Crystal Engineering mit Phenylalkylammonium- und Halogenidometallat-lonen

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Marten Lichte aus Düsseldorf

Düsseldorf, August 2023

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

Gedruckt mit der 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: 29.11.2023

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2018 bis März 2023 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Betreuung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.



Inhaltsverzeichnis

A	bkürzungsverzeichnis	. VI
1	Einleitung	1
	1.1 Supramolekulare Chemie	1
	1.2 Crystal Engineering	3
	1.3 Wasserstoffbrückenbindungen	5
	1.3.1 Graphensatzanalyse nach ETTER	6
	1.3.2 Klassifizierung der Bindungsstärke von Wasserstoffbrückenbindungen	7
	1.4 Analyse der Geometrien der komplexen Anionen	9
	1.5 Die Verbindungsklasse: Phenylalkylammonium-chloridometallate	10
2	Aufgabenstellung und Motivation	13
3	Eigene Ergebnisse	. 14
	3.1 Phenylalkylammonium-hexachloridoiridate	. 14
	3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 1-4	. 14
	3.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen 1-4	16
	3.1.3 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindungen 1-4	19
	3.1.4 Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen 1-4	22
	3.2 Phenylalkylammonium-hexachloridoplatinate	47
	3.2.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 5 und 6	47
	3.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen 5 und 6	50
	3.2.3 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindungen 5 und 6	52
	3.2.4 Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen 5 und 6	56
	3.3 Phenylalkylammonium-hexachloridostannate	70
	3.3.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 7 und 8	70
	3.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen 7 und 8	73
	3.3.3 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindungen 7 und 8	. 76

3.3.4 Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen I, II, 7 und 8	
3.4 Weitere Phenylalkylammonium-chloridometallate	
3.4.1 Synthese der Verbindung 9	
3.4.2 Einkristallstrukturanalyse der Verbindung 9	
3.5.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindung 10	104
3.5.2 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindung 10	105
3.5.3 Einkristallstrukturanalyse der Verbindung 10	108
4 Vergleichende Betrachtungen der Ergebnisse der EKSA	113
5 Zusammenfassung	120
6 Summary	123
7 Experimenteller Teil	125
7.1 Arbeitsmethoden	125
7.1.1 Verwendete Chemikalien	125
7.1.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie	125
7.1.3 Elementaranalyse	125
7.1.4 Infrarot- und Ramanspektroskopie	126
7.1.5 Schmelzpunktanalyse	126
7.1.6 Einkristallstrukturanalyse	126
7.2 Synthesevorschriften und weitere Messergebnisse	128
7.2.1 Bis(benzylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (1)	128
7.2.2 Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (2)	130
7.2.3 Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (3)	132
7.2.4 Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (4)	134
7.2.5 Bis(benzylammonium)-hexachloridoplatinat(IV) (5)	136
7.2.6 Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoplatinat(IV) (6)	138
7.2.7 Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridostannat(IV) (7)	140
7.2.8 Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridostannat(IV) (8)	142
7.2.9 Tetrakis(4-Phenylbutylammonium)-(µ-oxo)bis[trichloridoferrat(III)]-dichlorid	(9) 144

Inhaltsverzeichnis

7.2.10 Bis(2-phenylethylammonium)-tetrachloridopalladat(II) (10)	. 145
8 Literaturverzeichnis	. 147
9 Anhang	. 155

Abkürzungsverzeichnis

Phenylalkylammoniumionen	PAA
Cambridge Structural Database	CSD
Einkristallstrukturanalyse	EKSA
Thermogravimetrie	TG
Differenz-Thermoanalyse	DTA
simultane thermische Analyse	STA
Infrarot	IR
fernes Infrarot	FIR
hexagonal dichteste Kugelpackung (engl. hexagonal close packing)	hcp

1.1 Supramolekulare Chemie

Durch die Nutzung intermolekularer Wechselwirkungen können gemäß des Crystal Engineerings supramolekulare Verbindungen geschaffen werden. Grundlegende Begrifflichkeiten und Konzepte werden dazu vorab in dieser Einleitung geklärt.

Intermolekulare Wechselwirkungen (*van der Waals*-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkung etc.) sind die Grundlage wichtiger biologischer Prozesse wie die Substratbindung an ein Enzym oder einen Rezeptor, die Selbstassemblierung von Proteinkomplexen, das Ablesen eines genetischen Codes oder die Signaltransduktion durch Neurotransmitter.^[1] Die supramolekulare Chemie ist ein Konzept, welches auf maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen molekularen Spezies oder Ionen in Lösung, das heißt der Selbstorganisation von Molekülen, beruht. Nach LEHN verhalten sich in der supramolekularen Chemie Moleküle zur intermolekularen Bindung so wie in der molekularen Chemie Atome zur kovalenten Bindung.^[1,2] Die molekulare Chemie zeichnet sich durch kovalente Bindungen zwischen Atomen und der Konfiguration, Konformation und Konstitution der resultierenden Atomverbände aus.^[3] Somit kann die supramolekulare Chemie von der Chemie der Moleküle unterschieden und als Teilgebiet zwischen der molekularen und der makromolekularen Chemie eingeordnet werden.



Abbildung 1: Einordnung der supramolekularen Chemie in den Kontext der molekularen und polymolekularen Chemie nach LEHN.^[4]

Die supramolekulare Chemie wird auch bezeichnet als "Chemie der nicht kovalenten Bindung", oder "nicht molekulare Chemie".^[5] JEAN-MARIE LEHN gilt als ein Pionierarbeiter auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie und ihm wurde unter anderem für die Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung gemeinsam mit DONALD J. CRAM und CHARLES PEDERSEN 1987 der

Chemie Nobelpreis verliehen.^[2,6,7] Nicht zuletzt deswegen ist der Begriff der supramolekularen Chemie literaturbekannt und einschlägig diskutiert worden.^[5,8,9] Typische supramolekulare Verbindungen kommen laut VÖGTLE,^[10] CRAM^[6] und LEHN^[3,11] in spezifischen Prozessen der Biologie und organischen Chemie vor. Das Konzept der supramolekularen Chemie lässt sich auch auf typische anorganische Verbindungen wie Wirt-Gast-Verbindungen, Clathrate, Kronenether oder Anionen-Kationen-Aggregate anwenden.^[12] Angesichts der Weite des Themenbereichs gibt es eine Fülle an supramolekularen Verbindungen und folglich nahezu unzählige Beispiele.^[13]

Der Begriff "Übermolekül" wird in der Literatur erstmalig im Zusammenhang mit der Assoziation von zwei Molekülen mit O–H-Funktionalität zu einem Doppelmolekül, auch "zweizähliges Übermolekül" genannt, verwendet. WoLF bezeichnet diese Assoziate unabhängig von ihrer Zähligkeit als Übermoleküle.^[14] Kommt es zu einer Komplexierung zwischen einem molekularen (organischen) Rezeptor und einem Substrat, so bezeichnet LEHN dies als ein Übermolekül im Sinne der supramolekularen Chemie.^[3] Abhängig von der Molekülstruktur sind charakteristische Funktionen des Übermoleküls Erkennung, Transformation und Transport (Translokation).^[1] Die Bildung eines Übermoleküls erfolgt durch die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen, welche substrat-spezifisch und durch die regioselektiven und stereospezifischen Eigenschaften des Rezeptors vorherbestimmt sind.^[3]

Die supramolekulare Chemie versucht organisierte Reaktionsräume zu "synthetisieren" und anzuwenden.^[13] Diese molekulare Erkennung und die daraus folgende Selbstassemblierung zu Übermolekülen geht aus der molekularen Komplementarität hervor.^[2,15] Die Selbstorganisation von funktionellen Einheiten kann zum einen in Form diskreter Spezies oder zum anderen in ein- (polymolekulare Ketten), zwei- (Schichten oder Membranen) oder dreidimensionaler (Festkörper) Anordnung erfolgen.^[16]

Zur Selbstassemblierung von Molekülen werden drei historische Konzepte vorgestellt. Diese Konzepte haben in der Vergangenheit maßgeblich dazu beigetragen, unser Verständnis von Selbstorganisation zu erweitern und haben heute noch Relevanz für die Erforschung supramolekularer Systeme. Erstens die Einführung des Konzepts des biologischen Rezeptors 1906 durch PAUL EHRLICH und seiner Annahme "Corpora non agunt, nisi fixata" (Substanzen sind unwirksam, wenn sie nicht gebunden sind).^[5] Zweitens die Selbstassemblierung von Molekülen nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip durch EMIL FISCHER.^[17] Und drittens die von ALFRED WERNER gewonnene

2

Erkenntnis, dass eine selektive Bindung zwischen Wirt und Gast Anziehung oder gegenseitige Affinität erfordert. So können Metallionen durch dative Bindungen der Liganden in Form eines regelmäßigen Polyeders koordiniert werden.^[18] Das Konzept der komplementären Bindung kann ebenso bei Strukturvergleichen von biotischen und abiotischen Proteinkomplexen mithilfe von CPK-Molekülmodellen^[6] oder bei Untersuchungen an Komplexen von makro(poly)zyklischen Rezeptormolekülen^[3] (Kronenetherkomplexe) angewandt werden. Weiterhin kann die molekulare Erkennung genutzt werden, um eine Funktionalität in einer supramolekularen Einheit zu erhalten. Hierzu werden Moleküle mit spezifischen Funktionen in passende Systeme eingebaut.^[19] Aus unterschiedlichen Verbindungstypen und Ordnungskriterien dieser Moleküle ergeben sich für Übermoleküle feste Zustände, wie beispielsweise der Einkristall, die polykristalline Form oder der amorphe Zustand.^[13] Laut VÖGTLE können Kristalle als supramolekulare Assoziate verstanden werden, wenn sie intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden.^[20] DUNITZ bezeichnet den Kristall als "supermolecule par excellence",^[21] und auch DESIRAJU nennt den Kristall einer organischen Verbindung das perfekte Supramolekül.^[22,23] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Erschaffung und Kristallisation neuer Verbindungen und der Untersuchung der erhaltenen Kristallstrukturen. Diese werden gemäß der vorausgegangenen Definition als perfekte supramolekulare Einheiten verstanden. Die Wissenschaft von der Erschaffung dieser Strukturen wird Crystal Engineering genannt und im nachfolgenden Kapitel erläutert.

1.2 Crystal Engineering

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Crystal Engineering von Phenylalkylammoniumhalogenidometallaten. Daher soll an dieser Stelle das Konzept des Crystal Engineerings näher erläutert werden. Crystal Engineering ist eine Unterdisziplin der supramolekularen Chemie und befasst sich mit dem Verständnis von intermolekularen Wechselwirkungen in Kristallen, um diese zum Design von Festkörpern mit gewünschten chemischen oder physikalischen Eigenschaften zu nutzen.^[5,24] DESIRAJU definiert in seinen Arbeiten zu diesem Thema das Crystal Engineering und stellt dabei sowohl einen Bezug zur supramolekularen Chemie als auch zur organischen Synthese her: "Wenn Kristalle die supramolekularen Äquivalent der organischen Synthese".^[25]

In diesem Zusammenhang führt DESIRAJU auch den Begriff des supramolekularen Synthons ein. Das Synthon ist ein identifizierbares Element des supramolekularen Designs und wird von geplanten Kombinationen intermolekularer Wechselwirkungen abgeleitet.^[25] Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung eines Synthons nach DESIRAJU.^[10] Aus dieser kann ein Synthon, bestehend aus einer Kombination der intermolekularen Wechselwirkung und den molekularen Bausteinen abgeleitet werden. Dem Synthon kann im Konzept der supramolekularen Chemie eine Rolle als Bauelement der Bindung zwischen Rezeptor und Substrat zugeschrieben werden. Es ermöglicht so die Bildung des Übermoleküls.



Abbildung 2: Schematische Darstellung des Synthons nach DESIRAJU.^[10]

Der gezielte Einsatz supramolekularer Synthone nach dem Baukastenprinzip zur Herstellung funktionalisierter Materialien steht beim Crystal Engineering im Vordergrund.^[25–28] Um unter der Anwendung von Crystal Engineering bestimmte Strukturmuster vorhersagen zu können, ist ein breites Wissen über die Systematik der Verknüpfung von Synthonen, die Ausbildung der jeweiligen intermolekularen Wechselwirkungen und die Orientierung der Moleküle in Lösung erforderlich.^[29–31] Durch eine ausführliche Analyse der Eigenschaften der Kristallstrukturen und der den Verbindungen eigenen intermolekularen Wechselwirkungen können mögliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Bindungseigenschaften, geometrische Eigenschaften, physikalische und chemische Eigenschaften) hergestellt werden.^[30,32–34] Zu den intermolekularen Wechselwirkungen zählen unter anderem Wasserstoffbrücken, π -Wechselwirkungen, ionische Wechselwirkungen (*Coulomb*-Wechselwirkungen) und *van der Waals*-Kräfte.^[35] Jede dieser Wechselwirkungen weist dabei spezifische Merkmale auf, die sich auf die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen auswirken können. Der Begriff Crystal Engineering wurde 1971 von SCHMIDT eingeführt. Er postuliert, dass die systematische Arbeit an den Kräften, die die molekulare Packungsanordnung steuern, zur Entwicklung einer allgemeinen Theorie der Kristallstrukturen führt. Anhand von topochemischen Reaktionen in Kristallen wies er nach, dass die Eigenschaften der erhaltenen Festkörper abhängig von den eingesetzten Molekülbausteinen und deren Fähigkeiten zur Ausübung intermolekularer Wechselwirkungen sind und sich somit gezielt Materialien mit bestimmten Eigenschaften herstellen lassen.^[36] Crystal Engineering wird definiert als die systematische Planung und Synthese von Festkörpern mit gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften durch den gezielten Einsatz von molekularen Bausteinen und die Kontrolle und Untersuchung der enthaltenen intermolekularen Wechselwirkungen.^[24,25,37,38]

organischen Crystal Engineering umfasst nicht nur Teilbereiche der Festkörpersynthese, sondern wird auch als eine multifunktionale und weitreichende Fachrichtung der supramolekularen Chemie beschrieben.^[39–41] Zu den Teildisziplinen Kristalle,^[10] Nanostrukturen,^[42] metal-organic-frameworks zählen molekulare (MOFs)^[43] und Koordinationspolymere^[44]. Die Kristallographie nimmt großen Einfluss auf die Strukturchemie und mit ihr das Crystal Engineering großen Einfluss auf die Synthese der entsprechenden Verbindungen.^[45] Zu den zuvor genannten Strukturmustern von intermolekularen Wechselwirkungen zählen auch Wasserstoffbrückenbindungssysteme. Die Wasserstoffbrückenbindung und ihre Rolle für das Crystal Engineering wird im nachfolgenden Kapitel näher erläutert.

1.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Wasserstoffbrückenbindung ist für das Crystal Engineering von fundamentaler Bedeutung und wird aus diesem Grund hier gesondert erläutert. Die Wasserstoffbrückenbindung ist ein struktureller Begriff, welcher eine intermolekulare Wechselwirkung beschreibt. Wasserstoffbrückenbindung sind nicht nur für die Anomalie des Wassers verantwortlich, sondern auch für die Verknüpfung von Nukleinbasen in der DNA, was die Nobelpreisträger WATSON und CRICK im Jahre 1953 beweisen konnten.^[46] "Die Wasserstoffbrücke ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom eines Moleküls oder Molekülfragments X-H, wobei X elektronegativer ist als H, und einem Atom oder einer Atomgruppe in dem gleichen oder in einem anderen Molekül, wobei es Belege für die Bildung einer Bindung geben muss."^[47,48] X-H stellt hierbei die Donorgruppe dar, welche auch als D-H bezeichnet

wird.^[49] Das positiv polarisierte Wasserstoffatom geht eine anziehende Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar des Akzeptoratoms (A) ein. Durch diese attraktive Wechselwirkung wird der Abstand zwischen H und A verkürzt und es kommt zu einer Überlappung der Atomorbitale. Daraus folgt, dass der H…A-Abstand kleiner ist als die Summe der *van der Waals*-Radien der an der Bindung beteiligten Atome.^[50] Die Wasserstoffbrücke kann somit auch mit dem Symbol D—H…A dargestellt werden. Wie in Abbildung 3 dargestellt, kann zwischen mehreren Typen von Wasserstoffbrückenbindung unterschieden werden.



Abbildung 3: Unterschiedliche Typen von Wasserstoffbrücken. v.l.n.r.: simple (einfach), bifurcated (gegabelt ein Donor-H-Atom), bifurcated (gegabelt zwei Donor-H-Atome) und trifurcated (zweifach gegabelt).^[51,52]

Wasserstoffbrückenbindungen sind eine für das Crystal Engineering bestens geeignete intermolekulare Wechselwirkung, da sie einen hohen selektiven Charakter aufweisen und sowohl gerichtet als auch stöchiometrisch sind.^[2,29,52,53] Dies trägt zur Vorhersage und Steuerung bei der Synthese neuer Verbindungen bei und ist für das Crystal Engineering essenziell. Unabhängig von der Bindungsstärke können schwache Wasserstoffbrückenbindungen im Kollektiv Strukturmuster bilden, welche letztendlich die Bildung von Übermolekülen und die Assemblierung dieser gewährleisten.^[54,55]

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen sind in der Lage, Synthone in Form von eindimensionalen Ketten, zweidimensionalen Netzen oder dreidimensionalen Netzwerken auszubilden. Dabei können die dreidimensionalen Netzwerke durch den gezielten Einsatz bestimmter Bausteine in unterschiedliche Raumrichtungen begrenzt sein, um ein funktionalisiertes Synthon zu erhalten. Eine Möglichkeit zur Identifikation und Analyse dieser Netzwerke und Motive bietet die Graphensatzanalyse nach ETTER, die Aussagen zur Relevanz der Wasserstoffbrückenbindung für das Crystal Engineering ermöglicht.

1.3.1 Graphensatzanalyse nach ETTER

Bilden die in den Verbindungen enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen ein-, zweioder dreidimensionale Strukturen aus, so lassen sich diese Wasserstoffbrückenbindungssysteme und ihre Komplexität mithilfe der Graphensatzanalyse (engl. graph*set-analysis*) nach ETTER^[56] beschreiben. Die Methode dient dazu, Systeme zu beschreiben, Bindungsmuster, Funktionalitäten und systematische Zusammenhänge zu erkennen und zu analysieren.^[57,58] Die an den Netzwerken beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen gleichen Typs bilden dabei ein Motiv (engl. *motif*). Die Graph-Set-Symbole setzen sich aus dem Designator *G*, dem Ausmaß *r* (Gesamtzahl der enthaltenen Atome), der Anzahl der Akzeptoratome *a* und der Anzahl der Donoratome *d* zusammen. Daraus ergibt sich der allgemeine Deskriptor $G_d^a(r)$ für einen Graphensatz.

Mögliche Graphensätze sind sowohl *intra*molekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Designator *S, self*) als auch *inter*molekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Bei den intermolekularen Motiven lassen sich unendliche Ketten (Designator *C, chain*), nicht cyclische Dimere (Designator *D, dimer*) und Ringe (Designator *R, ring*) unterscheiden. Es wird zwischen dem elementaren Graphensatz (Graphensatz mit dem niedrigsten Ausmaß *r*) und einem komplexen Graphensatz unterschieden.^[59] Dabei sind die elementaren Graphensätze von primärer Wichtigkeit. Zusätzlich kann noch das Niveau eines Graph-Sets angegeben werden. Das niedrigste Niveau ist das unitäre, welches einen Graphensatz beschreibt, der eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung enthält. Ein Graph-Set, welches zwei kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen gleichen Typs enthält, wird binäres Graph-Set genannt usw. In der vorgeschlagenen Nomenklatur werden beispielsweise die Ringmotive mit $R_D^A(Z)$ bezeichnet. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen werden hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungssysteme gefunden, welche durch ein binäres Graph-Set beschrieben werden können.

Gemäß Abbildung 2 lassen sich die genannten Ring- und Kettensysteme als supramolekulare Synthone verstehen. Somit eignen sich verschiedene Graph-Set Motive allgemein als strukturgebendes Designelement für das Crystal Engineering.^[60] Ein Beispiel hierfür ist der $R_2^2(8)$ Ring als ein wiederkehrendes Motiv der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Carboxy- oder Amidgruppen.^[59,61–63] Das Gleiche gilt für die $C_2^2(6)$ Kettenmotive, wie sie für die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen charakteristisch sind.

1.3.2 Klassifizierung der Bindungsstärke von

Wasserstoffbrückenbindungen

Um die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen zu klassifizieren, kann die bond valence-Methode nach BROWN und ALTERMATT verwendet werden.^[64] Dies ist möglich,

indem die Teilvalenzen (v) für eine D-H···A-Bindung berechnet und diese mit Teilvalenzen anderer Bindungen zum Beispiel aus der CSD (*Cambridge Structural Database*)^[65] verglichen werden.^[52] Es gilt^[64]:

$$v = e^{\frac{r_0 - r}{B}}$$

 $B^{[66]}$ = Konstante $r = Bindungslänge (H \cdots A)$ $r_0^{[66]} = Standardeinfachbindungslänge (H \cdots A)$ $v = s = Teilvalenz \rightarrow Bindungsvalenz \rightarrow Bindungsordnung \rightarrow Bindungsstärke$

Die Auswertung von Kristallstrukturen aus der CSD liefert die Parameter r₀ und B.^{[64,67–} ^{70]} Zur Einordnung der berechneten Bindungsvalenzen werden die Bindungsordnungen für die Wasserstoffbrückenbindung in HF und für die des Typs O-H…O in Eis Ih berechnet. Für die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Atomen H und F gilt s = $0.21^{[71,72]}$ und für die Wasserstoffbrückenbindung in Eis I_h gilt s = $0.13^{[73,74]}$. Die Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindung in diesen beiden Verbindungen sollen als grobe Richtlinie dienen, da keine grundsätzliche Vergleichbarkeit von Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlichen Typs gegeben ist. Die Bindung in HF weist aufgrund ihrer starken Polarisation eine hohe Bindungsstärke auf. Wasserstoffbrückenbindungen mit ähnlich großer Bindungs-valenz können daher als sehr stark eingeordnet werden. Wasserstoffbrücken-bindungen mit einer Bindungsvalenz ähnlich der Bindungsvalenz der O-H···O-Wasserstoffbrückenbindung in Eis Ih werden als mittelstark bis stark eingeschätzt.^[75]

Eine einfache Klassifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen ist nach JEFFREY^[76] möglich. Die wesentlichen Eigenschaften der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungstypen fasst Tabelle 1 zusammen. Entscheidende Merkmale sind hier die Bindungslängen und -winkel zwischen den an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Atomen D, H und A. Laut JEFFREY kann unter Umständen bis zu einem D···A-Abstand von 4 Å von einer Wasserstoffbrückenbindung gesprochen werden.^[76] Es ist zu beachten, dass die Tabelle von JEFFREY zur Charakterisierung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen im Gegensatz zu der mittels der Berechnung der Bindungsvalenzen nur für Donor- und Akzeptoratome der zweiten Periode zuverlässig anwendbar ist.

Wasserstoffbrücken	stark	mittel	schwach	
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	eher elektrostatisch	elektrostatisch/dispersiv	
Bindungsenergie [kJ/mol]	60 - 120	16 - 60	< 12	
Bindungslängen [Å]	40.45		0.0.00	
H····A	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	2,2 - 3,2	
D···A	2,4 - 2,5	2,5 - 3,2	3,2 - 4,0	
Bindungswinkel [°]	170 - 180	130 - 180	90 - 150	

Tabelle 1: Geome	trien und Eigenschaftei	ו von Wasserstoffbrüc	kenbindungen nach JEFFREY. ^[76]

Wichtig für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Wasserstoffbrückenbindungssystemen ist, dass die verwendeten Bausteine hingehend funktionalisiert sind. Dazu sollten Donor- und Akzeptorfunktionen verbaut werden, welche in Kombination die Möglichkeit zur Ausbildung dieser Netzwerke bieten. Das nächste Kapitel zeigt, welche Bausteine verwendet und welche Verbindungen daraus erhalten werden können.

1.4 Analyse der Geometrien der komplexen Anionen

Die in den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen enthaltenen komplexen Anionen sind durch Chloridionen homoleptisch oktaedrisch (Ir, Pt und Sn) oder quadratisch planar (Pd) koordinierte Metallkationen. Die komplexen Anionen sind somit Werner-Komplexe.^[18] ALFRED WERNER publizierte mit seinem "Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen" 1893 die erste, noch heute gültige Theorie zu den Bindungsverhältnissen in Komplexen (s. Abbildung 4). Für seine Erkenntnisse in dem Bereich der Komplexchemie wurde er 1913 mit dem Chemie Nobelpreis ausgezeichnet.



Abbildung 4: Verständnis von Komplexverbindungen nach JÖRGENSEN (links) und WERNER (rechts); Abbildung entnommen aus: A. Werner, Z. Anorg. Chem. **1899**, 19, 158.^[77]

Zur Untersuchung der geometrischen Relationen der in den Verbindungen enthaltenen komplexen Anionen kann die Verzerrung dieser nach ROBINSON quantitativ bestimmt werden.^[78] Die mittlere Abweichung der Metall–Ligand-Bindungslängen wird hier durch λ_{oct} und die Verzerrung der Ligand–Metall–Ligand-Bindungswinkel durch σ^2 ausgedrückt. Es gilt, je kleiner λ_{oct} und σ^2 , desto geringer die Verzerrung.

$$\lambda_{oct} = \frac{1}{6} * \sum_{n=1}^{6} \left[\frac{l_n - l_0}{l_0} \right]^2 \qquad \qquad \sigma^2 = \frac{1}{12} * \sum_{n=1}^{12} [\theta_n - 90^\circ]^2$$

mit $l_n = M-L$ [Å], $l_0 = \emptyset M-L$ [Å], $\theta_n = L-M-L$ [°]

Für einige literaturbekannte Verbindungen wurde eine lineare Korrelation der beiden Größen festgestellt. Dies soll auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen zu untersucht werden mit dem Zweck mögliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herzustellen.

1.5 Die Verbindungsklasse: Phenylalkylammonium-chloridometallate

Alle Verbindungen, welche in dieser Arbeit behandelt werden, sind Phenylalkylammoniumchloridometallate. Dies sind Substanzen, welche die Definition eines Salzes erfüllen.^[79] Bei den enthaltenen Kationen handelt es sich um Phenylalkylammoniumionen (PAA), welche die allgemeine Formel (C₆H₅(CH₂)_nNH₃)⁺ [in dieser Arbeit: n = 1-4] haben (s. Abbildung 5). Primäre Amine werden meist über die Gabriel-Synthese hergestellt.^[80] PAA eignen sich gut als Bausteine für das Crystal



Abbildung 5: Das

Engineering und können in diesem Sinne als Spacer verstanden werden.^[29] Auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und Wasserstoff kann die NH₃⁺-Gruppe eine Donorfunktion in Wasserstoffbrückenbindungen einnehmen. Durch die enthaltene Phenylgruppe bieten PAA die Möglichkeit zur

Phenylalkylammoniumion; hier: n = 1-4. π-Wechselwirkungen.^[81] Ausbildung von Sie können daher auch als heterobifunktionale Bausteine beschrieben werden. Da PAA Ionen ohne Inversionszentrum sind, besteht außerdem die Möglichkeit, dass die unter der Verwendung von PAA erhaltenen Verbindungen in ihren Festkörperstrukturen

ausgedehnte azentrische Strukturmotive aufweisen. Die konformative Flexibilität der PPA erlaubt es, dass die einzelnen Molekülfragmente um C-C- oder C-N-Einfachbindungen rotieren und diese somit von der üblichen gestaffelten Konformation abweichen können.

Die anionischen Bausteine sind Chloridometallationen. Die verwendeten Metallionen sind Ir⁴⁺, Pt⁴⁺, Sn⁴⁺ und Pd²⁺ und somit alles Ionen von Metallen der 5. oder 6. Periode. Um die komplexen Anionen zu erhalten, werden die elementaren Metalle im Falle von Ir, Pt und Pd in Königswasser zum jeweiligen Metallat oxidiert und somit in eine wasserlösliche Form überführt.^[82] Im Anschluss werden restliche Nitrationen der Salpetersäure mithilfe eines Überschusses an Salzsäure ausgedampft und das reine Metallchlorid bleibt in Salzsäure gelöst zurück. Hier liegen die Metallkationen dann entsprechend homoleptisch oktaedrisch (Ir, Pt und Sn) oder quadratisch planar (Pd) koordiniert vor.

Die Chloridoliganden der komplexen Anionen haben eine höhere Elektronegativität als Wasserstoff und sind deshalb gute Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren. Die Anionen können aufgrund dessen und aufgrund ihrer Form im Sinne des Crystal Engineerings als zwei- bzw. dreidimensionaler "Linker" fungieren.^[29] Die Kombination der genannten Ionen liefert Verbindungen, welche als Phenylalkylammonium-



Abbildung 6: Ausbildung mehrerer Schichten während der Kristallisation, beispielhaft anhand von Bis(benzylammonium)tetrachloridopalladat(II).

chloridometallate bezeichnet werden.

Diese sind Anorganisch-organische-Hybridmaterialien. Als Hybridmaterialien werden bezeichnet, die Verbindungen auf nanoskaliger Ebene Bereiche ausbilden, welche sich als anorganisch bzw. organisch auffassen lassen.^[83] Anorganisch-organische-Hybridmaterialien sind in der Vergangenheit bereits eingehend erforscht worden.^[84–90] Bei vielen dieser Materialien sind die anorganischen und ebenso die organischen Strukturbausteine zu Schichten organisiert,

was direkt im Kristallwachstum Ausdruck finden kann. Es lassen sich durchaus auch Hybridmaterialen finden, in denen die Bausteine in Form von Stäben oder Inselstrukturen angeordnet sind. Dies lässt sich makroskopisch anhand der Kristallmorphologie erkennen (Abbildung 6) oder kann durch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, denn die Verbindungen zeigen auch in der Festkörperstruktur einen schichtartigen Aufbau.

Eine typische Eigenschaft von Verbindungen der Verbindungsklasse ist, dass sie Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke in Form von Ring- oder unendlichen Kettenmotiven nach ETTER aufweisen. Hier ist das $C_2^2(6)$ Kettenmotiv ein wiederkehrendes Bindungsmuster wie das $R_2^2(8)$ Ringmotiv bei den Carboxylund/oder Amidgruppen (s. o.).

Einige Vertreter der Verbindungsklasse, welche eben diesen schichtartigen Aufbau und die beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungsmotive aufweisen, sind Kapitel 4 zu entnehmen. Weitere Substanzen aus der Verbindungsklasse finden aufgrund ihrer Halbleitereigenschaften potentiell Anwendung in Perowskit-Solarzellen.^[91–99] Hierbei sind vor allem sogenannte 2D-Perowskite in den Fokus der Forschung geraten.^[100] "2D-Perowskite" weisen eine Schichtstruktur auf, bei der Perowskit-ähnliche Einheiten in Schichten angeordnet sind, die sich in einer Kristallebene ausdehnen, was maßgebliche Charakteristika für eine Anwendung in Solarzellen ist. Für den Fall, dass eine Verbindung Halbleitereigenschaften hat, kann die Breite der Bandlücke durch die enthaltenen Kationen beeinflusst werden.^[97] Die Wahl der kationischen Bausteine ist im Hinblick auf das Crystal Engineering ein weiteres Mittel, um die erhaltenen Materialien für mögliche Anwendungen zu optimieren.

2 Aufgabenstellung und Motivation

Die Verbindungsklasse der Phenylalkylammonium-halogenidometallate birgt aufgrund der Klassifizierung als anorganisch-organische Hybridmaterialien großes Potential für die Generierung von Festkörpern mit bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Daraus resultiert beispielsweise Anwendungspotential in der Solarzellentechnik.

Verbindungen, welche als kationischen Baustein bifunktionale α, ω -Diammoniumionen enthalten, sind einschlägig literaturbekannt und bereits eingehend untersucht worden.^[85,101–110] Die vorliegende Arbeit dient der systematischen Untersuchung von Verbindungen, welche heterobifunktionale kationische Bausteine enthalten. Dies sind im Falle der untersuchten Verbindungsklasse die PAA. Hier gilt es zu untersuchen, inwiefern die Möglichkeiten der enthaltenen Kationen zur Ausbildung von π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen ausgeschöpft werden.

Datenbankrecherchen zu Substanzen dieser Art zeigen, dass es nicht viele Vertreter der Verbindungsklasse gibt, welche hinreichend untersucht werden konnten. Ziel dieser Arbeit ist, die strukturellen Eigenschaften, intermolekularen Wechselwirkungen und Packungsmuster von Phenylalkylammonium-halogenidometallaten zu untersuchen und zu analysieren, um ein grundlegendes Verständnis zum Aufbau von Verbindungen dieser Klasse zu erhalten. Deshalb werden unter Anwendung des Konzepts des Crystal Engineerings weitere Vertreter der Verbindungsklasse synthetisiert. Diese werden im Anschluss charakterisiert und vor allem einkristallstrukturanalytisch untersucht. Hierzu soll besonders auf das Vorhandensein und die Eigenschaften von intermolekularen Wechselwirkungen geachtet werden, um sich wiederholende Muster zu identifizieren und als grundlegende Designelemente der Verbindungsklasse herauszuarbeiten.

Die Analyse physikalischer und chemischer Eigenschaften der Verbindungen trägt dazu bei potentielle Anwendungsfelder der Verbindungen zu erschließen oder auszuschließen.

3 Eigene Ergebnisse

Im Kontext dieser Arbeit konnten zehn Verbindungen aus der Gruppe der Phenylalkylammonium-chloridometallate synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu diesen werden der besseren Übersichtlichkeit wegen in mehreren Unterkapiteln beschrieben.

Zunächst werden die vier Phenylalkylammonium-hexachloridoiridate vorgestellt und die gemessenen Daten zu diesen analysiert und diskutiert. Im Anschluss daran werden die übrigen Verbindungen und die Ergebnisse zu diesen erläutert und mit einigen literatur-bekannten nah verwandten Verbindungen aus der Klasse verglichen.

3.1 Phenylalkylammonium-hexachloridoiridate

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 1-4

Zur Synthese der Verbindungen **1-4** (Tabelle 2) muss zunächst aus dem jeweiligen Amin das entsprechende PAA hergestellt werden. Hierzu werden die primären Amine unter einer leicht exothermen Reaktion in Wasser gelöst und anschließend wird im leichten Überschuss konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Danach wird das Wasser verdampft und die Hydrochloride der Phenylalkylamine in Form von weißen Pulvern erhalten.

Diese Hydrochloride werden dann in einem molaren Verhältnis von 2:1 mit Hexachloridoiridiumsäure (H₂[IrCl₆] · 6H₂O) in Wasser gelöst. Im Anschluss wird das enthaltene Wasser verdampft, um die Verbindungen **1-4** mit der allgemeinen Formel (C₆H₅(CH₂)_nNH₃)₂IrCl₆ (n = 1-4) zu erhalten. Danach wird nach Bedarf noch anhaftende Mutterlauge und Hexachloridoiridiumsäure über ein Filterpapier mit etwas Diethylether abgewaschen. Das nachfolgende Schema zeigt die allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen **1-4**.

$$2(C_6H_5(CH_2)_nNH_3)CI + H_2IrCI_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow \mathbf{1-4} + 2H^+ + 2CI^- + 6H_2O$$

$$(n = 1-4)$$

200 mg der Substanzen werden mit 3-5 ml Wasser in eine Glasampulle gegeben, sodass etwas Feststoff ungelöst bleibt. Die Glasampulle wird abgeschmolzen und in einem Röhrenofen auf 85 °C erwärmt, sodass sämtlicher Feststoff gelöst ist. Dann wird die Ampulle mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 3 K pro Stunde binnen 20 Stunden bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die Verwendung der Öfen und eines angepassten Temperaturprogramms konnte bei den bisherigen Versuchen die Kristallisationsgeschwindigkeit hinreichend gut gesteuert und Kristalle hinreichender Qualität erhalten werden. Mit dieser Methode wachsen Einkristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse (EKSA) gut geeignet sind (Abbildung 7).

Tabelle 2: Übersicht über die synthetisierten Bis(phenylalkylammonium)-hexachloridoiridate(IV).

Systematischer Name	Substanzformel
Bis(benzylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (1) (C	6H5CH2NH3)2IrCl6
Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (2) (C ₆ H	H5(CH2)2NH3)2IrCl6
Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (3) (C ₆ H	H5(CH2)3NH3)2IrCl6
Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (4) (C6H	H5(CH2)4NH3)2IrCl6

Die Verbindungen **1-4** kristallisieren in Form von dünnen rautenförmigen Plättchen (Abbildung 7). Idealerweise haben diese Maße von 0,5 x 0,5 x 0,1 mm, doch meist sind die erhaltenen Kristalle in mindestens einer Dimension um das Zehnfache kleiner. Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen sinkt mit der Anzahl der in den Kationen enthaltenen CH₂-Einheiten. Gleichzeitig steigt mit diesen aber auch die mechanische Empfindlichkeit, sodass für Verbindung **3** auch azikulare^[111] (lat. acus: Nadel) Kristalle und für Verbindung **4** teils sehr dünne Kristallplättchen gefunden werden können. Die Verbindungen sind hygroskopisch, ansonsten über einen Beobachtungszeitraum von einer Woche nicht luft-, temperatur- oder lichtempfindlich.



Abbildung 7: Kristalle der Verbindungen **1-4** (v.l.n.r.) unter dem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle der Verbindungen **2-4** sind noch in der Mutterlauge, während Kristalle von **1** teils von dieser befreit sind.

Die Kristalle der Verbindungen werden elementaranalytisch, schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch untersucht, um die genannten Substanzformeln zur vollständigen Charakterisierung zu überprüfen, Einzelbausteine zu identifizieren und thermisches Verhalten aufzuklären. Dafür wird zunächst von Proben der vier Verbindungen gegebenenfalls anhaftende Mutterlauge und Hexachloridoiridiumsäure abgewaschen. Im Anschluss werden die Verbindungen im Vakuumtrockenschrank bei 90 °C und 100 mbar getrocknet und in luftdicht verschraubten Gläsern gelagert.

3 Eigene Ergebnisse

Nr.	Anteil Kohlenstoff [%] berechnet/experimentell	Anteil Wasserstoff [%] berechnet/experimentell	Anteil Stickstoff [%] berechnet/experimentell
1	27,01/26,51	3,25/3,20	4,51/4,35
2	29,60/29,24	3,73/3,57	4,31/4,20
3	31,92/31,38	4,17/4,01	4,14/3,99
4	34,05/33,88	4,57/4,30	3,97/3,74

Taballa	2. Erachnicae	dar alamantaranal	ly tiochon I	Interevelungen	dar Varbindunga	n 1 1
rapelle	3. Ergebriisse	uer elernerilararia	vuschen	Untersuchunden	aer verbindundel	1 1-4.
				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

Tabelle 3 bestätigt die gute Übereinstimmung der (durch Verbrennungsanalyse) experimentell bestimmten und der berechneten Anteile an C, H und N in den Verbindungen **1-4**. Die Verbindungen liegen somit ohne nennenswerte Verunreinigung durch Fremdsubstanzen vor und weisen keine merklichen anhaftenden Reste der Mutterlauge auf.

3.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen 1-4

Die Verbindungen **1-4** werden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Die Detektion der Schmelzpunkte erfolgt zunächst optisch und wird mittels Differenzthermoanalyse bestätigt. Die Thermogravimetrie gibt Aufschluss über den thermischen Zersetzungsprozess der Verbindungen **1-4**.

Schmelzpunkt	Schmelzpunkt Hydrochlorid
237 °C (1)	262 – 270 °C ^[112,113]
191 °C (2)	222 – 224 °C ^[112,113]
235 °C (3)	211 – 213 °C ^[113–115]
190 °C (4)	158 – 166 °C ^[113,116,117]

Tabelle 4: Schmelzpunkte der Verbindungen 1-4 und der jeweiligen Hydrochloride.

Betrachtet man die in Tabelle 4 aufgelisteten Schmelzpunkte der Verbindungen, so fällt zunächst auf, dass die Schmelzpunkte der Hydrochloride mit zunehmender Anzahl an CH₂-Einheiten in den Kationen sinken. Ebenso bemerkenswert ist, dass die Schmelzpunkte der Hydrochloride mit gerader Anzahl an CH₂-Fragmenten im Vergleich zu den mit ungerader Anzahl relativ niedriger sind. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei den Verbindungen **1-4** zu beobachten.

Diese weisen außerdem je nach gerader oder ungerader Anzahl an CH₂-Fragmenten sehr ähnliche Schmelzpunkte auf. Auffällig ist weiterhin, dass die Schmelzpunkte der

3 Eigene Ergebnisse

Verbindungen mit ungerader Anzahl an CH₂-Einheiten **1** und **3** um fast 50 K höher sind als die der Verbindungen mit gerader Anzahl an CH₂-Einheiten **2** und **4**. Phenylalkylammonium-hexachloridoiridate, welche Kationen mit ungerader Anzahl an CH₂-Einheiten enthalten, sind folglich thermisch stabiler.

Mittels einer simultanen thermischen Analyse (STA) wurde das thermische Verhalten der Substanzen untersucht. Abbildung 8 stellt die Kurven der Differenzthermoanalyse und die der Thermogravimetrie dar.



Abbildung 8: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linien, DTA gestrichelte Linien) der Verbindungen 1-4 (1 rot, 2 blau, 3 grün und 4 gelb).

Während der Messung werden die Proben von einer Temperatur von 25 °C bis zu einer Temperatur von 500 °C aufgeheizt und vollständig zersetzt. Aus den Kurven der Thermogravimetrie wird erkenntlich, dass ab einer Temperatur von 210 °C eine andauernde Massenabnahme bis zur vollständigen Zersetzung aller Proben stattfindet. Diese andauernde Massenabnahme ist ein für Verbindungen aromatischer primärer Amine^[118,119] und Hexachloridoiridate^[120–122] typischer Verlauf. Die für die Hydrochloride typischen Phasenumwandlungen^[113] konnten für die Verbindungen **1-4** nicht nachgewiesen werden. Bei genauerer Betrachtung der Kurve der Thermogravimetrie der Probe von Verbindung **2** fällt auf, dass diese von Beginn bis zu einer Temperatur von ca. 75 °C stark schwankt. In dieser Stabilisierungsphase der Messapparatur treten Messartefakte auf, welche aber nicht auf thermische Effekte der Probensubstanz zurückzuführen sind.

Der größte Teil der Massenverluste kann der Freisetzung von Chlorwasserstoff zugeordnet werden (theoretischer Massenverlust HCl **1**: 35 %, **2**: 34 %, **3**: 32 % und **4**: 31 %). Die Bildung von Chlorwasserstoffgas bei der Zersetzung kann durch die Verwendung eines Indikatorpapiers nachgewiesen werden. Weitere mögliche gasförmige Zersetzungsprodukte sind Ammoniak (theoretischer Massenverlust NH₃ **1**: 5,5 %, **2**: 5,2 %, **3**: 5,0 % und **4**: 4,9 %) und Methan (theoretischer Massenverlust CH₄ **1**: 5,2 %, **2**: 7,4 %, **3**: 9,5 % und **4**: 11,3 %). Bei den vorangegangenen Überlegungen wird angenommen, dass bei der Zersetzung unter Bildung eines entsprechenden Alkylamins möglich (theoretischer Massenverlust Methylamin **1**: 10 %, Ethylamin **2**: 14 %, Propylamin **3**: 17,5 % und Butylamin **4**: 20,7 %).

Die Kurve der Thermogravimetrie erreicht gegen Ende des Temperaturprogramms ein Plateau, sodass davon ausgegangen wird, dass der Zersetzungsprozess der Proben abgeschlossen ist. Für die Zersetzungsprodukte bei 500 °C kann nur ein Gemenge aus elementarem Kohlenstoff und Iridiumcarbiden vermutet werden.

Die Verbindungen **1-4** zeichnen sich durch einen ähnlichen Verlauf der Differenzthermoanalyse aus. Anhand der Graphen der Differenzthermoanalysen lassen sich die in Tabelle 4 aufgeführten Schmelzpunkte der jeweiligen Verbindungen ablesen. Der Energieverbrauch des Systems kann durch die Änderung des Aggregatzustands, das Auflösen von Kristallgittern oder das Aufbrechen kovalenter Bindungen begründet werden. Die endothermen Effekte gehen mit den Massenverlusten einher. Somit lassen sich polymorphe Phasenumwandlungen für die Verbindungen **1-4** in dem gemessenen Temperaturbereich ausschließen. Weitere endotherme Effekte lassen sich daher nur mit dem Erstarren und wieder Aufschmelzen anderer kristalliner Verbindungen (zum Beispiel die der Hydrochloride) erklären.

18

3.1.3 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindungen 1-4

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind geeignet, um die einzelnen organischen und anorganischen Bausteine in den Verbindungen zu identifizieren und charakterisieren. Hierzu werden sowohl IR-, FIR-, als auch Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Abbildung 9 zeigt zunächst die Infrarotspektren der Verbindungen **1-4**. Im Anschluss werden in Abbildung 10 die aufgenommenen Raman-Spektren gezeigt und diskutiert. Anhand der vergleichenden Darstellung wird deutlich, dass es viele Gemeinsamkeiten und wenige Unterschiede der Spektren gibt.



Abbildung 9: Infrarotspektren der Verbindungen 1-4 (1 rot, 2 blau, 3 grün und 4 gelb).

Anhand der IR-Spektren lassen sich charakteristische Banden der infrarotaktiven Molekülschwingungen der Verbindungen **1-4** identifizieren. Dabei gilt es vor allem die Schwingungen der NH₃-Funktion, die der CH₂-Gruppen und die des aromatischen Rings den gemessenen Banden zuordnen zu können. So kann die Anwesenheit der organischen Kationen eindeutig bewiesen werden. Da die Verbindungen mehr als ein

kristallographisch unabhängiges Kation enthalten, können in den Spektren Bandenaufspaltungen auftreten. Kopplungen von entarteten Schwingungen können sowohl zu Bandenaufspaltungen als auch zur Frequenzverschiebung einzelner Banden führen. Werden in den Verbindungen intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet, so führt dies zu einer Verbreiterung der Schwingungsbanden der an diesen Wechselwirkungen beteiligten Molekülfragmente. Dies gilt besonders für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.^[123]

Schwingung	1 [cm ^{−1}]	2 [cm ⁻¹]	3 [cm ^{−1}]	4 [cm ⁻¹]
v(NH ₃)	3165, 3137	3173, 3136	3191,3142	3197, 3173
δ(NH ₃)	1572	1579	1571	1577
v(CH ₂)	2925	2972, 2924	2973, 2927, 2860	2970, 2944, 2915, 2865
δ(CH ₂)	1473,1455	1476, 1464	1479, 1452	1471, 1452
v(Aryl–H)	3101	3108	3109	3113
v(C-C)	1496	1495	1496	1495
δ(C−C)	746, 694	748, 699	747, 699	748, 699

Tabelle 5: Frequenzen infrarotaktiver Schwingungen der Verbindungen 1-4.[114,123–128]

Eine Bande zwischen 2600 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ wird in den Spektren der Verbindungen **1-4** identifiziert und laut JAMES^[129] lässt diese breite Bande darauf schließen, dass in den Verbindungen N-H···Cl-Wasserstoffbrücken vorliegen. Eine Verschiebung der N-H-Schwingungsbanden hin zu niedrigeren Wellenzahlen kann mit der Teilnahme an einer Wasserstoffbrückenbindung und der damit einhergehenden Bindungsschwächung begründet werden. Durch einen Vergleich der Bandenlagen und -breiten der N-H-Schwingungen lassen sich jedoch keine Aussagen zu den Stärken der in den Verbindungen **1-4** enthaltenen Wasserstoffbrücken machen. In den Spektren der Verbindungen **1** und **3** wird in dem Bereich um 3500 cm⁻¹ eine breite Bande geringer Intensität detektiert. In diesem Bereich liegen typischerweise die Schwingungsbanden der O-H-Valenzschwingungen von Wassermolekülen. Da die Proben vor der Lagerung getrocknet worden sind, muss während der Probenpräparation Wasser an die Proben gelangt sein. Dies ist durch die hygroskopischen Eigenschaften der Verbindungen zu erklären.



