	\checkmark

Tabelle 16: Summary of synthesized compounds.

Figure 54 shows structural formulas of the synthesized compounds (1-9). These include two solvate-free molecules, three uncharged oxidocentered complexes, two ionic polynuclear complexes, and two mononuclear octahedral compounds. The crystal structures of **3-9** were analyzed individually and discussed comparatively in the existing literature setting in *section 3.5*. The trinuclear oxidocentered structural motif appears by far the most frequently in the context of the literature search but mononuclear octahedra and molecules with metal—metal-bonding in the sense of a paddle-wheel structure are also known to literature. The practical use of main-group-metal elements is still rather rare compared to the use of transition metals and lanthanides. The strongly Lewis acidic compounds 1-9 may prove useful in catalytic applications in the future.



Abbildung 54: Graphical summary of the synthesized compounds.

6 Experimentalteil

6.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte werden unter Argonatmosphäre (99,999 %) verrichtet, um die Hydrolyse der verwendeten Substanzen zu verhindern. Es wird mit einer modifizierten Schlenk-Apparatur mit Young-PTFE-Ventil-Hähnen gearbeitet (*Abbildung 55*).^[172, 206] Feste Substanzen werden in Argon-Atmosphäre in einer Glovebox der Firma MBraun LABstar MB10 (Argonqualität 4.8) präpariert.^[207]

Alle verwendeten Glasgeräte, sowie Hilfsmittel werden, mindestens 12 Stunden vor der Benutzung, mit destilliertem Wasser und anschließend mit Aceton gespült und bei 80 °C in einem Trockenschrank gelagert. Vor Gebrauch wird jedes Gerät drei Mal evakuiert und mit Schutzgas geflutet (sekuriert).^[208-210] Große Apparaturen werden beim Sekurieren mit einem Heißluftföhn ausgeheizt.



Abbildung 55: Kombinierte Vakuum-Inertgas-Linie, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde (Skizze zur Verfügung gestellt von MORSBACH^[211]). Die wichtigsten Bauteile der kombinierten Vakuum-Inertgas-Linie sind: (1) Absperrhahn zur Drehschieberpumpe (min. 10⁻⁴ mbar), (2) Kühlfallen, (3) Dewar, (4) Absperrhahn zur Argonbombe, (5) und (6) PFTE-Young-Hähne, (7) Schliffhülse NS 14/23, (8) V-Anschluss mit Hülse NS 14/32, (9) Druckmesser, (10) Überdruckventil mit Mineralölfüllung.

Alle Lösemittel werden mittels PE-Einmal-Spritzen und Stahlkanülen im Argon-Gegenstrom über Stülpsepten zugegeben. Kühlbäder mit Ethanolfüllung werden mit flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gebracht oder es wird mit Eisbädern gekühlt. Für die Filtration kleiner Mengen werden Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm PTFE) von der Firma VWR verwendet.

6.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien werden, wenn möglich, im Handel von gängigen Anbietern erworben. Andernfalls werden sie eigens, wie in *Tabelle 17* beschrieben, synthetisiert und aufgereinigt.

Chemikalie	Hersteller	Handhabung
AlCl ₃ (99,99 %)	Sigma Aldrich	Sublimiert nach ^[212] und inert aufbewahrt
GaCl ₃ (99,999 %)	Alfa Aesar	Hochrein verwendet und inert aufbewahrt
Al(O ₂ CCF ₃) ₃	Herstellung nach ^[51]	Inert aufbewahrt und abgefüllt
Ga(O ₂ CCF ₃) ₃	Herstellung nach [51]	Inert aufbewahrt und abgefüllt
$[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$	Herstellung nach ^[50]	Inert aufbewahrt und abgefüllt
Htfa (99,5 %)	ARCOS Organics	Unter Schutzgas abgefüllt
TFAA (>99,5 %)	Solvay Chemicals	Unter Schutzgas abgefüllt
Htca (100,1 %)	VWR Chemicals	Unter Schutzgas abgefüllt
TCAA (>97,0 %)	TCI Chemicals	Unter Schutzgas abgefüllt
<i>n</i> -Hexan (98 %)	VWR Chemicals	Auf Molsieb und unter Schutzgas abgefüllt
1,4-Dioxan (99,99 %)	Fisher Chemical	Auf Molsieb und unter Schutzgas abgefüllt
THF (≥ 99,9 %)	Merck	Auf Molsieb und unter Schutzgas abgefüllt
Diethylether (\geq 99,8 %)	Honeywell	Auf Molsieb und unter Schutzgas abgefüllt

Tabelle 17: Verwendete Chemikalien.

Das Aluminiumtrichlorid wurde mehrfach, wie in *Abbildung 56* dargestellt, über reinem Aluminium-Gries in einer Sublimationsglocke sublimiert um die Reinheit der Substanz zu gewährleisten.



Abbildung 56: Sublimation von Aluminiumtrichlorid über Aluminium-Gries in einer Sublimationsglocke.

Die verwendeten Lösemittel werden vor Verwendung destilliert^[213] und in Schlenk-Gefäßen über Molsieb gelagert.^[214] Lösemittel die zur Bildung von organischen Peroxiden neigen (1,4-Dioxan, THF und Diethylether) werden unter Lichtausschluss über Molsieb in Braunglasflaschen aufbewahrt und regelmäßig mittels Peroxid-Test (MQuantTM) von der Firma Merck auf die Anwesenheit von Peroxiden geprüft.

Alle festen Edukte werden sublimiert und in der Inertgasbox in Schlenk-Gefäßen gelagert.

6.3 Analysemethoden

6.3.1 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Alle IR-Proben werden inert in ein Schraubdeckelgefäß abgefüllt und mit einem Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer von BioRad mit einem LiTaO₃-Detektor und KBr-Strahlleiter in einem Messbereich von 4000-525 cm⁻¹ gemessen, wobei die Auflösung 4 cm⁻¹ beträgt.^[215-216] Die IR-Messungen werden vom Operator mittels ATR-Kristall-Probentechnik an Luft ausgeführt. Die Auswertung erfolgt mittels Excel und OriginPro.^[217]

Die Raman-Proben werden ebenfalls unter inerten Bedingungen in Schraubdeckelgefäße abgefüllt. Die Messung erfolgt mit einem MultiRAM FT-Raman-Spektrometer von Bruker mit Nd-YAG Laser und maximaler Leistung von 500 mW in einem Wellenlängenbereich von 4000-70 cm⁻¹.^[218]

Bei der Auswertung der Spektren werden zur Beschreibung der Banden und Linien folgende Begriffe verwendet:

vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak, vw = very weak, br = broad, $v_{s/as} = symmetrische/asymmetrische Valenzschwingung$, $\delta = Deformationsschwingung$. Die grundlegenden Analyseerkenntnisse wurden mithilfe Larkin^[183] und Nakamoto^[184] ermittelt.

6.3.2 Elementaranalyse

Die Proben werden in einer Glovebox in einen Metalltiegel eingewogen und versiegelt. Die CHNS-Analyse wird mit einem vario MICRO cube von Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Während der Messung werden die Proben im Sauerstoffstrom bei 1150 °C verbrannt und die Reaktionsgase werden im Heliumstrom über einen Reduktionskatalysator geleitet. Die entstehenden Gase werden auf einer Adsorptionssäule nach dem Prinzip der thermisch programmierten Desorption aufgetrennt. Die Detektion der Messergebnisse erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor und die Auswertung mit Hilfe der Herstellersoftware.^[219]

6.3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Analyse wird mit einem Eagle II Röntgenfluoreszenzspektrometer von EDAX vollzogen, wobei die Messung im Vakuum bei einer Spannung von 40 kV mit einer Maximalleistung von 40 W erfolgt. Die Probe wird in einer Inertgasbox zwischen zwei Folien auf einen Probenträger gespannt um sie vor vorzeitiger Zersetzung und das Gerät vor Fluoriden, zu schützen (*Abbildung 57*). Die Auswertung erfolgt mittels standardfreier Methode, wobei die Rhodium-Röntgenröhre zu berücksichtigen ist, die zusätzlich zur Probe charakteristische Linien im Spektrum zeigt.



Abbildung 57: RFA-Probenträger.

6.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie

Alle NMR-Proben werden aufgrund ihrer Empfindlichkeit in einer Inertgasbox in einem NMR-Röhrchen mit Young-Hahn abgefüllt. An einer Vakuum-Inertgas-Linie werden sie in den unten aufgeführten deuterierten Lösemitteln gelöst. Die Referenzwerte des Restprotonensignals der verwendeten Lösemittel liegen bei folgenden Werten^[220]:

THF- d_8 (OC ₄ D ₈):	¹ H: δ = 3,58 ppm und ¹³ C{ ¹ H}: δ = 67,21 ppm
Acetonitril-d ₃ (D ₃ CCN):	¹ H: δ = 1,94 ppm und ¹³ C{ ¹ H}: δ = 118,26 ppm

Die ¹H-, ¹⁹F{¹H}- und ¹³C{¹H}-Spektren werden mit einem 300 MHz- oder einem 500 MHz-NMR-Spektrometer (Avance III) bei Raumtemperatur an der Heinrich-Heine-Universität aufgenommen. Die Analyse der Daten erfolgt mittels MestReNova und Fachbüchern.^[182]

6.3.5 Pulverdiffraktometrie

Röntgenbeugungsexperimente werden mittels StadiP Pulverdiffraktometer von STOE durchgeführt. Das Gerät verwendet eine Debye-Scherrer-Geometrie. Bei der Messung wird CuK_{α}1-Strahlung über einen Ge(111)-Monochromator erhalten. Die verwendeten Kapillaren haben einen Außendurchmesser von 0,30 mm und eine Wandstärke von 0,01 mm. Alle Pulverdiffraktogramme werden mit dem Programm Mercury simuliert. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit Hilfe des TOPAS-Programms^[221] und die Indizierung mit dem Programm Ntreor in der Programmsuite EXPO2014 durchgeführt.^[222]

6.3.6 Schmelzpunktbestimmung

Die zu untersuchenden Proben wurden unter inerten Bedingungen circa 0,5 cm hoch in handelsübliche Schmelzpunktkapillaren gefüllt und anschließend mit Knetmasse abgedichtet. Die so vorbereiteten Proben wurden in einem Schmelzpunktbestimmungsgerät (MP90) von Mettler-Toledo aufgeheizt und als Schmelzpunkt diejenige Temperatur abgelesen unter der bei einer Heizrate von 1 °C/min die letzten Kristalle gerade eben geschmolzen sind (Pharmakopöe-Schmelzpunkt).

6.3.7 Thermoanalyse

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wird unter Stickstoffatmosphäre mit einem Mettler-Toledo DSC 1 Star*e* System ausgeführt. Die Heiz- bzw. Abkühlrate beträgt dabei 5 K/min und es wird in einem Temperaturbereich von –100 °C bis 300 °C gemessen. Mit dem Programm OriginPro^[217] wurde eine Basislinienkorrektur für alle Spektren durchgeführt.

6.3.8 Nomenklatur

Die Benennung der neu synthetisierten Substanzen erfolgt mit Zuhilfenahme des Red Book.^[223]

6.3.9 Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Einkristall wird im Reaktionsgefäß am Polarisationsmikroskop ausgewählt und kurz vor der Messung unter einem Schutzfilm aus perfluoriertem Öl begutachtet. Anschließend wird der Kristall auf einem einkreisigem STOE IPDS 1 Diffraktometer von Stoe & Cie GmbH, einem Bruker Apex II Diffraktometer, oder einem Rigaku XtraLAB Diffraktometer bei circa – 100 °C analysiert. Die Flüssigstickstoff-Kühlung erfolgt mittels Kühlanlage von Oxford Cryostream. Das IPDS und das Apex Diffraktometer verwenden MoK_a-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,71073$ Å, während das XtraLAB Diffraktometer ebenfalls CuK_a-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54184$ Å verwendet.

Zur Auswertung der Messergebnisse und zur Verfeinerung der Strukturdaten wird das Programmpaket SHELX-97 verwendet.^[224-225] Die Strukturlösung erfolgt mit direkten Methoden und die Verfeinerung der Strukturlösung erfolgt unter Minimierung der Fehlerquadratsumme über mehrere Zyklen. Alle Wasserstoffatome wurden ideal-geometrisch generiert.^[225-228] Alle in dieser Arbeit abgebildeten Bilder von Kristallstrukturen wurden mit den Programmen Diamond 4.6.8 und Chimera 1.16 erstellt.^[229]

6.4 Arbeitsanweisungen zur Synthese von

6.4.1 Gallium(III)-trichloracetat (1)

In der Inertgasbox werden 2,5 g (14,2 mmol) Galliumtrichlorid (GaCl₃) und 7,0 g (42,6 mmol) Trichloressigsäure (CCl₃COOH) in einen Schlenk-Rundkolben mit PFTE-Young-Hahn abgewogen. An der Schlenk-Linie werden über sekurierte Kanülen 4 ml *n*-Hexan, als Lösemittel, und 2 ml Trichloressigsäureanhydrid (O(CCl₃CO)₂), zum Abfangen von Feuchtigkeit, unter starkem Rühren hinzugegeben. Der Kolbeninhalt wird für 8 Stunden bei 80 °C Badtemperatur gerührt.

Nach der Reaktionszeit wird überschüssiges Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt, sodass ein weißes trockenes Pulver zurückbleibt. Anhaftende Trichloressigsäure kann in einer Ampulle bei 55 °C im Blockofen durch Sublimation entfernt werden.

Chemische Formel: Ga(O₂CCCl₃)₃

Summenformel: GaO₆C₆Cl₉

Molare Masse: 556,86 g/mol

Schmelzpunkt: 134 °C (Schmelzen/Zers.)

Elementaranalyse: C gef.: 12,75 % (ber.: 12,94 %), H gef.: 0,04 % (ber.: 0,00 %)

Röntgenfluoreszenz: Die RFA-Messungen von GaCl₃ (Referenz) und Ga(O₂CCCl₃)₃ werden auf gleiche Gallium-Intensität normiert, sodass die Chlorid-Intensität verglichen werden kann. Das Chloridionen-Verhältnis zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

IR (cm⁻¹): 3604 (w), 1751 (w), 1689 (m), 1633 (vs), 1406 (vs), 1038 (w), 983 (w), 853 (s), 834 (s), 785 (w), 753 (w), 735 (m), 689 (s), 540 (vw), 474 (w), 444 (vw), 386 (w), 364 (vw), 355 (vw).

Raman (cm⁻¹): Aufgrund starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹³C-NMR-Spektrum (THF- d_8): δ , ppm = 163,12 (s, -O₂CCCl₃); 92,33 (s, -O₂CCCl₃).

6.4.2 Aluminium(III)-trichloracetat (2)

Die Edukte werden an der Inertgasbox in zwei verschiedenen Reaktionsgefäßen abgewogen, da ansonsten schon vor Lösemittelzugabe eine Reaktion erfolgen würde. In ein Reagenzglas mit Schliff werden 1,8 g (11,3 mmol) Trichloressigsäure (CCl₃COOH) und in einen Schlenk-Rundkolben werden 0,5 g (3,8 mmol) Aluminiumtrichlorid (AlCl₃) abgewogen. An der Schlenk-Linie wird die Trichloressigsäure in 3 ml *n*-Hexan und 5 ml Trichloressigsäureanhydrid (O(CCl₃CO)₂) gelöst. Zu dem AlCl₃ im Rundkolben werden 3 ml *n*-Hexan gegeben. Nach 30 min. Rühren wird er Inhalt des Reagenzglases vorsichtig mittels Kanüle in den Schlenk-Kolben getropft. Da die Reaktion stark exotherm verläuft, wird das Substanzgemisch stark gerührt und mit einem Liebigkühler gekühlt. Nach einigen Minuten ist die Reaktion abgeschlossen und das Reaktionsgemisch abgekühlt.

Über drei Tage werden die Reste des Lösemittels im dynamischen Vakuum entfernt, um einen farblosen Feststoff zu gewinnen.

Chemische Formel: Al(O₂CCCl₃)₃

Summenformel: AlO₆C₆Cl₉

Molare Masse: 514,12 g/mol

Schmelzpunkt: 200 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C gef.: 14,76 % (ber.: 14,02 %), H gef.: 0,01 % (ber.: 0,00 %)

Röntgenfluoreszenz: Die RFA-Messungen von AlCl₃ (Referenz) und Al(O₂CCCl₃)₃ werden auf gleiche Aluminium-Intensität normiert, sodass die Chlorid-Intensität verglichen werden kann. Das Chloridionen-Verhältnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

IR (cm⁻¹): 1848 (m), 1778 (w), 1751 (w), 1663 (vs), 1521 (vw), 1433 (s), 1258 (vw), 1175 (vw), 1099 (s), 1035 (vw), 994 (vw), 945 (m), 909 (vw), 856 (s), 835 (s), 816 (m), 741 (m), 691 (s), 674 (s), 619 (w), 532 (m), 423 (w), 360 (w), 351 (w).

Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹³C-NMR-Spektrum (THF-*d*₈):

 δ , ppm = 161,30 (s, -O₂CCCl₃); 94,17 (s, -O₂CCCl₃).

6.4.3 Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ_2 -trifluoracetato)trigallium(III) (**3**)

In einem Schlenk-Kolben mit PTFE-Young-Hahn werden 0,5 g (1,2 mmol) Gallium(III)trifluoracetat (Ga(O₂CCF₃)₃) vorgelegt. Über eine Kanüle werden im Argon Gegenstrom 4 ml 1,4-Dioxan (O₂C₄H₈) unter Rühren zugegeben. Zusätzlich werden einige Milliliter Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) zugetropft um etwaige Feuchtigkeit im Reaktionskolben abzufangen. Das Gemisch wird mittels Temperaturfühler auf 60 °C gehalten und fortlaufend gerührt. Zudem wird mittels Liebigkühler das Verdampfen von Lösemittel verhindert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit hat sich das Ga^{III}tfa₃ vollständig gelöst und es liegt eine gelblich klare Lösung vor. Um Schwebstoffe aus der Lösung zu entfernen, wird mittels Kanüle und

Spritzenvorsatzfilter abfiltriert. Die Lösung wird für einige Tage bei Raumtemperatur gelagert und es entstehen kleine farblose Kristalle.

Chemische Formel: $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$

Summenformel: $Ga_3O_{19}C_{22}F_{21}H_{16}$

Molare Masse: 1192,49 g/mol

Schmelzpunkt: 309 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C gef.: 23,22 % (ber.: 22,16 %), H gef.: 1,97 % (ber.: 1,35 %)

IR (cm⁻¹): 2961 (w), 2930 (w), 2903 (w), 2872 (w), 1761 (m), 1755 (m), 1714 (s), 1577 (vw), 1495 (w), 1457 (w), 1409 (w), 1299 (vw), 1200 (vs), 1173 (s), 1150 (vs), 1124 (s), 1083 (w), 1068 (w), 1042 (m), 1014 (vw), 899 (w), 869 (m), 848 (m), 821 (w), 788 (m), 729 (m), 699 (vw), 658 (w), 612 (w), 522 (w), 509 (w), 407 (w), 373 (vw).

Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum (THF- d_8): δ , ppm = 3,60 (s, -O₂C₄H₈). ¹³C-NMR-Spektrum (THF- d_8): δ , ppm = 158,45 (q, -O₂CCF₃, ²J(C,F) = 38,3 Hz); 117,01 (q, -O₂CCF₃); 67,69 (s, -O₂C₄H₈). ¹⁹F-NMR-Spektrum (THF- d_8):

 δ , ppm = -76,49 (s, -CF₃).

6.4.4 Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ_2 -trifluoracetato)trialuminium(III) (4)

In der Inertgasbox werden 0,5 g (1,1 mmol) Aluminium(III)-trifluoracetat (Al(O_2CCF_3)_3) in einem Rundkolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 6 ml 1,4-Dioxan ($O_2C_4H_8$) bildet sich, aufgrund der schlechten Löslichkeit von Al^{III}tfa₃, unter Rühren eine weiße Suspension. Das Reaktionsgemisch wird mit einigen Tropfen TFAA (O(CF₃CO)₂) bei 70 °C für 6 Stunden gerührt.

Anschließend liegt der größte Teil des Al^{III}tfa₃ gelöst vor. Die gelbliche Lösung wird mittels Fritte abfiltriert und bei Raumtemperatur gelagert.

Nach einigen Wochen entstehen kleine farblose Kristalle.

Chemische Formel: [Al₃(µ₃-O)(O₂CCF₃)(µ₂-O₂CCF₃)₆(O₂C₄H₈)₂] Summenformel: Al₃O₁₉C₂₂F₂₁H₁₆ Molare Masse: 1064,27 g/mol Schmelzpunkt: 330 °C (Zers.) Elementaranalyse: C gef.: 24,83 % (ber.: 24,83 %), H gef.: 1,41 % (ber.: 1,52 %)

IR (cm⁻¹): 2961 (w), 2915 (w), 2892 (w), 2853 (w), 1837 (vw), 1760 (w), 1721 (vs), 1579 (vw), 1518 (m), 1458 (w), 1422 (w), 1366 (vw), 1289 (vw), 1264 (w), 1253 (m), 1207 (vs), 1185 (s), 1156 (s), 1122 (vs), 1083 (w), 1053 (m), 1019 (vw), 904 (w), 874 (s), 848 (w), 828 (w), 795 (m), 732 (m), 661 (m), 636 (w), 613 (w), 553 (m), 526 (w), 448 (m), 404 (w), 363 (m). Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = 3,60 (s, -O₂C₄H₈).

¹³C-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = 157,75 (-O₂CCF₃); 118,87 (-O₂CCF₃); 67,67 (s, -O₂C₄H₈).

Durch die geringe Löslichkeit von (4) können die beiden Quartetts, welche von den Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, nicht vollständig detektiert werden.

¹⁹F-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = -77,36 (s, -C**F**₃).

6.4.5 Bis(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)heptakis(μ_2 -trichloracetato)trigallium(III) (5)

In einem Reagenzglas mit Schliff werden 0.5 g (0.9 mmol) Gallium(III)-trichloracetat (Ga(O₂CCCl₃)₃) vorgelegt. Anschließend wird das Ga^{III}tca₃ in 4 ml 1,4-Dioxan (O₂C₄H₈) und einigen Tropfen TCAA (O(CCl₃CO)₂) gelöst. Die beige Suspension wird für 4 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach der Reaktionszeit hat sich eine klare gelbliche Lösung gebildet und bereits nach einigen Stunden bildet sich farbloser, aber auch brauner Feststoff im Reaktionsgefäß. Der Ansatz wird bei RT aufbewahrt.

Nach zwei Wochen bilden sich, zusätzlich zu dem eben angesprochenen Feststoff, farblose Nadeln im Reagenzglas. Diese werden mittels Kanülen vom Rest separiert und analysiert.

Chemische Formel: $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCCl_3)(\mu_2-O_2CCCl_3)_6(O_2C_4H_8)_2] \cdot 3O_2C_4H_8$

Summenformel: Ga₃O₂₅C₃₄Cl₂₁H₄₀

Molare Masse: 1802,36 g/mol

Schmelzpunkt: 131 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C gef.: 17,22 % (ber.: 17,18 %), H gef.: 1,08 % (ber.: 1,05 %)

Röntgenfluoreszenz: Die RFA-Messungen von GaCl₃ (Referenz) und (**5**) werden auf gleiche Gallium-Intensität normiert, sodass die Chlorid-Intensität verglichen werden kann. Das Chloridionen-Verhältnis zeigt gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

IR (cm⁻¹): 2983 (w), 2934 (w), 2919 (w), 2870 (w), 2591 (vw), 1848 (w), 1762 (w), 1691 (m), 1635 (vs), 1526 (vw), 1453 (w), 1441 (w), 1408 (s), 1396 (s), 1296 (w), 1258 (m), 1233 (w), 1179 (w), 1111 (m), 1079 (w), 1068 (w), 1044 (w), 982 (vw), 947 (w), 896 (w), 854 (s), 835 (s), 747 (m), 735 (m), 691 (s), 634 (w), 618 (w), 538 (vw), 476 (w), 401 (w), 380 (w), 353 (vw). Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum (THF- d_8): δ , ppm = 3,60 (s, -O₂C₄H₈). ¹³C-NMR-Spektrum (Acetonitril- d_3): δ , ppm = 154,86 (s, -O₂CCCl₃); 89,20 (s, -O₂CCCl₃); 67,68 (s, -O₂C₄H₈).

6.4.6 Tris(1,4-dioxan)(μ_3 -oxo)hexakis(μ_2 -trifluoracetato)trigallium(III)tetrachloridogallat (6)

In einem Schlenk-Kolben werden in der Inertgasbox 0,5 g (2,0 mmol) *catena*-Poly[dichloro(μ -trifluoracetato)gallium(III)] ([GaCl₂(O₂CCF₃)]_{∞}) vorgelegt. Unter Rühren werden, mittels sekurierter Kanüle, 3 ml 1,4-Dioxan (O₂C₄H₈) zugegeben und das Ölbad wird auf 60 °C erwärmt. Auf Grund der guten Löslichkeit von [GaCl₂(O₂CCF₃)]_{∞} färbt sich die Lösung schon nach einigen Minuten leicht gelb. Nach 4 Stunden ist das Gelb der klaren Lösung leicht intensiver geworden.

Der Ansatz wird für mehrere Wochen bei RT gelagert, woraufhin kleine farblose Kristalle an der Glaswand wachsen.

Chemische Formel: $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2C_4H_8)_3(\mu_2-O_2CCF_3)_6][GaCl_4]$

Molare Masse: 1379,12 g/mol

Summenformel: Ga4O19C24F18Cl4H24

Schmelzpunkt: 147 °C

Elementaranalyse: C gef.: 20,74 % (ber.: 20,90 %), H gef.: 2,04 % (ber.: 1,75 %)

IR (cm⁻¹): 2986 (vw), 2947 (w), 2935 (w), 2875 (w), 2575 (vw), 1788 (vw), 1714 (s), 1661 (m), 1495 (w), 1453 (w), 1443 (w), 1417 (vw), 1376 (vw), 1292 (w), 1259 (m), 1204 (vs), 1155 (vs), 1125 (m), 1114 (m), 1103 (m), 1067 (m), 1043 (m), 899 (m), 866 (m), 848 (m), 822 (w), 793 (m), 731 (m), 697 (vw), 657 (w), 634 (m), 618 (w), 523 (w), 501 (w), 399 (m), 372 (w), 357 (vw).

Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = 3,60 (s, -O₂C₄H₈).

¹³C-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

δ, ppm = 159,47 (-O₂CCF₃); 115,23 (-O₂CCF₃); 67,67 (s, -O₂C₄H₈).

Durch die geringe Löslichkeit von (6) können die beiden Quartetts, welche von den Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, nicht vollständig detektiert werden.

¹⁹F-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = -76,48 (s, -CF₃).

6.4.7 Tris(tetrahydrofuran)tris(trifluoracetato)gallium(III) (7)

In einem Schlenk-Kolben mit PTFE-Young-Hahn werden 0,5 g (1,2 mmol) Gallium(III)trifluoracetat (Ga(O₂CCF₃)₃) vorgelegt. Nach der Zugabe von 3,5 ml THF (OC₄H₈) entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Diese wird für 3 Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend vorsichtig an der Schlenk-Linie umkondensiert.

Nach einigen Tagen können farblose Kristalle im Reaktionskolben gefunden werden.

Chemische Formel: [Ga(O₂CCF₃)₃(OC₄H₈)₃] Summenformel: GaO₉C₁₈F₉H₂₄ Molare Masse: 625,10 g/mol Schmelzpunkt: 170 °C Elementaranalyse: C gef.: 34,25 % (ber.: 34,59 %), H gef.: 4,01 % (ber.: 3,87 %)

IR (cm⁻¹): 2988 (w), 2917 (w), 2886 (w), 1725 (s), 1683 (m), 1576 (vw), 1483 (w), 1461 (vw), 1404 (m), 1368 (vw), 1353 (vw), 1199 (vs), 1177 (vs), 1146 (vs), 1043 (w), 1009 (m), 964 (vw), 924 (w), 859 (m), 841 (m), 786 (m), 721 (m), 702 (vw), 683 (vw), 655 (vw), 623 (w), 522 (w), 435 (vw), 407 (vw), 372 (vw), 361 (vw), 354 (vw).

Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

δ, ppm = 3,70 (m, -OCH₂); 1,83 (m, -CH₂).

¹³C-NMR-Spektrum (THF-*d*₈ bzw. Acetonitril-*d*₃):

δ, ppm = 158,70 (-O₂CCF₃); 116,45 (-O₂CCF₃); 68,84 (s, -OC₂H₄); 26,19 (s, -C₂H₄).

Durch die geringe Löslichkeit von (7) können die beiden Quartetts, welche von den Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, nicht genauer detektiert werden.

¹⁹F-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = -76,4 (s, -CF₃).

6.4.8 Tris(tetrahydrofuran)tris(trifluoracetato)aluminium(III) (8)

In einem Reagenzglas mit Schliff werden 0,5 g (1,4 mmol) Aluminium(III)-trifluoracetat $(Al(O_2CCF_3)_3)$ vorgelegt und an der Schlenk-Linie mit 4 ml THF (OC₄H₈) versetzt. Al^{III}tfa₃ löst sich erst bei Wärmezufuhr vollständig auf. Aus diesem Grund wird das Reaktionsgemisch für 6 Stunden bei 70 °C Badtemperatur erhitzt und mit einem Liebigkühler das Verdampfen des Lösemittels verhindert.

An der Glaswand wachsen im Laufe einiger Wochen kleine farblose Kristalle.

