

# **Crystal Engineering von Metallaten mit bifunktionalen Ammonioorganylionen verschiedener Flexibilität**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Ann-Kathrin Henriette Elisabeth Scherer**

aus Düsseldorf

Düsseldorf, März 2024

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

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

Berichtersteller:

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

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2024

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2021 bis März 2024 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Supramolekulare Chemie .....	1
1.1.1	Wirt-Gast-Chemie .....	2
1.2	Gerüstverbindungen als „advanced materials“ .....	3
1.2.1	Supramolekulare Gerüstverbindungen.....	4
1.3	Wasserstoffbrückenbindung .....	5
1.4	Crystal Engineering.....	9
1.5	Aufbau supramolekularer Gerüstverbindungen durch Kombination von Diammonioorganylkationen mit Hexahalogenidometallatanionen.....	10
2	Forschungsfrage .....	13
3	Eigene Ergebnisse I: Nutzung semiflexibler und starrer Kationenbausteine im Sinne des Crystal Engineerings.....	14
3.1	Synthese und Kristallisation der Verbindungen <b>1 – 26</b> .....	15
3.1.1	Synthese und Kristallisation der rhodiumhaltigen Verbindungen <b>1-15</b> .....	15
3.1.2	Synthese und Kristallisation der eisenhaltigen Verbindungen <b>16-26</b> .....	17
3.2	Schwingungsspektroskopie .....	19
3.2.1	Schwingungsspektroskopische Betrachtung der rhodiumhaltigen Verbindungen .....	19
3.2.2	Schwingungsspektroskopische Betrachtung der eisenhaltigen Verbindungen .....	27
3.3	Einkristallstrukturanalyse .....	33
3.3.1	Einkristallstrukturbestimmung von <b>1</b> und <b>2</b> .....	33
3.3.2	Einkristallstrukturbestimmung von <b>3, 4</b> und <b>18</b> .....	43
3.3.3	Einkristallstrukturbestimmung von <b>5</b> .....	50
3.3.4	Einkristallstrukturbestimmung von <b>6</b> und <b>7</b> .....	59
3.3.5	Einkristallstrukturbestimmung von <b>8</b> .....	68
3.3.6	Einkristallstrukturbestimmung von <b>9</b> .....	76
3.3.7	Einkristallstrukturbestimmung der Verbindungen <b>10</b> bis <b>15</b> .....	83
3.3.8	Einkristallstrukturbestimmung von <b>26</b> .....	99
3.3.9	Einkristallstrukturbestimmung von <b>16</b> und <b>17</b> .....	104
3.3.10	Einkristallstrukturbestimmung der Verbindungen <b>19, 20, 21, 23</b> und <b>25</b> .....	111
3.3.11	Einkristallstrukturbestimmung von <b>22</b> und <b>24</b> .....	120
3.3.12	Vergleich der eingeschlossenen Hydroniumionen .....	128
4	Eigene Ergebnisse II: Species Engineering seltener komplexer Anionenbausteine .....	134
4.1	Synthese und Kristallisation von <b>27-31</b> .....	135
4.2	Schwingungsspektroskopie .....	137

4.3	Einkristallstrukturbestimmung von <b>27-31</b> .....	143
5	Eigene Ergebnisse III: Untersuchungen zur katalytischen Reaktivität von ausgewählten supramolekularen Gerüstverbindungen .....	157
5.1	Friedel-Crafts-Acylierung .....	158
5.2	Michael-Reaktion .....	160
6	Experimenteller Teil .....	164
6.1	Arbeitsmethoden und Analyseverfahren .....	164
6.1.1	Verwendete Chemikalien .....	164
6.1.2	Bildaufnahmen .....	165
6.1.3	Schwingungsspektroskopie .....	165
6.1.4	Röntgenfluoreszenzanalyse .....	165
6.1.5	Thermische Analysen .....	166
6.1.6	Elementaranalyse .....	166
6.1.7	NMR-Spektroskopie .....	166
6.1.8	Quantenchemische Rechnungen .....	167
6.1.9	Einkristallstrukturbestimmung .....	167
6.2	Synthese & Charakterisierung der hergestellten Verbindungen .....	168
6.2.1	Synthese und Charakterisierung von Tris(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-hexachloridorhodat(III)-trichlorid-monohydrat, $(C_5H_{16}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$ ( <b>1</b> ) .....	168
6.2.2	Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-triaquahydrogen-diaquahydrogen-bis(hexabromidorhodat(III))-tetrabromid, $(C_5H_{16}N_2)_4(H_7O_3)(H_5O_2)[RhBr_6]_2Br_4$ ( <b>2</b> ) .....	170
6.2.3	Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid, $(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_2$ ( <b>3</b> ) .....	173
6.2.4	Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexabromidorhodat(III)-dibromid, $(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhBr_6]Br_2$ ( <b>4</b> ) .....	176
6.2.5	Synthese und Charakterisierung von Tetra((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-cyclohexan-1,2-diammonium)-tetraaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid-tetrahydrat, $((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]_2Cl_3 \cdot 4 H_2O$ ( <b>5</b> ) .....	179
6.2.6	Synthese und Charakterisierung von Tris(4,4'-methylenbis(cyclohexan-1-ammonium))-hexachloridorhodat(III)-trichlorid-monohydrat, $(C_{11}H_{23}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$ ( <b>6</b> ) .....	182
6.2.7	Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium))-bis(aquahydrogen)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-octachlorid-hydrat, $(C_{11}H_{23}N_2)_4(H_3O)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_8 \cdot x H_2O$ ( $x = 1,31$ ) ( <b>7</b> ) .....	184
6.2.8	Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(1-benzylpiperazin-1,4-dium)-pentaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid, $(C_{11}H_{18}N_2)_4(H_{11}O_5)[RhCl_6]_2Cl_3$ ( <b>8</b> ) .....	187
6.2.9	Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(cyclohexan-1,3-diylldimethan ammonium)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-hexachlorid, $(C_8H_{20}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_6$ ( <b>9</b> ) .....	190

6.2.10	Synthese und Charakterisierung von ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-triaquahydrogenhexachloridorhodat(III), (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> )(H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> )[RhCl <sub>6</sub> ] ( <b>10</b> ).....	193
6.2.11	Synthese und Charakterisierung von ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-tetraaquahydrogenhexachloridorhodat(III), (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> )(H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> )[RhCl <sub>6</sub> ] ( <b>11</b> ).....	196
6.2.12	Synthese und Charakterisierung von (4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III), (C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> )(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[RhCl <sub>6</sub> ] ( <b>12</b> ).....	199
6.2.13	Synthese und Charakterisierung von Bis(4,4'-(ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-bis(triaquahydrogen)-hexachloridorhodat(III)-trichlorid, (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> ( <b>13</b> )... 202	202
6.2.14	Synthese und Charakterisierung von ( <i>E</i> )-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-monohydrat, (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[RhCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O ( <b>14</b> )... 205	205
6.2.15	Synthese und Charakterisierung von Bis( <i>E</i> )-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid, (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> )[RhCl <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>15</b> ) ..... 208	208
6.2.16	Synthese und Charakterisierung von Bis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-tetrachloridoferrat(III)-dichlorid, (C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]Cl <sub>3</sub> ( <b>16</b> ).....	209
6.2.17	Synthese und Charakterisierung von Bis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-diaquatetrachloridoferrat(III)-trichlorid, (C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> ( <b>17</b> ).....	211
6.2.18	Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, (C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[FeCl <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>18</b> ).....	214
6.2.19	Synthese und Charakterisierung von Bis((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, ((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]Cl <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O ( <b>19</b> )... 216	216
6.2.20	Synthese und Charakterisierung von (1-Benzylpiperazin-1,4-diium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid, (C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> )[FeCl <sub>4</sub> ]Cl ( <b>20</b> ).....	218
6.2.21	Synthese und Charakterisierung von Bis((4,4'-bipyridin)-1,1'-diium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid, (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]Cl ( <b>21</b> ) ..... 221	221
6.2.22	Synthese und Charakterisierung von Bis(4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium))-bis(tetrachloridoferrat(III))-pentachloridoferrat(III), (C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [FeCl <sub>5</sub> ] ( <b>22</b> )..... 223	223
6.2.23	Synthese und Charakterisierung von (4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-bis(tetrachloridoferrat(III)), (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> )[FeCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>23</b> )..... 226	226
6.2.24	Synthese und Charakterisierung von (( <i>E</i> )-4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-triaquatrichlorido-eisen(III)-dichlorid-monohydrat, (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )[FeCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O ( <b>24</b> ) ..... 229	229
6.2.25	Synthese und Charakterisierung von (1,4-Diazepan-1,4-diium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid, (C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> )[FeCl <sub>4</sub> ]Cl ( <b>25</b> )..... 232	232
6.2.26	Synthese und Charakterisierung von (Piperazin-1,4-diium)-diaquahydrogen-tris(hexacyanidoferrat(III)), (C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>26</b> ) ..... 234	234
6.2.27	Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoindat(III)-dichlorid, (C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[InCl <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>27</b> )..... 237	237
6.2.28	Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoiridat(III)-dichlorid, (C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[IrCl <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>28</b> )..... 240	240
6.2.29	Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexabromidoindat(III)-dibromid, (C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[InBr <sub>6</sub> ]Br <sub>2</sub> ( <b>29</b> )..... 243	243

6.2.30	Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidoiridat(III)-dibromid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[IrCl_6]Cl_2$ ( <b>30</b> ) .....	246
6.2.31	Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidoferrat(III)-dibromid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[FeBr_6]Br_2$ ( <b>31</b> ) .....	249
6.3	Untersuchungen zur katalytischen Reaktivität von ausgewählten supramolekularen Gerüstverbindungen .....	253
6.3.1	Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren .....	253
6.3.2	Michael-Reaktion .....	255
6.3.3	Friedel-Crafts-Acylierung .....	261
7	Zusammenfassung .....	262
8	Summary .....	267
9	Literaturverzeichnis .....	272
10	Abkürzungsverzeichnis .....	283
11	Anhang .....	284

# 1 Einleitung

## 1.1 Supramolekulare Chemie

Das Themengebiet der supramolekularen Chemie startete mit der Erforschung der selektiven Bindung von Alkalimetallkationen durch natürliche<sup>[1]</sup>, sowie synthetische makrozyklische und makropolyzyklische Liganden, die Kronenether und Kryptanden<sup>[2,3],[4]</sup>. Dabei handelt es sich um organisierte komplexe Einheiten, die aus der Assoziation mehrerer chemischer Spezies hervorgehen und durch intermolekulare Wechselwirkungskräfte zusammengehalten werden.<sup>[5]</sup> Die supramolekulare Chemie befasst sich besonders mit der Untersuchung dieser Wechselwirkungen und ihrer Implementierung in speziell entwickelten nichtnatürlichen Systemen.<sup>[4]</sup> Ihr Mitbegründer, der Nobelpreisträger Jean-Marie Lehn, bezeichnete sie als „Chemie jenseits des Moleküls“.<sup>[5]</sup> So wie sich die molekulare Chemie mit der kovalenten Bindung beschäftigt, beschäftigt sich die supramolekulare Chemie mit den intermolekularen Wechselwirkungen. Zu diesen gehören beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte, Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und Metallkoordinations-Wechselwirkungen.<sup>[6]</sup>

Mit der Zeit haben sich im Themengebiet der supramolekularen Chemie eigene Begriffe und Konzepte entwickelt. So hat Lehn den bereits früh bekannten Begriff „Übermolekül“<sup>[7]</sup>, welcher höher organisierte Einheiten, die aus der Zusammenlagerung von koordinativ gesättigten Spezies entstehen, weiter definiert. Im Sinne der supramolekularen Chemie werden die Partner eines Übermoleküls, einer supramolekularen Spezies, als Rezeptor und Substrat bezeichnet, wobei das Substrat per Definition den kleineren Baustein darstellt.<sup>[5]</sup> Die inhaltliche Nähe zur Biologie wird hier in der Begriffsgestaltung analog zur Enzymatik deutlich. Ebenfalls analog zur Enzymatik ist die Voraussetzung der molekularen Erkennung zwischen Rezeptor und Substrat, in der Biologie „Schlüssel-Schloss-Prinzip“<sup>[8,9]</sup> genannt. Es passt also nur ein spezifischer Schlüssel (Substrat) mit entsprechend codiertem Schlüsselbart in ein bestimmtes Schloss (Rezeptor). Unter molekularer Erkennung wird dabei vor allem die Selektion eines passenden Substrates von nicht passenden Substraten verstanden. Sie erfordert komplementäre sterische und elektronische Eigenschaften von Rezeptor und Substrat sowie das richtige Maß von Flexibilität und Rigidität in beiden Bindungspartnern.<sup>[10]</sup> Die Bildung eines Übermoleküls ist also von der, in Form dieser Eigenschaften, gespeicherten molekularen Information<sup>[10-12]</sup> abhängig. Zusammengefasst zeichnet sich der Prozess der molekularen Erkennung durch die Speicherung und das Auslesen von Informationen, in Form von intermolekularen Wechselwirkungen, aus.

Ein weiteres Konzept der supramolekularen Chemie ist die Selbstorganisation, bei der spontan, aber kontrolliert intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet werden und dadurch komplexe, supramolekulare Strukturen entstehen. Dies kann, analog zur „Induced-Fit-Theorie“<sup>[13]</sup> in der Biologie, auch die Verformung beziehungsweise Anpassung von Substrat und Rezeptor aneinander umfassen.<sup>[14]</sup>

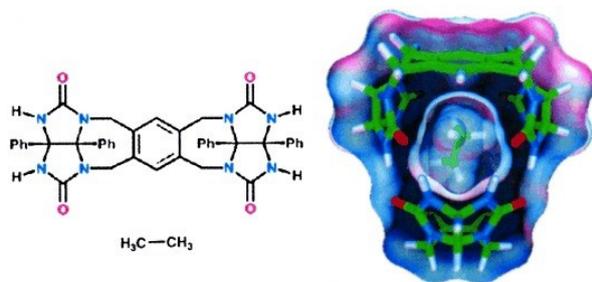


Abbildung 1: Über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte, dimere Kapsel mit eingelagertem Ethanmolekül. Abbildung entnommen aus [15].

Ein Beispiel hierfür ist die simultane Verkapselung, bei der sich aus mehreren einfachen Molekülen eine Kapsel bildet, die zeitgleich zum Bildungsprozess auch ein Substrat einschließt.<sup>[15]</sup> In Abbildung 1 ist ein Beispiel gezeigt, bei dem die Konformation der kapselaufbauenden Moleküle auf die Einlagerung eines Ethanmoleküls abgestimmt ist. Diese Konformation der kapselaufbauenden Moleküle

wird aber vor allem durch die zueinander passenden Wasserstoffbrückenbindungspartner bestimmt. So kann über das Design von programmierten Systemen, die sich durch explizite Manipulation molekularer Erkennungsmerkmale selbst organisieren, der Aufbau supramolekularer Spezies gesteuert werden.<sup>[6,16]</sup> In diesem Zusammenhang wird die supramolekulare Chemie auch als „Chemie der maßgeschneiderten Wechselwirkungen“ betitelt.<sup>[17]</sup>

### 1.1.1 Wirt-Gast-Chemie

Der Anfang der supramolekularen Chemie geht mit der Erforschung von Kronenethern und Cryptanden auf die Wirt-Gast-Chemie zurück.<sup>[14]</sup> In der moderneren Wirt-Gast-Chemie wird allerdings zwischen zwei verschiedenen Klassen unterschieden. Die selektive Bindung von Alkalimetallkationen durch natürliche<sup>[1]</sup>, oder synthetische makrozyklische und makropolyzyklische Liganden, die Kronenether und Kryptanden<sup>[2,3]</sup> ist dabei dem klassischen Modell der Wirt-Gast-Chemie zuzuordnen (siehe Abbildung 2a). Die Wirte, welche in diesem Fall von den Kronenethern beziehungsweise Kryptanden dargestellt werden, werden hier als Kavitanen bezeichnet. Der Hohlraum, welcher für die Aufnahme einer Gastspezies zur Verfügung steht, muss dabei eine intrinsische molekulare Eigenschaft, sowohl in Lösung als auch in festem Zustand, sein. Die zweite Klasse der Wirt-Gast-Chemie bezeichnet die Wirte als Clathranden (siehe Abbildung 2b). Dabei wird die Wirtsstruktur, während der in Lösung stattfindenden Kondensationsreaktion, um den Gast herum aufgebaut. Dieses Phänomen wird als „Templateffekt“ bezeichnet.<sup>[18]</sup> Die so entstehenden Clathrate sind nur im festen Zustand existierende Wirt-Gast-Verbindungen und zerfallen in Lösung wieder in ihre Bestandteile, da die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel stärker ist, als die mit der jeweiligen Gastspezies.<sup>[14,18]</sup> Ein Beispiel für Clathrate sind Gashydrate, bei denen es sich um durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Käfigstrukturen aus Wassermolekülen beziehungsweise Eis, in denen Gase, beispielsweise Methan oder Wasserstoff, eingelagert sind.<sup>[19,20]</sup> In Abbildung 2c wird zusätzlich eine Situation gezeigt, in der eine Unterscheidung von Wirt und Gast nicht möglich ist, es sich aber trotzdem um eine supramolekulare Verbindung handelt, da zwei oder mehrere Moleküle durch intermolekulare Wechselwirkungskräfte assoziieren. Es wird daher von der Selbstorganisation sich gegenseitig komplementärer Moleküle gesprochen.<sup>[14]</sup>