Abbildung 10: Ausschnitt aus den Raman-Spektren der Verbindungen **1-4** (**1 rot**, **2 blau**, **3** grün und **4** gelb).

Anhand der Raman-Spektren der Verbindungen **1-4** kann erneut bestätigt werden, dass die eingesetzten organischen Komponenten in den Produkten enthalten sind. Abbildung 10 zeigt den aus den Raman-Spektren der Verbindungen **1-4** ausgeschnittenen Bereich zwischen 500 cm⁻¹ und 50 cm⁻¹. In diesem Bereich werden die Raman-aktiven Molekülschwingungen der in den Verbindungen enthaltenen komplexen Anionen detektiert. Die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchungen liefern die in Tabelle 6 aufgelisteten Schwingungsbanden mit Hilfe derer die [IrCl₆]²⁻-Anionen identifiziert werden können.^[130,131]

Schwingung	1 [cm ⁻¹]	2 [cm ⁻¹]	3 [cm ⁻¹]	4 [cm ^{−1}]
v ₁ (A _{1g}) (Ir—CI)	341	346	348	345
<i>v</i> ₂ (<i>E</i> _g) (Ir—CI)	293	296	297	296
v ₅ (F _{2g}) (Ir–Cl)	161	166	167	168

Tabelle 6: Frequenzen Raman-aktiver Schwingungen der Verbindungen **1-4** im Bereich 500-50 cm⁻¹.

Die gemeinsame Interpretation von IR- und Raman-Spektren legt nahe, dass die Verbindungen 1-4 sowohl die erwarteten organischen kationischen als auch die

erwarteten anorganischen anionischen Bestandteile enthalten. Eine genaue Bestimmung der einzelnen Bestandteile ermöglicht die Einkristallstrukturanalyse.

3.1.4 Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen 1-4

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen dienen dazu, die Festkörperstrukturen der Verbindungen **1-4** aufzuklären.

Tabelle 7 listet die dabei erhaltenen Gitterparameter sowie Angaben zu Raumgruppen und Gütefaktoren auf. Weitere Angaben zu den Messbedingungen, -parametern, der Kristallpräparation, der Strukturlösung und -verfeinerung sind dem Kapitel 7 zu entnehmen. Angaben zu Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern befinden sich im Anhang. Die in den Verbindungen enthaltenen Kationen werden zur Vereinfachung im Nachfolgenden nach den in diesen Kationen enthaltenen Stickstoffatomen benannt (z. B.: Kation N1). Mit den enthaltenen Anionen wird ähnlich verfahren. Diese werden nach dem jeweiligen enthaltenen Zentralatom benannt (z. B.: Anion Ir1).

	1	2	3	4
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P21/c	P21/c	$P\overline{1}$	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Ζ	4	4	8	4
<i>a</i> [Å]	7,4790(5)	7,2259(3)	6,9017(5)	7,2522(15)
b [Å]	12,2218(8)	25,2464(9)	19,9962(16)	30,397(6)
<i>c</i> [Å]	21,9232(14)	11,7583(5)	36,230(3)	11,615(2)
α [°]			77,217(4)	
β [°]	94,398(3)	90,239(4)	85,895(5)	90,20(3)
γ [°]			86,105(4)	
V [Å ³]	1998,0(2)	2145,02(15)	4856,6(7)	2560,4(9)
$R_{1}^{[a]}$	0,0311	0,0680	0,0473	0,0794
$wR_{2}^{[b]}$	0,0941	0,1961	0,1030	0,1691
[a] $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2\right]}{\sum \left[(wF_o^2)^2\right]}} w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$				

Tabelle 7: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen 1-4.

Die Verbindungen **1-4** bilden eine homologe Reihe, in welcher sie sich in der Länge der Alkylenketten der enthaltenen Kationen unterscheiden. Die einkristallstrukturanalytisch aufgeklärten Festkörperstrukturen der vier Verbindungen zeigen, dass es sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede im Aufbau gibt. Verbindung **1** ist isotyp zum Bis(benzylammonium)-hexachloridostannat(IV)^[132] und **2** ist isotyp zum Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridostannat(IV)^[133] und zu Verbindung **6**, dem Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoplatinat(IV). Die Verbindungen **2** und **4** werden nach der Definition von LAVES als homöotyp bezeichnet.^[134,135] Diese beiden Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit dem Raumgruppentyp $P2_1/c$, wobei sich allerdings bei **1** die Orientierung der ausgezeichneten Achse von der bei **2** und **4** unterscheidet.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von **1**, **2** und **4** enthalten zwei kristallographisch unabhängige PAA-Kationen und ein Hexachloridoiridat(IV)-Anion. Verbindung **3** bildet im Festkörper eine andere Struktur aus. **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **3** enthält acht unabhängige 3-Phenylpropylammonium-Kationen und vier Hexachloridoiridat(IV)-Anionen, welche sich alle in allgemeinen Lagen befinden. Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der vier Verbindungen sind in Abbildung 11 dargestellt. Vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt.





Abbildung 11: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen 1-4. Die Auslenkungsellipsoide aller Nicht-Wasserstoffatome sind mit einer 50prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Stäbe dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Fehlordnung eines 3-Phenylpropylammoniumions (Kation N2) in Verbindung 3 nicht dargestellt. Bei Betrachtung von Abbildung 11 wird ersichtlich, dass in allen Verbindungen die enthaltenen ionischen Bausteine über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Eine detaillierte Beschreibung der Wasserstoffbrückensysteme bieten die Abbildungen zu den jeweiligen Verbindungen.

Die Kationen in den Verbindungen **1**, **2** und **4** weisen alle eine anti-periplanare Konformation der Ammonioalkylreste auf. In **2** beträgt der Torsionswinkel zwischen der von den C- und N-Atomen des Ammonioalkylrestes aufgespannten Ebene und der Ringebene des Phenylrings 70,0° (Kation mit N1) bzw. 65,1° (Kation mit N2). In Verbindung **4** beträgt dieser Winkel für das Kation, welches das Stickstoffatom N1 enthält, 2,4° und für das Kation mit dem Stickstoffatom N2 40,7°.

Für die acht kristallographisch unabhängigen Kationen in Verbindung **3** lassen sich fünf verschiedene Konformationen der Ammonioalkylreste finden. Nur eines der acht Kationen weist eine anti-periplanare Konformation auf. Bei der anisotropen Verfeinerung des Strukturmodells von Verbindung **3** zeigen sich für einige der Kohlenstoffatome des Kations N2 große Auslenkungsparameter. Außerdem befindet sich in der Nähe einiger dieser Kohlenstoffatome eine verhältnismäßig hohe Restelektronendichte. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur unter der Annahme einer partiellen Besetzung von zwei Teillagen für die Atome C10 bis C15 (s. Abbildung 12) und der daran gebundenen Wasserstoffatome im Besetzungsverhältnis 0,55/0,45 führt zu einer deutlichen Verkleinerung der Auslenkungsparameter und liefert die besten R-Werte.



Abbildung 12: Fehlordnung der Atome C10-15 des Kations N2 in Verbindung 3.

Verbindung **3** bildet unter den Verbindungen **1-4** eine Ausnahme und wird dementsprechend bei den nachfolgenden Diskussionen der Festkörperstrukturen gesondert behandelt.

Eine Literaturrecherche ergibt, dass Ir-CI-Bindungen im Mittel 2,32 Å lang sind.^[136-138] In den Verbindungen **1-4** reichen die Ir-CI-Bindungslängen von 2,3414 Å (**1**) bis 2,3056 Å (**3**). Die Ir-CI-Bindungslängen, welche in Tabelle 8 angegeben sind, weichen im Mittel nicht mehr als 0,02 Å von den Literaturwerten ab und liegen daher im erwarteten Bereich.

Tabelle 8: Ir-CI-Bindungslängen [Å] der komplexen Anionen der Verbindungen 1-	4. Für Verbindung 3
wird zusätzlich noch die Bezeichnung des jeweiligen Zentralatoms angegeben.	

	Bindungslängen	2	Bindungslängen	А	Bindungslängen
•	[Å]	2	[Å]	4	[Å]
Cl1	2,3414(12)	CI1	2,3270(16)	CI1	2,328(3)
Cl2	2,3284(12)	Cl2	2,3307(16)	Cl2	2,318(3)
CI3	2,3258(12)	CI3	2,3243(17)	CI3	2,327(3)
Cl4	2,3292(12)	Cl4	2,3290(17)	Cl4	2,324(3)
CI5	2,3150(12)	CI5	2,3270(17)	CI5	2,320(3)
Cl6	2,3218(12)	Cl6	2,3147(17)	Cl6	2,329(3)

3	Bindungslängen [Å]		3	Bindungslängen [Å]	
lr1	CI1	2,318(2)	lr3	CI13	2,3095(17)
lr1	Cl2	2,3187(17)	lr3	CI14	2,3270(17)
lr1	CI3	2,3223(18)	lr3	CI15	2,3302(18)
lr1	Cl4	2,310(2)	lr3	CI16	2,3221(17)
lr1	CI5	2,3236(17)	lr3	CI17	2,3178(17)
lr1	Cl6	2,3139(17)	lr3	CI18	2,3056(19)
lr2	CI7	2,3236(19)	lr4	CI19	2,309(2)
lr2	CI8	2,3109(18)	lr4	CI20	2,3183(17)
lr2	Cl9	2,3209(18)	lr4	Cl21	2,3259(18)
lr2	CI10	2,3229(19)	lr4	Cl22	2,323(2)
lr2	CI11	2,3297(18)	lr4	Cl23	2,3192(17)
lr2	CI12	2,3124(17)	lr4	CI24	2,3155(17)

Wie bereits zuvor in Kapitel 1.4 erwähnt, kann die Verzerrung der komplexen oktaedrischen Anionen nach ROBINSON et al. quantitativ bestimmt werden.^[78] Dies dient einer besseren Vergleichbarkeit der geometrischen Relationen einzelner Anionen untereinander. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt Tabelle 9.

3 Eigene Ergebnisse

Es wird zunächst diese Berechnung für die Verbindungen **1-4** aufgeführt, bevor diese Verbindungen hinsichtlich ihrer Festkörperpackung und auf vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen untersucht und die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt werden.

Tabelle 9: Quadratische Ausdehnung	der Bindungslängen	(λ_{oct}) und \backslash	/arianz der	Bindungswinkel	(σ^2)
der oktaedrischen komplexen Anioner	n in den Verbindungei	n 1-4 .			

Verbindung	Zentralatom	λ_{oct}	σ^2
1	lr1	1,19×10 ⁻⁶	1,33
2	lr1	4,988×10 ⁻⁶	0,80595
3	lr1	$4,057 \times 10^{-6}$	1,01437
	lr2	7,952×10 ⁻⁶	0,79072
	lr3	1,456×10 ⁻⁵	0,91154
	lr4	$5,419 \times 10^{-6}$	0,89248
4	lr1	3,126×10 ⁻⁶	0,7923

Eine lineare Korrelation der Ausdehnung der Bindungslängen (λ_{oct}) und der Varianz der Bindungswinkel (σ^2), wie sie von Robinson für gesteinsbildende Mineralien beschrieben wird, wurde für die vorliegenden vier Verbindungen nicht gefunden (Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden = 0,15). Auffällig ist, dass obwohl die Bindungslängen im Mittel nicht stark von den Literaturwerten abweichen, es unter den hier vorgestellten Ergebnissen dennoch größere Abweichungen gibt. Anhand der Varianz der Bindungswinkel lässt sich die Streuung der Winkelgrößen ablesen. Diese ist für das komplexe Anion in **1** deutlich größer als beispielsweise für das in **4**. Bei der quadratischen Ausdehnung der Bindungslängen lassen sich Unterschiede von bis zu einer Zehnerpotenz beobachten.

Die Verbindungen **1-4** enthalten alle Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher Form und Stärke. Es treten vor allem einfache Wasserstoffbrücken, gegabelte Wasserstoffbrücken mit einem Donor-H-Atom und gegabelte Wasserstoffbrücken mit zwei Donor-H-Atomen auf. Es lassen sich zahlreiche Graph-Sets identifizieren. Zur näheren Betrachtung werden nur die Wasserstoffbrücken herangezogen, welche einen H···A-Abstand geringer 2,8 Å und einen D···A-Abstand kleiner als 3,5 Å aufweisen. Im Nachfolgenden werden zunächst die Wasserstoffbrückenbindungsmotive, welche in den jeweiligen Verbindungen identifiziert werden können, abgebildet und diskutiert. Beginnend mit Verbindung **1** listet dazu Tabelle 10 die wichtigsten Parameter zu den enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen auf. Im Anschluss an die Tabelle werden in den Abbildungen 13-15 die vorhandenen Motive gezeigt und weiter erläutert. Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht Teil der markierten Motive sind, werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt.

Tabelle 10: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **1**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) x-1, y, z; (ii) -x+1, -y, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+1. Die H-Atome gebunden an N1 unterliegen einer freien Verfeinerung (zusätzliche Angabe der Standardunsicherheit der H···A-Bindungslängen und der D–H···A-Winkel).^[139,140]

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D–H…A [°]	S
N1—H1A…Cl2 ⁱⁱⁱ	2,40(6)	3,281(4)	167(5)	0,17
N1—H1B…Cl1 ⁱ	2,52(6)	3,354(5)	160(5)	0,14
N1—H1C····Cl5	2,57(6)	3,350(5)	148(5)	0,14
N2—H2A⋯Cl1 ⁱ	2,58	3,348(3)	144,0	0,14
N2—H2C…Cl4 ⁱ	2,54	3,334(4)	148,0	0,15

Die Berechnung der Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen in 1 ergibt Werte zwischen 0,13 und 0,17 (Tabelle 10). Da diese Werte geringer als die von HF (s = 0,21), aber in dem Bereich der Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen in Eis I_h (s = 0,13) liegen, werden die Wasserstoffbrückenbindungen in **1** als schwach bis moderat bezeichnet. Alle in Tabelle 10 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen bilden Wasserstoffbrückenbindungssysteme, welche sich mit der Graph-Set Symbolik von ETTER beschreiben lassen. Die Abbildungen 12 und 13 zeigen beispielhaft zwei verschiedene Graph-Set Motive, welche in 1 vorliegen. Die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1B···Cl1ⁱ und N1—H1C···Cl5 lassen sich dem elementaren binären $C_2^2(6)$ Graphensatz zuordnen. Abbildung 12 stellt die in **1** enthaltenen $C_2^2(6)$ Kettenmotive dar. Durch die in diesem Motiv enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen werden die komplexen Anionen über die NH3-Funktionen des N1 Kations miteinander verknüpft. Die beiden Chloridoliganden Cl1 und Cl6, welche als einfache Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren fungieren, sind dabei in einer *cis*-Anordnung. Das $C_2^2(6)$ Kettenmotiv hat ein typisches Zickzack-Muster.

3 Eigene Ergebnisse



Abbildung 13: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **1**. Wasserstoffbrückenbindungen werden mit fragmentierten Stäben dargestellt. Markierung des C²₂(6) Graph-Set Motivs. Symmetriecodierung: (i) x-1, y, z; (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) x-2, y, z; (v) -x-1, -y+1, -z+1; (vi) -x, -y+1, -z+1.

Die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl2ⁱⁱⁱ und N1—H1C····Cl5 bilden zusammen das elementare binäre $R_4^4(12)$ Ringmotiv. Folglich lässt sich die N1—H1C····Cl5 Wasserstoffbrückenbindung sowohl dem $C_2^2(6)$ Kettenmotiv als auch dem $R_4^4(12)$ Ringmotiv zuordnen. Abbildung 14 zeigt dieses Ringmotiv als eines der in Verbindung **1** zu identifizierenden $R_4^4(12)$ Graph-Sets. Es bildet einen zwölfgliedrigen Ring aus kovalenten und intermolekularen Bindungen zwischen zwei NH₃-Funktionen und zwei Hexachloridoiridat-Anionen. Die Chloridoliganden Cl2 und Cl5 fungieren als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und sind in einer *cis*-Anordnung.



Abbildung 14: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **1**. Wasserstoffbrückenbindungen werden mit fragmentierten Stäben dargestellt. Markierung der $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive in **1**. Symmetriecodierung: (i) x–1, y, z; (iii) –x+1, –y+1, –z+1; (iv) x–2, y, z; (vi) –x, –y+1, –z+1.
In der Festkörperpackung der Verbindung 1 liegen die Hexachloridoiridat-Oktaeder in der ab-Ebene und bilden zwei parallele Stränge, welche sich in Richtung der kristallographischen a-Achse ausbreiten (Abbildung 15). Die einzelnen Wasserstoffbrücken verbinden die anionischen und kationischen Bausteine miteinander. Die Anionen oder Kationen werden dabei stets mit mindestens einem benachbarten Ion verknüpft. Zwischen diesen anorganischen Strängen liegen alternierend Schichten Kationen oder N2 Kationen. Diese Stränge sind entlang der aus N1 kristallographischen *b*-Achse über die Wasserstoffbrücken der $R_4^4(12)$ Graphensätze und in *a*-Richtung über die der $C_2^2(6)$ Graphensätze verknüpft. Die Graph-Sets fassen diese einzelnen Wechselwirkungen zu einem übergeordneten Motiv zusammen. Daher kann angenommen werden, dass die in den Graph-Sets enthaltenen Wasserstoffbrücken im Sinne des Crystal Engineerings maßgeblich für den Aufbau der Festkörperstruktur der Verbindung 1 verantwortlich sind.



Abbildung 15: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur mit Markierung der Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **1**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ab-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. $C_2^2(6)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive entsprechend farblich markiert. N1—H1C···Cl5 ist Teil beider Graph-Sets.

Die $C_2^2(6)$ Graph-Sets unterscheiden sich von den $R_4^4(12)$ Graph-Sets im Wesentlichen durch ihren endlosen Charakter. Somit kann ihnen eine Auswirkung auf den Zusammenhalt der Verbindung über den gesamten Festkörper hinweg zugeschrieben werden. Die $R_4^4(12)$ Ringmotive bilden dahingegen nur lokale und isolierte Strukturmuster aus. Aus diesem Grund wird den $R_4^4(12)$ Ringmotiven eine untergeordnete Rolle im Hinblick auf den dreidimensionalen Aufbau der Verbindung **1** zugesprochen. Dem $C_2^2(6)$ Graph-Set kann außerdem die höchste Priorität zugeschrieben werden, da es ein geringeres Ausmaß (6 gegenüber 12) als das $R_4^4(12)$ Graph-Set hat.



Abbildung 16: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions durch die Benzylammoniumionen in **1**. Blick entlang der kristallografischen c-Achse. Vereinfachte Darstellung der Aryl- und Alkylenfragmente. Symmetriecodierung: (i) x-1, y, z; (vi) -x, -y+1, -z+1; (vii) -x, -y, -z+1.

Abbildung 16 zeigt, dass die komplexen Anionen in **1** neben der Einordnung in Form von konkret getrennten anorganischen und organischen Schichten zusätzlich einzeln in einen Verbund aus jeweils sechs verschiedenen Kationen eingebunden sind. Ein IrCl₆-Oktaeder wird von den NH₃-Funktionen der Benzylammoniumionen oktaedrisch umgeben. Das Oktaeder, welches durch die Positionen der NH₃-Funktionen der organischen Kationen gebildet wird, ist dabei deutlich verzerrt. Anhand Abbildung 16 wird deutlich, wie das IrCl₆-Anion in ein aus Benzylammoniumionen bestehendes komplexes Gerüst eingebaut ist. Der kompakte Einbau beweist, dass die Ausbildung einer Vielzahl von sehr schwachen Wechselwirkungen, wie die in **1** identifizierten Wasserstoffbrückenbindungen, im Kollektiv zu einer im Festkörper robust aufgebauten Verbindung führt.

Die hydrophilen und hydrophoben Fragmente der Bausteine lagern sich in der Festkörperpackung der Verbindung **1** zu Schichten zusammen. Diese Schichten sind in Richtung der kristallographischen *c*-Achse übereinandergestapelt (Abbildung 17). Die hydrophile Schicht besteht aus den Hexachloridoiridat-Anionen und den NH₃-Fragmenten der Benzylammoniumionen. Die hydrophobe organische Schicht ist eine

Doppelschicht und setzt sich aus den Benzylresten der Kationen zusammen. Zwei der drei in Abbildung 16 gezeigten N1 Kationen und eines der N2 Kationen gehören dabei zu einer Schicht und die anderen drei gezeigten Kationen zu einer anderen Schicht. Bei genauerer Betrachtung der Festkörperpackung der Verbindung **1** lässt sich erkennen, dass die Hexachloridoiridat(IV)-Anionen im Rahmen des Vereinfachungsprinzips eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden. Die Schichtenabfolge der gepackten Kugeln verläuft entlang der kristallographischen *b*-Achse. In den deutlich verzerrten Oktaederlücken (Abbildung 17; grün und rot) dieser Kugelpackung befindet sich jeweils ein Benzylammoniumion. In nebeneinanderliegenden Oktaederlücken sind die Kationen mit der NH₃-Funktion alternierend zu der darüber- respektive darunterliegenden anorganischen hydrophilen Schicht orientiert, sodass sich eine organische hydrophile Doppelschicht bildet, in der die Organylfragmente ineinander verzahnt sind.



Abbildung 17: hcp der Hexachloridoiridat(IV)-Anionen in **1** mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen c-Achse. Darstellung der Benzylammoniumionen in den Oktaederlücken (grün und rot).



Abbildung 18: Grafische Darstellung der π - π -Wechselwirkung zwischen den zwei verschiedenen Benzylammoniumionen in **1**.

Verbindung In 1 lieqt eine π - π -Stapelwechselwirkung zwischen zwei kristallographisch unabhängigen Benzylammoniumionen vor (Abbildung 18). Der Abstand der beiden Massenschwerpunkte der Phenylringe beträgt 3,73 Å und liegt damit innerhalb des für π-π-Stapelwechselwirkungen definierten Bereichs.^[81] Die beiden Phenylringe, welche die wechselwirkenden π-Systeme enthalten, sind um 1,37 Å zueinander parallel verschoben.

Bei Verbindung **2** handelt es sich um das Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoiridat(IV). Es weist einen ähnlich komplexen Aufbau wie **1** auf und wird

nachfolgend diskutiert. In der Festkörperpackung der Bausteine lässt sich zwischen den in Verbindung **2** enthaltenen Kationen keine π-π-Stapelwechselwirkung identifizieren. Die Teilvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **2** sind kleiner als die in Verbindung **1**. Ebenso fällt auf, dass die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen ausnahmslos kleiner als die in Eis I_h (s = 0,13) sind. Folglich sind die in Verbindung **2** vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen schwächer als die in **1** und als schwach einzuordnen. Tabelle 11 listet alle Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **2** auf.

Tabelle 11: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **2**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (iv) x+1, y, z.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D–H…A [°]	S
N1—H1A…Cl1	2,54	3,374(7)	154,0	0,13
N1—H1B…Cl6 ⁱ	2,57	3,433(7)	162,0	0,11
N1—H1C⋯Cl1 ⁱⁱ	2,69	3,382(7)	134,0	0,13
N1—H1C⋯Cl4 ⁱⁱ	2,66	3,453(6)	147,0	0,11
N2—H2B…Cl2 ⁱⁱⁱ	2,67	3,459(7)	147,0	0,10
N2—H2B⋯Cl5 ⁱⁱⁱ	2,72	3,437(6)	138,0	0,11
N2—H2C…Cl5 ^{iv}	2,58	3,474(7)	173,0	0,10

Die nachfolgenden Abbildungen veranschaulichen die Beteiligung einzelner Wasserstoffbrückenbindungen an Systemen, welche mit der Graph-Set Notation beschrieben werden. Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht Teil der markierten Graph-Set Motive sind, werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt.



Abbildung 19: Markierung des C²₂(6) Graph-Set Motivs in **2**. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) x+1, y, z; (v) -1+x, y, z; (ix) -x, -y+1, -z+1; (x) -x-1, -y+1, -z+1.

Abbildung 19 zeigt beispielhaft mehrere Ketten des elementaren binären $C_2^2(6)$ Graphensatz. Dieses Kettenmotiv wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1C····Cl1ⁱⁱ und N1—H1B····Cl6ⁱ erzeugt und durch den $C_2^2(6)$ Graphensatz beschrieben. Die Akzeptoratome Cl1 und Cl6 sind im oktaedrischen Hexachloridoiridat-Anion *cis*-ständig, sodass sich für den $C_2^2(6)$ Graphensatz ein Zickzack-Muster mit Propagationsrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse ergibt.

Zwei verschiedene in Verbindung **2** enthaltene Ringmotive werden in Abbildung 20 dargestellt. Dies ist zum einen ein elementares binäres $R_4^2(8)$ Graph-Set, bestehend aus den Wasserstoffbrückenbindungen N2—H2B···Cl5ⁱⁱⁱ und N2—H2C···Cl5^{iv}. Zum anderen bilden die beiden Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A···Cl1 und N1—H1B···Cl6ⁱ ein elementares binäres $R_4^4(12)$ Ringsystem. An dem $R_4^2(8)$ Motiv sind ausschließlich Donorfunktionen des Kations N2 beteiligt, an dem $R_4^4(12)$ Graphensatz

wiederum nur Donorfunktionen des Kations N1. Die Akzeptoratome Cl1 und Cl6 der beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen sind innerhalb des Hexachloridoiridat-Oktaeders *cis*-ständig.



Abbildung 20: Markierung der $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive in **2**. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (v) -1+x, y, z; (vi) -x, -y+1, -z+2; (vii) -x+2, -y+1, -z+1; (viii) x, y, z-1.

Betrachtet man die Festkörperpackung der Verbindung 2 mit Blick auf die kristallographische ac-Ebene, so ergibt sich Abbildung 21. Die Hexachloridoiridat-Oktaeder sind in Form von Strängen angeordnet, welche entlang der kristallographischen a-Achse propagieren. In diese Richtung breitet sich auch das Wasserstoffbrückenbindungssystem aus, welches durch den $C_2^2(6)$ Graphensatz beschrieben wird. Zwischen diesen Strängen befinden sich Schichten, welche alternierend aus N1 bzw. N2 Kationen bestehen. Über diese kationischen Schichten werden die anionischen Stränge mittels Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Anhand der berechneten Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich erkennen, dass die tendenziell stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen von N1 Kationen ausgehen. Dies spiegelt sich auch in der Verknüpfung entsprechend der $C_2^2(6)$ und $R_4^4(12)$ Graphensätze in der jeweiligen Schicht wieder.

Das in der aus N2 Kationen bestehenden Schicht identifizierte Wasserstoffbrückenbindungsmotiv mit dem $R_4^2(8)$ Graphensatz bildet dahingegen nur ein lokales Muster aus, welches von den anderen Bindungssystemen isoliert vorliegt. Daher wird angenommen, dass der Zusammenhalt der einzelnen Bausteine eher durch Wechselwirkungen ausgehend von den N1 Kationen als durch Wechselwirkungen, welche von den N2 Kationen ausgehen, gegeben ist.



Abbildung 21: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **2**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. Markierung der $C_2^2(6)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.

Die komplexen Anionen in **2** sind wie auch schon bei Verbindung **1** von sechs Kationen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abbildung 23). Die Phenylringe der organischen



Abbildung 23: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions durch die 2-Phenylethylammoniumionen in **2**. Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Vereinfachte Darstellung der Aryl- und Alkylenfragmente. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (v) -1+x, y, z.

Kationen sind dabei mit ihrer ipso/para-Achse alternierend entlang und entgegen der kristallographischen *b*-Achse ausgerichtet. Ebenso ist auch Orientierung dieser die Bausteine innerhalb der organischen Schichten in der Festkörperpackung der Verbindung. Ein einzelnes Anion ist von sechs Kationen umgeben, drei N1 Kationen und drei N2 Kationen, von denen jeweils drei zu der gleichen organischen Schicht gehören.

Bei genauerer Betrachtung der Packung der Bausteine anhand Abbildung 23 lässt sich erkennen, dass die Hexachloridoiridat(IV)-Anionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung

bilden, deren Schichtenabfolge entlang der kristallographischen *b*-Achse verläuft. In den Oktaederlücken (Abbildung 23; grün und rot) dieser Kugelpackung befindet sich

jeweils ein 2-Phenylethylammoniumion. Die 2-Phenylethylammoniumionen bilden in der Festkörperpackung der Verbindung **2** eine hydrophobe Doppelschicht aus. Diese Doppelschicht liegt zwischen zwei hydrophilen Schichten, welche aus den Hexachloridoiridat-Anionen und den NH₃-Funktionen der 2-Phenylethylammoniumionen besteht.

Abbildung 22 hcp der Hexachloridoiridat(IV)-Anionen in **2** mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse. Darstellung der 2-Phenylethylammoniumionen in Oktaederlücken (grün). Ohne Darstellung der Chloridoliganden und anderer C- und H-Atome.



Bei Verbindung **3** handelt es sich um das Bis(3-phenylpropylammonium)hexachloridoiridat(IV). Verbindung **3** enthält 26 verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen des N—H····Cl-Typs, welche in Tabelle 12 aufgelistet sind. Bei den berechneten Bindungsvalenzen der einzelnen Wechselwirkungen lässt sich eine starke Variation beobachten. Da bei der Vielzahl der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen nur eine einzelne von dem N2 Kation ausgeht lässt sich vermuten, dass fehlende Fixierung im Festkörper die Neigung zur Fehlordnung fördert.

Tabelle 12: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **3**. Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) x+1, y, z; (ii) x-1, y, z; (iii) -x+1, -y, -z+1; (iv) -x+2, -y+2, -z.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…Cl24	2,52	3,324(7)	149,0	0,15
N1—H1B····Cl2 ⁱ	2,73	3,371(7)	129,0	0,13
N1—H1B····Cl3 ⁱ	2,60	3,411(7)	151,0	0,12
N1—H1C…Cl5	2,72	3,401(7)	134,0	0,12
N2—H2A…Cl21	2,45	3,346(7)	175,0	0,14
N3—H3A…CI15 ⁱ	2,56	3,402(6)	156,0	0,12
N3—H3B…Cl14	2,52	3,362(6)	156,0	0,13
N3—H3C⋯Cl15 ⁱⁱⁱ	2,44	3,337(6)	171,0	0,14
N4—H4B⋯Cl21 ⁱⁱ	2,78	3,428(7)	130,0	0,11
N4—H4B…Cl22 ⁱⁱ	2,52	3,357(6)	154,0	0,14
N4—H4C⋯Cl17	2,52	3,399(7)	165,0	0,12
N5—H5A⋯Cl23 ⁱⁱ	2,56	3,334(6)	145,0	0,15
N5—H5B…Cl4	2,60	3,384(6)	146,0	0,13
N5—H5C⋯Cl22	2,78	3,342(6)	122,0	0,14
N6—H6B…Cl5	2,75	3,260(6)	117,0	0,18
N6—H6B…Cl6	2,53	3,406(6)	164,0	0,12
N6—H6C…Cl9	2,70	3,263(6)	122,0	0,18
N6—H6C…Cl11	2,55	3,383(6)	154,0	0,13
N7—H7A…CI12 ^{iv}	2,57	3,339(6)	144,0	0,14
N7—H7B…CI10 ⁱ	2,65	3,376(6)	138,0	0,13
N7—H7B…Cl11	2,76	3,479(6)	137,0	0,10
N7—H7C····Cl7 ^{iv}	2,79	3,309(6)	118,0	0,16
N8—H8A…Cl8 ⁱ	2,63	3,409(7)	145,0	0,12
N8—H8B…Cl9	2,58	3,453(7)	165,0	0,11
N8—H8C…Cl1 ⁱ	2,54	3,413(6)	165,0	0,12
N8—H8C····Cl6 ⁱ	2,72	3,254(6)	119,0	0,18

In Verbindung **3** beträgt die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle im Gegensatz zu den Verbindungen **1**, **2** und **4** acht und nicht vier. Dies bedeutet, dass die potentielle Zahl verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen hier höher ist. Ebenso steigt die Wahrscheinlichkeit, dass einzelne Wasserstoffbrückenbindungen von anderen isoliert vorliegen, es also keine direkte Verbindung über Wasserstoffbrückenbindungen zu Donor-/Akzeptorfunktionen anderer Bausteine gibt. Dies macht es deutlich schwieriger, den Einfluss einzelner Wasserstoffbrückenbindungen bzw. bestimmter Wasserstoffbrückenbindungsmotive auf den Festkörperaufbau von **3** abzuschätzen.

Verbindung 3 weist mit Bindungsvalenzen von 0,098 bis 0,18 sowohl die schwächsten als auch die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindungen 1-4 auf. Dies ist damit zu begründen, dass es in **3** auch die größte Variation an Wasserstoffbrückenbindungen gibt. Es sind sowohl stärkere als auch schwächere Wasserstoffbrückenbindungen als die in Eis I_h (s = 0,13) vorhanden. Die Wasserstoffbrückenbindungen in 3 sind dennoch ausschließlich moderat bis schwach. Die in Tabelle 12 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen bilden Wasserstoffbrückenbindungssysteme, welche sich mit der Graph-Set Notation von ETTER beschreiben lassen. Die Abbildungen 24 und 25 zeigen beispielhaft einige der in $C_{2}^{2}(6)$ $R_4^4(12)$ Verbindung 3 enthaltenen und Graphensatzmotive. Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht Teil der markierten Motive sind, werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt.



Abbildung 24: Zwei verschiedene $C_2^2(6)$ Graphensätze in Verbindung **3**. Markierung der beteiligten Bindungen in türkis bzw. gelb. Ausbreitung entlang der kristallographischen a-Achse. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur ohne Darstellung der Organylreste. Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht an Motiven beteiligt sind sind orange markiert. Symmetriecodierung: (i) x+1, y, z; (ii) x-1, y, z; (v) x-2, y, z; (vi) -x, -y+2, -z; (vii) -x+1, -y+2, -z; (viii) -x+2, -y+2, -z; (ix) -x+3, -y+2, -z.

Für die elementaren binären $C_2^2(6)$ Kettenmotive können anhand Abbildung 24 Ausbreitungsrichtungen parallel zur *bc*-Ebene (gelb) bzw. entlang der kristallographischen *a*-Achse (türkis) dokumentiert werden. Die Kettenmotive werden durch die Wasserstoffbrückenbindungen N7—H7A····Cl12^{iv} und N7—H7B····Cl11 (gelb) bzw. N8—H8A····Cl8ⁱ und N8—H8B····Cl9 (türkis) beschrieben. Wie bereits bei den Verbindungen **1** und **2** beobachtet, sind die beteiligten Chloridoliganden im komplexen Anion *cis*-ständig. Daraus ergibt sich auch für die Kettenmotive von Verbindung **3** ein typisches Zickzack-Muster.



Abbildung 25: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **3** mit Markierung eines R₄⁴(12) Graphensatz. Masche parallel zur bc-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. Symmetriecodierung: (i) x+1, y, z; (iv) -x+2, -y+2, -z; (ix) -x+3, -y+2, -z.

Abbildung 25 zeigt eines der zwei in Verbindung **3** identifizierten elementaren binären $R_4^4(12)$ Ringmotive. Der Graphensatz wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen N7—H7A····Cl12^{iv} und N7—H7B····Cl10ⁱ beschrieben. Das beschriebene Ringsystem ist gut in den Verbund aus kovalenten Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden. Dies liegt unter anderem auch daran, dass die N7—H7A····Cl12^{iv} Wasserstoffbrückenbindung an $C_2^2(6)$ Kettenmotiven beteiligt ist.



Abbildung 26: Elementarzelle der Verbindung **3** unter Benennung der Stickstoff- und Iridiumatome. Es ist eine Krümmung der anorganischen Schichten, ebenso wie ein Wechsel zwischen Doppel- und Einzelschicht der organischen Kationen erkennbar. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.

Abbildung 26 zeigt eine Projektion der Elementarzelle der Verbindung **3** inklusive der Markierung der an den exemplarisch erläuterten $C_2^2(6)$ Kettenmotiven (türkis) und $R_4^4(12)$ Ringmotiven (pink) beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen. Es wird deutlich, dass die Systeme bezogen auf den Gesamtverband lokal angeordnet sind und ihnen somit nur ein Einfluss auf den Zusammenhalt vereinzelter Bausteine der Verbindung zugeschrieben werden kann.

Verbindung **3** kristallisiert im Gegensatz zu den Verbindungen **1**, **2** und **4** nicht in der Raumgruppe $P2_1/c$ sondern in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$. Dies bedeutet eine Symmetrieabnahme von **3** im Gegensatz zu **1**, **2** und **4** und daher auch eine geringere Ordnung der Bausteine untereinander. Diese geringere Ordnung äußert sich dahingehend, dass vor allem die Schichtdicke der organischen Schichten variiert. Die Kationen N4 bis N8 bilden eine Doppelschicht, während die Anordnung der Kationen N1 bis N3 als "ineinander verzahnt" beschrieben werden kann. Die komplexen Anionen bilden als Ergänzung dazu eine wellenförmige Bänderstruktur. In dem Bereich der organischen Schicht (Anion Ir4 liegt auf Wellenberg), welche aufeinander zu zeigen. Ebenso fallen je zwei Wellentäler auf den doppelschichtigen Bereich der organischen Schicht. Auf dem Wellenberg ist die Bandstruktur der anorganischen Schicht gestreckt und es lassen sich in diesem Bereich tendenziell weniger Wasserstoffbrückenbindungen identifizieren (lediglich eine Wasserstoffbrückenbindung ausgehend von N2). Gegenteiliges gilt für die Wellentäler, in denen die Bandstruktur Wasserstoffbrückenbindungen gestaucht ist und mehr gefunden werden (Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von N4 und N5).

Zwischen keinen der enthaltenen 3-Phenylpropylammoniumionen konnten geometrische Relationen gefunden werden, die im Sinne von π - π -Stapel-wechselwirkungen interpretiert werden können.

Als letzte Verbindung aus der Verbindungsklasse der PAA-Hexachloridoiridate wird das Bis(4-Phenylbutylammonium)-hexachloridoiridat(IV), Verbindung **4**, vorgestellt. Im Gegensatz zu den Kationen in Verbindung **1** lassen sich zwischen den in Verbindung **4** enthaltenen 4-Phenylbutylammoniumionen keine π - π -Stapelwechselwirkungen identifizieren. Verbindung **4** enthält die in Tabelle 13 aufgelisteten Wasserstoffbrückenbindungen. Anhand der in der Tabelle angegebenen Bindungsvalenzen werden die aufgelisteten Wasserstoffbrückenbindungen ähnlich wie die in Eis I_h (s = 0,13) als schwach eingeordnet.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…CI1 ⁱ	2,78	3,328(11)	120,0	0,15
N1—H1A⋯Cl5 ⁱ	2,61	3,494(12)	164,0	0,09
N1—H1B…Cl1	2,6	3,347(12)	140,0	0,14
N1—H1B⋯Cl4	2,78	3,397(12)	126,0	0,12
N1—H1C…Cl2 ⁱⁱ	2,68	3,481(12)	148,0	0,10
N2—H2A⋯Cl6	2,56	3,338(11)	144,0	0,14
N2—H2B…Cl4 ⁱⁱⁱ	2,5	3,395(12)	167,0	0,12

Tabelle 13: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 4. Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und B = 0,37^[139]. Symmetriecodierung: (i) x-1, y, z; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) -x+1, -y+1, -z+1.

4 weist wie bereits weiter oben erwähnt in seiner Struktur und in der Anordnung der Bausteine im Festkörper dasselbe Baumuster wie das homöotype **2** und außerdem starke Ähnlichkeiten mit dem Aufbau von Verbindung **1** auf.

Die im Anschluss folgenden Abbildungen veranschaulichen die Beteiligung einzelner Wasserstoffbrückenbindungen an Systemen, welche mit der Graph-Set Notation

42

beschrieben werden können. Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht Teil der markierten Graph-Set Motive sind, werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt. Einer dieser Graphensätze wird in Abbildung 27 illustriert und ist ein elementarer binärer $C_2^2(6)$ Graphensatz. Dieses unendliche Kettenmotiv wird durch die beiden Wasserstoff-brückenbindungen N1—H1C····Cl2ⁱⁱ und N1—H1A····Cl5ⁱ beschrieben. Die Akzeptoratome der an dem Motiv beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen Cl2 und Cl5 sind innerhalb des komplexen Anions *cis*-ständig, sodass sich für den $C_2^2(6)$ Graphensatz ein Zickzack-Muster mit Propagationsrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse ergibt (vgl. Abb. 19 der homöotypen Verbindung **2**).



Abbildung 27: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4** mit Markierung des C₂²(6) Graph-Set Motivs. Ausbreitung des Motivs in Richtung der kristallographischen a-Achse. Symmetriecodierung: (i) x-1, y, z; (ii) -x+1, -y+1, -z; (v) -x+2, -y+1, -z; (vi) x+1, y, z; (vii) -x, -y+1, -z.

Neben den elementaren binären $C_2^2(6)$ Kettenmotiven lassen sich in Verbindung **4** auch noch ein elementares binäres $R_4^2(8)$ und ein elementares binäres $R_4^4(12)$ Ringmotiv identifizieren. Die beiden Motive werden anhand Abbildung 28 veranschaulicht. Das $R_4^2(8)$ Motiv wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl1ⁱ und N1—H1B····Cl1 definiert, während die Wasserstoffbrückenbindungen N2—H2B····Cl4ⁱⁱⁱ und N2—H2A····Cl6 das $R_4^4(12)$ Ringmotiv bilden.



Abbildung 28: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4** mit Markierung der $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive. Symmetriecodierung: (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (v) -x+2, -y+1, -z.

An dem in Verbindung **4** identifizierten $R_4^2(8)$ Motiv sind ausschließlich Donorfunktionen des Kations N1 beteiligt, an dem $R_4^4(12)$ Graphensatz wiederum nur Donorfunktionen des Kations N2. Die Akzeptoratome Cl4 und Cl6 der Wasserstoffbrückenbindungen, welche das $R_4^4(12)$ Motiv bilden, sind im oktaedrischen komplexen Anion *cis*-ständig. Die beiden Ringsysteme sind alternierend zwischen zwei benachbarten Hexachloridoiridat-Anionen angeordnet.



Abbildung 29: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **4**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. $C_2^2(6)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive farblich markiert; beachte auch die hexagonale Schichtenpackung der Anionen und die hexagonale Packung der Ammoniogruppen. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.

Wie auch schon bei Verbindung **1** sind bei Verbindung **4** die Hexachloridoiridat-Oktaeder in Form von Strängen angeordnet, welche entlang der kristallographischen *a*-Achse propagieren. Auch hier lässt sich ebenso wie bei Verbindung **1** ein Muster erkennen, in dem sich zwischen diesen Strängen alternierend Schichten aus N1 bzw. N2 Kationen befinden. Von den NH₃-Gruppen dieser Kationen gehen die Wasserstoffbrücken aus, welche die beiden Schichten zusammenhalten.

Abbildung 29 zeigt die Festkörperpackung der Verbindung **4** in einer Sicht auf die *ac*-Ebene. Alle in der Abbildung gezeigten Teilchen und Molekülfragmente sind geladen und können daher gemeinsam als hydrophile Schicht bezeichnet werden. Zur besseren Übersicht werden die Organylreste nicht dargestellt. Es lässt sich klar erkennen, dass die drei genannten Graphensatz-Motive alle parallel zur betrachteten *ac*-Ebene liegen. Entlang der kristallographischen *a*-Achse breitet sich der $C_2^2(6)$ Graphensatz aus. Jeweils zwei der $C_2^2(6)$ Motive verbinden zwei $R_4^2(8)$ Motive in *a*-Richtung. So werden Stränge gebildet, welche aus NH₃-Fragmenten der N1 Kationen und zwei weiteren Strängen von Hexachloridoiridat-Anionen bestehen. Diese Stränge werden in *c*-Richtung durch die $R_4^4(12)$ Motive verbunden, wodurch der Verbund der Bausteine in dieser hydrophilen Schicht komplettiert wird.



Abbildung 30: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions in **4**. Vereinfachte Darstellung der 4-Phenylbutylammoniumionen. Symmetriecodierung: (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) -x+2, -y+1, -z+1; (v) -x+2, -y+1, -z.

Die Ähnlichkeit zu Verbindung 1 zeigt sich auch wieder bei der Betrachtung Umgebung der direkten der komplexen Anionen. Diese sind auch bei Verbindung 4 von sechs 4-Phenylbutylammoniumionen verzerrt oktaedrisch umhüllt (Abbildung 30). Drei der Phenylringe der organischen Kationen zeigen mit ihrer ipso/para-Achse in die Bildebene hinein und drei andere aus dieser heraus und gehören entsprechend zu zwei unterschiedlichen der organischen hydrophoben Schichten.

Zu großen Kugeln abstrahiert bilden die Hexachloridoiridat(IV)-Anionen in der Festkörperstruktur von 4 eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Schichtenabfolge dieser Packung verläuft entlang der kristallographischen b-Achse. In den Oktaederlücken (Abbildung 31; grün und rot) dieser Kugelpackung befindet sich jeweils ein 4-Phenylbutylammonium-4-Phenylbutylammoniumion. Die ionen bilden in 4 zwischen den hydrophilen Schichten bestehend aus NH₃-Fragmenten und Hexachloridoirididat-Anionen eine hydrophobe Doppelschicht aus, in welcher die Kationenmoleküle mit ihrer ipso/para-Achse alternierend entlang und



Abbildung 31: hcp der Hexachloridoiridat(IV)-Anionen mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse in **4**. Darstellung der 4-Phenylbutylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot). Chloridoliganden und andere C- und H-Atome nicht dargestellt.

entgegen der kristallographischen *b*-Achse orientiert sind. Eine ausführlichere Analyse und Vergleich der Festkörperstrukturen der Verbindungen **1-4** erfolgt im Anschluss an die Diskussion zu Verbindung **10**.