Chemische Formel: $[Al(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$ Summenformel: $AlO_9C_{18}F_9H_{24}$ Molare Masse: 582,35 g/mol Schmelzpunkt: 340 °C (Zers.) Elementaranalyse: C gef.: 36,14 % (ber.: 37,13 %), H gef.: 3,98 % (ber.: 4,15 %)

IR (cm⁻¹): 2992 (w), 2920 (w), 2888 (w), 1775 (w), 1734 (s), 1709 (s), 1688 (s), 1582 (vw), 1503 (w) 1431 (m), 1417 (m), 1355 (vw), 1204 (vs), 1182 (vs), 1137 (vs), 1045 (w), 1007 (m), 965 (w), 926 (w), 868 (m), 838 (m), 805 (w), 790 (m), 721 (m), 689 (w), 640 (w), 556 (w), 523 (w), 423 (vw), 392 (w), 375 (w), 364 (w).

Raman (cm⁻¹): Aufgrund von starker Fluoreszenz ist eine akkurate Auswertung nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

δ, ppm = 3,67 (m, -OCH₂); 1,81 (m, -CH₂).

¹³C-NMR-Spektrum (THF-*d*₈ bzw. Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = 157,94 (-O₂CCF₃); 119,07 (-O₂CCF₃); 68,50 (s, -OC₂H₄); 26,23 (s, -C₂H₄).

Durch die geringe Löslichkeit von (8) können die beiden Quartetts, welche von den Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, nicht genauer detektiert werden.

¹⁹F-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = -77,63 (s, -CF₃).

6.4.9 Tris(diethylether)(μ_3 -oxo)hexakis(μ_2 -trifluoracetato)trigallium(III)tetrakis(trifluoracetato)gallat(III) (**9**)

In der Inertgasbox werden 1,2 g (2,9 mmol) Gallium(III)-trifluoracetat ($Ga(O_2CCF_3)_3$) in einen Schlenk-Kolben abgewogen. Hierzu werden 14 ml Diethylether ($O(C_2H_5)_2$) und einige Milliliter Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) dazu gegeben, um das Reaktionsgemisch vor Feuchtigkeit zu schützen. Unter Rückfluss wird für 4 Stunden bei 30 °C gerührt. Anschließend wird die leicht gelbliche Lösung für weitere 10 Stunden bei RT gerührt.

Die gelb-bräunliche Lösung wird für mehrere Monate im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt und es wachsen vereinzelt kleine Kristalle an der Gefäßwand.

Chemische Formel: $[Ga_3(\mu_3-O)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O(C_2H_5)_2)_3][Ga(O_2CCF_3)_4]$

Summenformel: Ga4O24C32F30H30

Molare Masse: 1647,42 g/mol

Schmelzpunkt: 315 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C gef.: 24,75 % (ber.: 23,33 %), H gef.: 2,04 % (ber.: 1,84 %)

¹H-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = 3,42 (q, -OCH₂); 1,12 (t, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

δ, ppm = 159,79 (-O₂CCF₃); 115,49 (-O₂CCF₃); 66,25 (s, -OCH₂); 15,59 (s, -CH₃).

Durch die geringe Löslichkeit von (9) können die beiden Quartetts, welche von den Carboxylatgruppen hervorgerufen werden, nicht vollständig detektiert werden.

¹⁹F-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃):

 δ , ppm = -76,51 (s, -CF₃).

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
CSD	Crystal structure determination
exp.	experimentell bestimmt
gef.	gefunden
GooF	goodness of fit (dt. Anpassungsgüte)
HG	Hauptgruppe
IR	Infrarot
KSA	Kristallstrukturanalyse
LM	Lösemittel
Mtca	Metalltrichloracetat
Mtfa	Metalltrifluoracetat
NS	Normschliff
pfp	Pentafluorpropionat
ppm	parts per million
Ref.	Referenz
RT	Raumtemperatur
Htca	Trichloressigsäure
TCAA	Trichloressigsäureanhydrid
Htfa	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
Verb.	Verbindung
ZA	Zentralatom
Zers.	Zersetzung

7.2 Abbildungsverzeichnis

Gleichung 1: Syntheseroute zur Herstellung von Übergangsmetalltrifluoracetaten von SHARP <i>et al</i> Gleichung 2: Darstellungsreaktionen von Bor(III)-, Aluminium(III)-, Gallium(III)-, Indium(III)- und Thallium(III)-trifluoracetat	. 2
Claishung 2: Exemplarization Synthesenauton mun Convincence area Matellarishlare estator	. 5
Cheichung 5: Exemptarische Syntheserouten zur Gewinnung von Metalltrichleuren 1 Trichleuren ist "	.9
Gleichung 4: Zersetzungsreaktionen von Metalitrichloracetaten und Trichloressigsaure	.9
Gleichung 5: Darstellungsreaktionen von Aluminium(III)- und Gallium(III)-trifluoracetat.	17
Gleichung 6: Darstellungsreaktionen von <i>cyclo</i> -[Hexadecakis(μ -trifluoracetato)octa(μ -	
fluorido)octaaluminium bzwoctagallium ^[51]	17
Gleichung 7: Darstellungsreaktionen von <i>catena</i> -Poly[dichloro(μ -trifluoracetato)gallium(III)] ^[50]	17
Gleichung 8: Darstellungsreaktion von Ga(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1).	20
Gleichung 9: Darstellungsreaktion von Al(O ₂ CCCl ₃) ₃ (2)	23
Gleichung 10: Darstellungsreaktion von $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$ (3)	27
Gleichung 11: Darstellungsreaktion von $[Al_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(O_2C_4H_8)_2]$ (4)	35
Gleichung 12: Darstellungsreaktion von $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2CCCl_3)(\mu_2-O_2CCCl_3)_6(O_2C_4H_8)_2] \cdot 3O_2C_4H_8$	5).
	41
Gleichung 13: Darstellungsreaktion von $[Ga_3(\mu_3-O)(O_2C_4H_8)_3(\mu_2-O_2CCF_3)_6][GaCl_4]$ (6)	46
Gleichung 14: Darstellungsreaktion von $[Ga(O_2CCF_3)_3(OC_4H_8)_3]$ (7).	54
Gleichung 15: Darstellungsreaktion von $[Al(O_2CCF_3)_2(OC_4H_0)_2]$ (8)	60
Gleichung 16: Darstellungsreaktion von $[Ga_{2}(u_{2}-O)(u_{2}-O)(U_{2}-O)$	65
$\int u_2 = \int u_3 u_3 u_3 u_3 u_3 u_3 u_3 u_3 u_3 u_3$	05
Abbildung 1: Verschiedene strukturelle Varianten von Metalltrifluoracetaten. Bi ^{II} tfa ₃ ^[35] , Cu ^I tfa ^[62] , Sh ^{III} tfa ₃ ^[34] As ^{III} tfa ₂ ^[57] und Bi ^{II} nfn ₃ ^[39] (y 1 n r)	3
Abbildung 2: Darstellung der Kristallstrukturen von [GaCl ₂ (O ₂ CCE ₂)]. ^[50] (oben) und	• •
$[In(\mu_2 - \Omega_2 C C E_2)_2]_{[51]}$ (unten) Braun-Ga Gelb-Cl Rot-O Grün-F Weiß-C Lila-In	6
Abbildung 3: Molekulare Ringe mit der Formel [$M(\mu_0 F)(\mu_0 O(CF_0))$] von Aluminium (gelb) um	. 0 1d
Gallium (blau) aus Blickrichtung zweier kristallographischer Achsen, Grün F. Bot O. Weiß C [50-51]	7
A buildung 4. Dedetmiltung zweier Kristanographischer Aensen. Orun-1, Kot-O, Wein-C. A buildung 4. Dedetmiltung ausgeher Element [$(Cr(u, E)(u, O, CCC1))$] ^[142] ausg Dielementung ausgeher.	• /
Abbituting 4. Radstruktur der Former [{Cr(μ_2 -r)(μ_2 -O ₂ CCC(3) ₂) ₈] ^r aus Bitektientung zweier	11
All 11 5 D. Kultur M. J. C. L. L. A.	11
Abbildung 5: Einige Koordinationsmodi von Carboxylat-Anionen mit	10
$R_x \triangleq CF_3$, CCI ₃ , Perfluoralkylgruppe	12
Abbildung 6: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von [Fe ₃ (μ_3 -O)(μ_2 -OAc) ₆ (py) ₃] ^{-[109]} ,	13
Abbildung 7: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $[M_3(\mu_3-O)(O_2CCF_3)(\mu_2-O_2CCF_3)_6(CH_3CN)]$	2
mit M = Al, Ga, In von GENCHEV. ^[51] Gelb-Al, Türkis-Ga, Lila-In, Grün-F, Rot-O, Dunkelblau-N,	
Weiß-C.	14
Abbildung 8: Al ^{III} tfa ₃ , Synthese im NMR-Röhrchen.	18
Abbildung 9: Kristallnadeln von $[GaCl_2(O_2CCF_3)]_{\infty}$ sublimiert aus rohem Ga^{III} tfa ₃ mit Spuren von	
GaCl ₃	18
Abbildung 10: Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich von 2 Theta = $5-45^{\circ}$ von den	
Kristallnadeln (blau), dem Koordinationspolymer [GaCl ₂ (O ₂ CCF ₃)] _∞ (grün) und Ga(O ₂ CCF ₃) ₃	
(orange).	19
Abbildung 11: Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich von 2 Theta = $5-45^{\circ}$ von Ga ^{III} tfa ₃ (blau) un	ıd
dem simulierten Modell des Ga ^{III} tfa ₃ ausgehend von In ^{III} tfa ₃ (grün)	20
Abbildung 12: IR-Spektren von Galliumtrichlorid (orange), Gallium(III)-trichloracetat (grün) und	
Trichloressigsäure (blau).	22
Abbildung 13: Rundkolben mit Aluminium(III)-trichloracetat (2) vor und nach Entfernen des LM.	23
Abbildung 14: Zersetzung von Aluminium(III)-trichloracetat (2) in Trichloressigsäure/n-Hexan	23
Abbildung 15: IR-Spektren von Aluminiumtrichlorid (orange). Aluminium(III)-trichloracetat (grün)	
und Trichloressigsäure (blau)	25
Abbildung 16: Farblose Kristalle von (3)	28
Abhildung 17: Asymmetrische Finheit von Verhindung 3 mit Liganden in Stiek-Darstellung. Türkis	
Ga Grau-C. Rot-O. Grün-F. Weiß-H	31
	~ 1

Abbildung 18: Die beiden unabhängigen Moleküle aus der asymmetrischen Einheit, jeweils mit einer Ebene, die durch die drei Galliumatome der zentralen Ga ₃ O-Einheit verläuft
Abbildung 19: Darstellung der drei verzerrt oktaedrischen Gallium-Koordinationspolyeder in einem der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle m Festkörper von Verbindung 3
Abbildung 20: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung 3 mit einem einzähnig
gebundenen und einem zweizähnig verbrückenden Carboxylatoliganden
Abbildung 21: Molekülpackung von 3 entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse betrachtet
Abbildung 22: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 3, betrachtet entlang der
kristallographischen <i>a</i> -Achse
Abbildung 23: Asymmetrische Einheit von Verbindung 4 mit Liganden in Stick-Darstellung. Gelb-Al,
Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H
Abbildung 24: Molekülpackung von 4 entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse betrachtet
Abbildung 25: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 4, betrachtet entlang der
kristallographischen a-Achse
Abbildung 26: Asymmetrische Einheit von Verbindung 5 mit Liganden in Wire-Darstellung. Türkis-
Ga, Grau-C, Rot-O, Oliv-Cl, Weiß-H
Abbildung 27: Molekülpackung von 5 entlang der kristallographischen a-Achse betrachtet
Abbildung 28: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 5, betrachtet entlang der
kristallographischen <i>c</i> -Achse
Abbildung 29: Asymmetrische Einheit von Verbindung 6 in Ball-and-Stick-Darstellung
Abbildung 30: Ionische Bausteine von Verbindung 6 mit Liganden in Stick-Darstellung. Türkis-Ga,
Grau-C, Rot-O, Grün-F, Oliv-Cl, Weiß-H
Abbildung 31: Koordinationspolyeder des Kations (rot) und des Anions (türkis) von Verbindung 6 51
Abbildung 32: Molekülpackung von Verbindung 6 in Blickrichtung einer der dreizähligen Achsen. 51
Abbildung 33: Packungsbild von 6 entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse betrachtet, mit farblich
markierten Koordinationspolvedern der Zentren der Kationen (rot) und Anionen (türkis)
Abbildung 34: Erweitertes Packungsbild von 6 entlang der kristallographischen c-Achse betrachtet.
mit farblich markierten Bereichen der Kationen (rot) und Anionen (türkis)
Abbildung 35: Asymmetrische Einheit von Verbindung 7 mit Liganden in Stick-Darstellung. Türkis-
Ga, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H
Abbildung 36: Beispielhafte <i>fac</i> - (links) und <i>mer</i> -Isomere (rechts) eines oktaedrischen Komplexes. 57
Abbildung 37: Koordinationspolyeder des Galliumatoms (Gal) mit den Sauerstoffatomen der
THF-Liganden (O1, O2, O3) und den Sauerstoffatomen der tfa-Liganden (O4, O5, O6) aus
Verbindung 7
Abbildung 38: Ein ausgewähltes Strukturfragment aus der Kristallstruktur von Verbindung 7 mit dem
zentralen Galliumatom und einem einzähnig gebundenen Carboxylatoliganden
Abbildung 39: Molekülpackung von 7 entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse betrachtet
Abbildung 40: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 7. betrachtet entlang der
kristallographischen <i>a</i> -Achse
Abbildung 41: Asymmetrische Einheit von Verbindung 8 mit Liganden in Stick-Darstellung. Gelb-Al.
Grau-C. Rot-O. Grün-F. Weiß-H
Abbildung 42: Molekülpackung von 8 entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse betrachtet
Abbildung 43: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 8. betrachtet entlang der
kristallographischen <i>a</i> -Achse
Abbildung 44: Ionische Bausteine der asymmetrische Einheit von Verbindung 9 mit Liganden in
Stick-Darstellung, Türkis-Ga, Grau-C, Rot-O, Grün-F, Weiß-H.
Abbildung 45: Verzerrt oktaedrisches Koordinationspolveder der Galliumatome des Kations von
Verbindung 9
Abbildung 46: Verzerrt tetraedrisches Koordinationspolveder des Galliumatoms des Anions von
Verbindung 9
Abbildung 47: Abbildung des Kations von Verbindung 9 mit einer grauen Ebene, die durch die drei
zentralen Galliumatome verläuft

Abbildung 46. Ausschnitt aus der Kristanstruktur von Verbindung 5 mit einem Zweizahing	
verbrückenden Carboxylatoliganden aus dem Kation und einem einzähnig gebundenen	
Carboxylatoliganden aus dem Anion.	70
Abbildung 49: Molekülpackung von 9 entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse betrachtet Abbildung 50: Ausgewählte Schicht von Molekülen im Kristall von 9, betrachtet entlang der	71
kristallographischen a-Achse mit farblich markierten Kationen (rot) und Anionen (türkis).	71
Abbildung 51: Beispielhafte Darstellung von Typ 1- und Typ 2-Verbindungen zum Vergleich der	
M-O-Abstände in verwandten Komplexen (M = Metall; $X = CF_3 \text{ o.ä.}; L_1 \& L_2 = O_{Donor} \text{ o.ä.})$	73
Abbildung 52: Beispielhafte Darstellung von Typ 3-Verbindungen zum Vergleich der M-O-Abst	ände
in verwandten Komplexen (M = Metall; $L_1 \& L_2 = O_{\text{Donor}} o.\ddot{a}$.)	78
Abbildung 53: Grafische Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen.	81
Abbildung 54: Graphical summary of the synthesized compounds.	83
Abbildung 55: Kombinierte Vakuum-Inertgas-Linie, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde (Sl	izze
zur Verfügung gestellt von MORSBACH ^[211]). Die wichtigsten Bauteile der kombinierten Vakuum-	
Inertgas-Linie sind: (1) Absperrhahn zur Drehschieberpumpe (min. 10 ⁻⁴ mbar), (2) Kühlfallen, (3)	
Dewar, (4) Absperrhahn zur Argonbombe, (5) und (6) PFTE-Young-Hähne, (7) Schliffhülse NS	
14/23, (8) V-Anschluss mit Hülse NS 14/32, (9) Druckmesser, (10) Überdruckventil mit	
Mineralölfüllung	84
Abbildung 56: Sublimation von Aluminiumtrichlorid über Aluminium-Gries in einer	
Sublimationsglocke.	86
Abbildung 57: RFA-Probenträger	87
Tabelle 1: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtfa (grau	im
	,
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert	3
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau	, in 3) im
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert) im 10
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren) im 10 de
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate.) im 10 de 13
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel.) im) im 10 de 13 26
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3.) im 10 de 13 26 30
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3 Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4.) im 3) im 10 de 13 26 30 38
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3 Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4 Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5) im 10 de 13 26 30 38 43
 Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate. Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4. Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 6.) im 3) im 10 de 13 26 30 38 43 48
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4. Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 6. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7.) im 3) im 10 de 13 26 30 38 43 48 56
 Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate. Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 6. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 10: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 8.) im 10 de 13 26 30 38 43 48 56 62
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3 Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4 Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5 Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5 Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7 Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7) im
Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert	1111 11111 11111 11111 11111 111111
 Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate. Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4. Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 6. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 10: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 8. Tabelle 11: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 9. Tabelle 12: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 1-Komplexen. 	1111
 Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate. Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4. Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 10: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 8. Tabelle 11: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 9. Tabelle 12: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 1-Komplexen. Tabelle 14: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 3-Komplexen. 	1111
 Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate. Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4. Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 6. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 10: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 11: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 9. Tabelle 12: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 1-Komplexen. Tabelle 13: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 3-Komplexen. Tabelle 14: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 3-Komplexen. 	1111
 Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 2: Markierung der bereits synthetisierten (grün) und noch nicht synthetisierten Mtca (grau Periodensystem. Radioaktive Elemente sind zusätzlich mit * markiert. Tabelle 3: Frequenzen der IR-Schwingungen, Wellenzahlendifferenzen und die daraus resultieren Verknüpfungsart ausgewählter Trifluoracetate. Tabelle 4: Siedepunkte einiger verwendeter Lösemittel. Tabelle 5: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 3. Tabelle 6: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4. Tabelle 7: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 5. Tabelle 8: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 6. Tabelle 9: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 10: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7. Tabelle 11: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 9. Tabelle 12: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 1-Komplexen. Tabelle 13: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 3-Komplexen. Tabelle 14: Informationen zum Aufbau und der Bindungssituation von Typ 3-Komplexen. Tabelle 15: Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen. 	1111
7.3 Literaturverzeichnis

- [1] R. Hara, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4285-4287.
- [2] L. A. Reinhardt, K. A. Sacksteder, W. W. Cleland, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 13366-13369.
- [3] J. B. Milne, *Trifluoroacetic Acid* in: *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Academic Press, Cambridge MA, **1978**, 1-52.
- [4] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 5. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2015**.
- [5] H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, Acetic Acid in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2012, 209-237.
- [6] F. Swarts, Bull. Soc. Chim. Belg., **1922**, *8*, 343-370.
- [7] R. E. Banks, J. C. Tatlow, J. Fluorine Chem., **1986**, *33*, 71-108.
- [8] J. H. Simons, W. J. Harland, J. Electrochem. Soc., **1949**, 95, 55-59.
- [9] J. H. Simons, W. H. Pearlson, T. J. Brice, W. A. Wilson, R. D. Dresdner, *J. Chem. Phys.*, 1949, 95, 59-64.
- [10] G. Siegemund, W. Schwertfeger, A. Feiring, B. Smart, F. Behr, H. Vogel, B. McKusick, *Fluorine Compounds, Organic* in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 15, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2012, 470-472.
- [11] S. S. Canan Koch, A. R. Chamberlin, Synth. Commun., 1989, 19, 829-833.
- [12] S. Takano, K. Ohashi, T. Sugihara, K. Ogasawara, Chem. Lett., 1991, 20, 203-206.
- [13] W. G. Dauben, A. Chollet, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 1583-1586.
- [14] A. McCluskey, D. M. Mayer, D. J. Young, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 5217-5218.
- [15] R. Wakharkar, M. Sahasrabuddhe, H. Borate, M. Gurjar, Synthesis, 2004, 11, 1830-1834.
- [16] R. M. Cory, B. M. Ritchie, A. M. Shrier, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 6789-6792.
- [17] S. E. López, J. Salazar, J. Fluorine Chem., 2013, 156, 73-100.
- [18] S. Mishra, E. Jeanneau, A. Bulin, G. Ledoux, B. Jouguet, D. Amans, A. Belsky, S. Daniele, C. Dujardin, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 12633-12643.
- [19] M. F. Oszajca, K. V. Kravchyk, M. Walter, F. Krieg, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, Nanoscale, 2015, 7, 16601-16605.
- [20] H. Mai, Y. Thang, R. Si, Z. Yan, L. Sun, L. You, C. Yan, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 6426-6436.
- [21] C. Li, J. Lin, J. Mater. Chem., 2010, 20, 6831-6847.
- [22] S. Mishra, S. Daniele, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 8379-8448.
- [23] E. Kemnitz, S. Mahn, T. Krahl, *ChemTexts*, **2020**, *6*, 1-27.
- [24] P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Aznar, L. N. B.
 F. Santos, J. A. P. Coutinho, B, *J. Phys. Chem.*, 2009, 113, 6803-6812.
- [25] A. Podgorsek, M. Macchiagodena, F. Ramondo, M. F. C. Gomes, A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 1753-1763.
- [26] O. Castano, A. Cavallaro, A. Palau, J. C. González, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Pinol, A. Pomar, X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, 16, 45-53.
- [27] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, *52*, 2077-2079.
- [28] T. Araki, M. Hayashi, H. Fuke, *Phys. Procedia*, **2012**, *36*, 520-525.

- [29] S. Jayakrishnan, M. Pushpavanam, B. A. Shenoi, *Surf. Technol.*, **1981**, *13*, 225-240.
- [30] F. Swarts, Bull. Soc. Chim. Belg., 1939, 48, 176.
- [31] G. S. Fujioka, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2451-2454.
- [32] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 2983-2985.
- [33] V. Reiland, *Dissertation*, Technische Universität (Kaiserslautern), 2000.
- [34] B. Kugel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2004.
- [35] A. Atatrah, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2007.
- [36] J. Parookkaran, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2007.
- [37] V. Verheyen, *Polymorphie und supramolekulare Assoziation von Bismut(II)-trifluoracetat*, Shaker Verlag, Aachen, **2013**.
- [38] V. Verheyen, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2013.
- [39] A. Davydov, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2017**.
- [40] C. D. Garner, B. Hughes, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1722-1724.
- [41] D. P. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, 1, 105-108.
- [42] P. Sartori, M. Weidenbruch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1964, 3, 376-377.
- [43] P. Sartori, M. Weidenbruch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1965, 4, 1079.
- [44] P. Sartori, M. Weidenbruch, Chem. Ber., 1967, 100, 2049-2063.
- [45] N. K. Hota, C. J. Willis, Can. J. Chem., 1968, 46, 3921-3924.
- [46] M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. (A), 1968, 3110-3114.
- [47] P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, 34, 3913-3915.
- [48] C. D. Garner, B. Hughes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1975, 17, 1-47.
- [49] R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, 1983.
- [50] C. Nikolaou, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2009.
- [51] G. Genchev, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2013**.
- [52] D. Czajkowski, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2018**.
- [53] W. Lau, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 6720-6732.
- [54] J. D. Donaldson, A. Jelen, J. Chem. Soc., 1968, (A), 1448-1450.
- [55] J. Lewis, Pure Appl. Chem., 1965, 10, 11-36.
- [56] R. E. Partch, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 3662-3663.
- [57] D. Rosmann, K.-W. Klinkhammer, A. Schmidt, Monatsh. Chem., 1996, 127, 1215-1220.
- [58] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Pearson Studium, München, **2006**.
- [59] G. J. Reiß, W. Frank, J. Schneider, *Main Group Met. Chem.*, **1995**, *18*, 287-294.
- [60] E. V. Dikarev, B. Li, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3461-3466.
- [61] K. Matsuoka, N. Komami, M. Kojima, T. Mita, K. Suzuki, S. Maeda, T. Yoshino, S. Matsunaga, J. Am. Chem. Soc., 2021, 143, 103-108.
- [62] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 6072-6079.
- [63] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, X. Feng, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *237*, 19-26.
- [64] A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1987, 2723-2736.
- [65] A. P. Sattelberger, K. W. McLaughlin, J. C. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 2880-2880.
- [66] M. Sikirica, D. Grdenic, Acta Crystallogr., **1974**, B30, 144-146.

- [67] F. Morsbach, S. Klenner, R. Pöttgen, W. Frank, *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 4814-4828.
- [68] G. Genchev, W. Frank, Acta Crystallogr., 2010, A66, 244.
- [69] D. Czajkowski, I. Simon, W. Frank, Z. Anorg. Allg. Chem., 2019, 645, 402-408.
- [70] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 91-100*, de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [71] M. J. Ingleson, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A, 2013, 109, 28-52.
- [72] W. N. Lipscomb, *Science*, **1977**, *196*, 1047-1055.
- [73] K. Karki, D. Gabel, D. Roccatano, Inorg. Chem., 2012, 51, 4894-4896.
- [74] H. R. Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, Otto Salle, Frankfurt am Main, **1968**.
- [75] C. A. López, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A, 2009, 105, 98-116.
- [76] S. G. Alexander, M. L. Cole, Eur. J. Org. Chem., 2008, 4493-4506.
- [77] H. Schnöckel, Dalton Trans., 2008, 4344-4362.
- [78] W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Shafferman, J. Chem. Soc., 1958, 3648-3652.
- [79] H. R. Appell, U.S. Patent 2,882,289, Chem. Abs., 1959, 53, 22883.
- [80] P. Sartori, J. Fazekas, J. Schnackers, J. Fluorine Chem., 1971/72, 1, 463-471.
- [81] H. C. Clark, A. L. Pickard, J. Organomet. Chem., 1968, 13, 61-71.
- [82] A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, G. McGillivray, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, *29*, 2423-2426.
- [83] E. C. Taylor, A. McKillop, German Patent 2,000,880, **1970**.
- [84] E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop, J. Am. Chem. Soc., **1969**, *92*, 2175-2177.
- [85] M. T. Gracia-López, R. González-Muniz, M. T. Molinero, J. Del Rio, J. Med. Chem., 1988, 31, 295-300.
- [86] J. M. Briody, G. L. Marshall, Synthesis, 1982, 11, 939-940.
- [87] C. Fritz, G. Scholz, M. Feist, E. Kemnitz, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 11351-11360.
- [88] S. Kumar, R. Thomann, T. Nann, J. Mater. Res., 2006, 21, 543-546.
- [89] I. B. Sivaev, M. Y. Stogniy, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2019, 68, 217-253.
- [90] S. J. Raheem, B. W. Schmidt, V. R. Solomon, A. K. Salih, E. W. Price, *Bioconjugate Chem.*, 2021, 32, 1204-1213.
- [91] W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 5515-5517.
- [92] 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*, **2017**, *36*, 109-113.
- [93] S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki, M. Tada, T. Kimura, J. Fluorine Chem., 2000, 105, 65-70.
- [94] M. A. Uvarova, S. E. Nefedov, Russ. J. Coord. Chem., 2020, 46, 608-621.
- [95] I. V. Morozov, E. V. Karpova, T. Y. Glazunova, A. I. Boltalin, M. A. Zakharov, D. S. Tereshchenko, A. A. Fedorova, S. I. Troyanov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2016**, *42*, 647-661.
- [96] H. Hatop, M. Ferbinteanu, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Schiefer, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1022-1025.
- [97] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2003**.
- [98] J. Dumas, Ann. Chem. Pharm., 1839, 32, 101-119.
- [99] J. Liu, X. Chen, D. X. Liu, J. Xue, F. Li, Z. Lv, Rev. Roum. Chim., 2018, 63, 235-244.
- [100] IARC Working Group, Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum., 2004, 84, 1-477.
- [101] P. S. Collins, J. Dermatol. Surg. Oncol., 1989, 15, 933-940.