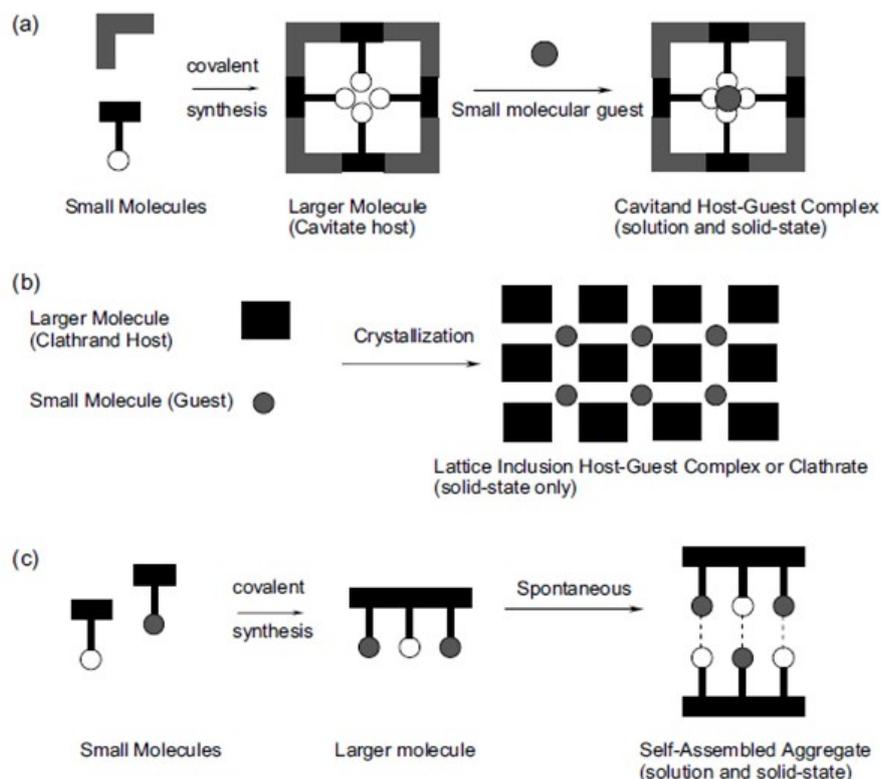


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen einem Kavitat und einem Clathrat, sowie Abgrenzung der Synthese und Selbstorganisation eines supramolekularen Aggregats, das nicht der klassischen Wirt-Gast-Beschreibung entspricht. Abbildung entnommen aus [14].

Da die Moleküle in einem Kristall durch intermolekulare Wechselwirkungen und Kristallpackungseffekte spontan zu einem periodisch geordneten Feststoff aggregieren und meist kein Wirt beziehungsweise Gast definiert werden kann, zählen auch die meisten kristallinen Feststoffe dazu. Eine Ausnahme stellen hier kristalline Gerüstverbindungen dar, in denen zwischen porösem Wirtsgitter und Gast unterschieden werden kann. Sie sind demnach als Clathrate zu bezeichnen.

## 1.2 Gerüstverbindungen als „advanced materials“

„advanced materials“ (funktionale Materialien) sollen eine Antwort auf die vielfältigen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts darstellen. Mit ihnen sollen industrielle Prozesse effizienter, preiswerter und im besten Fall umweltfreundlicher gestaltet werden. Sie liefern Lösungen im Bereich der Elektrotechnik, Energiespeicherung und Medizinforschung. Durch ihre speziell auf den Wirkungsbereich angepasste Funktionalität sind sie herkömmlichen Materialien weit überlegen und können zu beträchtlichem Effizienzgewinn führen.<sup>[21]</sup>

Eine verbreitete Klasse der funktionalen Materialien stellen die Gerüstverbindungen dar. Diese bestehen aus mehreren Bausteinen, welche miteinander verbrückt ein stabiles Festkörpergerüst aufbauen. Die entstehenden Gerüste zeichnen sich durch Hohlräume in Form von Poren oder Kanälen aus. Im Sinne

der supramolekularen Wirt-Gast-Chemie<sup>[5,14]</sup> können in den Hohlräumen weitere Moleküle oder Atome eingeschlossen werden. Durch diese Möglichkeit, weitere Spezies einschließen zu können, liefern Gerüstverbindungen eine Vielzahl an Anpassungsmöglichkeiten für die verschiedensten Anwendungsgebiete.

Bekannte Vertreter der porösen Gerüststrukturen sind Zeolithe, metal organic frameworks (MOFs) und covalent organic frameworks (COFs). Zeolithe sind kristalline Alkali- oder Erdalkalialumosilicate der allgemeinen Zusammensetzung  $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x \cdot w}(H_2O)^{[22]}$  und werden seit den 1930er Jahren<sup>[23]</sup> bis heute intensiv beforscht. Aktuell werden sie beispielsweise für eine Anwendung als potenzielle Membranreaktoren mit dem Ziel der Prozessintensivierung diskutiert.<sup>[24]</sup> Koordinationspolymere (MOFs) sind organisch-anorganische Hybridmaterialien und bestehen aus einem Gerüst aus Metallionen, den Konnektoren, welche von organischen Liganden als Linkern koordiniert werden. In Abhängigkeit der geometrischen Ausrichtung und Anzahl der spezifischen Bindungsstellen an Linker und Metallion ergeben sich aus dieser Kombination vielfältige Struktur motive.<sup>[25]</sup> Das Design neuer Koordinationspolymere basiert daher auf der Auswahl molekularer Bausteine, welche die Ausbildung von strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der porösen Festkörper bedingen.<sup>[25]</sup> Die damit ermöglichte gezielte Anpassung auf verschiedenste Anwendungsgebiete führt zu einem breiten Interesse an diesem Themengebiet. Prominente Anwendungsgebiete für MOFs<sup>[26]</sup> sind die Gasspeicherung<sup>[27]</sup> und Gastrennung<sup>[28]</sup>, die Synthese von optischen<sup>[29]</sup>, elektrischen<sup>[30]</sup> und magnetischen Materialien<sup>[31]</sup> und die Entwicklung neuer Katalysatoren<sup>[32]</sup>. Auch covalent organic frameworks (COFs) werden für diese Anwendungsgebiete funktionalisiert. Im Unterschied zu MOFs handelt es sich aber um kovalent aufgebaute, organische und kristalline Polymere mit definierten Poren.<sup>[33]</sup> Aufgrund der kovalenten Bindungssituation zeichnen sich COFs durch hohe thermische Stabilität und eine permanente Porosität aus.

### 1.2.1 Supramolekulare Gerüstverbindungen

Anstelle der genannten klassischen Gerüstverbindungen können auch poröse Festkörper synthetisiert werden, bei denen das Gerüst durch intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert wird.<sup>[34–36]</sup> Da Hohlräume im Kristallverbund zu einem Packungsproblem führen, werden auch bei diesen Gerüstverbindungen geometrisch und elektrostatisch passende Moleküle als Gäste eingeschlossen.<sup>[37,38]</sup> Werden diese Gastmoleküle entfernt, kann es im Gegensatz zu den klassischen Gerüstverbindungen zu einer deutlichen Strukturvariation kommen. Diese ist auf supramolekularer Ebene vergleichbar mit der Veränderung eines Enzyms bei Deaktivierung bzw. Aktivierung und könnte bezogen auf die Synthese von funktionellen Materialien auch als „Schaltfunktion“ genutzt werden.<sup>[39]</sup> Aufgrund der Diversität der intermolekularen Wechselwirkungen können gezielt funktionelle Gruppen eingesetzt werden, um ausgewählte Gastmoleküle einzuschließen und im Festkörper zu stabilisieren. Dabei ergibt die Vielfalt der intermolekularen Wechselwirkungen einen großen Spielraum für verschiedenste

Anpassungsmöglichkeiten. In Abbildung 3 sind beispielsweise zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sulfonat-Gruppen und Guanidinium-Kationen aufgebaute supramolekulare Gerüstverbindungen gezeigt. Aufgrund der enthaltenen ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke sind die gezeigten porösen Materialien protonenleitfähig und werden als Material für eine Protonenaustauschmembran in Brennstoffzellen diskutiert.<sup>[40]</sup>

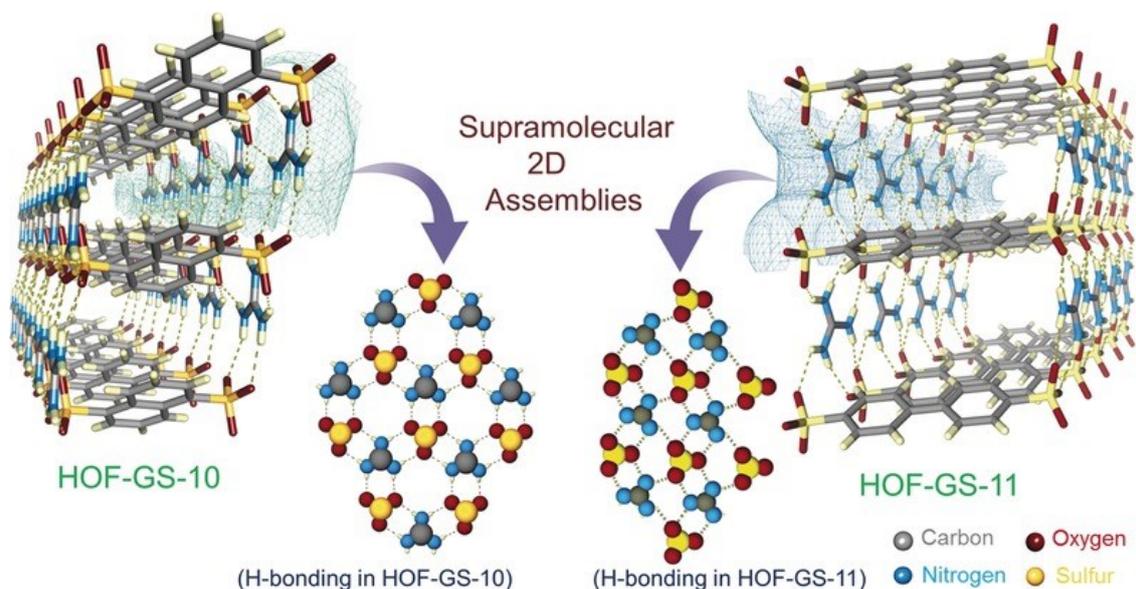


Abbildung 3: Durch Wasserstoffbrücken gebundene, supramolekulare Gerüstverbindungen (HOF-GS-10 und HOF-GS-11) mit Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sulfonat-Gruppen und Guanidinium-Kationen in beiden Systemen. Abbildung entnommen aus [40].

### 1.3 Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung ist die potenziell stärkste gerichtete intermolekulare Wechselwirkung und kann daher als synthetischer Vektor für die topologische Kontrolle des strukturellen Aufbaus eines Kristalls genutzt werden. Sie beeinflusst maßgeblich die Kristallstruktur und so auch physikalische Eigenschaften wie beispielsweise optische Eigenschaften, thermische Stabilität, Löslichkeit, Farbeindruck, Kristallhabitus und mechanische Belastbarkeit.<sup>[41]</sup>

Die Wasserstoffbrückenbindung wird als  $D-H \cdots A$ -Wechselwirkung definiert, welche sich zwischen einerseits stark polaren Gruppen  $D^{\delta-}-H^{\delta+}$ , den Protonendonoren, und andererseits elektronenreichen Atomen  $A^{\delta-}$ , den Protonenakzeptoren, ausbildet.<sup>[42]</sup> Dabei ist der Abstand zwischen H und A kürzer als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien, was auf eine signifikante Überlappung von Orbitalen und die Bildung einer chemischen Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung hindeutet.<sup>[43]</sup> Die Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor ist elektrostatisch dominiert und besitzt eine hohe Variabilität der Bindungslängen und -winkel.<sup>[42]</sup> Zusätzlich zur elektrostatischen oder Coulomb-Energie ( $\Delta E_{\text{Coul}}$ ), setzt sich die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung aus der Austausch-Abstoßung ( $\Delta E_{\text{Ex}}$ ), Polarisationsenergie ( $\Delta E_{\text{Pol}}$ ), Charge-Transfer-Energie oder kovalenten Bindungsenergie ( $\Delta E_{\text{CT}}$ ) und

den Dispersionskräften ( $\Delta E_{\text{Disp}}$ ) zusammen.<sup>[44]</sup> Die Dissoziationsenergien der Wasserstoffbrückenbindungen liegen im Bereich von 8 bis 170 kJ/mol.

Allgemein können Wasserstoffbrückenbindungen als beginnende Protonentransferreaktionen aufgefasst werden.<sup>[45]</sup> Dabei wird die stabile Wechselwirkung  $X-H\cdots Y$  als ein eingefrorenes Stadium der chemischen Reaktion  $X-H\cdots Y \leftrightarrow X\cdots H-Y$  angesehen. Während die  $X-H$ -Bindung durch Elektronendichteabgabe geschwächt ist, ist die partielle Bindung  $H\cdots Y$  durch die Aufnahme der Elektronendichte bereits gebildet. Die  $H\cdots Y$ -Bindung kann daher nur stark werden, wenn ihre Orientierung mit der Orientierung der sich bildenden  $H-Y$ -Bindung übereinstimmt.<sup>[45]</sup> Starke Wasserstoffbrückenbindungen zeichnen sich außerdem durch einen weiter vorangeschrittenen Reaktionsverlauf einer Protonentransferreaktion aus.<sup>[45]</sup> Durch die Variabilität der Energiebeiträge und die möglichen Zustände einer Protonentransferreaktion wird deutlich, dass die Wasserstoffbrückenbindung ein komplexes System ist. Außerdem kann sich auch die äußere Umgebung der Wechselwirkungspartner auf das Akzeptor- und Donorvermögen dieser auswirken, sodass auch Wasserstoffbrückenbindungen mit den gleichen Akzeptor- und Donorspezies unterschiedliche Ausprägung haben.<sup>[46]</sup> Damit ist eine Wasserstoffbrückenbindung in ihrer Gesamtheit mehr als die Summe ihrer Einzelkomponenten und entsprechend schwer zu definieren. Eine aktualisierte Definition auf Basis älterer Formulierungen von Pimentel<sup>[47]</sup> kam 2011 heraus: „The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment  $X-H$  in which  $X$  is more electronegative than  $H$ , and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.“<sup>[48]</sup> Da diese Definition allerdings wenig spezifisch ist, sind weitere Identifizierungsmerkmale für Wasserstoffbrückenbindungen formuliert worden. Das Van-der-Waals-Grenzwert-Kriterium als solches besagt, dass der  $H\cdots A$ -Abstand kürzer ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien von  $H$  und  $A$ . Nach Jeffrey sollen  $D-H\cdots A$ -Wechselwirkungen mit  $H\cdots A$ -Abständen bis 3,2 Å als potentielle Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden.<sup>[49]</sup> Der Winkel  $\theta$  ist dabei als größer  $> 90^\circ$  festgelegt. Ein notwendiges Kriterium ist eine positive Richtungspräferenz, weswegen weitgehend lineare Winkel  $\theta$  statistisch bevorzugt sind.<sup>[50,51]</sup>

Speziell die zutreffende Einordnung der Bindungsstärke ist aufgrund der Komplexität von Wasserstoffbrückenbindungen schwierig. Mit einer Gültigkeit für die Donor- und Akzeptoratome bis zur zweiten Periode, hat sich das System nach Jeffrey etabliert.<sup>[42,49]</sup> In diesem werden Wasserstoffbrückenbindungen als stark, mäßig stark und schwach klassifiziert (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Klassifizierung der Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey.<sup>[42,49]</sup>

Parameter	Starke H-Brücke	Mäßig starke H-Brücke	Schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch/ dispersiv
Bindungslängen [Å]			
H···A	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
X···A	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	> 3,2
Streckung von X-H [Å]	0,08 - 0,25	0,02 - 0,08	< 0,02
X-H gegenüber H···A	X-H ≈ H···A	X-H < H···A	X-H << H···A
Bindungswinkel [°]	170 - 180	> 130	> 90
Dissoziationsenergie [kJ/mol]	60 - 170	15 - 60	< 15

Da die Problemstellungen in der Praxis häufig komplexerer Natur sind, sind die durch Jeffrey vorgenommenen Einteilungen nur als Richtwerte zu verstehen. So ist beispielsweise die Einordnung einer Wasserstoffbrückenbindung mit starker Richtungspräferenz, aber großen Bindungslängen nicht eindeutig vorzunehmen.