3.2 Phenylalkylammonium-hexachloridoplatinate

Als weitere Vertreter der Verbindungsklasse der PAA-hexachloridoplatinmetallate(IV) konnten zwei PAA-hexachloridoplatinate(IV) synthetisiert und einkristallstrukturanalytisch untersucht werden. Im Nachfolgenden werden dazu die Verbindungen **5**, das Bis(benzylammonium)-hexachloridoplatinat(IV), und **6**, das Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoplatinat(IV), vorgestellt.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 5 und 6

Zur Synthese der Verbindungen **5** und **6** (Tabelle 14) werden zunächst die enthaltenen anionischen und kationischen Bausteine synthetisiert. Aus dem jeweiligen Amin wird das entsprechende PAA hergestellt. Um die primären Amine zu protonieren, werden diese unter einer leicht exothermen Reaktion in Wasser gelöst und anschließend wird im leichten Überschuss konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Danach wird das Wasser verdampft, sodass die Hydrochloride der Phenylalkylamine in Form von weißen Pulvern erhalten werden. Hexachloridoplatinsäure (H₂[PtCl₆] · 6H₂O) wird nach der Synthesevorschrift von BRAUER^[82] hergestellt. Elementares Platin wird dazu in Königswasser aufgelöst und im Anschluss die noch enthaltenen nitrosen Verbindungen ausgedampft. Die beiden Edukte Hydrochlorid und Hexachloridoplatinsäure werden dann in einem molaren Verhältnis von 2:1 in Wasser gelöst. Wird das enthaltene Wasser langsam bei Raumtemperatur verdampft, so kristallisieren aus der Lösung nach einigen Tagen Kristalle der Verbindungen **5** und **6** mit der allgemeinen Formel (C₆H₅(CH₂)_nNH₃)₂PtCl₆ (*n* = 1, 2) aus. Das nachfolgende Schema zeigt die allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen **5** und **6**.

$$2(C_6H_5(CH_2)_nNH_3)CI + H_2PtCI_6 \cdot 6H_2O \longrightarrow \mathbf{5}, \mathbf{6} + 2H^+ + 2CI^- + 6H_2O$$
$$(n = 1, 2)$$

Anschließend wird noch anhaftende Mutterlauge über ein Filterpapier mit etwas Diethylether abgewaschen. Um vom Produkt geeignete Einkristalle zu erhalten, werden ca. 200 mg einer Substanz mit so viel Wasser (3-5 ml) in eine Glasampulle gegeben, dass sich der Feststoff nicht vollständig löst.

Um den Feststoff wieder vollständig zu lösen, wird die Glasampulle abgeschmolzen und in einem Röhrenofen auf 70 °C erwärmt. Dann wird die Ampulle mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 3 K pro Stunde binnen 20 Stunden bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Nur durch die Verwendung des Ofens und eines angepassten Temperaturprogramms kann die Kristallisationsgeschwindigkeit so gesteuert werden, dass Kristalle hinreichender Qualität erhalten werden. Wie auch schon bei den Verbindungen **1-4** werden mit dieser Methode auf bestmöglichem Wege Einkristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse (EKSA) gut geeignet sind (Abbildung 32).

Tabelle 14: Übersicht über die synthetisierten Bis(phenylalkylammonium)-hexachloridoplatinate(IV).

Systematischer Name	Substanzformel
Bis(benzylammonium)-hexachloridoplatinat(IV) (5)	(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃) ₂ PtCl ₆
Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoplatinat(IV) (6)	(C6H5(CH2)2NH3)2PtCl6

Die Verbindungen **5** und **6** kristallisieren in Form von dünnen, teils verkappten rautenförmigen Plättchen (Abbildung 32). Bei genauerer Betrachtung der Kristalle lassen sich schräge Kanten und die Ausbildung einzelner Schichten erkennen. Sowohl Verbindung **5** als auch Verbindung **6** sind trotz ihrer Definition als salzartige ionische Verbindungen nur schlecht wasserlöslich. Die Verbindungen sind leicht hygroskopisch. Über einen Beobachtungszeitraum von einer Woche lässt sich ansonsten keine Luft-, Temperatur- oder Lichtempfindlichkeit feststellen.





Abbildung 32: Kristalle der Verbindungen **5** (links) und **6** (rechts) unter dem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle der Verbindung **6** liegen noch in der orangen Mutterlauge, während Kristalle von **5** aus dieser entnommen wurden.

Über die gleiche Syntheseroute kann auch das Bis(3-phenylpropylammonium)hexachloridoplatinat(IV) erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle wachsen azikular^[111] (Abbildung 33) und sind nicht von ausreichender Qualität, um für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment geeignet zu sein.



Abbildung 33: Kristalle des Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridoplatinat(IV).

Kristalle der Verbindungen **5** und **6** werden elementaranalytisch, schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch untersucht. Anhand der Ergebnisse können die genannten Substanzformeln überprüft, Einzelbausteine identifiziert und thermisches Verhalten aufgeklärt werden. Dafür werden Proben der Verbindungen zunächst präpariert, indem von den Kristallen gegebenenfalls anhaftende platinsäurehaltige Mutterlauge abgewaschen werden. Im Anschluss werden die Proben der Verbindungen im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C und 100 mbar getrocknet und in luftdicht verschraubten Gläsern gelagert.

Tabelle 15: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der Verbindungen 5	und	6
--	-----	---

Nr.	Anteil Kohlenstoff [%] berechnet/experimentell	Anteil Wasserstoff [%] berechnet/experimentell	Anteil Stickstoff [%] berechnet/experimentell
5	26,94 / 26,79	3,23 / 3,75	4,49 / 4,46
6	29,47 / 28,64	3,71 / 3,73	4,30 / 4,26

Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen zu den Verbindungen **5** und **6**. Die Verbrennungsanalysen bestätigen die berechneten Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den Verbindungen. Die Proben der Verbindungen **5** und **6** liegen somit rein und ohne Verunreinigungen vor. Sie weisen kein anhaftendes Wasser oder Rückstände der Mutterlauge auf. Durch dieses Ergebnis kann vor allem für die nachfolgenden Messungen ausgeschlossen werden, dass Messergebnisse aufgrund von Verunreinigungen oder Feuchtigkeit verfälscht werden.

3.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen 5 und 6

Die Verbindungen **5** und **6** werden auch auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Die Schmelzpunkte werden zunächst mittels einer optischen Methode bestimmt und danach durch eine Differenzthermoanalyse bestätigt. Die Thermogravimetrie gibt Aufschluss über den thermischen Zersetzungsprozess der Verbindungen.

Schmelzpunkt	Schmelzpunkt Hydrochlorid
215 °C (5)	262 - 263 °C ^[112]
225 °C (6)	222 - 224 °C ^[112]

Tabelle 16: Schmelzpunkte der Verbindungen 5 und 6 und der jeweiligen Hydrochloride.

Betrachtet man die Schmelzpunkte der Verbindungen in Tabelle 16, so fällt auf, dass diese im Gegensatz zu den Schmelzpunkten der jeweiligen Hydrochloride mit zunehmender Anzahl an CH₂-Einheiten in den Kationen steigen und nicht sinken. Da eine starke Verunreinigung der Proben der Verbindungen aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalyse auszuschließen ist und somit die unterschiedlichen Schmelzpunkte primär die Gitterenergieunterschiede der Substanzen abbilden, kann bei diesen Ergebnissen davon ausgegangen werden, dass der Zusammenhalt der Bausteine bei Verbindung **6** stärker ist als bei Verbindung **5**. Dies wird dadurch gestützt, dass trotz mehr leichterer Kohlenwasserstoffanteile in **6** beide Substanzen ungefähr die gleiche Dichte haben. Die Bausteine in Verbindung **5** sind entsprechend weniger eng gepackt. Zusätzlich gilt, dass im Gegensatz dazu die thermische Stabilität der Hydrochloride der jeweiligen Amine vom Benzylaminhydrochlorid zum 2-Phenylethylaminhydrochlorid abnimmt.

Die simultane thermische Analyse (STA) ermöglicht eine genauere Untersuchung des thermischen Verhaltens der untersuchten Substanzen. So können neben dem Schmelzpunkt auch Informationen zum Zersetzungsprozess sowie zu Zersetzungsprodukten gewonnen werden. Abbildung 34 zeigt die Kurven der Differenzthermoanalyse und die der Thermogravimetrie, welche für die Verbindungen **5** und **6** aufgenommen wurden.



Abbildung 34: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linien, DTA gestrichelte Linien) der Verbindungen **5** und **6** (**5** rot, **6** blau).

Bei der Durchführung der Messungen werden die Proben von 25 °C bis zu einer Temperatur von 500 °C aufgeheizt und vollständig zersetzt. Bei Betrachtung der Kurven wird ersichtlich, dass es sich offenbar im Wesentlichen um dreistufige endotherme Zersetzungsprozesse handelt, deren dritte Stufe bei signifikant unterschiedlichen Temperaturen abläuft, während die ersten beiden ein sehr ähnliches Temperaturprofil aufweisen. In den beiden Kurven der DTA (gestrichelt) lassen sich die Schmelzpunkte der Verbindungen bei Onset-Temperaturen von T_{on} = 194 °C (T_{max} = 215 °C (**5**)) und T_{on} = 201 °C (T_{max} = 225 °C (**6**)) identifizieren.

Aus den Kurven der Thermogravimetrie wird erkenntlich, dass ab einer Temperatur von 170 °C (**6**) bzw. 180 °C (**5**) eine andauernde Massenabnahme bis zur vollständigen Zersetzung der zwei Proben stattfindet. Diese andauernde Massenabnahme ist ein für Verbindungen aromatischer primärer Amine^[118,119] und Hexachloridoplatinate^[122,141] typischer Verlauf. Der größte Teil der Massenverluste kann hier, wie auch schon bei der Zersetzung der PAA-hexachloridoiridate, der Freisetzung von Chlorwasserstoff zugeordnet werden (theoretischer Massenverlust HCl **5**: 35 % und **6**: 34 %). Die Bildung von Chlorwasserstoffgas bei der Zersetzung kann durch die Verwendung eines Indikatorpapiers nachgewiesen werden.

Weitere mögliche gasförmige Zersetzungsprodukte sind Ammoniak (theoretischer Massenverlust NH₃ **5**: 5,5 % und **6**: 5,2 %) und Methan (theoretischer Massenverlust dreier Moleküle CH₄ **5**: 7,7 % und **6**: 7,3 %). Ein anderer Zersetzungsprozess unter

Bildung von Methylamin (5) oder Ethylamin (6) ist ebenfalls möglich (theoretischer Massenverlust Methylamin 5: 10 %, Ethylamin 6: 14 %). Für die Zersetzungsprodukte bei 500 °C wird ein Gemenge aus elementarem Kohlenstoff und Platincarbiden (theoretischer Massenanteil PtC: 5: 33,2 %; 6: 31,8 %; C: 5: 19,2 %; 6: 22,1 %) vermutet. Bei der Zersetzung beider Proben verbleiben ~45 % der Gesamtmasse im Tiegel.

3.2.3 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindungen 5 und 6

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind auch für die Verbindungen **5** und **6** sehr gut geeignet, um die einzelnen organischen und anorganischen Bausteine in den Verbindungen zu identifizieren und charakterisieren. Hierzu werden sowohl IR-, FIR-, als auch Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt. Abbildung 35 zeigt zunächst die Infrarotspektren der Verbindungen **5** und **6**. Im Anschluss werden die Raman-Spektren gezeigt und diskutiert. Anhand der vergleichenden Darstellung wird die Ähnlichkeit der Spektren deutlich.



Abbildung 35: Infrarotspektren der Verbindungen 5 (rot) und 6 (blau).

Anhand der IR-Spektren lassen sich die charakteristischen infrarotaktiven Schwingungsbanden der Verbindungen **5** und **6** identifizieren. Dazu sollten vor allem die Schwingungen der NH₃-Funktion, die der CH₂-Gruppen und die des aromatischen Rings den gemessenen Banden zugeordnet werden können. So kann die Anwesenheit der verschiedenen organischen Kationen in den einzelnen Proben bewiesen werden.

Durch die Existenz mehrerer kristallographisch unabhängiger Kationen in **6** kann es in diesem Spektrum zu Bandenaufspaltungen kommen. Kopplungen von entarteten Schwingungen können ebenso zu Bandenaufspaltungen als auch zur Frequenzverschiebung einzelner Banden führen. Werden in den Verbindungen intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet, so führt dies meist zu einer Verbreiterung der Schwingungsbanden der an diesen Wechselwirkungen beteiligten Molekülfragmente. Dies gilt besonders für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Tabelle 17 stellt die entsprechenden Zuordnungen der Schwingungsbanden dar.

5 [cm ⁻¹]	6 [cm ⁻¹]
3159	3177
1568	1570
2925	3034, 2924
1474, 1456	1475, 1456
3102	3101
1498	1498
749, 693	750, 694
	5 [cm ⁻¹] 3159 1568 2925 1474, 1456 3102 1498 749, 693

Tabelle 17: Frequenzen infrarotaktiver Schwingungen der Verbindungen 5 und 6.[114,123–125]

Eine breite Bande zwischen 2600 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ lässt sich in den Spektren beider Verbindungen identifizieren und ist laut JAMES^[129] auf die Anwesenheit von N-H····Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Bausteinen der Verbindungen zurückzuführen. Im Vergleich zu den Bandenlagen anderer PAA-hexachloridometallate kann eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen der Banden, welche den NH₃-Streckschwingungen zugeschrieben werden, mit der Beteiligung an einer Wasserstoffbrückenbindung und der damit einhergehenden Schwächung der N-H-Bindung begründet werden. Überlegungen zu den Bandenlagen und -breiten der N-H-Schwingungen lassen darauf schließen, dass die in Verbindung **5** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen schwächer als die in Verbindung **6** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen sind. Die Banden der C-C Ringschwingungen, welche im Bereich von 770 bis 690 cm⁻¹ detektiert werden, entsprechen den typischen Banden von Ringschwingungen monosubstituierter Aromaten. In den IR-Spektren beider Verbindungen wird in dem Bereich um 3500 cm⁻¹ eine breite Bande detektiert. In diesem Bereich liegen typischerweise die Schwingungsbanden der O-H-Valenzschwingungen von Wassermolekülen. Da die Proben der Verbindungen vor der Lagerung getrocknet wurden und die Ergebnisse der Verbrennungsanalysen für trockene Proben passend sind, müssen die Verbindungen aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften bei der Probenpräparation Wasser aufgenommen haben.

Anhand der IR-Spektren der Verbindungen **5** und **6** lässt sich im Gegensatz zu den IR-Spektren der Verbindungen **1-4** Wasser in den Proben identifizieren, obwohl diese auf die gleiche Art und Weise präpariert worden sind.

Daraus lässt sich schließen, dass die hygroskopischen Eigenschaften der PAAhexachloridoplatinate stärker sind als die der PAA-hexachloridoiridate.



Abbildung 36: Ausschnitt aus den Raman-Spektren der Verbindungen 5 (rot) und 6 (blau).

In einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 500 cm⁻¹ lassen sich mehrere Schwingungsbanden identifizieren, welche die Banden und die entsprechende Zuordnung der IR-Spektren und damit die Teilhabe der jeweiligen organischen Bausteine an den Verbindungen bestätigen. Abbildung 36 zeigt den zur Identifikation der anionischen Bausteine relevanten, aus den Raman-Spektren der Verbindungen **5** und **6** ausgeschnittenen, Bereich zwischen 500 cm⁻¹ und 50 cm⁻¹. In diesem Bereich werden typischerweise die Raman-aktiven Schwingungen der in den Verbindungen enthaltenen Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen detektiert.

In den Spektren sollen sowohl die beim idealen oktaedrischen Anion aktiven Streckschwingungsbanden (v_1 (A_{1q}) und V_2 (E_q)) als auch die aktive Deformationsschwingungsbande [PtCl₆]²⁻-lons (V5 $(F_{2q}))$ des identifiziert werden.^[130,142] Eine genaue Zuordnung der Schwingungsbanden ist Tabelle 18 zu entnehmen.

Schwingung	5 [cm ⁻¹]	6 [cm ⁻¹]
<i>v₁ (A_{1g})</i> (Pt–Cl)	344	344
<i>v</i> ₂ (<i>E</i> _g) (Pt–Cl)	318	318
<i>v</i> ₅ (<i>F</i> _{2g}) (Pt–Cl)	162	161

Tabelle 18: Frequenzen Raman-aktiver Schwingungen von 5 und 6 im Bereich 500-50 cm⁻¹.^[130]

Auffallend ist, dass beide Verbindungen nahezu die gleichen Bandenlagen und sehr ähnliche Intensitäten aufweisen. Die gemeinsame Interpretation von IR- und Raman-Spektren legt nahe, dass **5** und **6** sowohl die erwarteten organischen kationischen als auch die erwarteten anorganischen anionischen Bausteine enthalten. Eine genauere Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Verbindungen im Festkörper ermöglicht die Einkristallstrukturanalyse.

3.2.4 Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen 5 und 6

Die durch Kristallisation der Verbindungen **5** und **6** erhaltenen Einkristalle werden Röntgenbeugungsexperimenten unterzogen, um die Festkörperstrukturen der beiden Verbindungen aufzuklären. Tabelle 19 listet die im Rahmen des Experiments bestimmten Gitterparameter sowie Angaben zu Raumgruppen und Gütefaktoren auf. Weitere Angaben zu den Messbedingungen, -parametern und der Kristallpräparation sind Kapitel 7 zu entnehmen. Angaben zu Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern befinden sich im Anhang.

Es wird die Benennung der Kationen aus den vorangegangenen Kapiteln beibehalten und diese im Nachfolgenden nach den in diesen Kationen enthaltenen Stickstoffatomen benannt (z. B.: Kation N1).

	5	6
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2	P21/c
Ζ	2	4
<i>a</i> [Å]	12,3166(5)	7,1967(14)
b [Å]	6,9018(3)	25,142(5)
<i>c</i> [Å]	12,7219(5)	11,763(2)
β[°]	101,341(2)	90,26(3)
V [Å ³]	1060,33(8)	2128,4(7)
$R_{1}^{[a]}$	0,0300	0,0730
$wR_2^{[b]}$	0,0960	0,2095

Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen 5 und 6.

[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$ [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_o^2)^2]}} w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$

Die Verbindungen **5** und **6** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, **5** in der Raumgruppe *C*2 und **6** in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Verbindung **6** ist isotyp zum Iridat **2** und zum Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridostannat(IV)^[133]. Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von **5** und **6** sind grundsätzlich unterschiedlich. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur der Verbindung **5** enthält ein Benzylammoniumion und ein halbes Hexachloridoplatinat(IV)-Anion.

5 bildet in der Gruppe der im Rahmen dieser Arbeit kristallstrukturanalytisch untersuchten PAA-hexachloridometallate durch die Kristallisation in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe C2 eine Ausnahme. Die Verbindung besitzt in der Festkörperpackung die erkennbar höchste Symmetrie. Das Zentralatom des komplexen Anions befindet sich in spezieller Lage. 5 weist aufgrund der kleinen asymmetrischen Einheit und der hohen Symmetrie im Vergleich zu den anderen vorgestellten Verbindungen ein kleines Elementarzellenvolumen von 1060,33(8) Å³ auf. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur der Verbindung 6 enthält dahingegen zwei 2-Phenylethylammoniumionen und ein Hexachloridoplatinat(IV)-Anion in allgemeiner Lage. Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der beiden Verbindungen sind in Abbildung 37 dargestellt.



Abbildung 37: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen **5** und **6**. Symmetriecodierung für **5**: (i): -x+1, y, -z. Die Auslenkungsellipsoide aller Nicht-Wasserstoffatome sind mit einer 50-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffbrücken sind als fragmentierte Bindungen dargestellt.

Anhand der Abbildung 37 mit den gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen **5** und **6** wird ersichtlich, dass die enthaltenen ionischen Bausteine über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den gezeigten und den dazu benachbarten Bausteinen werden in Form von fragmentierten orangen Stäben dargestellt. Auffällig ist, dass von einem der Wasserstoffatome des N1 Kations in Verbindung **5** keine (echte) Wasserstoffbrückenbindung ausgeht. Eine detaillierte Beschreibung der identifizierten Wasserstoffbrückenbindungssysteme bieten Abbildungen zu den jeweiligen Verbindungen.

Die Ammonioalkylreste der Kationen in beiden Verbindungen weisen eine antiperiplanare Konformation auf. Die Torsionswinkel zwischen der von den C- und N-Atomen des Ammonioalkylrestes aufgespannten Ebene und der Ringebene des Phenylrings werden für die Kationen in **6** zu 59,8° (Kation mit N1) bzw. 65,1° (Kation mit N2) bestimmt. Geometrische Relationen, welche im Sinne von π - π -Stapelwechselwirkungen interpretiert werden könnten, lassen sich in keinem der vorgestellten Hexachloridoplatinate finden.

Eine Literaturrecherche zu Hexachloridoplatinaten ergibt, dass die Pt-Cl-Bindungen genauso wie Ir-Cl-Bindungen in den komplexen Anionen im Mittel 2,32 Å lang sind.^[122,143–145] Die Pt-Cl-Bindungslängen der hier vorgestellten Verbindungen **5** und **6** reichen von 2,306 Å (**5**) bis 2,330 Å (**6**). Die für die Verbindungen **5** und **6** bestimmten Pt-Cl-Bindungslängen, welche in Tabelle 20 angegeben sind, weichen im Mittel nicht mehr als 0,01 Å von den Literaturwerten ab und liegen somit klar in dem für Verbindungen dieses Typs erwarteten Bereich.

5	Bindungslängen [Å]	6	Bindungslängen [Å]
CI1	2,313(10)	Cl1	2,313(2)
CI2	2,318(2)	Cl2	2,330(2)
CI3	2,306(8)	CI3	2,324(2)
		Cl4	2,314(2)
		CI5	2,324(2)
		CI6	2,318(2)

Tabelle 20: Pt-Cl-Bindungslängen der komplexen Anionen der Verbindungen 5 und 6.

Auch für die PAA-hexachloridoplatinate wird die Verzerrung der komplexen oktaedrischen Anionen quantitativ nach ROBINSON^[78] et al. bestimmt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt Tabelle 21. Eine Untersuchung der linearen Korrelation der Ausdehnung der Bindungslängen (λ_{oct}) und Varianz der Bindungswinkel (σ^2) wie sie von ROBINSON et al. für gesteinsbildende Mineralien beschrieben wird, ist bei der Auswertung von nur zwei verschiedenen Anionen nicht zielführend.

Tabelle 21: Quadratische Ausdehnung der Bindungslängen (λ_{oct}) und Varianz der Bindungswinkel (σ^2) der oktaedrischen komplexen Anionen in den Verbindungen **5** und **6**.

Verbindung	Zentralatom	λ_{oct}	σ^2
5	Pt1	4,530×10 ⁻⁶	4,452
6	Pt1	6,712×10 ⁻⁶	1,472

Zwischen den in den Verbindungen **5** und **6** enthalten Bausteinen werden erwartungsgemäß Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Hierbei können vor allem einfache Wasserstoffbrücken und gegabelte Wasserstoffbrücken mit einem Donor-H-Atom identifiziert werden. Gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Donor-H-Atomen konnten für **5** und **6** im Gegensatz zu den Verbindungen **1-4** nicht gefunden werden.

Die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungssysteme lassen sich gut durch die Graph-Set-Notation nach ETTER beschreiben. Zur näheren Betrachtung werden nur die Wasserstoffbrückenbindungen herangezogen, welche einen H…A-Abstand geringer 2,8 Å und einen D…A-Abstand kleiner als 3,5 Å aufweisen.

Nachfolgend werden zunächst die Wasserstoffbrückenbindungsmotive, welche das Bindungssystem in Verbindung **5** beschreiben, abgebildet und diskutiert. Tabelle 22 listet die Parameter zu den in **5** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen auf. Im Anschluss an diese Tabelle werden die vorhandenen Graph-Set-Motive für **5** illustriert und weiter erläutert.

Das Zentralatom des Hexachloridoplatinat(IV)-Anions liegt wie das Anion lediglich zur Hälfte in der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **5**. Außerdem enthält die asymmetrische Einheit im Gegensatz zu den anderen Verbindungen nur einen kationischen Baustein. Daraus ergibt sich im Vergleich zu den anderen Verbindungen eine deutlich geringere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen für **5**.

Tabelle 22: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **5**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x+1, y, -z; (ii) -x+1/2, y+1/2, -z; (iii) x-1/2, y-1/2, z; (iv) -x+1/2, y-1/2, -z.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A⋯Cl2	2,80	3,395(10)	125,4	0,12
N1—H1A····Cl3 ⁱ	2,55	3,41(2)	160,8	0,12
N1—H1C⋯Cl1 ⁱⁱⁱ	2,73	3,48(3)	142,8	0,10

Die Berechnung der Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen in **5** ergibt Werte zwischen 0,12 und 0,10. Diese Werte werden ebenfalls in Tabelle 22 angegeben. Wie auch bei den bereits diskutierten Verbindungen **1-4** liegen diese Werte unter den Werten für die Wasserstoffbrückenbindungen in HF (s = 0,21) aber in einem Bereich, der den Wasserstoffbrückenbindungen in Eis I_h (s = 0,13) nahekommt. Die in **5** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen werden somit als schwach eingeordnet.

Die drei in Tabelle 22 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen sind im Festkörper von **5** Bestandteil von Wasserstoffbrückenbindungssystemen, welche sich mit der Graph-Set Symbolik von ETTER beschreiben lassen. Dabei konnten zwei elementare binäre $C_2^2(6)$ Graphensätze identifiziert werden. Ringmotive oder Kettenmotive niedriger Priorität konnten nicht gefunden werden. Der eine $C_2^2(6)$ Graphensatz wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A···Cl2 und N1—H1C···Cl1ⁱⁱⁱ beschrieben. Dieser breitet sich, bedingt durch die *cis*-Anordnung der Akzeptoratome der beiden Wasserstoffbrückenbindungen, in Form eines Sägezahnmusters entlang [110] aus. Aufgrund der Inversionssymmetrie des komplexen Anions lässt sich dieses Graph-Set auch in Richtung [110] finden. Abbildung 38 zeigt einen Ausschnitt aus der Festkörperpackung von **5** in welchem dieses Motiv farblich markiert wurde. Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht Teil der markierten Graph-Set Motive sind, werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt.



Abbildung 38: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **5** mit Markierung des $C_2^2(6)$ Graph-Set Motivs. Blick auf die ab-Ebene. Ausbreitung des Motivs entlang [110] bzw. [1 $\overline{10}$]. Darstellung ohne Organylreste. Symmetriecodierung: (i) -x+1, y, -z.

Der andere elementare binäre $C_2^2(6)$ Graphensatz beschreibt das Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl3ⁱ und N1—H1C····Cl1ⁱⁱⁱ enthält. N1—H1C····Cl1ⁱⁱⁱ ist demnach in beiden Motiven, welche in **5** gefunden wurden, enthalten. Diesen zweiten $C_2^2(6)$ Graphensatz zeigt Abbildung 39. Hier sind die Chloridoliganden, Cl1ⁱⁱⁱ und Cl3ⁱ der Anionen in einer *cis*-Anordnung. Die Abbildungen 38 und 39 unterscheiden sich in der farblichen Markierung der Wasserstoffbrückenbindungen. Beide $C_2^2(6)$ Graph-Sets propagieren parallel zur kristallographischen *ab*-Ebene entlang [110] bzw. [110] in Form eines Zickzack-Musters. Anhand der Abbildungen lässt sich erkennen, dass die komplexen Anionen alternierend durch gegabelte und einfache Wasserstoffbrückenbindungen in die Kettenmotive eingebunden sind.



Abbildung 39: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **5** mit Markierung des $C_2^2(6)$ Graph-Set Motivs. Blick auf die ab-Ebene. Ausbreitung des Motivs entlang [110] bzw. [110]. Darstellung ohne Organylreste. Symmetriecodierung: (i) -x+1, y, -z.

Die Festkörperpackung von **5** offenbart, dass in **5** die komplexen Anionen in Form von Strängen angeordnet sind. Dies wurde bereits oben für die Festkörperstrukturen der Verbindungen **1-4** beschrieben. Da die komplexen Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen in Form der oben beschrieben Graphensätze verbunden sind, propagieren die Stränge von Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen auch entlang [110]. Die NH₃-Funktionen der Benzylammoniumionen liegen zwischen den Anionen und verbinden die einzelnen Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen. So wird eine hydrophile anionische Schicht bestehend aus Hexachloridoplatinat-Anionen und den NH₃-Funktionen der Benzylammoniumionen gebildet. Diese Schicht liegt parallel zur *ab*-Ebene. Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von zwei Kationen verbinden dann stets zwei Anionen.

Die komplexen Anionen werden innerhalb der Schicht entlang der kristallographischen *a*-Achse durch die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1C···Cl1ⁱⁱⁱ und N1—H1A···Cl3ⁱ verknüpft. Die Wasserstoffbrückenbindung N1—H1A···Cl2 verknüpft die Bausteine entgegen der kristallographischen *a*-Achse.

Die Organylreste der Kationen bilden eine Doppelschicht, welche zwischen jeweils zwei der anionischen Schichten liegt. Die Phenylreste der kationischen Bausteine sind innerhalb dieser hydrophoben organischen Schicht ineinander verzahnt. Abbildung 40 zeigt dazu die Festkörperpackung von **5** in einer Sicht auf die *ac*-Ebene.



Abbildung 40: Festkörperpackung der Verbindung **5** mit farblicher Markierung der enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen. N1—H1A…Cl2 (türkis), N1—H1A…Cl3ⁱ (pink) und N1—H1C…Cl1ⁱⁱⁱ (gelb). Auf weitere Symmetriecodierung wurde verzichtet.



Abbildung 41: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions durch die Benzylammoniumionen in **5**. Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Vereinfachte Darstellung der Aryl- und Alkylenfragmente. Symmetriecodierung: (i) -x+1, y, -z; (ii) -x+1/2, y+1/2, -z; (iv) -x+1/2, y-1/2, -z; (ix) 1/2+x, 1/2+y, z; (x) 1/2+x, -1/2+y, z.

Eine Oktaedrische Umhüllung der Anionen durch die Kationen, wie sie auch schon bei den Verbindungen 1, 2 und 4 gefunden wurde, lässt auch für die komplexen sich Anionen in 5 wiederfinden. Diese zeigt Abbildung 41. Ebenso wie bei Verbindung 4 zeigen bei 5 drei der Phenylringe der organischen Kationen mit ihrer ipso/para-Achse in die Bildebene hinein (N1ⁱ, N1ⁱⁱ und N1^{iv}) und die drei anderen (N1, N1^{ix} und N1^x) aus dieser heraus. Diese Dreiergruppen sind dann jeweils unterschiedlichen organischen hydrophoben Schichten zugehörig.

Verbindung **5** wurde hinsichtlich der Stapelfolge der in der Festkörperstruktur enthaltenen komplexen Anionen untersucht. Die Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen bilden in der Näherungsbetrachtung als große Kugeln eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit einer Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen *c*-Achse (Abbildung 42). Betrachtet man die Oktaederlücken, welche sich zwischen den Anionen befinden, so fällt auf, dass von zwei in Stapelrichtung untereinanderliegenden Lücken nur jede Zweite mit je zwei Benzylammoniumionen besetzt ist, während die andere Oktaederlücke leer bleibt. Sie sind in Richtung der Stapelfolge alternierend besetzt und unbesetzt.



Abbildung 42: hcp der Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen in **5**. Stapelung der Schichten in Richtung der kristallographischen c-Achse. Oktaederlücken (grün) alternierend durch zwei Benzylammoniumionen besetzt oder leer. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur. Vereinfachte Darstellung ohne Chloridoliganden, C- und H-Atome.

Im Folgenden werden auch die Wasserstoffbrückenbindungsmotive, welche die in **6** enthaltenen Systeme beschreiben, abgebildet und diskutiert. Die Parameter zu den Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **6** listet Tabelle 23 auf.

Tabelle 23: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **6**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) -x, -y+1, -z.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…Cl2	2,64	3,425(7)	147,1	0,11
N1—H1A…Cl5	2,72	3,434(8)	137,7	0,11
N1—H1B…Cl5 ⁱ	2,56	3,446(8)	171,1	0,11
N1—H1C⋯Cl4 ⁱⁱ	2,62	3,433(8)	152,6	0,11
N2—H2A⋯Cl6 ⁱⁱⁱ	2,52	3,398(7)	170,4	0,12
N2—H2B…Cl1	2,51	3,363(7)	161,8	0,13
N2—H2C…Cl3 ^{iv}	2,63	3,416(7)	147,5	0,12

Bei der Diskussion der IR-Spektren der Verbindungen **5** und **6** fällt auf, dass die den NH₃-Streckschwingungen zugeordneten Banden von **6** bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden werden als die von Verbindung **5**. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **6** stärker sind als die in Verbindung **5**. Berechnet man den Mittelwert der Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen und vergleicht diese Mittelwerte, so wird diese Vermutung nicht bestätigt, da sich kein signifikanter Unterschied abzeichnet (0,12 \approx 0,11), auch wenn die Zahlenwerte in diese Richtung deuten.

Verbindung **6** ist isotyp zu Verbindung **2**. Die strukturelle Verwandtschaft beim Packungsmuster der Bausteine und bei den vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungssystemen überrascht deshalb nicht.

Zwischen den in Verbindung **6** enthaltenen Bausteinen werden insgesamt sieben verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Diese sieben Wasserstoffbrückenbindungen bilden Systeme, welche durch verschiedene Graph-Set-Motive beschrieben werden. Es konnten mehrere $C_2^2(6)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Motive identifiziert werden. Einige dieser Motive werden anhand der nachfolgenden Abbildungen 43-45 diskutiert.

Zwei der $C_2^2(6)$ Motive werden in Abbildung 43 vorgestellt. Es sind beides elementare binäre $C_2^2(6)$ Kettenmotive. Eines beschreibt das Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches die Wasserstoffbrückenbindungen N2—H2C····Cl3^{iv} und N2—H2A····Cl6ⁱⁱⁱ enthält (Abbildung 23, türkis). Das Andere enthält die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1B···Cl5ⁱ und N1—H1C····Cl4ⁱⁱ (Abbildung 23, pink). Beide Motive breiten sich in Richtung der kristallographischen *a*-Achse aus. Ein Kation bildet dabei jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu zwei benachbarten Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen aus. In der Summe führt dies dazu, dass die komplexen Anionen zu Strängen angeordnet sind, in denen je zwei Anionen durch die Wasserstoffbrückenbindungen sich dann ebenso wie die Graph-Set-Motive in Richtung der kristallographischen *a*-Achse aus.


Abbildung 43: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 6. Wasserstoffbrückenbindungen werden mit fragmentierten Stäben dargestellt. Markierung der C₂²(6) Graph-Set Motive (türkis und pink).
Symmetriecodierung: (i) -x, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) -x, -y+1, -z; (v) 1+x, y, z; (vi) 2-x, 1-y, 1-z; (vii) 2-x, 1-y, -z; (viii) -1+x, y, z; (ix) -x-1, -y+1, -z; (x) -x-1, -y+1, -z+1.

Abbildung 44 zeigt beispielhaft zwei verschiedene Ringmotive, die aus den in Verbindung **6** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen resultieren. Dies sind ein $R_4^2(8)$ und ein $R_4^4(12)$ Ringmotiv. Die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl5 und N1—H1B····Cl5ⁱ bilden dabei ein System, welches durch das $R_4^2(8)$ Graph-Set beschrieben wird, während die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl2 und N1—H1C····Cl4ⁱⁱ ein Ringsystem bilden, welches mit $R_4^4(12)$ beschrieben wird. In Abbildung 44 lässt sich erkennen, dass diese Ringsysteme (pink) parallel zur *ac*-Ebene liegen und alle beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen von N1 Kationen ausgehen. Das durch $R_4^4(12)$ beschriebene Wasserstoffbrückenbindungssystem verbindet zwei Anionen und zwei Kationen miteinander. An dieses System schließt sich dann in Richtung der kristallographischen *a*-Achse unter Einbeziehung eines weiteren Anions und eines weiteren Kations ein $R_4^2(8)$ System (rot) an. So ergibt sich eine alternierende Abfolge der beiden Systeme in Richtung der kristallographischen *a*-Achse.



Abbildung 44: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 6. Wasserstoffbrückenbindungen werden mit fragmentierten Stäben dargestellt. Markierung der R₄²(8) und R₄⁴(12) Graph-Sets in 6. Symmetriecodierung: (i) −x, −y+1, −z+1; (ii) −x+1, −y+1, −z+1; (v) 1+x, y, z; (viii) −1+x, y, z.

Abbildung 45 zeigt einen größeren Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **6** und den Verbund der zuvor diskutierten Wasserstoffbrückenbindungssysteme. Die Sicht auf die *ac*-Ebene offenbart die anorganische hydrophile Schicht in **6**. Diese Schicht besteht aus den NH₃-Funktionen der Kationen und den Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen. Zur besseren Übersicht werden die Organylreste nicht dargestellt.

Wie auch schon in den Festkörperstrukturen der Verbindungen **1** und **4** gefunden und bereits zuvor beschrieben, sind die Hexachloridometallat-Oktaeder in Form von Strängen angeordnet, welche entlang der kristallographischen *a*-Achse propagieren. Auch für Verbindung **6** lässt sich ein Muster erkennen, in dem sich zwischen diesen Strängen alternierend Schichten aus N1 und N2 Kationen befinden.

Abbildung 45 zeigt deutlich, dass die drei genannten Graphensatz-Motive alle parallel zur betrachteten *ac*-Ebene liegen. Entlang der kristallographischen *a*-Achse breitet sich einer der $C_2^2(6)$ Graphensätze aus. Die Kombination aus $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Ringmotiven, welche Abbildung 44 zeigt, wird von diesen $C_2^2(6)$ Graphensätzen flankiert. So ergibt sich ein Verbund der Bausteine in der hydrophilen anorganischen Schicht.



Abbildung 45: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **6**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. $C_2^2(6)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive farblich markiert. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.



Eine verzerrt oktaedrische bzw. trigonal-antiprismatische Umhüllung der komplexen Anionen durch sechs Kationen wurde in den Festkörperstrukturen der Verbindungen 1, 2, 4 und 5 gefunden. Abbildung 46 zeigt, dass eine solche Umgebung auch für die Anionen in 6 vorliegt. Wie bei den anderen Verbindungen zeigen drei der umhüllenden Kationen mit ihrer ipso/para-Achse aus der Bildebene heraus (N1ⁱ, N1ⁱⁱ und N2) und die drei anderen in diese hinein (N1, N2ⁱⁱⁱ und N2^{iv}). Dabei ist die

Abbildung 46: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions durch die 2-Phenylethylammoniumionen in **6**. Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Symmetriecodierung: (i) -x, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) -x, -y+1, -z.

Orientierung alternierend. Wie auch bei den anderen Verbindungen gehören diese Kationen dann zu zwei verschiedenen hydrophoben organischen Schichten.

Eine weitere strukturelle Ähnlichkeit zu 2 ist durch die hexagonal dichteste Kugelpackung der Anionen im Festkörper gegeben. Die Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen bilden in der Festkörperstruktur von 6, ähnlich wie bei 2, eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Schichtenabfolge dieser Packung verläuft entlang der kristallographischen b-Achse. In den Oktaederlücken (Abbildung 47; grün und rot) dieser Kugelpackung befindet sich jeweils ein 2-Phenylethylammoniumion. Die 2-Phenylethylammoniumionen bilden auch in 6 zwischen hydrophilen den

Schichten eine Doppelschicht der hydrophoben Fragmente aus. Innerhalb der Doppelschicht sind die



Abbildung 47: hcp der Hexachloridoplatinat(IV)-Anionen mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse in **6**. Darstellung der 2-Phenylethylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot).

Kationenmoleküle alternierend entlang und entgegen der ausgezeichneten Achse orientiert.

3.3 Phenylalkylammonium-hexachloridostannate

Die PAA-hexachloridostannate(IV) bilden eine Verbindungsklasse der übergeordneten Verbindungsklasse der PAA-hexachloridometallate. Das Bis(benzylammonium)-hexachloridostannat(IV)^[132] und das Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridostannat(IV)^[133] sind bereits literaturbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zusätzlich noch das Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridostannat(IV) und das Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridostannat(IV) synthetisiert, analysiert und strukturchemisch aufgeklärt werden. Die Ergebnisse dieser Analysen und Untersuchungen werden im nächsten Kapitel aufgeführt. Diese vier Verbindungen bilden gemeinsam den Beginn der homologen Reihe der PAA-hexachloridostannate(IV).

Zur Vereinfachung werden zukünftig die nachfolgenden Bezeichnungen verwendet:Bis(benzylammonium)-hexachloridostannat(IV)Verbindung IBis(2-phenylethylammonium)-hexachloridostannat(IV)Verbindung II.

3.3.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen 7 und 8

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen **7** und **8** (Tabelle 24) werden zuerst die enthaltenen Kationen in Form der Chloride synthetisiert. Dies geschieht analog zu der Vorgehensweise bei den Verbindungen **3** und **4**. Die primären Amine werden unter einer leicht exothermen Reaktion in Wasser gelöst und anschließend wird im leichten Überschuss konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Anschließend wird das Wasser verdampft um die Hydrochloride der Phenylalkylamine in Form von weißen Pulvern zu erhalten.

Die beiden Edukte Hydrochlorid und Zinntetrachlorid werden dann in einem molaren Verhältnis von 2:1 in Wasser gelöst. Wird das Lösungsmittel Wasser verdampft, so kristallisieren aus der Lösung im Laufe einiger Tage Kristalle der Verbindungen **7** und **8** mit der allgemeinen Formel ($C_6H_5(CH_2)_nNH_3$)₂SnCl₆ (n = 3, 4) aus. Das nachfolgende Schema beinhaltet die allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Verbindungen **7** und **8**.

$$2(C_6H_5(CH_2)_nNH_3)CI + SnCI_4 \longrightarrow 7, 8$$
$$(n = 3, 4)$$

Im Anschluss an die Synthese werden ca. 200 mg der Verbindungen zur Umkristallisation in einer 1:1 Mischung aus Wasser und Isopropanol gelöst. Dieses Lösungsmittelgemisch wird dann binnen drei Tagen bei Raumtemperatur langsam

verdampft. Dann können der Kristallisierschale Kristalle der Verbindungen entnommen werden, welche für eine EKSA gut geeignet sind. Abbildung 48 zeigt die Kristalle der Verbindungen **7** und **8**.



Abbildung 48: Kristalle der Verbindungen 7 (links) und 8 (rechts) unter dem Polarisationsmikroskop.

Die Kristalle der Verbindung **7** sind rautenförmig und leicht rosafarben. Dabei ist zu beachten, dass in Abbildung 48 hauptsächlich Bruchstücke der Kristalle zu sehen sind. Verbindung **8** bildet Kristalle, welche die Form von verkappten Rauten haben. Diese Kristalle sind farblos.

Tabelle 24: Übersicht über die synthetisierten Bis(phenylalkylammonium)-hexachloridostannate(IV).

Systematischer Name	Substanzformel
Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridostannat(IV) (7)	$(C_6H_5(CH_2)_3NH_3)_2SnCl_6$
Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridostannat(IV) (8)	(C6H5(CH2)4NH3)2SnCl6

Mit Blick auf die gewählten Bausteine und strukturelle Verwandtschaft mit den bisher vorgestellten Verbindungen ist zu vermuten, dass auch die Verbindungen **7** und **8** Schichtstrukturen ausbilden. Die Ausbildung mehrerer Kristallschichten oder schräger Kanten konnten bereits für andere Vertreter der Verbindungsklasse beobachtet werden (vgl. Abbildungen 6 und 32). Dies ist für Verbindung **8** in Abbildung 49 besonders gut zu erkennen.

Verbindung **7** und **8** sind wasserlöslich und leicht hygroskopisch. Setzt man Kristalle der Verbindungen über einen Zeitraum von einer Woche der Atmosphäre aus, so lässt sich keine Luft-, Temperatur- oder Lichtempfindlichkeit feststellen. *Abbildung 49: Kristalle der Verbindung 8. Ar*



Abbildung 49: Kristalle der Verbindung **8**. An einzelnen Kristallen lässt sich die Ausbildung mehrerer Kristallschichten erkennen.

Zur weiteren Charakterisierung werden die Kristalle der Verbindungen **7** und **8** elementaranalytisch, schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch untersucht. Auf diese Weise können die genannten Substanzformeln überprüft, Einzelbausteine identifiziert und das thermische Verhalten der Substanzen untersucht werden.

Zur Präparation werden einige Kristalle gewaschen und das Waschwasser über einer Fritte abgesaugt. Im Anschluss werden Proben der Verbindungen im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C und 100 mbar getrocknet und in luftdicht verschraubten Gläsern gelagert. Danach werden die Substanzen auf die enthaltenen Massenanteile von CHNS analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse listet Tabelle 25 auf.

Tabelle 25: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der Verbindungen 7 und 8.

Nr.	Anteil Kohlenstoff [%] berechnet/experimentell	Anteil Wasserstoff [%] berechnet/experimentell	Anteil Stickstoff [%] berechnet/experimentell
7	35,80 / 35,41	4,67 / 4,33	4,64 / 4,60
8	38,01 / 38,08	5,10 / 5,06	4,43 / 4,35

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen bestätigen die berechneten Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in **7** und **8**. Für die nachfolgenden Messungen steht fest, dass die Proben ohne nennenswerte Verunreinigung durch Fremdsubstanzen vorliegen und kein anhaftendes Wasser oder Rückstände der Mutterlauge aufweisen.

3.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen 7 und 8

Im Rahmen der thermoanalytischen Untersuchungen werden für die Verbindungen **7** und **8** Schmelzpunkte bestimmt und sowohl eine Differenzthermoanalyse als auch eine Thermogravimetrie durchgeführt. Die Schmelzpunkte werden zunächst mittels einer optischen Methode identifiziert und danach durch die Differenzthermoanalyse genauer bestimmt und bestätigt. Anhand der Thermogravimetrie wird der Zersetzungsprozess der Substanzen in einem Temperaturbereich von 25-500 °C charakterisiert.

Schmelzpunkt	Schmelzpunkt Hydrochlorid
158 °C (7)	211 - 213 °C ^[113–115]
188 °C (8)	158 - 166 °C ^[113,116,117]

Tabelle 26: Schmelzpunkte der Verbindungen 7 und 8 und der jeweiligen Hydrochloride.

Mittels der optischen Methode konnte für beide Verbindungen sowohl eine Schmelztemperatur bestimmt als auch der Beginn der Zersetzungsprozesse beider Verbindungen beobachtet werden. Die Ermittlung der Schmelzpunkte der Verbindungen 7 und 8 führt zu einem anderen Ergebnis als es die Schmelzpunkte der Verbindungen 3 und 4 vermuten ließen. Während die Schmelzpunkte der Verbindungen 4 und 8 ähnlich sind (190 bzw. 196 °C), weichen die der Verbindungen 3 und 7 deutlich voneinander ab (234 bzw. 160 °C).

Betrachtet man die in Tabelle 26 aufgelisteten Schmelztemperaturen, so fällt außerdem auf, dass die Schmelztemperaturen von **7** und **8** ebenfalls von den Schmelztemperaturen der jeweiligen Hydrochloride abweichen. Eine Verunreinigung der Proben der Verbindungen ist aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalyse auszuschließen. Da der Schmelzpunkt einer Substanz überwiegend von stofflichen Eigenschaften dieser Verbindung abhängig ist, können diese Ergebnisse so interpretiert werden, dass der Zusammenhalt der Bausteine bei Verbindung **7** deutlich schwächer als in den anderen hier vorgestellten Verbindungen ist. Das thermische Verhalten von Verbindung **7** bildet damit eine Ausnahme.

Die Schmelztemperatur des 4-Phenylbutylaminhydrochlorids liegt bei niedrigeren Temperaturen als die der anderen Hydrochloride (s. Tabelle 4). Die Schmelzpunkte der Verbindungen **4** und **8** sind dennoch deutlich höher. Der Zusammenhalt zwischen den Bausteinen ist demnach bei den Butylderivaten der Hexachloridometallate stärker als bei den einfachen Hydrochloriden.

Die simultane thermische Analyse (STA) ermöglicht eine genaue Untersuchung des thermischen Verhaltens der untersuchten Substanzen. Mit ihrer Hilfe können der Schmelzpunkt der Verbindungen, der Zersetzungsprozess sowie mögliche Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Abbildung 50 zeigt die aufgetragenen Kurven der Differenzthermoanalyse und die der Thermogravimetrie für die Verbindungen **7** und **8**.



Abbildung 50: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linien, DTA gestrichelte Linien) der Verbindungen 7 (rot) und 8 (blau).