- [102] D. de Oliveira, D. F. de Andrade, E. G. de Oliveria, R. C. R. Beck, *Heliyon*, **2020**, *6*, e03098.
- [103] L. Stasiak, S. Blazejak, Pol. J. Food Nutr. Sci., 2009, 59, 17-23.
- [104] W. P. Coleman III, J. M. Futrell, J. Dermatol. Surg. Oncol., 1994, 20, 76-80.
- [105] A. Weitzmann, *Dissertation*, Universität des Saarlandes 2006.
- [106] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, Acta Crystallogr., 2016, B72, 171-179.
- [107] F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1062-1064.
- [108] G. A. Hall, F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 613-616.
- [109] A. P. Krapcho, P. S. Huyffer, J. Org. Chem., 1963, 13, 2904-2905.
- [110] G. P. Tilley, J. E. Roberts, Inorg. Chem., 1963, 2, 745-746.
- [111] K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1125-1126.
- [112] G. Möhlmann, K. Starke, Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, 163, 249-253.
- [113] G. Möhlmann, K. Starke, Z. Anorg. Allg. Chem., 1970, 374, 77-85.
- [114] T. R. Koch, P. P. Wickham, J. Org. Chem., 1979, 44, 157-159.
- [115] E. V. Dehmlow, K. H. Franke, Z. Naturforsch., 1978, 33b, 686-687.
- [116] F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 571-577.
- [117] J. L. Larson, R. J. Bull, Toxicol. Appl. Pharmacol., 1992, 115, 268-277.
- [118] R. J. Bull, I. M. Sanchez, M. A. Nelson, J. L. Larson, A. J. Lansing, *Toxicology*, **1990**, 63, 341-359.
- [119] R. J. Bull, Environ. Health Perspect., 2000, 108, 241-259.
- [120] S. Kim, W. Choi, J. Phys. Chem., 2002, 106, 13311-13317.
- [121] S. Singh, D. Saini, G. Kaur, S. K. Mehta, R. Kaur, V. Ferretti, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *419*, 13-18.
- [122] A. V. R. Warrier, R. S. Krishnan, Spectrochim. Acta, 1971, 27a, 1243-1246.
- [123] S. Singh, D. Saini, S. K. Mehta, R. Kaur, V. Ferretti, J. Therm. Anal. Calorim., 2014, 117, 473-480.
- [124] S.-G. Teoh, S.-H. Ang, E.-S. Looi, C.-A- Koek, S.-B. Teo, H.-K. Fun, J. Organomet. Chem., 1997, 527, 15-19.
- [125] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, *Polyhedron*, 2006, 25, 1391-1398.
- [126] J. Powell, M. Horvath, A. Lough, J. Organomet. Chem., 1993, 456, C27-C28.
- [127] A. N. Belyaev, A. V. Eremin, S. A. Simanova, N. V. Evreinova, Russ. J. Coord. Chem., 2004, 30, 262-268.
- [128] J. Legendziewicz, G. Oczko, Polyhedron, 1991, 10, 1921-1928.
- [129] M. Nakashima, M. Mikuriya, Y. Muto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, 58, 968-973.
- [130] K. A. A. Babu, G. Peramaiyan, M. NizamMohideen, R. Mohan, *Acta Crystallogr.*, **2014**, *E70*, 391-392.
- [131] H.-L- Tsai, T.-Y. Jwo, C.-I. Yang, C.-S- Wur, G.-H. Lee, Y. Wang, J. Chin. Chem. Soc., 2003, 50, 1139-1146.
- [132] A. M. Bond, R. J. H. Clark, D. G. Humphrey, P. Panayiotopoulos, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 1845-1852.
- [133] A. V. Savchenkov, A. S. Uhanov, M. S. Grigoriev, A. M. Fedoseev, D. V. Pushkin, L. B. Serezhkina, V. N. Serezhkin, *Dalton Trans.*, 2021, 50, 4210-4218.
- [134] T. Lis, V. Kinzhybalo, K. Zieba, Acta Crystallogr., 2005, E61, 2382-2384.
- [135] A. E. Lesnov, E. A. Sazonova, P. T. Pavlov, Russ. J. Gen. Chem., 2005, 75, 298-302.

- [136] L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.*, 2008, 755-766.
- [137] A. B. Blake, A. Yavari, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985, 2509-2520.
- [138] M. Puri, R. D. Verma, Monatsh. Chem., 1984, 115, 533-539.
- [139] A. B. Blake, E. Sinn, A. Yavari, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, 45-49.
- [140] H. K. S. de Souza, E. A. Sousa, M. D. M. Paiva, F. M. M. Borges, D. M. A. Melo, D. Scatena, J. Therm. Anal. Calorim., 2008, 93, 959-962.
- [141] A. F. Neto, A. Donizete, L. Borges, I. P. de Arruda Campos, J. Miller, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1997, 27, 1543-1551.
- [142] G. Timco, R. Pritchard, G. Whitehead, R. Winpenny, Chem. J. Mold., 2022, 17, 9-17.
- [143] Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, Organometallics, 1996, 15, 2213-2226.
- [144] H. U. Kibbel, Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, 359, 203-213.
- [145] S. Uemura, H. Miyoshi, M. Wakasugi, M. Okano, O. Itoh, T. Izumi, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 553-554.
- [146] A. Y. Usyarinskii, V. I. Bregadze, Russ. Chem. Rev., 1988, 57, 1054-1068.
- [147] R. Dallenbach, P. Tissot, J. Therm. Anal. Calorim., 1977, 11, 61-69.
- [148] G. B. Deacon, R. J. Phillips, Coord. Chem. Rev., 1980, 33, 227-250.
- [149] F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, Inorg. Chem., 1982, 21, 3316-3321.
- [150] R. L. Lieberman, A. Bino, N. Mirsky, D. A. Summers, R. C. Thompson, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 297, 1-5.
- [151] J. P. Bourke, E. Karu, R. D. Cannon, Inorg. Chem., 1996, 35, 1577-1581.
- [152] K. J. Schenk, H. U. Güdel, Inorg. Chem., 1982, 21, 2253-2256.
- [153] L. A. Welo, Philos. Mag. J. Sci. London, 1928, 6, 481-509.
- [154] A. R. E. Baikie, M. B. Hursthouse, L. New, P. Thornton, R. G. White, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 15, 684-685.
- [155] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans, G. Christou, Inorg. Chem., 1997, 36, 2352-2360.
- [156] K. S. Gavrilenko, A. Vértes, G. Vanko, L. F. Kiss, A. W. Addison, T. Weyhermüller, V. V. Ravlishchuk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 3347-3355.
- [157] J. Li, F. Zhang, Q. Shi, J. Wang, Y. Wang, Z. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, 5, 51-55.
- [158] C. Canada-Vilalta, W. E. Streib, J. C. Huffman, T. A. O'Brien, E. R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 101-115.
- [159] J.-X. Dai, F.-H. Wu, A. Rothenberger, Q.-F. Zhang, Z. Naturforsch., 2007, 62b, 1117-1122.
- [160] G. Wu, Y. Zhang, L. Ribaud, P. Coppens, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6078-6083.
- [161] S. J. Lippard, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 344-361.
- [162] C. Wilson, B. B. Iversen, J. Overgaard, F. K. Larsen, G. Wu, S. P. Palii, G. A. Timco, N. V. Gerbeleu, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 11370-11379.
- [163] G. Powell, D. T. Richens, A. Bino, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *232*, 167-170.
- [164] M. Abe, Y. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, 65, 1585-1590.
- [165] M. Ardon, F. A. Cotton, Z. Dori, A. Fang, M. Kapon, G. M. Reisner, M. Shaia, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 5394-5398.
- [166] O. Almog, A. Bino, D. Garfinkel-Shweky, Inorg. Chim. Acta, 1993, 213, 99-102.
- [167] M. T. Andras, S. A. Duraj, A. F. Hepp, P. E. Fanwick, M. M. Bodnar, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 787-788.

- [168] E. C. Sanudo, C. A. Muryn, M. A. Helliwell, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2007, 801-803.
- [169] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, Spectrochim. Acta, 2012, A85, 17-24.
- [170] B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature*, **1965**, 205, 694-695.
- [171] O. Sadeghi, M. M. Amini, S. W. Ng, Acta Crystallogr., 2010, E66, 101.
- [172] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., Canada, **1986**.
- [173] S. A. Fouda, G. L. Rempel, Inorg. Chem., 1979, 18, 1-8.
- [174] C. Bilgrien, S. Davis, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 3787-3788.
- [175] E. V. Dikarev, B. Li, J. Clust. Sci., 2004, 15, 437-449.
- [176] M. Lu, T. Chen, M. Wang, G. Jiang, T. Lu, G. Jiang, J. Du, J. Mol. Struct., 2014, 1060, 131-137.
- [177] R. Manchanda, Inorg. Chim. Acta, 1996, 245, 91-95.
- [178] A. K. Singh, A. K. Singh, Spectrochim. Acta, 2012, A96, 986-991.
- [179] S. A. Fouda, B. C. Y. Hui, G. L. Rempel, Inorg. Chem., 1978, 17, 3213-3220.
- [180] S. Ito, K. Inoue, M. Mastumoto, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 6450-6452.
- [181] K. W. Rillings, J. E. Roberts, Thermochim. Acta, 1974, 10, 285-298.
- [182] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [183] P. L. Larkin, IR and Raman Spectroscopy, Elseveir, San Diego, 2011.
- [184] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*, Wiley-VCH, New York, **1986**.
- [185] J. Baran, A. J. Barnes, B. Engelen, M. Panthöfer, A. Pietraszko, H. Ratajczak, M. Sledz, J. Mol. Struct., 2000, 550-551, 21-41.
- [186] R. E. Kagarise, J. Chem. Phys., 1957, 27, 519-522.
- [187] Y. Mido, T. Kawashita, K. Suzuki, J. Morcillo, M. V. Garcia, J. Mol. Struct., 1987, 162, 169-182.
- [188] Sicherheitsdatenblatt, Sigma Aldrich, Dezember 2022.
- [189] F. Neufingerl, O. Urban, M. Viehauser, *Chemie 1: Allgemeine und anorganische Chemie*, Jugend & Volk, Berlin, **2006**.
- [190] R. W. H. Small, Acta Crystallogr., 1982, B38, 2886-2887.
- [191] M. A. Uvarova, S. E. Nefedov, Russ. J. Coord. Chem., 2021, 66, 839-851.
- [192] J. E. Huheey, E. A. Kreiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [193] N. Fuson, M.-L. Josien, E. A. Jones, J. R. Lawson, J. Chem. Phys., 1952, 20, 1627-1634.
- [194] G. A. Crowder, Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 1873-1877.
- [195] R. L. Redington, K. C. Lin, Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 2445-2460.
- [196] J. A. Faniran, K. S. Patel, Spectrochim. Acta, 1976, 32A, 1351-1354.
- [197] F. E. Malherbe, H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1607-1608.
- [198] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 2832-2838.
- [199] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Tübingen, **2012**.
- [200] H. F. Shurvell, M. C. Southby, Vib. Spectrosc., 1997, 15, 137-146.
- [201] F. A. Cotton, M. W. Extine, G. W. Rice, Inorg. Chem., 1978, 17, 176-186.

- [202] E. V. Dikarev, T. G. Gray, B. Li, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 1721-1724.
- [203] G. Bacic, C. D. Rankine, J. D. Masuda, D. A. Wann, S. T. Barry, *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 996-1005.
- [204] C. P. Guntlin, S. T. Ochsenbein, M. Wörle, R. Erni, K. V. Kravchyk, M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 1249-1256.
- [205] E. V. Karpova, A. I. Boltalin, M. A. Zakharov, N. I. Sorokina, Y. M. Korenev, S. I. Troyanov, Z. Anorg. Allg. Chem., 1998, 624, 741-744.
- [206] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [207] E. C. Ashby, R. D. Schwartz, 1, J. Chem. Educ., 1974, 51, 65-68.
- [208] A. Stock, O. Priess, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1918, 47, 154-156.
- [209] A. Stock, C. Somieski, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1916, 49, 111-157.
- [210] E. Wiberg, Chem. Ber., 1950, 83, 15-76.
- [211] F. Morsbach, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2022.
- [212] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1954**.
- [213] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Elsevier, Oxford, **2009**.
- [214] Merck, *Trocknungsmittel*, Internet Version, 2011.
- [215] PerkinElmer Inc., Spectrum 10, Waltham, MA, USA, 2008.
- [216] M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik, Resultec analytical equipment*, Illerkirchenberg, Germany, **1999**.
- [217] OriginLab, OriginPro 9, Northampton, MA, 2022.
- [218] Bruker, Opus, 6.5 ed., Billerica, Massachusetts, 2009.
- [219] Elementar Analysesysteme GmbH, vario MICRO cube, Ver. 3.1.12 ed., 2015.
- [220] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, 29, 2176-2179.
- [221] A. A. Coelho, *TOPAS, Vol. 5*, TOPAS-Academic, Brisbane, 2012.
- [222] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, *Appl. Crystallogr.*, **2000**, *33*, 1180-1186.
- [223] N. G. Connelly, T. Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations* RSC, Cambridge, 2005.
- [224] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Vol. 8, Springer, Marburg, 2015.
- [225] G. Sheldrick, Acta Crystallogr., 2008, A 64, 112-122.
- [226] C. H. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, J. App. Cryst., 2011, 44, 1281-1284.
- [227] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., 2015, A71, 3-8.
- [228] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., 2015, C71, 3-8.
- [229] K. Brandenburg, *DIAMOND*, 4.6.8 ed., Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, 2018.

7.4 Daten der Einkristallstrukturanalyse

Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $[Å^2]$ von **3**:

	x	у	z	$U_{\rm iso}$ */ $U_{\rm eq}$
Ga1	0.11491 (2)	-0.12983 (2)	0.37233 (2)	0.01491 (5)
Ga2	0.06518 (2)	0.12303 (2)	0.34108 (2)	0.01508 (5)
Ga3	0.14887 (2)	0.10416 (2)	0.41821 (2)	0.01323 (4)
01	0.11000 (6)	0.03195 (11)	0.37740 (3)	0.0142 (2)
Ga4	0.57953 (2)	0.42942 (2)	0.34097 (2)	0.01341 (4)
Ga5	0.65821 (2)	0.43349 (2)	0.41932 (2)	0.01484 (5)
Ga6	0.62738 (2)	0.67637 (2)	0.37607 (2)	0.01433 (5)
O20	0.62183 (6)	0.51407 (11)	0.37866 (3)	0.0139 (2)
F1	-0.08385 (13)	0.35395 (19)	0.27061 (5)	0.0981 (8)
F2	0.02928 (13)	0.37044 (16)	0.25158 (5)	0.0837 (7)
F3	-0.05274 (12)	0.26943 (17)	0.22351 (4)	0.0769 (6)
C1	-0.00328 (12)	0.18980 (19)	0.27590 (5)	0.0265 (4)
C2	-0.02843 (17)	0.2974 (2)	0.25566 (6)	0.0454 (7)
O2	0.02355 (8)	0.21964 (11)	0.30591 (3)	0.0208 (3)
F5	0.28455 (7)	0.42007 (11)	0.38012 (4)	0.0367 (3)
C5	0.11088 (14)	-0.47375 (18)	0.40579 (6)	0.0314 (5)
H5A	0.135890	-0.518086	0.424965	0.038*
H5B	0.059304	-0.448109	0.413592	0.038*
05	0.10178 (8)	-0.54590 (12)	0.37611 (4)	0.0287 (3)
F4	0.32333 (7)	0.28666 (13)	0.34567 (4)	0.0439 (4)
C4	0.06487 (12)	-0.48237 (18)	0.34859 (6)	0.0278 (5)
H4A	0.012253	-0.459389	0.355733	0.033*
H4B	0.059409	-0.532540	0.327832	0.033*
04	0.12032 (8)	-0.30447 (11)	0.37018 (3)	0.0215 (3)
F6	0.24117 (7)	0.41337 (11)	0.32731 (3)	0.0356 (3)
C6	0.15939 (12)	-0.37028 (16)	0.39757 (5)	0.0254 (5)
H6A	0.166454	-0.321653	0.418584	0.030*
H6B	0.211139	-0.395245	0.389811	0.030*
O 6	0.19461 (7)	0.16709 (11)	0.46388 (3)	0.0187 (3)
08	0.20199 (7)	0.23480 (11)	0.39684 (3)	0.0194 (3)
F8	-0.07870 (7)	0.39387 (11)	0.39773 (3)	0.0351 (3)
C8	0.30370 (11)	0.14214 (17)	0.50264 (5)	0.0221 (4)
H8A	0.327893	0.090932	0.520405	0.027*
H8B	0.338441	0.145452	0.482493	0.027*
07	0.29489 (8)	0.25501 (12)	0.51671 (3)	0.0247 (3)
F7	-0.02560 (7)	0.37605 (12)	0.44837 (3)	0.0359 (3)
C7	0.22689 (10)	0.09331 (17)	0.49133 (5)	0.0181 (4)
H7A	0.233534	0.013529	0.482547	0.022*
H7B	0.191419	0.090928	0.511239	0.022*
F9	-0.11128 (6)	0.25386 (12)	0.43084 (3)	0.0355 (3)
C9	0.26189 (11)	0.32940 (17)	0.49052 (5)	0.0235 (4)
H9A	0.298117	0.335945	0.470979	0.028*
H9B	0.254504	0.407615	0.500376	0.028*
09	0.15372 (7)	0.23380 (12)	0.34187 (3)	0.0202 (3)
O10	0.05979 (7)	0.20334 (11)	0.42734 (3)	0.0196 (3)

F10	0.24813 (9)	-0.17017 (14)	0.27208 (4)	0.0538 (4)
C10	0.18500 (11)	0.28377 (16)	0.47712 (5)	0.0204 (4)
H10A	0.147150	0.283475	0.496128	0.025*
H10B	0.164703	0.334623	0.458336	0.025*
F12	0.20176 (9)	-0.02113 (16)	0.24748 (3)	0.0579 (5)
C12	0.26202 (11)	0.34969 (18)	0.35454 (6)	0.0259 (4)
012	0.12760 (8)	0.03850 (12)	0.30501 (3)	0.0249 (3)
011	0.00469 (7)	0.22044 (11)	0.37399 (3)	0.0185 (3)
F11	0.29048 (8)	-0.00580 (17)	0.28682 (5)	0.0656 (5)
C11	0.19819 (10)	0.26607 (16)	0.36554 (5)	0.0165 (4)
013	0.16684 (8)	-0.13146 (12)	0.32739 (3)	0.0229 (3)
F13	-0.16246 (7)	-0.11017 (12)	0.36062 (3)	0.0370 (3)
C13	0.01072 (10)	0.24009 (16)	0.40554 (5)	0.0161 (3)
014	-0.02930(7)	0.02403 (12)	0.33721 (3)	0.0224 (3)
F14	-0.11829 (7)	-0.24177 (11)	0.32732 (3)	0.0325 (3)
C14	-0.05223 (11)	0.31787 (18)	0.42081 (5)	0.0218 (4)
O16	0.22145 (7)	-0.14687 (11)	0.39288 (4)	0.0219 (3)
F16	0.35390 (7)	-0.23129 (11)	0.41555 (4)	0.0386 (3)
C16	0.16724 (10)	-0.05079 (17)	0.30598 (5)	0.0195 (4)
015	0.01255 (7)	-0.15507 (11)	0.35061 (3)	0.0207 (3)
F15	-0.15120 (7)	-0.07737 (12)	0.30598 (3)	0.0359 (3)
C18	-0.03625 (10)	-0.08146 (16)	0.34076 (5)	0.0165 (4)
O18	0.06705 (8)	-0.16373 (11)	0.41781 (3)	0.0211 (3)
F18	0.39309 (8)	-0.08095 (14)	0.38996 (5)	0.0568 (5)
017	0.25009 (7)	0.02253 (11)	0.41858 (3)	0.0191 (3)
F17	0.37618 (9)	-0.07686 (16)	0.44449 (4)	0.0707 (6)
C17	0.22735 (12)	-0.0620 (2)	0.27725 (5)	0.0290 (5)
019	0.10326 (7)	-0.01050 (11)	0.45039 (3)	0.0185 (3)
F19	-0.03998 (7)	-0.10731 (12)	0.47895 (3)	0.0362 (3)
C19	-0.11856 (11)	-0.12948 (17)	0.33315 (5)	0.0209 (4)
F20	0.01943 (7)	-0.26937 (11)	0.47355 (3)	0.0319 (3)
C20	0.26458 (10)	-0.07694 (16)	0.40808 (5)	0.0164 (4)
F22	0.77947 (8)	0.20681 (11)	0.52767 (3)	0.0392 (3)
C22	0.07123 (10)	-0.10535 (16)	0.44509 (5)	0.0156 (3)
022	0.70777 (11)	0.18162 (14)	0.46662 (4)	0.0420 (4)
021	0.69712 (8)	0.37545 (12)	0.46230 (3)	0.0237 (3)
F21	0.06868 (7)	-0.13575 (11)	0.50586 (3)	0.0325 (3)
<u>C21</u>	0.34865 (11)	-0.11831 (18)	0.41509 (6)	0.0259 (4)
023	0.63348 (8)	0.85225 (11)	0.37382 (3)	0.0195 (3)
F23	0.72153 (8)	0.37051 (12)	0.53187(3)	0.0352 (3)
C23	0.02980 (11)	-0.15642 (18)	0.4/654 (5)	0.0219 (4)
<u> </u>	0.60177(9)	1.090/3 (13)	0.3/9/5(4)	0.0283(3)
f 24	0.82/81(/)	0.33908 (13)	0.504/6(4)	0.0418(3)
025	0.71099(11)	0.28009(17)	0.4/589(5)	0.0208(4)
U25 E25	0.33313(7)	0.55/21(12)	0.29924(3)	0.0182(3)
F 25	0.83230(7)	0.20041(13) 0.20412(19)	0.55/55(4)	0.049/(4)
025	0.70122(11)	0.30413(18) 0.20016(14)	0.31028(3)	0.0240(4)
U20 E26	0.4/22/(8) 0.74947(7)	0.20910(14) 0.12695(12)	0.24230(4) 0.22244(2)	0.0319(4)
Г 20	0.74047(7)	0.13003(12) 0.02154(16)	0.32344(3)	0.0308(3)
C20	0.00702(11)	0.92134(10)	0.40193(3)	0.0207(4)

H26A	0.717911	0.952574	0.395013	0.025*
H26B	0.675095	0.873003	0.422914	0.025*
O28	0.71918 (7)	0.31905 (12)	0.39256 (3)	0.0208 (3)
F28	0.39387 (6)	0.29116 (11)	0.42169 (3)	0.0324 (3)
C28	0.57033 (12)	1.02336 (18)	0.35179 (5)	0.0273 (5)
H28A	0.563312	1.073088	0.331015	0.033*
H28B	0.518738	0.993740	0.358258	0.033*
O27	0.66078 (7)	0.31185 (11)	0.33963 (3)	0.0199 (3)
F27	0.80201 (8)	0.13588 (12)	0.37406 (4)	0.0438 (4)
C27	0.61309 (12)	1.01889 (17)	0.40981 (5)	0.0245 (4)
H27A	0.562585	0.987412	0.417101	0.029*
H27B	0.634918	1.065660	0.429217	0.029*
O29	0.51072 (7)	0.32998 (11)	0.36752 (3)	0.0186 (3)
F29	0.42506 (7)	0.15278 (11)	0.38744 (3)	0.0321 (3)
C29	0.62191 (12)	0.92338 (17)	0.34303 (5)	0.0223 (4)
H29A	0.597707	0.876865	0.324131	0.027*
H29B	0.672464	0.952298	0.334946	0.027*
O30	0.56826 (7)	0.32698 (11)	0.42074 (3)	0.0195 (3)
F30	0.47382 (7)	0.16043 (11)	0.43925 (3)	0.0303 (3)
C30	0.58002 (11)	0.31386 (19)	0.26817 (5)	0.0244 (4)
H30A	0.635754	0.307457	0.274514	0.029*
H30B	0.573514	0.378164	0.251372	0.029*
031	0.75604 (7)	0.52719 (12)	0.42277 (3)	0.0229 (3)
F31	0.85688 (7)	0.77774 (11)	0.42947 (3)	0.0332 (3)
C31	0.55206 (12)	0.2026 (2)	0.25192 (6)	0.0292 (5)
H31A	0.582756	0.185911	0.231035	0.035*
H31B	0.560180	0.138413	0.268621	0.035*
032	0.73324 (7)	0.69476 (11)	0.39497 (3)	0.0206 (3)
F32	0.90102 (7)	0.65056 (12)	0.39426 (3)	0.0349 (3)
C32	0.42894 (12)	0.2322 (2)	0.27270 (6)	0.0307 (5)
H32A	0.436773	0.168429	0.289581	0.037*
H32B	0.373061	0.235525	0.266400	0.037*
033	0.60049 (8)	0.54067 (12)	0.45028 (3)	0.0213 (3)
F33	0.88616 (7)	0.60770(11)	0.44792 (3)	0.0325 (3)
	0.45312 (10)	0.34414 (19)	0.28925 (5)	0.0251 (4)
HJJA	0.444643	0.408593	0.2/26/0	0.030*
H33B	0.421692	0.358940	0.310046	0.030^{*}
U34 E24	0.57890(7)	0.70027(11)	0.42083(3)	0.0199(3)
Г34 С34	0.34003 (7)	0.04238(12)	0.30037(3)	0.0331(3)
035	0.67530 (8)	0.28538(10) 0.68147(12)	0.30211(3)	0.01/4(4)
F35	0.52071 (8)	0.00147(12)	0.32339(3)	0.0210(3)
C35	0.77458 (11)	0.79080 (11)	0.34913 (6)	0.0303(3)
036	0.63856 (7)	0.51255 (12)	0.37513(0)	0.0230(4)
F36	0.45017 (7)	0.64542 (13)	0.30313(3) 0.47002(4)	0.0210(3)
C36	0.51815(10)	0.30000 (15)	0 39884 (5)	0.0155 (3)
037	0.52418 (7)	0.70528 (11)	0 35364 (3)	0.0214 (3)
F37	0.79193 (9)	0.57069 (17)	0.28015 (5)	0.0738 (6)
C37	0.45201 (11)	0.22347 (18)	0.41188 (5)	0.0216 (4)
038	0.48908 (7)	0.53106 (12)	0.33256 (3)	0.0214 (3)

7	Anhang
---	--------

F38	0.74514 (9)	0.73714 (14)	0.27170 (4)	0.0524 (4)
C38	0.77267 (10)	0.62461 (16)	0.41238 (5)	0.0160 (4)
C39	0.85585 (10)	0.66605 (18)	0.42136 (5)	0.0213 (4)
F39	0.69370(11)	0.59192 (18)	0.24608 (4)	0.0777 (7)
C3	0.11034 (12)	-0.37571 (17)	0.33932 (5)	0.0227 (4)
H3A	0.161619	-0.398140	0.330382	0.027*
H3B	0.082281	-0.331685	0.320932	0.027*
03	-0.01153 (10)	0.09597 (15)	0.26301 (4)	0.0404 (4)
C40	0.57351 (10)	0.63874 (17)	0.44614 (5)	0.0174 (4)
F40	0.34646 (8)	0.65135 (16)	0.34718 (5)	0.0602 (5)
C41	0.52230 (11)	0.68225 (18)	0.47577 (5)	0.0224 (4)
F41	0.40045 (8)	0.79749 (12)	0.32476 (5)	0.0555 (4)
C43	0.67410 (10)	0.60606 (17)	0.30634 (5)	0.0179 (4)
F42	0.38263 (9)	0.64613 (14)	0.29470 (4)	0.0572 (5)
C44	0.72549 (14)	0.6283 (2)	0.27496 (6)	0.0349 (6)
C45	0.47974 (10)	0.63576 (17)	0.33862 (5)	0.0170 (4)
C46	0.40085 (11)	0.68442 (19)	0.32581 (6)	0.0285 (5)

Atomauslenkungsparameter [Å²] von $\mathbf{3}$:

	<i>U</i> ¹¹	U^{22}	U ³³	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0.02024 (9)	0.01014 (10)	0.01412 (9)	0.00072 (7)	-0.00537 (8)	-0.00026 (7)
Ga2	0.02026 (9)	0.01194 (10)	0.01284 (9)	0.00078 (7)	-0.00461 (8)	0.00132 (7)
Ga3	0.01581 (9)	0.01112 (10)	0.01261 (9)	-0.00015 (7)	-0.00396 (7)	-0.00030(7)
01	0.0202 (6)	0.0106 (6)	0.0117 (6)	0.0002 (5)	-0.0045 (5)	0.0006 (5)
Ga4	0.01567 (9)	0.01317 (10)	0.01129 (9)	-0.00083 (7)	-0.00241 (7)	-0.00076 (7)
Ga5	0.01926 (9)	0.01277 (10)	0.01228 (9)	0.00044 (7)	-0.00478 (7)	0.00078 (7)
Ga6	0.01875 (9)	0.01142 (10)	0.01265 (9)	0.00018 (7)	-0.00410(7)	-0.00008 (7)
O20	0.0183 (6)	0.0119 (6)	0.0113 (6)	-0.0010 (5)	-0.0040 (5)	-0.0012 (5)
F1	0.1301 (18)	0.0978 (16)	0.0664 (13)	0.0848 (15)	0.0016 (12)	0.0246 (12)
F2	0.1269 (17)	0.0553 (12)	0.0678 (13)	-0.0235 (12)	-0.0291 (12)	0.0372 (10)
F3	0.1170 (15)	0.0797 (13)	0.0322 (9)	0.0098 (12)	-0.0411 (9)	0.0138 (9)
C1	0.0314 (10)	0.0309 (12)	0.0169 (9)	0.0023 (9)	-0.0069 (8)	0.0014 (9)
C2	0.0677 (17)	0.0442 (16)	0.0234 (12)	0.0060 (14)	-0.0193 (12)	0.0099 (11)
02	0.0304 (7)	0.0170 (7)	0.0147 (6)	0.0024 (5)	-0.0062(5)	0.0016 (5)
F5	0.0332 (6)	0.0271 (7)	0.0492 (8)	-0.0139 (5)	-0.0108 (6)	0.0059 (6)
C5	0.0489 (13)	0.0158 (10)	0.0292 (11)	-0.0001 (9)	-0.0074 (10)	0.0038 (9)
05	0.0379 (8)	0.0123 (7)	0.0357 (9)	-0.0008 (6)	-0.0093 (7)	0.0004 (6)
F4	0.0239 (6)	0.0476 (9)	0.0608 (10)	0.0074 (6)	0.0168 (6)	0.0127 (7)
C4	0.0320 (10)	0.0168 (10)	0.0341 (11)	-0.0003 (8)	-0.0138 (9)	-0.0045 (9)
04	0.0328 (7)	0.0116 (7)	0.0194 (6)	0.0015 (5)	-0.0126 (6)	-0.0004 (5)
F6	0.0350 (7)	0.0335 (8)	0.0382 (7)	-0.0066 (6)	0.0008 (6)	0.0201 (6)
C6	0.0394 (11)	0.0119 (9)	0.0240 (10)	0.0017 (8)	-0.0187 (9)	0.0022 (8)
06	0.0267 (6)	0.0119 (6)	0.0171 (6)	0.0016 (5)	-0.0099(5)	-0.0019 (5)
08	0.0247 (6)	0.0143 (7)	0.0191 (7)	-0.0030(5)	-0.0037 (5)	0.0013 (5)
F8	0.0418 (7)	0.0325 (7)	0.0311 (7)	0.0220 (6)	0.0028 (6)	0.0059 (6)
C8	0.0235 (9)	0.0223 (10)	0.0202 (9)	-0.0008(8)	-0.0079(8)	-0.0017(8)
07	0.0296 (7)	0.0220 (8)	0.0220 (7)	-0.0046(6)	-0.0098(6)	-0.0023(6)
F7	0.0359 (7)	0.0377 (8)	0.0339 (7)	0.0121 (6)	-0.0064(6)	-0.0180(6)