Ein über die zweite Periode hinaus gültiges System zur Klassifizierung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen stellt die bond-valence-Methode dar.<sup>[52,53]</sup> Bei dieser werden die Teilvalenzen ( $v$ ) für eine X-H···A-Bindung berechnet:

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

$v = s$  = Teilvalenz

$r_0$  = Standard-einfachbindungslänge (H···A)

$r$  = Bindungslänge (H···A)

$B$  = spezifische Elementkonstante

Die Teilvalenz einer Bindung ist proportional zur Bindungsstärke. Zur Einordnung der Bindungsstärke werden die erhaltenen Teilvalenzen mit Teilvalenzen literaturbekannter Verbindungen verglichen. Eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung ist die F-H···F-Wasserstoffbrückenbindung zwischen L-Cysteiniumfluorid und Fluorwasserstoff mit  $s = 0,41$ <sup>[54,55]</sup>. Dahingegen ist die O-H···O-Wasserstoffbrückenbindung in Eis I<sub>h</sub> mit  $s = 0,12$  als mäßig stark einzustufen.<sup>[56,57]</sup> Für die F-H···F-Wasserstoffbrückenbindung in kristallinem Fluorwasserstoff kann aufgrund der nicht bestimmten Wasserstoffpositionen ein Maximalwert  $s = 0,21$ <sup>[55,58]</sup> (F-H: 0,92 Å; F···F: 2,49 Å, F-H···F: 180°) nur abgeschätzt werden. Damit ist diese Wasserstoffbrückenbindung als stark einzuschätzen. Da sich die genaue Position der Wasserstoffatome in röntgendiffraktometrischen Messungen nicht einwandfrei bestimmen lässt, wird die Bestimmung der Teilvalenz anhand der H···A-Bindung durchgeführt. Diese ist aufgrund der allgemein längeren Bindungslänge weniger fehleranfällig als die D-H-Bindung.<sup>[53]</sup> Ein Schwachpunkt der Klassifizierung der Wasserstoffbrückenbindungsstärke über die bond-valence-Methode ist allerdings die fehlende Betrachtung des D-H···A-Winkels. Wasserstoffbrückenbindungen

sind gerichtete Wechselwirkungen und daher tendenziell stärker, wenn ihre Ausrichtung nah am optimalen Winkel von  $180^\circ$  ist.<sup>[50,51]</sup>

Zusätzlich kann eine Quantifizierung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen über die Verschiebung und Verbreiterung der betroffenen Banden im Infrarotspektrum vorgenommen werden.<sup>[42]</sup> Die Streckschwingung der D–H-Bindung zeigt eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zum Spektrum der unverbrückten Spezies. Grund dafür ist die elektronendichteziehende Wirkung des Akzeptors auf die D–H-Bindung.<sup>[59]</sup> Die Stärke dieser Rotverschiebung steht in Zusammenhang mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung.<sup>[42]</sup> Je weiter die Bande in den langwelligeren Bereich verschoben ist, desto stärker die Wasserstoffbrückenbindung.<sup>[42]</sup> Außerdem ist die Bande der D–H-Deformationsschwingung hypsochrom verschoben, da die geometrische Ausrichtung zur Akzeptorspezies eine höhere Energiebarriere erzeugt.<sup>[60]</sup>

Einzelne Wasserstoffbrückenbindungen sind meist Teil eines komplexen Wasserstoffbrückenbindungsmusters. Ihre Ausrichtung kann dabei beispielsweise über Begriffe wie „linear“ oder „gebogen“ beschrieben werden. Für zusätzliche Variabilität und Komplexität sorgen multivalente Wasserstoffbrückenbindungen. Bei diesen kann der Protonendonator aufgrund seiner hohen Reichweite bei einem Überangebot an Akzeptoren mit mehr als einem Akzeptor wechselwirken. Eine Wasserstoffbrückenbindung mit zwei Akzeptoren wird „gegabelt“ (engl. bifurcated) genannt. Bei drei Akzeptoren ist die Wechselwirkung „doppelt gegabelt“ (engl. trifurcated).<sup>[61]</sup> Wasserstoffbrücken mit mehr als drei Akzeptoren benötigen eine sehr hohe lokale Dichte an möglichen Akzeptoren, weshalb sie selten vorkommen.<sup>[42]</sup> Aufgrund dieser Vielfalt an verschiedenen möglichen geometrischen Ausrichtungen von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines komplexen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks, ist eine Methode zur Beschreibung der räumlichen Anordnung von Vorteil. Eine solche Methode ist das von M. C. Etter eingeführte System der Graph-Set-Symbole.<sup>[62–64]</sup> Ein Graph-Set-Symbol zeichnet sich durch den Designator (G), den Grad (r) und die Anzahl der Wasserstoffbrückenakzeptoren (a) und -donoren (d) aus:

$$G_d^a(r)$$

Der Designator bezeichnet die Art des vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungsmusters. Dabei steht D für endliche intermolekulare und S für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Kettenmotive werden mit dem Designator C beschrieben. Für cyclische Anordnungen von Wasserstoffbrückenbindungen wird der Designator R eingesetzt. Der Grad r gibt die Anzahl, der sich im Wasserstoffbrückenbindungssystem befindlichen Atome, an. Dabei wird jeweils der kürzeste Weg vom H-Atom einer Wasserstoffbrückenbindung zum Akzeptor der nächsten Wasserstoffbrückenbindung gewählt.

## 1.4 Crystal Engineering

Die Kristallisation aus einer Lösung, die mehrere gelöste Stoffe enthält, ist ein beeindruckender Selbstorganisationsprozess, da er eine spezifische molekulare Erkennung mit erstaunlicher Präzision beinhaltet.<sup>[65]</sup> Aus diesem Grund wurde der Kristall von J. D. Dunitz auch als Supramolekül „par excellence“ bezeichnet.<sup>[65]</sup> Crystal Engineering, welches 1971 erstmals von G. M. J. Schmidt<sup>[66]</sup> beschrieben wurde und von G. R. Desiraju als „das Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen im Rahmen der Kristallpackung und die Anwendung dieses Verständnisses zum Entwurf von neuen Festkörpern mit gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften“ definiert wurde, bildet ein Teilgebiet der supramolekularen Chemie.<sup>[67–77]</sup> Es beinhaltet drei Aufgabengebiete<sup>[67]</sup>:

1. der Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen
2. der Untersuchung von Packungsarten im Rahmen dieser Wechselwirkungen mit dem Ziel, eine Designstrategie festzulegen
3. der Untersuchung von Kristalleigenschaften und ihre Feinabstimmung durch gezieltes Modifizieren der Packung

Crystal Engineering befasst sich also mit dem systematischen Aufbau von Kristallgefügen. Der Kristall ist dabei das supramolekulare Äquivalent zum Molekül in der organischen Molekülchemie, womit das Crystal Engineering analog zur organischen Synthese steht.<sup>[78]</sup> So wird der Begriff „Synthon“, 1967 von E. J. Corey als Schlüsselstruktur in Zielmolekülen der organischen Synthese definiert<sup>[79]</sup>, auch im Crystal Engineering analog verwendet. Supramolekulare Synthone sind also „Struktureinheiten in Supramolekülen, die über bekannte oder entworfene Syntheseschritte durch intermolekulare Wechselwirkungen gebildet und/oder zusammengesetzt werden können“.<sup>[78]</sup> Bei der Identifizierung eines Synthons ist darauf zu achten, dass es eine vereinfachte Darstellung des gesamten Kristalls abbildet und alle strukturgebenden Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen umfasst.<sup>[80]</sup> Dabei sind die intermolekularen Wechselwirkungen nicht identisch mit dem Synthon. Supramolekulare Synthone beinhalten sowohl chemische als auch geometrische Erkennungsmerkmale von Bausteinfragmenten, was bedeutet, dass intermolekulare Wechselwirkungen sowohl explizit als auch implizit beteiligt sind.<sup>[78]</sup> Die Syntheseroute wird im Crystal Engineering Designstrategie genannt. Für die Entwicklung einer Designstrategie ist eine Datenbankrecherche in einschlägigen Kristallstrukturdatenbanken wie der „Crystallography Open Database“ (COD), der „Inorganic Crystal Structure Database“ (ICSD) oder der „Cambridge Structural Database“ (CSD) notwendig, um ein besseres Verständnis über die jeweiligen intermolekularen Wechselwirkungen und deren Ausprägung in einem supramolekularen Synthon zu erhalten.<sup>[81]</sup> Die Designstrategie basiert dabei auf einem Baukastenprinzip. Bausteine können einzelne Moleküle, Atome oder Ionen sein. Wichtig ist, dass die Ankerpunkte für intermolekulare Wechselwirkungen, beispielsweise eine N–H-Bindung oder ein Cl<sup>δ-</sup>-Fragment, gezielt zur Ausbildung

spezifischer Muster beziehungsweise Synthone eingesetzt werden. Da die Wasserstoffbrückenbindung einigermaßen stark und gerichtet ist, dominiert sie aufgrund ihrer zuverlässigen Voraussagbarkeit in geläufigen Crystal Engineering Designstrategien. Die Designstrategie zielt hierbei auf ein spezifisches periodisches Feld, und die Eigenschaften, nach denen gesucht wird, stützen sich auf diese Periodizität.<sup>[82]</sup> Das Ziel liegt im Aufbau von geometrischen oder topologischen supramolekularen Mustern wie Bändern, Schichten, Kanälen und anderen Hohlräumen.<sup>[78]</sup> Diese Muster können dann geeignet funktionalisiert werden. Häufig ist aber das Muster selbst das Ziel, wenn es Eigenschaften wie Elektronen- oder Protonenleitfähigkeit, Ferromagnetismus oder nichtlineare optische Eigenschaften bedingt.<sup>[78]</sup> So wird Crystal Engineering heute beispielsweise für den Aufbau und das Verständnis von porösen Festkörperstrukturen verwendet.<sup>[83–86]</sup> Beim Design von neuen MOFs für Gasspeicherung, Katalyse, etc. wird die sekundäre Baueinheit (SBU) mit dem Synthon gleichgesetzt.<sup>[82]</sup> Auch zur Synthese und Optimierung von HOFs und ihren Eigenschaften wird Crystal Engineering als Arbeitskonzept angegeben.<sup>[87]</sup>

## 1.5 Aufbau supramolekularer Gerüstverbindungen durch Kombination von Diammonioorganylkationen mit Hexahalogenidometallatanionen

Im Sinne des Crystal Engineerings lassen sich supramolekulare Gerüstverbindungen auf Basis intermolekularer Wechselwirkungen unter anderem durch Kombination von Diammonioorganylbausteinen und Hexahalogenidometallat(III)-Anionen in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren erhalten.<sup>[88–98]</sup> Dabei stellen die Kationenbausteine analog zum Aufbau der MOFs die Linker dar, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hexahalogenidometallat(III)-Anionen, den Konnektoren, verknüpft sind. Die resultierenden Hohlräume können mit Hydroniumionen  $(\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n)^+$  gefüllt sein, welche ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperverbund integriert sind. Aufgrund ihres Hybridmaterialcharakters können diese nanoporösen Festkörper auch als komplexe, anorganisch-organische Gerüstverbindungen bezeichnet werden.<sup>[91]</sup> Ein Teil der bisherigen Forschung war dabei die Verwendung von  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkankationen kurzer Kettenlänge  $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3)^{2+}$  ( $n = 2 - 7$ ) in Kombination mit Hexahalogenidorhodat(III)-Anionen  $[\text{RhX}_6]^{3-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Dabei gelang es für die Kettenlängen  $n = 3 - 6$ , dass Hydroniumionen  $(\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n)^+$  als weitere Bausteine im Sinne des Crystal Engineering in den Festkörperverbund eingebaut werden konnten.<sup>[88,90–92]</sup> Der allgemeine Aufbau dieser Festkörper zeichnet sich durch Schichten der Hexahalogenidorhodat(III)-Anionen aus, welche durch die kettenförmigen Kationen miteinander verknüpft sind. Das entstehende supramolekulare Gerüst weist kanalartige Hohlräume mit verzerrt tetragonaler Pseudosymmetrie<sup>[92]</sup> auf, in welchen die Hydroniumionen eingelagert werden. Eine Variation der Kettenlänge der  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkanbausteine bewirkt eine korrelierende Größenänderung der Hohlräume, sodass höher hydratisierte Hydroniumionen in diese hineinpassen. Durch die konformative Flexibilität der organischen Bausteine kann sich die Art und Form der Hohlräume verändern. So liegen aufgrund einer

Faltung der 1,6-Diammoniohexankationen in der Struktur des Bis(1,6-diammoniohexan)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorids<sup>[91,92]</sup> kanalartige und eindimensionale unendliche Hohlräume entlang der kristallographischen *c*-Achse vor (siehe Abbildung 4). Außerdem können durch die Form der Hohlräume bedingte seltene Anordnungen der Hydroniumionen, wie beispielsweise das kettenförmige  $(\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4)^+$ -Ion im Festkörper stabilisiert werden.

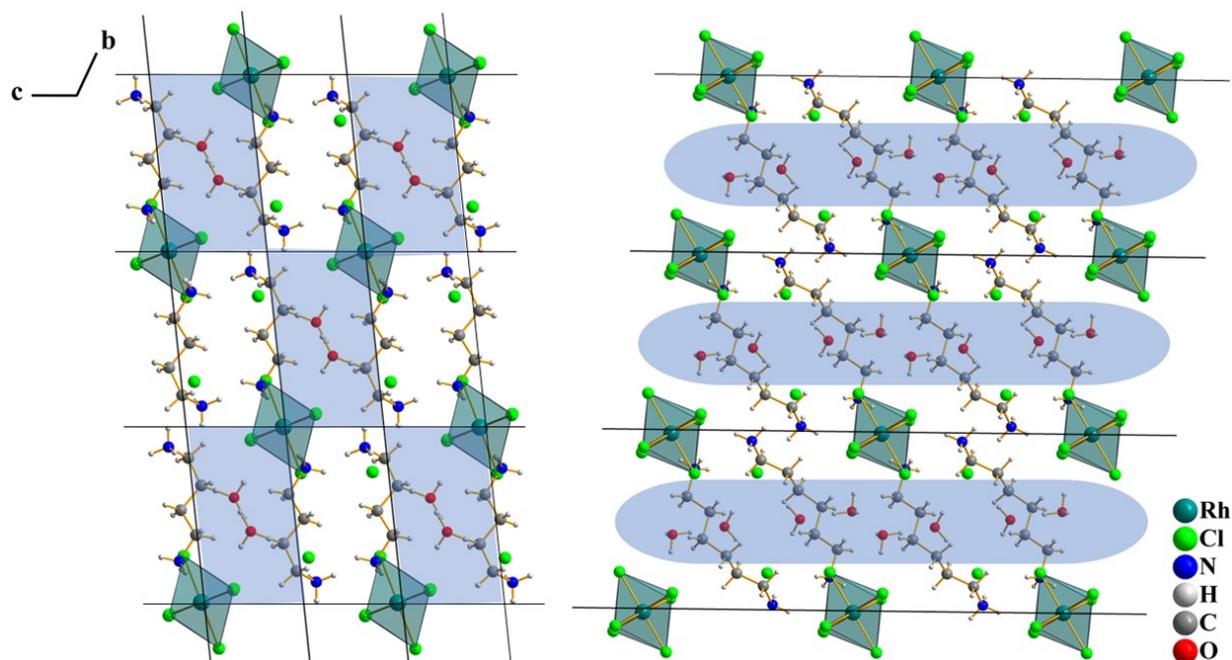


Abbildung 4: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von Bis(1,4-diammoniohexan)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid<sup>[90]</sup> (links) und Bis(1,6-diammoniohexan)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid<sup>[91]</sup> (rechts). Die supramolekularen Wirtsgitter sind durch Striche verdeutlicht und die besetzten Hohlräume blau hinterlegt.