Bei der Durchführung der Messungen werden die Proben von 25 °C bis zu einer Temperatur von 500 °C aufgeheizt. Ab einer Temperatur von ca. 450 °C erreichen die Kurven der Thermogravimetrie ein Plateau, sodass von einer vollständigen Zersetzung ausgegangen werden kann. In den beiden Kurven der DTA (gestrichelt) lassen sich die Schmelzpunkte der Verbindungen bei Onset-Temperaturen von T_{on} = 157 °C (T_{max} = 160 °C (7)) und T_{on} = 191 °C (T_{max} = 196 °C (8)) identifizieren (s. Tabelle 26). Anhand der Kurven der Thermogravimetrie lässt sich erkennen, dass ab einer Temperatur von 150 °C (7) bzw. 200 °C (8) eine andauernde Massenabnahme bis zu dem bereits zuvor erwähnten Plateau der Kurve stattfindet. Dieser Kurvenverlauf, welcher eine andauernde Massenabnahme wiedergibt, ist typisch für den Zersetzungsprozess von Salzen aromatischer primärer Amine^[118,119]. Der größte Anteil am Massenverlust der Substanzproben kann hier, wie auch schon bei der Zersetzung anderer PAA-hexachloridometallate, der Freisetzung von Chlorwasserstoff zugeordnet werden (theoretischer Massenverlust HCI **7**: 36 % und **8**: 34 %).

Dass bei der Zersetzung der Proben Chlorwasserstoffgas entsteht, kann einfach nachgewiesen werden, indem während der Bestimmung des Schmelzpunkts mit der optischen Methode ein angefeuchtetes Indikatorpapier an das Ende der Kapillare mit der zu erhitzenden Probe gehalten wird.

Weitere mögliche Zersetzungsprodukte sind die Gase Ammoniak (theoretischer Massenverlust NH₃ **7**: 5,6 % und **8**: 5,4 %) und Methan (theoretischer Massenverlust dreier Moleküle CH₄ **7**: 10,6 % und **8**: 12,7 %), welche aus dem Messtiegel entweichen. Neben den Überlegungen, dass bei der Zersetzung klassische Eliminierungsreaktionen stattfinden, ist außerdem ein Zersetzungsprozess denkbar, bei welchem die entsprechenden Alkylamine als Zersetzungsprodukte entstehen (theoretischer Massenverlust Propylamin **7**: 20 % und Butylamin **8**: 23 %).

Für die amorphen Produkte, die am Ende des Zersetzungsprozesses zurückbleiben, wird ein Gemenge aus elementarem Kohlenstoff und Zinncarbiden (theoretischer Massenanteil SnC: **7**: 21,6 %; **8**: 20,6 %; C: **7**: 25,8 %; **8**: 28,5 %) vermutet. Bei der Zersetzung der Proben bleibt deutlich weniger, ~10 % der Gesamtmasse, im Tiegel zurück.

3.3.3 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindungen 7 und 8

Zusammen mit den Ergebnissen der Thermo- und Elementaranalyse sprechen auch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gegen eine Verunreinigung der präparierten Proben der Verbindungen **7** und **8**.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen dienen dazu, die einzelnen organischen und anorganischen Bausteine in den Verbindungen zu identifizieren und charakterisieren. Es werden sowohl IR-, FIR-, als auch Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt. Zuerst werden die Infrarotspektren der Verbindungen **7** und **8** anhand von Abbildung 51 diskutiert. Im Anschluss daran folgt die Diskussion der Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchungen. Die vergleichende Darstellungsweise verdeutlicht die Ähnlichkeit der Spektren.



Abbildung 51: Infrarotspektren der Verbindungen 7 (rot) und 8 (blau).

Infrarotaktive Molekülschwingungen der Verbindungen **7** und **8** erzeugen in den IR-Spektren charakteristische Schwingungsbanden. In diesen Spektren werden vor allem die Banden der Schwingungen der Ammoniogruppe, die der CH₂-Gruppen und die des aromatischen Rings identifiziert. So wird nachgewiesen, dass die einzelnen Proben tatsächlich die verschiedenen organischen Kationen enthalten.

Auch für die Verbindungen **7** und **8** gilt, was für die bereits zuvor analysierten Verbindungen gilt: Dadurch, dass die Verbindungen mehrere kristallographisch unabhängige Kationen enthalten, können in den Spektren Bandenaufspaltungen auftreten. Kopplungen von entarteten Schwingungen können ebenfalls zu Banden-

aufspaltungen oder zur Frequenzverschiebung einzelner Banden führen. Sind in den Verbindungen intermolekulare Wechselwirkungen wirksam, so führt dies meist zu einer Verbreiterung der Schwingungsbanden der an diesen Wechselwirkungen beteiligten Molekülfragmente. Dies gilt besonders für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Schwingung	7 [cm ⁻¹]	8 [cm ⁻¹]
v(NH ₃)	3214	3207
δ(NH ₃)	1583	1581
v(CH ₂)	2925	2936, 2899
δ(CH ₂)	1474, 1454	1480, 1452
v(Aryl–H)	3124	3120
v(C–C)	1498	1500
δ(C-C)	752, 701	743, 696

Tabelle 27: Frequenzen	infrarotaktiver	Schwingungen	der Verbindungen	7 und 8	[114,123–125]
1 4.5 5 1 6 2 1 . 1 1 5 9 4 5 1 2 5 1		Gonngangon	aon rononnaangon		· ·

JAMES^[129] schreibt, dass die Existenz einer breiten Bande zwischen 2600 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ auf die Anwesenheit von N-H…CI-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Bausteinen in den Verbindungen zurückzuführen ist. Ist ein NH₃-Fragment eines Kations an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt, so schwächt dies mit zunehmender Stärke der Brückenbindung die N-H-Bindungen in diesem Molekülion. Dies führt zu einer Verschiebung der zugehörigen Schwingungsbanden, hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Da sich die entsprechenden Bandenlagen für die Verbindungen 7 und 8 nicht signifikant unterscheiden, sind die enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen offenbar gleich stark. Der deutliche Unterschied der Schmelzpunkte der beiden Verbindungen wird damit begründet, dass die Wechselwirkungen in den hydrophoben Bereichen der Verbindung 8 stärker sind als die in Verbindung 7. Die Banden der C-C Ringschwingungen, welche im Bereich von 770 bis 690 cm^{−1} detektiert werden, entsprechen den typischen Ringschwingungsbanden monosubstituierter Aromaten. Keines der beiden Spektren weist die typischen Banden auf, welche den O-H-Valenzschwingungen von Wassermolekülen zugeordnet werden. Die Proben der beiden Verbindungen enthalten demnach kein Wasser. Es liegen also keine hygroskopischen Eigenschaften vor, wie es zum Beispiel bei den Verbindungen 5 und 6 der Fall ist.



Abbildung 52: Ausschnitt aus den Raman-Spektren der Verbindungen 7 (rot) und 8 (blau).

Das Raman-Spektrum wird über einen Wellenzahlenbereich von 4000 bis 500 cm⁻¹ aufgenommen. In diesem Wellenzahlenbereich lassen sich mehrere Schwingungsbanden identifizieren, welche die Banden und die Zuordnung der IR-Spektren bestätigen. Abbildung 52 zeigt einen Ausschnitt aus den Raman-Spektren der Verbindungen **7** und **8**. Dieser Ausschnitt deckt den Wellenzahlenbereich zwischen 500 cm⁻¹ und 50 cm⁻¹ ab. In diesem Bereich werden typischerweise die Ramanaktiven Schwingungen der in den Verbindungen enthaltenen Hexachloridostannat(IV)-Anionen detektiert. Dazu gehören sowohl die beim idealen oktaedrischen Anion aktiven symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsbanden (v_1 (A_{1g}) und v_2 (E_g)), als auch die aktive Deformationsschwingungen zu den entsprechenden Banden ist Tabelle 28 zu entnehmen.

Schwingung	7 [cm ^{−1}]	8 [cm ⁻¹]
v1 (A1g) (Sn–Cl)	309	314
<i>v</i> ₂ (<i>E</i> _g) (Sn–Cl)	234	238
<i>v</i> ₅ (<i>F</i> _{2g}) (Sn–Cl)	161	168

Tabelle 28: Frequenzen Raman-aktiver Schwingungen von 7 und 8 im Bereich 500-50 cm⁻¹.^[130,146]

Beide Verbindungen weisen sehr ähnliche Bandenlagen und Intensitäten auf. Die gemeinsame Interpretation von IR- und Raman-Spektren legt nahe, dass **7** und **8** sowohl die eingesetzten organischen kationischen als auch die eingesetzten anorganischen Bausteine enthalten. Eine noch genauere Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Verbindungen im Festkörper erlaubt die EKSA.

3.3.4 Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen I, II, 7 und 8

Zur Aufklärung der Festkörperstrukturen wurden an Kristallen der Verbindungen **7** und **8** Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

Die dabei erhaltenen Gitterparameter sowie Angaben zu Raumgruppen und Gütefaktoren sind Tabelle 29 zu entnehmen. Diese Tabelle zeigt diese Werte auch für I und II, da diese Verbindungen hier vergleichend mit 7 und 8 betrachtet werden sollen. Weitere Angaben zu den Messbedingungen, -parametern, der Kristallpräparation und der Strukturlösung und -verfeinerung folgen in Kapitel 7. Angaben zu Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern befinden sich im Anhang.

	[^[132]	II ^[133]	7	8
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P21/c	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Ζ	4	4	4	4
<i>a</i> [Å]	7,612(2)	7,335(3)	7,7756(7)	7,3939(2)
b [Å]	12,409(8)	25,695(4)	25,839(3)	30,5442(6)
<i>c</i> [Å]	21,032(7)	11,974(2)	12,2952(8)	11,8398(2)
β [°]	94,97(3)	90,03(2)	91,299(6)	90,034(2)
V [Å ³]	2073,3(16)	2256,8(11)	2469,6(4)	2673,91(10)
$R_{1}^{[a]}$	0,053	0,0501	0,0435	0,0604
$wR_2^{[b]}$	0,120	0,1220	0,0995	0,1621
$[\mathbf{a}] R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	[b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\Sigma[w(x_1)]}{\Sigma[w(x_2)]}}$	$\frac{\left[F_o^2 - F_c^2\right]^2}{\left[wF_o^2\right]^2} w = \frac{1}{\left(\sigma^2 \cdot F_c^2\right)^2}$	$\frac{1}{\sum_{p=2}^{2}+2\cdot(a\cdot P)^{2}+b\cdot P)}P =$	$\frac{\max(0,F_0^2)+2\cdot F_0^2}{3}$

Tabelle 29: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen I, II, 7 und 8.

Die in den Verbindungen enthaltenen Kationen werden zur Vereinfachung im Nachfolgenden nach den in diesen Kationen enthaltenen Stickstoffatomen benannt (z. B.: Kation N1). Mit den enthaltenen Anionen wird ähnlich verfahren. Diese werden nach dem jeweiligen enthaltenen Zentralatom benannt (z. B.: Anion Sn1).

Die Verbindungen I, II, 7 und 8 bilden ebenso wie die Verbindungen 1-4 eine homologe Reihe, in welcher sie sich in der Länge der Alkylenketten der enthaltenen Kationen unterscheiden. Eine Analyse der durch EKSA aufgeklärten Festkörperstrukturen der vier Verbindungen zeigt, dass es im Aufbau einige Gemeinsamkeiten gibt.

Verbindung I ist isotyp zu dem vergleichbaren Iridat mit gleichem Kation, Verbindung 1, und Verbindung II ist isotyp zu dem vergleichbaren Iridat 2 und Platinat 6. Die Verbindungen II, 7 und 8 werden nach der Definition von LAVES als homöotyp bezeichnet.^[134,135]

Die genannten Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit dem Raumgruppentyp P_{21}/c . Bei den Verbindungen I und 1 unterscheidet sich die Orientierung der ausgezeichneten Achse von der Orientierung in den Verbindungen II und 2.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von I, II und 8 enthalten zwei kristallographisch unabhängige PAA-Kationen und ein Hexachloridostannat(IV)-Anion. In der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur der Verbindung 7 liegen zwei Zinnatome auf Inversionszentren. Dadurch, dass sich diese Zentralatome auf speziellen Lagen befinden, beinhaltet die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 7 zwei kristallographisch unabhängige 3-Phenylpropylammoniumionen und zwei halbe Hexachloridostannat(IV)-Anionen. Die beschriebenen gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der vier PAA-hexachloridostannate(IV) sind in Abbildung 53 dargestellt. Orange, fragmentierte Stäbe zeigen Wasserstoffbrückenbindungen.





Abbildung 53: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen I, II, 7 und 8. Die Auslenkungsellipsoide aller Nicht-Wasserstoffatome sind mit einer 50prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Stäbe dargestellt. Legende in der Abbildung von 8 gilt für alle Verbindungen.

Abbildung 53 zeigt die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen I, II, 7 und 8. Zunächst werden die einzelnen Bausteine der Verbindungen untersucht. Anschließend werden die Festkörperpackungen und die Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert.

Die Ammonioalkylreste der kationischen Bausteine in den Verbindungen **II** und **8** weisen eine anti-periplanare Konformation auf. Die Propylenketten der in **7** enthaltenen Kationen sind ebenfalls in einer anti-periplanaren Konformation, doch die NH₃-Gruppen beider kristallographisch unabhängiger Kationen knicken von diesen Ketten ab, sodass sich für diesen Ammonioalkylrest eine *gauche*-Konformation ergibt. Die "Torsionswinkel" zwischen der Ringebene des Phenylrings und der von den C- und N-Atomen (bei **7** nur die der C-Atome) der Ammonioalkylreste aufgespannten Ebenen werden für die Kationen in **II**, **7** und **8** bestimmt.

Die ermittelten Winkelgrößen sind:

- II: 75,4° (Kation mit N1) bzw.
 - 46,3° (Kation mit N2)
- 7: 77,8° (Kation mit N1) bzw.86,2° (Kation mit N2)
- 8: 36,6° (Kation mit N1) bzw.10,5° (Kation mit N2)

Geometrische Relationen, welche im Sinne von π-π-Stapelwechselwirkungen interpretiert werden können, lassen sich für Verbindung I finden. Dies untermauert die strukturelle Ähnlichkeit dieser



Abbildung 54: Visualisierung der bestimmten Winkel beispielhaft anhand des Kations N1 in **7**.

Verbindung zum isotypen **1**. RADEMEYER berichtet in ihrer Veröffentlichung zu I von diesen π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Phenylringen der Benzylammoniumionen mit einem Abstand der Massenschwerpunkte von 3,773(4) Å.^[132]

Ein Vergleich der ermittelten Sn-Cl-Bindungslängen mit literaturbekannten Daten dient dazu, ihre Validität, die Genauigkeit und Konsistenz der Messergebnisse zu prüfen. Eine Literaturrecherche hierzu ergibt, dass die Sn-Cl-Bindungen in den

untersuchten Hexachloridostannat(IV)-Ionen durchschnittlich 2,43 Å^[132,133,147–149] lang sind.

Tabelle 30 listet die durch EKSA bestimmten Längen der Sn–Cl-Bindungen der Verbindungen I, II, 7 und 8 auf. Die Sn–Cl-Bindungslängen der Verbindungen 7 und 8 reichen von 2,4108 Å (7) bis 2,4590 Å (7). Es werden außerdem die durchschnittlichen Sn–Cl-Bindungslängen für die komplexen Anionen in den Verbindungen 7 und 8 bestimmt. Diese berechneten Werte weichen im Mittel nicht mehr als 0,01 Å von den für die literaturbekannten Verbindungen berechneten Durchschnittslängen ab und liegen somit in dem für [SnCl₆]^{2–}-Anionen erwarteten Bereich.

I	Bindungslängen [Å]	Ξ	Bindungslängen [Å]
CI1	2,4242(12)	Cl1	2,4244(17)
Cl2	2,4590(12)	Cl2	2,4316(16)
CI3	2,4064(14)	CI3	2,4342(17)
Cl4	2,4244(14)	Cl4	2,4257(17)
CI5	2,4415(12)	CI5	2,4291(16)
CI6	2,4271(13)	CI6	2,4118(16)
7	Bindungslängen [Å]	8	Bindungslängen [Å]
CI1	2,4325(11)	CI1	2,4343(19)
CI2	2,4501(13)	Cl2	2,4357(19)
CI3	2,4108(12)	CI3	2,4362(19)
Cl4	2,4250(11)	Cl4	2,414(2)
CI5	2,4236(12)	CI5	2,412(2)
Cl6	2,4426(13)	Cl6	2,415(2)

Tabelle 30: Sn–Cl-Bindungslängen der komplexen Anionen der Verbindungen I, II, 7 und 8.

Die Geometrie der komplexen Anionen entspricht erwartungsgemäß nicht der idealen Oktaedersymmetrie O_h. Die Abweichungen und die entsprechenden Verzerrungen der Komplexe werden quantitativ nach ROBINSON^[78] bestimmt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt Tabelle 31.

Verbindung	Zentralatom	λ_{oct}	σ^2
I	Sn1	4,522×10 ⁻⁵	2,86125
II	Sn1	8,846×10 ⁻⁶	0,84456
7	Sn1	1,265×10 ⁻⁵	1,27722
	Sn2	4,371×10 ⁻⁵	1,11611
8	Sn1	2,028×10 ⁻⁵	2,04589

Tabelle 31: Quadratische Ausdehnung der Bindungslängen (λ_{oct}) und Varianz der Bindungswinkel (σ^2) der oktaedrischen komplexen Anionen in den Verbindungen **I**, **II**, **7** und **8**.

Eine lineare Korrelation der Ausdehnung der Bindungslängen (λ_{oct}) und Varianz der Bindungswinkel (σ^2), wie sie von ROBINSON et al. für gesteinsbildende Mineralien beschrieben wird, ist auch für die Anionen in den Verbindungen **I**, **II**, **7** und **8** nicht gefunden worden (Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden = 0,16).

Die Streuung der Ergebnisse ist ähnlich der, welche für die Verbindungen **1-4** beobachtet wurde. Auch die Bindungslängen von **I**, **II**, **7** und **8** weichen im Mittel nicht stark von den Literaturwerten ab (0,01 Å). Dies lässt die Aussage zu, dass komplexe Anionen dieses Typs üblicherweise um die in den jeweiligen Tabellen angegebenen Werte von der idealen Oktaedergeometrie abweichen.

Die Bilder der gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der vorgestellten PAA-hexachloridostannate(IV) zeigen bereits, dass zwischen den Bausteinen der Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Zur Beschreibung der durch Kombination mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen entstehenden Wasserstoffbrückenbindungssysteme wird auch hier die Graph-Set-Notation nach ETTER verwendet.

Bei Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen wird die strukturelle Ähnlichkeit zu den Verbindungen **1-4** deutlich, denn auch in den Verbindungen **I**, **II**, **7** und **8** werden vor allem einfache Wasserstoffbrückenbindungen, gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen mit einem Donor-H-Atom und gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Donor-H-Atom identifiziert. Unter den vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen variieren diese Formen, was sich z. B. darin niederschlägt, dass neben den $R_4^2(8)$ Motiven auch $R_2^4(8)$ Motive gefunden werden.

Die Kriterien, nach denen die zu untersuchenden Wasserstoffbrückenbindungen ausgewählt werden, sind ein H \cdots A-Abstand geringer 2,8 Å und ein D \cdots A-Abstand kleiner 3,5 Å.

Auffällig ist bei der reinen Betrachtung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen, dass Verbindung **II** nur drei Wasserstoffbrückenbindungen enthält, welche diese Kriterien erfüllen. Detaillierte Beschreibungen der identifizierten Wasserstoffbrückenbindungssysteme bieten die nachfolgenden Abbildungen zu den jeweiligen Verbindungen. Diese Beschreibungen beginnen mit Verbindung **I** und der dazugehörigen Tabelle 32. Im Anschluss an diese Tabelle werden die vorhandenen Graphensatz-Motive gezeigt und weiter erläutert.

Tabelle 32: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung I; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y, -z+1; (ii) x+1, y, z; (iii) -x+1, -y+1, -z+1.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…Cl4 ⁱ	2,78	3,494(4)	138,0	0,09
N1—H1A…Cl6	2,80	3,464(4)	133,0	0,10
N1—H1B⋯Cl4 ⁱⁱ	2,62	3,366(4)	143,0	0,13
N1—H1C…Cl2 ⁱⁱ	2,56	3,377(4)	153,0	0,13
N2—H2A⋯Cl2 ⁱⁱ	2,48	3,357(4)	169,0	0,14
N2—H2B…Cl3	2,65	3,393(4)	142,0	0,12
N2—H2C····Cl5 ⁱⁱⁱ	2,41	3,282(5)	166,0	0,17

Für die Wasserstoffbrückenbindungen in I werden Bindungsvalenzen zwischen 0,09 und 0,17 (Tabelle 32) berechnet. Diese Werte sind geringer als die von HF (s = 0,21), aber in dem Bereich der Bindungsvalenzen der Wasserstoffbrückenbindungen in Eis I_h (s = 0,13). Folglich wird die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in I als eingeordnet. Alle schwach bis moderat in Tabelle 32 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen sind an unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungssystemen beteiligt, die im folgenden mit der Graph-Set Symbolik nach ETTER beschrieben werden. Die nachfolgenden Abbildungen 55 und 56 zeigen beispielhaft mehrere verschiedene Graph-Set Motive von I.

Die Wasserstoffbrückenbindungen N1-H1A···Cl6 und N1-H1B···Cl4ⁱⁱ lassen sich ebenso wie die Wasserstoffbrückenbindungen N2-H2A···Cl2ⁱⁱ und N2-H2B···Cl3 einem elementaren binären $\mathcal{C}_{2}^{2}(6)$ Graphensatz zuordnen. Abbildung 55 stellt diese beiden $C_2^2(6)$ Kettenmotive dar. Die durch diese Motive beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungssysteme verknüpfen die komplexen Anionen über die NH3-Funktionen des N2 Kations miteinander. den des N1 bzw. Wie bei Wasserstoffbrückenbindungssystemen anderer bereits beschriebener Verbindungen

sind die beiden Chloridoliganden Cl6 und Cl4 bzw. Cl2 und Cl3, welche als einfache Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren fungieren, in den komplexen Anionen in einer *cis*-Anordnung. Dadurch bekommen die $C_2^2(6)$ Kettenmotive ihr typisches Sägezahnmuster. Es ist für beide Systeme eine Propagationsrichtung entlang und entgegen der kristallographischen *a*-Achse zu erkennen.



Abbildung 55: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von I. Wasserstoffbrückenbindungen werden mit fragmentierten Stäben dargestellt. Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Markierung von $C_2^2(6)$ Graph-Set Motiven (pink und türkis). Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.

Bei der Betrachtung eines größeren Ausschnitts der Festkörperpackung von I (Abbildung 56) werden noch weitere Gemeinsamkeiten zu den PAA-hexachloridoiridaten(IV) deutlich. In dieser Abbildung sind $C_2^2(6)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graphensätze farblich markiert. Verbindung I ist bezüglich der Packung der Bausteine im Festkörper den Verbindungen 1 (s. Abbildung 15), **2** (s. Abbildung 21), **4** (s. Abbildung 29) und **6** (s. Abbildung 45) sehr ähnlich. RADEMEYER beschreibt in ihrer Veröffentlichung zu I, dass die enthaltenen Bausteine typischerweise anorganische hydrophile und organische hydrophobe Schichten ausbilden.^[132] Deutliche Gemeinsamkeiten gibt es vor allem in der Art der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen und der Graphensätze, die die Wasserstoffbrückenbindungssysteme beschreiben. Alle zum Vergleich herangezogenen Motive betreffen die anorganische hydrophile Schicht, welche parallel zu einer der kristallographischen Ebenen liegt. Die mit $C_2^2(6)$ Kettenmotiven beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungssysteme verlaufen in der Regel entlang und entgegen einer spezifischen kristallographischen Achse (vgl. Abbildungen 21, 29 und 45). Ringsysteme aus Wasserstoffbrückenbindungen mit unterschiedlicher Form und Größe der Systeme ergänzen dieses Muster, sodass sich ein Verbund aus unterschiedlichen Bindungssystemen ergibt (vgl. Abbildungen 15, 21, 29 und 45).



Abbildung 56: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **I**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ab-Ebene. Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Darstellung ohne Organylreste. $C_2^2(6), R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive farblich markiert. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.



Abbildung 57: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions in I. Vereinfachte Darstellung der Benzylammoniumionen. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) x-1, y, z.

Bei detaillierterer Betrachtung kleinerer Teile der Festkörperstruktur von I lassen sich ebenfalls Gemeinsamkeiten mit den anderen Verbindungen ausmachen. Wie bei den Verbindungen 1, 2, 4, 5 und 6 werden auch in I die komplexen Anionen durch die Kationen oktaedrisch umhüllt. I hat mit den aufgeführten Verbindungen außerdem gemeinsam, die dass umhüllenden Kationen erwartungsgemäß mit ihrer ipso/para-Achse alternierend in die Bildebene hinein (Abbildung 57, Kationen N1, N2ⁱⁱⁱ und N1^{iv}) und aus dieser

heraus zeigen (Kationen N1ⁱ, N2 und N2^{iv}). Demnach sind die Kationen unterschiedlichen organischen Schichten zugehörig.



Abbildung 58: hcp der Hexachloridostannat(IV)-Anionen mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen c-Achse in I. Darstellung der Benzylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot). Ausschnitt aus der Festkörperstruktur. Vereinfachte Darstellung ohne Chloridoliganden, Cund H-Atome.

Schaut man sich die Packung der Bausteine in der Festkörperstruktur von I an (Abbildung 58), so lässt sich im Rahmen eines Vereinfachungsprinzips, in welchem die Anionen zu großen Kugeln abstrahiert behandelt werden, eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Hexachloridostannat(IV)-Ionen identifizieren. Die Stapelung der Schichten dieser Packung erfolgt in I entlang der kristallographischen *c*-Achse. In den Oktaederlücken (Abbildung 58; grün und rot) dieser Kugelpackung befindet sich jeweils ein Benzylammoniumion.

In der Kristallstruktur von I lassen sich Strukturmerkmale identifizieren, welche auch bereits für die PAA-hexachloridoiridate gefunden wurden: Die N1 und N2 Kationen bilden in der Festkörperpackung von I zwischen den hydrophilen Schichten eine Doppelschicht der hydrophoben Fragmente aus, in welcher die Kationenmoleküle alternierend orientiert sind. Diese ist in Abbildung 58 weniger gut zu erkennen wie in den anderen Verbindungen, da die Moleküle überlappen, dennoch wird die unterschiedliche Orientierung dieser deutlich.

Verbindung **II** ist isotyp zu **2** und zu **6**. Diese strukturelle Verwandtschaft zeigt sich sowohl in der Festkörperpackung als auch bei der Analyse der Wasserstoffbrückenbindungssysteme. Die Parameter zu den in **II** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 33 entnommen werden.

Tabelle 33: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **II**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (iv) x+1, y, z.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D–H…A [°]	S
N1—H1A⋯Cl5	2,80	3,421(6)	128,0	0,11
N2—H2A…Cl3	2,81	3,362(6)	122,0	0,13
N2—H2B…Cl3 ⁱⁱⁱ	2,56	3,443(6)	171,0	0,11

Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wird anhand der Bindungsvalenzen eingeordnet. Die in II enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen sind demnach schwach bis moderat. Nur drei der Bindungen erfüllen die zuvor festgelegten Kriterien für Wasserstoffbrückenbindungen. Daher lässt sich auch nur ein einziges der typischen Graphensatz-Motive herausarbeiten, welches die aus diesen drei Wasserstoffbrückenbindungen bestehenden Bindungssysteme beschreibt. Das System ist ein $R_4^2(8)$ Ringmotiv, welches in Abbildung 59 dargestellt wird. Dieses Ringmotiv beschreibt ein Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches aus den Wasserstoffbrückenbindungen N2-H2A···Cl3 und N2-H2B···Cl3ⁱⁱⁱ besteht. Der beschriebene Ring liegt parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Bei Betrachtung der Abbildung 59 wird ersichtlich, dass die Bindungssysteme isoliert vorliegen. Dies ist der geringen Anzahl an substanziellen Wasserstoffbrückenbindungen zuzuschreiben. Es ist davon auszugehen, dass die Bausteine im Festkörper zusätzlich durch van der Waals-Kräfte und ionische Wechselwirkungen zusammengehalten werden, um eine stabile Packung zu bilden.



Abbildung 59: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **II**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Darstellung ohne Organylreste. $R_4^2(8)$ Graph-Set Motive farblich markiert. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.



Abbildung 60: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions in **II**. Vereinfachte Darstellung der 2-Phenylethylammoniumionen. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1; (v) -x+1, -y+1, -z+2; (vi) x-1, y, z.

Die oktaedrische Umhüllung der komplexen Anionen in II stellt Abbildung 60 dar. Diese ist der in den Verbindungen 1, 2, 4, 5, 6 und I sehr ähnlich. In II sind die umhüllenden Kationen erwartungsgemäß mit ihrer ipso/para-Achse alternierend in die Bildebene hinein (Abbildung 60, Kationen N1, N2 und N1^{vi}) und aus dieser heraus (Kationen N1ⁱ, N1ⁱⁱ und N2^v) orientiert. Daraus folgt auch eine Zugehörigkeit des jeweiligen Organylrestes unterschiedzu lichen organischen Schichten.



Abbildung 61: hcp der Hexachloridostannat(IV)-Anionen mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse in **II**. Darstellung der 2-Phenylethylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot).

Neben den Wasserstoffbrückenbindungssystemen und der oktaedrischen Umhüllung des komplexen Anions ist die dritte strukturelle Gemeinsamkeit unter den Verbindungen die hexagonal dichteste Kugelpackung der Hexachloridometallat(IV)-Ionen. Abbildung 61 zeigt, dass diese auch für II gegeben ist. Die Schichtenabfolge dieser Packung verläuft entlang der kristallographischen b-Achse. In den elongierten Oktaederlücken (Abbildung 61; grün und rot) der Kugelpackung befindet sich je ein 2-Phenylethylammoniumion. Die

2-Phenylethylammoniumionen

ethylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot). bilden wie in den Festkörperstrukturen der anderen Verbindungen auch in **II** zwischen den hydrophilen Schichten eine Doppelschicht der hydrophoben Fragmente aus (erkennbar an der unterschiedlichen Orientierung der Kationenmoleküle).

Bei Verbindung **7** handelt es sich um das Bis(3-phenylpropylammonium)hexachloridostannat(IV). Bereits bei Betrachtung der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur der Verbindung (Abbildung 53) und der Beschreibung der Kationen fällt auf, dass das NH₃–CH₂–CH₂–CH₂-Fragment keine anti-periplanare Konformation sondern eine *gauche*-Konformation aufweist.



Abbildung 62: N2 Kation in der Festkörperpackung von 7. Zinn- und Chloratome sind in der Größe ihrer van der Waals-Radien dargestellt. Orange fragmentierte Stäbe zeigen Wasserstoffbrückenbindungen.

Abbildung 62 zeigt die Umgebung eines N2 Kations in der Festkörperpackung der Verbindung 7. Zinnatome und Chloridoliganden sind in Größe der Waalsihrer van Radien dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die NH₃-Gruppe des Kations in den Raum zwischen den komplexen Anionen abknickt. Die bevorzugte energetisch anti-periplanare Konfor-

mation der Ammonioalkyl-Kette ist in diesem Fall offenbar sterisch ungünstig, denn ein denkbarer anti-periplanarer Verlauf der Kette würde durch das Cl3^{iv}-Atom behindert. Durch die abgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen wird deutlich, dass die NH₃-Gruppe in dieser Lücke zwischen drei komplexen Anionen durch die Bildung von vier verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen fixiert ist.

Die Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper von **7** haben unterschiedliche Formen und Stärken. Tabelle 34 listet die geometrischen Parametern der Brücken auf. Mit Bindungsvalenzen von s = 0,10 bis s = 0,16 wird die Stärke dieser Wasserstoffbrückenbindungen als schwach bis moderat eingeordnet. Zur Diskussion der Bindungssystematik werden im Nachfolgenden einige der Wasserstoffbrückenbindungsmotive, welche in **7** identifiziert werden können, abgebildet. Abgebildete Wasserstoffbrückenbindungen, welche nicht Teil der markierten Motive sind, werden als orange fragmentierte Stäbe dargestellt.

Von den Wasserstoffbrückenbindungssystemen in Verbindung **7** werden in Abbildung 63 drei dargestellt, welche durch die Graphensätze $C_4^4(12)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ beschrieben werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl1ⁱ und N1—H1C····Cl4 bilden das Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches mit dem binären $C_4^4(12)$ Graphensatz beschrieben wird. Dieses System propagiert entlang [101] parallel zur kristallographischen *ac*-Ebene. Auffällig ist, dass dieses Motiv

doppelt so groß ist wie die $C_2^2(6)$ Motive, welche üblicherweise in Verbindungen dieser Klasse identifiziert werden. In der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur der Verbindung **7** liegen die beiden Zinnatome auf Inversionszentren. Daraus folgt, dass jedes komplexe Anion drei kristallographisch unabhängige Chloridoliganden enthält. Symmetrieäquivalente Chloratome sind in diesen *trans*ständig. Somit ist die Wiederholungseinheit (N—H···CI—Sn—Cl····H) doppelt so groß wie in den $C_2^2(6)$ Motiven der anderen diskutierten Verbindungen und es ergibt sich ein $C_4^4(12)$ Graphensatz (s. Abbildung 63).

Tabelle 34: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **7**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, -y+1, -z+2; (v) x-1, y, z-1; (vi) x-1, y, z; (vii) -x+2, -y+1, -z+2.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…Cl1 ⁱ	2,64	3,404(4)	145,0	0,12
N1—H1B⋯Cl6	2,64	3,460(4)	153,0	0,10
N1—H1C···Cl3 ⁱ	2,68	3,305(4)	128,0	0,16
N1—H1C⋯Cl4	2,58	3,309(5)	140,0	0,16
N2—H2A…Cl5	2,56	3,395(4)	157,0	0,12
N2—H2B…Cl2 ^{iv}	2,56	3,410(4)	160,0	0,12
N2—H2C⋯Cl1	2,62	3,373(5)	143,0	0,13
N2—H2C…Cl2	2,68	3,351(4)	133,0	0,14

Weitere Graph-Set-Motive, die Wasserstoffbrückenbindungssysteme 7 in beschreiben, sind das elementare binäre $R_4^2(8)$ Ringmotiv, bestehend aus den Wasserstoffbrückenbindungen N2—H2B···Cl2^{iv} und N2—H2C···Cl2, und das elementare binäre $R_4^4(12)$ Ringmotiv bestehend aus den Wasserstoffbrückenbindungen N2—H2B···Cl2^{iv} und N2—H2C···Cl1. Das $R_4^2(8)$ Ringmotiv enthält zwei NH₃-Funktionen der 3-Phenylpropylammoniumionen, welche zusammen mit zwei Chloridoligangen einen achtgliedrigen Ring bilden. Das $R_4^4(12)$ Graph-Set bildet einen zwölfgliedrigen Ring aus kovalenten und intermolekularen Bindungen zwischen zwei NH₃-Funktionen und zwei Hexachloridostannat-Anionen. Die Chloridoliganden Cl1 und Cl2 fungieren als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und sind innerhalb des komplexen Anions in einer cis-Anordnung. Die N2-H2B···Cl2^{iv} Wasserstoffbrückenbindung ist Teil von Wasserstoffbrückenbindungssystemen, welche sich sowohl mit dem $R_4^2(8)$ Motiv als auch mit dem $R_4^4(12)$ Ringmotiv beschreiben lassen. Alle drei Systeme liegen innerhalb einer anorganischen hydrophilen Schicht, welche parallel zur kristallographischen *ac*-Ebene ist.



Abbildung 63: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **7**. Ausbreitung parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. $C_4^4(12)$, $R_4^2(8)$ und $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive farblich markiert; beachte auch die hexagonale Schichtenpackung der Anionen und die hexagonale Packung der Ammoniogruppen. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.



Abbildung 64: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions in 7. Vereinfachte Darstellung der 3-Phenylpropylammoniumionen. Symmetriecodierung: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (vi) x-1, y, z; (ix) -x+2, -y+1, -z+1.

Die oktaedrische Umhülkomplexen lung der Anionen ist in der Festkörperstruktur von 7 ebenfalls gegeben. Diese Umhüllung stellt Abbildung 64 dar. Die Umhüllung erfolgt hier wie in den Verbindungen 1, 2, 4, 5, 6, I und II. Die umhüllenden Kationen sind erwartungsgemäß mit ihrer ipso/para-Achse alternierend in die Bildebene (Abhinein bildung 64, Kationen N1ⁱ,



Abbildung 65: hcp der Hexachloridostannat(IV)-Anionen mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse in 7. Darstellung der 3-Phenylpropylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot). Ausschnitt aus der Festkörperstruktur. Vereinfachte Darstellung ohne Chloridoliganden, C- und H-Atome.

N2 und N1^{ix}) und aus dieser heraus (Kationen N1, N2ⁱ und N1^{vi}) orientiert. Das komplexe Anion und die umhüllenden NH₃-Funktionen sind der hydrophilen anorganischen Schicht in 7 Jeweils der zugehörig. drei Organylreste der umhüllenden Kationen sind dann entsprechend der Beschreibung unterschiedlichen organischen Schichten zugehörig. Wird die Festkörperpackung der Verbindung 7 im Rahmen des Vereinfachungsprinzips untersucht, so lässt sich erkennen, dass die Hexachloridostannat(IV)-Anionen eine hexadichteste Kugelpackung gonal (hcp; Abbildung 65) bilden. Die Schichten mit hexagonal

gepackten Kugeln sind entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt. In den verzerrten Oktaederlücken (Abbildung 65; grün und rot) dieser Kugelpackung befindet sich jeweils ein 3-Phenylpropylammoniumion. Gut erkennbar ist auch die zuvor diskutierte *gauche*-Konformation des Rückgrats der 3-Phenylpropylammoniumionen.

Bei Verbindung **8** handelt es sich um das Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridostannat(IV). Tabelle 35 listet die vier Wasserstoffbrückenbindungen auf, welche sich in der Festkörperstruktur von **8** identifizieren lassen. Mit Bindungsvalenzen von s = 0,11 bis s = 0,13 ist die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen als schwach bis moderat einzuordnen. Die Gesamtzahl der Bindungen ist im Vergleich zu anderen PAA-Hexachloridometallaten mit vier eher gering. Daher lassen sich auch nur zwei der für die Verbindungsklasse typischen Graphensatz-Motive für die Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindungssysteme herausarbeiten.

Tabelle 35: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **8**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) x+1, y, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+2.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1B…Cl2	2,61	3,367(7)	143,5	0,13
N1—H1C…Cl3 ⁱⁱ	2,57	3,440(8)	165,5	0,11
N2—H2B…Cl3 ⁱⁱⁱ	2,77	3,404(8)	129,2	0,12
N2—H2C…Cl1 ^{iv}	2,57	3,385(8)	152,2	0,13

Die Wasserstoffbrückenbindungssysteme sind binäre $R_4^4(12)$ Ringmotive und in Abbildung 66 dargestellt. Das Cl3-Atom ist Akzeptor von zwei verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen der zwei verschiedenen Motive und somit zentrales Atom in den Bindungssystemen. Über dieses Cl3-Atom werden die beiden Systeme, beschrieben durch die $R_4^4(12)$ Graphensätze, verbunden. Das Cl3 Atom ist *cis*-ständig zu den beiden Liganden Cl1 und Cl2. Durch die Teilhabe von Cl3 an beiden Systemen ist der Zusammenhalt der Bausteine im Festkörper parallel zur kristallographischen *ac*-Ebene gewährleistet.



Abbildung 66: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **8**. Graph-Sets parallel zur kristallographischen ac-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. $R_4^4(12)$ Graph-Set Motive farblich markiert (rot und pink); beachte auch die hexagonale Schichtenpackung der Anionen und die hexagonale Packung der Ammoniogruppen. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.



Abbildung 67: Oktaedrische Umhüllung des komplexen Anions in **8**. Vereinfachte Darstellung der 4-Phenylbutylammoniumionen. Symmetriecodierung: (i) x+1, y, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (iv) -x+2, -y+1, -z+1.

Für Verbindung **8** wird untersucht, wie die komplexen Anionen durch die NH₃-Funktionen der Kationen umhüllt sind. Die Umhüllung ist hier erneut so wie sie bei den Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **I**, **II** und **7** ist, d. h. die komplexen Hexachloridostannat(IV)-Anionen sind innerhalb der anorganischen hydrophilen Schicht von den NH₃-Funktionen sechs benachbarter

4-Phenylbutylammoniumionen oktaedrisch umhüllt. Die Kationen N1, N2 und N2ⁱ zeigen dabei wieder alternierend mit ihrer ipso/para-Achse in die Bildebene hinein und die Kationen N1ⁱⁱ, N1^{iv} und N2ⁱⁱⁱ aus dieser heraus. Die

Kationen werden auch in diesen Dreiergruppen unterschiedlichen organischen hydrophoben Schichten zugeordnet. Diese Zugehörigkeit ist bei allen neun Verbindungen gleich und kann somit als grundlegendes strukturelles Merkmal der Verbindungsklasse identifiziert werden.

Bei der Betrachtung der vereinfachten Festkörperstruktur der Verbindung **8** lässt sich eine hexagonal dichteste Kugel-packung der Hexachloridostannat(IV)-Anionen erkennen. Die nach diesem Vereinfachungsprinzip als Kugeln aufgefassten Anionen sind in dieser hexagonal dichtesten Packung entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt. Die hydrophoben Fragmente der Kationen bilden zwischen den hydrophilen Schichten (parallel zur kristallographischen *ac*-Ebene) eine hydrophobe organische Doppelschicht aus in welcher die 4-Phenylbutyl-ammoniumionen in den elongierten Oktaederlücken der Kugelpackung liegen. So lassen sich typische Elemente des Aufbaus der Festkörperstrukturen von PAA-hexachloridometallaten in der Festkörperpackung von Verbindung **8** wiederfinden.



Abbildung 68: hcp der Hexachloridostannat(IV)-Anionen mit Schichtenabfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse in 8. Darstellung der 4-Phenylbutylammoniumionen in Oktaederlücken (grün und rot). Ausschnitt aus der Festkörperstruktur. Vereinfachte Darstellung ohne Chloridoliganden, C- und H-Atome.

3.4 Weitere Phenylalkylammonium-chloridometallate

Bei den Untersuchungen zu PAA-chloridometallaten wurden Einkristalle von zwei weiteren Verbindungen erhalten und diese einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

3.4.1 Synthese der Verbindung 9

Bei Verbindung **9** handelt es sich um das Tetrakis(4-phenylbutylammonium)-(µ-oxido)bis[trichloridoferrat(III)]-dichlorid. Zur Synthese der Verbindung **9** wird zuerst 4-Phenylbutylamin in einer leicht exothermen Reaktion in Wasser gelöst, und im leichten Überschuss wird konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Anschließend wird das Wasser verdampft und 4-Phenylbutylaminhydrochlorid erhalten.

Dieses Hydrochlorid wird im Anschluss in einem molaren Verhältnis von 2:1 mit Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat in Wasser gelöst. Danach wird das Lösemittel Wasser langsam bei Raumtemperatur verdampft und Einkristalle von Verbindung **9** (C₆H₅(CH₂)₄NH₃)₄[Fe₂Cl₆O]Cl₂ in Form von kleinen orangen rautenförmigen Plättchen erhalten.

 $4(C_6H_5(CH_2)_4NH_3)CI + 2FeCI_3 \cdot 6H_2O + OH^- \longrightarrow 9 + H^+ + 2CI^- + 6H_2O$

3.4.2 Einkristallstrukturanalyse der Verbindung 9

Die erhaltenen Einkristalle werden einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen, um die Festkörperstruktur der Verbindung aufzuklären. Tabelle 36 listet die dabei bestimmten Gitterparameter sowie Angaben zur Raumgruppe und die Gütefaktoren auf. Weitere Angaben zu den Messbedingungen und -parametern sind Kapitel 7 zu entnehmen. Angaben zu Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern befinden sich im Anhang.

Es wird die Benennung der Kationen aus den vorangegangenen Kapiteln beibehalten und diese im Nachfolgenden nach den in diesen Kationen enthaltenen Stickstoffatomen benannt (z. B.: Kation N1).

	9
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	8
<i>a</i> [Å]	20,885(4)
b [Å] c [Å]	18,040(4)
	27,184(5)
β [°]	93,34(3)
V [ų]	10225(4)
$R_1^{[a]}$	0,078
$wR_2^{[b]}$	0,249

Tabelle 36: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindung 9.

[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$ [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2\right]}{\sum \left[(wF_o^2)^2\right]}} w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9** wird in Abbildung 69 dargestellt. Diese enthält acht unabhängige 4-Phenylbutylammonium-Kationen, zwei μ -Oxido-bis[trichloridoferrat(III)]-Anionen und vier Chloridionen, welche sich alle in allgemeinen Lagen befinden.

Zwischen den enthaltenen 4-Phenylpropylammoniumionen konnten keine geometrischen Relationen gefunden werden, welche im Sinne von π - π -Stapelwechselwirkungen interpretiert werden können.



Abbildung 69: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstruktur der Verbindung **9**. Die Auslenkungsellipsoide aller Nicht-Wasserstoffatome sind mit einer 50-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Beim Vergleich der Fe–O- und Fe–Cl-Bindungslängen und -winkel mit denen literaturbekannter Verbindungen, sind keine großen Abweichungen zu beobachten (< 0,02 Å).^[150–152]

Für die Wasserstoffbrückenbindungen in **9** können keine Ring- oder Kettenmotive gefunden werden, welche sich mit der Graph-Set Notation nach ETTER beschreiben lassen. Dies ist damit zu begründen, dass im Vergleich zu den Verbindungen **I**, **II** und **1-8** ganz andere anionische Bausteine in **9** enthalten sind. Als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor dienen in **9** sowohl einzelne Chloridionen als auch Chloridoligangen der μ -Oxido-bis[trichloridoferrat(III)]-Anionen. So ergeben sich beispielsweise 40 Systeme, welche mit einem D_2^2 (5) Graphensatz beschrieben werden können, aber keine Ring- oder Kettensysteme. Die Wasserstoffbrückenbindungen in **9** sind stärker als in den anderen im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungs-valenzen von s = 0,26, so wie sie in Verbindung **9** enthalten sind, werden als stark klassifiziert. Die N–H…O
3 Eigene Ergebnisse

Wasserstoffbrückenbindungen sind mit Bindungsvalenzen von s = 0,08 eher schwach und auch deutlich schwächer als die in Eis I_h (s = 0,13).

Tabelle 37: Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **9**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und B = 0,37 für N–H…Cl und $r_0 = 0,569$ und B = 0,94 für N–H…O^[139,153]. Symmetriecodierung: (i) –x+1, y+1/2, –z+3/2; (ii) –x+1, y–1/2, –z+3/2; (iii) –x+2, y–1/2, –z+3/2; (iv) –x+2, y+1/2, –z+3/2; (v) x+1, y, z.