C7	0.0231 (8)	0.0161 (9)	0.0149 (8)	-0.0004 (7)	-0.0045 (7)	0.0014 (7)
F9	0.0227 (6)	0.0449 (8)	0.0391 (8)	0.0005 (6)	0.0083 (5)	0.0033 (6)
C9	0.0298 (10)	0.0180 (10)	0.0224 (10)	-0.0052 (8)	-0.0037 (8)	-0.0003 (8)
09	0.0235 (6)	0.0195 (7)	0.0176 (6)	-0.0019 (5)	-0.0023 (5)	0.0030 (5)
O10	0.0210 (6)	0.0207 (7)	0.0171 (6)	0.0052 (5)	-0.0051 (5)	-0.0027 (5)
F10	0.0644 (10)	0.0478 (10)	0.0501 (9)	0.0235 (8)	0.0229 (8)	-0.0027 (8)
C10	0.0266 (9)	0.0136 (9)	0.0208 (9)	0.0005 (7)	-0.0052(8)	-0.0051 (7)
F12	0.0590 (9)	0.0929 (13)	0.0224 (7)	0.0335 (9)	0.0131 (7)	0.0186 (8)
C12	0.0200 (9)	0.0220 (11)	0.0357 (12)	-0.0013 (8)	0.0004 (9)	0.0073 (9)
012	0.0365 (7)	0.0232 (8)	0.0149 (6)	0.0095 (6)	-0.0002 (6)	0.0018 (6)
011	0.0219 (6)	0.0183 (7)	0.0152 (6)	0.0040 (5)	-0.0034 (5)	0.0002 (5)
F11	0.0353 (8)	0.0940 (15)	0.0680 (11)	-0.0238 (9)	0.0146 (8)	-0.0155 (10)
C11	0.0169 (8)	0.0110 (8)	0.0217 (9)	0.0025 (6)	0.0017 (7)	0.0011 (7)
013	0.0316 (7)	0.0167 (7)	0.0203 (7)	0.0051 (6)	0.0018 (6)	-0.0007 (6)
F13	0.0299 (6)	0.0424 (8)	0.0393 (8)	-0.0037 (6)	0.0135 (6)	-0.0044 (6)
C13	0.0152 (7)	0.0132 (9)	0.0197 (9)	-0.0024 (6)	-0.0010(7)	0.0006 (7)
014	0.0231 (6)	0.0161 (7)	0.0277 (7)	-0.0006(5)	-0.0090 (6)	0.0036 (6)
F14	0.0306 (6)	0.0205 (6)	0.0458 (8)	-0.0063(5)	-0.0090 (6)	-0.0067 (6)
C14	0.0222 (9)	0.0219 (10)	0.0212 (9)	0.0033 (8)	-0.0014 (8)	-0.0009 (8)
016	0.0233 (6)	0.0148 (7)	0.0271 (7)	0.0026 (5)	-0.0102 (6)	-0.0021 (6)
F16	0.0274 (6)	0.0210 (7)	0.0671 (10)	0.0076 (5)	-0.0064 (6)	0.0060 (6)
C16	0.0212 (8)	0.0201 (10)	0.0169 (9)	0.0007 (7)	-0.0050(7)	-0.0021 (7)
015	0.0222 (6)	0.0154 (7)	0.0241 (7)	-0.0003 (5)	-0.0092 (5)	-0.0018 (5)
F15	0.0289 (6)	0.0404 (8)	0.0376 (7)	-0.0070 (6)	-0.0182 (6)	0.0128 (6)
C18	0.0186 (8)	0.0180 (9)	0.0128 (8)	-0.0004 (7)	-0.0015 (7)	-0.0025 (7)
O18	0.0308 (7)	0.0158 (7)	0.0166 (6)	-0.0060 (6)	-0.0012 (6)	0.0006 (5)
F18	0.0304 (7)	0.0429 (10)	0.0982 (13)	0.0021 (6)	0.0274 (8)	0.0163 (9)
017	0.0198 (6)	0.0147 (7)	0.0227 (7)	0.0016 (5)	-0.0049 (5)	-0.0024 (5)
F17	0.0469 (8)	0.0860 (14)	0.0772 (12)	0.0383 (9)	-0.0448 (8)	-0.0476 (10)
C17	0.0281 (10)	0.0359 (13)	0.0231 (10)	0.0060 (9)	0.0025 (9)	0.0024 (9)
019	0.0240 (6)	0.0169 (7)	0.0145 (6)	-0.0050(5)	-0.0027 (5)	0.0006 (5)
F19	0.0233 (6)	0.0448 (9)	0.0406 (8)	0.0002 (6)	0.0083 (6)	-0.0016 (6)
C19	0.0216 (9)	0.0196 (10)	0.0214 (9)	-0.0023 (7)	-0.0033 (8)	-0.0013 (8)
F20	0.0424 (7)	0.0223 (7)	0.0312 (7)	-0.0127 (5)	0.0009 (6)	0.0058 (5)
C20	0.0175 (8)	0.0177 (9)	0.0139 (8)	0.0018 (7)	-0.0013 (7)	0.0035 (7)
F22	0.0617 (9)	0.0274 (7)	0.0277 (7)	0.0105 (6)	-0.0185 (6)	0.0079 (6)
C22	0.0152 (7)	0.0157 (9)	0.0156 (8)	0.0003 (6)	-0.0041 (7)	0.0008 (7)
022	0.0686 (11)	0.0178 (8)	0.0386 (9)	-0.0039 (8)	-0.0249 (9)	-0.0015 (7)
O21	0.0335 (7)	0.0195 (7)	0.0177 (7)	0.0025 (6)	-0.0081 (6)	0.0040 (5)
F21	0.0418 (7)	0.0401 (8)	0.0155 (6)	-0.0147 (6)	-0.0046 (5)	0.0045 (5)
C21	0.0203 (9)	0.0234 (11)	0.0338 (12)	0.0043 (8)	-0.0055 (9)	-0.0071 (9)
O23	0.0338 (7)	0.0110 (6)	0.0133 (6)	-0.0002 (5)	-0.0077 (5)	-0.0007 (5)
F23	0.0467 (7)	0.0382 (8)	0.0205 (6)	0.0108 (6)	-0.0058 (6)	-0.0046 (6)
C23	0.0237 (9)	0.0224 (10)	0.0195 (9)	-0.0059 (8)	-0.0001 (8)	0.0013 (8)
024	0.0431 (8)	0.0157 (7)	0.0257 (8)	0.0050 (6)	-0.0113 (7)	-0.0008 (6)
F24	0.0279 (6)	0.0508 (9)	0.0462 (8)	-0.0105 (6)	-0.0141 (6)	0.0035 (7)
C24	0.0234 (9)	0.0222 (10)	0.0168 (9)	0.0010 (8)	-0.0048 (7)	0.0030 (8)
025	0.0165 (6)	0.0244 (7)	0.0138 (6)	-0.0030 (5)	-0.0006 (5)	-0.0048 (5)
F25	0.0263 (6)	0.0469 (9)	0.0765 (11)	-0.0015 (6)	0.0199 (7)	-0.0065 (8)
C25	0.0273 (9)	0.0220(10)	0.0225 (10)	0.0026 (8)	-0.0080(8)	0.0029 (8)

026	0.0331 (8)	0.0382(0)	0.0240 (8)	-0.0050 (7)	-0.0066(6)	-0.0135 (7)
F26	0.0331(0)	0.0336(8)	0.0240(0)	0.0030(7)	-0.0000(0)	-0.0133(7)
C26	0.0402(7)	0.0350(0)	0.0300(7)	-0.0005(7)	-0.0007(8)	-0.0023(7)
028	0.0274(5)	0.0102(7)	0.0181()	0.0005(7)	-0.0049(5)	-0.0023(7)
F28	0.0242(6)	0.0179(8)	0.0167(7) 0.0355(7)	0.0015(5)	0.0019(3)	0.0011(3)
C28	0.0212(0) 0.0355(11)	0.0208(11)	0.0252(10)	0.0034(9)	-0.0119(9)	0.0010(0)
027	0.0212 (6)	0.0178 (7)	0.0205(7)	0.0031(5)	-0.0043(5)	-0.0039(5)
F27	0.0514 (8)	0.0360 (8)	0.0436 (8)	0.0272 (7)	-0.0107(7)	-0.0037(6)
C27	0.0342 (10)	0.0186 (10)	0.0204 (10)	0.0028 (8)	-0.0048(8)	-0.0019(8)
029	0.0211 (6)	0.0195 (7)	0.0152 (6)	-0.0036(5)	-0.0012(5)	0.0004 (5)
F29	0.0343 (6)	0.0289 (7)	0.0330 (7)	-0.0156(5)	0.0013 (6)	-0.0038(6)
C29	0.0343 (10)	0.0174 (10)	0.0150 (9)	-0.0012 (8)	-0.0052(8)	0.0021 (7)
O30	0.0246 (6)	0.0174 (7)	0.0164 (6)	-0.0045 (5)	-0.0028(5)	0.0032 (5)
F30	0.0326 (6)	0.0297 (7)	0.0288 (7)	-0.0038(5)	0.0031 (5)	0.0139 (6)
C30	0.0224 (9)	0.0352 (12)	0.0159 (9)	-0.0047 (8)	0.0037 (8)	-0.0082(8)
031	0.0233 (6)	0.0196 (7)	0.0252 (7)	-0.0030(5)	-0.0097 (6)	0.0046 (6)
F31	0.0305 (6)	0.0219 (7)	0.0466 (8)	-0.0057 (5)	-0.0123 (6)	-0.0067 (6)
C31	0.0310 (10)	0.0322 (12)	0.0245 (11)	0.0005 (9)	-0.0005 (9)	-0.0101 (9)
O32	0.0218 (6)	0.0159 (7)	0.0238 (7)	-0.0017 (5)	-0.0072(5)	0.0011 (5)
F32	0.0250 (6)	0.0446 (8)	0.0353 (7)	-0.0008 (6)	0.0074 (6)	0.0014 (6)
C32	0.0258 (10)	0.0350 (13)	0.0310 (12)	-0.0089(9)	-0.0044 (9)	-0.0094 (10)
033	0.0318 (7)	0.0180 (7)	0.0140 (6)	0.0052 (6)	-0.0021 (5)	-0.0001 (5)
F33	0.0278 (6)	0.0358 (7)	0.0330(7)	-0.0038 (5)	-0.0171 (5)	0.0068 (6)
C33	0.0175 (8)	0.0318 (12)	0.0259 (10)	-0.0025 (8)	-0.0050 (8)	-0.0073 (9)
O34	0.0273 (7)	0.0168 (7)	0.0156 (6)	0.0024 (5)	-0.0009 (5)	-0.0013 (5)
F34	0.0384 (7)	0.0453 (8)	0.0157 (6)	0.0108 (6)	0.0023 (5)	0.0008 (5)
C34	0.0180 (8)	0.0125 (9)	0.0217 (9)	0.0010 (7)	-0.0001 (7)	0.0007 (7)
035	0.0305 (7)	0.0171 (7)	0.0172 (6)	-0.0053 (6)	0.0016 (6)	-0.0011 (5)
F35	0.0459 (7)	0.0290 (7)	0.0350 (7)	0.0114 (6)	0.0090 (6)	-0.0075 (6)
C35	0.0246 (9)	0.0229 (11)	0.0299 (11)	0.0049 (8)	-0.0014 (8)	-0.0041 (9)
036	0.0272 (7)	0.0216 (7)	0.0142 (6)	-0.0084 (6)	-0.0007(5)	-0.0020 (5)
F36	0.0199 (6)	0.0625 (10)	0.0413 (8)	-0.0030 (6)	0.0017 (6)	-0.0046 (7)
C36	0.0179 (8)	0.0115 (8)	0.0170 (8)	0.0013 (6)	0.0009(7)	-0.0003 (7)
037	0.0236 (6)	0.0156 (7)	0.0245 (7)	0.0027 (5)	-0.0089 (6)	-0.0014 (5)
F37	0.0469 (9)	0.0762 (14)	0.0999 (15)	-0.0002 (9)	0.0436 (10)	-0.0042 (11)
C37	0.0222 (9)	0.0227 (10)	0.0199 (9)	-0.0010 (8)	0.0018 (8)	0.0014 (8)
038	0.0216 (6)	0.0177(7)	0.0245 (7)	0.0023 (5)	-0.0079(5)	-0.0027(6)
F38	0.0725(10)	0.0482 (10)	0.0372(8)	-0.0337(8)	0.0166 (8)	0.0010 (7)
C38	0.0164 (8)	0.0172 (9)	0.0143 (8)	-0.0010(7)	-0.0031(7)	-0.0032(7)
C39	0.0200(8)	0.0210 (10)	0.0228(10)	-0.0008(7)	-0.0041(8)	0.0004 (8)
F 39	0.0997(13)	0.1153(16)	0.0189(7)	-0.0/8/(12)	0.0207 (8)	-0.0221(9)
	0.0328(10)	0.0151(9)	0.0198(9)	0.0028 (8)	-0.00/9(8)	-0.0044(7)
	0.0342(10)	0.0307(10)	0.0298(9)	-0.0004(8)	-0.013/(8) -0.0021(7)	-0.0112(8) -0.0021(7)
E40	0.0183(8) 0.0222(7)	0.0198(10)	0.0139(8) 0.0742(12)	-0.0006(7)	-0.0031(7)	-0.0021(7)
Г40 С41	0.0222(7)	0.0040(13)	0.0742(12)	0.0107(7)	0.0060(7)	-0.0022(8)
E/1	0.0205(9)	0.0209(11)	0.0199(9)	0.0013(8)	-0.0364(8)	-0.0023(8) -0.0046(8)
C/3	0.0495(0)	0.0203(0)	0.0091(12) 0.0147(8)	-0.0028(7)	-0.0011(7)	0.0040(8)
F42	0.0102(0)	0.0208(10)	0.0147(0)	0.0028(7)	-0.0379(7)	-0.0266(8)
C44	0.0347(5)	0.0386 (14)	0.0256(11)	-0.0191(11)	0.0101(10)	-0.0102(10)
~ • •	310 107 (1 <u>2</u>)	0.0000(11)	5.0220 (11)			0.0102(10)

C45	0.0180 (8)	0.0195 (10)	0.0134 (8)	0.0017 (7)	-0.0027 (7)	-0.0001 (7)
C46	0.0245 (9)	0.0265 (12)	0.0338 (12)	0.0069 (8)	-0.0119 (9)	-0.0069 (9)

	r	v	7	Uise*/Uag
All	0.2534 (8)	-0.1474(5)	0.5647 (5)	0.048 (2)
Al2	0.2543 (7)	0.0980(7)	0.4887 (4)	0.046 (2)
Al3	0.2510 (5)	0.0965 (6)	0.6435 (4)	0.0300 (16)
Al4	0.7578 (9)	0.4025 (11)	0.4926 (6)	0.074 (3)
Al5	0.7550 (12)	0.6514 (10)	0.5612 (8)	0.093 (4)
Al6	0.7483 (8)	0.4011 (13)	0.6448 (7)	0.076 (3)
F1	0.5020 (15)	-0.099 (3)	0.5427 (12)	0.21 (2)
F2	0.4463 (13)	-0.082 (2)	0.4292 (10)	0.091 (8)
F3	0.4454 (16)	-0.2545 (16)	0.4810 (11)	0.095 (9)
F4	0.4309 (17)	0.387 (2)	0.6813 (12)	0.100 (9)
F5	0.4941 (13)	0.242 (2)	0.6436 (19)	0.122 (11)
F6	0.449 (2)	0.385 (2)	0.5833 (13)	0.143 (15)
F7	0.063 (2)	-0.265 (2)	0.3662 (14)	0.135 (13)
F8	0.0575 (15)	-0.072 (3)	0.3184 (10)	0.121 (12)
F9	-0.0003 (19)	-0.093 (4)	0.3920 (15)	0.150 (15)
F10	0.055 (2)	0.365 (2)	0.5618 (14)	0.121 (11)
F11	-0.0001 (17)	0.215 (3)	0.4896 (15)	0.123 (11)
F12	0.0623 (16)	0.368 (3)	0.4597 (11)	0.098 (8)
F13	0.4409 (16)	-0.088 (2)	0.8223 (9)	0.098 (9)
F14	0.455 (2)	-0.235 (2)	0.7616 (11)	0.151 (17)
F15	0.4991 (17)	-0.088 (4)	0.7490 (15)	0.164 (18)
F16	0.0646 (15)	-0.087 (2)	0.7104 (13)	0.099 (9)
F17	0.0065 (14)	-0.122 (2)	0.6100 (13)	0.101 (9)
F18	0.077 (3)	-0.245 (3)	0.6708 (19)	0.36 (6)
F19	0.201 (3)	0.360 (3)	0.3167 (15)	0.162 (16)
F20	0.269 (5)	0.281 (4)	0.2629 (19)	0.35 (5)
F21	0.323 (3)	0.357 (2)	0.3601 (16)	0.171 (18)
F22	0.536 (2)	0.7156 (19)	0.3626 (18)	0.155 (15)
F23	0.505 (2)	0.561 (2)	0.3921 (19)	0.157 (15)
F24	0.549 (2)	0.569 (3)	0.3156 (17)	0.173 (16)
F25	0.9372 (17)	0.7484 (16)	0.4685 (13)	0.110 (9)
F26	1.004 (2)	0.596 (2)	0.5407 (19)	0.22 (3)
F27	0.953 (2)	0.591 (3)	0.4354 (14)	0.140 (13)
F28	0.5571 (19)	0.147 (4)	0.5627 (13)	0.156 (17)
F29	0.5006 (18)	0.282 (3)	0.4750 (16)	0.134 (11)
F30	0.5690 (18)	0.122 (3)	0.472 (3)	0.47 (8)
F31	0.933 (2)	0.117 (2)	0.6860 (12)	0.135 (13)
F32	0.9922 (19)	0.261 (2)	0.683 (2)	0.163 (17)
F33	0.943 (3)	0.116 (3)	0.5912 (18)	0.19 (2)
F34	0.565 (3)	0.614 (3)	0.7164 (13)	0.29 (4)
F35	0.5774 (15)	0.7748 (15)	0.6655 (11)	0.087 (7)
F36	0.5034 (18)	0.631 (2)	0.6075 (17)	0.162 (15)
F37	0.995 (2)	0.538 (5)	0.7463 (18)	0.23 (3)

 $\label{eq:constraint} Atomortskoordinaten und isotrope \ oder \ \ddot{a}quivalente \ isotrope \ Auslenkungsfaktoren \ [Å^2] \ von \ \textbf{4}:$

F38	0.949 (3)	0.587 (4)	0.8213 (15)	0.22 (2)
F39	0.962 (2)	0.744 (2)	0.780 (2)	0.161 (16)
F40	0.773 (3)	0.241 (5)	0.273 (3)	0.247 (17)
F41	0.829 (3)	0.135 (4)	0.367 (2)	0.221 (14)
F42	0.699 (3)	0.132 (4)	0.315 (2)	0.218 (15)
01	0.2539 (13)	0.0140 (11)	0.5653 (10)	0.032 (3)
02	0.3417 (14)	0.0088 (17)	0.4781 (10)	0.051 (5)
03	0.3327 (14)	-0.1697 (16)	0.5263 (10)	0.048 (5)
04	0.3348 (12)	0.2064 (14)	0.5394 (8)	0.035 (4)
05	0.3274 (12)	0.2058 (17)	0.6449 (10)	0.046 (5)
O 6	0.1722 (13)	0.0066 (17)	0.4238 (10)	0.052 (5)
07	0.1661 (13)	-0.1668 (15)	0.4775 (9)	0.047 (5)
08	0.1714 (11)	0.2030 (14)	0.4891 (8)	0.037 (4)
09	0.1683 (12)	0.1993 (17)	0.5929 (9)	0.045 (5)
O10	0.3344 (12)	0.0029 (14)	0.7067 (8)	0.035 (4)
011	0.3318 (15)	-0.1686 (15)	0.6523 (9)	0.052 (5)
012	0.1686 (12)	0.0039 (13)	0.6570 (8)	0.033 (4)
013	0.1735 (15)	-0.1695 (18)	0.6049 (11)	0.055 (5)
014	0.2595 (13)	0.1889 (18)	0.4180 (9)	0.052 (5)
015	0.253 (2)	0.085 (3)	0.3264 (16)	0.110 (10)
O16	0.2506 (9)	0.1819 (12)	0.7306 (8)	0.027 (4)
017	0.2464 (13)	0.317 (2)	0.8458 (12)	0.073 (7)
O18	0.2440 (13)	-0.3241 (13)	0.5625 (10)	0.045 (4)
O19	0.246 (2)	-0.5670 (14)	0.5631 (12)	0.069 (5)
O20	0.7540 (18)	0.4824 (18)	0.5703 (14)	0.065 (5)
021	0.6716 (17)	0.495 (3)	0.4338 (15)	0.084 (8)
022	0.672 (2)	0.665 (3)	0.4906 (17)	0.112 (11)
023	0.8416 (19)	0.492 (2)	0.4904 (16)	0.092 (9)
024	0.826 (2)	0.667 (3)	0.5277 (19)	0.113 (11)
025	0.6716 (16)	0.295 (3)	0.4897 (14)	0.081 (8)
026	0.6632 (17)	0.306 (2)	0.6001 (13)	0.079 (7)
027	0.8403 (18)	0.288 (3)	0.5462 (14)	0.089 (6)
028	0.8228 (18)	0.293 (3)	0.6511 (15)	0.089 (6)
029	0.6663 (16)	0.500 (2)	0.6649 (13)	0.075 (7)
030	0.674 (2)	0.670(3)	0.611 (2)	0.124 (12)
031	0.8305 (18)	0.497 (3)	0.7093 (16)	0.08/(8)
032	0.839 (2)	0.663(3)	0.6561 (18)	0.110(11)
033	0.7577 (11)	0.3084 (14)	$\frac{0.4218(8)}{0.2242(10)}$	0.037(4)
034	0.7357(12)	0.4094 (10)	0.3343(10)	0.048(3)
035	0.730(2)	1.066(2)	0.3028(17)	0.105(9)
030	0.748(3)	0.3410(10)	0.303(2)	0.140(12)
038	0.743(2)	0.3410(19) 0.171(3)	$\frac{0.7491(12)}{0.8452(17)}$	0.003(0)
C1	0.360(2)	-0.097(2)	0 4939 (19)	0 070 (9)
C_2	0.4391 (19)	-0.135(2)	0 4864 (11)	0.091 (11)
C3	0.3580 (19)	0.234 (3)	0.6022 (11)	0.068 (9)
C4	0.4316 (18)	0.315 (2)	0.6290 (14)	0.088 (11)
C5	0.1447 (16)	-0.0944 (17)	0.4295 (11)	0.039 (6)
C6	0.0656 (18)	-0.141 (2)	0.3781 (16)	0.091 (11)
C7	0.1395 (15)	0.229 (2)	0.5317 (10)	0.038 (6)

C8	0.0590 (17)	0.295 (2)	0.5092 (14)	0.087 (10)
C9	0.3586 (19)	-0.100(2)	0.7036 (13)	0.063 (8)
C10	0.4399 (19)	-0.125(2)	0.7637 (14)	0.078 (10)
C11	0.1435 (17)	-0.1002(18)	0.6383 (14)	0.044 (6)
C12	0.0714 (17)	-0.137(2)	0.6579 (13)	0.068 (9)
C13	0.261 (2)	0.177 (3)	0.3512 (15)	0.053 (6)
C14	0.262 (2)	0.301 (3)	0.321 (2)	0.092 (11)
C15	0.1766 (16)	0.192 (3)	0.7419 (18)	0.064 (8)
H151	0.169990	0.124300	0.770044	0.077*
H152	0.131022	0.191479	0.697203	0.077*
C16	0.1779 (16)	0.310 (2)	0.7803 (13)	0.050(7)
H161	0.180473	0.376764	0.750201	0.060*
H162	0.127218	0.317384	0.789829	0.060*
C17	0.3154 (18)	0.318 (2)	0.8223 (16)	0.055 (7)
H171	0.365315	0.334263	0.862125	0.066*
H172	0.308358	0.382253	0.787948	0.066*
C18	0.3232 (16)	0.198 (2)	0.7894 (14)	0.058 (7)
H181	0.370595	0.197873	0.774867	0.070*
H182	0.329481	0.132311	0.823065	0.070*
C19	0.2816 (19)	-0.390 (2)	0.6315 (13)	0.055 (7)
H191	0.338120	-0.413030	0.640305	0.066*
H192	0.278343	-0.343365	0.670999	0.066*
C20	0.2264 (19)	-0.495 (2)	0.6157 (14)	0.054 (7)
H201	0.235175	-0.542869	0.658034	0.065*
H202	0.169510	-0.469278	0.597334	0.065*
C21	0.2205 (19)	-0.494 (2)	0.4996 (13)	0.055 (7)
H211	0.164754	-0.464997	0.488252	0.065*
H212	0.223584	-0.540685	0.459854	0.065*
C22	0.2796 (18)	-0.393 (2)	0.5169 (14)	0.049 (6)
H221	0.277741	-0.347712	0.475379	0.058*
H222	0.335302	-0.419807	0.542538	0.058*
C23	0.641 (2)	0.591 (3)	0.442 (2)	0.107 (13)
C24	0.565 (2)	0.606 (3)	0.3798 (16)	0.081 (10)
C25	0.862 (2)	0.599 (3)	0.499 (2)	0.099 (12)
C26	0.939 (2)	0.633 (3)	0.4884 (16)	0.096 (11)
C27	0.649 (2)	0.266 (4)	0.5391 (15)	0.083 (10)
C28	0.564 (2)	0.214 (4)	0.513 (2)	0.109 (13)
C29	0.858 (2)	0.264 (4)	0.6098 (16)	0.091 (6)
C30	0.936 (2)	0.194 (3)	0.6380 (16)	0.092 (7)
C31	0.644 (2)	0.604 (3)	0.644 / (19)	0.093 (11)
C32	0.5/4(2)	0.656 (2)	0.6598 (15)	0.103 (12)
<u>C35</u>	0.869 (3)	0.589(3)	0.705 (2)	0.103(13)
C34	0.930(3)	0.02/(3)	0.7390(19)	0.124 (10)
C35	0.701(3)	0.323(3)	0.3038(17)	0.109(13)
C30 C37	0.704(3)	0.203(4)	0.555(2)	0.100(12)
H37A	0.770(5)	0.002 (4)	0.313 (3)	0.110(13)
H37A H37D	0.739944	0.034420	0.4/25/5	0.132*
C38	0.020130	0.097902	0.557085	0.152
H38V	0.721 (3)	1 038800	0.301 (2)	0.110(14)
1150A	0.727400	1.050079	0.402724	0.157

7	Anhang
---	--------

H38B	0.663065	0.974923	0.487043	0.139*
C39	0.729 (3)	0.996 (4)	0.620 (3)	0.114 (14)
H39A	0.671100	0.977485	0.604920	0.136*
H39B	0.744235	1.042492	0.663809	0.136*
C40	0.779 (3)	0.882 (4)	0.631 (2)	0.116 (14)
H40A	0.836232	0.898130	0.638761	0.139*
H40B	0.775058	0.834208	0.670254	0.139*
C41	0.679 (2)	0.322 (3)	0.770 (2)	0.097 (11)
H41A	0.629912	0.350488	0.733338	0.117*
H41B	0.686221	0.366527	0.813051	0.117*
C42	0.673 (3)	0.190 (4)	0.782 (2)	0.099 (12)
H42A	0.622226	0.169874	0.788571	0.119*
H42B	0.677538	0.142433	0.742898	0.119*
C43	0.805 (3)	0.170 (4)	0.816 (2)	0.098 (11)
H43A	0.786340	0.134895	0.768526	0.118*
H43B	0.854187	0.128067	0.845387	0.118*
C44	0.817 (3)	0.306 (4)	0.815 (2)	0.115 (13)
H44A	0.811776	0.344104	0.855816	0.138*
H44B	0.870532	0.325555	0.812267	0.138*

Atomauslenkungsparameter $[{\rm \AA}^2]$ von 4:

	<i>U</i> ¹¹	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Al1	0.121 (7)	0.006 (2)	0.028 (3)	0.000 (5)	0.039 (4)	-0.005 (3)
Al2	0.090 (7)	0.017 (4)	0.036 (4)	0.000 (4)	0.028 (5)	-0.002 (3)
Al3	0.041 (4)	0.022 (3)	0.024 (4)	-0.001 (3)	0.007 (3)	-0.004 (3)
Al4	0.093 (9)	0.069 (7)	0.056 (7)	0.003 (7)	0.020 (6)	-0.010 (6)
Al5	0.133 (11)	0.070 (7)	0.079 (8)	0.007 (9)	0.043 (8)	-0.035 (7)
Al6	0.057 (7)	0.096 (9)	0.065 (7)	-0.006 (7)	0.009 (6)	0.004 (7)
F1	0.045 (14)	0.46 (7)	0.073 (17)	-0.03 (2)	-0.031 (12)	0.12 (3)
F2	0.102 (17)	0.14 (2)	0.062 (13)	0.068 (15)	0.067 (13)	0.031 (13)
F3	0.17 (2)	0.048 (11)	0.109 (17)	0.064 (13)	0.100 (18)	0.045 (11)
F4	0.16 (2)	0.072 (14)	0.077 (14)	-0.078 (15)	0.049 (15)	-0.042 (12)
F5	0.026 (10)	0.102 (19)	0.21 (3)	0.003 (11)	0.006 (14)	0.01 (2)
F6	0.28 (4)	0.072 (16)	0.074 (16)	-0.11 (2)	0.06 (2)	-0.018 (13)
F7	0.18 (3)	0.09 (2)	0.090 (19)	-0.08 (2)	-0.005 (18)	0.028 (15)
F8	0.099 (18)	0.19 (3)	0.032 (10)	-0.106 (19)	-0.030 (11)	0.025 (13)
F9	0.11 (2)	0.27 (5)	0.09 (2)	-0.03 (3)	0.065 (19)	0.01 (3)
F10	0.21 (3)	0.050 (13)	0.12 (2)	0.083 (17)	0.09 (2)	0.051 (13)
F11	0.092 (19)	0.19 (3)	0.10(2)	-0.04 (2)	0.045 (16)	-0.04 (2)
F12	0.104 (18)	0.14 (2)	0.046 (12)	0.043 (16)	0.017 (12)	0.044 (13)
F13	0.15 (2)	0.106 (17)	0.019 (9)	0.073 (16)	0.009 (11)	0.002 (10)
F14	0.28 (4)	0.091 (19)	0.036 (12)	0.12 (2)	-0.005 (17)	0.009 (11)
F15	0.060 (17)	0.26 (5)	0.14 (3)	0.03 (2)	0.001 (17)	-0.07 (3)
F16	0.11 (2)	0.090 (17)	0.12 (2)	-0.050 (15)	0.068 (17)	-0.059 (15)
F17	0.074 (16)	0.12 (2)	0.12 (2)	-0.046 (14)	0.044 (15)	-0.061 (17)
F18	0.60 (12)	0.19 (5)	0.54 (11)	-0.28(7)	0.49 (10)	-0.24 (6)
F19	0.27 (5)	0.10(2)	0.073 (18)	0.05 (3)	0.01 (2)	0.043 (16)
F20	0.72 (13)	0.17 (4)	0.09 (3)	-0.14 (6)	0.08 (5)	0.09 (3)

F21	0.37 (6)	0.071 (17)	0.12 (2)	-0.05 (3)	0.14 (3)	0.020 (16)
F22	0.17 (3)	0.048 (14)	0.25 (4)	0.026 (16)	0.07 (3)	0.09 (2)
F23	0.17 (3)	0.080 (19)	0.22 (4)	0.04 (2)	0.06 (3)	0.07 (2)
F24	0.18 (3)	0.19 (3)	0.14 (2)	0.02 (2)	0.06 (2)	0.02 (2)
F25	0.16 (2)	0.022 (9)	0.116 (17)	-0.033 (11)	0.013 (14)	0.012 (10)
F26	0.46 (8)	0.033 (13)	0.16 (3)	0.00 (3)	0.09 (4)	0.047 (17)
F27	0.22 (4)	0.13 (2)	0.078 (18)	0.06 (2)	0.06 (2)	0.040 (17)
F28	0.11 (2)	0.31 (5)	0.067 (16)	0.01 (3)	0.052 (16)	-0.03 (2)
F29	0.108 (18)	0.14 (2)	0.118 (19)	0.037 (16)	0.000 (14)	-0.044 (16)
F30	0.052 (19)	0.07 (2)	1.1 (2)	-0.040 (17)	-0.10 (5)	0.13 (6)
F31	0.25 (4)	0.088 (18)	0.065 (15)	0.08 (2)	0.058 (19)	0.044 (13)
F32	0.12 (2)	0.070 (17)	0.24 (4)	0.005 (15)	-0.01 (2)	0.09 (2)
F33	0.30 (5)	0.19 (3)	0.18 (3)	0.16 (3)	0.20 (4)	0.15 (3)
F34	0.73 (11)	0.12 (3)	0.11 (2)	0.02 (4)	0.27 (5)	0.03 (2)
F35	0.14 (2)	0.050 (12)	0.103 (17)	-0.027 (12)	0.080 (16)	-0.030 (11)
F36	0.24 (4)	0.063 (18)	0.19 (3)	-0.03 (2)	0.09 (3)	-0.04 (2)
F37	0.15 (3)	0.47 (8)	0.08 (2)	-0.03 (4)	0.03 (2)	0.04 (3)
F38	0.33 (5)	0.26 (5)	0.059 (18)	-0.16 (4)	0.07 (3)	-0.01 (2)
F39	0.19 (3)	0.068 (17)	0.30 (5)	-0.072 (19)	0.17 (3)	-0.06 (2)
F40	0.27 (3)	0.25 (3)	0.24 (2)	-0.01 (2)	0.118 (18)	0.046 (19)
F41	0.219 (16)	0.21 (3)	0.21 (2)	0.055 (18)	0.048 (19)	-0.024 (18)
F42	0.217 (16)	0.23 (3)	0.20 (3)	-0.038 (17)	0.069 (17)	0.01 (2)
01	0.050 (8)	0.011 (5)	0.035 (7)	-0.003 (7)	0.013 (6)	0.001 (7)
02	0.069 (11)	0.046 (9)	0.043 (9)	0.015 (8)	0.025 (8)	0.016 (8)
03	0.091 (11)	0.030 (8)	0.035 (8)	0.014 (8)	0.038 (8)	0.010 (7)
04	0.065 (10)	0.017 (7)	0.027 (8)	-0.008 (7)	0.020 (7)	-0.003 (6)
05	0.056 (10)	0.032 (8)	0.050 (10)	-0.005 (7)	0.017 (8)	-0.006 (7)
06	0.067 (11)	0.039 (9)	0.045 (9)	-0.020 (8)	0.013 (8)	0.008 (8)
07	0.082 (11)	0.026 (8)	0.030 (8)	-0.016 (8)	0.017 (8)	0.002 (7)
08	0.060 (10)	0.017 (7)	0.031 (8)	-0.005 (7)	0.012 (7)	0.007 (6)
09	0.046 (9)	0.035 (9)	0.056 (10)	0.002 (7)	0.019 (8)	-0.004 (8)
O10	0.066 (10)	0.022 (7)	0.019 (7)	0.014 (7)	0.019 (7)	-0.001 (6)
011	0.102 (12)	0.025 (8)	0.025 (8)	0.019 (8)	0.019 (8)	0.007 (6)
012	0.065 (10)	0.019 (7)	0.017 (7)	-0.006(7)	0.017 (7)	-0.004 (6)
013	0.091 (12)	0.036 (9)	0.042 (9)	-0.007 (9)	0.030 (9)	0.001 (7)
014	0.067 (11)	0.055 (10)	0.029 (8)	-0.001 (8)	0.011 (8)	0.000(7)
015	0.13 (2)	0.104 (19)	0.092 (18)	-0.004 (17)	0.033 (16)	-0.023 (16)
016	0.041 (8)	0.006 (6)	0.031 (8)	0.003 (5)	0.008 (6)	-0.006 (5)
017	0.069 (11)	0.068 (11)	0.076 (12)	0.008 (9)	0.016 (9)	-0.017 (10)
018	0.069 (7)	0.031 (6)	0.036 (6)	0.005 (6)	0.021 (5)	-0.008 (6)
019	0.125 (13)	0.030 (8)	0.055 (9)	-0.002 (10)	0.037 (9)	0.003 (9)
O20	0.074 (10)	0.069 (10)	0.050 (9)	-0.007 (10)	0.020 (8)	-0.001 (10)
021	0.083 (13)	0.077 (13)	0.087 (13)	0.014 (10)	0.024 (10)	0.002 (10)
022	0.131 (16)	0.094 (15)	0.100 (15)	0.016 (12)	0.028 (12)	-0.007 (11)
023	0.092 (13)	0.087 (13)	0.090 (13)	-0.014 (11)	0.022 (11)	0.004 (11)
024	0.131 (16)	0.099 (15)	0.106 (15)	-0.011 (12)	0.038 (12)	0.007 (12)
025	0.069 (12)	0.091 (13)	0.079 (12)	0.000 (10)	0.021 (10)	-0.003 (10)
026	0.081 (12)	0.079 (12)	0.070 (12)	-0.002 (10)	0.016 (10)	0.013 (10)
027	0.091 (9)	0.089 (9)	0.086 (9)	0.006 (7)	0.031 (7)	0.007 (8)
O28	0.093 (9)	0.091 (9)	0.083 (9)	0.001 (7)	0.031 (7)	0.008 (8)

O29	0.082 (12)	0.073 (12)	0.071 (12)	0.011 (10)	0.030 (10)	0.003 (9)
O30	0.143 (17)	0.122 (17)	0.120 (16)	0.011 (12)	0.061 (13)	-0.010 (12)
031	0.087 (13)	0.080 (13)	0.083 (13)	-0.011 (10)	0.016 (10)	-0.007 (10)
032	0.125 (16)	0.109 (15)	0.099 (15)	-0.008 (12)	0.044 (12)	-0.009 (12)
033	0.056 (9)	0.033 (8)	0.027 (7)	0.005 (7)	0.021 (7)	0.007 (6)
034	0.057 (11)	0.033 (9)	0.054 (11)	0.015 (8)	0.020 (9)	-0.005 (8)
035	0.132 (16)	0.080 (13)	0.094 (13)	-0.006 (12)	0.028 (11)	-0.011 (11)
O36	0.159 (17)	0.146 (17)	0.140 (16)	-0.007 (13)	0.060 (12)	0.013 (13)
037	0.057 (10)	0.048 (10)	0.077 (11)	-0.010 (8)	0.016 (9)	0.036 (9)
O38	0.109 (15)	0.126 (16)	0.114 (15)	-0.018 (12)	0.036 (12)	0.011 (12)
C1	0.084 (13)	0.065 (15)	0.064 (14)	-0.001 (11)	0.029 (11)	-0.005 (11)
C2	0.088 (14)	0.098 (18)	0.096 (17)	0.003 (12)	0.042 (13)	-0.001 (12)
C3	0.074 (13)	0.054 (13)	0.075 (15)	0.001 (10)	0.023 (11)	-0.003 (11)
C4	0.081 (14)	0.083 (15)	0.094 (16)	-0.014 (11)	0.021 (12)	-0.008 (13)
C5	0.063 (11)	0.025 (10)	0.034 (10)	0.003 (9)	0.024 (8)	0.006 (8)
C6	0.083 (13)	0.084 (15)	0.089 (15)	-0.022 (12)	0.009 (10)	-0.013 (12)
C7	0.058 (10)	0.022 (9)	0.034 (10)	-0.001 (8)	0.018 (9)	0.000 (8)
C8	0.073 (13)	0.087 (16)	0.090 (16)	0.031 (11)	0.017 (12)	0.008 (12)
C9	0.074 (12)	0.072 (14)	0.045 (12)	0.015 (11)	0.022 (9)	0.009 (11)
C10	0.078 (13)	0.074 (15)	0.070 (14)	0.015 (12)	0.012 (9)	0.015 (12)
C11	0.060 (11)	0.037 (11)	0.036 (11)	-0.003 (9)	0.019 (9)	-0.002 (9)
C12	0.067 (12)	0.064 (14)	0.077 (14)	-0.020 (11)	0.028 (11)	0.008 (11)
C13	0.071 (13)	0.060 (11)	0.042 (11)	-0.001 (10)	0.038 (10)	-0.025 (9)
C14	0.100 (17)	0.084 (13)	0.095 (17)	-0.014 (13)	0.036 (13)	0.009 (12)
C15	0.065 (14)	0.046 (11)	0.072 (14)	0.003 (10)	0.012 (11)	-0.006 (9)
C16	0.048 (12)	0.054 (11)	0.051 (12)	0.007 (10)	0.021 (10)	-0.002 (9)
C17	0.061 (13)	0.053 (11)	0.049 (12)	-0.001 (10)	0.016 (10)	-0.008 (9)
C18	0.063 (13)	0.046 (10)	0.063 (13)	0.010 (10)	0.020 (10)	0.001 (9)
C19	0.076 (13)	0.045 (11)	0.046 (11)	-0.009 (9)	0.026 (10)	0.002 (9)
C20	0.072 (13)	0.047 (11)	0.050 (12)	-0.009 (9)	0.029 (10)	0.005 (9)
C21	0.071 (12)	0.052 (11)	0.048 (12)	-0.005 (9)	0.031 (10)	-0.001 (10)
C22	0.077 (12)	0.028 (9)	0.048 (11)	0.006 (8)	0.031 (10)	-0.002 (9)
C23	0.098 (15)	0.112 (18)	0.102 (16)	0.002 (13)	0.026 (10)	0.020 (13)
C24	0.079 (14)	0.085 (15)	0.085 (14)	0.010 (12)	0.038 (10)	-0.025 (12)
C25	0.102 (13)	0.097 (14)	0.097 (14)	-0.001 (7)	0.035 (8)	0.002 (7)
C26	0.090 (14)	0.091 (17)	0.103 (17)	0.001 (12)	0.030 (12)	-0.019 (13)
C27	0.088 (13)	0.086 (16)	0.076 (15)	0.003 (11)	0.029 (12)	-0.002 (12)
C28	0.104 (14)	0.109 (18)	0.118 (19)	-0.021 (13)	0.042 (13)	0.001 (13)
C29	0.093 (8)	0.090 (8)	0.087 (8)	0.005 (6)	0.030 (6)	0.008 (7)
C30	0.095 (9)	0.089 (9)	0.091 (9)	0.006 (7)	0.031 (8)	0.009 (8)
C31	0.107 (15)	0.092 (17)	0.085 (16)	0.000 (12)	0.042 (12)	0.010 (12)
C32	0.102 (13)	0.104 (14)	0.104 (14)	0.003 (7)	0.039 (8)	0.001 (7)
C33	0.114 (16)	0.107 (18)	0.092 (17)	-0.002 (13)	0.043 (11)	0.010 (13)
C34	0.118 (17)	0.13 (2)	0.118 (19)	-0.008 (13)	0.035 (11)	0.006 (13)
C35	0.107 (18)	0.115 (16)	0.104 (18)	-0.010 (13)	0.037 (13)	0.012 (12)
C36	0.181 (16)	0.155 (15)	0.165 (16)	0.014 (10)	0.065 (12)	-0.028 (12)
C37	0.119 (18)	0.117 (17)	0.111 (18)	0.003 (12)	0.059 (13)	0.004 (13)
C38	0.127 (18)	0.118 (17)	0.108 (19)	0.006 (12)	0.047 (13)	0.000 (13)
C39	0.120 (18)	0.115 (17)	0.111 (19)	0.003 (12)	0.047 (13)	0.009 (13)
C40	0.125 (18)	0.113 (17)	0.105 (19)	0.002 (12)	0.035 (13)	0.000 (13)

C41	0.082 (16)	0.085 (12)	0.107 (17)	0.011 (12)	0.011 (12)	-0.009 (12)
C42	0.103 (17)	0.100 (13)	0.092 (17)	-0.006 (13)	0.032 (12)	0.013 (12)
C43	0.101 (17)	0.106 (13)	0.095 (17)	0.014 (13)	0.044 (12)	0.005 (13)
C44	0.098 (18)	0.107 (13)	0.138 (19)	0.006 (13)	0.040 (13)	-0.003 (13)

Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å²] von 5:

	x	y	z	$U_{\rm iso}$ */ $U_{\rm eq}$	Occ. (<1)
Ga1	0.33963 (6)	0.14241 (4)	0.27112 (4)	0.0310 (3)	
Ga2	0.16533 (6)	0.14968 (4)	0.23166 (4)	0.0342 (3)	
Ga3	0.26152 (7)	0.24303 (4)	0.25622 (5)	0.0373 (3)	
Ga4	0.75882 (6)	0.26258 (4)	0.25532 (5)	0.0329 (3)	
Ga5	0.84070 (6)	0.36192 (4)	0.27040 (4)	0.0317 (3)	
Ga6	0.66571 (6)	0.35763 (4)	0.23369 (4)	0.0305 (3)	
Cl1	0.40065 (19)	0.21075 (14)	0.09877 (12)	0.0758 (11)	
Cl2	0.52651 (18)	0.21113 (16)	0.19239 (17)	0.0872 (12)	
Cl3	0.4461 (2)	0.29169 (14)	0.16415 (16)	0.0904 (13)	
Cl4	0.0543 (2)	0.22714 (18)	0.05361 (19)	0.0357 (11)*	0.549 (8)
Cl5	0.1911 (2)	0.18686 (16)	0.0516 (2)	0.0420 (13)*	0.549 (8)
Cl6	0.1721 (4)	0.2841 (2)	0.0602 (3)	0.081 (2)*	0.549 (8)
Cl4A	0.0485 (4)	0.2074 (3)	0.0501 (4)	0.069 (2)*	0.451 (8)
Cl5A	0.2081 (4)	0.2172 (3)	0.0534 (3)	0.067 (2)*	0.451 (8)
Cl6A	0.1269 (6)	0.2980 (3)	0.0752 (5)	0.102 (4)*	0.451 (8)
Cl7	0.3129 (7)	0.0174 (4)	0.1395 (5)	0.115 (5)	0.703 (17)
Cl8	0.3049 (3)	0.1002 (3)	0.0750 (3)	0.070 (2)	0.703 (17)
Cl9	0.1758 (3)	0.0506 (2)	0.07646 (19)	0.062 (2)	0.703 (17)
Cl7A	0.3260 (10)	0.0137 (4)	0.1416 (7)	0.044 (4)	0.297 (17)
Cl8A	0.270 (3)	0.0836 (16)	0.0696 (10)	0.31 (3)	0.297 (17)
Cl9A	0.1809 (11)	0.0222 (16)	0.106 (3)	0.28 (3)	0.297 (17)
Cl10	0.31493 (18)	0.18464 (17)	0.45456 (12)	0.0927 (15)	
Cl11	0.46546 (18)	0.18940 (16)	0.45632 (13)	0.0858 (13)	
Cl12	0.3864 (3)	0.27068 (14)	0.45272 (17)	0.0970 (14)	
Cl13	0.11700 (16)	0.21940 (13)	0.41077 (11)	0.0633 (9)	
Cl14	0.08121 (18)	0.30274 (12)	0.34667 (15)	0.0678 (8)	
Cl15	-0.00792 (14)	0.22353 (12)	0.31856 (11)	0.0547 (7)	
Cl16	0.3021 (3)	0.0432 (3)	0.4213 (3)	0.075 (2)	0.630 (12)
Cl17	0.1775 (4)	0.0981 (2)	0.4181 (3)	0.077 (2)	0.630 (12)
Cl18	0.1617 (3)	0.01451 (17)	0.3501 (2)	0.0458 (15)	0.630 (12)
Cl1A	0.2515 (16)	0.0689 (10)	0.4316 (5)	0.24 (2)	0.370 (12)
Cl1B	0.3138 (8)	0.0119 (7)	0.3783 (12)	0.203 (16)	0.370 (12)
Cl1C	0.1805 (14)	0.0206 (7)	0.3526 (9)	0.47 (4)	0.370 (12)
Cl19	0.3496 (3)	0.3901 (2)	0.3054 (3)	0.094 (2)	0.658 (6)
Cl20	0.3021 (5)	0.3912 (3)	0.1831 (4)	0.134 (3)	0.658 (6)
Cl21	0.2186 (5)	0.4338 (3)	0.2491 (5)	0.154 (4)	0.658 (6)
Cl2A	0.1738 (12)	0.3901 (9)	0.2194 (13)	0.47 (4)	0.342 (6)
Cl2B	0.2213 (6)	0.3903 (3)	0.3390 (5)	0.072 (3)	0.342 (6)
Cl2C	0.3054 (15)	0.4289 (8)	0.2672 (13)	0.38 (3)	0.342 (6)
Cl22	0.8154 (5)	0.3120 (4)	0.4552 (4)	0.101 (4)	0.608 (7)
Cl23	0.8853 (7)	0.2255 (3)	0.4432 (4)	0.127 (5)	0.608 (7)

7	Anhang
---	--------

Cl24	0.9670 (3)	0.3070 (3)	0.4559 (2)	0.0803 (19)	0.608 (7)
Cl2U	0.9377 (5)	0.3340 (4)	0.4637 (4)	0.0803 (19)	0.392 (7)
Cl2V	0.8025 (6)	0.2905 (4)	0.4546 (7)	0.053 (2)	0.392 (7)
Cl2W	0.9229 (7)	0.2381 (5)	0.4439 (5)	0.092 (3)	0.392 (7)
Cl25	0.6572 (4)	0.4895 (3)	0.3529 (4)	0.0495 (18)	0.659 (11)
Cl26	0.8104 (3)	0.4991 (2)	0.3713 (3)	0.077 (2)	0.659 (11)
Cl27	0.7484 (3)	0.4313 (2)	0.43440 (17)	0.068 (2)	0.659 (11)
Cl2X	0.8132 (7)	0.4648 (7)	0.4174 (7)	0.135 (10)	0.341 (11)
Cl2Y	0.6944 (11)	0.4075 (5)	0.4262 (5)	0.109 (7)	0.341 (11)
Cl2Z	0.6726 (11)	0.4878 (6)	0.3546 (11)	0.127 (11)	0.341 (11)
Cl28	0.49221 (14)	0.28337 (13)	0.32232 (12)	0.0599 (8)	
Cl29	0.61602 (19)	0.2929 (2)	0.41089 (13)	0.117 (2)	
Cl30	0.5836 (3)	0.20668 (16)	0.3527 (3)	0.149 (3)	
Cl31	1.02396 (14)	0.29218 (12)	0.18906 (12)	0.0585 (8)	
Cl32	0.89832 (16)	0.29907 (14)	0.09796 (11)	0.0700 (10)	
Cl33	0.93654 (19)	0.21289 (13)	0.15646 (16)	0.0715 (9)	
Cl34	0.82326 (19)	0.49119 (11)	0.14426 (13)	0.0667 (9)	
Cl35	0.7873 (3)	0.41372 (17)	0.06960 (15)	0.122 (2)	
Cl36	0.6770 (2)	0.4721 (2)	0.0940 (2)	0.139 (3)	
Cl37	0.5483 (7)	0.2828 (8)	0.0535 (5)	0.082 (5)	0.45 (2)
Cl38	0.6897 (5)	0.3162 (6)	0.0513 (3)	0.052 (3)	0.45 (2)
Cl39	0.6659 (18)	0.2197 (5)	0.0640 (6)	0.134 (10)	0.45 (2)
Cl3X	0.6139 (7)	0.2186 (3)	0.0711 (3)	0.076 (3)	0.55 (2)
Cl3Y	0.7079 (5)	0.2907 (6)	0.0541 (3)	0.058 (3)	0.55 (2)
Cl3Z	0.5570 (8)	0.3089 (6)	0.0461 (4)	0.091 (5)	0.55 (2)
Cl40	0.6861 (3)	0.1188 (2)	0.2015 (3)	0.0837 (19)	0.650 (6)
Cl41	0.7361 (3)	0.1109 (2)	0.3256 (3)	0.091 (2)	0.650 (6)
Cl42	0.8228 (3)	0.0772 (2)	0.2458 (4)	0.116 (3)	0.650 (6)
Cl4X	0.7936 (10)	0.1117 (6)	0.1824 (7)	0.155 (8)	0.350 (6)
Cl4Y	0.8418 (11)	0.1153 (5)	0.3058 (7)	0.155 (8)	0.350 (6)
Cl4Z	0.7062 (13)	0.0747 (7)	0.2571 (11)	0.270 (18)	0.350 (6)
01	0.2545 (3)	0.1781 (2)	0.2522 (2)	0.0226 (12)	
02	0.3953 (4)	0.1753 (3)	0.2240 (3)	0.0481 (18)	
03	0.3473 (5)	0.2454 (3)	0.2200 (3)	0.056 (2)	
04	0.2044 (5)	0.2490 (3)	0.1763 (3)	0.062 (2)	
05	0.1313 (4)	0.1882 (3)	0.1639 (3)	0.0475 (19)	
06	0.1956 (4)	0.1058 (3)	0.1768 (3)	0.0485 (18)	
07	0.3129 (4)	0.0991 (3)	0.2056 (3)	0.056 (2)	
08	0.3809 (3)	0.1754 (3)	0.3415(3)	0.0402 (16)	
09	0.3213 (4)	0.2412(3)	0.3361 (3)	0.0481 (18)	
010	0.1/84 (4)	0.2506(3)	0.2945 (3)	0.04/1 (18)	
011	0.1155 (4)	0.1851(3)	0.2816(3)	0.0451 (17)	
012	0.1814 (4)	0.1026(3)	0.2923(3)	0.052 (2)	
013	0.3003(4)	0.0994(3)	0.3221(3)	0.0492(18)	0(59(0)
014	0.2784 (5)	0.30/4(3)	0.2030(5)	0.035(2)	0.058(6)
014	0.1090(6)	0.55/8(5)	0.2260(7)	0.076(4)	0.058(6)
014A	0.2430 (10)	0.3062(3)	0.2494 (11)	0.035(2)	0.342(6)
015A	0.3579(11)	0.5328(9)	0.2811(13)	0.076(4)	0.342 (6)
016	0.4311 (4)	0.1043(3)	0.2921(3)	0.04/6(19)	
017	0.5599 (5)	0.0542 (4)	0.3221 (4)	0.080(3)	

7	Anhang
---	--------

018	0.0677 (4)	0.1201 (3)	0.2078 (3)	0.054 (2)	
019	-0.0320 (6)	0.0493 (3)	0.1806 (4)	0.074 (3)	
O20	0.7541 (3)	0.3273 (2)	0.2524 (2)	0.0273 (13)	
021	0.8245 (4)	0.2624 (3)	0.3320 (3)	0.0517 (19)	
022	0.8777 (4)	0.3318 (3)	0.3445 (3)	0.0449 (18)	
023	0.8027 (4)	0.4106 (3)	0.3146 (3)	0.056 (2)	
O24	0.6836 (4)	0.4016 (3)	0.2984 (3)	0.0457 (17)	
025	0.6125 (3)	0.3206 (2)	0.2792 (3)	0.0358 (15)	
O26	0.6804 (4)	0.2574 (2)	0.2990 (3)	0.0470 (18)	
O27	0.8370 (4)	0.2596 (2)	0.2110 (3)	0.0438 (17)	
O28	0.8978 (3)	0.3258 (3)	0.2279 (3)	0.0405 (16)	
O29	0.8171 (4)	0.4019 (3)	0.2012 (3)	0.0469 (18)	
O30	0.6985 (4)	0.4061 (3)	0.1848 (3)	0.0485 (19)	
031	0.6321 (3)	0.3240 (3)	0.1617 (3)	0.0413 (17)	
O32	0.6919 (4)	0.2579 (2)	0.1780 (3)	0.0449 (17)	
033	0.7504 (6)	0.1987 (3)	0.2524 (7)	0.034 (3)	0.650 (6)
034	0.8647 (6)	0.1708 (5)	0.2726 (7)	0.073 (4)	0.650 (6)
O33 A	0.7718 (13)	0.1994 (5)	0.2630 (15)	0.034 (3)	0.350 (6)
O34A	0.6588 (11)	0.1682 (9)	0.2347 (13)	0.073 (4)	0.350 (6)
035	0.5704 (3)	0.3909 (3)	0.2119 (3)	0.0413 (17)	
O36	0.4594 (6)	0.4562 (4)	0.1874 (4)	0.080 (3)	
O 37	0.9326 (4)	0.4000 (3)	0.2902 (3)	0.0431 (17)	
O38	1.0537 (6)	0.4577 (4)	0.3146 (4)	0.097 (4)	
O39	0.0075 (12)	0.0670 (5)	0.0011 (6)	0.161 (7)	
O40	-0.0064 (8)	0.0928 (5)	-0.1134 (5)	0.109 (4)	
041	0.2109 (12)	0.3891 (14)	0.4768 (13)	0.302 (18)	
O42	0.3432 (13)	0.3707 (9)	0.5470 (11)	0.251 (13)	
043	0.0361 (14)	0.4344 (9)	0.1236 (5)	0.214 (12)	
O44	0.0292 (12)	0.4131 (7)	0.0105 (6)	0.189 (11)	
045	0.9994 (9)	0.4283 (6)	0.4968 (7)	0.134 (5)	
O46	1.0604 (9)	0.4253 (6)	0.6131 (7)	0.136 (5)	
O47	0.5399 (14)	0.5400 (8)	0.0620 (14)	0.32 (2)	
O48	0.480 (2)	0.6246 (11)	0.049 (2)	0.51 (4)	
O49	0.3539 (16)	0.3776 (15)	0.0512 (19)	0.35 (2)	
O50	0.2109 (15)	0.3837 (13)	-0.0242 (19)	0.33 (2)	
C1	0.3894 (5)	0.2167 (4)	0.2089 (4)	0.043 (3)	
C2	0.4392 (6)	0.2317 (4)	0.1674 (4)	0.051 (3)	
C3	0.1589 (6)	0.2221 (5)	0.1483 (4)	0.053 (3)	
C4	0.1467 (7)	0.2303 (4)	0.0819 (6)	0.060 (4)	0.549 (8)
C4A	0.1313 (7)	0.2363 (5)	0.0815 (7)	0.060 (4)	0.451 (8)
C5	0.2544 (6)	0.0917 (4)	0.1723 (4)	0.045 (3)	
<u>C6</u>	0.2619 (11)	0.0643 (6)	0.1176 (5)	0.041 (4)	0.703 (17)
C6A	0.259 (3)	0.0500 (10)	0.1331 (14)	0.041 (4)	0.297 (17)
C7	0.3606 (5)	0.2108 (4)	0.3619 (4)	0.037 (2)	
<u>C8</u>	0.3824 (6)	0.2155 (4)	0.4291 (4)	0.045 (3)	
<u>C9</u>	0.1300 (5)	0.2248 (4)	0.3015 (4)	0.040 (2)	
C10	0.0800 (5)	0.2427 (4)	0.3416 (4)	0.042 (2)	
CII	0.2386 (6)	0.0896 (4)	0.3246 (4)	0.046 (3)	
C12	0.2255 (8)	0.0563 (6)	0.3732 (6)	0.082 (5)	0.070
C13	0.2331 (6)	0.3391 (5)	0.2506 (7)	0.047 (4)	0.658 (6)