Die Verwendung cyclischer und damit semiflexibler oder auch starrer Kationenbausteine zum Aufbau supramolekularer Gerüststrukturen mit Hexahalogenidorhodat(III)-Anionen kann ebenfalls zur Ausbildung von Hohlräumen mit eingelagerten Hydroniumionen führen<sup>[92,93,98]</sup>. Besonders interessant ist hier das Tris(piperazinium)-bis(tetraaquahydrogen)-dihexachloridorhodat(III)-dichlorid-hydrat aufgrund des Einbaus eines eindimensional unendlichen polymeren Hydroniumions<sup>[92]</sup>. Die Existenz dieser Verbindung gibt im Sinne des Crystal Engineerings einen Hinweis darauf, dass cyclische und auch starre Diammonioorganylkationen als Bausteine dazu geeignet sein können, gezielt große beziehungsweise polymere, Hydroniumionen stabilisierend einzuschließen. Eine weitere Problemstellung der bisherigen Forschung ist die Variation des Anionenbausteins. Das seltene und hochpreisige Metall Rhodium soll dabei durch andere Metalle wie beispielsweise Eisen ersetzt werden. Durch Kombination von Eisen(III)-salzen und  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkankationen im stark halogenwasserstoffsäuren Milieu wurden bereits analoge Verbindungen zu den rhodiumhaltigen, komplexen, anorganisch-organischen Gerüstverbindungen erhalten.<sup>[89,94,97]</sup> Allerdings zeigte sich in wenigen Vorarbeiten, dass durch die Arbeit mit Eisen(III)-salzen in konzentrierten

Halogenwasserstoffsäuren zwar Hexahalogenidoferrat(III)-Anionen bereitgestellt werden, allerdings auch einige weitere Eisenkomplexionen entstehen, die alternativ in den Festkörperverband eingebaut werden können. So wird bei Verwendung von kettenförmigen  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkankationen mit Kettenlänge  $n = 6$  und  $7$  zusätzlich ein tetraedrisches  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion eingebaut.<sup>[89,94,95]</sup> Auch die Anwesenheit von Aquachloridoeisenkomplexen bei Verwendung von semiflexiblen und starren Diammonioorganylbausteinen wird in der Literatur beschrieben.<sup>[89,99–107]</sup>

Durch ihre Fähigkeit, Hydroniumionen der allgemeinen Formel  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  einschließen zu können, sind die hier beschriebenen supramolekularen Gerüstverbindungen potenziell saure Katalysatoren<sup>[108–110]</sup>, welche im Gegensatz zu vielen anderen sauren Katalysatoren, beispielsweise sauren Zeolithen für Crack-Reaktionen<sup>[111]</sup>, eine stöchiometrische Menge Hydroniumionen enthalten. Zusätzlich zu dieser Brønsted-Säure-Funktion bieten die Ferrate der hier beschriebenen Substanzklasse, auch eine Quelle für Lewis-saures  $\text{Fe}^{3+}$ , wodurch sie als bifunktionale Katalysatoren wirken können. Durch die Oligofunktionalität eines Katalysators können unterschiedliche Einzelschritte in mehrstufigen Reaktionen, wie Eintopf- und Dominoreaktionen katalysiert werden.<sup>[112–115]</sup> Dabei soll ein gezielter Einsatz eines bifunktionalen Katalysators zu einer kürzeren Produktionszeit und einem verringerten Energieverbrauch führen. Mit der Einlagerung von Hydroniumionen ergibt sich außerdem die Möglichkeit eines Protonentransports im Festkörper.<sup>[116]</sup> Für eine daraus folgende Protonenleitfähigkeit müssen die eingelagerten Proton-Spezies über den eigenen Hohlraum hinaus in Kontakt zu weiteren Hydroniumionen sein, da nur so ein Transport durch den gesamten Festkörper sichergestellt werden kann.<sup>[117]</sup> Der Protonentransport basiert auf dem Grotthuß-Mechanismus, bei dem durch Bindungsfluktuation in einem Wasserstoffbrückenbindungssystem Protonen weitergegeben werden, und wurde erstmals bei der Analyse der Leitfähigkeit von Eis beschrieben.<sup>[118–120]</sup> Industrielles Interesse liegt hier vor allem in der Herstellung neuer Elektrolytmedien für Wasserstoffbrennstoffzellen, welche aufgrund ihrer Reaktionsprodukte, Wasser und Wärme, klimaneutral sind und gerade in Zeiten des Klimawandels immer mehr an Bedeutung gewinnen.<sup>[121]</sup>

## 2 Forschungsfrage

Ziel dieser Arbeit ist das Crystal Engineering von Metallaten mit bifunktionalen Ammonioorganylionen verschiedener Flexibilität als konzeptioneller Ansatz bei der Synthese von Feststoffen mit spezifischen Strukturen und Eigenschaften. Der Fokus liegt auf der Bildung schicht- und kanalartiger Hybridmaterialien mit ausgeprägter Gerüststruktur sowie einer vertieften vergleichenden strukturellen Betrachtung.

Ausgehend von den bereits bekannten komplexen, anorganisch-organischen Hybridmaterialien basierend auf der Kombination von kettenförmigen  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkanbausteinen und Hexahalogenidometallat(III)-Anionen in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren<sup>[88–92,94,97]</sup>, sollen weitere supramolekulare Gerüststrukturen dieser Art synthetisiert werden. Dabei besteht ein besonderes Interesse an der Einlagerung von Hydroniumionen, wobei der Hydratisierungsgrad und die geometrische Ausprägung dieser genauer untersucht werden sollen. Im Sinne des Crystal Engineerings soll die Designstrategie auf Basis der bisherigen Erkenntnisse angepasst werden:

1. Da erste Arbeiten bereits gezeigt haben, dass die Modifikation des Kationenbausteins hin zu semiflexiblen Diammonioorganylionen den Aufbau von Gerüststrukturen mit eingeschlossenen Hydroniumionen unterstützt<sup>[92,93]</sup>, soll die Auswahl der zu verwendenden organischen Kationenbausteine um cyclische, semiflexible (gesättigt) sowie starre (aromatisch), Bausteine erweitert werden.
2. Bisher wurden „Rh“ und „Fe“ als Zentralatom des Anionenbausteins erfolgreich für die Synthese supramolekularer Gerüststrukturen mit eingeschlossenen Hydroniumionen eingesetzt<sup>[89,94,97]</sup>, weshalb die Auswahl der Anionenbausteine um seltene Anionen erweitert werden soll. Dabei sollen im Rahmen eines „Spezies Engineering“ Anionenspezies wie Hexahalogenidoiridate(III) und -indate(III) sowie das Hexabromidoferrat(III)-Anion im Festkörperverbund stabilisiert werden.

Supramolekulare Gerüstverbindungen dieser Art sind einerseits aufgrund der eingeschlossenen Hydroniumionen, welche bereitwillig abgegeben werden, andererseits aufgrund der enthaltenen Lewis-sauren Metall(III)-Spezies potenziell bifunktionale Katalysatoren. Anhand ausgewählter Verbindungen mit Fe<sup>III</sup> als Lewis-saurer Funktion, soll die katalytische Reaktivität über geeignete Reaktionsführung<sup>[122]</sup> überprüft und quantifiziert werden.

### 3 Eigene Ergebnisse I: Nutzung semiflexibler und starrer Kationenbausteine im Sinne des Crystal Engineerings

Im Rahmen dieser Arbeit wird die bisherige Designstrategie zur Synthese von komplexen, anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit ausgeprägter Gerüststruktur durch die Nutzung semiflexibler und starrer Kationenbausteine im Sinne des Crystal Engineerings erweitert (siehe Abbildung 5).

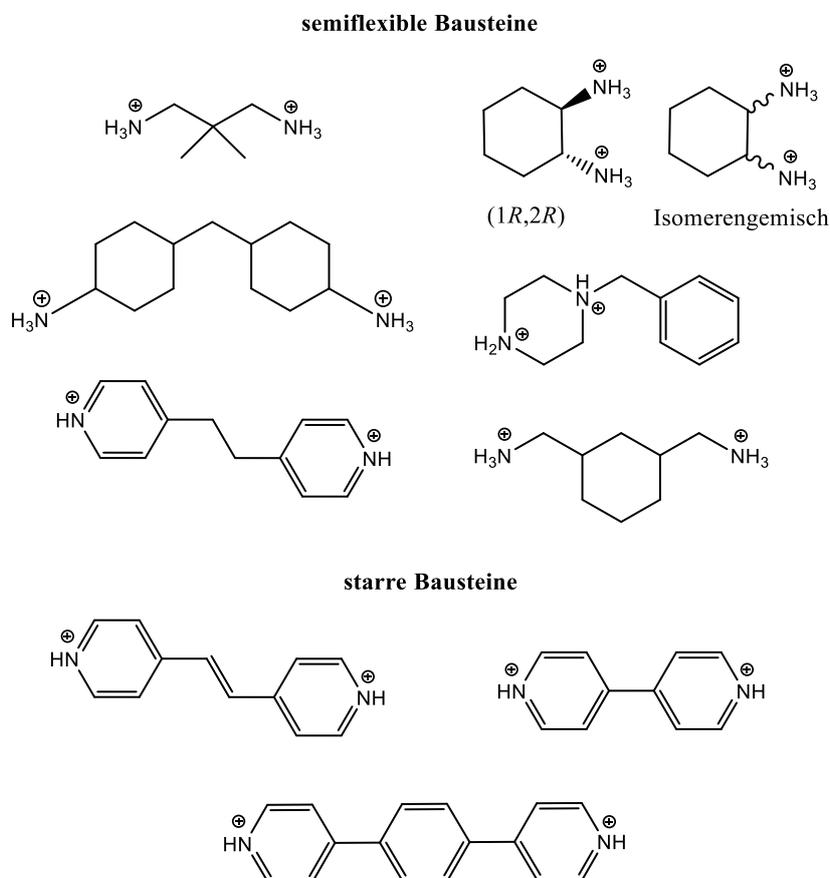


Abbildung 5: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete starre und semiflexible Kationenbausteine.

Bisher wurden hauptsächlich kurz-kettige  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkanbausteine dafür genutzt.<sup>[88–92,94,97]</sup> Als Anionenbausteine sollen wie in anderen Experimenten zuvor Hexahalogenidometallate mit Rhodium und Eisen als Zentralatom genutzt werden. Dabei liegt bei der geplanten Nutzung von Hexahalogenidoferrat(III)-Anionen die Schwierigkeit im Einbau der richtigen Anionenspezies. In halogenwasserstoffsaurer Lösung von Eisen(III)-Salzen liegen immer mehrere komplexe Anionen vor<sup>[123–127]</sup>, sodass es beim Kristallisationsprozess bevorzugt zum Einbau eines Tetrahalogenidoferrat(III)-Anions kommt. Der Einbau eines Hexahalogenidoferrat(III)-Anions ist dagegen nur selten. Ausgehend von der beschriebenen Designstrategie konnten in dieser Arbeit insgesamt 26 Verbindungen erhalten und kristallstrukturchemisch untersucht werden. Die Modifikation des Anionenbausteins hin zu ungewöhnlichen komplexen Anionen wie beispielsweise dem Hexabromidoindat(III)-Anion wird in Kapitel 4 thematisiert.

### 3.1 Synthese und Kristallisation der Verbindungen 1 – 26

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der rhodium- und eisenhaltigen Produkte **1-26**, unterscheiden sich die Syntheseverfahren beziehungsweise Kristallisationsmethoden deutlich voneinander. So werden die rhodiumhaltigen Verbindungen **1-15** durch diffusionskontrollierte Kristallisation und die eisenhaltigen Verbindungen **16-26** durch Kristallisation aus übersättigter Lösung erhalten.

#### 3.1.1 Synthese und Kristallisation der rhodiumhaltigen Verbindungen 1-15

Um das grundlegende Ziel, den Einschluss von Hydroniumionen, zu erreichen, wird die Synthese der Verbindungen **1-15** in maximal konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren durchgeführt. Eine Variation des Lösungsmittels zur möglichen Verbesserung der Kristallisationseigenschaften kommt deshalb nicht in Betracht. Zudem wird ausschließlich in luftdicht verschlossenen Gefäßen gearbeitet. In einem ersten Schritt werden, ausgehend von den entsprechenden Diaminen, die in Abbildung 5 gezeigten Kationenbausteine durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure (Verbindung **1, 3, 5-15**) beziehungsweise konzentrierter Bromwasserstoffsäure (Verbindung **2 und 4**) in Form der Hydrohalogenide synthetisiert. Da die meisten rhodiumhaltigen Verbindungen, welche ausgehend von Diaminbausteinen zugänglich sind, schwer löslich in wässrigem oder saurem Medium sind, wird als Kristallisationsmethode die diffusionskontrollierte Kristallisation gewählt. Für die Verbindungen **1-15** bedeutet dies, dass wenige Tropfen einer 10%igen Rhodium(III)-chlorid/Salzsäure-Lösung vorgelegt werden. Diese werden mit konzentrierter Salzsäure überschichtet, bevor eine salzsaure Lösung des entsprechenden Hydrohalogenids mit dem gewünschten organischen Kationenbaustein darüber geschichtet wird. Bei Verbindung **2 und 4** wird statt Salzsäure, Bromwasserstoffsäure verwendet, sodass es zu einem Halogenidaustausch am Rhodium-Zentralatom kommt. Die Kristallisation findet in der Halogenwasserstoffsäure-Zwischenschicht statt, sodass ein möglichst langsames Kristallwachstum gewährleistet ist. Dies ist für die Gewinnung von geeigneten Einkristallen für die Einkristallröntgenstrahlbeugungsanalyse und damit die strukturelle Betrachtung der Verbindungen unerlässlich.

Anhand von Tabelle 2 wird deutlich, dass die gewählte Designstrategie zur Synthese supramolekularer Gerüststrukturen mit eingeschlossenen Hydroniumionen generell erfolgreich ist, da für jeden der gewählten Kationenbausteine eine solche Verbindung erhalten werden konnte. Überraschenderweise werden mit den Verbindungen **6 und 7, 10 und 11**, sowie **14 und 15** jeweils zwei verschiedene Substanzen ausgehend vom gleichen Kationenbaustein erhalten. Bei Verbindung **6 und 7**, sowie **10 und 11**, ist eine unterschiedliche Kristallisationstemperatur die Ursache. Die Verbindungen **6 und 10** sind bei 5 °C im Kühlschrank kristallisiert worden, wohingegen die Verbindungen **7 und 11** bei Raumtemperatur auskristallisiert sind.

Tabelle 2: Übersicht über die synthetisierten rhodiumhaltigen Verbindungen ausgehend von den Kationenbausteinen in Abbildung 5.

Strukturierte Summenformel	Systematischer Name
$(C_5H_{16}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (1)	Tris(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-hexachloridorhodat(III)-trichlorid-monohydrat
$(C_5H_{16}N_2)_4(H_7O_3)(H_5O_2)[RhBr_6]_2Br_4$ (2)	Tetrakis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)- triaquahydrogen-diaquahydrogen- bis(hexabromidorhodat(III))-tetrabromid
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_2$ (3)	Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhBr_6]Br_2$ (4)	Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexabromidorhodat(III)-dibromid
$((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]_2Cl_3 \cdot 4 H_2O$ (5)	Tetra((1R,2R)-cyclohexan-1,2-diammonium)-tetraaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid-tetrahydrat
$(C_{11}H_{23}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (6)	Tris(4,4'-methylenbis(cyclohexan-1-ammonium))-hexachloridorhodat(III)-trichlorid-monohydrat
$(C_{11}H_{23}N_2)_4(H_3O)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_8 \cdot x H_2O$ (7) (x = 1,31)	Tetrakis(4,4'-methylenbis(cyclohexan-1-ammonium))-bis(aquahydrogen)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-octachlorid-hydrat
$(C_{11}H_{18}N_2)_4(H_{11}O_5)[RhCl_6]_2Cl_3$ (8)	Tetrakis(1-benzylpiperazin-1,4-dium)-pentaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid
$(C_8H_{20}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_6$ (9)	Tetrakis(cyclohexan-1,3-diylmethanamonium)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-hexachlorid
$(C_{10}H_{10}N_2)(H_7O_3)[RhCl_6]$ (10)	((4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium)-triquahydrogen-hexachloridorhodat(III)
$(C_{10}H_{10}N_2)(H_9O_4)[RhCl_6]$ (11)	((4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)
$(C_{16}H_{14}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6]$ (12)	(4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-diaquahydrogen- hexachloridorhodat(III)
$(C_{12}H_{14}N_2)_2(H_7O_3)_2[RhCl_6]Cl_3$ (13)	Bis(4,4'-(ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-bis(triquahydrogen)-hexachloridorhodat(III)-trichlorid
$(C_{12}H_{12}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6] \cdot H_2O$ (14)	((E)-4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-monohydrat
$(C_{12}H_{12}N_2)_2(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_2$ (15)	Bis((E)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid

Bemerkenswert dabei ist, dass die Kristallisation bei Raumtemperatur den Einschluss eines größeren Hydroniumions fördert, beziehungsweise erst ermöglicht. Bei den Verbindungen **14** und **15** liegt der Unterschied in der Kristallisationsgeschwindigkeit. So konnte Verbindung **14** über die zuvor beschriebene diffusionskontrollierte Kristallisation durch Überschichten erhalten werden, während Verbindung **15** zufällig auf einem Objektträger auskristallisiert ist. Da sich der Kristallhabitus der Verbindungen deutlich unterscheidet, konnten sie voneinander getrennt und beide strukturchemisch untersucht werden. Verbindung **15** kristallisiert in Form hell-pinker Nadeln, Verbindung **14** dagegen in Form von etwas dunkler pinken Plättchen. Allgemein zeigen alle Chlorid-haltigen Verbindungen eine pinke Farbe. Die Bromid-haltigen Verbindungen dagegen sind bräunlich lila.

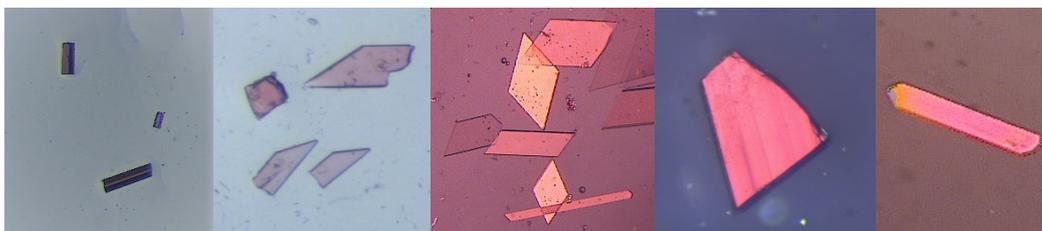


Abbildung 6: Beispielhafte Darstellung einiger Kristalle der Rhodiumhaltigen Verbindungen. Von links nach rechts: Verbindung **4**, Verbindung **8**, Verbindung **9**, Verbindung **12** und Verbindung **13**.