D-H…A	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…Cl11	2,74	3,401(6)	132	0,12
N1—H1B…Cl3	2,36	3,150(6)	148	0,24
N1—H1C…Cl4	2,28	3,124(6)	159	0,26
N2—H2A⋯Cl3 ⁱⁱ	2,25	3,138(7)	174	0,25
N2—H2B…Cl4	2,28	3,160(6)	169	0,23
N2—H2C…Cl6	2,77	3,289(6)	118	0,16
N2—H2C…Cl8	2,61	3,318(6)	137	0,15
N3—H3A…Cl2	2,27	3,127(6)	162	0,25
N3—H3B⋯Cl1 ⁱⁱⁱ	2,39	3,191(6)	150	0,21
N3—H3C…CI10	2,77	3,465(6)	136	0,10
N4—H4A…Cl5	2,64	3,326(6)	134	0,15
N4—H4B⋯Cl2 ^{iv}	2,46	3,170(6)	137	0,23
N4—H4C…Cl1	2,28	3,169(6)	174	0,23
N5—H5A…CI15 ^v	2,71	3,310(6)	126	0,15
N5—H5A…CI13 ^v	2,67	3,331(6)	132	0,15
N5—H5B…Cl2	2,28	3,149(6)	165	0,24
N5—H5C…Cl1	2,27	3,140(6)	168	0,25
N6—H6A…Cl2	2,24	3,125(6)	177	0,26
N6—H6B…Cl1	2,37	3,241(6)	166	0,19
N6—H6C⋯O1	2,04	2,915(7)	169	0,08
N7—H7A…Cl6	2,64	3,342(6)	136	0,14
N7—H7A…Cl14 ⁱ	2,71	3,335(6)	128	0,14
N7—H7B…Cl3	2,45	3,211(6)	144	0,20
N7—H7C…Cl4	2,28	3,166(6)	176	0,23
N8—H8A…Cl4	2,25	3,128(6)	172	0,25
N8—H8B…O2	2,02	2,907(7)	173	0,08
N8—H8C⋯Cl3 ⁱⁱ	2,36	3,234(7)	166	0,19

3 Eigene Ergebnisse

Betrachtet man die Festkörperpackung der Verbindung **9** anhand Abbildung 70, so lässt sich erkennen, dass diese Verbindung eine typische Schichtstruktur ausbildet. Die anorganischen hydrophilen Schichten bestehen aus den [Fe₂Cl₆O]²⁻-Anionen, den Chloridionen und den Ammoniogruppen der Kationen. Die organischen hydrophoben Schichten bestehen demnach aus den Organylresten der Kationen. Diese bilden in der Festkörperstruktur von **9** eine Doppelschicht aus. Die einzelnen Chloridionen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen in Kanäle eingebunden, welche entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufen. Diese Kanäle bestehen aus in *b*-Richtung gestapelten Ringen, welche aus jeweils vier NH₃-Gruppen zusammengesetzt sind. Diese Ringe liegen in einer Ebene parallel zur kristallographischen *ac*-Ebene. Die einzelnen Kanäle werden dann über Wasserstoffbrücken mit den [Fe₂Cl₆O]²⁻-Anionen verknüpft, sodass sich für **9** eine stabile Festkörperpackung ergibt.



Abbildung 70: Blick auf die Elementarzelle der Verbindung **9** entlang der kristallographischen b-Achse. Wasserstoffbrückenbindungen werden in Form von fragmentierten orangen Stäben dargestellt.

3.5.1 Synthese und Charakterisierung der Verbindung 10

Bei Verbindung **10** handelt es sich um das Bis(2-phenylethylammonium)tetrachloridopalladat(II). 2-Phenylethylaminhydrochlorid wird durch die Umsetzung von 2-Phenylethylamin mit Salzsäure erhalten. Das Wasser des Reaktionsgemisches wird verdampft und das entstehende weiße Pulver getrocknet. Hierbei handelt es sich um das 2-Phenylethylaminhydrochlorid.

Dieses Hydrochlorid wird im Anschluss in einem molaren Verhältnis von 2:1 mit Palladium(II)-chlorid in Wasser gelöst. Wird das Lösemittel Wasser langsam bei Raumtemperatur verdampft, so fällt aus der Lösung Verbindung **10** (C₆H₅(CH₂)₂NH₃)₂[PdCl₄] als oranges Pulver aus.

$$2(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)CI + 2PdCI_2 \longrightarrow 10$$

Dieses Pulver wird umkristallisiert, indem ca. 200 mg der Substanz mit so viel Wasser (3-5 ml) in eine Glasampulle gegeben werden, dass sich der Feststoff nicht vollständig löst. Zur Umkristallisation wird der Feststoff vollständig gelöst, indem die abgeschmolzene Glasampulle in einem Röhrenofen auf 80 °C erwärmt wird. Dann wird



Abbildung 71: Kristalle der Verbindung **10** unter dem von rechteckigen Plättchen (s. Polarisationsmikroskop.

die Ampulle mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 3 °C pro Stunde binnen 24 Stunden Raumtemperatur bis auf abgekühlt. Durch diese Kristallisationsmethode werden Kristalle mit für ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment hinreichender Qualität erhalten. Diese Kristalle haben die Form Abbildung 71). Einige dieser

Plättchen werden mit Wasser über einer Fritte gewaschen, anschließend getrocknet und für weitere Analytik präpariert.

3.5.2 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindung 10

Mit Hilfe von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sollen in Proben der Verbindung **10** das 4-Phenylbutylammoniumion und das Tetrachloridoplladat(II)-Anion identifiziert werden. Hierzu wird von den Proben sowohl ein IR-, als auch ein Raman-Spektrum aufgenommen. Abbildung 72 zeigt das Infrarotspektrum. Ein Ausschnitt aus dem Raman-Spektren folgt in Abbildung 73.



Abbildung 72: Infrarotspektrum der Verbindung 10 (rot).

Anhand der IR-Spektren lassen sich die charakteristischen infrarotaktiven Schwingungsbanden der Verbindung **10** identifizieren. Dazu sollten vor allem die Schwingungen der NH₃-Funktion, die der CH₂-Gruppen und die des aromatischen Rings den experimentell beobachteten Banden zugeordnet werden können. So kann die Anwesenheit der organischen Kationen in der Probe nachgewiesen werden. Die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Molekülschwingungen ist in Tabelle 38 aufgelistet. Da in **10** mehrere kristallographisch unabhängige Kationen enthalten sind, sind für dieses Spektrum Bandenaufspaltungen möglich. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen der Verbindungen führen außerdem zu einer Verbreiterung der Schwingungsbanden der an diesen Wechselwirkungen beteiligten Molekülfragmente und zu einer Verschiebung der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen.

3 Eigene Ergebnisse

Schwingung	10 [cm ⁻¹]
v(NH ₃)	3064
δ(NH ₃)	1570
v(CH ₂)	2960
δ(CH ₂)	1480, 1464
v(Aryl–H)	3030
v(C-C)	1570
δ(C-C)	745, 697

Tabelle 38: Frequenzen infrarotaktiver Schwingungen der Verbindung **10**.^[123,124,128]

Im Spektrum von **10** lässt sich, wie auch in mehreren der Spektren der PAAchloridometallaten, eine breite Bande zwischen 2600 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ identifizieren. Diese ist laut JAMES^[129] auf die Anwesenheit von N-H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Bausteinen der Verbindungen zurückzuführen.

Die Banden der C-C Ringschwingungen, welche im Bereich von 770 bis 690 cm⁻¹ detektiert werden, entsprechen den typischen Banden von Ringschwingungen monosubstituierter Aromaten. Die Schwingungsbanden der O-H-Valenz-schwingungen von Wassermolekülen, welche typischerweise in dem Bereich um 3500 cm⁻¹ liegen, wird hier nicht detektiert. Die Probe ist demnach trocken und vergleichsweise weniger hygroskopisch.



Abbildung 73: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum der Verbindung **10** in einem Wellenzahlenbereich von 500-50 cm⁻¹.

Bei der Analyse des Raman-Spektrums lassen sich in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 500 cm⁻¹ mehrere Schwingungsbanden identifizieren, welche die Banden und die entsprechende Zuordnung des **IR-Spektrums** und damit das 2-Phenylethylammoniumion als Bestandteil der Verbindung bestätigen. Abbildung 73 zeigt den zur Identifikation des Tetrachloridopalladat(II)-Anions relevanten, aus dem Raman-Spektrum der Verbindung ausgeschnittenen Bereich zwischen 500 cm⁻¹ und 50 cm⁻¹. In diesem Bereich werden typischerweise die Raman-aktiven Schwingungen dieses Anions detektiert. Eine genaue Zuordnung der Schwingungsbanden ist Tabelle 39 zu entnehmen.

Schwingung	10 [cm ^{−1}]
v ₁ (A _{1g}) (Pd–Cl)	308
v ₂ (B _{1g}) (Pd–Cl)	171
<i>v₄ (B_{2g})</i> (Pd–Cl)	282

Tabelle 39: Frequenzen Raman-aktiver Schwingungen von 10 im Bereich 500-50 cm^{-1.[130]}

Die gemeinsame Interpretation von IR- und Raman-Spektren beweist, dass in **10** sowohl die erwarteten 2-Phenylethylammoniumionen als auch die erwarteten Tetrachloridopalladat(II)-Anionen enthalten sind.

3.5.3 Einkristallstrukturanalyse der Verbindung 10

Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse des Röntgenbeugungsexperiments, welches an Einkristallen der Verbindung **10** durchgeführt wurde, vorgestellt. Die dabei erhaltenen Gitterparameter sowie Angaben zur Raumgruppe und die Gütefaktoren können Tabelle 40 entnommen werden. Weitere Angaben zu den Messbedingungen und -parametern sind Kapitel 7 zu entnehmen. Angaben zu Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern befinden sich im Anhang.

Die Benennung der Kationen aus den vorangegangenen Kapiteln wird beibehalten und diese nach den in den Kationen enthaltenen Stickstoffatomen benannt (z. B.: Kation N1).

	10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,4690(3)
b [Å]	7,4517(3)Å
c [Å]	37,3180(15)
V [Å ³]	2077,00(14)
$R_{1^{[a]}}$	0,0393
$wR_2^{[b]}$	0,1237
[a] $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_o^2)^2]}}$	$W = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$

Tabelle 40: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindung 10.

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **10** ist in Abbildung 74 dargestellt. Diese Einheit enthält ein 2-Phenylethylammoniumion, welches sich in allgemeiner Lage befindet, und ein halbes Tetrachloridopalladat(II)-Anion auf einem Inversionszentrum. Es ist zu erkennen, dass jeder Chloridoligand und jedes stickstoffgebundene Wasserstoffatom als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor bzw. -donator fungiert.



Abbildung 74: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur der Verbindung **10**. Die Auslenkungsellipsoide aller Nicht-Wasserstoffatome sind mit einer 50-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen werden durch orange fragmentierte Stäbe dargestellt.

Tabelle 41 beinhaltet die beiden aus der EKSA erhaltenen Pd—Cl Bindungslängen. Zur Validierung der bestimmten Bindungslängen im PdCl4²⁻-Anion werden diese Bindungslängen mit denen vier literaturbekannter Verbindungen verglichen. Die Pd—Cl-Bindungen in **10** sind im Mittel 2,313 Å lang, während die zum Vergleich herangezogenen Bindungen durchschnittlich 2,301 Å lang sind.^[154–157]

10	Bindungslängen [Å]
Cl1	2,2978(13)
CI2	2,3277(14)

Tabelle 41: Pd–Cl-Bindungslängen des komplexen Anions in **10**.

Zwischen den Bausteinen der Verbindung **10** konnten vier verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen identifiziert werden. Die geometrischen Parameter dieser sind in Tabelle 42 aufgelistet. Anhand der berechneten Bindungsvalenzen lässt sich ihre Stärke einschätzen.

Mit Bindungsvalenzen von s = 0,10 bis s = 0,20 sind die in **10** enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen als moderat bis stark einzuordnen (vgl. s in Eis I_h = 0,13). Sie sind im Durchschnitt die stärksten Bindungen dieser Art im Vergleich zu allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

Erwartungsgemäß sind die Wasserstoffbrückenbindungen zu komplexen Systemen organisiert, welche nachfolgend mit der Graph-Set-Notation nach ETTER beschrieben werden.

Tabelle 42: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **10**; Angabe der Bindungsvalenz s, berechnet mit $r_0 = 2,619$ und $B = 0,37^{[139]}$. Symmetriecodierung: (i) -x, -y, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y, -z+1; (iv) x, y-1, z; (v) -x, -y+1, -z+1.

D-H…A	D-H [Å]	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]	S
N1—H1A…Cl2 ⁱⁱ	0,84(8)	2,46(8)	3,294(6)	170(6)	0,16
N1—H1B…Cl1	0,80(8)	2,43(8)	3,221(6)	169(7)	0,20
N1—H1C…Cl1 ⁱⁱⁱ	0,80(8)	2,79(7)	3,294(6)	123(6)	0,16
N1—H1C…Cl2 ^{iv}	0,80(8)	2,76(9)	3,489(6)	153(7)	0,10

In Abbildung 75 sind die Bindungen der Wasserstoffbrückenbindungssysteme markiert, welche sich mit den Graph-Set Motiven $C_2^2(6)$ und $R_4^4(12)$ beschreiben lassen. Die illustrierten Systeme sind beispielhaft für die sieben verschiedenen in **10** identifizierten Graphensätze. Die Wasserstoffbrückenbindungen N1—H1A····Cl2ⁱⁱ und N1—H1C····Cl1ⁱⁱⁱ bilden ein $C_2^2(6)$ Motiv, N1—H1B····Cl1 und N1—H1C····Cl2^{iv} ein $R_4^4(12)$ Motiv. Diese beiden Motive stehen beispielhaft für das komplexe Wasserstoffbrückenbindungssystem in **10**.

Die an den Systemen beteiligten Anionen und NH₃-Gruppen bilden gemeinsam eine ionische hydrophile Schicht parallel zur kristallographischen *ab*-Ebene. Es ist zu erkennen, dass die Ringsysteme, welche als lokale Domänen aufgefasst werden, durch die Bindungen der unendlichen Kettensysteme miteinander verbunden werden. Die Ringsysteme sind mit ihrer Ringebene parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene orientiert. Innerhalb der ionischen hydrophilen Schicht propagieren die $C_2^2(6)$ Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die an einem $C_2^2(6)$ Motiv beteiligten Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren sind innerhalb des komplexen Anions in einer *cis*-Anordnung. Daraus ergibt sich für die $C_2^2(6)$ Ketten das typische Sägezahn-Muster. Die Ringsysteme werden durch die $C_2^2(6)$ Kettenmotive entlang dieser Achse verknüpft. Somit ist der Zusammenhalt aller Bausteine innerhalb der Schicht gewährleistet.



Abbildung 75: Wasserstoffbrückenbindungssysteme in **10**. Graph-Sets in hydrophiler Schicht parallel zur kristallographischen ab-Ebene. Darstellung ohne Organylreste. $C_2^2(6)$ (türkis) und $R_4^4(12)$ (pink) Graph-Set Motive farblich markiert. Atombezeichnung ohne Symmetriecodierung.

Wasserstoffbrückenbindungssysteme, welche mit dem $C_2^2(6)$ Graphensatz beschrieben werden, sind bereits aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen **1**, **2**, **4**, **I**, **II**, **7** und **8** bekannt.

Wird die Festkörperpackung der Verbindung **10** mit Blick auf die kristallographische *bc*-Ebene betrachtet, so lassen sich die hydrophilen anorganischen und die hydrophoben organischen Schichten gut erkennen (Abbildung 76). Die Tetrachloridopalladat(II)-Anionen bilden gemeinsam mit den NH₃-Gruppen der Kationen die hydrophile Schicht parallel zur kristallographischen *ab*-Ebene. Innerhalb dieser Schicht sind die Ebenen, in denen die Chloridoliganden der quadratisch planaren Anionen liegen, entlang der kristallographischen *b*-Achse alternierend um 87 ° zueinander gekippt. Die organischen Kationen bilden zwischen diesen hydrophilen Schichten die hydrophobe organische Doppelschicht aus.



Abbildung 76: Festkörperpackung der Verbindung **10** mit Blick auf die kristallographische bc-Ebene.

4 Vergleichende Betrachtungen der Ergebnisse der EKSA

Die meisten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und kristallstrukturanalytisch aufgeklärten Verbindungen sind PAA-hexachloridometallate(IV). Im folgenden Kapitel sollen die strukturchemischen Eigenschaften dieser Verbindungen noch einmal aufgezählt, verglichen und systematisch diskutiert werden.

Bei genauerer Untersuchung der kationischen Bausteine fällt auf, dass nur die 3-Phenylpropylammoniumionen (enthalten in 3 und 7) von der erwarteten antiperiplaneren Konformation der Ammonioalkylkette abweichen. Anscheinend ist für diese Verbindungen nur durch eine Anpassung der Konformation und ein daraus folgendes "Abknicken" der Propylkette eine stabile Anordnung der Bausteine im Festkörper möglich. Der Einbau von 3-Phenylpropylammoniumionen einer antiperiplaneren Konformation ist vermutlich ungünstig. Dies zeigt sich auch anhand der Kristallisationseigenschaften der Verbindungen 3 und 7, denn diese bilden häufig Kristalle, welche stark verzwillingt sind. Datenbankrecherchen ergeben, dass die Verbindungen 3 und 7 die einzigen bekannten 3-Phenylpropylammoniumhexahalogenidometallate sind. Durch den direkten Vergleich der Strukturen von 3 und 7 wird deutlich, dass die Ordnung der Bausteine bei den Stannaten höher ist als bei den Iridaten und deshalb das Hexachloridostannat(IV)-Anion besser geeignet ist, um aus diesem System (in Kombination mit 3-Phenylpropylammoniumionen) Verbindungen mit geordneten Schichten zu erhalten. Bei der Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen 3 und 7 wurden Kristalle untersucht, in denen mehrere Kristalldomänen nebeneinander vorliegen und durch die ähnlichen Dimensionen der Elementarzellenparameter die gemessenen Reflexe im reziproken Gitter nah beieinanderliegen. Dies führt dazu, dass die Elementarzellenbestimmung erschwert ist, da eine Fehlbestimmung der genauen Reflexlagen wahrscheinlich wird.

Die Verbindungen I, II, 7 und 8 bilden den Anfang einer homologen Reihe und sind (andere Orientierung der ausgezeichneten Achse in I) homöotyp. Dies ist bei den Verbindungen 1-4 nicht der Fall, da Verbindung 3 im Festkörper eine von den anderen Verbindungen deutlich verschiedene Struktur aufweist.

Alle verwendeten Kationen enthalten einen aromatischen Phenylrest. Eine Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten dieser Bausteine ist potentiell möglich. Geometrische Relationen zwischen den Kationen, welche sich im Sinne von π - π -Wechselwirkungen interpretieren lassen, werden aber nur in zwei der zehn

untersuchten Verbindungen (I und 1) gefunden. In beiden Verbindungen sind die enthaltenen Kationen Benzylammoniumionen.



Abbildung 77: Oktaedrische Umhüllung des Hexachloridostannat(IV)-Anions durch die NH₃-Funktionen der Kationen am Beispiel des Bis[(S)-1-(4-chlorophenyl)ethan-1ammonium]-hexachloridostannat(IV).

Für die komplexen Anionen wurde häufig eine oktaedrische Umhüllung durch die NH₃-Gruppen der PAA festgestellt. Dieses wiederkehrende Strukturmotiv ist typisch für PAAchloridometallate und es wurden dafür in der Literatur drei weitere Beispiele gefunden, bei denen eine derartige Umhüllung durch Molekülfragmente, welche zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähig sind, stattfindet.^[96,158,159] Beispielhaft wird diese Umhüllung anhand Bis[(S)-1-(4-chlorophenyl)des

ethan-1-ammonium]-hexachloridostannat(IV) in Abbildung 77 gezeigt.^[158]

Eine lineare Korrelation von Ausdehnung der Bindungslängen (λ_{oct}) mit der Varianz der Bindungswinkel (σ^2) wie sie von ROBINSON et al. für oktaedrische Korrdinationsfiguren in gesteinsbildenden Mineralien beschrieben wird,^[78] konnte für die Anionen in den Verbindungen **I**, **II** und **1-8** nicht festgestellt werden (Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden = 0,0072).

Anscheinend gilt eine derartige Korrelation nur für Mineralien, in denen die koordinierenden Ionen in ein starres Gitter eingebunden sind und die jeweiligen Bindungslängen nicht so stark variieren wie in komplexen Anionen.

Die bei der EKSA erhaltenen Daten zeigen, dass die Variation der eingesetzten Bausteine (PAA oder Hexachloridometallat(IV)-Anion) im Sinne des Crystal Engineerings zur Bildung von strukturchemisch eng verwandten Verbindungen führt. Von den zehn untersuchten PAA-hexachloridometallaten(IV) sind die drei Hexachloridoiridate(IV) **1**, 2 und **4** homöotyp, ebenso wie die vier Hexachloridostannate(IV) I, II 7 und 8. Isotyp sind weiterhin die Verbindungen 1 und I, 4 und 8 sowie die Verbindungen II, 2 und 6.

4 Vergleichende Betrachtungen der Ergebnisse der EKSA

Ein Vergleich der Elementarzellenvolumina der Verbindungen ergibt, dass die Elementarzellen der Hexachloridostannate(IV) im Vergleich zu den Hexachloridoiridaten(IV) im Durchschnitt circa 5 % größer sind. Dies ist mit dem größeren Ionenradius von Zinn(IV) (83 pm) gegenüber Iridium(IV) (76,5 pm) zu erklären.^[160]

Ausnahmen bilden die Kristallstrukturen der Verbindungen **3** und **5**. Diese kristallisieren in den Raumgruppentypen $P\overline{1}$ bzw. *C*2, d.h. in Raumgruppentypen geringerer Symmetrie. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Bausteine der Verbindungen auf der Suche nach Stabilität in für die Verbindungsklassen vermeintlich untypischen Raumgruppen kristallisieren.

Eine genauere Betrachtung der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen und der entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungssysteme ergibt, dass Wasserstoffbrückenbindungssysteme, welche mit dem $C_2^2(6)$ Graphensatz beschrieben werden, ein wiederkehrendes Motiv sind. Durch den unendlichen Charakter des Motivs hat diese Art von Wasserstoffbrückenbindungssystem einen maßgeblichen Einfluss auf die Stabilität der Festkörperstruktur von Verbindungen dieser Verbindungsklasse. $C_2^2(6)$ Graphensätze können somit als prägendes supramolekulares Synthon der Verbindungsklasse aufgefasst werden.^[25–28,60]

In den Verbindungen mit Raumgruppen des Typs *P*2₁/*c* wurde bei der Betrachtung im Rahmen eines Vereinfachungsprinzips, welches die komplexen Anionen zu großen Kugeln abstrahiert, eine hexagonal dichteste Kugelpackung der komplexen Anionen identifiziert. Die Schichten dieser *hcp* sind in allen Verbindungen entlang der ausgezeichneten Achse gestapelt.

In der Festkörperpackung zeigt sich bei allen Verbindungen der typische Aufbau von schichtbildenden anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Die hydrophilen anorganischen Schichten bestehen aus den NH₃-Funktionen der PAA und den komplexen Anionen. Für die organischen Fragmente ergibt sich aus dem stöchiometrischen Verhältnis der Anionen und Kationen (1:2) eine Doppelschicht, in der die PAA nebeneinander gepackt sind und mit ihrer Ammoniogruppe alternierend zu einer kristallographischen Achse orientiert sind. In Abbildung 78 wird dieser typische Aufbau anhand der beiden isotypen Verbindungen **4** und **8** sehr deutlich.

4 Vergleichende Betrachtungen der Ergebnisse der EKSA



Abbildung 79: Festkörperpackung der Verbindungen **4** (links) und **8** (rechts). Markierung der anorganischen hydrophilen Schichten (blau) und der organischen hydrophoben Schichten (rot).



Abbildung 78: Festkörperpackung der Verbindungen **1** (oben) und **5** (unten). Markierung der anorganischen hydrophilen Schichten (blau) und der organischen hydrophoben Schichten (rot).

Diese Art von Packungsmuster ist typisch für die Verbindungsklasse und wird unabhängig von anderen Wechselwirkungen (π - π -Stapel-wechselwirkungen bei **1** und **I**) auch in den Festkörperpackungen weiterer PAA-chloridometallate gefunden (Abbildung 79). Anhand der Packungsbilder der Verbindungen **1**, **5**, **9** und **10** wird verdeutlicht, dass dieses zuvor beschriebene Packungsmuster für diese Verbindungsklasse typisch ist.



Abbildung 80: Festkörperpackung der Verbindungen **9** (oben) und **10** (unten). Markierung der anorganischen hydrophilen Schichten (blau) und der organischen hydrophoben Schichten (rot).

Die Packungsart ist durch drei Faktoren maßgeblich beeinflusst:

1. Das stöchiometrische Verhältnis von Kationen und Anionen.

2. Das Verbrücken dieser Bausteine über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den NH₃-Gruppen der hetero-bifunktionalen PAA.

4 Vergleichende Betrachtungen der Ergebnisse der EKSA

3. Die Anionen fungieren als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor in alle drei Raumrichtungen.

Die Verbindungen unterscheiden sich hauptsächlich in der Packung der Organylreste der Kationen. Diese sind entweder paarweise überlappend (bei **4**, **8** s. Abbildung 78, **1** s. Abbildung 79 oben und **9** s. Abbildung 80 oben), zueinander versetzt (bei **5**; Abbildung 79 unten) oder in Reihe (bei **10**; s. Abbildung 80 unten) zueinander orientiert.

Ein Aufbau in Form von separierten anorganischen und organischen Schichten lässt sich auch in einigen literaturbekannten Alkylammonium-hexahalogenidometallaten(IV) erkennen.^[161–165] Die Verbindungen werden außerdem auf eine verzerrt oktaedrische Umhüllung der komplexen Anionen untersucht. Diese und auch die Schichtstruktur lässt sich bei mehreren der untersuchten Kristallstrukturen finden und wird beispielhaft anhand des Bis(hexylammonium)-hexachloridostannat(IV) (Abbildung 81) dargestellt.^[162,164] Klar erkennbar ist die oktaedrische Umhüllung durch sechs Kationen, von denen jeweils drei zwei unterschiedlichen organischen Schichten zugehörig sind. Ebenso klar erkennbar ist die Abgrenzung von anorganischen hydrophilen und organischen hydrophoben Schichten.



Abbildung 81: Festkörperpackung des Bis(hexylammonium)hexachloridostannat(IV).^[164] Markierung der anorganischen hydrophilen Schichten (blau) und der organischen hydrophoben Schichten (rot). Darstellung ohne Chloridoliganden und Organylreste der Kationenmoleküle.

Beim Vergleich der Festkörperstrukturen mit denen der einfachen Hydrochloride^[166-168] fällt auf, dass die organischen hydrophoben Fragmente der kationischen Moleküle im Hydrochlorid nicht ineinander verzahnt vorliegen, so wie es bei den PAA-hexachloridometallaten der Fall ist (s. Abbildung 79). Innerhalb der anionischen hydrophoben Schicht bilden die Kationen zu jeweils drei kristallographisch unabhängigen Anionen intermolekulare Wechselwirkungen aus, während bei den PAA-hexachloridometallaten je ein Kation mit zwei Anionen wechselwirkt. Dies geht auch aus den stöchiometrischen Verhältnissen der Kationen und Anionen im Hydrochlorid (1:1) gegenüber den PAA-hexachloridometallaten (2:1) hervor.

PAA leisten demnach strukturchemisch das gleiche wie Alkylammoniumionen, denn diese kristallisieren ähnlich gut, was sich auch in der Anzahl der bekannten Kristallstrukturen niederschlägt.



Abbildung 82: Festkörperpackung des 2-Phenylethylaminhydrochlorids mit Kennzeichnung der anorganischen hydrophilen Schichten (blau) und der organischen hydrophoben Schichten (rot).

5 Zusammenfassung

PAA-halogenidometallate haben aufgrund ihrer Eigenschaften das Potential für Anwendung im Bereich der Halbleiterindustrie, der Photochemie oder Solarzellentechnik. Deshalb haben PAA-halogenidometallate für Industrie und Forschung mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Dies schlägt sich auch in der stark gestiegenen Anzahl der Forschungsarbeiten und Publikationen auf diesem Gebiet nieder.

Unter Anwendung des Konzepts des Crystal Engineerings wurden im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit zehn Verbindungen aus der Verbindungsklasse der PAAhalogenidometallate hergestellt, mit dem Ziel, diese systematisch auf intermolekulare Wechselwirkungen und supramolekulare Designelemente zu untersuchen. Daraus abgeleitete Struktur-Eigenschaft-Beziehungen ermöglichen es, potentielle Anwendungen in den oben genannten Themenfeldern zu erschließen.

Dahingehend konnten die in Tabelle 42 aufgelisteten Verbindungen erhalten, charakterisiert und kristallstrukturanalytisch untersucht werden.

Nr.	Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
1	Bis(benzylammonium)- hexachloridoiridat(IV)	(C6H5CH2NH3)2IrCl6
2	Bis(2-phenylethylammonium)- hexachloridoiridat(IV)	(C6H5(CH2)2NH3)2IrCl6
3	Bis(3-phenylpropylammonium)- hexachloridoiridat(IV)	(C6H5(CH2)3NH3)2IrCl6
4	Bis(4-phenylbutylammonium)- hexachloridoiridat(IV)	(C6H5(CH2)4NH3)2IrCl6
5	Bis(benzylammonium)- hexachloridoplatinat(IV)	(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃) ₂ PtCl ₆
6	Bis(2-phenylethylammonium)- hexachloridoplatinat(IV)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH ₃) ₂ PtCl ₆
7	Bis(3-phenylpropylammonium)- hexachloridostannat(IV)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ NH ₃) ₂ SnCl ₆
8	Bis(4-phenylbutylammonium)- hexachloridostannat(IV)	(C6H₅(CH₂)₄NH₃)₂SnCl6
9	Tetrakis(4-phenylbutylammonium)- (μ-oxo)bis[trichloridoferrat(III)]-dichlorid	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₄ NH ₃) ₄ [Fe ₂ Cl ₆ O]Cl ₂
10	Bis(2-phenylethylammonium)- tetrachloridopalladat(II)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH ₃) ₂ [PdCl ₄]

Tabelle 43: Übersicht über die synthetisierten und kristallstrukturanalytisch aufgeklärten Verbindungen.

Nach der Auswertung der Untersuchungen zu den oben genannten Verbindungen lassen sich einige Kernaspekte der chemischen und strukturchemischen Eigenschaften dieser festhalten.

Alle zehn Verbindungen sind anorganisch-organische Hybridmaterialien, welche im Festkörper hydrophile anorganische Schichten und hydrophobe organische Schichten ausbilden. Zwischen den Bausteinen sind Wasserstoffbrückenbindungen wirksam, deren Stärke anhand der berechneten Bindungsvalenzen als moderat bis schwach eingeordnet wird. Wasserstoffbrückenbindungssysteme, die mit dem $C_2^2(6)$ Graphensatz beschrieben werden, sind ein unter den Verbindungen wiederkehrendes Motiv, welches aufgrund des endlosen Charakters und der kürzest möglichen Wiederholungseinheit als grundlegendes Designelement und supramolekulares Synthon der Verbindungsklasse aufgefasst wird.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen enthalten unterschiedlich viele verschiedene Bausteine. Eine hohe Anzahl verschiedener Bausteine bringt eine hohe Anzahl verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen mit sich (vgl. Verbindung **3**). Dies führt allerdings nicht zu einer höheren Stabilität der Festköper, welche sich zum Beispiel in Form einer höheren thermischen Belastbarkeit wiederfinden ließe.

Für die Untersuchung der Packungsmuster der Bausteine wurde das Kugelpackungskonzept als Vereinfachungsprinzip angewendet, in dessen Rahmen die enthaltenen komplexen Anionen als Kugeln behandelt werden. Sieben der Verbindungen (1, 2, 4, 5, 6, 7 und 8) und zwei weitere literaturbekannte, strukturchemisch eng verwandte Verbindungen bilden im Festkörper eine hexagonal dichteste Kugelpackung aus, deren Schichten entlang der ausgezeichneten Achse der monoklinen Zellen gestapelt sind.

PAA als heterobifunktionale kationische Bausteine haben die Möglichkeit sowohl Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenatomen als auch π -Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Phenylringe auszubilden. π -Wechselwirkungen zwischen den kationischen Bausteinen wurden lediglich in den Verbindungen **1** und **I** gefunden. Kationen mit einer größeren Anzahl an CH₂-Gruppen als das Benzylammoniumion weisen nach der durchgeführten Analyse keine geometrischen Relationen auf, die sich als π -Wechselwirkungen interpretieren ließen. Da diese Verbindungen auch ohne die Ausbildung von π -Wechselwirkungen stabile Festkörper

121

5 Zusammenfassung

bilden, kann die π -Wechselwirkung entgegen der ursprünglichen Erwartungen als essentielles Designelement dieser Verbindungsklasse ausgeschlossen werden.

Für Verbindungen der untersuchten Verbindungsklasse sind potentiell Photolumineszenzeigenschaften,^[169] Halbleitereigenschaften^[99] oder andere opto-elektronische Anwendungen^[92–95,98] denkbar. Diese treten jedoch stets in Kombination mit eckenoder kantenverknüpften komplexen Anionen auf, welche in mindestens einer Raumrichtung unendliche Ketten bilden. Eine derartige Verknüpfung wurde für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen nicht gefunden, weshalb für diese Verbindungen keine der oben genannten Eigenschaften zu erwarten sind.

6 Summary

Due to their properties, PAA halide metallates have the potential for applications in the semiconductor industry, photochemistry or solar cell technology. Therefore, PAA halide metallates are becoming more and more important for industry and research. This is also reflected in the strongly increasing number of research papers and publications in this field.

Applying the concept of crystal engineering, ten compounds from the compound class of PAA halide metallates were prepared in the experiments of this work in order to systematically investigate them for intermolecular interactions and supramolecular design elements. The structure-property relationships derived from this work should allow potential applications in the above-mentioned topics to be explored.

To this end, the compounds listed in Table 42 were obtained, characterized, and studied by crystal structure analysis.

No.	Systematic name	Formula
1	Bis(benzylammonium)- hexachloridoiridate(IV)	(C ₆ H₅CH₂NH₃)₂IrCl ₆
2	Bis(2-phenylethylammonium)- hexachloridoiridate(IV)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH ₃) ₂ IrCl ₆
3	Bis(3-phenylpropylammonium)- hexachloridoiridate(IV)	(C ₆ H₅(CH₂)₃NH₃)₂IrCl ₆
4	Bis(4-phenylbutylammonium)- hexachloridoiridate(IV)	(C6H₅(CH2)4NH3)2IrCl6
5	Bis(benzylammonium)- hexachloridoplatinate(IV)	(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃) ₂ PtCl ₆
6	Bis(2-phenylethylammonium)- hexachloridoplatinate(IV)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH ₃) ₂ PtCl ₆
7	Bis(3-phenylpropylammonium)- hexachloridostannate(IV)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ NH ₃) ₂ SnCl ₆
8	Bis(4-phenylbutylammonium)- hexachloridostannate(IV)	(C ₆ H₅(CH₂)₄NH₃)₂SnCl ₆
9	Tetrakis(4-phenylbutylammonium)- (µ-oxo)bis[trichloridoferrate(III)]-dichloride	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₄ NH ₃) ₄ [Fe ₂ Cl ₆ O]Cl ₂
10	Bis(2-phenylethylammonium)- tetrachloridopalladate(II)	(C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH ₃) ₂ [PdCl ₄]

Table 1: Overview of compounds synthesized and elucidated by crystal structure analysis.

After evaluating the studies on the above compounds, some key aspects of their chemical and structural chemical properties can be noted.

6 Summary

All ten compounds are inorganic-organic hybrid materials, which form hydrophilic inorganic layers and hydrophobic organic layers in the solid state. Hydrogen bonds are effective between the building blocks, the strength of which is classified as moderate to weak based on the calculated bond valences. Hydrogen bonding systems described by the $C_2^2(6)$ graph set are a recurring motif among the compounds, which is taken as a fundamental design element and supramolecular synthon of the compound class due to its endless character and the shortest possible repeating unit.

The chosen asymmetric units of the crystal structures of the compounds contain different amount of different building blocks. A high number of different building blocks entails a high number of different hydrogen bonds (cf. compound **3**). However, this does not lead to a higher stability of the solid bodies, which could be found, for example, in the form of a higher thermal load capacity.

For the investigation of the packing patterns of the building blocks, the sphere-packing concept was applied as a simplification principle, in the framework of which the contained complex anions are treated as spheres. Seven of the compounds (1, 2, 4, 5, 6, 7 and 8) and two other compounds known from the literature, which are closely related in terms of structural chemistry, form a hexagonally densest sphere packing in the solid state, the layers of which are stacked along the unique axis of the monoclinic cells.

PAAs as heterobifunctional cationic building blocks have the ability to form both hydrogen bonds to halogen atoms and π -interactions between the π -systems of the phenyl rings. π -interactions between the cationic building blocks were found only in compounds **1** and **I**. Cations with a larger number of CH₂ groups than the benzylammonium ion do not exhibit geometric relations that could be interpreted as π -interactions according to the analysis performed. Since these compounds form stable solids even without the formation of π -interactions, the π -interaction can be excluded as an essential design element of this class of compounds, contrary to the original expectations.

For compounds of the investigated compound class, photoluminescence properties,^[169] semiconductor properties^[99] or other optoelectronic applications^[92–95,98] are potentially conceivable. However, these always occur in combination with corneror edge-linked complex anions, which form infinite chains in at least one spatial direction. Such a linkage was not found for the compounds studied in this work, so none of the above properties can be expected for these compounds.

124

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmethoden

7.1.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 44: Verwendete Chemikalien.

Substanz	Reinheitsgrad	Hersteller
FeCl ₃ · 6H ₂ O	>99,0 %	Fluka
Hexachloroiridiumsäure	k. A.	Institutsbestand ACII
Palladium(II)chlorid	99 %	Sigma-Aldrich
Platin	99,9 %	Degusa
Benzylamin	>99,5 %	Sigma-Aldrich
2-Phenylethylamin	≥99,0 %	Fluka
3-Phenylpropylamin	98 %	Acros-Organics
4-Phenylbutylamin	>98 %	TCI
Isopropanol	techn.	
Salzsäure, 37 %	p. A.	Sigma-Aldrich

7.1.2 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie

Messungen zur Dynamischen Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie (DSC/TG-Messungen) erfolgen auf einem NETZSCH STA 449C. Die Messung erfolgt unter Stickstoffatmosphäre, wobei der Stickstoffstrom 50 ml pro Minute beträgt. Die Messungen erfolgen in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C und 500 °C. Die Heizrate beträgt 5 K/min.

7.1.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wird auf einem vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensystem GmbH durchgeführt. Als Standard wird Sulfanilamid verwendet. Von den Proben werden 1-3 mg in einen Zinntiegel eingewogen und bei 1150 °C mit Wolframoxid katalytisch oxidiert. Die dabei entstehenden Reaktionsgase NO_x, CO₂, H₂O, SO₂ und SO₃ werden mit elementarem Kupfer zu N₂, CO₂, H₂O und SO₂ reduziert. Anschließend werden die Verbrennungsgase anhand des Prinzips der thermisch programmierten Desorption über eine Säule getrennt, und mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors detektiert. Die Konzentrationen der Elemente C, H, N und S in der Probe werden aus Einwaage und Detektorsignal berechnet.

7.1.4 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die Messungen der Infrarotschwingungsspektroskopie erfolgen auf einem BIORAD EXCALIBUR FTS 3500 FT-IR Spektrometer (Firma Perkin Elmer). Dabei wird die abgeschwächte Totalreflexion (ATR-Methode) verwendet. Die IR-Spektren werden im Wellenzahlenbereich von 4000 cm⁻¹ bis 350 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Die Detektion erfolgt mit einem LiTaO₃ Detektor. Der Strahlteiler besteht aus Kaliumbromid. Das Spektrometer ist zusätzlich mit UATR-Zubehör (Diamant, Firma Pike) ausgerüstet. Die Messung erfolgt an der Luft.

Die Ramanspektroskopie erfolgt durch ein Bruker MultiRAM Ramanspektrometer mit einer Auflösung von 4 bzw. 8 Wellenzahlen. Der verwendete Laser ist ein 500 mW Neodym: YAG-Laser mit einer Ausgangswellenlänge von 1064 nm. Die Ramanspektren werden in einem Wellenzahlenbereich von 4000 cm⁻¹ bis 70 cm⁻¹ (stokes) aufgenommen. Bei dem Detektor handelt es sich um einen InGaAs-Detektor.

Die Spektren werden mit folgenden Abkürzungen beschrieben: vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak, sh = shoulder, v = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung, s = symmetrisch, as = asymmetrisch.

7.1.5 Schmelzpunktanalyse

Die Schmelzpunktbestimmungen der Verbindung **1-8** erfolgen auf einem METTLER TOLEDO MP90. Die Heizrate beträgt 5 K /min und es wird in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 300 °C gemessen. Die Proben werden zunächst gemörsert und dann in ein Schmelzpunkt Röhrchen überführt, welches mit Vinyl-Kunststoff-Kit verschlossen wird. Der Verlauf der Messung kann über die Aufnahme einer Video-Datei verfolgt werden. Der Schmelzpunkt wird automatisch mittels Durchlichtmessung bestimmt. Der Schwellenwert beträgt 30 %.

7.1.6 Einkristallstrukturanalyse

An einem Polarisationsmikroskop werden für alle Verbindungen geeignete Kristalle für das Einkristallröntgenbeugungsexperiment ausgewählt. Die ausgewählten Kristalle werden dann aus der Mutterlauge genommen und in perfluoriertes Öl überführt. Danach wird der ausgewählte Kristall an einem Glasfaden oder einem CryoLoop™ an einem Goniometerkopf befestigt. Zur Durchführung des Einkristallröntgenbeugungs-experiments werden drei verschiedene Diffraktometer verwendet. Die Mess-

7 Experimenteller Teil

temperaturen und die Verwendung des Diffraktometers können den Tabellen zur Strukturbestimmung zu den jeweiligen Verbindungen entnommen werden. Zur Messung wird an allen drei Diffraktometern monochromatisierte Molybdän-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å) verwendet.

An dem STOE IPDS 2T Zweikreis-Röntgendiffraktometer (Image-Plate, BaFCl, Europium-dotiert) können Messung bei −100 °C durchgeführt werden. Diese Messtemperatur wird durch eine Stickstoff-Kühlanlage Oxford CryoStream der Serie 700 erreicht. Die Datensammlung und -reduktion erfolgt mit der Software X-Area.^[170]

Ein D8 Duo Diffraktometer (Firma Bruker) ausgerüstet mit einem APEXII Detektor steht außerdem zur Verfügung. Mit Hilfe einer Oxford CryoStream 700 Stickstoff-Kühlung sind Messtemperaturen von bis zu –180 °C möglich. Die Datensammlung und - reduktion erfolgt mit der Software APEX2.^[171]

Das Oxford Xcalibur E-Vierkreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie ist mit einem CCD-Flächenzähler als Detektor ausgestattet. Durch den Tieftemperaturzusatz Cryojet-XL der Firma Oxford Instruments werden Messtemperaturen von bis zu -180 °C ermöglicht.

Die unter der Messung auftretenden Absorptionseffekte werden korrigiert. Dazu wird ein multi-scan mittels der Programme XPREP^[172] oder APEX2^[171] durchgeführt. Mit Hilfe des Programmpakets SHELXT^[173–175] und der Programmoberfläche SHELXIe^[176] werden die Kristallstrukturen gelöst und verfeinert. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgt dabei durch die Direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme über mehrere Zyklen.

Für die Positionen der Wasserstoffatome werden idealisierte N–H- und C–H-Bindungslängen und Bindungswinkel vorgegeben. Dazu werden die NH₃- bzw. CH₂-Gruppen als starre Gruppen betrachtet und mit HFIX 137- (NH₃) bzw. HFIX 23- (CH₂) Befehlen behandelt. Dabei werden die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome der Ammoniogruppen auf das 1,5-fache des U_{eq}-Wertes (äquivalenter isotroper Auslenkungsparameter) festgelegt. Die U_{iso}-Werte der Wasserstoffatome der Methylengruppen werden auf das 1,2-fache des U_{eq}-Wertes gesetzt. Weitere spezifische Daten und Verfeinerungsmethoden sind den entsprechenden Tabellen zu den Röntgenbeugungsdaten zu entnehmen.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen werden anschließend mittels des Programms Diamond^[177] erstellt.

7.2 Synthesevorschriften und weitere Messergebnisse

7.2.1 Bis(benzylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (1)

Die Synthese der Verbindung **1** erfolgt wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: Benzylaminhydrochlorid 0,143 g (1 mmol)

Ausbeute: 0,488 g (79 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3501 (m), 3165 (s), 3137 (sh), 3001 (s), 2925 (m), 2550 (w), 2324 (w), 1983 (w), 1748 (w), 1572 (s), 1496 (sh), 1473 (s), 1455 (m), 1387 (m), 1215 (m), 1080 (m), 1048 (m), 1030 (w), 1002 (w), 942 (m), 914 (w), 853 (m), 786 (m), 746 (m), 694 (m), 571 (w), 477 (w), 373 (w), 356 (w)



Abbildung 83: FIR-Spektrum von 1.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3154 (w), 3108 (w), 3065 (w), 2979 (w), 1608 (w), 1589 (w), 1218 (w), 1004 (m), 789 (m), 622 (w), 484 (m), 342 (s), 393 (m), 293 (m), 174 (sh), 161 (s), 131 (m), 91 (m)

Tabelle 45: Messdaten zur EKSA der Verbindung 1.

	1
empirische Formel	C14H20Cl6IrN2
molare Masse [g · mol ^{–1}]	621,22
Kristallfarbe/-gestalt	dunkelrote rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,23 × 0,21 × 0,12
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	4
a [Å]	7,4790(5)
b [Å]	12,2218(8)
c [Å]	21,9232(14)
β [°]	94,398(3)
V [Å ³]	1998,0(2)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	2,065
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	7,48
F(000)	1188
Messbereich θ [°]	1,9 bis 30
gemessene Reflexe	21858
unabhängige Reflexe	5832
beobachtete Reflexe [I > $2\sigma(I)$]	4074
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	5832/0/221
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0296; wR_2 = 0,0554$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0555; wR_2 = 0,0630$
Goof (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,024
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	2,37 max.; –0,97 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,8

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2\right]}{\sum \left[(wF_o^2)^2\right]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{\left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\right]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.2 Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (2)

Die Synthese der Verbindung **2** erfolgt wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 2-Phenylethylaminhydrochlorid 0,157 g (1 mmol)

Ausbeute: 0,568 g (88 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3173 (s), 3136 (s), 2923 (sh), 1985 (w), 1738 (w), 1579 (m), 1495 (w), 1474 (m), 1464 (m), 1454 (sh), 1389 (w), 1175 (w), 1153 (w), 1131 (m), 1099 (w), 1028 (w), 997 (m), 927 (m), 907 (w), 771 (m), 748 (m), 699 (s), 595 (w), 487 (w), 371 (w), 355 (w)



Abbildung 84: FIR-Spektrum von 2.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3063 (m), 2909 (w), 1605 (m), 1440 (w), 1207 (w), 1154 (w), 1002 (m), 814 (w), 490 (w), 455 (w), 346 (s), 289 (s), 163 (s), 104 (s)

7 Experimenteller Teil

Tabelle 46: Messdaten zur EKSA der Verbindung 2.