C14	0.2745 (9)	0.3873 (6)	0.2492 (6)	0.099 (10)	0.658 (6)
C13A	0.2910 (10)	0.3354 (8)	0.2696 (14)	0.047 (4)	0.342 (6)
C14A	0.2494 (12)	0.3834 (10)	0.2743 (8)	0.099 (10)	0.342 (6)
C15	0.4652 (7)	0.0823 (7)	0.2494 (6)	0.087 (6)	
H151	0.444195	0.051435	0.240847	0.105*	
H152	0.454854	0.100304	0.213155	0.105*	
C16	0.5401 (9)	0.0782 (7)	0.2681 (6)	0.096 (6)	
H161	0.561699	0.109163	0.272496	0.116*	
H162	0.559970	0.061783	0.238222	0.116*	
C17	0.5312 (9)	0.0781 (7)	0.3651 (7)	0.104 (7)	
H171	0.551567	0.109376	0.369790	0.125*	
H172	0.545213	0.062029	0.402679	0.125*	
C18	0.4544 (7)	0.0807 (6)	0.3491 (5)	0.070 (4)	
H181	0.435686	0.097650	0.379292	0.084*	
H182	0.433891	0.049413	0.346715	0.084*	
C19	0.0345 (7)	0.1086 (6)	0.1478 (5)	0.074 (4)	
H191	-0.010126	0.126645	0.135184	0.089*	
H192	0.067926	0.116062	0.121979	0.089*	
C20	0.0180 (9)	0.0605 (5)	0.1443 (6)	0.082 (5)	
H201	-0.003103	0.052218	0.103736	0.098*	
H202	0.062755	0.042643	0.156808	0.098*	
C21	0.0034 (9)	0.0605 (5)	0.2397 (6)	0.079 (4)	
H211	0.048496	0.042678	0.250437	0.095*	
H212	-0.028324	0.051829	0.266485	0.095*	
C22	0.0198 (7)	0.1091 (5)	0.2459 (5)	0.064 (3)	
H221	-0.024987	0.127341	0.235489	0.077*	
H222	0.042976	0.116219	0.286440	0.077*	
C23	0.8586 (5)	0.2936 (5)	0.3602 (4)	0.046 (3)	
C24	0.8823 (6)	0.2836 (4)	0.4273 (5)	0.0506 (19)	0.608 (7)
C24A	0.8815 (8)	0.2909 (5)	0.4280 (6)	0.0506 (19)	0.392 (7)
C25	0.7424 (6)	0.4186 (4)	0.3236 (4)	0.045 (3)	
C26	0.7397 (6)	0.4589 (4)	0.3662 (5)	0.048 (5)	0.659 (11)
C26A	0.7314 (9)	0.4424 (6)	0.3789 (7)	0.048 (5)	0.341 (11)
C27	0.6295 (5)	0.2818 (4)	0.3033 (4)	0.036 (2)	
C28	0.5810 (6)	0.2660 (4)	0.3436 (5)	0.050 (3)	
C29	0.8854 (5)	0.2861 (4)	0.2063 (4)	0.040 (2)	
C30	0.9350 (6)	0.2/26 (4)	0.1653 (4)	0.048 (3)	
C31 C22	0.7579(6)	0.4150 (4)	0.1/54 (4)	0.042 (2)	
C32	0.7013(7)	0.4482(5)	0.1248(5)	0.005(4)	
C33	0.0343(3)	0.2870(4)	0.14/4(4)	0.038(2)	
C34	0.0349(0)	0.2/38(4)	0.0818(4)	0.030(3)	0.650 (6)
C35	0.7979(7)	0.1082(0) 0.1100(7)	0.2023(8)	0.000(4)	0.030(6)
C30	0.7000(14)	0.1199(/)	0.237(3)	0.002(7)	0.030(0)
C36A	0.7239(11) 0.748(4)	0.1003(10) 0.1186(12)	0.2402(13)	0.000(4)	0.350(0)
C30A	0.740(4) 0.5275(7)	0.1100(12)	0.231(0) 0.1530(5)	0.002(7)	0.330 (0)
U3/ H271	0.5575(7)	0.4049 (3)	0.1330 (3)	0.000 (4)	
H371	0.373085	0.402472	0.120233	0.073*	
C39	0.49/431	0.363790	0.157285	0.075	
UJ0 H2Q1	0.3108 (9)	0.458404	0.1308 (0)	0.003 (3)	
11301	0.40/032	0.438404	0.110388	0.100	

H382	0.551380	0.472148	0.163291	0.100*	
C39	0.4933 (9)	0.4451 (5)	0.2461 (6)	0.083 (5)	
H391	0.458086	0.448956	0.271433	0.100*	
H392	0.533814	0.466352	0.259594	0.100*	
C40	0.5202 (6)	0.3977 (4)	0.2505 (5)	0.056 (3)	
H401	0.544719	0.391242	0.290925	0.067*	
H402	0.479275	0.376196	0.239987	0.067*	
C41	0.954 (2)	0.4298 (13)	0.3476 (16)	0.063 (12)	0.5
H41A	0.936329	0.461563	0.340597	0.075*	0.5
H41B	0.933460	0.416396	0.379091	0.075*	0.5
C42	1.0345 (13)	0.4291 (11)	0.3631 (12)	0.062 (7)	0.5
H42A	1.053462	0.397491	0.363026	0.075*	0.5
H42B	1.052684	0.443172	0.401457	0.075*	0.5
C43	1.0440 (14)	0.4261 (10)	0.2660 (10)	0.054 (6)	0.5
H43A	1.064457	0.395701	0.278521	0.065*	0.5
H43B	1.067458	0.437905	0.235151	0.065*	0.5
C44	0.9648 (18)	0.4232 (11)	0.2453 (15)	0.051 (8)	0.5
H44A	0.944279	0.454281	0.237857	0.061*	0.5
H44B	0.953546	0.405625	0.208667	0.061*	0.5
C41A	0.9673 (18)	0.4118 (10)	0.3469 (16)	0.045 (8)	0.5
H41C	1.008013	0.390642	0.360553	0.053*	0.5
H41D	0.933103	0.409018	0.373315	0.053*	0.5
C42A	0.994 (2)	0.4601 (10)	0.3473 (12)	0.075 (9)	0.5
H42C	0.955810	0.480999	0.328001	0.090*	0.5
H42D	1.012606	0.470867	0.387393	0.090*	0.5
C43A	1.0077 (18)	0.4524 (9)	0.2521 (11)	0.064 (7)	0.5
H43C	0.965934	0.473431	0.245652	0.076*	0.5
H43D	1.036913	0.458427	0.222637	0.076*	0.5
C44A	0.9833 (15)	0.4025 (10)	0.2503 (12)	0.043 (6)	0.5
H44C	0.959185	0.393619	0.210595	0.051*	0.5
H44D	1.024925	0.381866	0.263414	0.051*	0.5
C45	0.0099 (18)	0.1100 (8)	-0.0142 (8)	0.164 (12)	
H451	0.060126	0.117945	-0.015752	0.196*	
H452	-0.004815	0.129423	0.015704	0.196*	
C46	-0.0350 (19)	0.1199 (8)	-0.0686 (10)	0.185 (14)	
H461	-0.033651	0.153106	-0.076984	0.222*	
H462	-0.085322	0.111112	-0.068615	0.222*	
C47	-0.0103 (12)	0.0488 (6)	-0.0993 (7)	0.107 (7)	
H471	0.006475	0.029281	-0.128178	0.129*	
H472	-0.060897	0.040543	-0.099055	0.129*	
C48	0.0336 (16)	0.0411 (8)	-0.0431 (8)	0.155 (11)	
H481	0.083757	0.050282	-0.043318	0.186*	
H482	0.053597	0.008067	-0.033/39	0.24 (4)	
C49	0.253 (3)	0.34//(10)	0.4/55 (16)	0.34 (4)	
H491	0.292755	0.352423	0.454449	0.406*	
H492	0.223112	0.32136/	0.45843/	0.406*	
USU 11501	0.281 (2)	0.3418 (19)	0.5393(15)	0.49 (/)	
H501	0.243/9/	0.332/00	0.302023	0.393*	
H502	0.293/32	0.309609	0.549438	0.593*	
(31	0.310(3)	0.4133 (9)	0.336 (2)	0.32(7)	

11211	0.247070	0.420110	0.544107	0.(0(*	
H511	0.347970	0.439119	0.544127	0.626*	
П512	0.277280	0.420210	0.303493	0.020	
052	0.269 (3)	0.4198 (16)	0.4/5(2)	0.79(13)	
H521	0.251411	0.4514/3	0.466443	0.951*	
H522	0.297609	0.409998	0.446908	0.951*	
<u>C53</u>	-0.0157 (12)	0.4546 (10)	0.0823 (13)	0.25 (2)	
H531	-0.000687	0.486355	0.076338	0.299*	
H532	-0.060981	0.456137	0.096932	0.299*	
C54	-0.0302 (10)	0.4311 (11)	0.0265 (9)	0.161 (12)	
H541	-0.064928	0.406052	0.028052	0.193*	
H542	-0.053338	0.452957	-0.003618	0.193*	
C55	0.0905 (12)	0.4329 (15)	0.0473 (16)	0.44 (5)	
H551	0.085770	0.466076	0.054270	0.532*	
H552	0.136746	0.425901	0.035901	0.532*	
C56	0.074 (2)	0.4031 (13)	0.0941 (13)	0.29 (3)	
H561	0.044045	0.376687	0.078203	0.353*	
H562	0.118936	0.391943	0.119749	0.353*	
C57	0.9691 (15)	0.4469 (14)	0.5374 (11)	0.22 (2)	
H571	0.916194	0.444440	0.524564	0.268*	
H572	0.981126	0.479953	0.539778	0.268*	
C58	0.9892 (11)	0.4274 (11)	0.5959 (10)	0.162 (12)	
H581	0.968976	0.446623	0.623326	0.194*	
H582	0.968589	0.396333	0.596155	0.194*	
C59	1.0863 (15)	0.3974 (12)	0.5708 (15)	0.194 (15)	
H591	1.060561	0.367772	0.564997	0.233*	
H592	1.138605	0.391535	0.582884	0.233*	
C60	1.0697 (16)	0.4269 (15)	0.5146 (11)	0.218 (19)	
H601	1.089016	0.458232	0.522765	0.262*	
H602	1.092414	0.413124	0.484476	0.262*	
C61	0.535 (2)	0.5702 (10)	0.1087 (7)	0.216 (19)	
H611	0.571811	0.562207	0.143177	0.259*	
H612	0.486788	0.566922	0.118817	0.259*	
C62	0.5448 (19)	0.6168 (8)	0.0914 (14)	0.25 (2)	
H621	0.548850	0.638209	0.124506	0.295*	
H622	0.587924	0.619798	0.074193	0.295*	
C63	0.504 (3)	0.5991 (15)	0.0040 (10)	0.41 (5)	
H631	0.557019	0.600253	0.007617	0.487*	
H632	0.479406	0.608207	-0.035431	0.487*	
C64	0.4791 (17)	0.5555 (10)	0.0222 (13)	0.22 (2)	
H641	0.437276	0.559552	0.040855	0.267*	
H642	0.465870	0.534117	-0.010865	0.267*	
C65	0.301 (3)	0.3432 (14)	0.0386 (13)	0.44 (6)	
H651	0.265683	0.346244	0.064363	0.531*	
H652	0.322938	0.312519	0.044367	0.531*	
C66	0.264 (2)	0.3494 (10)	-0.0227 (13)	0.204 (16)	
H661	0.298746	0.358670	-0.046387	0.245*	
H662	0.240842	0.320310	-0.038473	0.245*	
C67	0.256 (3)	0.4229 (10)	-0.010(2)	0.43 (6)	
H671	0.225277	0.450385	-0.009658	0.511*	
H672	0.284386	0.427458	-0.040507	0.511*	

C68	0.305 (3)	0.4167 (14)	0.048 (3)	0.47 (6)	
H681	0.334247	0.444880	0.057325	0.569*	
H682	0.275613	0.413010	0.077646	0.569*	

Atomauslenkungsparameter $[Å^2]$ von 5:

	<i>U</i> ¹¹	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0.0270 (6)	0.0453 (7)	0.0185 (5)	0.0057 (5)	-0.0007 (4)	-0.0007 (5)
Ga2	0.0269 (6)	0.0553 (7)	0.0181 (5)	-0.0031 (5)	-0.0006 (4)	-0.0021 (5)
Ga3	0.0428 (7)	0.0434 (7)	0.0266 (6)	0.0033 (5)	0.0093 (5)	0.0049 (5)
Ga4	0.0336 (6)	0.0391 (6)	0.0268 (6)	0.0047 (5)	0.0081 (5)	0.0047 (5)
Ga5	0.0299 (6)	0.0456 (7)	0.0173 (5)	-0.0040 (5)	-0.0005 (4)	0.0002 (5)
Ga6	0.0301 (6)	0.0411 (6)	0.0182 (5)	0.0050 (5)	0.0002 (4)	0.0034 (5)
Cl1	0.087 (2)	0.117 (3)	0.0270 (13)	-0.043 (2)	0.0206 (14)	-0.0179 (16)
Cl2	0.0530 (19)	0.132 (4)	0.087 (3)	-0.008(2)	0.0379 (18)	-0.001 (2)
Cl3	0.122 (3)	0.093 (3)	0.071 (2)	-0.051 (2)	0.054 (2)	-0.017 (2)
Cl7	0.131 (8)	0.111 (8)	0.078 (6)	0.045 (6)	-0.033 (5)	-0.043 (5)
Cl8	0.073 (3)	0.101 (4)	0.041 (3)	-0.026 (3)	0.021 (2)	-0.013 (3)
Cl9	0.049 (3)	0.098 (5)	0.035 (3)	-0.018 (3)	-0.0005 (17)	-0.028 (3)
Cl7A	0.080 (9)	0.014 (5)	0.049 (8)	0.012 (5)	0.040 (7)	-0.008 (4)
Cl8A	0.50(7)	0.37 (5)	0.053 (12)	0.34 (5)	0.06 (3)	0.01 (2)
Cl9A	0.112 (16)	0.27 (4)	0.43 (6)	0.01 (2)	0.00 (3)	-0.33 (4)
Cl10	0.065 (2)	0.187 (4)	0.0269 (13)	-0.060(2)	0.0112 (13)	-0.0073 (19)
Cl11	0.0583 (19)	0.156 (4)	0.0321 (14)	0.016 (2)	-0.0169 (13)	-0.0256 (19)
Cl12	0.139 (4)	0.074 (2)	0.063 (2)	0.004 (2)	-0.013 (2)	-0.0324 (19)
Cl13	0.0579 (17)	0.108 (3)	0.0237 (12)	0.0257 (17)	0.0079 (11)	0.0121 (14)
Cl14	0.071 (2)	0.068 (2)	0.069 (2)	0.0154 (16)	0.0240 (16)	-0.0027 (16)
Cl15	0.0341 (13)	0.088 (2)	0.0416 (14)	0.0101 (13)	0.0075 (11)	-0.0021 (14)
Cl16	0.063 (3)	0.114 (6)	0.045 (4)	0.020 (3)	0.007 (2)	0.036 (3)
Cl17	0.094 (5)	0.094 (4)	0.050 (3)	-0.010 (4)	0.032 (3)	-0.004 (3)
Cl18	0.056 (3)	0.039 (2)	0.039 (2)	-0.025 (2)	0.002 (2)	0.0039 (19)
Cl1A	0.35 (4)	0.33 (4)	0.023 (5)	-0.27 (4)	0.009 (13)	-0.013 (12)
Cl1B	0.096 (11)	0.18 (2)	0.32 (3)	0.003 (11)	0.019 (15)	0.20 (2)
Cl1C	0.54 (6)	0.38 (4)	0.32 (4)	-0.38 (5)	-0.33 (4)	0.31 (4)
Cl19	0.083 (4)	0.077 (4)	0.109 (5)	-0.003 (3)	-0.011 (3)	-0.036 (4)
Cl20	0.144 (8)	0.116 (7)	0.143 (8)	0.001 (6)	0.031 (6)	0.049 (6)
Cl21	0.120 (7)	0.061 (4)	0.268 (13)	0.017 (4)	0.009 (7)	-0.008 (6)
Cl2A	0.101 (16)	0.24 (3)	1.02 (12)	0.040 (19)	0.02 (3)	0.39 (6)
Cl2B	0.084 (7)	0.054 (5)	0.081 (7)	-0.004(5)	0.028 (5)	-0.012 (5)
Cl2C	0.35 (5)	0.097 (17)	0.79 (10)	0.04 (2)	0.33 (6)	0.12 (3)
Cl22	0.079 (6)	0.201 (12)	0.026 (3)	0.073 (7)	0.019 (4)	0.019 (7)
Cl23	0.203 (12)	0.079 (5)	0.067 (5)	-0.017 (6)	-0.047 (7)	0.051 (4)
Cl24	0.043 (3)	0.156 (6)	0.030 (2)	-0.016 (3)	-0.021 (2)	0.024 (3)
Cl2U	0.043 (3)	0.156 (6)	0.030 (2)	-0.016 (3)	-0.021 (2)	0.024 (3)
Cl2V	0.040 (3)	0.086 (6)	0.036 (4)	0.010 (3)	0.014 (3)	0.015 (5)
Cl2W	0.104 (8)	0.137 (5)	0.042 (5)	0.075 (6)	0.033 (6)	0.039 (6)
Cl25	0.048 (3)	0.057 (5)	0.041 (3)	0.011 (2)	0.004 (2)	-0.007 (3)
Cl26	0.065 (3)	0.081 (4)	0.086 (5)	-0.020 (3)	0.017 (3)	-0.040 (4)
Cl27	0.074 (4)	0.102 (5)	0.023 (2)	0.024 (3)	0.000 (2)	0.006 (2)

Cl2X	0.085 (9)	0.179 (19)	0.124 (14)	0.007 (10)	-0.015 (8)	-0.135 (15)
Cl2Y	0.184 (19)	0.104 (10)	0.050 (6)	0.005 (11)	0.051 (9)	-0.007 (6)
Cl2Z	0.22 (3)	0.058 (11)	0.092 (14)	0.078 (14)	-0.006 (15)	-0.029 (9)
Cl28	0.0357 (14)	0.101 (2)	0.0446 (15)	-0.0039 (14)	0.0120 (11)	0.0104 (15)
Cl29	0.0519 (19)	0.276 (7)	0.0236 (14)	-0.025 (3)	0.0079 (13)	-0.014 (2)
Cl30	0.164 (5)	0.082 (3)	0.253 (7)	0.029 (3)	0.164 (5)	0.070 (4)
Cl31	0.0335 (13)	0.100 (2)	0.0435 (14)	0.0093 (14)	0.0108 (11)	0.0060 (15)
Cl32	0.0492 (16)	0.137 (3)	0.0233 (12)	0.0234 (18)	0.0062 (11)	0.0174 (15)
Cl33	0.069 (2)	0.076 (2)	0.079 (2)	0.0090 (17)	0.0370 (18)	-0.0148 (18)
Cl34	0.082 (2)	0.0606 (18)	0.0512 (17)	-0.0237 (16)	-0.0004 (15)	0.0136 (14)
Cl35	0.220 (6)	0.116 (4)	0.0352 (17)	-0.066 (4)	0.039 (3)	-0.011 (2)
Cl36	0.066 (2)	0.188 (5)	0.146 (4)	-0.019 (3)	-0.022 (3)	0.136 (4)
Cl37	0.046 (5)	0.176 (14)	0.021 (4)	-0.055 (7)	-0.002 (3)	-0.015 (6)
Cl38	0.042 (4)	0.090 (9)	0.024 (3)	-0.020 (5)	0.007 (3)	-0.007 (4)
Cl39	0.24 (3)	0.077 (7)	0.079 (7)	0.026 (11)	0.009 (11)	-0.047 (6)
Cl3X	0.099 (7)	0.088 (5)	0.039 (3)	-0.031 (5)	0.008 (3)	-0.032 (3)
Cl3Y	0.050 (4)	0.097 (8)	0.032 (3)	-0.022 (5)	0.016 (3)	-0.013 (4)
Cl3Z	0.072 (7)	0.166 (12)	0.025 (3)	0.048 (7)	-0.016 (4)	-0.012 (5)
Cl40	0.050 (3)	0.094 (4)	0.096 (4)	-0.003 (3)	-0.011 (3)	-0.031 (3)
Cl41	0.090 (4)	0.086 (4)	0.091 (4)	-0.015 (3)	0.006 (3)	0.036 (3)
Cl42	0.066 (4)	0.083 (4)	0.184 (8)	0.017 (3)	-0.011 (4)	-0.048 (5)
Cl4X	0.178 (17)	0.136 (14)	0.135 (14)	0.060 (12)	-0.003 (12)	-0.078 (12)
Cl4Y	0.23 (2)	0.081 (9)	0.127 (13)	0.059 (12)	-0.015 (13)	0.036 (9)
Cl4Z	0.28 (3)	0.100 (14)	0.38 (4)	-0.067 (18)	-0.04 (3)	0.11 (2)
01	0.017 (3)	0.040 (3)	0.008 (2)	-0.001 (2)	-0.0046 (19)	0.000 (2)
02	0.034 (4)	0.073 (6)	0.038 (4)	0.009 (4)	0.009 (3)	0.011 (4)
03	0.070 (5)	0.051 (5)	0.059 (5)	-0.010 (4)	0.041 (4)	-0.006 (4)
04	0.079 (6)	0.070 (6)	0.031 (4)	0.007 (5)	-0.006 (4)	0.020 (4)
05	0.036 (4)	0.080 (6)	0.023 (3)	-0.003 (4)	-0.003 (3)	0.013 (4)
06	0.047 (4)	0.066 (5)	0.034 (4)	-0.004 (4)	0.012 (3)	-0.015 (4)
07	0.051 (5)	0.073 (6)	0.039 (4)	0.026 (4)	-0.005 (4)	-0.022 (4)
08	0.036 (4)	0.056 (4)	0.024 (3)	0.006 (3)	-0.004 (3)	-0.006 (3)
09	0.063 (5)	0.049 (4)	0.033 (4)	-0.004 (4)	0.012 (3)	-0.009 (3)
O10	0.050 (4)	0.050 (4)	0.046 (4)	0.006 (4)	0.020 (3)	-0.002 (3)
011	0.030 (4)	0.070 (5)	0.036 (4)	-0.002 (3)	0.010 (3)	-0.003 (4)
012	0.046 (4)	0.068 (5)	0.036 (4)	-0.021 (4)	-0.005 (3)	0.007 (4)
013	0.048 (4)	0.050 (4)	0.046 (4)	0.000 (4)	0.003 (3)	0.016 (4)
014	0.014 (6)	0.039 (5)	0.047 (7)	-0.008(5)	-0.004(5)	-0.003 (4)
015	0.064 (8)	0.055 (7)	0.101 (10)	0.016 (6)	-0.004 (7)	0.026 (7)
O14A	0.014 (6)	0.039 (5)	0.047 (7)	-0.008(5)	-0.004(5)	-0.003 (4)
015A	0.064 (8)	0.055 (7)	0.101 (10)	0.016 (6)	-0.004 (7)	0.026 (7)
016	0.039 (4)	0.073 (5)	0.028 (3)	0.024 (4)	-0.001 (3)	0.002 (3)
017	0.080 (7)	0.090 (7)	0.067 (6)	0.045 (6)	0.010 (5)	0.025 (5)
018	0.031 (4)	0.107 (7)	0.023 (3)	-0.020 (4)	0.001 (3)	-0.017 (4)
019	0.100 (7)	0.066 (6)	0.052 (5)	-0.034 (5)	0.007 (5)	-0.019 (4)
020	0.019 (3)	0.041 (3)	0.016 (3)	0.001 (2)	-0.008(2)	0.005 (2)
021	0.069 (5)	0.052 (5)	0.029 (4)	0.016 (4)	-0.002(4)	0.011 (3)
022	0.033 (4)	0.076 (5)	0.021 (3)	-0.010(3)	-0.004(3)	0.014 (3)
023	0.048 (5)	0.066 (5)	0.051 (5)	-0.003(4)	0.002 (4)	-0.025 (4)
O24	0.043 (4)	0.047 (4)	0.044 (4)	0.004 (3)	0.003 (3)	-0.009(3)

025	0.021 (3)	0.062 (5)	0.022 (3)	-0.002 (3)	-0.001 (2)	0.002 (3)
O26	0.044 (4)	0.047 (4)	0.057 (5)	0.012 (3)	0.029 (4)	0.015 (4)
O27	0.034 (4)	0.048 (4)	0.055 (4)	-0.001 (3)	0.023 (3)	-0.001 (3)
O28	0.029 (3)	0.058 (5)	0.036 (4)	-0.004 (3)	0.008 (3)	-0.002 (3)
O29	0.044 (4)	0.051 (4)	0.043 (4)	-0.013 (3)	0.002 (3)	0.015 (3)
O30	0.049 (4)	0.061 (5)	0.034 (4)	0.010 (4)	0.005 (3)	0.023 (3)
031	0.033 (4)	0.069 (5)	0.018 (3)	0.011 (3)	-0.003 (3)	-0.003 (3)
O32	0.056 (4)	0.043 (4)	0.028 (3)	-0.006 (3)	-0.010 (3)	-0.005 (3)
033	0.017 (7)	0.043 (4)	0.035 (7)	-0.005 (4)	-0.009 (5)	0.002 (4)
O34	0.050 (7)	0.065 (8)	0.099 (10)	-0.008 (6)	0.000 (7)	-0.008 (7)
O33A	0.017 (7)	0.043 (4)	0.035 (7)	-0.005 (4)	-0.009 (5)	0.002 (4)
O34A	0.050 (7)	0.065 (8)	0.099 (10)	-0.008 (6)	0.000 (7)	-0.008 (7)
035	0.032 (4)	0.065 (5)	0.024 (3)	0.018 (3)	0.000 (3)	0.009 (3)
O36	0.091 (7)	0.084 (7)	0.059 (6)	0.046 (6)	0.000 (5)	0.014 (5)
037	0.038 (4)	0.063 (5)	0.025 (3)	-0.011 (3)	0.000 (3)	-0.005 (3)
O38	0.112 (8)	0.118 (9)	0.065 (6)	-0.076 (7)	0.026 (6)	-0.040 (6)
O39	0.32 (2)	0.101 (11)	0.067 (8)	-0.007 (13)	0.058 (11)	0.003 (8)
O40	0.159 (12)	0.121 (11)	0.052 (6)	0.004 (9)	0.029 (7)	0.014 (7)
041	0.19 (2)	0.46 (6)	0.29 (4)	0.06 (3)	0.14 (2)	0.00 (4)
O42	0.31 (3)	0.21 (3)	0.25 (3)	-0.12 (2)	0.10 (2)	-0.09 (2)
043	0.25 (2)	0.33 (3)	0.061 (9)	0.16 (2)	0.035 (12)	-0.015 (13)
O44	0.23 (2)	0.25 (2)	0.119 (12)	-0.132 (18)	0.124 (14)	-0.115 (14)
O45	0.114 (11)	0.152 (14)	0.125 (12)	-0.033 (10)	-0.003 (10)	-0.024 (11)
O46	0.126 (13)	0.145 (14)	0.115 (12)	-0.003 (11)	-0.028 (10)	0.006 (10)
O47	0.24 (3)	0.19 (3)	0.41 (5)	0.04 (2)	-0.16 (3)	-0.01 (3)
O48	0.42 (6)	0.65 (10)	0.44 (7)	0.21 (6)	0.10 (6)	0.34 (7)
O49	0.28 (4)	0.30 (4)	0.54 (7)	0.00 (3)	0.25 (4)	-0.05 (4)
O50	0.26 (3)	0.23 (4)	0.52 (6)	0.05 (3)	0.14 (4)	-0.03 (4)
C1	0.037 (5)	0.076 (8)	0.015 (4)	-0.010 (5)	0.003 (4)	-0.006(5)
C2	0.051 (7)	0.072 (8)	0.032 (5)	-0.023 (6)	0.016 (5)	-0.007(5)
C3	0.044 (6)	0.092 (10)	0.018 (5)	0.034 (7)	-0.005 (4)	0.014 (6)
C4	0.043 (9)	0.107 (12)	0.027 (6)	0.033 (8)	0.002 (6)	0.025 (7)
C4A	0.043 (9)	0.107 (12)	0.027 (6)	0.033 (8)	0.002 (6)	0.025 (7)
C5	0.061 (7)	0.041 (6)	0.028 (5)	0.004 (5)	0.001 (5)	0.001 (4)
C6	0.072 (9)	0.039 (9)	0.008 (7)	0.007 (9)	0.001 (7)	0.008 (6)
C6A	0.072 (9)	0.039 (9)	0.008 (7)	0.007 (9)	0.001 (7)	0.008 (6)
C7	0.032 (5)	0.053 (6)	0.025 (5)	-0.013 (5)	0.002 (4)	-0.003 (4)
C8	0.043 (6)	0.076 (8)	0.013 (4)	-0.011 (5)	0.000 (4)	-0.012 (4)
<u>C9</u>	0.039 (6)	0.055 (7)	0.027 (5)	0.005 (5)	0.005 (4)	0.007 (5)
C10	0.039 (6)	0.053 (6)	0.032 (5)	0.011 (5)	0.007 (4)	-0.003(5)
C11	0.062 (7)	0.046 (6)	0.030 (5)	-0.020 (5)	0.009 (5)	-0.006 (4)
C12	0.081 (10)	0.101 (12)	0.050 (8)	-0.038 (9)	-0.017 (7)	0.034 (8)
C13	0.048 (8)	0.045 (8)	0.046 (9)	0.008 (7)	0.006 (7)	0.005 (7)
C14	0.087 (18)	0.049 (10)	0.15 (3)	0.014 (12)	-0.001 (16)	0.028 (14)
C13A	0.048 (8)	0.045 (8)	0.046 (9)	0.008 (7)	0.006 (7)	0.005 (7)
C14A	0.087 (18)	0.049 (10)	0.15 (3)	0.014 (12)	-0.001 (16)	0.028 (14)
C15	0.066 (9)	0.144 (15)	0.049 (8)	0.058 (10)	0.005 (7)	-0.011 (9)
C16	0.089 (11)	0.135 (15)	0.067 (9)	0.070 (11)	0.019 (8)	0.025 (10)
C17	0.090 (12)	0.151 (18)	0.071 (10)	0.064 (12)	0.015 (9)	0.027 (11)
C18	0.051 (7)	0.116 (12)	0.040 (6)	0.032 (8)	-0.003(5)	0.013 (7)