Die Kristalle der Verbindungen **1-15** sind nur bedingt luftstabil, da die eingeschlossenen Hydroniumionen bei zu langer Exposition in Form von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ausdampfen können<sup>[98]</sup>, und werden daher solange möglich in der Mutterlauge belassen oder in einem geschlossenen Gefäß im Kühlschrank bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

### 3.1.2 Synthese und Kristallisation der eisenhaltigen Verbindungen 16-26

Für die Synthese der eisenhaltigen Verbindungen **16-26** werden die gleichen grundlegenden Vorgaben, wie zur Synthese der rhodiumhaltigen Verbindungen **1-15**, eingehalten: Verwendung maximal konzentrierter Salzsäure; keine Variation des Lösungsmittels; Synthese in luftdicht verschlossenen Gefäßen. Wie schon zuvor bei den rhodiumhaltigen Verbindungen wird auch hier zuerst durch Versetzen mit Salzsäure das Hydrochlorid mit dem entsprechenden Kationenbaustein ausgehend vom jeweiligen Diamin synthetisiert. Zur Synthese beziehungsweise Kristallisation der Verbindungen **16-25** werden das Chlorid des entsprechenden organischen Kationenbausteins und Eisen(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure unter Erhitzen gelöst. Die so erhaltene übersättigte Lösung wird langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch Kristalle der Verbindungen **16-25** direkt erhalten werden.

Nach 2 Monaten zeigte sich in einem Kristallisationsansatz der gelben Verbindung **16** eine deutliche orange-Verfärbung eines Teils des Ansatzes (siehe Abbildung 7). Bei dem orangenen Feststoff handelt es sich um Verbindung **17**. Diese ist offenbar aufgrund eines nicht vollständig luftdicht verschlossenen Kristallisationsgefäßes entstanden und kann durch isothermales Verdampfen der Salzsäure gezielt reproduziert werden.



Abbildung 7:  
Entstehung von  
Verbindung 17  
(orange) in einem  
Ansatz von  
Verbindung 16  
(gelb).

Die Farbigkeit der entstehenden Kristalle korreliert mit der in der entsprechenden Verbindung enthaltenen Anionenspezies. Bei Vorhandensein eines Tetrachloridoferrat(III)-Anions sind die erhaltenen Verbindungen gelb. Der Triaquatrichlorido-eisen(III)-Komplex sorgt bei Verbindung **24** für eine helle, zitronengelbe Farbe des Festkörpers. Verbindung **22** beinhaltet neben einem Tetrachloridoferrat(III)-Anion auch ein Pentachloridoferrat(III)-Anion, wodurch eine hell orangene Färbung resultiert. Die Kristalle der Verbindung **18** sind intensiv orange. In dieser ist sowohl ein Hexachloridoferrat(III)-Anion enthalten, als auch ein Hydroniumion, spezifischer ein Diaquahydrogen-Kation, eingeschlossen. Damit erfüllt Verbindung **18** als einzige eisenhaltige Verbindung

das Ziel der Designstrategie zum Erhalt supramolekularer Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen. Auffällig ist, dass Verbindung **18** analog zu den rhodiumhaltigen Verbindungen **3** und **4** auskristallisiert ist.

Tabelle 3: Übersicht über die ausgehend von den Kationenbausteinen in Abbildung 5 synthetisierten eisenhaltigen Verbindungen.

Strukturierte Summenformel	Systematischer Name
$(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3$ ( <b>16</b> )	Bis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-tetrachloridoferrat(III)-dichlorid
$(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4(OH_2)_2]Cl_3$ ( <b>17</b> )	Bis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-diaquatetrachloridoferrat(III)-trichlorid
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$ ( <b>18</b> )	Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid
$((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3 \cdot H_2O$ ( <b>19</b> )	Bis((1R,2R)-cyclohexan-1,2-diammonium)-tetrachloridoferrat(III)-trichlorid-monohydrat
$(C_{11}H_{18}N_2)[FeCl_4]Cl$ ( <b>20</b> )	(1-Benzylpiperazin-1,4-diium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid
$(C_{10}H_{22}N_2)_2[FeCl_4]_3Cl$ ( <b>21</b> )	Bis((4,4'-bipyridin)-1,1'-diium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid
$(C_{16}H_{14}N_2)_2[FeCl_4]_2[FeCl_5]$ ( <b>22</b> )	Bis(4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium))-bis(tetrachloridoferrat(III))-pentachloridoferrat(III)
$(C_{12}H_{14}N_2)[FeCl_4]_2$ ( <b>23</b> )	(4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-bis(tetrachloridoferrat(III))
$(C_{12}H_{12}N_2)[FeCl_3(H_2O)_3]Cl_2 \cdot H_2O$ ( <b>24</b> )	(4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-triaquatrichlorido-eisen(III)-dichlorid-monohydrat

Für die Synthese von Verbindung **25** ist ausgehend vom Homopiperazin ein weiterer Kationenbaustein im Rahmen der Designstrategie zur Gewinnung von supramolekularen Gerüstverbindungen gewählt worden. Dies begründet sich auf Basis der bereits literaturbekannten Verbindung  $[C_5H_{14}N_2]_3[H_{13}O_6][RhCl_6]_2Cl$ .<sup>[93]</sup> Da sich mit der Zugänglichkeit einiger Tetrachloridoferrat(III)- und

weiterer komplexer Eisenanionen beinhaltender Festkörper gezeigt hat, dass der Einbau von  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Anionen durch Verwendung von Eisen(III)-chlorid selbst in maximal konzentrierter Salzsäure nur selten stattfindet, wird das Pseudohalogenid  $\text{CN}^-$  als Ligand in Betracht gezogen. Es ist ein stärkerer  $\pi$ -Akzeptor als das Chloridion und sorgt damit für eine größere Ligandenfeldaufspaltung, wodurch ein oktaedrischer Komplex ausgebildet wird. Ausgehend von dieser Designstrategie konnten bereits mehrere supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingelagerten Hydroniumionen erhalten werden.<sup>[128-130]</sup> Mit der Herstellung von Verbindung **26** ist also die Synthese einer supramolekularen Gerüstverbindung alternativ zu  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}_2$ <sup>[94,99]</sup> gelungen. Statt Eisen(III)-chlorid wird zur Synthese von Verbindung **26** Kaliumhexacyanidoferrat(III) verwendet. Außerdem werden die Komponenten in verdünnter ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ) statt in konzentrierter Salzsäure gelöst.

Tabelle 4: Übersicht über die nach einer modifizierten Designstrategie synthetisierten eisenhaltigen Verbindungen.

Strukturierte Summenformel	Systematischer Name
$(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ ( <b>25</b> )	(1,4-Diazepan-1,4-dium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_4(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ( <b>26</b> )	(Piperazin-1,4-dium)-diaquahydrogen-tris(hexacyanidoferrat(III))

## 3.2 Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen **1-26** werden mittels IR- und Raman-Spektroskopie schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Bandenlagen zu ermöglichen, werden die rhodium- und eisenhaltigen Verbindungen jeweils getrennt betrachtet.

### 3.2.1 Schwingungsspektroskopische Betrachtung der rhodiumhaltigen Verbindungen

Die aufgenommenen IR-Spektren der Verbindungen **1-14** sind in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt. Von Verbindung **15** stand, aufgrund des zufälligen Auskristallisierens auf einem Objektträger, nicht genug Material für eine schwingungsspektroskopische Analyse zur Verfügung. Von besonderem Interesse sind bei der schwingungsspektroskopischen Betrachtung der Verbindungen **1-14** die Schwingungen, welche den jeweiligen Hydroniumionen zuzuordnen sind. Dabei wird darauf geachtet, ob es einen signifikanten Unterschied zwischen im Kristall gebundenem Wasser und einem Hydroniumion gibt.

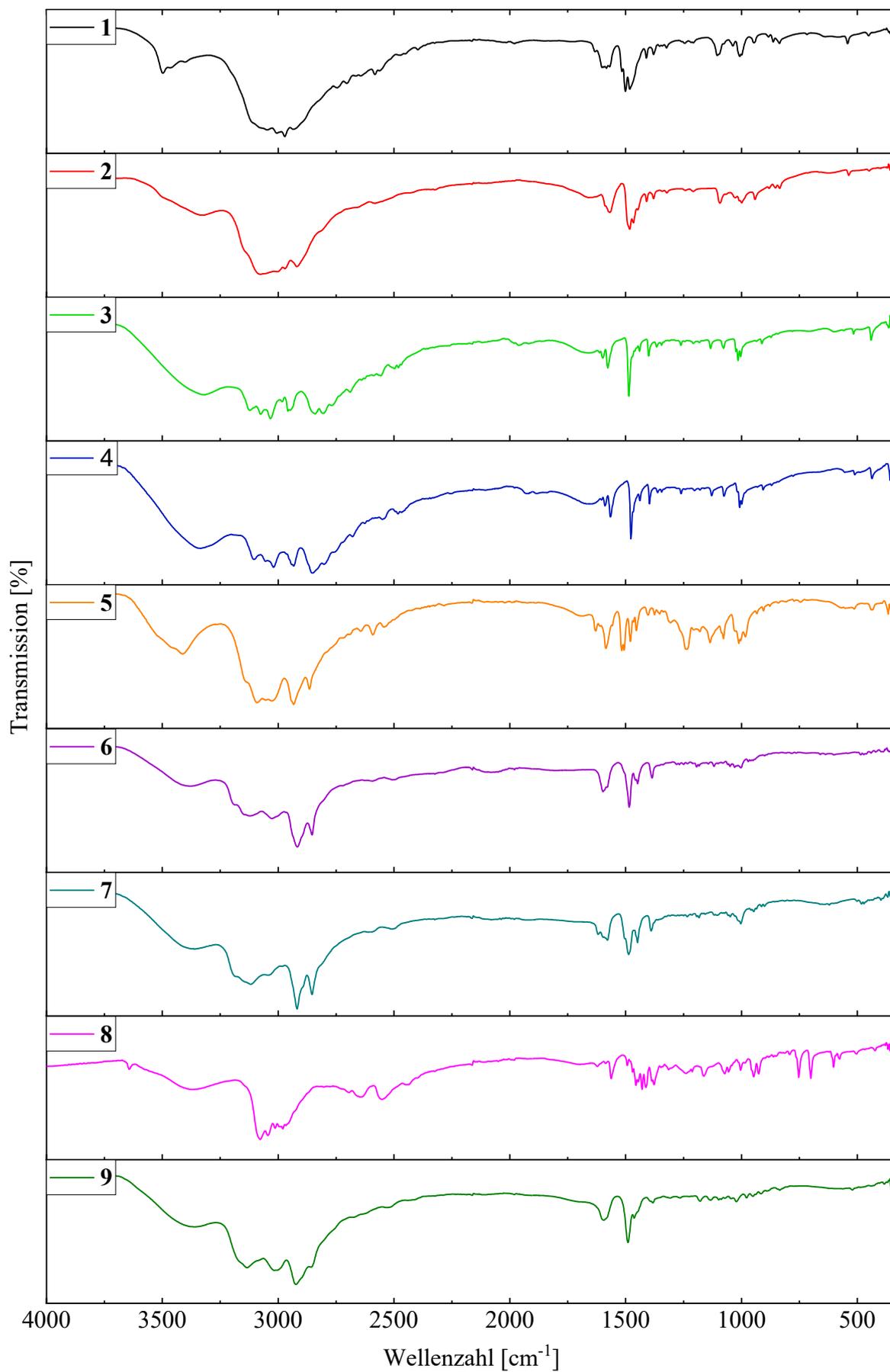


Abbildung 8: IR-Spektren der Verbindungen 1-9.

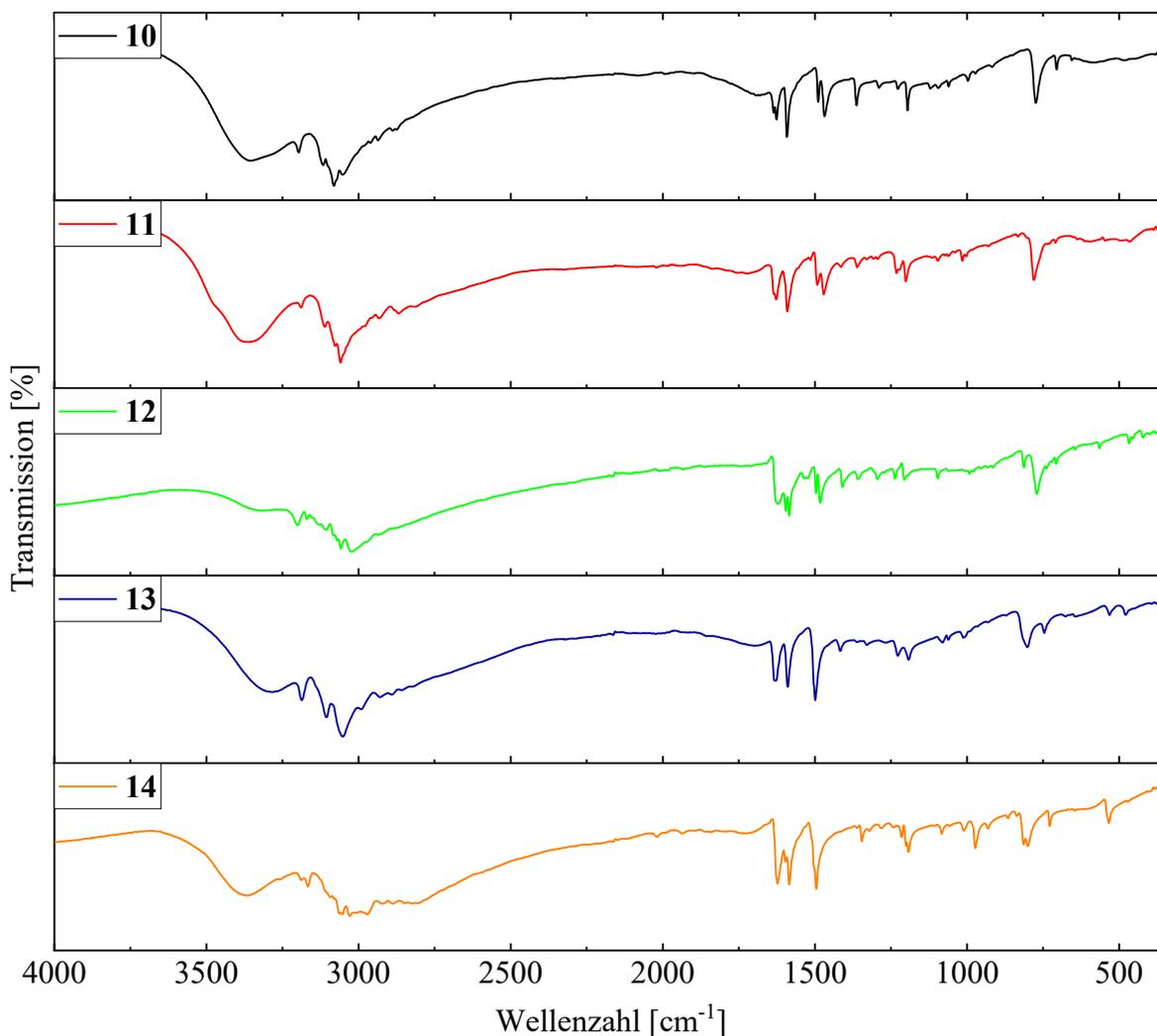


Abbildung 9: IR-Spektren der Verbindungen 10-14

Die IR-aktiven Schwingungen der jeweiligen organischen Kationen sind bereits Gegenstand schwingungsspektroskopischer Untersuchungen gewesen<sup>[131-155]</sup> und daher in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst. Die den N-H-Valenzschwingungen zugeordneten Banden sind bei allen Verbindungen deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf die Ausbildung teils starker Wasserstoffbrückenbindungen mit N-H als Donorfunktion hindeutet.<sup>[156]</sup> Die Aufspaltung in mehrere Banden oder stark strukturierte Banden weist dabei auf die Ausbildung eines komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystem mit Wasserstoffbrückenbindungen verschiedenster Stärke hin. Bei den Verbindungen 1-5 und 9 können die schwachen bis mittelstarken Banden im Bereich von 2800-2400 cm<sup>-1</sup> Ober- und Kombinationsschwingungen einer primären Ammoniumfunktionalität zugeordnet werden.<sup>[60,150]</sup> Mit einem Hydroniumion enthalten die Verbindungen 2-5 und 7-14 einen weiteren Baustein, der im Infrarotspektrum detektiert wird. Die Bandenzuordnung für diese Kationen gestaltet sich meist schwierig, da die genaue Lage der Banden von mehreren Faktoren beeinflusst wird. Dazu zählen vor allem die Anzahl und Art der Wasserstoffbrückenbindungen, an denen sie beteiligt sind. Zusätzlich sind die Banden oft breit und von anderen Schwingungsbanden überlagert.

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 5: Frequenzen IR-aktiver Schwingungen der Verbindungen 1-7. Zusätzliche Schwingungsbennennung:  $\dot{}$  = Ober- und Kombinationsschwingungen.