	2
empirische Formel	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₆ IrN ₂
molare Masse [g · mol⁻¹]	649,27
Kristallfarbe/-gestalt	dunkelrote rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,32 × 0,01 × 0,01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,2259(3)
b [Å]	25,2464(9)
c [Å]	11,7583(5)
β [°]	90,239(4)
V [Å ³]	2145,02(15)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	2,010
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	6,98
F(000)	1252
Messbereich θ [°]	1,9 bis 31,9
gemessene Reflexe	29638
unabhängige Reflexe	7342
beobachtete Reflexe [I > $2\sigma(I)$]	6765
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	7342/0/229
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0680; wR_2 = 0,1905$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0731; wR_2 = 0,1961$
Goof (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,200
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	3,05 max.; −3,24 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,6

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (\alpha \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.3 Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (3)

Die Synthese der Verbindung **3** erfolgt wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 3-Phenylpropylaminhydrochlorid 0,171 g (1 mmol)

Ausbeute: 0,470 g (69 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3477 (m), 3191 (s), 3142 (sh), 3109 (sh), 3061 (sh), 3024 (m), 2973 (m), 2927 (m), 2860 (w), 2116 (w), 1751 (w), 1602 (sh), 1571 (s), 1496 (sh), 1479 (s), 1452 (s), 1387 (w), 1215 (w), 1104 (w), 1068 (w), 1037 (m), 984 (m), 955 (w), 878 (w), 747 (m), 699 (m), 591 (w), 496 (w), 434 (w), 373 (w)



Abbildung 85: FIR-Spektrum von 3.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3051 (m), 2986 (w), 2929 (m), 1603 (w), 1583 (m), 1454 (w), 1205 (w), 1003 (m), 880 (w), 621 (w), 348 (s), 297 (m), 167 (s), 80 (s)

Tabelle 47: Messdaten zur EKSA der Verbindung 3.

	3
empirische Formel	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₆ IrN ₂
molare Masse [g · mol ⁻¹]	677,32
Kristallfarbe/-gestalt	dunkelrote dünne Stäbchen
Kristallabmessungen [mm]	0,36 × 0,33 × 0,21
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Z	8
<i>a</i> [Å]	6,9017(5)
b [Å]	19,9962(16)
c [Å]	36,230(3)
α [°]	77,217(4)
β [°]	85,895(5)
γ [°]	86,105(4)
V [Å ³]	4856,6(7)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,853
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	6,17
F(000)	2632
Messbereich θ [°]	1,3 bis 27,8
gemessene Reflexe	84106
unabhängige Reflexe	22572
beobachtete Reflexe [I > $2\sigma(I)$]	15042
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	22572/24/976
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0472; wR_2 = 0,0892$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0890; wR_2 = 0,1026$
Goof (goodness of fit) [c]	0,998
Restelektronendichte [e · Å-3]	1,41 max.; −1,49 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,9

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_o^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.4 Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridoiridat(IV) (4)

Die Synthese der Verbindung **4** erfolgt wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 4-Phenylbutylaminhydrochlorid 0,093 g (0,5 mmol)

Ausbeute: 0,289 g (82 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3197 (s), 3173 (sh), 3146 (sh), 3113 (sh), 3024 (m), 3000 (sh), 2970 (m), 2944 (m), 2915 (m), 2865 (sh), 2449 (w), 1814 (w), 1603 (sh), 1577 (s), 1495 (m), 1471 (s), 1452 (sh), 1395 (w), 1328 (w), 1251 (w), 1291 (w), 1179 (w), 1155 (w), 1133 (m), 1104 (w), 1063 (w), 1030 (m), 981 (m), 910 (m), 876 (w), 807 (w), 778 (w), 748 (s), 699 (s), 621 (w), 590 (w), 504 (w), 441 (w), 384 (w), 372 (w), 363 (w), 354 (w)



Abbildung 86: FIR-Spektrum von 4.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3171 (w), 3052 (m), 2973 (w), 2923 (m), 2904 (m), 2865 (w), 1604 (m), 1583 (m), 1493 (w), 1440 (w), 1309 (w), 1203 (w), 1178 (w), 1133 (w), 1034 (m), 1003 (m), 914 (w), 877 (w), 808 (w), 621 (w), 443 (w), 345 (s), 296 (m), 168 (s), 80 (s)

7 Experimenteller Teil

Tabelle 48: Messdaten zur EKSA der Verbindung 4.

_

	4
empirische Formel	C ₂₀ H ₃₂ Cl ₆ IrN ₂
molare Masse [g · mol⁻¹]	705,37
Kristallfarbe/-gestalt	dunkelrote rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,55 × 0,12 × 0,02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,2522(15)
b [Å]	30,397(6)
c [Å]	11,615(2)
β [°]	90,20(3)
V [ų]	2560,4(9)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,830
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	5,85
F(000)	1380
Messbereich θ [°]	2,2 bis 26,8
gemessene Reflexe	22143
unabhängige Reflexe	5436
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4583
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	5436/0/264
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	<i>R</i> ₁ = 0,0790; <i>wR</i> ₂ = 0,1605
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	<i>R</i> ₁ = 0,0954; <i>wR</i> ₂ = 0,1672
Goof (goodness of fit) [C]	1,377
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	2,19 max.; −2,09 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,9

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.5 Bis(benzylammonium)-hexachloridoplatinat(IV) (5)

Die Synthese der Verbindung **5** erfolgt wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage:0,06 g (0,42 mmol)

Ausbeute: 0,198 g (76 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): IR-Schwingungsbanden [cm⁻¹]: 3463 (m), 3159 (s), 3102 (sh), 3034 (m), 2976 (m), 2925 (m), 1716 (w), 1604 (w), 1568 (s), 1498 (m), 1474 (s), 1456 (m), 1379 (m), 1308 (w), 1214 (m), 1157 (w), 1075 (m), 1047 (m), 1031 (w), 944 (m), 921 (w), 857 (m), 804 (w), 784 (m), 749 (s), 693 (s), 621 (w), 567 (m), 486 (m), 383 (w), 368 (w), 358 (w)



Abbildung 87: FIR-Spektrum von 5.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3168 (w), 3058 (m), 3976 (w), 1607 (w), 1586 (w), 1460 (w), 1382 (w), 1216 (w), 1184 (w), 1159 (w), 1033 (w), 1004 (m), 785 (w), 622 (w), 557 (w), 487 (w), 334 (s), 318 (s), 162 (s), 109 (m)

Tabelle 49: Messdaten zur EKSA der Verbindung 5.

	5
empirische Formel	C14H20CI6N2Pt
molare Masse [g · mol⁻¹]	624,10
Kristallfarbe/-gestalt	gelbe rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,060 × 0,357 × 1,222
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
Z	4
<i>a</i> [Å]	12,3166(5)
b [Å]	6,9018(3)
c [Å]	12,7219(5)
β [°]	101,341(2)
V [Å ³]	1060,33(8)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,955
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	7,37
F(000)	596
Messbereich θ [°]	3,4 bis 27,5
gemessene Reflexe	4836
unabhängige Reflexe	2272
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2271
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	2272/0/107
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0298; wR_2 = 0,0962$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0299; wR_2 = 0,0962$
Goof (goodness of fit) [C]	1,168
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	1,17 max.; −1,03 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,7

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter
7.2.6 Bis(2-phenylethylammonium)-hexachloridoplatinat(IV) (6)

Die Synthese der Verbindung **6** erfolgt wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 0,08 g (0,51 mmol)

Ausbeute: 0,301 g (91 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3514 (m), 3177 (s), 3101 (sh), 3034 (sh), 2924 (m), 1608 (m), 1570 (s), 1498 (m), 1475 (m), 1456 (m), 1391 (w), 1376 (w), 1307 (w), 1214 (m), 1075 (m), 1047 (m), 1030 (w), 1005 (w), 943 (m), 920 (w), 879 (w), 857 (w), 784 (w), 750 (m), 694 (m), 623 (w), 567 (w), 486 (w), 375 (w), 359 (w)



Abbildung 88: FIR-Spektrum von 6.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3058 (m), 2976 (w), 1607 (m), 1587 (w), 1459 (w), 1380 (w), 1215 (m), 1183 (w), 1158 (w), 1059 (w), 1031 (w), 1004 (m), 948 (w), 887 (w), 785 (w), 666 (w), 622 (w), 491 (w), 344 (s), 318 (s), 272 (m), 179 (s), 161 (s), 88 (s)

7 Experimenteller Teil

Tabelle 50: Messdaten zur EKSA der Verbindung 6.

	6
empirische Formel	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₆ PtN ₂
molare Masse [g · mol⁻¹]	652,16
Kristallfarbe/-gestalt	hellgelbe rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,31 × 0,19 × 0,11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,1967(14)
b [Å]	25,142(5)
c [Å]	11,763(2)
β [°]	90,26(3)
V [Å ³]	2128,4(7)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	2,035
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Stoe IPDS 2T
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	7,35
F(000)	1256
Messbereich θ [°]	3,2 bis 25
gemessene Reflexe	20869
unabhängige Reflexe	3740
beobachtete Reflexe [I > $2\sigma(I)$]	3406
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	3740/0/228
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0730; wR_2 = 0,2095$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0764; wR_2 = 0,2186$
Goof (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,119
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	3,67 max.; −4,68 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,8

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.7 Bis(3-phenylpropylammonium)-hexachloridostannat(IV) (7)

Die Synthese der Verbindung **7** erfolgt wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 0,04 g (0,23 mmol)

Ausbeute: 0,102 g (73 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3214 (s), 3187 (sh), 3124 (s), 3024 (m), 2925 (m), 2859 (m), 1884 (w), 1583 (s), 1498 (m), 1474 (s), 1454 (s), 1391 (m), 1366 (w), 1334 (w), 1289 (w), 1214 (w), 1155 (w), 1106 (w), 1068 (w), 1033 (w), 984 (m), 951 (w), 914 (w), 878 (w), 830 (w), 752 (s), 701 (s), 590 (w), 499 (w), 438 (w), 361 (w), 354 (w)



Abbildung 89: FIR-Spektrum von 7.

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3060 (m), 3034 (m), 2985 (w), 2927 (m), 2890 (w), 2856 (w), 1603 (m), 1585 (m), 1437 (w), 1335 (w), 1209 (m), 1157 (w), 1111 (w), 1031 (m), 1002 (s), 915 (w), 808 (w), 622 (m), 500 (w), 309 (s), 234 (m), 161 (s), 86 (s)

Tabelle 51: Messdaten zur EKSA der Verbindung 7.

_

	7
empirische Formel	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₆ SnN ₂
molare Masse [g · mol ^{–1}]	603,81
Kristallfarbe/-gestalt	farblose rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,24 × 0,20 × 0,15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,7756(16)
b [Å]	25,839(5)
c [Å]	12,295(3)
β [°]	91,30(3)
V [Å ³]	2469,6(9)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,624
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κ _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	1,69
F(000)	1208
Messbereich θ [°]	4,4 bis 25
gemessene Reflexe	12277
unabhängige Reflexe	4201
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2798
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	4201/0/249
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0436; wR_2 = 0,1014$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0707; wR_2 = 0,1166$
Goof (goodness of fit) ^[c]	1,031
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	1,08 max.; -0,78 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	96,5

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.8 Bis(4-phenylbutylammonium)-hexachloridostannat(IV) (8)

Die Synthese der Verbindung **8** erfolgt wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 0,06 g (0,32 mmol)

Ausbeute: 0,156 g (76 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3582 (w), 3207 (s), 3120 (s), 3024 (m), 3002 (m), 2936 (m), 2899 (m), 2866 (m), 2458 (w), 1581 (s), 1480 (s), 1452 (m), 1395 (m), 1329 (w), 1178 (w), 1156 (w), 1133 (m), 1028 (m), 948 (m), 910 (m), 876 (m), 743 (s), 719 (m), 696 (s), 589 (w), 443 (w), 384 (w), 359 (w)



Abbildung 90

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3054 (m), 2971 (w), 2901 (m), 2867 (w), 1603 (m), 1583 (m), 1498 (w), 1472 (w), 1446 (m), 1313 (m), 1249 (w), 1197 (m), 1035 (m), 1003 (s), 914 (w), 877 (w), 802 (m), 750 (w), 621 (m), 590 (w), 497 (w), 444 (w), 314 (s), 238 (s), 168 (s), 77 (s)

Tabelle 52: Messdaten zur EKSA der Verbindung 8.

_

	8
empirische Formel	C ₂₀ H ₃₂ Cl ₆ SnN ₂
molare Masse [g · mol ^{–1}]	631,86
Kristallfarbe/-gestalt	farblose rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,120 × 0,329 × 0,405
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,3939(2)
b [Å]	30,5442(6)
c [Å]	11,8398(2)
β [°]	90,034(2)
V [Å ³]	2673,91(10)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,570
Messtemperatur [K]	293
Messgerät	Oxford Excalibur E
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	1,57
F(000)	1272
Messbereich θ [°]	3,3 bis 25
gemessene Reflexe	40555
unabhängige Reflexe	4691
beobachtete Reflexe [l > 2σ(l)]	4204
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	4691/0/264
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0599; wR_2 = 0,1320$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0653; wR_2 = 0,1342$
Goof (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,282
Restelektronendichte [e Å-3]	087 max.; −0,82 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,8

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_o^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.9 Tetrakis(4-Phenylbutylammonium)-(μ-oxo)bis[trichloridoferrat(III)]dichlorid (9)

Die Synthese der Verbindung **9** erfolgt wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Aus der Mutterlauge konnten nur zwei Kristalle von **9** entnommen werden. Deshalb fällt die Ausbeute so gering aus:

Einwaage: 0,1 g (0,54 mmol)

Ausbeute: 0,02 g (1,8 %)

Tabelle 53: Messdaten zur EKSA der Verbindung 9.

	9
empirische Formel	$C_{40}H_{64}CI_8Fe_2N_4O$
molare Masse [g · mol⁻¹]	2024,50
Kristallfarbe/-gestalt	orange Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,45·×·0,38 × 0,22
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Z	4
<i>a</i> [Å]	20,8853(18)
b [Å]	18,0402(16)
c [Å]	27,184(2)
β [°]	93,336(4)
V [Å ³]	10224,9(16)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,315
Messtemperatur [K]	273
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	1,02
F(000)	4224
Messbereich θ [°]	0,8 bis 27,5
gemessene Reflexe	83200
unabhängige Reflexe	44369
beobachtete Reflexe [l > $2\sigma(l)$]	14365
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	44369/66/1997
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0859; wR_2 = 0,1742$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,2542; wR_2 = 0,2544$
Goof (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,026
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	0,93 max.; −0,55 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	96,8

7 Experimenteller Teil

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

7.2.10 Bis(2-phenylethylammonium)-tetrachloridopalladat(II) (10)

Die Synthese der Verbindung **10** erfolgt wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben. Dabei sind die nachfolgenden Einwaagen vorgenommen worden. Es konnten die aufgeführten Ausbeuten bestimmt werden:

Einwaage: 0,1 g (0,63 mmol)

Ausbeute: 0,169 g (54 %)

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Bandengestalt): 3060 (s), 3030 (s), 2960 (s), 2877 (s), 2789 (sh), 2729 (sh), 2408 (m), 2059 (w), 1806 (w), 1594 (m), 1570 (m), 1480 (s), 1464 (s), 1454 (sh), 1394 (m), 1316 (m), 1262 (m), 1135 (m), 1104 (m), 1022 (m), 1025 (m), 941 (m), 903 (m), 780 (m), 745 (s), 697 (s), 591 (m), 493 (m), 355 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): 3059 (m), 2971 (w), 2924 (w), 1605 (w), 1207 (w), 1158 (w), 1003 (m), 822 (w), 597 (w), 312 (s), 291 (s), 177 (s), 75 (s)

Tabelle 54: Messdaten zur EKSA der Verbindung **10**.

	10
empirische Formel	$C_{16}H_{24}Cl_4PdN_2$
molare Masse [g · mol ^{–1}]	492,57
Kristallfarbe/-gestalt	orange rautenförmige Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,104 × 0,175 × 0,373
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Z	4
<i>a</i> [Å]	7,4690(3)
b [Å]	7,4517(3)Å
<i>c</i> [Å]	37,3180(15)
V [Å ³]	2077,00(14)
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,575
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	Bruker D8 Dual source Apex II
Strahlungsquelle und Wellenlänge [Å]	Μο-Κα, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]	1,41
F(000)	992
Messbereich θ [°]	1,1 bis 25
gemessene Reflexe	14972
unabhängige Reflexe	1828
beobachtete Reflexe [l > $2\sigma(l)$]	1688
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	1828/0/115
<i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0393; wR_2 = 0,1237$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0461; wR_2 = 0,1415$
Goof (goodness of fit) [c]	1,709
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	0,62 max.; −0,82 min.
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,9

[a]
$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
 [b] $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [(wF_0^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_0^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_0^2}{3}$
[c] $GooF = S = \sqrt{\frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)}}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Lehn, Science **1985**, 227, 849.
- [2] J.-M. Lehn, Angew. Chem. 1988, 100, 91; Angew. Chem. Int. Ed. 1988, 27, 89.
- [3] J. M. Lehn, Pure Appl. Chem. 1978, 50, 871.
- [4] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry, Wiley, 1995.
- [5] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [6] D. J. Cram, Angew. Chem. 1988, 100, 1041; Angew. Chem. Int. Ed. 1988, 27, 1009.
- [7] C. J. Pedersen, Angew. Chem. 1988, 100, 1053; Angew. Chem. Int. Ed. 1988, 27, 1021.
- [8] J.-M. Lehn in *Structure and Bonding*, *Vol. 16*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1973**, S. 1–69.
- [9] J. M. Lehn, Science 1993, 260, 1762.
- [10] F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki (Hrsg.) *Stimulating concepts in chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2000**.
- [11] J.-M. Lehn, Science 2002, 295, 2400.
- [12] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, Angew. Chem. 1995, 107, 2505; Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 2328.
- [13] F. Vögtle, Supramolekulare Chemie. Eine Einführung, 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1992.
- [14] K. L. Wolf, H. Prahm, H. Harms, Z. Phys. Chem. 1937, 36B, 237.
- [15] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. Decian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 479.
- [16] J.-M. Lehn, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 4763.
- [17] E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1894, 27, 2985.
- [18] A. Werner, Z. Anorg. Chem. 1893, 3, 267.
- [19] J.-M. Lehn, Angew. Chem. 1990, 102, 1347; Angew. Chem. Int. Ed. 1990, 29, 1304.
- [20] F. Vögtle, Supramolekulare Chemie. Eine Einführung, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1989.
- [21] J. D. Dunitz, Pure Appl. Chem. 1991, 63, 177.
- [22] G. R. Desiraju, *The crystal as a supramolecular entity*, Wiley, Chichester, New York, **1996**.

- [23] G. R. Desiraju in *Comprehensive supramolecular chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1996**.
- [24] G. R. Desiraju, Crystal engineering. The design of organic solids, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [25] G. R. Desiraju, Angew. Chem. 1995, 107, 2541; Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 2311.
- [26] D. Braga, Chem. Commun. 2003, 2751.
- [27] G. R. Desiraju, *IUCrJ* **2016**, *3*, 1.
- [28] G. R. Desiraju, *IUCrJ* **2014**, *1*, 380.
- [29] B. Moulton, M. J. Zaworotko, Chem. Rev. 2001, 101, 1629.
- [30] A. Nangia, CrystEngComm 2002, 4, 93.
- [31] J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201.
- [32] K. K. Jha, Y. Yadav, S. B. Srivastava, D. Chakraborty, P. Johari, S. P. Singh, P. Munshi, *Cryst. Growth Des.* 2019, *19*, 3019.
- [33] N. W. Thomas, Acta Crystallogr. 1989, B45, 337.
- [34] S. Mandal, T. K. Mukhopadhyay, N. Mandal, A. Datta, *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 4802.
- [35] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, Chem. Rev. 2000, 100, 143.
- [36] G. M. J. Schmidt, Pure Appl. Chem. 1971, 27, 647.
- [37] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, Chem. Rev. 1998, 98, 1375.
- [38] G. R. Desiraju, Angew. Chem. 2007, 119, 8492; Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8342.
- [39] D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpen, S. L. Price, *CrystEngComm* 2002, 4, 500.
- [40] D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, CrystEngComm 2005, 7, 1.
- [41] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. d'Agostino, *IUCrJ* **2017**, *4*, 369.
- [42] A. Nangia, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2001, 5, 115.
- [43] D. Braga, F. Grepioni, Acc. Chem. Res. 2000, 33, 601.
- [44] A. M. Beatty, CrystEngComm 2001, 3, 243.
- [45] G. R. Desiraju, Angew. Chem. 2014, 126, 616; Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 604.
- [46] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737.
- [47] G. R. Desiraju, Angew. Chem. 2011, 123, 52; Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 52.

- [48] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza et al., *Pure Appl. Chem.* 2011, 83, 1637.
- [49] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 1993, 22, 397.
- [50] A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441.
- [51] G. A. Jeffrey, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1991**.
- [52] T. Steiner, Angew. Chem. 2002, 114, 50; Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 48.
- [53] G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res. 1996, 29, 441.
- [54] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, Angew. Chem. 2001, 113, 2446;
 Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2382.
- [55] S. Melandri, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 13901.
- [56] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, Acta Crystallogr. 1990, B46, 256.
- [57] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, Acta Crystallogr. 1999, B55, 1030.
- [58] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, Crystallogr. Rev. 2002, 8, 1.
- [59] J. Bernstein, L. Shimoni, R. E. Davis, N.-L. Chang, Angew. Chem. 1995, 107, 1689; Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 1555.
- [60] M. C. Etter, J. Phys. Chem. 1991, 95, 4601.
- [61] W. D. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, Acta Crystallogr. 1999, B55, 1044.
- [62] D. E. Lynch, G. D. Jones, Acta Crystallogr. 2004, B60, 748.
- [63] M. C. Etter, Acc. Chem. Res. 1990, 23, 120.
- [64] I. D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallogr. 1985, B41, 244.
- [65] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr.* 2016, *B72*, 171.
- [66] I.D. Brown, "Accumulated table of bond valence parameters", zu finden unter https://www.iucr.org/__data/assets/file/0011/150779/bvparm2020.cif, 2020, zuletzt zugegriffen am 08.03.2023.
- [67] D. Altermatt, I. D. Brown, Acta Crystallogr. 1985, B41, 240.
- [68] I. D. Brown, Chem. Soc. Rev. 1978, 7, 359.
- [69] I. D. Brown, Acta Crystallogr. 1992, B48, 553.
- [70] I. D. Brown, *IUCrJ* 2017, 4, 514.
- [71] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 173.
- [72] S. Adams, Solid State Ion. 2004, 168, 281.
- [73] W. F. Kuhs, M. S. Lehmann, J. Phys. Chem. 1983, 87, 4312.

- [74] S. J. Grabowski, J. Mol. Struct. 2000, 552, 153.
- [75] I. D. Brown, Chem. Rev. 2009, 109, 6858.
- [76] G. A. Jeffrey, An introduction to hydrogen bonding, Oxford University Press, New York, Oxford, 1997.
- [77] A. Werner, A. Vilmos, Z. Anorg. Chem. 1899, 21, 145.
- [78] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, Science 1971, 172, 567.
- [79] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [80] M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, Angew. Chem. 1968, 80, 986; Angew. Chem. Int. Ed. 1968, 7, 919.
- [81] S. Grimme, Angew. Chem. 2008, 120, 3478; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3430.
- [82] G. Brauer (Hrsg.) Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. In drei Bänden, Enke, Stuttgart, **1981**.
- [83] P. Judeinstein, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 1996, 6, 511.
- [84] J. Graf, W. Frank, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1894.
- [85] T. Hahn, W. Frank, Acta Crystallogr. 2007, E64, m257.
- [86] M. Bujak, W. Frank, Z. Kristallogr. N. Cryst. 2014, 229, 147.
- [87] M. Bujak, W. Frank, Z. Kristallogr. N. Cryst. 2014, 229.
- [88] M. Lichte, F. Thoelen, W. Frank, Z. Kristallogr. Suppl. 2018, 38, 98.
- [89] M. Lichte, F. Freese, W. Frank, Z. Kristallogr. Suppl. 2019, 39, 114.
- [90] F. Thoelen, W. Frank, Acta Crystallogr. 2019, E75, 557.
- [91] R. Zhang, X. Mao, Y. Yang, S. Yang, W. Zhao, T. Wumaier, D. Wei, W. Deng, K. Han, *Angew. Chem.* 2019, 131, 2751; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 131, 2751.
- [92] L. Mao, H. Tsai, W. Nie, L. Ma, J. Im, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, F. Hao,M. R. Wasielewski, A. D. Mohite et al., *Chem. Mater.* 2016, 28, 7781.
- [93] M. Ghasemi, M. Lyu, M. Roknuzzaman, J.-H. Yun, M. Hao, D. He, Y. Bai, P. Chen, P. V. Bernhardt, K. Ostrikov et al., J. Mater. Chem. A 2019, 7, 20733.
- [94] D. Ma, Y. Fu, L. Dang, J. Zhai, I. A. Guzei, S. Jin, *Nano Res.* 2017, 10, 2117.
- [95] X. Zhang, G. Wu, W. Fu, M. Qin, W. Yang, J. Yan, Z. Zhang, X. Lu, H. Chen, Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1702498.
- [96] J. Blahusch, D. H. Fabini, A. Jiménez-Solano, B. V. Lotsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2021, 647, 857.

- [97] Y. Guo, S. Apergi, N. Li, M. Chen, C. Yin, Z. Yuan, F. Gao, F. Xie, G. Brocks, S. Tao et al., *Nat. Commun.* 2021, 12, 644.
- [98] M. E. Kamminga, H.-H. Fang, M. R. Filip, F. Giustino, J. Baas, G. R. Blake, M. A. Loi, T. T. M. Palstra, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4554.
- [99] L. Septiany, D. Tulip, M. Chislov, J. Baas, G. R. Blake, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 15151.
- [100] E. Elahi, G. Dastgeer, A. S. Siddiqui, S. A. Patil, M. W. Iqbal, P. R. Sharma, *Dalton trans.* **2022**, *51*, 797.
- [101] W. Frank, G. J. Reiß, Chem. Ber. 1996, 129, 1355.
- [102] G. J. Reiss, Acta Crystallogr. 2011, E67, o2684-5.
- [103] W. Frank, T. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 2008, 634, 2037.
- [104] W. Frank, G. J. Reiß, Z. Naturforsch. B 1996, 51, 1459.
- [105] M. Bujak, W. Frank, Z. Naturforsch. B 2002, 57, 1391.
- [106] G. J. Reiß, W. Frank, Z. Kristallogr. Suppl. 1999, 16, 57.
- [107] W. Frank, G. J. Reiss, Inorg. Chem. 1997, 36, 4593.
- [108] T. Hahn, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2008**.
- [109] C. Müller, W. Frank, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 2092.
- [110] J. van Megen, A. Heymann, W. Frank, Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, 640, 2368.
- [111] F. Puel, E. Verdurand, P. Taulelle, C. Bebon, D. Colson, J.-P. Klein, S. Veesler, Journal of Crystal Growth 2008, 310, 110.
- [112] M. Ding, J. Chang, J.-X. Mao, J. Zhang, X. Chen, J. Org. Chem. 2022, 87, 16230.
- [113] M. J. van Oort, M. A. White, *Thermochim. Acta* 1989, 139, 205.
- [114] C. F. Purchase, O. P. Goel, J. Org. Chem. 1991, 56, 457.
- [115] F. Freese, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [116] A.-E. Wang, Z. Chang, Y.-P. Liu, P.-Q. Huang, Chin. Chem. Lett. 2015, 26, 1055.
- [117] C. Romas, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [118]Y. Hasegawa, H. Seki, I. Tomita, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1991**, *10*, 313.
- [119] J. Łubkowski, J. Błażejowski, Thermochim. Acta 1987, 121, 413.
- [120] K. V. Yusenko, V. V. Zvereva, S. A. Martynova, I. P. Asanov, C. La Fontaine, O. Roudenko, A. I. Gubanov, P. E. Plyusnin, S. V. Korenev, T. I. Asanova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22, 22923.

- [121] E. V. Makotchenko, I. A. Baidina, P. E. Plusnin, L. A. Sheludyakova, Y. V. Shubin,S. V. Korenev, *Russ. J. Coord. Chem.* 2007, 33, 45.
- [122] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. Siddiqui, C. Femoni, A. Steiner, N. Winterton, Inorg. Chem. 2001, 40, 795.
- [123] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [124] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, Spektroskopie. Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, 2. Aufl., Pearson Education Deutschland GmbH, München, 2012.
- [125] S. Löw, J. Becker, C. Würtele, A. Miska, C. Kleeberg, U. Behrens, O. Walter, S. Schindler, Chem. Eur. J. 2013, 19, 5342.
- [126] J. B. Geri, N. K. Szymczak, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 12808.
- [127] M. Sutter, L. Pehlivan, R. Lafon, W. Dayoub, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3020.
- [128] K. Miyamoto, Y. Sakai, S. Goda, M. Ochiai, Chem. Commun. 2012, 48, 982.
- [129]B. D. James, M. Bakalova, J. Liesegang, W. M. Reiff, D. C. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 169.
- [130]K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 6. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [131] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1978, 74, 2063.
- [132] M. Rademeyer, Acta Crystallogr. 2004, C60, m55-6.
- [133] D. G. Billing, A. Lemmerer, M. Rademeyer, *Acta Crystallogr.* 2007, C63, m101-4.
- [134] F. Laves, Angew. Chem. 1944, 57, 30.
- [135] F. H. Laves, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1980, 151, 21.
- [136] G. J. Reiß, Acta Crystallogr. 2002, E58, m47-m50.
- [137] D. Kessler, G. J. Reiss, Z. Kristallogr. N. Cryst. 2014, 229, 101.
- [138] A. Sanchis-Perucho, J. Martínez-Lillo, Dalton trans. 2019, 48, 13925.
- [139]L. García-Rodríguez, A. Rute-Pérez, J. R. Piñero, C. González-Silgo, *Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 565.
- [140] D. J. Cram, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1988**, 27, 1009; Angew. Chem. **1988**, 100, 1041.

- [141] T. Asanova, I. Asanov, A. Zadesenets, E. Filatov, P. Plyusnin, E. Gerasimov, S. Korenev, J. Therm. Anal. Calorim. (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry) 2016, 123, 1183.
- [142] S. Pourjafari Amyab, E. Saievar-Iranizad, A. Bayat, RSC Adv. 2016, 6, 41937.
- [143] J. M. Delafontaine, P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, R. Julien, *Acta Crystallogr.* 1987, C43, 1048.
- [144] M. Jankowska-Wajda, O. Bartlewicz, A. Walczak, A. R. Stefankiewicz, H. Maciejewski, J. Catal. 2019, 374, 266.
- [145] F. Piccinelli, M. Bettinelli, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, A. Dolmella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2246.
- [146] M. Katada, H. Kanno, H. Sano, *Polyhedron* **1983**, *2*, 104.
- [147] G. J. Reiss, C. Helmbrecht, Acta Crystallogr. 2012, E68, m1402-3.
- [148] M. Rademeyer, Acta Crystallogr. 2004, E60, m345-m347.
- [149] M. Rademeyer, A. Lemmerer, D. G. Billing, *Acta Crystallogr.* 2007, C63, m289-92.
- [150] S. Milione, V. Bertolasi, Tetrahedron Letters 2011, 52, 3570.
- [151]Y. Jin, C.-H. Yu, Y.-F. Wang, S.-C. Li, W. Zhang, Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, 640, 1499.
- [152] S. M. Närhi, J. Kostamo, J. Asikkala, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online* **2012**, *68*, m748.
- [153]I. D. Brown, The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model, 2. Aufl., Oxford University Press USA - OSO, Oxford, 2016.
- [154] S. Cruz-Cruz, M. Rodríguez-Pastrana, S. Bernès, R. Gutiérrez-Pérez, *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online* **2004**, *60*, m342-m344.
- [155]B. L. Kindberg, E. L. Amma, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem 1975, 31, 1492.
- [156] B. B. Salah, F. Hajlaoui, K. Karoui, N. Audebrand, T. Roisnel, S. Freslon, N. Zouari, F. Jomni, *Materials Research Bulletin* **2023**, *164*, 112251.
- [157] Y. Yahsi, E. Gungor, H. Kara, Crystal Growth & Design 2015, 15, 2652.
- [158] X. Han, P. Cheng, R. Shi, Y. Zheng, S. Qi, J. Xu, X.-H. Bu, *Materials horizons* 2023, 10, 1005.
- [159] M. Essid, Z. Aloui, V. Ferretti, S. Abid, F. Lefebvre, M. Rzaigui, C. B. Nasr, *Inorg. Chim. Acta* 2017, 457, 122.
- [160] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. 1970, B26, 1046.

[161] O. Knop, T. S. Cameron, M. A. James, M. Falk, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1620.

- [162] M. Bettinelli, L. Di Sipio, G. Valle, C. Aschieri, G. Ingletto, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1989, 188, 155.
- [163] A. S. Bhalla, L. E. Cross, J. Appl. Crystallogr. 1974, 7, 304.
- [164] A. Lemmerer, D. G. Billing, S. A. Reisinger, Acta Crystallogr. 2007, C63, m97m100.
- [165] Z.-J. Zhang, G.-C. Guo, L.-Z. Cai, G.-W. Zhou, B. Liu, W.-T. Chen, A.-Q. Wu, M.-L. Fu, J.-S. Huang, CCDC 238229: Experimental Crystal Structure Determination, Cambridge Crystallographic Data Centre, 2005.
- [166] A. H. Arkenbout, A. Meetsma, T. T. M. Palstra, Acta Crystallogr. 2007, E63, o2987-o2987.
- [167] E. Horn, E. R. T. Tiekink, G. P. Jones, B. P. Naiola, L. G. Paleg, *Acta Crystallogr.* 1990, *C46*, 1575.
- [168] M. Topper, M. L. McLaughlin, F. R. Fronczek, *CCDC 666125: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2008**.
- [169] Da Chen, S. Hao, L. Fan, Y. Guo, J. Yao, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, J. Zhao,Q. Liu, *Chem. Mater.* 2021, 33, 8106.
- [170] IPDS Software, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2000.

[171] APEX2. v2014.11-0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2014.

- [172] XPREP, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, 1997.
- [173] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2008, A64, 112.
- [174] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2015, C71, 3.
- [175] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2015, A71, 3.

[176] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, J. Appl. Crystallogr. 2011, 44, 1281.

[177] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.

9 Anhang

Tabelle 55: Aus der EKSA von **1** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$^{A^2}$].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$
lr1	0,74509(2)	0,24727(2)	0,51211(2)	0,01563(5)
CI1	0,96788(13)	0,33599(8)	0,46118(4)	0,0222(2)
CI2	0,52349(13)	0,33297(8)	0,44889(4)	0,0225(2)
CI3	0,96725(13)	0,15929(8)	0,57375(4)	0,0215(2)
Cl4	0,74861(14)	0,10139(8)	0,44391(5)	0,0248(2)
CI5	0,73951(14)	0,39342(8)	0,57913(5)	0,0247(2)
CI6	0,51928(14)	0,16344(8)	0,56207(5)	0,0263(2)
N1	0,2934(6)	0,4248(3)	0,56293(18)	0,0254(8)
N2	0,1951(5)	0,1024(3)	0,44719(14)	0,0238(8)
H2A	0,1865	0,1737	0,4568	0,036*
H2B	0,2626	0,0676	0,4769	0,036*
H2C	0,0848	0,0725	0,4434	0,036*
C1	0,2058(6)	0,4140(4)	0,6213(2)	0,0316(11)
H11	0,1791	0,3367	0,6283	0,038*
H12	0,0920	0,4541	0,6180	0,038*
C2	0,3223(6)	0,4573(3)	0,67509(18)	0,0222(9)
C3	0,4315(6)	0,3881(4)	0,7101(2)	0,0305(10)
H30	0,4399	0,3142	0,6988	0,037*
C4	0,5291(6)	0,4256(5)	0,7618(2)	0,0394(12)
H40	0,6031	0,3774	0,7857	0,047*
C5	0,5176(7)	0,5330(5)	0,7780(2)	0,0425(14)
H50	0,5835	0,5587	0,8133	0,051*
C6	0,4107(8)	0,6039(4)	0,7430(2)	0,0457(14)
H60	0,4052	0,6781	0,7539	0,055*
C7	0,3118(6)	0,5658(3)	0,6919(2)	0,0297(10)
H70	0,2366	0,6139	0,6684	0,036*
C8	0,2797(6)	0,0916(3)	0,38844(17)	0,0232(9)
H81	0,2971	0,0138	0,3798	0,028*
H82	0,3981	0,1264	0,3924	0,028*
C9	0,1697(5)	0,1426(3)	0,33563(18)	0,0199(8)

C10	0,0532(6)	0,0804(3)	0,29857(18)	0,0235(9)
H100	0,0369	0,0061	0,3079	0,028*
C11	-0,0397(6)	0,1250(4)	0,24814(19)	0,0313(11)
H110	-0,1179	0,0810	0,2231	0,038*
C12	-0,0187(6)	0,2340(4)	0,2342(2)	0,0354(12)
H120	-0,0821	0,2648	0,1997	0,042*
C13	0,0972(7)	0,2975(4)	0,2718(2)	0,0360(12)
H130	0,1114	0,3721	0,2627	0,043*
C14	0,1917(6)	0,2531(3)	0,32211(19)	0,0273(9)
H140	0,2703	0,2968	0,3472	0,033*
H1A	0,327(8)	0,494(5)	0,556(2)	0,07(2)*
H1B	0,232(8)	0,402(5)	0,530(3)	0,07(2)*
H1C	0,396(8)	0,388(5)	0,564(3)	0,07(2)*

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 56: Aus der EKSA von **1** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
lr1	0,01439(8)	0,01469(7)	0,01747(8)	0,00109(6)	-0,00112(5)	0,00037(6)
CI1	0,0196(5)	0,0229(5)	0,0243(5)	-0,0009(4)	0,0030(4)	0,0041(4)
CI2	0,0208(5)	0,0229(5)	0,0228(5)	0,0048(4)	-0,0041(4)	0,0023(4)
CI3	0,0197(5)	0,0215(5)	0,0225(5)	0,0040(4)	-0,0040(4)	0,0015(4)
Cl4	0,0242(6)	0,0213(5)	0,0277(6)	0,0035(4)	-0,0056(4)	-0,0078(4)
CI5	0,0211(5)	0,0259(5)	0,0267(6)	0,0033(4)	-0,0011(4)	-0,0091(4)
Cl6	0,0201(5)	0,0276(5)	0,0314(6)	-0,0030(4)	0,0033(4)	0,0085(4)
N1	0,027(2)	0,024(2)	0,025(2)	0,0021(17)	0,0017(17)	-0,0038(16)
N2	0,027(2)	0,0260(18)	0,0178(18)	0,0055(15)	-0,0005(15)	0,0003(14)
C1	0,024(3)	0,038(3)	0,033(3)	-0,015(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C2	0,018(2)	0,025(2)	0,024(2)	-0,0031(17)	0,0038(17)	0,0001(16)
C3	0,029(3)	0,032(2)	0,032(3)	0,007(2)	0,010(2)	-0,0028(19)
C4	0,021(3)	0,071(4)	0,027(3)	0,008(3)	0,007(2)	0,006(3)
C5	0,028(3)	0,077(4)	0,023(3)	-0,021(3)	0,003(2)	-0,012(3)

C6	0,059(4)	0,035(3)	0,045(3)	-0,022(3)	0,018(3)	-0,020(2)
C7	0,036(3)	0,019(2)	0,034(3)	-0,0021(19)	0,008(2)	0,0063(18)
C8	0,024(2)	0,026(2)	0,020(2)	0,0044(18)	0,0017(17)	-0,0004(17)
C9	0,017(2)	0,023(2)	0,021(2)	0,0024(16)	0,0038(16)	0,0011(16)
C10	0,024(2)	0,025(2)	0,022(2)	-0,0014(18)	0,0041(17)	-0,0001(17)
C11	0,023(2)	0,050(3)	0,021(2)	-0,006(2)	-0,0013(18)	-0,008(2)
C12	0,029(3)	0,054(3)	0,023(2)	0,014(2)	0,0011(19)	0,008(2)
C13	0,045(3)	0,030(3)	0,033(3)	0,009(2)	0,005(2)	0,011(2)
C14	0,028(2)	0,026(2)	0,028(2)	-0,008(2)	-0,0023(17)	0,0006(19)

Tabelle 57: Aus der EKSA von **2** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$
lr1	0,25624(3)	0,48951(2)	0,74645(2)	0,03022(12)
CI1	0,0263(2)	0,53705(7)	0,65214(14)	0,0407(3)
N1	0,2522(9)	0,5668(3)	0,4098(5)	0,0433(13)
H1A	0,2263	0,5522	0,4778	0,065*
H1B	0,3731	0,5624	0,3945	0,065*
H1C	0,1839	0,5509	0,3555	0,065*
C1	0,2081(14)	0,6241(3)	0,4126(10)	0,064(3)
H11	0,2279	0,6389	0,3366	0,077*
H12	0,0767	0,6283	0,4307	0,077*
Cl2	0,4874(2)	0,44202(7)	0,84041(14)	0,0398(3)
N2	0,7585(10)	0,5559(2)	0,9078(6)	0,0440(13)
H2A	0,7037	0,5400	0,8480	0,066*
H2B	0,7140	0,5421	0,9728	0,066*
H2C	0,8815	0,5506	0,9047	0,066*
C2	0,3154(17)	0,6540(4)	0,4931(12)	0,080(4)
H21	0,4459	0,6514	0,4715	0,096*
H22	0,3028	0,6372	0,5678	0,096*
CI3	0,4851(2)	0,54200(8)	0,66586(15)	0,0425(4)
C3	0,2673(12)	0,7118(3)	0,5053(7)	0,0475(17)
Cl4	0,0277(2)	0,43714(8)	0,82871(14)	0,0425(4)

C4	0,1832(13)	0,7308(5)	0,6039(7)	0,061(3)
H40	0,1463	0,7067	0,6602	0,073*
CI5	0,2381(2)	0,54698(7)	0,90073(14)	0,0416(3)
C5	0,1530(13)	0,7836(5)	0,6207(8)	0,064(3)
H50	0,0979	0,7953	0,6885	0,076*
CI6	0,2727(2)	0,43305(7)	0,59172(13)	0,0412(3)
C6	0,2037(12)	0,8202(4)	0,5378(9)	0,059(2)
H60	0,1847	0,8567	0,5491	0,070*
C7	0,2823(10)	0,8017(3)	0,4389(8)	0,0477(17)
H70	0,3153	0,8258	0,3816	0,057*
C8	0,3131(11)	0,7489(4)	0,4228(7)	0,0461(17)
H80	0,3666	0,7374	0,3544	0,055*
C9	0,7193(12)	0,6138(3)	0,9044(7)	0,0467(16)
H91	0,7578	0,6300	0,9764	0,056*
H92	0,5859	0,6195	0,8951	0,056*
C10	0,8209(12)	0,6397(3)	0,8075(7)	0,0491(17)
H101	0,7904	0,6211	0,7368	0,059*
H102	0,9544	0,6361	0,8205	0,059*
C11	0,7740(9)	0,6983(3)	0,7936(6)	0,0378(13)
C12	0,6877(11)	0,7151(4)	0,6920(6)	0,0458(16)
H120	0,6556	0,6900	0,6363	0,055*
C13	0,6497(11)	0,7682(4)	0,6734(7)	0,0479(17)
H130	0,5917	0,7790	0,6055	0,057*
C14	0,6969(11)	0,8048(3)	0,7540(7)	0,0493(17)
H140	0,6736	0,8410	0,7412	0,059*
C15	0,7791(10)	0,7885(3)	0,8546(7)	0,0431(15)
H150	0,8091	0,8138	0,9103	0,052*
C16	0,8175(10)	0,7363(3)	0,8745(6)	0,0424(15)
H160	0,8736	0,7261	0,9434	0,051*

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

9 Anhang

Tabelle 58: Aus der EKSA von 2 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U ¹²	<i>U</i> ¹³	U ²³
lr1	0,02650(16)	0,04076(18)	0,02339(15)	-0,00084(7)	-0,00064(9)	0,00125(7)
CI1	0,0361(7)	0,0507(9)	0,0352(7)	0,0068(6)	-0,0071(6)	0,0015(6)
N1	0,045(3)	0,048(3)	0,037(3)	-0,002(3)	0,000(2)	-0,006(2)
C1	0,069(6)	0,046(4)	0,077(6)	0,008(4)	-0,035(5)	-0,018(4)
CI2	0,0344(7)	0,0516(9)	0,0335(7)	0,0032(6)	-0,0077(6)	0,0056(6)
N2	0,051(3)	0,039(3)	0,042(3)	-0,004(2)	0,002(3)	0,002(2)
C2	0,085(7)	0,046(5)	0,108(9)	0,002(5)	-0,054(7)	-0,002(5)
CI3	0,0353(7)	0,0530(9)	0,0392(8)	-0,0074(6)	0,0009(6)	0,0100(7)
C3	0,051(4)	0,038(3)	0,053(4)	0,002(3)	-0,013(3)	-0,002(3)
Cl4	0,0363(7)	0,0589(10)	0,0323(7)	-0,0114(7)	0,0013(6)	0,0046(7)
C4	0,048(4)	0,098(8)	0,035(4)	-0,022(5)	-0,007(3)	0,017(4)
CI5	0,0439(8)	0,0497(9)	0,0311(7)	-0,0007(7)	-0,0044(6)	-0,0078(6)
C5	0,045(4)	0,099(8)	0,048(4)	0,014(5)	-0,007(4)	-0,025(5)
Cl6	0,0421(8)	0,0529(9)	0,0287(6)	0,0018(7)	-0,0001(6)	-0,0056(6)
C6	0,045(4)	0,065(5)	0,066(5)	0,011(4)	-0,011(4)	-0,024(5)
C7	0,037(3)	0,052(4)	0,054(4)	-0,006(3)	-0,001(3)	0,007(3)
C8	0,038(3)	0,060(5)	0,040(3)	0,008(3)	-0,001(3)	-0,002(3)
C9	0,052(4)	0,045(4)	0,043(4)	0,007(3)	0,006(3)	0,006(3)
C10	0,048(4)	0,045(4)	0,054(4)	0,003(3)	0,009(3)	0,002(3)
C11	0,033(3)	0,043(3)	0,037(3)	0,001(2)	0,003(2)	0,004(3)
C12	0,044(4)	0,059(4)	0,035(3)	-0,007(3)	-0,001(3)	-0,003(3)
C13	0,037(3)	0,068(5)	0,039(3)	0,002(3)	0,000(3)	0,010(3)
C14	0,040(3)	0,048(4)	0,060(5)	0,005(3)	0,004(3)	0,012(3)
C15	0,032(3)	0,045(3)	0,052(4)	-0,002(3)	0,001(3)	-0,005(3)
C16	0,038(3)	0,056(4)	0,033(3)	-0,002(3)	-0,001(3)	0,005(3)