C19	0.061 (8)	0.119 (13)	0.037 (6)	-0.026 (8)	-0.001 (6)	-0.023 (7)
C20	0.108 (12)	0.085 (11)	0.052 (8)	-0.023 (9)	0.015 (8)	-0.029 (8)
C21	0.117 (13)	0.064 (9)	0.053 (8)	0.012 (9)	0.009 (8)	0.000 (7)
C22	0.058 (8)	0.088 (10)	0.044 (7)	-0.018 (7)	0.005 (6)	-0.014 (7)
C23	0.028 (5)	0.090 (9)	0.020 (5)	0.017 (5)	0.003 (4)	0.013 (5)
C24	0.032 (4)	0.100 (5)	0.019 (5)	0.018 (3)	0.001 (3)	0.022 (5)
C24A	0.032 (4)	0.100 (5)	0.019 (5)	0.018 (3)	0.001 (3)	0.022 (5)
C25	0.064 (7)	0.050 (6)	0.018 (4)	0.009 (5)	0.005 (5)	-0.008(4)
C26	0.047 (8)	0.058 (12)	0.035 (8)	-0.004 (8)	-0.003 (6)	-0.009 (8)
C26A	0.047 (8)	0.058 (12)	0.035 (8)	-0.004 (8)	-0.003 (6)	-0.009 (8)
C27	0.030 (5)	0.048 (6)	0.028 (5)	0.004 (4)	0.004 (4)	0.004 (4)
C28	0.043 (6)	0.076 (8)	0.034 (6)	0.005 (6)	0.014 (5)	0.012 (5)
C29	0.032 (5)	0.065 (7)	0.023 (5)	0.016 (5)	0.004 (4)	0.011 (5)
C30	0.043 (6)	0.075 (8)	0.028 (5)	0.006 (5)	0.013 (4)	0.004 (5)
C31	0.058 (7)	0.042 (6)	0.025 (5)	-0.012 (5)	0.005 (5)	0.003 (4)
C32	0.064 (8)	0.075 (9)	0.046 (7)	-0.036 (7)	-0.010 (6)	0.025 (6)
C33	0.023 (5)	0.070 (7)	0.018 (4)	-0.009(5)	-0.003 (4)	0.001 (5)
C34	0.049 (6)	0.072 (8)	0.024 (5)	-0.004 (6)	-0.005 (4)	0.002 (5)
C35	0.047 (9)	0.073 (12)	0.056 (10)	0.009 (9)	0.005 (8)	0.010 (9)
C36	0.03 (2)	0.055 (8)	0.087 (17)	-0.003 (8)	-0.02 (2)	0.002 (8)
C35A	0.047 (9)	0.073 (12)	0.056 (10)	0.009 (9)	0.005 (8)	0.010 (9)
C36A	0.03 (2)	0.055 (8)	0.087 (17)	-0.003 (8)	-0.02 (2)	0.002 (8)
C37	0.054 (7)	0.091 (10)	0.032 (6)	0.034 (7)	-0.003 (5)	0.021 (6)
C38	0.103 (12)	0.085 (11)	0.063 (9)	0.033 (9)	0.020 (8)	0.025 (8)
C39	0.111 (13)	0.084 (11)	0.056 (8)	0.038 (9)	0.020 (8)	0.010 (8)
C40	0.048 (7)	0.069 (8)	0.049 (7)	0.022 (6)	0.005 (5)	-0.001 (6)
C41	0.08 (2)	0.07 (2)	0.030 (13)	0.014 (18)	-0.012 (12)	-0.040 (17)
C42	0.040 (13)	0.073 (19)	0.075 (18)	-0.006 (12)	0.016 (12)	-0.035 (15)
C43	0.058 (15)	0.055 (16)	0.044 (13)	-0.026 (13)	0.001 (11)	-0.011 (12)
C44	0.06 (2)	0.045 (18)	0.048 (15)	-0.002 (14)	0.005 (13)	0.010 (15)
C41A	0.045 (16)	0.046 (17)	0.046 (14)	-0.028 (14)	0.017 (12)	-0.024 (14)
C42A	0.12 (3)	0.061 (18)	0.052 (16)	-0.04 (2)	0.031 (17)	-0.019 (14)
C43A	0.09 (2)	0.049 (16)	0.047 (15)	-0.013 (16)	0.005 (14)	0.006 (12)
C44A	0.036 (15)	0.058 (19)	0.031 (12)	-0.019 (13)	-0.001 (10)	0.003 (14)
C45	0.33 (4)	0.094 (16)	0.055 (11)	-0.01 (2)	0.020 (17)	-0.025 (11)
C46	0.35 (4)	0.115 (19)	0.114 (19)	0.09 (2)	0.10 (2)	0.034 (15)
C47	0.18 (2)	0.079 (12)	0.057 (10)	0.008 (12)	0.003 (11)	-0.023 (9)
C48	0.28 (3)	0.112 (17)	0.071 (13)	0.004 (19)	0.031 (17)	-0.037 (12)
C49	0.69 (11)	0.10 (2)	0.24 (5)	0.15 (4)	0.11 (6)	-0.03 (2)
C50	0.54 (11)	0.80 (16)	0.23 (5)	-0.40 (12)	0.27 (7)	-0.32 (8)
C51	0.72 (14)	0.10 (3)	0.92 (17)	-0.16 (5)	0.59 (13)	-0.23 (6)
C52	0.69 (14)	0.26 (6)	1.7 (3)	0.25 (8)	0.98 (19)	0.49 (13)
C53	0.10 (2)	0.23 (4)	0.41 (6)	0.02 (2)	0.04 (3)	-0.19 (4)
C54	0.12 (2)	0.26 (4)	0.085 (16)	0.01 (2)	-0.018 (14)	0.030 (19)
C55	0.32 (7)	0.29 (7)	0.80 (16)	-0.02 (6)	0.33 (9)	0.09 (9)
C56	0.21 (4)	0.40 (7)	0.28 (5)	0.19 (4)	0.08 (3)	0.22 (5)
C57	0.17 (3)	0.41 (6)	0.12 (2)	0.14 (3)	0.10 (2)	0.12 (3)
C58	0.068 (13)	0.29 (4)	0.14 (2)	0.040 (17)	0.032 (13)	0.08 (2)
C59	0.14 (2)	0.22 (4)	0.20 (3)	0.09 (2)	-0.02 (2)	-0.03 (3)
C60	0.13 (2)	0.42 (6)	0.099 (19)	0.07 (3)	0.014 (17)	0.01(3)

C61	0.43 (6)	0.13 (2)	0.046 (11)	-0.01 (3)	-0.045 (19)	-0.009 (13)
C62	0.32 (5)	0.12 (3)	0.25 (4)	0.06 (3)	-0.04 (4)	-0.12 (3)
C63	0.70 (13)	0.43 (9)	0.12 (3)	0.17 (8)	0.16 (5)	0.14 (4)
C64	0.23 (4)	0.22 (4)	0.17 (3)	0.05 (3)	-0.09 (3)	-0.10 (3)
C65	0.82 (15)	0.41 (8)	0.08 (2)	-0.40 (10)	0.05 (4)	-0.05 (3)
C66	0.31 (5)	0.15 (3)	0.18 (3)	0.03 (3)	0.13 (3)	0.00(2)
C67	0.43 (10)	0.09 (3)	0.79 (16)	0.00 (4)	0.21 (10)	0.12 (6)
C 68	0.38 (8)	0.33 (8)	0.60 (12)	0.11 (6)	-0.18 (8)	-0.33 (8)

Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren $[Å^2]$ von **6**:

	x	у	Z	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$	Occ. (<1)
Ga1	0.43567 (5)	0.39225 (5)	0.31153 (5)	0.0420 (3)	
01	0.3799 (3)	0.3799 (3)	0.3799 (3)	0.041 (2)	
06	0.4933 (3)	0.4057 (3)	0.2385 (3)	0.0567 (16)	
C1	0.4847 (5)	0.4549 (5)	0.1905 (4)	0.058 (2)	
H11	0.474989	0.435232	0.149131	0.070*	
H12	0.448897	0.482607	0.202359	0.070*	
C2	0.5429 (5)	0.4921 (6)	0.1859 (7)	0.088 (4)	
H21	0.537651	0.525079	0.153158	0.106*	
H22	0.550904	0.513410	0.226791	0.106*	
07	0.5957 (4)	0.4533 (5)	0.1703 (5)	0.104 (3)	
C3	0.6039 (5)	0.4050 (7)	0.2164 (7)	0.087 (4)	
H31	0.613077	0.424482	0.257925	0.105*	
H32	0.640391	0.378167	0.204576	0.105*	
C4	0.5468 (4)	0.3654 (5)	0.2215 (5)	0.062 (3)	
H41	0.538401	0.344064	0.180714	0.074*	
H42	0.553014	0.332529	0.254286	0.074*	
04	0.5142 (3)	0.3817 (3)	0.3601 (3)	0.0539 (15)	
05	0.4846 (3)	0.3240 (3)	0.4449 (3)	0.0551 (15)	
C5	0.5226 (4)	0.3534 (5)	0.4112 (4)	0.052 (2)	
C6	0.5907 (6)	0.3559 (7)	0.4357 (6)	0.084 (4)	
F1	0.5960 (4)	0.4048 (5)	0.4747 (4)	0.128 (3)	
F2	0.6045 (3)	0.3051 (5)	0.4698 (5)	0.132 (4)	
F3	0.6328 (3)	0.3637 (5)	0.3924 (4)	0.115 (3)	
02	0.3687 (3)	0.4033 (3)	0.2476 (3)	0.0517 (14)	
03	0.2844 (3)	0.4370 (3)	0.3026 (3)	0.0517 (14)	
C7	0.3134 (4)	0.4196 (5)	0.2547 (4)	0.053 (2)	
C8	0.2703 (7)	0.4116 (8)	0.1946 (6)	0.083 (4)	
F4	0.2510 (5)	0.3526 (6)	0.1933 (5)	0.144 (4)	
F5	0.2225 (3)	0.4483 (5)	0.1956 (3)	0.116 (3)	
F6	0.3041 (4)	0.4224 (6)	0.1430 (3)	0.148 (5)	
Ga2	0.36608 (11)	0.63392 (11)	0.13392 (11)	0.0863 (10)	0.934 (6)
Ga2A	0.3434 (13)	0.6566 (13)	0.1566 (13)	0.0863 (10)	0.066 (6)
Cl1	0.3346 (2)	0.5760 (2)	0.2141 (2)	0.1201 (17)	0.934 (6)
Cl1A	0.383 (3)	0.584 (3)	0.222 (2)	0.124 (6)	0.066 (6)
Cl2	0.4255 (2)	0.5745 (2)	0.0745 (2)	0.124 (3)	0.934 (6)
Cl2A	0.2837 (14)	0.7163 (14)	0.2163 (14)	0.124 (3)	0.066 (6)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0.0369 (5)	0.0483 (6)	0.0408 (5)	0.0063 (4)	0.0069 (4)	0.0097 (4)
01	0.041 (2)	0.041 (2)	0.041 (2)	0.009 (2)	0.009 (2)	0.009 (2)
06	0.043 (3)	0.070 (4)	0.057 (4)	0.009 (3)	0.013 (3)	0.017 (3)
C1	0.060 (6)	0.064 (6)	0.049 (5)	-0.005 (5)	0.009 (4)	0.013 (4)
C2	0.064 (7)	0.078 (8)	0.123 (11)	-0.011 (6)	0.020 (7)	0.023 (8)
07	0.073 (6)	0.102 (7)	0.138 (8)	-0.012 (5)	0.043 (6)	0.028 (6)
C3	0.047 (6)	0.104 (10)	0.111 (10)	0.004 (6)	0.006 (6)	-0.007 (8)
C4	0.051 (5)	0.076 (7)	0.058 (6)	0.010 (5)	0.010 (4)	-0.001 (5)
04	0.040 (3)	0.070 (4)	0.051 (3)	0.003 (3)	0.005 (3)	0.016 (3)
05	0.050 (3)	0.061 (4)	0.055 (4)	0.002 (3)	-0.003 (3)	0.014 (3)
C5	0.043 (5)	0.057 (5)	0.056 (5)	0.008 (4)	-0.007 (4)	0.000 (4)
C6	0.066 (7)	0.121 (11)	0.065 (7)	-0.004 (7)	-0.017 (6)	0.010(7)
F1	0.088 (6)	0.191 (10)	0.104 (6)	-0.035 (6)	-0.034 (5)	-0.019(7)
F2	0.069 (5)	0.175 (9)	0.154 (8)	0.007 (5)	-0.040(5)	0.078 (7)
F3	0.039 (3)	0.200 (9)	0.105 (6)	0.001 (4)	-0.003 (4)	0.034 (6)
02	0.043 (3)	0.066 (4)	0.045 (3)	0.006 (3)	0.005 (3)	0.014 (3)
03	0.047 (3)	0.059 (4)	0.050 (3)	0.009 (3)	-0.002 (3)	0.007 (3)
C7	0.050 (5)	0.063 (5)	0.044 (5)	0.006 (4)	0.005 (4)	0.015 (4)
C8	0.083 (8)	0.113 (10)	0.055 (6)	0.019 (8)	-0.006 (6)	0.012 (7)
F4	0.138 (8)	0.157 (9)	0.136 (8)	-0.014 (7)	-0.072 (7)	-0.019 (7)
F5	0.063 (4)	0.200 (9)	0.085 (5)	0.035 (5)	-0.015 (4)	0.054 (5)
F6	0.085 (5)	0.313 (14)	0.046 (4)	0.031 (7)	-0.001 (4)	0.041 (6)
Ga2	0.0863 (10)	0.0863 (10)	0.0863 (10)	-0.0085 (11)	-0.0085 (11)	0.0085 (11)
Ga2A	0.0863 (10)	0.0863 (10)	0.0863 (10)	-0.0085 (11)	-0.0085 (11)	0.0085 (11)
Cl1	0.116 (4)	0.132 (4)	0.112 (3)	-0.011 (3)	0.013 (3)	0.053 (3)
Cl1A	0.117 (11)	0.137 (11)	0.120 (10)	-0.012 (11)	0.005 (11)	0.048 (10)
Cl2	0.124 (3)	0.124 (3)	0.124 (3)	-0.005(3)	-0.005(3)	0.005 (3)
Cl2A	0.124 (3)	0.124 (3)	0.124 (3)	-0.005(3)	-0.005(3)	0.005 (3)

Atomauslenkungsparameter $[Å^2]$ von **6**:

 $\label{eq:constraint} Atomortskoordinaten und isotrope \ oder \ \ddot{a}quivalente \ isotrope \ Auslenkungsfaktoren \ [Å^2] \ von \ 7:$

	x	у	Z	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$
Ga1	0.54475 (8)	0.12791 (2)	0.75600 (8)	0.0178 (2)
F1	0.3483 (6)	0.02349 (15)	1.0409 (5)	0.0505 (12)
F2	0.2510 (6)	0.00872 (14)	0.8266 (6)	0.0517 (13)
F3	0.1029 (6)	0.03372 (15)	0.9924 (7)	0.0622 (16)
F4	0.2251 (5)	0.15782 (14)	0.3290 (5)	0.0432 (11)
F5	0.2943 (6)	0.09993 (15)	0.2276 (5)	0.0441 (11)
F6	0.1550 (5)	0.09835 (16)	0.4196 (5)	0.0425 (11)
F7	0.8292 (5)	0.23234 (14)	0.4023 (4)	0.0381 (10)
F8	0.9433 (5)	0.17858 (14)	0.5009 (5)	0.0429 (11)
F9	0.9114 (6)	0.23491 (17)	0.6274 (5)	0.0504 (13)
01	0.4304 (5)	0.08510 (13)	0.8597 (5)	0.0220 (9)
O2	0.1741 (5)	0.10618 (15)	0.8669 (5)	0.0301 (10)
03	0.3979 (5)	0.12392 (14)	0.5908 (4)	0.0222 (9)
04	0.5536 (6)	0.11489 (17)	0.3958 (5)	0.0349 (11)

05	0.6981 (5)	0.16481 (14)	0.6733 (5)	0.0229 (9)
O6	0.5619 (6)	0.21010 (17)	0.5247 (6)	0.0408 (13)
07	0.4244 (5)	0.17648 (13)	0.8425 (5)	0.0219 (9)
08	0.6791 (5)	0.07834 (13)	0.6919 (5)	0.0226 (9)
O 9	0.6913 (5)	0.12954 (13)	0.9385 (5)	0.0220 (9)
C1	0.2817 (7)	0.0819 (2)	0.8821 (6)	0.0211 (12)
C2	0.2456 (8)	0.0363 (2)	0.9383 (8)	0.0322 (15)
C3	0.4280 (7)	0.11864 (19)	0.4525 (7)	0.0237 (13)
C4	0.2740 (8)	0.1182 (2)	0.3587 (7)	0.0258 (13)
C5	0.6803 (8)	0.1944 (2)	0.5756 (7)	0.0252 (13)
C6	0.8426 (8)	0.2099 (2)	0.5263 (7)	0.0259 (13)
C7	0.4060 (8)	0.1822 (2)	1.0010 (7)	0.0253 (13)
H71	0.491341	0.200400	1.043686	0.030*
H72	0.409178	0.154628	1.052499	0.030*
C8	0.2471 (8)	0.2028 (2)	1.0141 (7)	0.0272 (14)
H81	0.244728	0.221014	1.102575	0.033*
H82	0.161280	0.181537	1.018140	0.033*
С9	0.2326 (8)	0.2290 (2)	0.8722 (7)	0.0289 (14)
H91	0.121243	0.237168	0.848620	0.035*
H92	0.299596	0.254602	0.878487	0.035*
C10	0.2931 (8)	0.1977 (2)	0.7608 (7)	0.0263 (14)
H101	0.209426	0.177243	0.729831	0.032*
H102	0.331224	0.212317	0.672589	0.032*
C11	0.8438 (7)	0.0821 (2)	0.6484 (9)	0.0317 (15)
H111	0.911174	0.094761	0.728291	0.038*
H112	0.851242	0.099484	0.558404	0.038*
C12	0.8918 (9)	0.0374 (2)	0.6200 (11)	0.046 (2)
H121	0.924807	0.022796	0.712647	0.055*
H122	0.979314	0.036014	0.550617	0.055*
C13	0.7392 (10)	0.0183 (3)	0.5522 (10)	0.044 (2)
H131	0.724747	0.025995	0.446895	0.053*
H132	0.739260	-0.012877	0.561432	0.053*
C14	0.6136 (8)	0.03773 (19)	0.6421 (7)	0.0260 (13)
H141	0.514642	0.041923	0.581795	0.031*
H142	0.590370	0.019554	0.727302	0.031*
C15	0.8001 (8)	0.1638 (2)	0.9792 (7)	0.0273 (14)
H151	0.749192	0.191641	0.962618	0.033*
H152	0.897517	0.162312	0.922111	0.033*
C16	0.8368 (8)	0.1564 (2)	1.1408 (7)	0.0302 (15)
H161	0.750516	0.166980	1.201772	0.036*
H162	0.937819	0.169988	1.173195	0.036*
C17	0.8492 (8)	0.1088 (2)	1.1487 (8)	0.0324 (15)
H171	0.835642	0.098544	1.250406	0.039*
H172	0.952483	0.098890	1.113891	0.039*
C18	0.7122 (8)	0.0944 (2)	1.0454 (7)	0.0283 (14)
H181	0.739248	0.067830	0.994688	0.034*
H182	0.614494	0.089925	1.100373	0.034*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0.0187 (4)	0.0160 (4)	0.0187 (4)	0.0009 (3)	0.0002 (3)	0.0011 (3)
F1	0.073 (3)	0.034 (2)	0.044 (3)	-0.005 (2)	0.000 (2)	0.019 (2)
F2	0.074 (3)	0.028 (2)	0.053 (3)	-0.011 (2)	0.007 (2)	-0.015 (2)
F3	0.051 (3)	0.032 (3)	0.106 (5)	-0.012 (2)	0.042 (3)	0.003 (3)
F4	0.043 (3)	0.041 (3)	0.045 (3)	0.007 (2)	-0.011 (2)	0.008 (2)
F5	0.052 (3)	0.054 (3)	0.026 (2)	-0.006 (2)	-0.0012 (18)	-0.016 (2)
F6	0.032 (2)	0.063 (3)	0.032 (2)	-0.018 (2)	-0.0026 (17)	0.006 (2)
F7	0.049 (3)	0.036 (2)	0.030 (2)	-0.0061 (19)	0.0096 (18)	0.0097 (18)
F8	0.035 (2)	0.038 (2)	0.057 (3)	0.0075 (19)	0.021 (2)	0.014 (2)
F9	0.056 (3)	0.061 (3)	0.035 (2)	-0.028 (2)	0.004 (2)	-0.014 (2)
01	0.022 (2)	0.022 (2)	0.022 (2)	-0.0024 (17)	0.0011 (16)	0.0026 (17)
02	0.021 (2)	0.032 (3)	0.037 (3)	0.0015 (19)	0.0018 (19)	0.000 (2)
03	0.023 (2)	0.025 (2)	0.019 (2)	0.0032 (17)	0.0003 (16)	0.0006 (17)
04	0.029 (3)	0.051 (3)	0.025 (2)	0.005 (2)	0.0049 (19)	-0.004 (2)
05	0.023 (2)	0.022 (2)	0.024 (2)	-0.0006 (17)	0.0011 (17)	0.0029 (18)
06	0.032 (3)	0.041 (3)	0.049 (3)	0.008 (2)	0.004 (2)	0.023 (3)
07	0.024 (2)	0.020 (2)	0.021 (2)	0.0030 (17)	0.0008 (17)	0.0011 (17)
08	0.022 (2)	0.020 (2)	0.026 (2)	-0.0015 (17)	0.0015 (17)	-0.0012 (17)
09	0.024 (2)	0.020 (2)	0.022 (2)	-0.0022 (17)	-0.0035 (16)	0.0023 (17)
C1	0.022 (3)	0.025 (3)	0.016 (3)	-0.004 (2)	0.002 (2)	-0.003 (2)
C2	0.032 (4)	0.019 (3)	0.046 (4)	-0.006 (3)	0.008 (3)	-0.004 (3)
C3	0.026 (3)	0.019 (3)	0.026 (3)	0.002 (2)	0.001 (2)	0.003 (2)
C4	0.030 (3)	0.027 (3)	0.021 (3)	0.000 (3)	0.002 (2)	-0.001 (3)
C5	0.027 (3)	0.022 (3)	0.027 (3)	0.000 (3)	0.004 (3)	-0.002 (3)
C6	0.035 (4)	0.025 (3)	0.018 (3)	-0.001 (3)	0.003 (2)	-0.001 (2)
C7	0.031 (3)	0.027 (3)	0.019 (3)	0.003 (3)	0.001 (2)	0.000 (2)
C8	0.030 (3)	0.027 (3)	0.024 (3)	0.002 (3)	0.004 (3)	-0.002 (3)
C9	0.031 (3)	0.027 (3)	0.029 (3)	0.010 (3)	0.002 (3)	0.001 (3)
C10	0.028 (3)	0.028 (3)	0.022 (3)	0.011 (3)	0.002 (2)	0.000 (3)
C11	0.017 (3)	0.029 (4)	0.050 (4)	0.001 (3)	0.006 (3)	-0.008 (3)
C12	0.034 (4)	0.030 (4)	0.076 (6)	0.003 (3)	0.012 (4)	-0.010 (4)
C13	0.044 (5)	0.030 (4)	0.060 (5)	-0.003 (3)	0.017 (4)	-0.011 (4)
C14	0.028 (3)	0.017 (3)	0.033 (3)	-0.002 (2)	-0.001 (3)	-0.003 (3)
C15	0.023 (3)	0.032 (4)	0.027 (3)	-0.007 (3)	-0.002 (2)	0.002 (3)
C16	0.026 (3)	0.041 (4)	0.023 (3)	-0.004 (3)	-0.001 (3)	-0.006(3)
C17	0.030 (4)	0.042 (4)	0.026 (3)	0.004 (3)	-0.003 (3)	0.003 (3)
C18	0.032 (4)	0.028 (3)	0.024 (3)	0.003 (3)	-0.007(3)	0.005 (3)

Atomauslenkungsparameter $[Å^2]$ von 7:

Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å²] von 8:

	x	у	Z	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$
Al1	0.5411 (11)	0.1272 (2)	0.7545 (9)	0.027 (2)
F1	0.354 (3)	0.0251 (6)	1.036 (2)	0.084 (8)
F2	0.260 (3)	0.0083 (6)	0.832 (3)	0.087 (8)
F3	0.114 (3)	0.0332 (5)	0.990 (3)	0.097 (9)
F4	0.225 (2)	0.1582 (5)	0.346 (2)	0.060 (5)

F5	0.275 (3)	0.1012 (6)	0.226 (2)	0.074 (6)
F6	0.156 (2)	0.0997 (6)	0.437 (2)	0.070 (6)
F7	0.849 (3)	0.2319 (6)	0.412 (2)	0.076 (7)
F8	0.943 (3)	0.1765 (7)	0.504 (3)	0.099 (8)
F9	0.904 (3)	0.2308 (9)	0.635 (2)	0.123 (11)
01	0.423 (3)	0.0870 (5)	0.852 (2)	0.031 (3)
02	0.170 (3)	0.1050 (6)	0.861 (3)	0.052 (6)
03	0.400 (2)	0.1241 (5)	0.5964 (19)	0.029 (4)
04	0.547 (3)	0.1136 (7)	0.388 (2)	0.054 (7)
05	0.679 (2)	0.1642 (5)	0.6695 (19)	0.029 (3)
06	0.573 (3)	0.2117 (8)	0.516 (3)	0.085(10)
07	0.419 (2)	0.1731 (5)	0.8385 (19)	0.034 (4)
08	0.672 (2)	0.0794 (5)	0.685 (2)	0.028 (4)
09	0.676 (2)	0.1289 (5)	0.9254 (18)	0.025 (3)
C1	0.284 (4)	0.0815 (9)	0.879 (3)	0.033(7)
C2	0.251 (5)	0.0357 (11)	0.942 (4)	0.043 (8)
C3	0.428 (4)	0.1178 (9)	0.449 (4)	0.040 (5)
C4	0.269 (4)	0.1182 (9)	0.373 (3)	0.037 (5)
C5	0.685 (5)	0.1942 (11)	0.576 (4)	0.049 (10)
C6	0.843 (5)	0.2078 (10)	0.533 (5)	0.049 (10)
C7	0.404 (4)	0.1814 (10)	1.004 (4)	0.051 (10)
H71	0.491813	0.199331	1.042339	0.062*
H72	0.401503	0.154541	1.061302	0.062*
C8	0.245 (4)	0.2051 (9)	1.010 (3)	0.039 (9)
H81	0.155999	0.184807	1.015021	0.047*
H82	0.241662	0.224414	1.096612	0.047*
С9	0.238 (3)	0.2300 (8)	0.865 (3)	0.026 (7)
H91	0.128741	0.238386	0.837994	0.031*
H92	0.305059	0.255707	0.870337	0.031*
C10	0.301 (4)	0.1983 (9)	0.755 (4)	0.050 (9)
H101	0.215721	0.179882	0.715543	0.060*
H102	0.350866	0.213084	0.670254	0.060*
C11	0.837 (4)	0.0836 (9)	0.652 (4)	0.051 (9)
H111	0.897272	0.094756	0.739676	0.061*
H112	0.853650	0.102494	0.565868	0.061*
C12	0.885 (4)	0.0370 (9)	0.617 (4)	0.047 (9)
H121	0.966997	0.036219	0.540449	0.057*
H122	0.924332	0.022407	0.707842	0.057*
C13	0.743 (4)	0.0178 (9)	0.563 (4)	0.056 (10)
H131	0.744563	-0.013238	0.581590	0.067*
H132	0.728889	0.022735	0.454498	0.067*
C14	0.615 (4)	0.0386 (8)	0.648 (3)	0.033 (6)
H141	0.517499	0.040688	0.585432	0.040*
H142	0.591383	0.022241	0.738779	0.040*
C15	0.800 (4)	0.1636 (10)	0.976 (3)	0.049 (9)
H151	0.901481	0.159593	0.925666	0.059*
H152	0.759809	0.192609	0.954208	0.059*
C16	0.815 (4)	0.1567 (9)	1.128 (3)	0.045 (9)
H161	0.719961	0.166341	1.181383	0.054*
H162	0.908906	0.171065	1.170683	0.054*