Zuordnung	1 [cm <sup>-1</sup> ]	2 [cm <sup>-1</sup> ]	3 [cm <sup>-1</sup> ]	4 [cm <sup>-1</sup> ]	5 [cm <sup>-1</sup> ]	6 [cm <sup>-1</sup> ]	7 [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{N-H})$	3048, 3006	3077	3120, 3075, 3037	3105, 3055, 3017	3141, 3098, 3053, 3024	3191, 3125, 3031	3186, 3114, 3090
$\nu(\text{CH}_3)$	2971	2970					
$\nu(\text{CH}_2)$	2934	2919	2951, 2834, 2803	2934, 2848, 2799	2934, 2858	2918, 2850	2918, 2847
$\dot{\nu}(-\text{NH}_3^+)$	2746, 2704, 2664, 2582	2829, 2582, 2714	2682, 2557, 2492	2677, 2623, 2540, 2480	2711, 2682, 2634, 2585		
$\delta(\text{N-H})$	1602, 1583	1590, 1568	1577, 1600	1562, 1590	1612, 1582	1581	1577
$\delta(\text{CH}_3)$	1516, 1501	1482					
$\delta(\text{CH}_2)$	1482	1466	1484, 1478	1474, 1466	1517, 1503	1484, 1444	1487, 1448
$\nu(\text{C-N})$	1324	1322	1348	1341	1348		
$\tau(\text{CH}_2)$	1008, 996	1010, 996	1017, 999	1012, 994	1013, 978	1003, 999	1001, 997
$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$	1410, 1370	1409, 1379					

Tabelle 6: Frequenzen IR-aktiver Schwingungen der Verbindungen 8-14. Zusätzliche Schwingungsbennennung:  $\dot{}$  = Ober- und Kombinationsschwingungen.

Zuordnung	8 [cm <sup>-1</sup> ]	9 [cm <sup>-1</sup> ]	10 [cm <sup>-1</sup> ]	11 [cm <sup>-1</sup> ]	12 [cm <sup>-1</sup> ]	13 [cm <sup>-1</sup> ]	14 [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{N-H})$	3076	3134, 3012	3196, 2934, 2876	3188, 2930, 2869	3201, 2930, 2867	3185, 2816	3164, 2883, 2806
$\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$	3040, 3012		3119, 3081, 3050	3114, 3074, 3059	3108, 3059, 3020	3106, 3050	3095, 3059, 3029
$\nu(\text{C-H})$	2976, 2961	2924, 2851				2988, 2932	2968, 2920
$\dot{\nu}(-\text{NH}_3^+)$		2749, 2668, 2620, 2522					
$\delta(\text{N-H})$	1588	1581					
$\nu(\text{C=C/N})_{\text{arom.}}$	1559		1625, 1587	1626, 1589	1623, 1594, 1584	1629, 1587	1613, 1582
$\delta(\text{C-H})$	1455, 1429, 1375	1489, 1460	1487, 1463	1491, 1467	1492, 1481	1498	1492
$\tau(\text{CH}_2)$	1003, 982	1022					
$\delta(\text{C-H})_{\text{arom.}}$	753, 700		771, 704	778	768	803, 744	799, 731

Die O–H-Valenzschwingungen ( $\nu(\text{O–H})$ ) der terminalen Wasserstoffatome sind im IR-Spektrum einer breiten, mittelstarken bis starken Bande bei ca.  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen.<sup>[150,157]</sup> Aufgrund ihrer charakteristischen Breite wird diese Bande auch als „Wasserbauch“ bezeichnet. Selten liegt dagegen eine definierte Doppelbande für die zwei O–H-Valenzschwingungen vor. Dies würde auf ein nicht oder nur wenig an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligtes Wassermolekül hindeuten. Eine solche Charakteristik liegt mit der strukturierten Bande bei  $3399\text{--}3495\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von Verbindung **1** vor. Die für Wasser typische Deformationsschwingung ( $\delta(\text{OH}_2)$ ) lässt sich einer schwachen Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  zuordnen.<sup>[88,158–160]</sup> Auch für die Hydroniumionen gibt es typische IR-aktive Schwingungen, welche in den vorliegenden Spektren zugeordnet werden können. Hier muss allerdings zwischen den verschiedenen Hydroniumionen und ihrer jeweiligen Konformation (Zundel- oder Eigen-Typ) unterschieden werden. So ist für das Monohydrat des Protons ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) die O–H-Deformationsschwingung im Vergleich zu Wasser leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben und bei  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.<sup>[161]</sup> Außerdem gibt es bei diesem Ion eine „Regenschirm-Deformationsschwingung“, welche einer Bande bei  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen ist.<sup>[161]</sup> Für das Zundel-Ion ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) können Banden bei ca.  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $650\text{ cm}^{-1}$  erwartet werden. Diese sind der Proton-Valenzschwingung ( $\nu(\text{O–H}^+)$ ), Librationsmoden ( $\delta(\text{O–H}^+\text{–O})$ ) und einer Kopplung aus verschiedenen Schwingungen ( $\nu/\delta(\text{O–H}^+\text{–O})$ ) zuzuordnen.<sup>[88,89,158–160,162,163]</sup> Das Triaquahydrogenkation ( $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ) und das Tetraaquahydrogenkation ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) des Eigen-Typs sind im IR-Spektrum über Signaturbanden zu erkennen. Dabei handelt es sich um auffällig starke und breite Banden, welche jeweils den Hydronium-Valenzschwingungen ( $\nu(\text{O–H}^+)$ ) zuzuordnen sind. Beim Triaquahydrogenkation liegt diese Bande bei ca.  $1900\text{ cm}^{-1}$ , wogegen sie beim Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs bei  $2500\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$  liegt.<sup>[164]</sup> Im Wellenzahlbereich von  $1700\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  sind für das Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs außerdem mehrere schwache und breite Kombinationsbanden der frustrierten Hydronium-Kern-Rotation sowie der Wiege- und „Regenschirm“-Deformationsschwingungen ( $\delta(\text{O–H}^+\text{–O})$ ) zu erwarten. Diese Schwingungen können aufgrund der Kopplung mit Hydronium-Valenzschwingungen auch eine höhere Intensität aufweisen.<sup>[164]</sup> Die Hydronium-Valenzschwingungen ( $\nu(\text{O–H}^+)$ ) eines Tetraaquahydrogenkations mit einem Zundel-Ion als zentralem Bestandteil sind bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum als starke Bande zu lokalisieren. Zusätzlich kann für diese Spezies bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  die Bande einer Deformationsschwingung zwischen Proton und den hydratisierenden Wassermolekülen festgestellt werden.<sup>[165,166]</sup> Die Schwingungen und damit auch die Bandenlagen im IR-Spektrum für höher hydratisierte Hydroniumion-Spezies wie das ( $\text{H}_{11}\text{O}_5$ )<sup>+</sup>-Ion hängen davon ab, ob es eine zentrale Zundel-Ion-Einheit gibt oder das Ion dem Eigen-Typ entspricht. Bei Letzterem sind mehrere Banden zwischen  $1900$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, die verschiedenen Hydronium-Valenzschwingungen ( $\nu(\text{O–H}^+)$ ) zuzuordnen sind.<sup>[166]</sup> Für ein höher hydratisiertes Hydroniumion des Zundel-Typs, ist wie für das Zundel-Ion selbst eine starke Bande bei ca.  $1050\text{ cm}^{-1}$  entsprechend der Hydronium-Valenzschwingung ( $\nu(\text{O–H}^+)$ ) zu erwarten.<sup>[166]</sup> Die Zuordnung dieser Schwingungsbanden für die IR-Spektren der Verbindungen **1–14** ist in Tabelle 7 dargestellt. Zur

Verbesserung der Übersicht sind die Verbindungen, welche eines oder mehrere Hydroniumionen beinhalten, grün und die, welche einfache Wassermoleküle beinhalten, blau hinterlegt. Die Wasser-Deformationsschwingung wird bei den Verbindungen **10-14** jeweils von den C=C/N-Valenzschwingungen überlagert und ist daher nicht eindeutig zuzuordnen. Bei sehr breiten Banden ist jeweils die Wellenzahl mit der höchsten Absorption angegeben. Für jede Verbindung mit einem oder mehreren Hydroniumion-Spezies kann hier die Zuordnung mindestens einer typischen Bande erfolgen, sodass das Vorliegen mindestens einer solchen Spezies bestätigt werden kann. Eine eindeutige Zuordnung, welche Hydroniumion-Spezies vorliegt, kann allerdings nicht getroffen werden. Dies liegt daran, dass mehrere Hydroniumion-Spezies vorliegen oder diese in verschiedenen Konformationen enthalten sind. Außerdem kann es sein, dass Banden, welche zu einem Hydroniumion gehören, von Schwingungsbanden der organischen Kationen überlagert werden. Anhand der hier erfolgten Bandenzuordnung liegt es aber nahe, dass beispielsweise in Verbindung **10** ein Triaquahydrogenkation vorliegt.

Tabelle 7: Zuordnung der IR-aktiven Frequenzen der Wassermoleküle und Hydroniumionen in Verbindung **1-14**. [sh = Schulter]

	$\nu(\text{O-H})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{O-H}^+)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{O-H}^+-\text{O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{OH}_2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{O-H}^+)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu/\delta(\text{O-H}^+-\text{O})$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	3497, 3461, 3400(sh)			1633		
<b>2</b>	3499, 3332	1660	1660	1691	935	619
<b>3</b>	3317		1671	1615		705
<b>4</b>	3341		1660	1603		667
<b>5</b>	3518, 3415	2590, 2542	1700	1628	1033	
<b>6</b>	3392			1593		
<b>7</b>	3370	2502		1620		645
<b>8</b>	3376	2642, 2556	1700	1624		
<b>9</b>	3371		1709	1600		564
<b>10</b>	3362	1835				606
<b>11</b>	3474, 3370	2817	1754			
<b>12</b>	3329		1665		990	645
<b>13</b>	3290	1701				
<b>14</b>	3364		1721		970	637

Da die Schwingungsbanden des oktaedrischen  $[\text{RhX}_6]^{3-}$ -Anions (X = Cl, Br) bei Wellenzahlen unter 400 cm<sup>-1</sup> zu erwarten sind, werden zur Lokalisierung dieser die Ramanspektren der Verbindungen **1-14** genutzt.

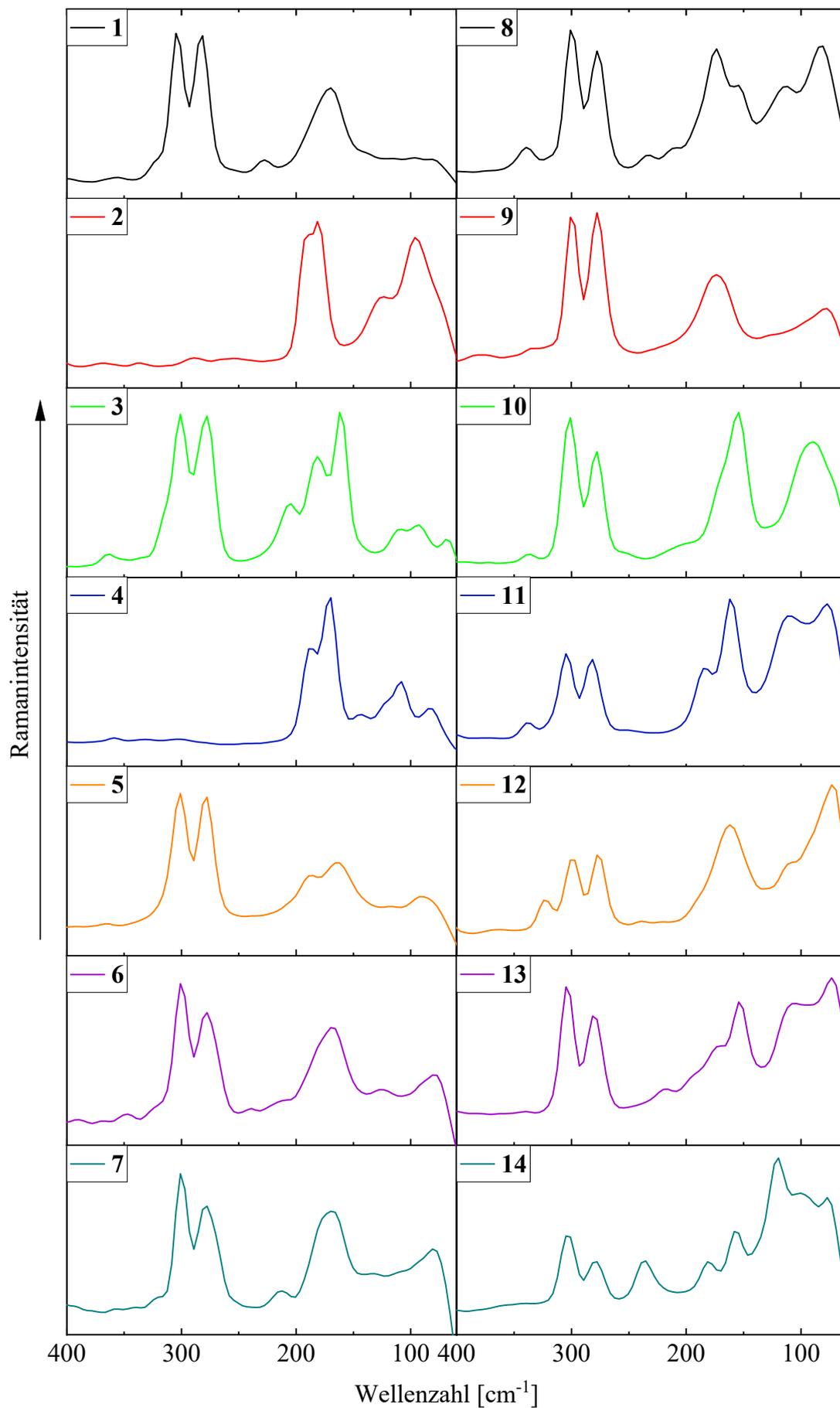


Abbildung 10: Ausschnitte von Ramanspektren der Verbindungen 1-14 im Wellenzahlbereich von 50 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Die im IR-Spektrum erwarteten Banden sind schwach und von den Banden der organischen Kationen überlagert (siehe Fern-IR-Spektren im experimentellen Teil), wohingegen die im Ramanspektrum erwarteten Linien stark sind und nicht von anderen Linien überlagert werden sollten. Das oktaedrische  $[\text{RhX}_6]^{3-}$ -Anion ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zeigt drei Raman-aktive Schwingungen  $\nu_1(\text{A}_{1g})$ ,  $\nu_2(\text{E}_g)$  und  $\nu_5(\text{F}_{2g})$ .<sup>[167]</sup> Für das Hexachloridorhodat(III)-Anion können die Valenzschwingungen  $\nu_1(\text{A}_{1g})$  und  $\nu_2(\text{E}_g)$  als starke und mittelstarke Linie bei ca.  $304 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise ca.  $277 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden. Die Deformationsschwingung  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  liegt der Literatur nach bei kleineren Wellenzahlen als die Valenzschwingungen und ist demzufolge einer mittelstarken Linie bei ca.  $170 \text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen.<sup>[168,169]</sup> Sowohl die Valenzschwingungen als auch die Deformationsschwingung liegen beim Hexabromidorhodat(III)-Anion bei kleineren Wellenzahlen.<sup>[88,167,169]</sup> Die genauen Frequenzzuordnungen für die Verbindungen **1-14** sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Frequenzen Raman-aktiver Schwingungen der  $[\text{RhX}_6]^{3-}$ -Anionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Verbindung **1-14**. Verbindungen mit Bromidokomplexen sind pink hinterlegt.

	$\nu_1(\text{A}_{1g}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_2(\text{E}_g) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_5(\text{F}_{2g}) [\text{cm}^{-1}]$
<b>1</b>	303	280	170
<b>2</b>	189	180	121
<b>3</b>	302	277	204, 182, 161
<b>4</b>	187	169	110
<b>5</b>	301	278	188, 162
<b>6</b>	300	276	168
<b>7</b>	301	277	170
<b>8</b>	301	277	173, 153
<b>9</b>	300	278	172
<b>10</b>	301	277	154
<b>11</b>	303	281	184, 161
<b>12</b>	299	276	162
<b>13</b>	304	282	191, 174, 155
<b>14</b>	303	279	182

Die zur Deformationsschwingung  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  gehörende Linie ist bei einigen Verbindungen verbreitert und bei Verbindung **3, 5, 8, 11** und **13** sogar in mehrere Linien aufgespalten. Dies wird auch in der Literatur<sup>[169]</sup> erwähnt und ist vermutlich auf eine Symmetrierniedrigung des oktaedrischen Anions zurückzuführen. Dies kann über eine strukturchemische Betrachtung mittels eines Röntgenstrahlbeugungsexperiments überprüft werden. Ein weiterer Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung ist das Auftauchen der  $\nu_3(\text{F}_{1u})$ -Valenzschwingungslinie bei ca.  $322 \text{ cm}^{-1}$  in den Ramanspektren der Verbindungen **8** und **10-12**, da dies dem Alternativverbot widerspricht.