9 Anhang

Tabelle 59: Aus der EKSA von 3 erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²]; zusätzliche Angabe des Besetzungsfaktors der Atome mit Teilbesetzung.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$	Occ,(<1)
lr1	0,19874(4)	0,66997(2)	0,21298(2)	0,02466(7)	
lr2	0,69949(4)	0,88989(2)	0,07110(2)	0,02591(8)	
lr3	0,24339(4)	0,14853(2)	0,45448(2)	0,02435(7)	
lr4	0,72435(4)	0,42391(2)	0,34259(2)	0,02752(8)	
CI1	0,3721(3)	0,76100(10)	0,22039(6)	0,0411(5)	
CI2	-0,0908(3)	0,73572(10)	0,21395(5)	0,0371(5)	
CI3	0,1683(3)	0,62921(10)	0,27821(5)	0,0357(5)	
Cl4	0,0295(3)	0,57896(9)	0,20488(6)	0,0368(5)	
CI5	0,4871(3)	0,60313(9)	0,21195(5)	0,0359(5)	
CI6	0,2272(3)	0,71001(9)	0,14793(5)	0,0313(4)	
CI7	0,9400(3)	0,96481(9)	0,07282(5)	0,0362(5)	
CI8	0,4574(3)	0,97328(10)	0,07683(5)	0,0366(5)	
CI9	0,6896(3)	0,85323(9)	0,13660(5)	0,0339(4)	
CI10	0,4633(3)	0,81414(9)	0,06813(6)	0,0370(5)	
CI11	0,9397(3)	0,80415(9)	0,06614(5)	0,0371(5)	
CI12	0,7084(2)	0,92816(9)	0,00595(5)	0,0302(4)	
CI13	-0,0084(3)	0,22187(9)	0,46944(6)	0,0376(5)	
CI14	0,2420(3)	0,08611(9)	0,51686(5)	0,0336(4)	
CI15	0,0156(2)	0,07649(9)	0,44229(5)	0,0313(4)	
CI16	0,4958(2)	0,07523(9)	0,43869(6)	0,0354(5)	
CI17	0,2466(3)	0,20960(9)	0,39212(5)	0,0343(4)	
CI18	0,4672(3)	0,22068(9)	0,46621(6)	0,0365(5)	
CI19	0,9081(3)	0,50533(10)	0,35766(6)	0,0405(5)	
CI20	0,4431(3)	0,49229(10)	0,34782(6)	0,0389(5)	
CI21	0,6912(3)	0,36823(10)	0,40608(5)	0,0406(5)	
CI22	0,5391(3)	0,34212(9)	0,32740(6)	0,0406(5)	
CI23	1,0059(3)	0,35627(10)	0,33617(6)	0,0377(5)	
CI24	0,7592(3)	0,47803(9)	0,27919(5)	0,0334(4)	
N1	0,6730(9)	0,6386(3)	0,28952(19)	0,0399(17)	
H1A	0,6745	0,5925	0,2963	0,060*	
H1B	0,7933	0,6518	0,2811	0,060*	
H1C	0,5904	0,6537	0,2710	0,060*	

N2	0,2049(9)	0,3740(3)	0,41490(18)	0,0393(17)
H2A	0,3354	0,3701	0,4118	0,047*
H2B	0,1586	0,4086	0,3968	0,047*
H2C	0,1548	0,3345	0,4130	0,047*
N3	0,7273(8)	0,0685(3)	0,52317(17)	0,0335(15)
H3A	0,7843	0,0833	0,4999	0,050*
H3B	0,6029	0,0597	0,5211	0,050*
H3C	0,7915	0,0299	0,5350	0,050*
N4	-0,2421(9)	0,2086(3)	0,38560(18)	0,0404(17)
H4A	-0,3172	0,1910	0,4063	0,061*
H4B	-0,2868	0,2517	0,3756	0,061*
H4C	-0,1188	0,2093	0,3920	0,061*
N5	0,2695(9)	0,4570(3)	0,26803(17)	0,0360(16)
H5A	0,1950	0,4481	0,2898	0,054*
H5B	0,2423	0,5004	0,2554	0,054*
H5C	0,3958	0,4520	0,2733	0,054*
N6	0,7205(9)	0,6895(3)	0,13699(17)	0,0346(16)
H6A	0,7863	0,6897	0,1575	0,052*
H6B	0,5926	0,6871	0,1437	0,052*
H6C	0,7407	0,7283	0,1194	0,052*
N7	1,2182(9)	0,9081(3)	-0,00487(18)	0,0360(16)
H7A	1,2943	0,9429	-0,0048	0,054*
H7B	1,2138	0,8798	0,0182	0,054*
H7C	1,0973	0,9250	-0,0106	0,054*
N8	1,1752(9)	0,8738(3)	0,14579(18)	0,0374(16)
H8A	1,2575	0,8809	0,1250	0,056*
H8B	1,0575	0,8650	0,1393	0,056*
H8C	1,2212	0,8377	0,1631	0,056*
C1	0,6079(12)	0,6682(4)	0,3230(2)	0,042(2)
H1D	0,4807	0,6512	0,3331	0,050*
H1DE	0,7004	0,6528	0,3428	0,050*
C2	0,5930(13)	0,7447(5)	0,3130(3)	0,055(3)
H2D	0,5099	0,7610	0,3326	0,066*
H2DE	0,5284	0,7595	0,2891	0,066*

C3	0,7836(16)	0,7786(4)	0,3089(3)	0,061(3)
H3D	0,8735	0,7579	0,2918	0,074*
H3DE	0,7622	0,8274	0,2970	0,074*
C4	0,8753(13)	0,7728(5)	0,3452(3)	0,047(2)
C5	1,0327(14)	0,7296(5)	0,3555(3)	0,061(3)
H5	1,0909	0,7042	0,3383	0,073*
C6	1,1095(15)	0,7219(6)	0,3906(4)	0,078(4)
H6	1,2176	0,6914	0,3972	0,094*
C7	1,0270(16)	0,7590(6)	0,4158(4)	0,075(3)
H7	1,0766	0,7535	0,4398	0,090*
C8	0,8716(14)	0,8041(5)	0,4056(3)	0,059(3)
H8	0,8160	0,8303	0,4227	0,071*
C9	0,7974(13)	0,8113(5)	0,3713(3)	0,048(2)
H9	0,6914	0,8428	0,3647	0,058*
C16	0,6168(14)	0,6388(5)	0,4351(3)	0,059(3)
H16	0,7408	0,6465	0,4230	0,071*
C17	0,5382(13)	0,6769(4)	0,4595(3)	0,051(2)
H17	0,5975	0,7167	0,4617	0,061*
C18	0,3745(14)	0,6576(4)	0,4807(3)	0,056(3)
H18	0,3446	0,6756	0,5025	0,067*
C19	0,7325(11)	0,1222(4)	0,5454(2)	0,0339(19)
H19A	0,6663	0,1644	0,5318	0,041*
H19B	0,8683	0,1319	0,5472	0,041*
C20	0,6381(11)	0,1025(4)	0,5850(2)	0,037(2)
H20A	0,5090	0,0862	0,5832	0,045*
H20B	0,6194	0,1439	0,5954	0,045*
C21	0,7510(12)	0,0474(4)	0,6127(2)	0,045(2)
H21A	0,7373	0,0024	0,6069	0,054*
H21B	0,8894	0,0568	0,6098	0,054*
C22	0,6772(13)	0,0458(4)	0,6529(3)	0,048(2)
C23	0,5242(16)	0,0062(5)	0,6697(3)	0,066(3)
H23	0,4677	-0,0220	0,6563	0,079*
C24	0,455(2)	0,0085(6)	0,7061(4)	0,094(5)
H24	0,3507	-0,0181	0,7173	0,113*

C25	0,537(2)	0,0489(7)	0,7264(3)	0,086(4)
H25	0,4886	0,0504	0,7511	0,103*
C26	0,6861(19)	0,0858(6)	0,7103(3)	0,077(4)
H26	0,7443	0,1128	0,7241	0,093*
C27	0,7576(14)	0,0856(5)	0,6736(3)	0,056(3)
H27	0,8618	0,1128	0,6629	0,067*
C28	-0,2477(15)	0,1660(5)	0,3575(3)	0,064(3)
H28A	-0,2104	0,1183	0,3692	0,076*
H28B	-0,3809	0,1674	0,3495	0,076*
C29	-0,1211(19)	0,1886(6)	0,3252(3)	0,085(4)
H29A	0,0125	0,1863	0,3331	0,102*
H29B	-0,1567	0,2367	0,3138	0,102*
C30	-0,130(2)	0,1456(7)	0,2959(4)	0,111(5)
H30A	-0,2624	0,1483	0,2874	0,133*
H30B	-0,0939	0,0975	0,3069	0,133*
C31	0,0098(18)	0,1725(6)	0,2625(3)	0,083(4)
C32	-0,0271(18)	0,2352(6)	0,2366(3)	0,079(4)
H32	-0,1397	0,2625	0,2405	0,095*
C33	0,098(2)	0,2569(6)	0,2061(4)	0,084(4)
H33	0,0657	0,2974	0,1883	0,101*
C34	0,2654(19)	0,2213(6)	0,2011(4)	0,090(4)
H34	0,3488	0,2366	0,1796	0,108*
C35	0,3178(18)	0,1616(6)	0,2274(4)	0,089(4)
H35	0,4361	0,1371	0,2237	0,107*
C36	0,1960(18)	0,1390(6)	0,2586(3)	0,083(4)
H36	0,2357	0,1012	0,2774	0,099*
C37	0,2291(12)	0,4085(4)	0,2442(2)	0,038(2)
H37A	0,0919	0,4147	0,2383	0,046*
H37B	0,2518	0,3613	0,2586	0,046*
C38	0,3555(11)	0,4189(4)	0,2075(2)	0,039(2)
H38A	0,2895	0,4019	0,1886	0,047*
H38B	0,3707	0,4682	0,1978	0,047*
C39	0,5528(11)	0,3830(4)	0,2121(2)	0,043(2)
H39A	0,5375	0,3335	0,2207	0,052*

H39B	0,6162	0,3985	0,2319	0,052*
C40	0,6833(12)	0,3957(4)	0,1761(2)	0,040(2)
C41	0,8288(11)	0,4425(4)	0,1710(3)	0,043(2)
H41	0,8476	0,4653	0,1904	0,052*
C42	0,9452(13)	0,4557(4)	0,1382(3)	0,051(2)
H42	1,0441	0,4868	0,1355	0,061*
C43	0,9186(14)	0,4242(6)	0,1097(3)	0,066(3)
H43	0,9989	0,4339	0,0873	0,079*
C44	0,7753(16)	0,3782(6)	0,1131(3)	0,069(3)
H44	0,7562	0,3567	0,0931	0,082*
C45	0,6595(13)	0,3641(5)	0,1467(3)	0,052(2)
H45	0,5626	0,3323	0,1494	0,062*
C46	0,7892(12)	0,6295(4)	0,1212(3)	0,045(2)
H46A	0,7841	0,5880	0,1415	0,054*
H46B	0,9251	0,6346	0,1118	0,054*
C47	0,6710(11)	0,6209(4)	0,0898(2)	0,0358(19)
H47A	0,7532	0,5977	0,0727	0,043*
H47B	0,6296	0,6664	0,0753	0,043*
C48	0,4916(11)	0,5797(4)	0,1034(2)	0,040(2)
H48A	0,5327	0,5328	0,1158	0,048*
H48B	0,4144	0,6005	0,1221	0,048*
C49	0,3673(11)	0,5775(4)	0,0713(2)	0,039(2)
C50	0,2395(11)	0,6316(4)	0,0580(2)	0,041(2)
H50	0,2288	0,6695	0,0696	0,049*
C51	0,1282(13)	0,6318(5)	0,0287(3)	0,054(3)
H51	0,0407	0,6693	0,0204	0,065*
C52	0,1420(14)	0,5771(6)	0,0106(3)	0,066(3)
H52	0,0670	0,5777	-0,0101	0,079*
C53	0,2683(16)	0,5222(5)	0,0238(3)	0,066(3)
H53	0,2784	0,4841	0,0124	0,079*
C54	0,3793(12)	0,5229(5)	0,0536(3)	0,052(2)
H54	0,4659	0,4852	0,0622	0,063*
C55	1,2989(11)	0,8697(4)	-0,0333(2)	0,040(2)
H55A	1,4282	0,8496	-0,0262	0,048*

H55B	1,3139	0,9015	-0,0580	0,048*
C56	1,1685(11)	0,8125(4)	-0,0365(2)	0,040(2)
H56A	1,2446	0,7797	-0,0490	0,047*
H56B	1,1272	0,7878	-0,0109	0,047*
C57	0,9880(11)	0,8386(4)	-0,0586(2)	0,039(2)
H57A	0,9188	0,8753	-0,0481	0,047*
H57B	1,0273	0,8578	-0,0852	0,047*
C58	0,8531(10)	0,7803(4)	-0,0564(2)	0,0349(19)
C59	0,8398(13)	0,7498(5)	-0,0868(3)	0,058(3)
H59	0,9142	0,7656	-0,1094	0,070*
C60	0,7180(16)	0,6960(6)	-0,0845(4)	0,078(3)
H60	0,7094	0,6757	-0,1053	0,094*
C61	0,6115(13)	0,6735(5)	-0,0514(3)	0,057(3)
H61	0,5299	0,6369	-0,0493	0,068*
C62	0,6217(12)	0,7034(5)	-0,0212(3)	0,052(3)
H62	0,5455	0,6878	0,0013	0,062*
C63	0,7424(11)	0,7560(4)	-0,0233(3)	0,044(2)
H63	0,7500	0,7757	-0,0022	0,053*
C64	1,1583(14)	0,9339(5)	0,1616(3)	0,059(3)
H64A	1,1088	0,9732	0,1427	0,070*
H64B	1,2870	0,9442	0,1680	0,070*
C65	1,0225(17)	0,9232(5)	0,1967(3)	0,073(3)
H65A	0,9068	0,9015	0,1918	0,088*
H65B	1,0875	0,8916	0,2174	0,088*
C66	0,9608(18)	0,9870(5)	0,2091(4)	0,095(5)
H66A	1,0787	1,0075	0,2141	0,114*
H66B	0,8866	0,9740	0,2335	0,114*
C67	0,8417(16)	1,0428(5)	0,1843(3)	0,065(3)
C68	0,8697(16)	1,1109(5)	0,1813(3)	0,067(3)
H68	0,9715	1,1224	0,1942	0,080*
C69	0,7586(17)	1,1632(6)	0,1605(3)	0,074(3)
H69	0,7809	1,2092	0,1602	0,088*
C70	0,6125(19)	1,1474(7)	0,1400(3)	0,083(4)
H70	0,5368	1,1818	0,1245	0,100*

C71	0,5836(18)	1,0787(7)	0,1433(3)	0,084(4)	
H71	0,4841	1,0663	0,1301	0,101*	
C72	0,6942(18)	1,0286(6)	0,1649(4)	0,077(3)	
H72	0,6677	0,9825	0,1666	0,092*	
C10	0,150(3)	0,3880(8)	0,4521(5)	0,0420(16)	0,547(7)
H10A	0,1773	0,3466	0,4716	0,050*	0,547(7)
H10B	0,0092	0,3993	0,4538	0,050*	0,547(7)
C11	0,257(2)	0,4465(7)	0,4595(5)	0,0420(16)	0,547(7)
H11A	0,3958	0,4383	0,4533	0,050*	0,547(7)
H11B	0,2410	0,4461	0,4866	0,050*	0,547(7)
C12	0,192(2)	0,5175(6)	0,4375(4)	0,0420(16)	0,547(7)
H12A	0,0549	0,5274	0,4442	0,050*	0,547(7)
H12B	0,2057	0,5187	0,4102	0,050*	0,547(7)
C13	0,316(2)	0,5722(7)	0,4465(4)	0,0420(16)	0,547(7)
C14	0,245(2)	0,6120(7)	0,4723(4)	0,043(3)	0,547(7)
H14	0,1182	0,6085	0,4834	0,052*	0,547(7)
C15	0,501(2)	0,5864(8)	0,4287(6)	0,043(3)	0,547(7)
H15	0,5518	0,5596	0,4116	0,052*	0,547(7)
C10	0,115(3)	0,4008(10)	0,4482(6)	0,0420(16)	0,453(7)
H10C	0,1572	0,3706	0,4718	0,050*	0,453(7)
H10D	-0,0271	0,4002	0,4484	0,050*	0,453(7)
C11	0,172(2)	0,4739(9)	0,4467(6)	0,0420(16)	0,453(7)
H11C	0,1612	0,5011	0,4208	0,050*	0,453(7)
H11D	0,0805	0,4948	0,4634	0,050*	0,453(7)
C12	0,377(2)	0,4761(8)	0,4586(5)	0,0420(16)	0,453(7)
H12C	0,4696	0,4570	0,4413	0,050*	0,453(7)
H12D	0,3898	0,4476	0,4842	0,050*	0,453(7)
C13	0,428(2)	0,5502(8)	0,4583(5)	0,0420(16)	0,453(7)
C14	0,341(3)	0,5871(8)	0,4834(5)	0,043(3)	0,453(7)
H14A	0,2557	0,5650	0,5031	0,052*	0,453(7)
C15	0,576(3)	0,5743(8)	0,4333(7)	0,043(3)	0,453(7)
H15A	0,6431	0,5493	0,4168	0,052*	0,453(7)

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

9 Anhang

Tabelle 60: Aus der EKSA von **3** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
lr1	0,01971(14)	0,02821(15)	0,02281(15)	-0,00357(11)	-0,00059(11)	0,00186(12)
lr2	0,01934(14)	0,02952(15)	0,02473(15)	-0,00638(11)	-0,00135(11)	0,00454(12)
lr3	0,01659(13)	0,02404(14)	0,02940(16)	-0,00444(11)	-0,00008(11)	0,00131(12)
lr4	0,01793(14)	0,03077(15)	0,02863(16)	-0,00342(11)	0,00045(11)	0,00479(12)
CI1	0,0417(11)	0,0382(11)	0,0433(12)	-0,0136(9)	-0,0122(9)	-0,0023(9)
CI2	0,0272(9)	0,0435(11)	0,0350(11)	0,0082(8)	-0,0005(8)	0,0001(9)
CI3	0,0337(10)	0,0455(11)	0,0222(9)	-0,0001(8)	-0,0002(8)	0,0037(8)
Cl4	0,0353(10)	0,0346(10)	0,0379(11)	-0,0126(8)	-0,0079(8)	0,0031(9)
CI5	0,0241(9)	0,0402(10)	0,0367(11)	0,0027(8)	0,0019(8)	0,0034(9)
CI6	0,0316(9)	0,0357(10)	0,0222(9)	-0,0022(8)	0,0005(7)	0,0026(8)
CI7	0,0304(10)	0,0376(10)	0,0369(11)	-0,0155(8)	-0,0103(8)	0,0064(9)
CI8	0,0289(10)	0,0404(10)	0,0342(11)	0,0024(8)	-0,0003(8)	0,0037(9)
CI9	0,0357(10)	0,0366(10)	0,0249(10)	-0,0055(8)	-0,0039(8)	0,0048(8)
CI10	0,0303(10)	0,0393(10)	0,0375(11)	-0,0168(8)	-0,0050(8)	0,0053(9)
CI11	0,0295(10)	0,0371(10)	0,0377(11)	0,0019(8)	0,0037(8)	0,0038(9)
CI12	0,0300(9)	0,0336(9)	0,0233(9)	-0,0069(8)	-0,0019(7)	0,0034(8)
CI13	0,0283(10)	0,0341(10)	0,0464(12)	0,0026(8)	0,0074(9)	-0,0048(9)
CI14	0,0282(9)	0,0384(10)	0,0289(10)	-0,0053(8)	-0,0007(8)	0,0047(8)
CI15	0,0217(9)	0,0308(9)	0,0411(11)	-0,0091(7)	-0,0025(8)	-0,0046(8)
CI16	0,0212(9)	0,0339(10)	0,0473(12)	0,0002(7)	0,0034(8)	-0,0028(9)
CI17	0,0279(9)	0,0375(10)	0,0315(10)	-0,0056(8)	-0,0035(8)	0,0074(8)
CI18	0,0308(10)	0,0359(10)	0,0433(12)	-0,0146(8)	-0,0036(8)	-0,0050(9)
CI19	0,0330(10)	0,0430(11)	0,0435(12)	-0,0111(9)	-0,0094(9)	-0,0005(9)
CI20	0,0244(9)	0,0420(11)	0,0453(12)	0,0033(8)	0,0042(8)	-0,0024(9)
CI21	0,0357(10)	0,0481(11)	0,0295(11)	-0,0060(9)	0,0006(8)	0,0101(9)
CI22	0,0297(10)	0,0332(10)	0,0549(13)	-0,0078(8)	-0,0115(9)	0,0037(9)
CI23	0,0226(9)	0,0397(10)	0,0431(12)	0,0027(8)	0,0024(8)	0,0050(9)
CI24	0,0311(10)	0,0360(10)	0,0270(10)	-0,0007(8)	0,0000(8)	0,0050(8)
N1	0,036(4)	0,038(4)	0,044(4)	-0,006(3)	-0,006(3)	-0,004(3)
N2	0,034(4)	0,038(4)	0,047(4)	-0,009(3)	0,008(3)	-0,013(3)
N3	0,027(3)	0,039(4)	0,034(4)	-0,010(3)	0,004(3)	-0,007(3)
N4	0,031(4)	0,049(4)	0,035(4)	-0,006(3)	0,002(3)	0,005(3)

N5	0,034(4)	0,041(4)	0,029(4)	-0,004(3)	-0,003(3)	0,002(3)
N6	0,029(3)	0,037(4)	0,033(4)	-0,012(3)	0,002(3)	0,002(3)
N7	0,032(4)	0,030(3)	0,042(4)	-0,003(3)	-0,011(3)	0,002(3)
N8	0,035(4)	0,039(4)	0,038(4)	-0,003(3)	-0,008(3)	-0,006(3)
C1	0,039(5)	0,050(5)	0,038(5)	-0,014(4)	0,001(4)	-0,009(4)
C2	0,049(6)	0,056(6)	0,068(7)	0,015(5)	-0,020(5)	-0,029(5)
C3	0,105(9)	0,035(5)	0,044(6)	-0,011(5)	0,014(6)	-0,011(4)
C4	0,042(5)	0,057(6)	0,052(6)	-0,022(4)	0,010(4)	-0,026(5)
C5	0,045(6)	0,077(7)	0,071(8)	-0,009(5)	0,006(5)	-0,038(6)
C6	0,041(6)	0,107(9)	0,101(10)	0,006(6)	-0,019(6)	-0,054(8)
C7	0,063(7)	0,094(9)	0,087(9)	-0,014(6)	-0,016(6)	-0,054(7)
C8	0,045(6)	0,070(7)	0,077(8)	-0,015(5)	0,008(5)	-0,050(6)
C9	0,039(5)	0,058(6)	0,057(6)	-0,013(4)	0,007(4)	-0,030(5)
C16	0,055(6)	0,074(7)	0,049(6)	-0,007(5)	0,005(5)	-0,017(5)
C17	0,064(6)	0,046(5)	0,045(6)	-0,018(5)	-0,004(5)	-0,012(4)
C18	0,087(8)	0,046(5)	0,045(6)	-0,019(5)	0,006(5)	-0,029(5)
C19	0,029(4)	0,029(4)	0,040(5)	0,001(3)	0,006(3)	-0,002(4)
C20	0,031(4)	0,043(5)	0,035(5)	0,003(4)	0,001(4)	-0,005(4)
C21	0,048(5)	0,047(5)	0,035(5)	0,002(4)	0,008(4)	-0,001(4)
C22	0,057(6)	0,043(5)	0,040(5)	0,007(4)	0,002(5)	-0,005(4)
C23	0,089(8)	0,049(6)	0,055(7)	-0,022(5)	0,016(6)	0,000(5)
C24	0,098(10)	0,089(9)	0,086(10)	-0,013(8)	0,050(8)	-0,013(8)
C25	0,106(11)	0,086(9)	0,052(8)	0,006(8)	0,025(7)	0,000(7)
C26	0,110(10)	0,078(8)	0,049(7)	0,012(7)	-0,009(7)	-0,029(6)
C27	0,058(6)	0,071(6)	0,044(6)	-0,010(5)	-0,005(5)	-0,023(5)
C28	0,068(7)	0,067(7)	0,057(7)	0,002(6)	0,007(6)	-0,020(5)
C29	0,103(10)	0,082(8)	0,066(8)	-0,004(7)	0,019(7)	-0,013(7)
C30	0,120(12)	0,145(13)	0,082(10)	0,004(10)	-0,001(9)	-0,058(9)
C31	0,090(9)	0,097(9)	0,064(8)	-0,007(7)	0,026(7)	-0,030(7)
C32	0,097(9)	0,073(8)	0,069(8)	0,044(7)	-0,013(7)	-0,030(6)
C33	0,106(11)	0,055(7)	0,094(10)	-0,011(7)	-0,007(8)	-0,019(7)
C34	0,082(9)	0,066(8)	0,113(11)	-0,022(7)	0,008(8)	-0,001(8)
C35	0,073(8)	0,093(9)	0,097(10)	0,004(7)	0,015(7)	-0,023(8)
C36	0,093(9)	0,089(8)	0,058(7)	0,045(7)	-0,004(7)	-0,013(6)

C37	0,037(5)	0,041(5)	0,037(5)	-0,007(4)	0,004(4)	-0,009(4)
C38	0,036(5)	0,043(5)	0,036(5)	-0,005(4)	-0,001(4)	-0,005(4)
C39	0,036(5)	0,048(5)	0,045(5)	-0,009(4)	0,003(4)	-0,010(4)
C40	0,040(5)	0,039(5)	0,041(5)	0,001(4)	-0,004(4)	-0,012(4)
C41	0,036(5)	0,034(4)	0,058(6)	-0,003(4)	0,000(4)	-0,008(4)
C42	0,038(5)	0,047(5)	0,062(7)	-0,009(4)	0,000(5)	-0,001(5)
C43	0,046(6)	0,080(8)	0,062(7)	0,009(6)	0,020(5)	-0,006(6)
C44	0,071(8)	0,086(8)	0,057(7)	0,000(6)	0,002(6)	-0,035(6)
C45	0,041(5)	0,057(6)	0,065(7)	-0,012(4)	-0,004(5)	-0,024(5)
C46	0,036(5)	0,045(5)	0,052(6)	-0,007(4)	-0,002(4)	-0,008(4)
C47	0,037(4)	0,039(4)	0,032(5)	-0,013(4)	0,005(4)	-0,008(4)
C48	0,038(5)	0,043(5)	0,038(5)	-0,007(4)	-0,001(4)	-0,007(4)
C49	0,030(4)	0,042(5)	0,044(5)	-0,003(4)	0,004(4)	-0,007(4)
C50	0,039(5)	0,039(5)	0,043(5)	-0,004(4)	-0,001(4)	-0,007(4)
C51	0,044(5)	0,051(6)	0,060(7)	-0,012(4)	0,000(5)	0,005(5)
C52	0,054(6)	0,093(8)	0,050(7)	-0,032(6)	-0,017(5)	0,000(6)
C53	0,071(7)	0,068(7)	0,071(8)	-0,017(6)	-0,001(6)	-0,037(6)
C54	0,036(5)	0,051(6)	0,076(7)	-0,002(4)	-0,010(5)	-0,024(5)
C55	0,033(4)	0,038(4)	0,048(5)	-0,007(4)	0,005(4)	-0,008(4)
C56	0,034(4)	0,032(4)	0,051(5)	-0,001(3)	0,002(4)	-0,006(4)
C57	0,033(4)	0,041(5)	0,041(5)	-0,007(4)	-0,005(4)	-0,003(4)
C58	0,024(4)	0,035(4)	0,047(5)	0,002(3)	-0,005(4)	-0,012(4)
C59	0,049(6)	0,081(7)	0,050(6)	-0,011(5)	-0,003(5)	-0,024(5)
C60	0,065(7)	0,091(9)	0,097(10)	-0,020(6)	-0,012(7)	-0,053(7)
C61	0,044(6)	0,040(5)	0,086(8)	-0,005(4)	-0,015(6)	-0,010(5)
C62	0,041(5)	0,052(5)	0,058(7)	-0,016(4)	-0,011(5)	0,004(5)
C63	0,035(5)	0,050(5)	0,045(5)	0,000(4)	-0,005(4)	-0,004(4)
C64	0,063(6)	0,058(6)	0,059(7)	-0,031(5)	0,018(5)	-0,019(5)
C65	0,092(9)	0,065(7)	0,063(7)	-0,016(6)	-0,004(6)	-0,011(6)
C66	0,091(9)	0,053(7)	0,130(12)	0,009(6)	0,028(8)	-0,014(7)
C67	0,058(7)	0,061(7)	0,079(8)	-0,017(6)	0,027(6)	-0,025(6)
C68	0,071(7)	0,062(7)	0,076(8)	-0,015(6)	0,003(6)	-0,032(6)
C69	0,078(8)	0,059(7)	0,081(9)	-0,009(6)	0,003(7)	-0,011(6)
C70	0,085(9)	0,089(9)	0,065(8)	0,010(8)	0,016(7)	-0,004(7)

C71	0,073(8)	0,118(11)	0,071(9)	-0,030(8)	0,004(7)	-0,039(8)
C72	0,085(9)	0,060(7)	0,089(10)	-0,003(7)	0,002(7)	-0,026(7)
C10	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C11	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C12	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C13	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C14	0,049(8)	0,037(5)	0,041(6)	0,004(5)	0,007(5)	-0,008(4)
C15	0,049(8)	0,037(5)	0,041(6)	0,004(5)	0,007(5)	-0,008(4)
C10	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C11	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C12	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C13	0,041(4)	0,046(4)	0,041(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C14	0,049(8)	0,037(5)	0,041(6)	0,004(5)	0,007(5)	-0,008(4)
C15	0,049(8)	0,037(5)	0,041(6)	0,004(5)	0,007(5)	-0,008(4)

Tabelle 61: Aus der EKSA von **4** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$
lr1	0,74696(7)	0,51858(2)	0,24182(3)	0,02988(15)
CI1	0,9739(4)	0,47829(10)	0,1477(2)	0,0371(6)
Cl2	0,7321(5)	0,56764(11)	0,0893(3)	0,0432(7)
CI3	0,5166(4)	0,55680(11)	0,3385(3)	0,0396(6)
Cl4	0,5214(4)	0,47512(11)	0,1560(3)	0,0411(7)
CI5	0,9768(4)	0,56060(11)	0,3273(3)	0,0416(7)
CI6	0,7627(5)	0,46952(10)	0,3956(3)	0,0447(7)
N1	0,7470(16)	0,4387(3)	-0,0814(9)	0,042(2)
H1A	0,8347	0,4425	-0,1364	0,064*
H1B	0,7604	0,4596	-0,0261	0,064*
H1C	0,6331	0,4410	-0,1140	0,064*
N2	0,7549(18)	0,5415(4)	0,6126(10)	0,047(3)
H2A	0,7068	0,5286	0,5484	0,071*
H2B	0,6905	0,5325	0,6755	0,071*
H2C	0,8752	0,5335	0,6206	0,071*

C1	0,768(3)	0,3945(5)	-0,0289(13)	0,054(4)
H11	0,8944	0,3914	0,0020	0,064*
H12	0,6809	0,3918	0,0363	0,064*
C2	0,732(2)	0,3588(4)	-0,1113(13)	0,051(4)
H21	0,8185	0,3617	-0,1767	0,062*
H22	0,6053	0,3619	-0,1419	0,062*
C3	0,754(2)	0,3132(4)	-0,0584(12)	0,045(3)
H31	0,8806	0,3104	-0,0273	0,054*
H32	0,6674	0,3105	0,0070	0,054*
C4	0,719(2)	0,2763(5)	-0,1404(13)	0,053(4)
H41	0,7993	0,2809	-0,2083	0,064*
H42	0,5901	0,2787	-0,1674	0,064*
C5	0,7492(18)	0,2303(4)	-0,0988(12)	0,042(3)
C6	0,711(2)	0,1949(5)	-0,1716(13)	0,051(3)
H60	0,6670	0,2005	-0,2473	0,061*
C7	0,737(2)	0,1516(5)	-0,1360(14)	0,052(4)
H7	0,7125	0,1281	-0,1877	0,062*
C8	0,797(3)	0,1428(5)	-0,0266(16)	0,062(4)
H8	0,8067	0,1133	-0,0006	0,074*
C9	0,844(2)	0,1768(5)	0,0452(14)	0,055(4)
H9	0,8946	0,1708	0,1192	0,066*
C10	0,819(2)	0,2196(5)	0,0102(13)	0,055(4)
H10	0,8504	0,2427	0,0618	0,065*
C11	0,742(2)	0,5894(4)	0,6021(12)	0,047(3)
H111	0,6158	0,5973	0,5764	0,056*
H112	0,8290	0,5995	0,5421	0,056*
C12	0,784(2)	0,6133(4)	0,7127(12)	0,049(3)
H121	0,6969	0,6033	0,7728	0,059*
H122	0,9101	0,6056	0,7384	0,059*
C13	0,770(2)	0,6625(4)	0,7007(11)	0,045(3)
H131	0,6458	0,6699	0,6701	0,054*
H132	0,8616	0,6725	0,6435	0,054*
C14	0,800(3)	0,6878(5)	0,8122(13)	0,059(4)
H141	0,7196	0,6750	0,8721	0,070*

H142	0,9294	0,6833	0,8372	0,070*
C15	0,764(2)	0,7363(5)	0,8064(12)	0,049(3)
C16	0,677(2)	0,7580(6)	0,8974(14)	0,063(4)
H16	0,6398	0,7418	0,9633	0,075*
C17	0,644(2)	0,8031(6)	0,8926(16)	0,065(5)
H17	0,5837	0,8173	0,9548	0,078*
C18	0,700(2)	0,8277(6)	0,7975(17)	0,066(5)
H18	0,6815	0,8586	0,7946	0,079*
C19	0,780(2)	0,8065(6)	0,7109(15)	0,063(4)
H19	0,8156	0,8229	0,6449	0,076*
C20	0,816(2)	0,7615(5)	0,7123(14)	0,055(4)
H20	0,8750	0,7481	0,6486	0,066*

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 62: Aus der EKSA von **4** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
lr1	0,0300(2)	0,0336(2)	0,0260(2)	-0,0017(2)	0,00196(15)	-0,00099(18)
CI1	0,0307(14)	0,0406(15)	0,0401(13)	0,0039(12)	0,0075(11)	-0,0035(12)
CI2	0,0481(19)	0,0455(17)	0,0360(14)	0,0001(14)	0,0011(13)	0,0072(12)
CI3	0,0321(15)	0,0446(16)	0,0420(15)	0,0034(13)	0,0102(12)	-0,0072(12)
Cl4	0,0336(15)	0,0464(17)	0,0434(15)	-0,0072(13)	0,0027(12)	-0,0075(13)
CI5	0,0327(15)	0,0493(18)	0,0428(15)	-0,0081(14)	-0,0019(12)	-0,0086(13)
Cl6	0,058(2)	0,0422(17)	0,0338(14)	-0,0002(15)	0,0054(13)	0,0065(12)
N1	0,044(6)	0,036(6)	0,048(6)	0,001(5)	-0,002(5)	-0,002(5)
N2	0,058(8)	0,043(6)	0,041(6)	0,003(6)	0,006(5)	-0,005(5)
C1	0,071(11)	0,042(8)	0,048(8)	-0,003(7)	-0,007(7)	0,006(6)
C2	0,058(10)	0,041(8)	0,055(8)	0,004(7)	-0,003(7)	-0,009(6)
C3	0,047(8)	0,039(7)	0,050(7)	-0,006(6)	0,000(6)	0,004(6)
C4	0,060(10)	0,047(8)	0,053(8)	0,003(7)	0,002(7)	0,005(6)
C5	0,028(6)	0,045(7)	0,054(7)	-0,002(6)	0,003(6)	0,003(6)
C6	0,045(9)	0,051(8)	0,056(8)	-0,008(7)	0,004(7)	0,001(7)

C7	0,030(7)	0,055(9)	0,070(10)	0,000(6)	0,007(7)	-0,013(7)
C8	0,064(11)	0,043(8)	0,077(11)	0,002(8)	0,008(9)	0,006(7)
C9	0,062(10)	0,047(8)	0,057(9)	0,006(7)	0,013(7)	0,006(7)
C10	0,061(10)	0,053(9)	0,050(8)	0,000(8)	0,002(7)	0,001(7)
C11	0,056(9)	0,036(7)	0,048(7)	0,005(6)	0,002(6)	-0,008(6)
C12	0,064(10)	0,039(7)	0,044(7)	0,000(7)	0,007(7)	-0,004(6)
C13	0,043(8)	0,048(8)	0,044(7)	0,002(6)	-0,003(6)	0,001(6)
C14	0,076(12)	0,051(9)	0,048(8)	0,000(8)	0,010(8)	-0,007(6)
C15	0,046(8)	0,047(8)	0,052(8)	-0,004(7)	0,008(6)	-0,020(6)
C16	0,059(10)	0,080(12)	0,048(8)	-0,001(9)	0,018(7)	-0,014(8)
C17	0,049(10)	0,077(12)	0,069(10)	0,012(8)	-0,009(8)	-0,032(9)
C18	0,056(10)	0,052(9)	0,089(13)	0,008(8)	-0,020(9)	-0,020(9)
C19	0,057(11)	0,065(11)	0,067(10)	-0,008(8)	0,013(8)	0,000(8)
C20	0,055(10)	0,050(9)	0,060(9)	-0,001(7)	0,012(7)	-0,004(7)

Tabelle 63: Aus der EKSA von **5** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$
Pt1	0,5000	0,3646(7)	0,0000	0,02966(17)
C1	0,3726(16)	0,278(3)	0,3562(14)	0,069(5)
H1	0,4140	0,3814	0,3385	0,083*
N1	0,2017(9)	0,350(7)	0,1215(8)	0,040(4)
H1A	0,2620	0,3022	0,1020	0,061*
H1B	0,1975	0,4764	0,1090	0,061*
H1C	0,1419	0,2915	0,0840	0,061*
CI1	0,4495(9)	0,6106(9)	0,1042(9)	0,063(3)
CI2	0,3202(2)	0,358(3)	-0,0979(2)	0,0416(8)
C2	0,4204(19)	0,144(6)	0,423(2)	0,111(11)
H2	0,4968	0,1487	0,4462	0,133*
CI3	0,5517(7)	0,1338(8)	-0,1117(9)	0,060(3)
C3	0,365(3)	0,003(5)	0,459(2)	0,113(11)
H3	0,4002	-0,0775	0,5140	0,136*
C6	0,2590(12)	0,265(2)	0,3112(9)	0,043(3)
C4	0,251(3)	-0,024(3)	0,414(2)	0,102(10)
-----	------------	-----------	------------	-----------
H4	0,2124	-0,1314	0,4315	0,123*
C7	0,2078(17)	0,314(3)	0,2345(12)	0,070(6)
H7A	0,1842	0,4397	0,2562	0,083*
H7B	0,1434	0,2321	0,2313	0,083*
C5	0,1998(19)	0,112(3)	0,3423(13)	0,066(4)
H5	0,1243	0,1021	0,3146	0,080*

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 64: Aus der EKSA von 5 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
Pt1	0,0208(2)	0,0200(2)	0,0479(3)	0,000	0,00612(16)	0,000
C1	0,057(10)	0,091(13)	0,064(9)	-0,002(9)	0,026(8)	0,007(8)
N1	0,043(4)	0,031(13)	0,046(4)	-0,010(10)	0,006(3)	-0,002(7)
CI1	0,052(5)	0,057(4)	0,072(4)	0,027(4)	-0,010(3)	-0,023(3)
CI2	0,0247(9)	0,036(2)	0,0608(12)	0,004(4)	-0,0001(8)	-0,004(4)
C2	0,045(11)	0,18(3)	0,114(18)	0,037(15)	0,021(11)	0,06(2)
CI3	0,029(3)	0,056(4)	0,100(6)	-0,010(3)	0,022(4)	-0,047(4)
C3	0,10(2)	0,14(3)	0,098(17)	0,05(2)	0,024(15)	0,061(18)
C6	0,043(7)	0,060(8)	0,030(5)	0,005(6)	0,013(5)	0,011(5)
C4	0,18(3)	0,063(12)	0,085(14)	0,015(15)	0,077(18)	0,022(10)
C7	0,083(11)	0,078(16)	0,048(7)	-0,044(11)	0,014(7)	-0,008(7)
C5	0,084(13)	0,071(11)	0,044(7)	0,004(10)	0,014(7)	0,007(7)

Tabelle 65: Aus der EKSA von **6** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{iso} [a]/U _{eq} [b]
Pt1	0,25594(3)	0,50896(2)	0,24713(2)	0,0273(3)
CI1	0,0279(3)	0,46141(9)	0,15230(17)	0,0371(5)
CI2	0,4866(3)	0,55705(9)	0,34145(17)	0,0374(5)
CI3	0,0248(3)	0,56164(9)	0,32617(16)	0,0383(5)
Cl4	0,4880(3)	0,45667(9)	0,16991(17)	0,0381(5)
CI5	0,2356(3)	0,45223(9)	0,40256(17)	0,0376(5)
Cl6	0,2749(3)	0,56472(9)	0,09062(16)	0,0384(5)
N1	0,2419(10)	0,5567(3)	0,5905(6)	0,0407(17)
H1A	0,2821	0,5432	0,5252	0,061*
H1B	0,1204	0,5510	0,5968	0,061*
H1C	0,3012	0,5412	0,6482	0,061*
N2	0,7471(10)	0,5670(3)	0,0902(6)	0,0349(15)
H2A	0,6246	0,5621	0,0888	0,052*
H2B	0,7944	0,5524	0,1529	0,052*
H2C	0,7976	0,5517	0,0294	0,052*
C1	0,1872(11)	0,7377(4)	0,6227(7)	0,0341(18)
H1	0,1304	0,7271	0,5553	0,041*
C2	0,2248(11)	0,7893(4)	0,6403(7)	0,0379(19)
H2	0,1955	0,8136	0,5834	0,045*
C3	0,3059(13)	0,8079(4)	0,7401(7)	0,0389(19)
H3	0,3268	0,8440	0,7511	0,047*
C4	0,3544(12)	0,7711(4)	0,8224(7)	0,042(2)
H4	0,4112	0,7823	0,8895	0,051*
C5	0,3181(12)	0,7175(4)	0,8048(7)	0,037(2)
H5	0,3515	0,6931	0,8606	0,045*
C6	0,2332(12)	0,6996(4)	0,7060(8)	0,035(2)
C7	0,1824(12)	0,6412(4)	0,6911(7)	0,041(2)
H7A	0,2138	0,6223	0,7604	0,049*
H7B	0,0492	0,6384	0,6800	0,049*
C8	0,2787(13)	0,6148(3)	0,5927(7)	0,0376(19)
H8A	0,2356	0,6306	0,5221	0,045*
H8B	0,4114	0,6208	0,5987	0,045*

C9	0,8176(13)	0,7302(5)	-0,1078(8)	0,049(3)
H9	0,8513	0,7063	-0,1644	0,058*
C10	0,8513(12)	0,7839(4)	-0,1214(8)	0,047(2)
H10	0,9073	0,7957	-0,1879	0,056*
C11	0,8045(13)	0,8206(4)	-0,0394(9)	0,050(3)
H11	0,8265	0,8567	-0,0502	0,060*
C12	0,7233(12)	0,8020(4)	0,0601(8)	0,043(2)
H12	0,6916	0,8259	0,1170	0,052*
C13	0,6893(12)	0,7486(4)	0,0755(7)	0,037(2)
H13	0,6366	0,7369	0,1431	0,045*
C14	0,7324(12)	0,7120(4)	-0,0084(8)	0,0381(19)
C15	0,6865(17)	0,6542(5)	0,0026(10)	0,058(3)
H15A	0,5548	0,6511	0,0185	0,069*
H15B	0,7084	0,6373	-0,0703	0,069*
C16	0,7879(15)	0,6244(4)	0,0892(8)	0,050(2)
H16A	0,7583	0,6390	0,1632	0,060*
H16B	0,9200	0,6293	0,0771	0,060*

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 66: Aus der EKSA von 6 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å2].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
Pt1	0,0215(4)	0,0446(5)	0,0158(4)	0,00148(10)	0,0070(2)	-0,00067(9)
CI1	0,0291(10)	0,0535(12)	0,0286(10)	-0,0039(9)	0,0031(8)	-0,0016(9)
CI2	0,0279(10)	0,0568(12)	0,0276(10)	0,0005(9)	0,0036(8)	-0,0025(8)
CI3	0,0321(11)	0,0606(13)	0,0224(9)	0,0137(9)	0,0118(8)	-0,0014(9)
Cl4	0,0290(11)	0,0567(13)	0,0285(10)	0,0068(9)	0,0103(8)	-0,0062(9)
CI5	0,0366(11)	0,0536(12)	0,0227(9)	-0,0001(9)	0,0059(8)	0,0072(8)
Cl6	0,0357(11)	0,0600(13)	0,0195(9)	-0,0003(9)	0,0083(7)	0,0052(9)
N1	0,035(4)	0,060(4)	0,027(4)	0,004(3)	0,007(3)	-0,007(3)
N2	0,035(4)	0,044(4)	0,026(3)	0,002(3)	0,006(3)	-0,001(3)
C1	0,027(4)	0,053(5)	0,022(4)	0,006(4)	0,006(3)	0,001(4)

C2	0,026(4)	0,051(5)	0,036(5)	0,001(4)	0,006(3)	0,005(4)
C3	0,035(4)	0,041(4)	0,041(5)	0,002(4)	0,011(3)	-0,007(4)
C4	0,035(5)	0,069(6)	0,022(4)	-0,006(4)	0,005(3)	-0,010(4)
C5	0,037(5)	0,062(6)	0,014(4)	0,002(4)	0,004(3)	0,001(4)
C6	0,025(4)	0,052(5)	0,030(4)	0,006(4)	0,011(3)	-0,006(4)
C7	0,036(5)	0,057(5)	0,030(4)	0,003(4)	0,014(3)	0,001(4)
C8	0,043(5)	0,045(4)	0,026(4)	-0,002(4)	0,016(3)	0,000(4)
C9	0,031(5)	0,094(9)	0,021(4)	0,005(5)	0,005(3)	-0,011(5)
C10	0,033(5)	0,077(7)	0,030(5)	-0,005(5)	0,011(4)	0,015(5)
C11	0,038(5)	0,056(6)	0,056(6)	-0,016(5)	0,001(4)	0,024(5)
C12	0,032(5)	0,060(6)	0,038(5)	0,006(4)	0,005(4)	-0,004(5)
C13	0,029(4)	0,062(6)	0,021(4)	-0,001(4)	0,007(3)	0,006(4)
C14	0,031(4)	0,047(5)	0,036(5)	0,001(4)	0,005(4)	0,002(4)
C15	0,058(7)	0,059(6)	0,055(6)	0,000(6)	-0,013(5)	0,000(5)
C16	0,064(7)	0,044(5)	0,042(5)	-0,019(5)	-0,007(4)	0,007(4)

Tabelle 67: Aus der EKSA von **7** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{iso} ^[a] /U _{eq} ^[b]
Sn1	0,5000	0,5000	0,5000	0,01887(16)
Sn2	1,0000	0,5000	1,0000	0,01778(16)
CI1	0,97271(16)	0,55474(5)	0,83952(8)	0,0210(3)
Cl2	0,74277(16)	0,54034(5)	1,07434(9)	0,0231(3)
CI3	0,81781(17)	0,43729(5)	0,90894(8)	0,0242(3)
Cl4	0,46653(16)	0,55447(5)	0,34032(9)	0,0224(3)
CI5	0,70778(17)	0,55938(5)	0,58051(9)	0,0247(3)
Cl6	0,26367(17)	0,54487(5)	0,58745(9)	0,0245(3)
N1	0,0421(5)	0,54547(17)	0,3402(3)	0,0247(10)
H1A	-0,0057	0,5175	0,3098	0,037*
H1B	0,0669	0,5391	0,4100	0,037*
H1C	0,1381	0,5534	0,3059	0,037*
N2	0,5392(5)	0,54940(17)	0,8319(3)	0,0231(10)
H2A	0,5568	0,5460	0,7610	0,035*