C17	0.831 (4)	0.1089 (10)	1.133 (3)	0.051 (10)
H171	0.931905	0.099682	1.089185	0.061*
H172	0.826874	0.098247	1.237045	0.061*
C18	0.700 (4)	0.0943 (9)	1.047 (3)	0.049 (9)
H181	0.605663	0.091655	1.109067	0.059*
H182	0.723013	0.066326	1.001408	0.059*

Atomauslenkungsparameter $[Å^2]$ von 8:

	<i>U</i> ¹¹	U^{22}	U ³³	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Al1	0.043 (5)	0.015 (4)	0.022 (4)	0.003 (3)	-0.001 (3)	0.001 (3)
F1	0.13 (2)	0.044 (13)	0.072 (15)	0.004 (13)	0.000 (17)	0.022 (11)
F2	0.11 (2)	0.043 (12)	0.105 (17)	-0.027 (13)	0.003 (16)	-0.028 (13)
F3	0.080 (18)	0.032 (11)	0.18 (2)	0.005 (12)	0.065 (18)	0.001 (14)
F4	0.060 (12)	0.032 (8)	0.085 (13)	0.018 (8)	-0.016 (11)	0.008 (8)
F5	0.084 (15)	0.071 (12)	0.066 (10)	-0.001 (11)	-0.025 (10)	-0.032 (10)
F6	0.055 (11)	0.082 (12)	0.070 (11)	-0.036 (11)	-0.035 (9)	0.027 (10)
F7	0.117 (19)	0.057 (13)	0.056 (13)	-0.020 (13)	0.023 (13)	0.005 (11)
F8	0.091 (19)	0.088 (17)	0.12 (2)	0.001 (16)	0.031 (17)	0.042 (16)
F9	0.12 (2)	0.20 (3)	0.057 (14)	-0.05 (2)	0.021 (16)	-0.069 (19)
01	0.041 (8)	0.028 (6)	0.023 (8)	-0.002 (6)	0.001 (6)	0.004 (6)
02	0.040 (11)	0.044 (12)	0.073 (16)	-0.009 (10)	-0.021 (14)	0.012 (12)
03	0.037 (8)	0.028 (10)	0.022 (6)	0.002 (7)	0.001 (6)	0.002 (5)
04	0.020 (13)	0.11 (2)	0.039 (14)	0.015 (13)	0.020 (12)	-0.011 (13)
05	0.045 (8)	0.018 (5)	0.025 (8)	-0.001 (6)	-0.006 (6)	0.006 (7)
06	0.040 (18)	0.088 (19)	0.13 (3)	-0.016 (16)	-0.013 (19)	0.049 (19)
07	0.047 (7)	0.028 (6)	0.025 (7)	0.016 (5)	-0.007 (6)	0.000 (5)
08	0.033 (8)	0.017 (5)	0.035 (9)	-0.002 (5)	-0.002 (6)	-0.007 (6)
09	0.037 (7)	0.015 (7)	0.023 (5)	0.006 (5)	0.000 (5)	0.003 (4)
C1	0.034 (11)	0.036 (13)	0.027 (16)	-0.013 (11)	-0.012 (15)	0.000 (13)
C2	0.044 (19)	0.044 (15)	0.040 (18)	-0.004 (12)	0.005 (18)	0.015 (16)
C3	0.036 (10)	0.039 (11)	0.045 (12)	0.006 (10)	-0.010 (10)	0.005 (11)
C4	0.034 (11)	0.035 (9)	0.042 (11)	0.015 (10)	-0.010 (9)	0.006 (9)
C5	0.04 (2)	0.050 (19)	0.06 (2)	-0.014 (18)	0.009 (19)	-0.019 (18)
C6	0.05 (2)	0.022 (17)	0.07 (2)	0.012 (17)	0.00 (2)	-0.008 (18)
C7	0.06 (2)	0.049 (18)	0.046 (19)	-0.002 (17)	-0.004 (17)	-0.002 (16)
C8	0.05 (2)	0.038 (16)	0.031 (17)	0.013 (15)	0.015 (16)	-0.012 (14)
C9	0.024 (11)	0.022 (10)	0.033 (11)	0.011 (9)	-0.006 (9)	-0.002 (9)
C10	0.05 (2)	0.045 (18)	0.052 (18)	-0.003 (16)	-0.034 (18)	0.005 (16)
C11	0.036 (11)	0.036 (17)	0.08 (2)	-0.003 (11)	0.012 (17)	0.005 (16)
C12	0.04 (2)	0.027 (16)	0.07 (2)	0.002 (15)	0.007 (17)	-0.005 (15)
C13	0.049 (19)	0.031 (14)	0.09 (2)	-0.006 (14)	0.013 (16)	-0.032 (14)
C14	0.041 (10)	0.020 (8)	0.039 (11)	-0.002 (7)	0.000 (9)	-0.006 (8)
C15	0.050 (19)	0.057 (16)	0.042 (18)	-0.026 (13)	0.016 (16)	-0.003 (14)
C16	0.05 (2)	0.059 (19)	0.021 (16)	0.002 (16)	-0.021 (16)	-0.014 (14)
C17	0.06 (2)	0.07 (2)	0.020 (16)	0.020 (18)	0.017 (17)	0.011 (15)
C18	0.07 (2)	0.045 (15)	0.034 (16)	-0.006 (14)	-0.024 (18)	0.021 (11)

	x	у	Z	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$
Ga1	0.40673 (15)	0.47864 (7)	0.23388 (6)	0.0301 (4)
Ga2	0.57897 (15)	0.53752 (7)	0.33546 (6)	0.0302 (4)
Ga3	0.44750 (15)	0.40294 (7)	0.33942 (6)	0.0306 (4)
Ga4	0.02084 (19)	0.83582 (8)	0.53400 (7)	0.0501 (5)
F1	-0.0476 (10)	0.3741 (7)	0.2934 (4)	0.127 (5)
F2	0.0364 (11)	0.3285 (5)	0.2375 (5)	0.103 (4)
F3	-0.0561 (11)	0.4112 (5)	0.2212 (6)	0.131 (6)
F4	0.5660 (14)	0.2537 (4)	0.2390 (4)	0.092 (4)
F5	0.5030 (15)	0.2947 (6)	0.1736 (5)	0.127 (6)
F6	0.7070 (13)	0.3111 (6)	0.2084 (5)	0.124 (6)
F7	0.1542 (10)	0.6519 (4)	0.2279 (4)	0.066 (3)
F8	0.2771 (10)	0.6936 (4)	0.2901 (4)	0.067 (3)
F9	0.1189 (9)	0.6290 (4)	0.3027 (4)	0.065 (3)
F10	0.8209 (9)	0.5295 (4)	0.1665 (3)	0.059 (3)
F11	0.9396 (8)	0.5389 (4)	0.2384 (3)	0.058 (3)
F12	0.8286 (9)	0.6133 (4)	0.2052 (4)	0.062 (3)
F13	0.2121 (14)	0.5491 (7)	0.4346 (5)	0.124 (5)
F14	0.3944 (12)	0.5500 (5)	0.4870 (4)	0.087 (4)
F15	0.2576 (14)	0.4757 (5)	0.4784 (4)	0.110 (5)
F16	1.0064 (8)	0.4401 (5)	0.3908 (4)	0.069 (3)
F17	0.8963 (10)	0.4300 (5)	0.4560 (4)	0.082 (3)
F18	0.9067 (9)	0.3579 (4)	0.4038 (4)	0.065 (3)
F19	0.2641 (11)	0.7617 (5)	0.4153 (4)	0.091 (4)
F20	0.3059 (12)	0.6958 (5)	0.4704 (5)	0.103 (4)
F21	0.1506 (11)	0.6839 (6)	0.4072 (4)	0.093 (4)
F22	-0.4406 (12)	0.8892 (6)	0.4848 (5)	0.097 (4)
F23	-0.4317 (11)	0.8620 (6)	0.4098 (5)	0.096 (4)
F24	-0.4442 (11)	0.7978 (6)	0.4662 (5)	0.112 (5)
F25	-0.0864 (11)	0.7629 (5)	0.6825 (4)	0.082 (3)
F26	0.0503 (14)	0.8244 (6)	0.7235 (4)	0.109 (5)
F27	0.1463 (13)	0.7575 (6)	0.6871 (4)	0.099 (4)
F28	0.4076 (14)	0.9919 (6)	0.5591 (5)	0.119 (5)
F29	0.1993 (16)	1.0215 (6)	0.5627 (6)	0.143 (6)
F30	0.2618 (19)	0.9974 (7)	0.4931 (5)	0.152 (7)
01	0.4771 (8)	0.4727 (4)	0.3022 (3)	0.029 (2)
02	0.4237 (8)	0.3303 (4)	0.3796 (3)	0.033 (2)
03	0.3291 (8)	0.4866 (4)	0.1616 (3)	0.031 (2)
04	0.6810 (9)	0.6063 (4)	0.3701 (3)	0.036 (2)
05	0.2443 (9)	0.3864 (4)	0.3081 (4)	0.037 (2)
06	0.2103 (9)	0.4488 (4)	0.2413 (3)	0.039 (2)
07	0.5240 (10)	0.3496 (4)	0.2905 (4)	0.036 (2)
08	0.4669 (9)	0.3983 (4)	0.2168 (3)	0.036 (2)
09	0.3279 (8)	0.5580 (4)	0.2404 (3)	0.031 (2)
010	0.4212 (9)	0.5928 (4)	0.3143 (3)	0.034 (2)
011	0.5938 (9)	0.5063 (5)	0.2134 (3)	0.037 (2)
012	0.6877 (10)	0.5609 (4)	0.2788 (4)	0.041 (3)
013	0.4958 (9)	0.5280 (4)	0.3991 (3)	0.039 (2)

 $\label{eq:constraint} Atomortskoordinaten und isotrope \ oder \ \ddot{a}quivalente \ isotrope \ Auslenkungsfaktoren \ [\AA^2] \ von \ \textbf{9}:$
014	0 3593 (9)	0.4449(4)	0 3943 (4)	0.034(2)	
015	0.7500 (9)	0.4890 (4)	0.3620 (4)	0.039 (2)	
016	0 6440 (8)	0 4033 (4)	0 3776 (3)	0.034 (2)	
017	0.1351 (11)	0 7899 (5)	0 4968 (4)	0.051(2) 0.058(3)	
018	-0.0301(14)	0.7245 (5)	0.4687 (5)	0.030(5)	
019	-0.1777(11)	0.7245(5) 0.8385(5)	0.5153 (4)	0.069(3)	
019	-0.1427(13)	0.8501 (6)	0.3133(4) 0.4358(5)	0.031(3) 0.077(4)	
020	0.1427(13)	0.0001 (0)	0.5966 (5)	0.077(4)	
021	0.0339(13)	0.7999(5)	0.5900 (5)	0.009(4)	
022	0.0383(14)	0.0049(0)	0.0400(3)	0.072(4)	
023	0.0070 (10)	0.9130 (3)	0.5504 (4)	0.033(3)	
C1	0.5013(13)	0.8840(0)	0.3093(3)	0.071(4)	
U1 Ц11	0.5557 (15)	0.281700	0.3884 (0)	0.041 (4)	
нн 1111	0.507201	0.281700	0.424940	0.049*	
<u> </u>	0.019140	0.294200	0.370971	0.049	
Ц21	0.482 (2)	0.2230 (8)	0.3714 (9)	0.093 (8)	
H21	0.430240	0.22/494	0.330432	0.143*	
H22	0.409911	0.210/92	0.372305	0.143*	
C3	0.2015 (15)	0.197582	0.373393	0.143	
U31	0.2913 (13)	0.3200 (7)	0.304204	0.043 (4)	
H37	0.247444	0.251863	0.394204	0.052*	
C4	0.219198	0.3210 (8)	0.394003	0.052	
H41	0.3233 (19)	0.3210 (8)	0.4013 (0)	0.009(3)	
H41	0.384131	0.280802	0.476718	0.104*	
П42 Ц/3	0.231131	0.310990	0.470718	0.104*	
1145 C5	0.375110	0.337432	0.4613 (8) 0.1216 (6)		
U51	0.4023 (10)	0.4013 (8)	0.1210(0)	0.034 (3)	
Н51	0.303920	0.401013	0.004607	0.004*	
 	0.407027	0.491013	0.094097	0.004	
H61	0.3238 (17)	0.4003 (8)	0.0393 (0)	0.000 (3)	
H62	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.126550	0.090*	
H63	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.082170	0.090*	
C7	0.1846 (15)	0.5111 (7)	0.032170	0.090	
H71	0.130312	0.516986	0.173927	0.019(1)	
H72	0.129312	0.482261	0.121795	0.058*	
<u>C8</u>	0.1925 (15)	0.5692 (7)	0.112175	0.050 (4)	
H81	0 233216	0.562607	0.085171	0.075*	
H82	0.255351	0.502007 0.005171		0.075*	
H83	0.094149	0.586009	0.110019	0.075*	
C9	0.8413 (14)	0.6109 (7)	0.3819 (6)	0.047 (4)	
H91	0.872271	0.5107(7) 0.3817(0)		0.056*	
Н92	0.889752	0.889752 0.585921 0.35		0.056*	
C10	0.8872 (14)	2(14) 0.5908 (8) 0.4364		0.054 (5)	
H101	01 0.850841 0.550		0.440986	0.081*	
H102	0.845883 0.617779		0.459665	0.081*	
H103	0.994064	0.591128	0.443182	0.081*	
C11	0.6093 (16)	0.6563 (7)	0.3914 (6)	0.046 (4)	
H111	0.661503	0.665717	0.424901	0.055*	
H112	0.507929	0.645109	0.396051	0.055*	
C12	0.6056 (19)	0.7112 (7)	0.3584 (7)	0.066 (5)	

H121	0.705029	0.726656	0.358509	0.099*
H122	0.543693	0.741221	0.371633	0.099*
H123	0.565816	0.700952	0.323935	0.099*
C13	0.5165 (13)	0.3550 (7)	0.2443 (6)	0.035 (4)
C14	0.5755 (19)	0.3032 (7)	0.2162 (6)	0.046 (4)
C15	0.1739 (13)	0.4077 (7)	0.2695 (5)	0.033 (3)
C16	0.0183 (16)	0.3839 (8)	0.2568 (7)	0.055 (4)
C17	0.3302 (13)	0.5948 (6)	0.2768 (5)	0.029 (3)
C18	0.2208 (17)	0.6437 (7)	0.2736 (6)	0.041 (4)
C19	0.6835 (16)	0.5376 (7)	0.2366 (6)	0.041 (4)
C20	0.8181 (15)	0.5552 (7)	0.2100 (6)	0.035 (3)
C21	0.4042 (14)	0.4946 (6)	0.4119 (5)	0.031 (3)
C22	0.3173 (19)	0.5155 (7)	0.4540 (7)	0.053 (5)
C23	0.7479 (13)	0.4390 (6)	0.3788 (5)	0.027 (3)
C24	0.8917 (14)	0.4164 (7)	0.4075 (6)	0.038 (4)
C25	0.0853 (19)	0.7458 (7)	0.4704 (7)	0.056 (5)
C26	0.200 (2)	0.7219 (7)	0.4402 (7)	0.053 (5)
C27	-0.2212 (18)	0.8461 (8)	0.4681 (8)	0.058 (5)
C28	-0.385 (2)	0.8472 (9)	0.4583 (9)	0.074 (6)
C29	0.0407 (19)	0.8315 (11)	0.6361 (7)	0.067 (5)
C30	0.0399 (19)	0.7936 (9)	0.6835 (7)	0.054 (5)
C31	0.2221 (19)	0.9202 (7)	0.5476 (6)	0.049 (5)
C32	0.271 (2)	0.9830 (9)	0.5405 (7)	0.065 (5)

7 Anhang

Atomauslenkungsparameter $[Å^2]$ von **9**:

	<i>U</i> ¹¹	U ²²	U ³³	<i>U</i> ¹²	U ¹³	U ²³
Ga1	0.0200 (8)	0.0302 (9)	0.0399 (10)	0.0018 (7)	0.0029 (6)	-0.0005 (7)
Ga2	0.0213 (8)	0.0278 (9)	0.0416 (10)	0.0008 (7)	0.0033 (7)	-0.0007 (7)
Ga3	0.0226 (8)	0.0289 (9)	0.0399 (10)	0.0008 (7)	0.0021 (6)	-0.0010(7)
Ga4	0.0476 (11)	0.0470 (12)	0.0545 (12)	-0.0044 (9)	0.0010 (9)	-0.0019 (9)
F1	0.026 (6)	0.269 (18)	0.086 (8)	-0.071 (8)	0.011 (5)	-0.039 (8)
F2	0.062 (7)	0.072 (7)	0.171 (12)	-0.023 (6)	0.000(7)	-0.025 (7)
F3	0.058 (7)	0.100 (9)	0.213 (12)	-0.045 (6)	-0.073 (7)	0.094 (10)
F4	0.162 (12)	0.034 (6)	0.088 (9)	0.017 (7)	0.046 (8)	-0.007 (6)
F5	0.154 (12)	0.122 (11)	0.089 (9)	0.071 (10)	-0.054 (9)	-0.057 (8)
F6	0.077 (9)	0.091 (10)	0.218 (15)	-0.010(7)	0.080 (9)	-0.079 (10)
F7	0.072 (7)	0.068 (7)	0.053 (7)	0.025 (6)	-0.006 (5)	-0.004 (5)
F8	0.049 (6)	0.036 (6)	0.112 (9)	0.007 (5)	-0.006 (5)	-0.007 (5)
F9	0.031 (5)	0.077 (7)	0.091 (8)	0.019 (5)	0.022 (5)	0.000 (6)
F10	0.046 (5)	0.083 (7)	0.049 (6)	-0.022 (5)	0.015 (4)	-0.005 (5)
F11	0.020 (4)	0.079 (7)	0.076 (7)	0.003 (4)	0.008 (4)	-0.009(5)
F12	0.032 (5)	0.052 (6)	0.106 (8)	0.003 (4)	0.033 (5)	0.025 (5)
F13	0.100 (9)	0.144 (13)	0.134 (12)	0.076 (10)	0.043 (8)	-0.005 (9)
F14	0.096 (8)	0.089 (9)	0.086 (8)	-0.038 (7)	0.053 (7)	-0.048 (7)
F15	0.158 (11)	0.079 (9)	0.111 (10)	-0.070 (9)	0.100 (9)	-0.050(7)
F16	0.018 (5)	0.084 (8)	0.105 (8)	0.000 (5)	0.000 (5)	0.005 (6)
F17	0.059 (6)	0.119 (10)	0.063 (7)	0.033 (6)	-0.008(5)	0.002 (6)
F18	0.030 (5)	0.052 (7)	0.112 (9)	0.010 (5)	0.004 (5)	0.008 (6)

F19	0.065 (7)	0.077 (9)	0.138 (11)	-0.005 (6)	0.047 (7)	-0.011 (7)
F20	0.081 (8)	0.096 (10)	0.127 (11)	0.058 (8)	-0.008 (7)	-0.011 (8)
F21	0.079 (8)	0.117 (10)	0.087 (8)	-0.024 (7)	0.025 (6)	-0.046 (8)
F22	0.068 (8)	0.103 (10)	0.120 (10)	0.015 (7)	0.011 (7)	-0.014 (8)
F23	0.053 (7)	0.112 (11)	0.119 (11)	-0.002 (7)	-0.005 (7)	0.004 (8)
F24	0.052 (7)	0.096 (10)	0.179 (13)	-0.038 (7)	-0.022 (7)	0.034 (9)
F25	0.071 (7)	0.086 (8)	0.085 (8)	-0.039 (6)	-0.009 (6)	0.011 (6)
F26	0.144 (12)	0.128 (12)	0.057 (8)	-0.062 (10)	0.021 (7)	-0.002 (8)
F27	0.092 (9)	0.096 (10)	0.107 (10)	0.012 (8)	0.003 (7)	0.021 (8)
F28	0.099 (10)	0.087 (10)	0.160 (13)	-0.035 (8)	-0.029 (9)	0.040 (9)
F29	0.141 (13)	0.068 (10)	0.238 (19)	0.021 (9)	0.094 (13)	-0.002 (10)
F30	0.245 (18)	0.136 (13)	0.065 (9)	-0.108 (13)	-0.028 (10)	0.037 (9)
01	0.013 (4)	0.030 (6)	0.046 (6)	0.009 (4)	0.007 (4)	-0.001 (4)
02	0.013 (5)	0.040 (6)	0.045 (6)	0.003 (4)	0.003 (4)	-0.003 (5)
03	0.008 (4)	0.038 (6)	0.047 (6)	0.002 (4)	0.006 (4)	-0.003 (5)
O4	0.020 (5)	0.038 (6)	0.051 (6)	-0.011 (4)	0.007 (4)	-0.005 (5)
05	0.031 (5)	0.033 (6)	0.046 (7)	-0.001 (5)	-0.004(5)	0.003 (5)
O6	0.024 (5)	0.048 (6)	0.045 (5)	0.004 (4)	0.007 (4)	0.003 (5)
07	0.035 (6)	0.028 (6)	0.045 (7)	0.007 (4)	0.001 (5)	-0.001 (5)
08	0.031 (5)	0.035 (6)	0.039 (6)	-0.007 (5)	-0.011 (4)	-0.001 (5)
09	0.011 (4)	0.034 (5)	0.047 (5)	0.012 (4)	0.002 (4)	-0.002 (4)
O10	0.022 (5)	0.027 (6)	0.051 (6)	0.002 (4)	-0.002 (4)	0.010 (5)
011	0.023 (5)	0.055 (7)	0.033 (6)	-0.002 (5)	0.002 (4)	-0.002 (5)
012	0.039 (6)	0.041 (7)	0.046 (7)	-0.018 (5)	0.012 (5)	-0.008(5)
013	0.030 (5)	0.038 (6)	0.052 (7)	-0.014 (5)	0.013 (5)	-0.010 (5)
014	0.027 (5)	0.014 (5)	0.062 (7)	-0.003 (4)	0.017 (5)	0.005 (5)
015	0.023 (5)	0.037 (7)	0.055 (7)	0.006 (5)	-0.001 (4)	-0.003 (5)
O16	0.012 (5)	0.036 (6)	0.057 (7)	-0.002 (4)	0.008 (4)	0.011 (5)
017	0.052 (7)	0.058 (8)	0.061 (8)	0.007 (6)	-0.001 (6)	-0.009(6)
O18	0.075 (9)	0.041 (8)	0.163 (14)	-0.020(7)	0.066 (9)	-0.025 (8)
019	0.049 (7)	0.047 (7)	0.060 (8)	-0.013 (6)	0.015 (6)	-0.011 (6)
O20	0.052 (8)	0.102 (12)	0.080 (10)	0.009 (8)	0.011 (7)	-0.010 (8)
O21	0.081 (9)	0.058 (8)	0.066 (9)	0.002 (7)	0.001 (7)	-0.021 (7)
O22	0.098 (10)	0.040 (8)	0.085 (10)	-0.014 (7)	0.038 (8)	-0.008 (7)
O23	0.026 (6)	0.074 (9)	0.062 (8)	-0.003 (6)	-0.002(5)	0.007 (6)
O24	0.069 (9)	0.062 (9)	0.084 (10)	0.010 (7)	0.019 (7)	0.007 (7)
C1	0.033 (9)	0.029 (9)	0.061 (11)	0.005 (7)	0.003 (7)	0.001 (8)
C2	0.066 (14)	0.044 (13)	0.17 (2)	0.028 (10)	-0.003 (13)	-0.028 (13)
C3	0.030 (7)	0.047 (8)	0.052 (8)	-0.008 (6)	0.003 (6)	-0.003 (6)
C4	0.078 (13)	0.061 (13)	0.074 (14)	0.006 (11)	0.031 (11)	0.006 (10)
C5	0.035 (9)	0.074 (13)	0.051 (11)	0.036 (9)	0.003 (7)	0.005 (9)
C6	0.062 (11)	0.061 (12)	0.056 (12)	0.023 (10)	0.005 (9)	-0.021 (10)
C7	0.029 (8)	0.053 (11)	0.064 (11)	0.019 (8)	0.007 (7)	-0.019 (9)
C8	0.029 (8)	0.047 (9)	0.071 (11)	-0.008 (7)	-0.002 (7)	-0.002 (8)
С9	0.018 (8)	0.060 (11)	0.064 (11)	-0.005 (7)	0.010(7)	-0.010 (9)
C10	0.023 (8)	0.068 (13)	0.063 (12)	0.005 (8)	-0.025 (7)	-0.012 (9)
C11	0.036 (9)	0.053 (11)	0.050 (10)	0.009 (8)	0.013 (7)	-0.006 (8)
C12	0.066 (12)	0.036 (11)	0.094 (15)	-0.003 (9)	0.006 (10)	0.002 (10)
C13	0.015 (7)	0.052 (11)	0.038 (10)	0.005 (7)	0.001 (6)	-0.016 (8)
C14	0.056 (11)	0.030 (10)	0.050 (11)	0.008 (8)	-0.001 (9)	-0.018 (8)

C15	0.014 (6)	0.040 (9)	0.045 (9)	0.008 (6)	0.008 (5)	-0.002 (7)
C16	0.018 (7)	0.045 (9)	0.101 (13)	0.001 (7)	0.004 (7)	0.020 (8)
C17	0.022 (6)	0.033 (7)	0.033 (7)	-0.016 (6)	-0.002(5)	0.006 (6)
C18	0.043 (10)	0.028 (9)	0.051 (11)	0.002 (8)	0.002 (8)	-0.007 (8)
C19	0.041 (9)	0.042 (10)	0.039 (10)	0.006 (8)	0.002 (8)	0.000 (8)
C20	0.027 (8)	0.033 (9)	0.044 (10)	0.001 (7)	0.004 (7)	0.004 (7)
C21	0.019 (7)	0.029 (9)	0.045 (9)	-0.001 (6)	0.004 (6)	-0.002 (7)
C22	0.053 (11)	0.026 (9)	0.089 (14)	0.010 (9)	0.036 (10)	-0.014 (9)
C23	0.017 (7)	0.036 (9)	0.026 (8)	0.009 (7)	0.001 (6)	0.005 (7)
C24	0.020 (6)	0.047 (8)	0.042 (7)	0.004 (6)	-0.011 (5)	-0.003 (6)
C25	0.051 (11)	0.025 (10)	0.098 (15)	-0.003 (9)	0.033 (10)	-0.002 (9)
C26	0.068 (13)	0.025 (9)	0.066 (13)	-0.023 (9)	0.006 (10)	-0.016 (9)
C27	0.039 (11)	0.062 (13)	0.077 (15)	0.001 (9)	0.021 (10)	-0.020 (11)
C28	0.058 (14)	0.056 (14)	0.107 (19)	0.000 (11)	0.004 (13)	-0.006 (13)
C29	0.057 (12)	0.092 (17)	0.053 (13)	-0.015 (12)	0.007 (9)	0.011 (13)
C30	0.051 (12)	0.061 (13)	0.046 (12)	0.000 (10)	-0.010 (9)	-0.003 (10)
C31	0.065 (12)	0.027 (9)	0.050 (11)	0.017 (9)	-0.022 (9)	-0.010 (8)
C32	0.071 (13)	0.057 (13)	0.059 (13)	-0.023 (11)	-0.025(10)	-0.004(11)

7.5 Spektren

RFA-Spektren

Al: 150 eV / Ga: 930 eV, 1030 eV / Cl: 270 eV

Vergleich von 1, GaCl₃ (Ref.), AlCl₃ (Ref.) und 2:



Vergleich von **5** und GaCl₃ (Ref.):



Abkühlkurve von 1

DSC-Kurven





 $Bis(1,4-dioxan)(\mu_3-oxo)heptakis(\mu_2-trifluoracetato)trialuminium(III) (4):$







IR-Spektren

Vergleich von **3** mit Edukten:



Vergleich von 4 mit Edukten:





Vergleich von **5** mit Edukten:

Vergleich von 6 mit Edukten:





Vergleich von 7 mit Edukten:

Vergleich von 8 mit Edukten:







Vergleich Trichloressigsäure (invertiert) und Trichloressigsäureanhydrid:



Pulverdiffraktogramme





Vergleich von **5** mit Edukten:



Vergleich von 6 mit Edukten:



Vergleich von 7 mit Edukten:



Eidesstattliche Erklärung

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

Düsseldorf, den

Jaqueline Heimgert