H2B	0,4892	0,5209	0,8568	0,035*
H2C	0,6395	0,5541	0,8669	0,035*
C1	0,1230(7)	0,7608(2)	0,3859(4)	0,0271(13)
H1	0,0598	0,7652	0,3215	0,032*
C2	0,1574(7)	0,8035(2)	0,4498(4)	0,0282(13)
H2	0,1163	0,8360	0,4294	0,034*
C3	0,2542(7)	0,7973(2)	0,5446(4)	0,0328(14)
H3	0,2803	0,8258	0,5881	0,039*
C4	0,3115(8)	0,7491(2)	0,5744(4)	0,0356(15)
H4	0,3755	0,7450	0,6386	0,043*
C5	0,2752(7)	0,7067(2)	0,5100(4)	0,0317(14)
H5	0,3158	0,6742	0,5309	0,038*
C6	0,1783(7)	0,7118(2)	0,4138(4)	0,0234(12)
C7	0,1319(7)	0,6651(2)	0,3473(4)	0,0268(13)
H7A	0,2312	0,6426	0,3429	0,032*
H7B	0,0995	0,6758	0,2741	0,032*
C8	-0,0174(7)	0,6354(2)	0,3973(4)	0,0238(12)
H8A	0,0190	0,6233	0,4688	0,029*
H8B	-0,1123	0,6592	0,4070	0,029*
C9	-0,0811(7)	0,5900(2)	0,3318(4)	0,0241(12)
H9A	-0,1924	0,5793	0,3578	0,029*
H9B	-0,0954	0,6001	0,2562	0,029*
C10	0,7716(7)	0,7147(3)	0,6691(4)	0,0346(15)
H10	0,8123	0,6833	0,6430	0,042*
C11	0,7982(8)	0,7587(3)	0,6115(4)	0,0424(17)
H11	0,8581	0,7570	0,5469	0,051*
C12	0,7395(9)	0,8050(3)	0,6460(5)	0,0464(18)
H12	0,7589	0,8348	0,6057	0,056*
C13	0,6498(8)	0,8077(2)	0,7428(5)	0,0388(15)
H13	0,6081	0,8393	0,7670	0,047*
C14	0,6230(7)	0,7632(2)	0,8024(4)	0,0284(13)
H14	0,5633	0,7651	0,8670	0,034*
C15	0,6837(7)	0,7159(2)	0,7673(4)	0,0268(13)
C16	0,6461(8)	0,6674(2)	0,8290(4)	0,0342(14)

H16A	0,6364	0,6755	0,9056	0,041*
H16B	0,7410	0,6434	0,8214	0,041*
C17	0,4811(7)	0,6417(2)	0,7886(4)	0,0258(13)
H17A	0,3893	0,6671	0,7904	0,031*
H17B	0,4952	0,6318	0,7132	0,031*
C18	0,4255(7)	0,5948(2)	0,8507(4)	0,0304(14)
H18A	0,4265	0,6028	0,9277	0,036*
H18B	0,3085	0,5860	0,8288	0,036*

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 68: Aus der EKSA von 7 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
Sn1	0,0181(3)	0,0263(3)	0,0123(2)	-0,0020(2)	-0,00076(18)	0,00171(19)
Sn2	0,0193(3)	0,0229(3)	0,0111(2)	-0,0021(2)	0,00004(18)	0,00048(18)
CI1	0,0219(7)	0,0274(8)	0,0136(5)	-0,0021(6)	-0,0002(4)	0,0037(5)
Cl2	0,0200(7)	0,0301(8)	0,0194(6)	0,0011(6)	0,0043(5)	-0,0014(5)
CI3	0,0273(8)	0,0304(8)	0,0151(5)	-0,0093(6)	-0,0008(5)	-0,0011(5)
Cl4	0,0194(7)	0,0313(8)	0,0165(5)	-0,0024(6)	-0,0006(4)	0,0069(5)
CI5	0,0258(8)	0,0320(8)	0,0163(6)	-0,0079(6)	-0,0022(5)	0,0007(5)
Cl6	0,0221(8)	0,0313(8)	0,0204(6)	0,0031(6)	0,0048(5)	0,0009(5)
N1	0,026(3)	0,030(3)	0,018(2)	-0,007(2)	0,0025(17)	-0,0040(19)
N2	0,026(3)	0,028(3)	0,0155(19)	-0,004(2)	-0,0014(17)	0,0020(18)
C1	0,023(3)	0,039(4)	0,020(2)	-0,002(3)	0,003(2)	0,003(2)
C2	0,026(3)	0,023(3)	0,036(3)	0,000(3)	0,007(2)	0,006(2)
C3	0,032(4)	0,033(4)	0,033(3)	-0,009(3)	0,005(2)	-0,005(3)
C4	0,037(4)	0,042(4)	0,027(3)	-0,006(3)	-0,010(2)	0,003(3)
C5	0,028(4)	0,031(3)	0,036(3)	0,002(3)	-0,007(2)	0,006(3)
C6	0,016(3)	0,029(3)	0,025(3)	-0,002(2)	0,004(2)	0,000(2)
C7	0,021(3)	0,033(4)	0,027(3)	-0,001(3)	0,004(2)	0,000(2)
C8	0,023(3)	0,028(3)	0,021(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,001(2)
C9	0,017(3)	0,037(4)	0,018(2)	0,002(3)	0,0006(19)	-0,002(2)

C10	0,023(3)	0,043(4)	0,038(3)	0,001(3)	0,001(2)	-0,008(3)
C11	0,045(4)	0,057(5)	0,026(3)	-0,023(4)	0,007(3)	-0,004(3)
C12	0,058(5)	0,051(5)	0,030(3)	-0,026(4)	-0,014(3)	0,009(3)
C13	0,037(4)	0,028(4)	0,051(4)	-0,002(3)	-0,017(3)	-0,007(3)
C14	0,022(3)	0,038(4)	0,025(3)	-0,001(3)	-0,003(2)	-0,008(3)
C15	0,016(3)	0,036(4)	0,028(3)	-0,003(3)	-0,005(2)	0,000(2)
C16	0,031(4)	0,037(4)	0,034(3)	-0,008(3)	-0,008(2)	0,004(3)
C17	0,025(3)	0,029(3)	0,024(3)	-0,001(3)	0,005(2)	0,002(2)
C18	0,022(3)	0,042(4)	0,027(3)	-0,001(3)	0,011(2)	0,005(2)

Tabelle 69: Aus der EKSA von **8** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}{}^{[a]}/U_{eq}{}^{[b]}$
Sn1	0,75237(7)	0,52026(2)	0,75729(4)	0,03385(16)
CI1	0,5207(3)	0,47737(7)	0,85259(16)	0,0460(5)
N1	0,7455(11)	0,5408(2)	0,3849(6)	0,0556(19)
H1A	0,6299	0,5331	0,3789	0,083*
H1B	0,7933	0,5286	0,4462	0,083*
H1C	0,8056	0,5319	0,3240	0,083*
C1	0,824(2)	0,7537(5)	0,1077(11)	0,105(5)
H1	0,8529	0,7371	0,0444	0,126*
C2	0,8642(19)	0,7994(5)	0,1092(16)	0,114(6)
H2	0,9270	0,8124	0,0500	0,137*
N2	0,2514(11)	0,5608(2)	0,9197(6)	0,0570(19)
H2A	0,3028	0,5600	0,8518	0,085*
H2B	0,1351	0,5536	0,9137	0,085*
H2C	0,3069	0,5419	0,9653	0,085*
Cl2	0,7397(3)	0,46886(7)	0,60019(17)	0,0539(6)
C3	0,808(2)	0,8240(4)	0,2006(15)	0,116(6)
H3	0,8183	0,8543	0,1994	0,139*
Cl3	0,9821(3)	0,47488(7)	0,84707(17)	0,0484(5)
C4	0,7397(17)	0,8047(4)	0,2876(11)	0,083(3)
H4	0,7116	0,8211	0,3513	0,099*

Cl4	0,7649(3)	0,57097(7)	0,91348(17)	0,0556(6)
C5	0,708(2)	0,7605(4)	0,2885(11)	0,096(4)
H5	0,6593	0,7479	0,3532	0,116*
CI5	0,5164(3)	0,56248(8)	0,66826(18)	0,0536(5)
C6	0,7449(14)	0,7344(3)	0,1977(8)	0,060(2)
Cl6	0,9912(3)	0,55910(7)	0,66086(18)	0,0511(5)
C7	0,710(3)	0,6858(3)	0,1921(10)	0,118(6)
H7A	0,5864	0,6814	0,1681	0,142*
H7B	0,7880	0,6736	0,1341	0,142*
C8	0,7400(13)	0,6606(3)	0,2984(8)	0,055(2)
H8A	0,8605	0,6671	0,3261	0,066*
H8B	0,6548	0,6710	0,3546	0,066*
C9	0,7210(16)	0,6122(3)	0,2896(8)	0,066(3)
H9A	0,5987	0,6055	0,2655	0,079*
H9B	0,8026	0,6017	0,2316	0,079*
C10	0,7582(15)	0,5885(3)	0,3941(8)	0,059(2)
H10A	0,6738	0,5983	0,4515	0,071*
H10B	0,8790	0,5960	0,4196	0,071*
C11	0,328(2)	0,7780(4)	1,0159(12)	0,100(4)
H11	0,3585	0,7557	1,0659	0,120*
C12	0,3553(19)	0,8216(4)	1,0474(13)	0,098(4)
H12	0,4125	0,8289	1,1148	0,118*
C13	0,293(2)	0,8536(4)	0,9738(12)	0,094(4)
H13	0,2884	0,8825	0,9981	0,113*
C14	0,2428(15)	0,8444(4)	0,8735(11)	0,075(3)
H14	0,2172	0,8671	0,8239	0,090*
C15	0,2251(17)	0,8024(4)	0,8365(10)	0,083(3)
H15	0,1927	0,7972	0,7619	0,100*
C16	0,2549(14)	0,7673(3)	0,9091(10)	0,065(3)
C17	0,234(2)	0,7212(4)	0,8660(12)	0,098(4)
H17A	0,1150	0,7185	0,8325	0,118*
H17B	0,3218	0,7168	0,8061	0,118*
C18	0,2560(19)	0,6858(3)	0,9475(11)	0,086(4)
H18A	0,1639	0,6886	1,0054	0,103*

H18B	0,3731	0,6886	0,9838	0,103*
C19	0,242(2)	0,6399(4)	0,8926(11)	0,091(4)
H19A	0,1231	0,6370	0,8582	0,110*
H19B	0,3308	0,6377	0,8328	0,110*
C20	0,267(2)	0,6054(4)	0,9667(12)	0,099(4)
H20A	0,1793	0,6082	1,0272	0,119*
H20B	0,3860	0,6083	1,0001	0,119*

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 70: Aus der EKSA von 8 erhalten	e anisotrope Auslenkungsparameter [Ų].
---	--

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
Sn1	0,0331(3)	0,0365(3)	0,0319(3)	0,0021(2)	-0,00018(19)	0,0013(2)
CI1	0,0415(10)	0,0492(11)	0,0473(11)	-0,0066(9)	0,0062(8)	0,0085(9)
N1	0,068(5)	0,045(4)	0,054(4)	-0,001(4)	0,002(4)	0,012(3)
C1	0,153(14)	0,085(9)	0,078(9)	0,005(9)	0,001(9)	0,023(7)
C2	0,083(10)	0,105(12)	0,155(15)	-0,015(9)	-0,022(10)	0,063(11)
N2	0,071(5)	0,040(4)	0,060(5)	0,002(4)	-0,008(4)	-0,002(3)
CI2	0,0817(16)	0,0417(11)	0,0382(10)	-0,0002(10)	0,0024(10)	-0,0099(8)
C3	0,158(16)	0,052(8)	0,137(14)	-0,005(9)	-0,020(12)	0,027(9)
CI3	0,0405(11)	0,0533(12)	0,0513(11)	0,0105(9)	-0,0012(9)	0,0140(9)
C4	0,093(9)	0,051(6)	0,104(9)	-0,005(6)	0,016(7)	-0,003(6)
Cl4	0,0731(15)	0,0512(12)	0,0424(11)	0,0009(11)	-0,0002(10)	-0,0128(9)
C5	0,138(12)	0,063(7)	0,088(9)	-0,007(8)	0,017(8)	0,008(6)
CI5	0,0427(11)	0,0621(14)	0,0559(12)	0,0124(10)	-0,0071(9)	0,0160(10)
C6	0,074(7)	0,043(5)	0,063(6)	0,005(5)	0,010(5)	0,018(4)
Cl6	0,0405(11)	0,0575(13)	0,0553(12)	-0,0069(10)	0,0079(9)	0,0143(10)
C7	0,242(19)	0,043(6)	0,070(8)	0,005(9)	-0,020(10)	0,008(5)
C8	0,056(5)	0,050(5)	0,059(5)	-0,003(4)	-0,003(4)	0,009(4)
C9	0,098(8)	0,045(5)	0,054(5)	0,002(5)	-0,011(5)	0,003(4)
C10	0,079(7)	0,044(5)	0,056(5)	-0,009(5)	-0,001(5)	0,003(4)
C11	0,147(13)	0,057(7)	0,097(10)	0,002(8)	0,010(9)	0,005(7)

C12	0,098(10)	0,079(9)	0,117(11)	-0,020(8)	0,009(8)	-0,021(8)
C13	0,132(12)	0,053(7)	0,097(10)	-0,004(7)	0,001(9)	0,002(7)
C14	0,065(7)	0,068(7)	0,093(9)	-0,003(6)	0,001(6)	0,012(6)
C15	0,092(9)	0,086(9)	0,072(7)	0,010(7)	-0,009(6)	-0,010(6)
C16	0,057(6)	0,052(6)	0,088(8)	-0,002(5)	0,004(5)	-0,025(5)
C17	0,107(10)	0,065(8)	0,122(11)	0,009(7)	-0,008(8)	-0,024(7)
C18	0,106(10)	0,053(7)	0,098(9)	-0,008(6)	-0,014(7)	-0,005(6)
C19	0,110(10)	0,075(8)	0,089(9)	0,004(7)	-0,016(8)	-0,004(7)
C20	0,119(11)	0,054(7)	0,124(11)	-0,014(7)	-0,034(9)	-0,005(7)

Tabelle 71: Aus der EKSA von **9** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$
Fe1	0,72817(5)	0,29948(5)	0,77038(4)	0,0415(3)
CI1	0,99426(9)	0,52194(11)	0,76663(9)	0,0716(6)
N1	0,3917(3)	0,6249(3)	0,7319(2)	0,0548(16)
H1A	0,3520	0,6253	0,7422	0,082*
H1B	0,4127	0,6649	0,7432	0,082*
H1C	0,4120	0,5844	0,7432	0,082*
01	0,7785(2)	0,3770(2)	0,76184(18)	0,0514(12)
C1	0,3892(4)	0,6248(4)	0,6764(3)	0,070(2)
H1D	0,3734	0,6725	0,6644	0,084*
H1DE	0,4323	0,6185	0,6655	0,084*
Fe2	0,22995(5)	0,45102(5)	0,77269(4)	0,0412(3)
CI2	0,98224(10)	0,25578(11)	0,75116(7)	0,0615(6)
N2	0,5568(3)	0,3643(4)	0,6988(2)	0,0624(18)
H2A	0,5362	0,3250	0,7099	0,094*
H2B	0,5431	0,4051	0,7132	0,094*
H2C	0,5988	0,3591	0,7057	0,094*
02	0,2777(2)	0,3731(2)	0,76065(18)	0,0557(13)
C2	0,3479(4)	0,5660(5)	0,6546(3)	0,076(3)
H2D	0,3050	0,5715	0,6658	0,092*
H2DE	0,3643	0,5181	0,6656	0,092*
Fe3	0,26971(5)	0,28521(6)	0,73115(4)	0,0454(3)
CI3	0,51095(10)	0,72966(13)	0,75276(10)	0,0899(9)
N3	0,8842(3)	0,1294(3)	0,7224(2)	0,0570(17)

H3A	0,9043	0,1709	0,7319	0,086*
H3B	0,9058	0,0905	0,7347	0,086*
H3C	0,8448	0,1294	0,7333	0,086*
C3	0,3451(4)	0,5688(5)	0,5978(3)	0,072(2)
H3D	0,3884	0,5650	0,5868	0,086*
H3DE	0,3212	0,5263	0,5849	0,086*
Fe4	0,77377(5)	0,46419(6)	0,73228(4)	0,0459(3)
Cl4	0,48998(9)	0,49624(11)	0,75222(7)	0,0602(6)
N4	0,8998(3)	0,6480(3)	0,7243(2)	0,0601(17)
H4A	0,8583	0,6421	0,7292	0,090*
H4B	0,9132	0,6911	0,7372	0,090*
H4C	0,9220	0,6112	0,7389	0,090*
C4	0,3144(5)	0,6388(5)	0,5766(3)	0,090(3)
H4D	0,2734	0,6459	0,5910	0,108*
H4DE	0,3415	0,6807	0,5861	0,108*
CI5	0,80133(10)	0,54755(11)	0,78944(8)	0,0662(6)
N5	1,0537(3)	0,3921(3)	0,7074(2)	0,0568(17)
H5A	1,0960	0,3886	0,7060	0,085*
H5B	1,0385	0,3505	0,7199	0,085*
H5C	1,0443	0,4303	0,7265	0,085*
C5	0,3040(4)	0,6383(5)	0,5225(3)	0,067(2)
CI6	0,67511(9)	0,48482(11)	0,70152(8)	0,0635(6)
N6	0,9104(3)	0,3832(3)	0,8030(2)	0,0577(17)
H6A	0,9287	0,3459	0,7877	0,086*
H6B	0,9282	0,4258	0,7945	0,086*
H6C	0,8686	0,3843	0,7944	0,086*
C6	0,3338(4)	0,6890(5)	0,4930(4)	0,083(3)
H6	0,3629	0,7225	0,5077	0,100*
N7	0,6094(3)	0,5981(3)	0,7817(2)	0,0574(17)
H7A	0,6377	0,5917	0,7589	0,086*
H7B	0,5971	0,6454	0,7820	0,086*
H7C	0,5754	0,5694	0,7749	0,086*
CI7	0,84257(11)	0,46516(16)	0,67440(8)	0,0899(8)
C7	0,3214(5)	0,6913(5)	0,4421(4)	0,076(3)

H7	0,3404	0,7278	0,4237	0,091*
N8	0,4121(3)	0,3650(4)	0,7946(2)	0,0691(19)
H8A	0,4309	0,4027	0,7800	0,104*
H8B	0,3702	0,3656	0,7865	0,104*
H8C	0,4288	0,3225	0,7848	0,104*
CI8	0,68555(9)	0,25589(10)	0,69903(7)	0,0533(5)
C8	0,2827(5)	0,6417(6)	0,4199(4)	0,088(3)
H8	0,2757	0,6419	0,3858	0,106*
C9	0,2536(5)	0,5909(6)	0,4475(4)	0,106(4)
H9	0,2258	0,5565	0,4322	0,128*
CI9	0,64673(10)	0,33184(13)	0,81403(8)	0,0694(6)
C12	0,4808(6)	0,3825(8)	0,6262(4)	0,143(5)
H12A	0,4707	0,4338	0,6332	0,171*
H12B	0,4539	0,3520	0,6459	0,171*
CI12	0,15083(9)	0,41998(13)	0,81893(8)	0,0710(6)
C11	0,5437(6)	0,3704(7)	0,6427(4)	0,114(4)
H11A	0,5696	0,4105	0,6308	0,137*
H11B	0,5582	0,3250	0,6278	0,137*
CI11	0,29248(12)	0,53692(12)	0,80767(8)	0,0785(7)
C10	0,2642(5)	0,5892(7)	0,4970(3)	0,105(4)
H10	0,2436	0,5531	0,5146	0,126*
CI10	0,78512(11)	0,20933(11)	0,80544(8)	0,0738(6)
C15	0,4456(8)	0,4013(9)	0,4877(6)	0,139(5)
CI15	0,16936(9)	0,26753(11)	0,70258(8)	0,0635(5)
C14	0,4851(8)	0,4205(9)	0,5429(6)	0,191(7)
H14A	0,5311	0,4156	0,5406	0,230*
H14B	0,4756	0,4704	0,5536	0,230*
CI14	0,29885(10)	0,20137(11)	0,78766(7)	0,0657(6)
C13	0,4624(8)	0,3688(7)	0,5749(4)	0,161(5)
H13A	0,4781	0,3202	0,5660	0,193*
H13B	0,4160	0,3676	0,5709	0,193*
CI13	0,18361(9)	0,49854(10)	0,70386(7)	0,0535(5)
C16	0,4831(5)	0,3600(6)	0,4580(4)	0,100(3)
H16	0,5200	0,3367	0,4709	0,120*

CI16	0,33526(11)	0,28075(16)	0,67127(8)	0,0859(8)
C17	0,4647(6)	0,3541(6)	0,4090(4)	0,088(3)
H17	0,4887	0,3255	0,3885	0,105*
C18	0,4106(7)	0,3904(7)	0,3899(4)	0,101(4)
H18	0,3983	0,3864	0,3566	0,121*
C19	0,3758(6)	0,4316(7)	0,4196(5)	0,110(4)
H19	0,3397	0,4564	0,4063	0,132*
C20	0,3917(7)	0,4378(7)	0,4676(5)	0,136(5)
H20	0,3667	0,4664	0,4876	0,163*
C21	0,8798(6)	0,1249(7)	0,6648(5)	0,149(4)
H21A	0,9224	0,1289	0,6527	0,178*
H21B	0,8621	0,0773	0,6545	0,178*
C22	0,8419(7)	0,1805(7)	0,6452(5)	0,151(4)
H22A	0,8585	0,2286	0,6555	0,181*
H22B	0,7983	0,1757	0,6554	0,181*
C23	0,8440(8)	0,1706(8)	0,5855(5)	0,166(5)
H23A	0,8229	0,2127	0,5694	0,199*
H23B	0,8884	0,1705	0,5768	0,199*
C25	0,8054(6)	0,1006(7)	0,5102(4)	0,105(4)
C24	0,8146(7)	0,1057(8)	0,5680(5)	0,155(5)
H24A	0,7729	0,1017	0,5817	0,186*
H24B	0,8401	0,0637	0,5798	0,186*
C26	0,7672(6)	0,1525(6)	0,4840(4)	0,111(4)
H26	0,7540	0,1947	0,5002	0,133*
C29	0,8092(5)	0,0323(6)	0,4344(5)	0,090(3)
H29	0,8236	-0,0087	0,4176	0,108*
C28	0,7695(5)	0,0836(6)	0,4110(4)	0,081(3)
H28	0,7567	0,0773	0,3779	0,097*
C27	0,7488(5)	0,1435(6)	0,4358(4)	0,091(3)
H27	0,7220	0,1782	0,4198	0,110*
C30	0,8270(5)	0,0431(6)	0,4836(5)	0,097(4)
H30	0,8552	0,0095	0,4991	0,116*
C31	0,9105(6)	0,6473(7)	0,6645(5)	0,153(5)
H31A	0,9518	0,6677	0,6570	0,183*

H31B	0,9056	0,5981	0,6504	0,183*
C32	0,8604(6)	0,6936(8)	0,6498(4)	0,154(4)
H32A	0,8671	0,7441	0,6611	0,185*
H32B	0,8193	0,6754	0,6597	0,185*
C33	0,8691(6)	0,6840(6)	0,5897(4)	0,118(4)
H33A	0,8505	0,7264	0,5722	0,141*
H33B	0,9144	0,6822	0,5836	0,141*
C34	0,8358(6)	0,6118(6)	0,5702(3)	0,113(4)
H34A	0,8630	0,5702	0,5801	0,135*
H34B	0,7960	0,6062	0,5865	0,135*
C35	0,8207(5)	0,6066(6)	0,5154(3)	0,075(3)
C36	0,7775(5)	0,6560(6)	0,4933(4)	0,097(3)
H36	0,7584	0,6914	0,5125	0,116*
C37	0,7622(6)	0,6538(7)	0,4437(4)	0,114(4)
H37	0,7332	0,6883	0,4300	0,137*
C38	0,7877(5)	0,6032(6)	0,4141(4)	0,090(3)
H38	0,7759	0,6021	0,3806	0,107*
C39	0,8296(5)	0,5553(6)	0,4333(4)	0,077(3)
H39	0,8478	0,5205	0,4131	0,092*
C40	0,8469(5)	0,5560(5)	0,4828(4)	0,083(3)
H40	0,8770	0,5217	0,4951	0,100*
C41	1,0242(6)	0,4037(6)	0,6576(4)	0,130(5)
H41A	0,9833	0,4274	0,6620	0,155*
H41B	1,0506	0,4403	0,6423	0,155*
C42	1,0125(8)	0,3499(8)	0,6231(4)	0,170(6)
H42A	0,9875	0,3111	0,6377	0,204*
H42B	1,0532	0,3282	0,6154	0,204*
C43	0,9791(7)	0,3731(7)	0,5773(4)	0,148(5)
H43A	0,9338	0,3788	0,5828	0,177*
H43B	0,9953	0,4211	0,5679	0,177*
C44	0,9857(7)	0,3238(8)	0,5391(5)	0,169(5)
H44A	0,9711	0,2754	0,5493	0,203*
H44B	1,0310	0,3195	0,5333	0,203*
C45	0,9513(7)	0,3431(8)	0,4927(5)	0,129(4)

C46	0,8939(6)	0,3078(7)	0,4744(4)	0,132(5)
H46	0,8710	0,2783	0,4952	0,158*
C47	0,8725(5)	0,3170(6)	0,4268(4)	0,087(3)
H47	0,8369	0,2906	0,4142	0,105*
C48	0,9022(6)	0,3636(6)	0,3983(4)	0,094(4)
H48	0,8873	0,3697	0,3656	0,112*
C49	0,9543(6)	0,4026(6)	0,4159(4)	0,103(4)
H49	0,9746	0,4348	0,3951	0,123*
C50	0,9765(6)	0,3950(7)	0,4630(5)	0,125(5)
H50	1,0094	0,4255	0,4754	0,150*
C51	0,9195(4)	0,3730(6)	0,8560(3)	0,095(3)
H51A	0,9011	0,3258	0,8647	0,114*
H51B	0,8964	0,4116	0,8723	0,114*
C52	0,9891(4)	0,3749(5)	0,8749(3)	0,071(2)
H52A	1,0080	0,4218	0,8659	0,085*
H52B	1,0123	0,3356	0,8592	0,085*
C53	0,9962(5)	0,3653(6)	0,9307(4)	0,097(3)
H53A	0,9668	0,3986	0,9460	0,117*
H53B	0,9845	0,3150	0,9391	0,117*
C54	1,0581(5)	0,3794(6)	0,9497(4)	0,096(3)
H54A	1,0698	0,4296	0,9411	0,115*
H54B	1,0874	0,3459	0,9343	0,115*
C55	1,0665(6)	0,3700(6)	1,0075(3)	0,092(3)
C56	1,0268(5)	0,4092(6)	1,0375(4)	0,094(3)
H56	0,9930	0,4376	1,0240	0,113*
C57	1,0390(6)	0,4050(6)	1,0889(4)	0,089(3)
H57	1,0135	0,4313	1,1098	0,107*
C58	1,0887(6)	0,3618(7)	1,1080(4)	0,096(4)
H58	1,0968	0,3594	1,1420	0,115*
C59	1,1255(5)	0,3232(7)	1,0785(4)	0,097(4)
H59	1,1581	0,2930	1,0920	0,116*
C60	1,1153(5)	0,3279(6)	1,0283(4)	0,098(3)
H60	1,1421	0,3021	1,0082	0,118*
C61	0,6409(5)	0,5769(6)	0,8335(4)	0,105(3)

H61A	0,6521	0,5247	0,8344	0,125*
H61B	0,6797	0,6057	0,8405	0,125*
C62	0,5970(5)	0,5921(7)	0,8675(4)	0,120(4)
H62A	0,5603	0,5595	0,8623	0,144*
H62B	0,5822	0,6428	0,8635	0,144*
C63	0,6284(6)	0,5806(7)	0,9220(4)	0,131(4)
H63A	0,5953	0,5697	0,9445	0,157*
H63B	0,6582	0,5394	0,9226	0,157*
C64	0,6613(7)	0,6472(7)	0,9367(4)	0,138(5)
H64A	0,6348	0,6892	0,9264	0,166*
H64B	0,7006	0,6502	0,9196	0,166*
C65	0,6786(5)	0,6538(6)	0,9946(4)	0,090(3)
C66	0,6597(5)	0,7129(6)	1,0245(5)	0,096(4)
H66	0,6313	0,7485	1,0114	0,116*
C67	0,6824(5)	0,7187(6)	1,0723(4)	0,086(3)
H67	0,6688	0,7581	1,0912	0,103*
C68	0,7238(5)	0,6693(6)	1,0930(4)	0,085(3)
H68	0,7403	0,6752	1,1253	0,102*
C69	0,7411(5)	0,6098(6)	1,0652(4)	0,086(3)
H69	0,7675	0,5732	1,0794	0,103*
C70	0,7199(5)	0,6041(6)	1,0170(4)	0,090(3)
H70	0,7342	0,5646	0,9987	0,108*
C71	0,4226(5)	0,3719(9)	0,8479(4)	0,160(7)
H71A	0,4015	0,4170	0,8577	0,192*
H71B	0,4006	0,3309	0,8627	0,192*
C72	0,4840(5)	0,3734(7)	0,8683(4)	0,107(4)
H72A	0,5061	0,4142	0,8535	0,128*
H72B	0,5050	0,3281	0,8588	0,128*
C73	0,4941(5)	0,3810(8)	0,9236(4)	0,118(5)
H73A	0,4823	0,4310	0,9328	0,142*
H73B	0,4653	0,3471	0,9391	0,142*
C74	0,5536(7)	0,3678(8)	0,9413(4)	0,141(5)
H74A	0,5825	0,4004	0,9249	0,169*
H74B	0,5648	0,3172	0,9332	0,169*

C75	0,5649(6)	0,3788(7)	0,9991(4)	0,113(4)
C76	0,5318(6)	0,3367(6)	1,0304(4)	0,107(4)
H76	0,4993	0,3061	1,0172	0,129*
C77	0,5444(5)	0,3373(6)	1,0812(4)	0,090(3)
H77	0,5216	0,3070	1,1016	0,108*
C78	0,5912(5)	0,3836(6)	1,1003(4)	0,084(3)
H78	0,6014	0,3848	1,1340	0,101*
C79	0,6221(5)	0,4272(6)	1,0699(4)	0,094(3)
H79	0,6531	0,4599	1,0829	0,112*
C80	0,6089(6)	0,4246(7)	1,0201(4)	0,128(5)
H80	0,6314	0,4558	1,0001	0,154*

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tabelle 72: Aus der EKSA von 9 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
Fe1	0,0385(6)	0,0356(6)	0,0499(6)	0,0010(5)	-0,0017(5)	0,0028(5)
CI1	0,0535(12)	0,0457(12)	0,1148(18)	0,0003(9)	-0,0009(12)	0,0031(12)
N1	0,062(4)	0,057(4)	0,045(4)	0,007(3)	0,003(3)	-0,008(3)
01	0,040(3)	0,039(3)	0,074(3)	-0,002(2)	-0,010(2)	0,010(3)
C1	0,073(6)	0,053(5)	0,083(6)	-0,005(4)	-0,015(5)	0,007(5)
Fe2	0,0390(6)	0,0349(6)	0,0495(6)	0,0001(5)	-0,0002(5)	-0,0022(5)
CI2	0,0578(12)	0,0444(12)	0,0817(15)	-0,0026(10)	-0,0008(10)	-0,0001(9)
N2	0,049(4)	0,067(4)	0,069(4)	0,010(3)	-0,011(3)	0,000(4)
02	0,040(3)	0,044(3)	0,082(4)	0,000(2)	-0,006(3)	-0,013(3)
C2	0,065(6)	0,063(6)	0,101(8)	-0,002(5)	0,005(5)	0,003(5)
Fe3	0,0398(6)	0,0425(6)	0,0531(6)	0,0062(5)	-0,0045(5)	-0,0058(5)
CI3	0,0490(13)	0,0442(13)	0,174(3)	0,0014(10)	-0,0107(15)	-0,0027(13)
N3	0,062(4)	0,047(4)	0,062(4)	-0,003(3)	0,002(3)	0,003(3)
C3	0,077(6)	0,062(6)	0,074(6)	0,008(5)	-0,012(5)	-0,011(5)
Fe4	0,0426(6)	0,0425(6)	0,0516(6)	-0,0054(5)	-0,0063(5)	0,0072(5)
Cl4	0,0541(12)	0,0456(13)	0,0804(15)	0,0005(9)	-0,0009(10)	0,0006(9)

N4	0,074(5)	0,046(4)	0,061(4)	-0,008(3)	0,005(3)	0,008(3)
C4	0,103(8)	0,088(7)	0,076(7)	0,023(6)	-0,015(6)	-0,021(6)
CI5	0,0742(14)	0,0560(12)	0,0677(13)	-0,0157(11)	-0,0017(11)	-0,0077(10)
N5	0,049(4)	0,054(4)	0,066(4)	-0,004(3)	-0,003(3)	0,012(3)
C5	0,056(5)	0,075(6)	0,070(6)	0,002(5)	-0,001(5)	0,003(5)
CI6	0,0522(12)	0,0540(12)	0,0815(14)	0,0031(10)	-0,0195(10)	0,0051(11)
N6	0,038(4)	0,057(4)	0,077(5)	0,008(3)	-0,008(3)	0,004(4)
C6	0,061(6)	0,076(7)	0,110(8)	-0,002(5)	-0,009(6)	-0,014(6)
N7	0,065(4)	0,052(4)	0,054(4)	-0,004(3)	-0,003(3)	0,003(3)
CI7	0,0741(16)	0,133(2)	0,0643(14)	-0,0312(15)	0,0165(12)	-0,0023(14)
C7	0,091(7)	0,063(6)	0,076(7)	-0,001(5)	0,021(6)	0,010(5)
N8	0,046(4)	0,072(5)	0,089(5)	-0,018(4)	-0,009(4)	0,000(4)
CI8	0,0584(12)	0,0526(11)	0,0484(10)	-0,0022(9)	-0,0006(9)	-0,0077(9)
C8	0,116(9)	0,091(8)	0,059(6)	-0,005(7)	0,013(6)	-0,012(6)
C9	0,129(10)	0,121(10)	0,067(7)	-0,058(8)	-0,017(6)	0,008(6)
CI9	0,0518(12)	0,0878(16)	0,0694(14)	0,0027(11)	0,0109(10)	-0,0159(12)
C12	0,132(9)	0,161(12)	0,132(8)	0,026(8)	-0,020(7)	-0,047(7)
CI12	0,0505(12)	0,0982(17)	0,0650(13)	-0,0011(12)	0,0102(10)	0,0233(12)
C11	0,121(8)	0,121(10)	0,099(8)	0,015(7)	0,012(6)	-0,044(7)
CI11	0,1012(18)	0,0635(14)	0,0699(14)	-0,0356(13)	-0,0039(13)	-0,0141(11)
C10	0,109(8)	0,146(11)	0,059(6)	-0,065(8)	-0,007(6)	0,012(6)
CI10	0,0913(16)	0,0591(13)	0,0705(14)	0,0292(12)	0,0010(12)	0,0194(11)
C15	0,139(5)	0,139(5)	0,138(5)	0,0010(10)	0,0073(11)	-0,0004(10)
CI15	0,0494(11)	0,0553(12)	0,0834(14)	-0,0031(9)	-0,0161(10)	-0,0048(11)
C14	0,192(7)	0,191(7)	0,191(7)	0,0001(10)	0,0110(11)	-0,0003(10)
CI14	0,0783(15)	0,0566(12)	0,0615(12)	0,0206(11)	-0,0003(11)	0,0053(10)
C13	0,218(12)	0,139(10)	0,124(7)	0,002(9)	-0,011(7)	-0,032(7)
CI13	0,0589(12)	0,0507(11)	0,0505(11)	0,0002(9)	0,0015(9)	0,0050(9)
C16	0,119(9)	0,096(8)	0,080(7)	0,026(7)	-0,020(7)	0,006(6)
CI16	0,0667(15)	0,124(2)	0,0677(14)	0,0280(14)	0,0126(12)	0,0057(14)
C17	0,105(9)	0,084(7)	0,075(7)	-0,019(7)	0,022(6)	0,008(6)
C18	0,124(11)	0,107(10)	0,068(8)	-0,041(8)	-0,018(7)	0,026(7)
C19	0,108(10)	0,130(12)	0,087(9)	-0,016(8)	-0,034(8)	0,016(8)
C20	0,147(12)	0,138(12)	0,121(11)	0,069(10)	-0,009(9)	0,004(9)

C21	0,149(5)	0,148(5)	0,149(5)	0,0001(10)	0,0075(10)	-0,0003(10)
C22	0,151(4)	0,151(4)	0,151(4)	0,0003(10)	0,0076(10)	-0,0003(10)
C23	0,211(13)	0,143(9)	0,140(8)	-0,033(9)	-0,010(7)	0,024(6)
C25	0,144(11)	0,091(9)	0,076(7)	0,003(8)	-0,029(7)	0,004(7)
C24	0,156(5)	0,155(5)	0,155(5)	-0,0004(10)	0,0084(11)	0,0003(10)
C26	0,132(10)	0,101(9)	0,094(8)	0,036(8)	-0,037(7)	-0,018(7)
C29	0,097(8)	0,063(7)	0,115(9)	0,001(6)	0,040(7)	0,001(7)
C28	0,087(7)	0,080(7)	0,077(7)	-0,011(6)	0,029(6)	-0,005(6)
C27	0,089(7)	0,105(9)	0,077(7)	0,032(6)	-0,021(6)	0,001(6)
C30	0,074(7)	0,076(8)	0,140(11)	0,004(6)	-0,007(7)	0,037(8)
C31	0,153(5)	0,152(5)	0,153(5)	-0,0002(10)	0,0074(10)	-0,0005(10)
C32	0,154(4)	0,154(5)	0,154(4)	-0,0001(10)	0,0084(10)	-0,0009(10)
C33	0,150(10)	0,104(8)	0,097(6)	-0,054(7)	-0,012(6)	0,012(5)
C34	0,139(10)	0,122(8)	0,075(7)	-0,050(7)	-0,003(6)	0,021(6)
C35	0,072(6)	0,093(8)	0,057(6)	-0,020(6)	-0,012(5)	0,020(5)
C36	0,102(8)	0,126(10)	0,062(6)	0,025(7)	0,001(6)	-0,030(6)
C37	0,136(10)	0,123(10)	0,079(8)	0,038(8)	-0,031(7)	-0,018(7)
C38	0,101(8)	0,095(8)	0,074(7)	-0,007(7)	0,005(6)	-0,001(6)
C39	0,083(7)	0,076(7)	0,072(7)	-0,007(6)	0,014(6)	-0,011(5)
C40	0,071(7)	0,061(6)	0,116(9)	-0,006(5)	-0,009(6)	0,008(6)
C41	0,141(11)	0,136(11)	0,106(9)	-0,050(9)	-0,045(8)	0,061(8)
C42	0,241(15)	0,176(14)	0,091(7)	-0,052(12)	-0,002(8)	0,017(8)
C43	0,231(14)	0,131(9)	0,083(6)	-0,035(8)	0,025(7)	0,013(6)
C44	0,169(6)	0,169(6)	0,168(5)	-0,0004(10)	0,0093(11)	-0,0004(10)
C45	0,129(4)	0,129(4)	0,128(4)	-0,0007(10)	0,0062(10)	0,0008(10)
C46	0,148(11)	0,157(12)	0,088(8)	-0,076(10)	-0,027(8)	0,020(8)
C47	0,082(7)	0,097(8)	0,079(7)	0,008(6)	-0,025(6)	-0,002(6)
C48	0,134(10)	0,094(9)	0,048(6)	0,025(8)	-0,028(6)	-0,008(6)
C49	0,135(11)	0,086(8)	0,085(8)	0,008(8)	-0,016(7)	0,001(7)
C50	0,138(11)	0,109(9)	0,120(10)	-0,046(8)	-0,063(8)	0,035(8)
C51	0,063(6)	0,139(10)	0,084(7)	-0,007(6)	0,018(5)	0,002(7)
C52	0,078(6)	0,067(6)	0,066(6)	-0,018(5)	-0,012(5)	-0,001(5)
C53	0,090(8)	0,103(8)	0,096(8)	-0,003(6)	-0,019(6)	-0,028(7)
C54	0,084(7)	0,088(7)	0,115(9)	0,018(6)	-0,001(6)	-0,024(7)

C55	0,138(10)	0,088(8)	0,048(5)	0,010(7)	-0,018(6)	-0,005(5)
C56	0,118(9)	0,082(7)	0,081(8)	0,009(7)	-0,002(7)	-0,003(6)
C57	0,132(10)	0,076(7)	0,060(7)	-0,019(7)	0,015(6)	-0,003(5)
C58	0,124(10)	0,110(10)	0,053(6)	-0,047(8)	-0,012(7)	0,002(7)
C59	0,100(9)	0,118(10)	0,069(7)	-0,013(7)	-0,033(6)	0,017(7)
C60	0,120(9)	0,098(8)	0,073(7)	0,011(7)	-0,018(6)	0,003(6)
C61	0,098(8)	0,093(8)	0,123(8)	-0,009(6)	0,012(6)	-0,040(6)
C62	0,121(8)	0,129(10)	0,111(7)	0,022(7)	0,004(6)	-0,019(6)
C63	0,181(12)	0,120(9)	0,086(7)	-0,038(8)	-0,026(6)	0,008(6)
C64	0,174(12)	0,117(9)	0,118(9)	-0,044(8)	-0,046(8)	0,030(7)
C65	0,090(8)	0,075(7)	0,099(8)	-0,022(6)	-0,041(6)	0,014(6)
C66	0,072(7)	0,064(7)	0,151(11)	-0,006(5)	-0,016(7)	0,032(7)
C67	0,089(8)	0,082(8)	0,088(8)	0,007(6)	0,030(6)	0,015(6)
C68	0,098(8)	0,090(8)	0,067(6)	0,002(7)	0,013(6)	-0,004(6)
C69	0,078(7)	0,099(8)	0,080(7)	0,025(6)	-0,003(6)	0,007(6)
C70	0,094(8)	0,097(8)	0,077(7)	0,021(6)	-0,014(6)	-0,019(6)
C71	0,129(11)	0,256(19)	0,092(9)	-0,079(12)	-0,016(8)	0,060(11)
C72	0,102(9)	0,130(10)	0,084(8)	-0,030(7)	-0,029(6)	0,034(7)
C73	0,084(8)	0,169(12)	0,099(9)	-0,016(8)	-0,030(7)	0,053(8)
C74	0,171(14)	0,150(13)	0,101(10)	-0,045(11)	0,011(10)	0,013(9)
C75	0,142(11)	0,124(10)	0,069(7)	-0,050(8)	-0,032(7)	0,015(7)
C76	0,133(10)	0,098(9)	0,089(8)	-0,031(8)	-0,011(7)	0,011(7)
C77	0,117(9)	0,083(7)	0,071(7)	-0,006(7)	0,010(6)	-0,003(6)
C78	0,095(8)	0,088(8)	0,066(6)	0,009(6)	-0,015(6)	-0,004(6)
C79	0,094(8)	0,104(9)	0,079(8)	-0,012(7)	-0,031(6)	0,001(7)
C80	0,152(11)	0,143(11)	0,083(8)	-0,067(9)	-0,046(8)	0,030(8)

Tabelle	73:	Aus	der	EKSA	von	10	erhaltene	Ortskoordinaten	und	isotrope/äquivalente	isotrope
Auslenk	ungs	sparai	mete	r [Ų].							

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}/U_{eq}^{[b]}$
Pd1	0,5000	1,0000	0,5000	0,0141(2)
CI1	0,70848(17)	0,77732(17)	0,49146(4)	0,0185(3)
N1	0,4786(8)	0,4906(8)	0,44613(15)	0,0216(12)
H1A	0,366(11)	0,494(9)	0,4468(19)	0,032*
H1B	0,524(10)	0,563(11)	0,459(2)	0,032*
H1C	0,504(9)	0,388(12)	0,449(2)	0,032*
C2	0,5345(9)	0,5458(9)	0,40966(15)	0,0233(13)
H2A	0,6641	0,5433	0,4081	0,028*
H2AB	0,4952	0,6679	0,4053	0,028*
CI2	0,5406(2)	0,97559(18)	0,56165(4)	0,0208(3)
C3	0,4565(10)	0,4233(9)	0,38138(16)	0,0290(14)
H3A	0,5123	0,3061	0,3832	0,035*
H3AB	0,3293	0,4086	0,3857	0,035*
C4	0,4840(9)	0,4956(8)	0,34417(18)	0,0277(15)
C5	0,6223(10)	0,4360(9)	0,32243(16)	0,0322(15)
H5	0,7013	0,3493	0,3309	0,039*
C6	0,6435(12)	0,5048(9)	0,28824(18)	0,0411(18)
H6	0,7362	0,4635	0,2738	0,049*
C9	0,3706(10)	0,6266(9)	0,33091(17)	0,0366(17)
H9	0,2775	0,6690	0,3451	0,044*
C8	0,3939(11)	0,6951(10)	0,29692(18)	0,0432(19)
H8	0,3170	0,7840	0,2886	0,052*
C7	0,5281(11)	0,6342(11)	0,27543(17)	0,0405(19)
H7	0,5419	0,6794	0,2524	0,049*

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

9 Anhang

	U^{11}	U^{22}	U ³³	U^{12}	U ¹³	U ²³
Pd1	0,0108(4)	0,0096(4)	0,0217(4)	0,0003(2)	0,0006(2)	0,0014(2)
CI1	0,0125(6)	0,0136(6)	0,0295(7)	0,0046(5)	0,0010(5)	0,0005(5)
N1	0,024(3)	0,020(3)	0,021(3)	-0,003(2)	-0,001(2)	0,000(2)
C2	0,025(3)	0,023(3)	0,022(3)	-0,005(3)	0,002(2)	0,001(3)
Cl2	0,0205(7)	0,0190(7)	0,0230(7)	0,0008(6)	-0,0007(6)	0,0012(5)
C3	0,039(4)	0,024(3)	0,024(3)	-0,006(3)	0,003(3)	-0,002(3)
C4	0,036(4)	0,026(4)	0,021(3)	-0,005(3)	-0,001(3)	-0,008(2)
C5	0,043(4)	0,025(3)	0,029(3)	0,004(3)	0,005(3)	-0,004(3)
C6	0,053(5)	0,041(4)	0,029(3)	-0,005(4)	0,013(3)	-0,011(3)
C9	0,039(4)	0,040(4)	0,031(3)	0,013(3)	0,003(3)	-0,005(3)
C8	0,057(5)	0,039(4)	0,034(4)	0,008(4)	-0,009(3)	0,002(3)
C7	0,065(5)	0,041(4)	0,016(3)	-0,010(4)	-0,002(3)	0,001(3)

Tabelle 74: Aus der EKSA von **10** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å²].

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Hilfe bei wissenschaftlichen Fragestellungen und für die Betreuung meiner Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Außerdem möchte ich mich bei allen aktiven und ehemaligen Kolleg*innen und Freund*innen der ACII bedanken. Für eure Hilfe, eure Unterstützung und euren Rückhalt bin ich sehr dankbar.

"Ceterum censeo Carthaginem esse delendam." – Marcus Porcius Cato Censorius

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Marten Lichte, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig unter Beachtung der "Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf" und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland einer anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Ort, Datum

Unterschrift