### 3.2.2 Schwingungsspektroskopische Betrachtung der eisenhaltigen Verbindungen

Analog zu den im vorherigen Kapitel betrachteten rhodiumhaltigen Verbindungen werden auch die eisenhaltigen Verbindungen schwingungsspektroskopisch charakterisiert. In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die Zuordnungen für die organischen Kationen zusammengefasst. Wie schon für die rhodiumhaltigen Verbindungen beobachtet, sind auch für die eisenhaltigen Verbindungen **16-26** die Banden der N–H-Valenzschwingungen aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu den unverbrückten Spezies zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Auch die, für primäre Ammoniumsalze typischen, Ober- und Kombinationsschwingungen können bei den Spektren der Verbindungen **16-19** lokalisiert und zugeordnet werden. Bei den Spektren der Verbindungen **21-24** kann eine Bande der N–H-Deformationsschwingungen nicht lokalisiert werden, da sie von den C=N-beziehungsweise C=C-Ringschwingungsbanden der aromatischen Kationen überdeckt wird. Für diese Verbindungen können aber die typischen C–H-Deformationsschwingungen eines Aromaten zugeordnet werden. Dabei ist auffällig, dass entgegen der Erwartung für einen monosubstituierten Aromaten dieser Schwingung nur eine einzelne Bande statt einer Doppelbande zugeordnet werden kann.<sup>[150]</sup> Dies würde auf einen zweifach substituierten Aromaten hinweisen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Einbindung der N–H-Funktion im Aromaten in ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungssystem in Bezug auf die IR-aktiven Schwingungen wie eine Substitutionsstelle wirkt. Die starke Bande bei  $2117\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum der Verbindung **26** ist der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung der Cyanidoliganden des oktaedrischen Anions zuzuordnen.<sup>[170,171]</sup> Für die, Wasser beziehungsweise Diaquahydrogenkationen beinhaltenden, Verbindungen **17-19** sowie **24** und **26** sind die relevanten Schwingungszuordnungen analog der rhodiumhaltigen Verbindungen in Tabelle 9 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass Verbindung **17** Wasser lediglich in Form eines Liganden am zentralen Eisenatom enthält.

Tabelle 9: Zuordnung der IR-aktiven Frequenzen der Wassermoleküle (blau) und Diaquahydrogenkationen (grün) in Verbindung **17-19** sowie **24** und **26**.

	$\nu(\text{O-H}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(\text{O-H-O}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(\text{OH}_2) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{as}}(\text{O-H-O}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(\text{O-H-O}) [\text{cm}^{-1}]$
<b>17</b>	3186		1646		
<b>18</b>	3359	1694	1602		715
<b>19</b>	3573, 3359		1602		
<b>24</b>	3462				
<b>26</b>	3083	1705		1004	722

Die O–H-Valenzschwingungsbande im Spektrum von Verbindung **26** ist stark zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Dies deutet auf die Ausbildung starker und/oder vieler Wasserstoffbrückenbindungen rund um das Diaquahydrogenkation hin. Das IR-Spektrum von Verbindung **16** weist ebenfalls einen „Wasserbauch“ bei  $3299\text{ cm}^{-1}$  auf, obwohl die Verbindung kein Wasser enthält. Verbindung **16** ist stark hygroskopisch und wird an der Umgebungsluft schnell zu Verbindung **17** umgesetzt, weswegen die Probe bereits Anteile der Verbindung **17** enthalten kann.

Eigene Ergebnisse I

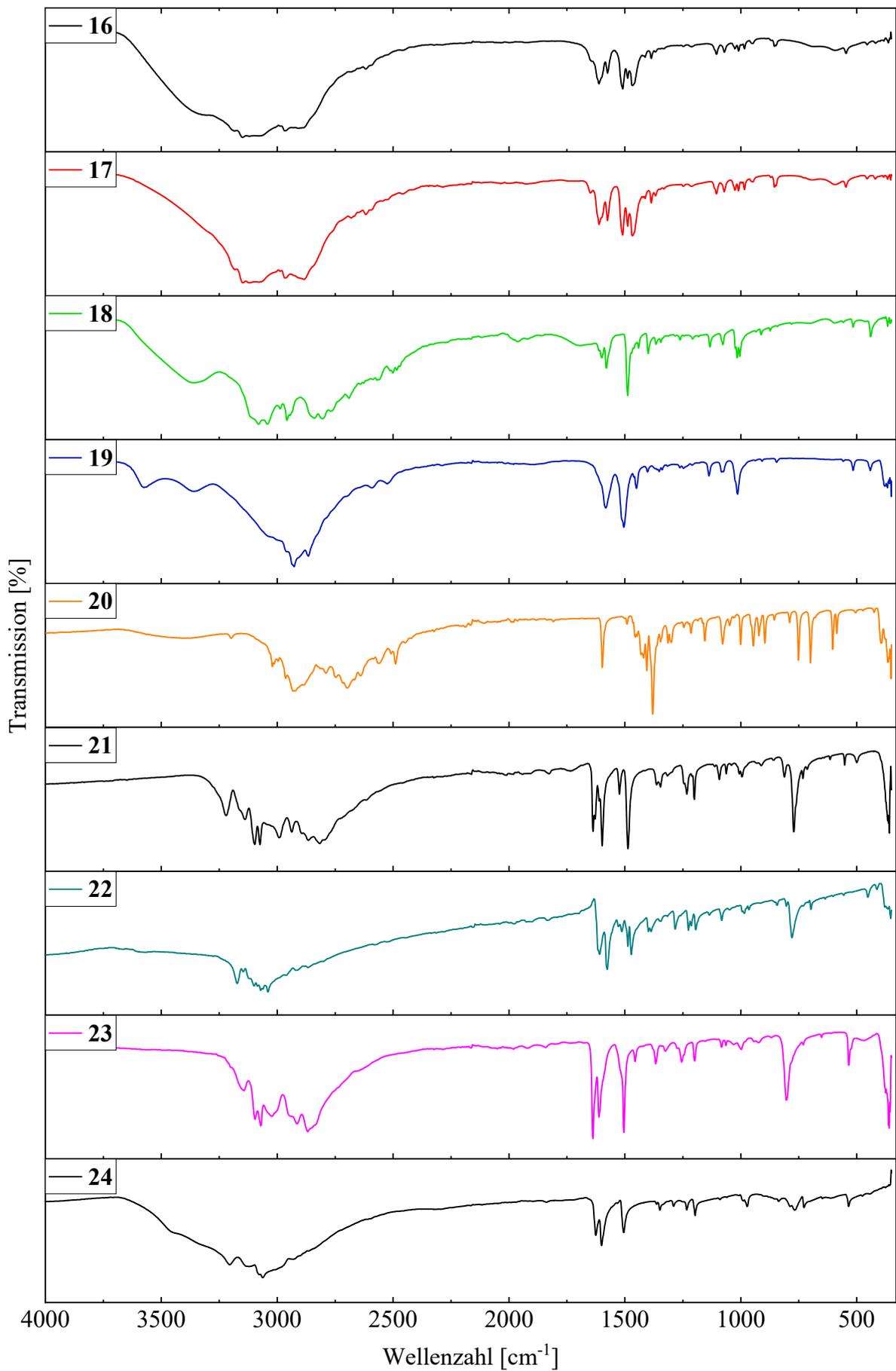


Abbildung 11: IR-Spektren der Verbindungen 16-24.

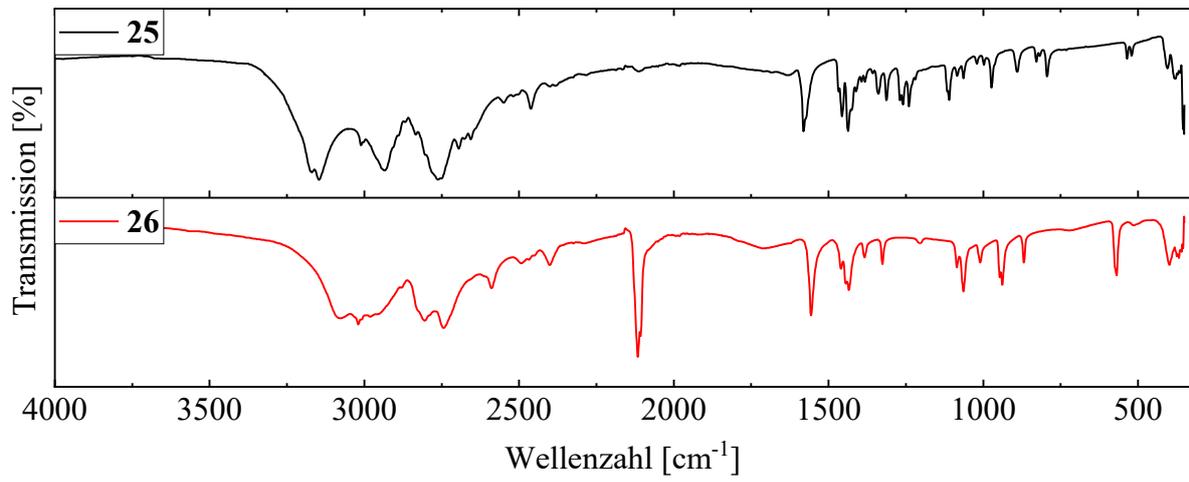


Abbildung 12: IR-Spektren der Verbindungen 25 und 26.

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 10: Frequenzen IR-aktiver Schwingungen der Verbindungen **16-19, 25** und **26**. Zusätzliche Schwingungsbennennung:  $\dot{}$  = Ober- und Kombinationsschwingungen.

Zuordnung	<b>16</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>17</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>18</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>19</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>25</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>26</b> [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{N-H})$	3197, 3148, 3080	3138, 3073	3116, 3082, 3041	3037	3169, 3145, 3006	3024, 2955
$\nu(\text{CH}_3)$	2965	2969				
$\nu(\text{CH}_2)$	2889	2882	2954, 2844, 2799	2924, 2869	2938, 2761	2813, 2731
$\dot{\nu}(-\text{NH}_3^+)$	2682, 2610	2754, 2675, 2610	2686, 2558, 2492	2582, 2520		
$\delta(\text{N-H})$	1612, 1567	1605, 1568	1581	1577	1581	1557
$\delta(\text{CH}_3)$	1512, 1491	1505, 1487				
$\delta(\text{CH}_2)$	1464	1460	1487	1498, 1466	1460, 1436	1460, 1433
$\nu(\text{C-N})$			1391	1346	1332, 1308	
$\tau(\text{CH}_2)$	1019, 1001	1021, 1004	1014, 994	1014	970	949, 938
$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$	1388	1381, 1364				

Tabelle 11: Frequenzen IR-aktiver Schwingungen der Verbindungen **20-24**. Zusätzliche Schwingungsbennennung:  $\dot{}$  = Ober- und Kombinationsschwingungen.

Zuordnung	<b>20</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>21</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>22</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>23</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>24</b> [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{N-H})$	3017	3217, 3138, 2806	3176, 2954, 2917	3145, 2830	3210, 2913
$\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$	2938	3100, 3065	3107, 3076, 3037	3103, 3069, 3028	3131, 3058,
$\nu(\text{C-H})$	2792, 2700	2993, 2934		2917, 2865	2993
$\delta(\text{N-H})$	1598				
$\nu(\text{C=C/N})_{\text{arom.}}$	1484, 1453, 1408	1638, 1598	1608, 1574	1640, 1612	1626, 1598
$\delta(\text{C-H})$	1374	1522, 1478	1491, 1474	1501	1501,
$\delta(\text{C-H})_{\text{arom.}}$	749, 697	766	780	801	769, 728

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung der komplexen Eisenanionen beziehungsweise oktaedrischen Eisenspezies werden die Ramanspektren der Verbindungen **16-26** betrachtet. Diese sind, den relevanten Wellenzahlbereich von  $60\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  betreffend, in Abbildung 13 gezeigt.

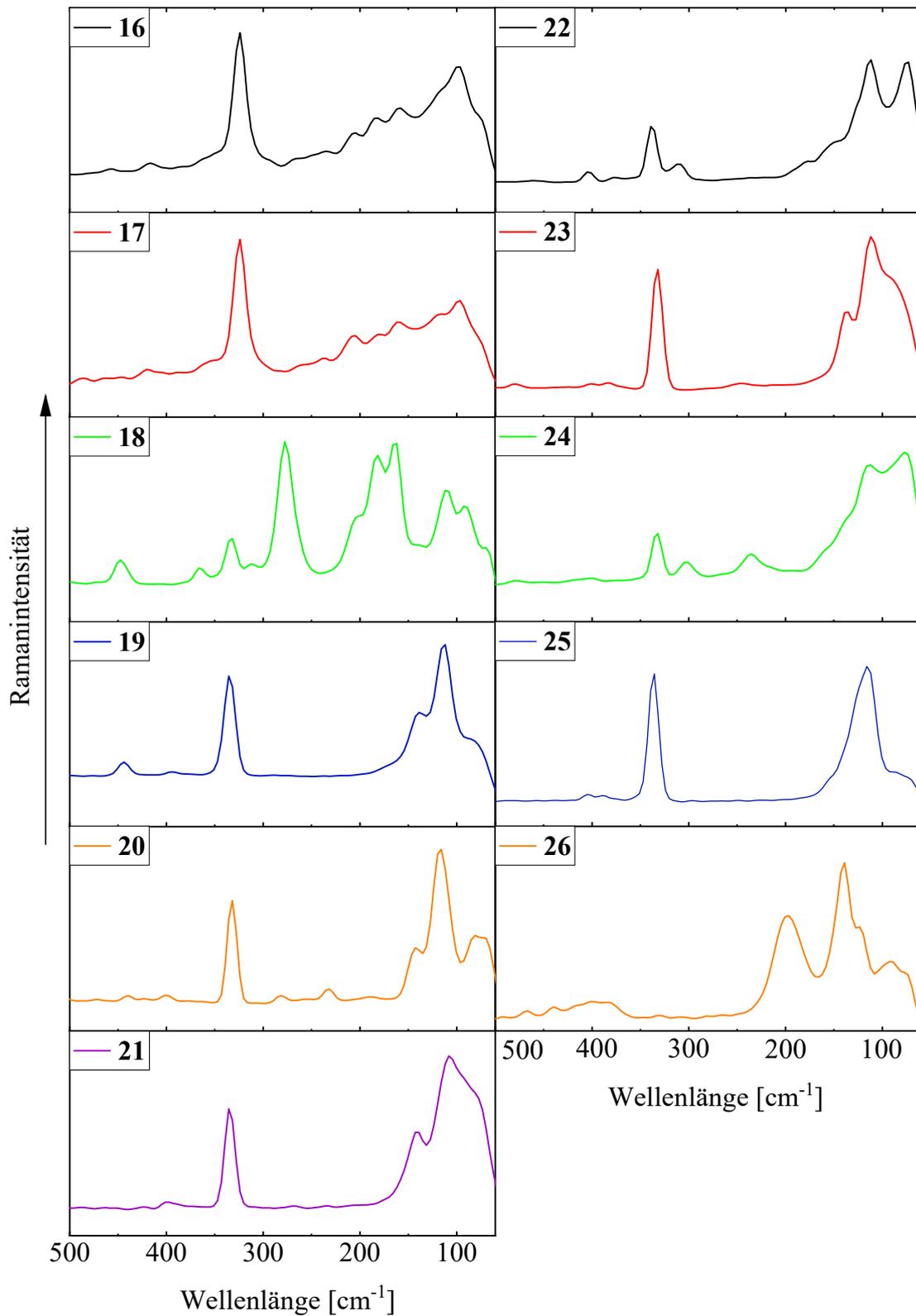


Abbildung 13: Ausschnitte von Ramanspektren der Verbindungen **16-26** im Wellenzahlbereich von  $50\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ .

Analog zu den für  $[\text{RhX}_6]^{3-}$ -Anionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) erwarteten Schwingungen, werden für das  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Ion drei Raman-aktive Schwingungen  $\nu_1(\text{A}_{1g})$ ,  $\nu_2(\text{E}_g)$  und  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  erwartet.<sup>[167,172]</sup> Im Ramanspektrum von Verbindung **18** ist die  $\nu_5(\text{F}_{2g})$ -Frequenzlinie in drei Linien aufgespalten und bei  $203 \text{ cm}^{-1}$ ,  $182 \text{ cm}^{-1}$  und  $163 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Dies weist, wie in Kapitel 3.2.1 diskutiert, auf eine Verzerrung beziehungsweise Symmetrierniedrigung des oktaedrischen Anions hin. Die Frequenzlinien für die Valenzschwingungen  $\nu_1(\text{A}_{1g})$  und  $\nu_2(\text{E}_g)$  fallen zu einer Linie bei  $276 \text{ cm}^{-1}$  zusammen. Dies wurde in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[173]</sup> Das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion zeigt vier Raman-aktive Schwingungen  $\nu_1(\text{A}_1)$ ,  $\nu_2(\text{E})$ ,  $\nu_3(\text{F}_2)$  und  $\nu_4(\text{F}_2)$ .<sup>[174-178]</sup> In den Spektren von Verbindung **16**, **19-23** und **25** sind diese als starke Linie bei ca.  $330 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1(\text{A}_1)$ ) und als starke Linie bei ca.  $116 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2(\text{E})$ ), welche meist eine Schulter bei ca.  $140 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4(\text{F}_2)$ ) aufweist, detektiert worden. Die Linie der  $\nu_3(\text{F}_2)$ -Schwingung hat im Ramanspektrum nur eine sehr geringe Intensität und ist daher meist nicht beobachtbar. Verbindung **22** enthält zusätzlich zu dem  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion, ein  $[\text{FeCl}_5]^{2-}$ -Ion. Für dieses kann die schwache Linie bei  $310 \text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_1(\text{A}'_1)$ -Valenzschwingung eines trigonal-bipyramidalen Anions zugeordnet werden.<sup>[179,180]</sup> Verbindung **24** enthält einen oktaedrischen  $[\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Komplex. Für diesen können im Ramanspektrum eine Fe–OH<sub>2</sub>-Valenzschwingung, die symmetrische Fe–O-Valenzschwingung und die symmetrische Fe–Cl-Valenzschwingung bei  $333 \text{ cm}^{-1}$ ,  $300 \text{ cm}^{-1}$  und  $236 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.<sup>[107,181]</sup> Die Linien der Fe–Cl- beziehungsweise Fe–O-Deformationsschwingungen können nicht zugeordnet werden, da sie unter Linien anderer Schwingungen im Bereich  $200\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  verdeckt sind.<sup>[107]</sup> Das in Verbindung **26** enthaltene  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anion kann am besten über die starke bei  $2117 \text{ cm}^{-1}$  liegende Bande im IR-Spektrum, welche auch im Ramanspektrum stark ist, bestimmt werden. Im Ausschnitt des Ramanspektrums, welcher in Abbildung 13 gezeigt ist, ist die schwache und breite Linie bei  $395 \text{ cm}^{-1}$  der Fe–C-Valenzschwingung und der Fe–CN-Deformationsschwingung zuzuordnen.<sup>[182]</sup> Das Ramanspektrum von Verbindung **17** ähnelt stark dem von Verbindung **16**. Da es sich bei dem oktaedrischen  $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ -Komplex in Verbindung **17** um einen Komplex mit *cis*-ständigen Wassermolekülen handelt, ist der Tetraederteil weitgehend erhalten. Daher ist im Ramanspektrum bei  $329 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Linie detektiert worden, welche der Fe–Cl-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Linien im Bereich von  $200\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  können den Fe–Cl- beziehungsweise Fe–O-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Die im Ramanspektrum der Verbindung **16** starke Linie bei  $116 \text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum der Verbindung **17** deutlich schwächer, was auf einen Bruch der Tetraedersymmetrie beziehungsweise auf die Entstehung des oktaedrischen Komplexes hindeutet.

### 3.3 Einkristallstrukturanalyse

Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen können die Festkörperstrukturen von **1-26** aufgeklärt werden. Aus Gründen der Übersicht und um eine Vergleichbarkeit zu schaffen, werden Verbindungen mit gleichen oder ähnlichen organischen Kationen und/oder verwandtem, komplexen Anionenbaustein zusammen betrachtet.

#### 3.3.1 Einkristallstrukturbestimmung von **1** und **2**

Verbindung **1** und **2** kristallisieren beide im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$ . In Tabelle 12 sind ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen zusammengefasst. Die jeweiligen asymmetrischen Einheiten sind in Abbildung 14 gezeigt.

Tabelle 12: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **1** und **2**.

Verbindungsnummer	<b>1</b>	<b>2</b>
Empirische Formel	$C_{15}H_{52}N_6O_2RhCl_9$	$C_{20}H_{76}N_8O_5Rh_2Br_{16}$
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink	Plättchen, lila
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 10,5993(9) \text{ \AA}$ $b = 10,6644(9) \text{ \AA}$ $c = 16,0331(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 92,628(4)^\circ$ $\beta = 101,925(4)^\circ$ $\gamma = 112,609(4)^\circ$	$a = 10,915(2) \text{ \AA}$ $b = 16,146(3) \text{ \AA}$ $c = 16,810(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 97,754(8)^\circ$ $\beta = 106,495(7)^\circ$ $\gamma = 100,950(8)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1621,1(2)	2732,2(8)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2	2
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_I = 0,0260, wR_2 = 0,0564$	$R_I = 0,0302, wR_2 = 0,0721$
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum[wF_o^2]^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$		

Die asymmetrische Einheit von **1** enthält drei 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen, ein Hexachloridorhodat(III)-Anion, drei freie Chloridionen und zwei Wassermoleküle. Alle Atome der asymmetrischen Einheit von **1** befinden sich in allgemeiner Lage. In der asymmetrischen Einheit von **2** befinden sich vier 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen, zwei Hexachloridorhodat(III)-Anionen, vier freie Chloridionen, ein Triaquahydrogenkation und zwei halbe kristallographisch unabhängige Diaquahydrogenkationen. Auch bei Verbindung **2** befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage. Für die zwei zentralen Wasserstoffatome der Diaquahydrogenkationen konnte jeweils eine wahrscheinlich dynamische Fehlordnung des zentralen Wasserstoffatoms verfeinert werden, sodass die entsprechenden Lagen halbbesetzt sind. Die Kohlenstoffatome der organischen Kationen bilden in beiden Verbindungen jeweils einen Tetraeder, bei dem das mittlere Kohlenstoffatom der längsten Kette das Zentralatom darstellt.

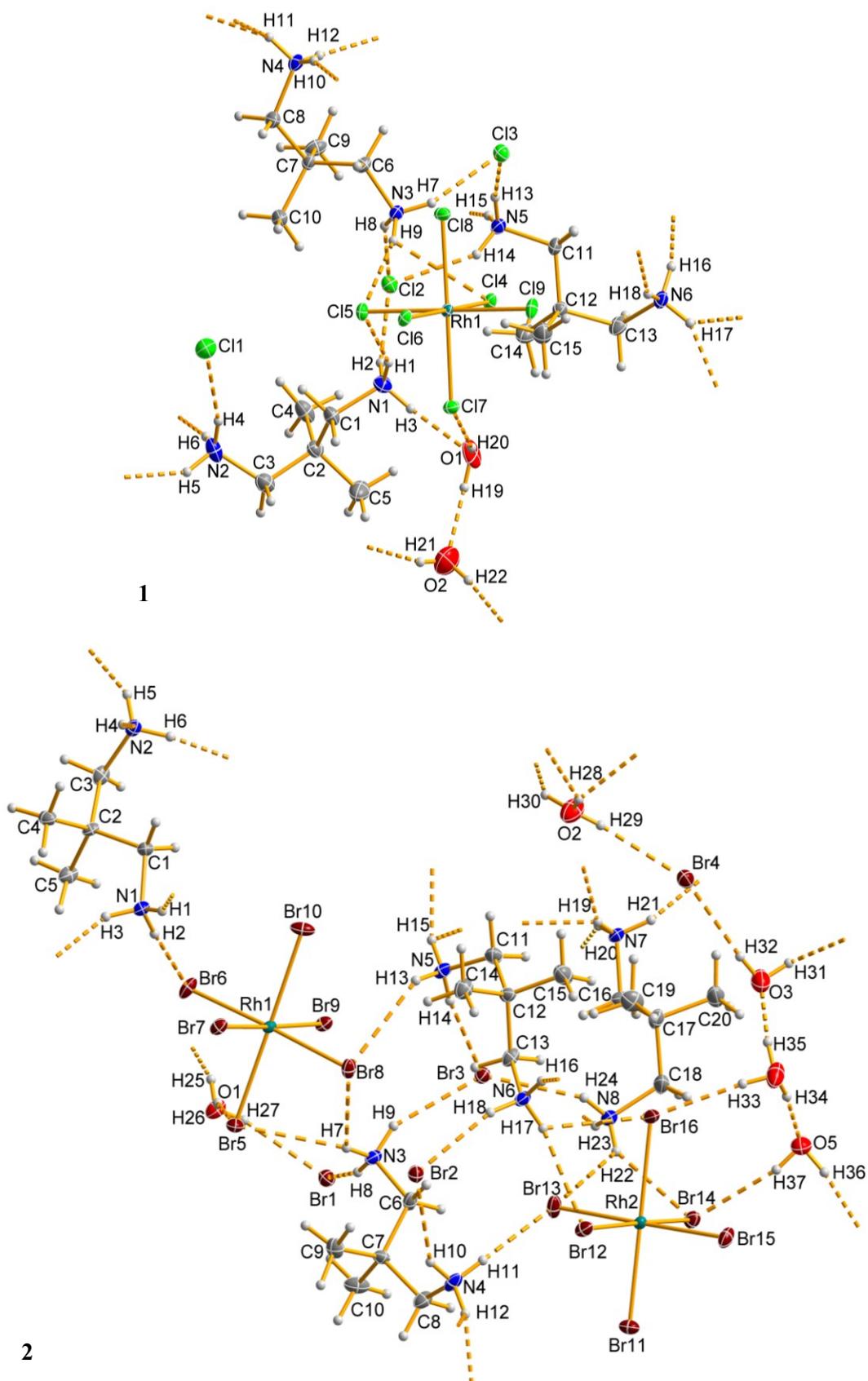


Abbildung 14: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **1** und **2** mit Atombeschriftungen. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Von den Wasserstoffatomen ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt.

Die C–C–C-Bindungswinkel in diesen Tetraedern liegen mit mindestens  $105,7(2)^\circ$  (**1**) bzw.  $105,1(4)^\circ$  (**2**) und maximal  $111,6(2)^\circ$  (**1**) bzw.  $111,4(4)^\circ$  (**2**) im erwarteten Bereich für dieses Kation.<sup>[183–187]</sup>

Die energetisch im globalen Minimum liegende Konformation des organischen Kations zeichnet sich durch eine vollständig *antiperiplanare* 1,3-Diammoniopropan-Kette aus.<sup>[188]</sup> Anhand der in Tabelle 13 zusammengestellten Torsionswinkel wird allerdings deutlich, dass keines der organischen Kationen der Verbindungen **1** und **2** diese Konformation aufweist.

Tabelle 13: Ausgewählte Torsionswinkel der 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen in Verbindung **1** und **2**.

<b>1</b>		<b>2</b>	
Bindung	Torsionswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1–C1–C2–C3	175,4(2)	N1–C1–C2–C3	-166,3(4)
C1–C2–C3–N2	75,1 (3)	C1–C2–C3–N2	-48,5(5)
N3–C6–C7–C8	168,0(2)	N3–C6–C7–C8	176,5(4)
C6–C7–C8–N4	52,5(3)	C6–C7–C8–N4	59,8(6)
N5–C11–C12–C13	167,4(2)	N5–C11–C12–C13	55,7(5)
C11–C12–C13–N6	52,5(3)	C11–C12–C13–N6	-178,8(4)
		N7–C16–C17–C18	-175,7(4)
		C16–C17–C18–N8	-61,5(6)

Jeweils eine N–C–C–C-Anordnung der 1,3-Diammoniopropan-Kette liegt in einer *gauche*-Konformation vor. Diese *anti-gauche*-Konformation bildet energetisch ein lokales Minimum.<sup>[188]</sup> Der Grund, warum die organischen Kationen nicht in der energetisch günstigsten *anti-anti*-Konformation vorliegen, ist die Ausbildung eines komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems im Festkörper. Dieses kann ein „Abknicken“ der 1,3-Diammoniopropan-Kette begünstigen, wenn dadurch besonders stabile oder vielfältige Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht werden. Die Torsionswinkel, welche teils deutlich von den für eine *gauche* ( $60^\circ$ ) oder *antiperiplanare* ( $180^\circ$ ) Konformation erwarteten Torsionswinkeln abweichen, sind entsprechend zu deuten.

In Abbildung 15 sind die homoleptischen, oktaedrischen  $[\text{RhX}_6]^{3-}$ -Anionen (X = Cl, Br) der Verbindungen **1** und **2** mit den umgebenden, durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften, Kationen beziehungsweise Wassermolekülen gezeigt. Dabei fällt auf, dass die oktaedrischen Anionen annähernd würfelförmig von den H-Donorfunktionen, welche die Flächen des Oktaeders überkappen, umgeben sind. Der  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Komplex in Verbindung **1** ist von acht Ammoniogruppen umgeben, wobei ein Wassermolekül zusätzlich die C14,C15,C17-Dreiecksfläche überkappt. Das  $[\text{Rh1Br}_6]^{3-}$ -Anion in Verbindung **2** wird von sechs Ammoniofunktionen und jeweils einem endständigen Teil des Diaquahydrogenkations und des Triaquahydrogenkations umgeben. Mit Ausnahme der N1- und N2<sup>ii</sup>-Donorfunktionen, welche näher an der Br6,Br7,Br8,Br9-Mittelebene des Oktaeders angeordnet sind, ist es würfelförmig von den Kationenfunktionen umgeben. Die Umgebung des  $[\text{Rh2Br}_6]^{3-}$ -Anions besteht ebenfalls aus sechs Ammoniofunktionen und jeweils einem Teil eines Diaquahydrogenkations und

einem Teil des Triaquahydrogenkations. Die Br14,Br15,Br16-Dreiecksfläche ist hier aber nicht von einem endständigen Teil des Triaquahydrogenkations überkappt, sondern von zwei der beteiligten Donorgruppen O-Atome.

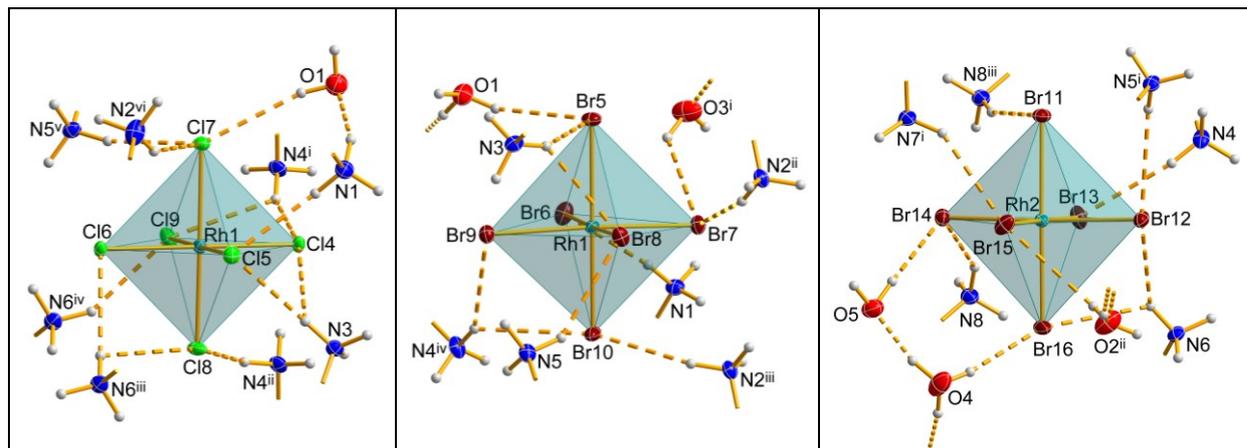


Abbildung 15: Darstellung der oktaedrischen Anionen der Verbindungen **1**(links) und **2**(mittig, rechts) in ihrer kationischen Umgebung. Zur Verbesserung der Übersicht werden nur die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten funktionellen Gruppen der Kationen dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. [Symmetriecodierung: links) (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $1+x, 1+y, z$ ; (iv)  $1-x, -y, -z$ , (v)  $1+x, y, z$ ; (vi)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; mittig) (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $-1+x, y, z$ ; (iii)  $2-x, -y, -z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ ; rechts) (i)  $-1+x, y, z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ].

Durch die Überkappung jeder Dreiecksfläche mit einer kationischen Funktionalität ist die Umgebung des Oktaeders weitgehend isotrop und unterstützt theoretisch die Ausbildung einer optimalen Oktaedergeometrie. Da hier aber bei allen  $[\text{RhX}_6]^{3-}$ -Anionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) der Verbindungen **1** und **2** gewisse Abweichungen von dieser isotropen Umgebung zu beobachten sind, werden leicht verzerrte oktaedrische Anionen erwartet. Das  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anion in Verbindung **1** weist mit Rh–Cl-Bindungslängen von 2,3299(7) Å bis 2,3607(7) Å und Cl–Rh–Cl-Dreieckswinkeln von 88,74(2)° bis 91,01(2)° eine leichte Verzerrung auf. Die oktaedrischen  $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ -Anionen in Verbindung **2** sind ebenfalls leicht verzerrt. Ihre Rh–Br-Bindungslängen variieren von 2,4654(7) Å bis 2,5030(6) Å [Rh1-Anion] bzw. 2,4676(6) Å bis 2,5221(7) Å [Rh2-Anion] und die Br–Rh–Br-Dreieckswinkel von 87,76(2)° bis 92,11(2)° [Rh1-Anion] bzw. 88,40(2)° bis 91,80(2)° [Rh2-Anion].

Die einzelnen Bausteine der Verbindungen **1** und **2** werden jeweils durch ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk zusammengehalten. Da beide Verbindungen verhältnismäßig viele unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen beinhalten, werden diese für die einzelnen Bausteine getrennt betrachtet. So sind die Wasserstoffbrückenbindungen mit oktaedrischen Anionen als Akzeptorfunktion bereits in Abbildung 15 dargestellt worden. Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk rund um die in Verbindung **1** enthaltenen Wassermoleküle ist in Abbildung 16 gezeigt. Zwischen zwei Wassermolekülen und zwei Chloridanionen kann dabei ein Wasserstoffbrückenbindungsmotiv, welches durch das Graph-Set  $R_4^2(8)$  beschrieben werden kann, identifiziert werden.

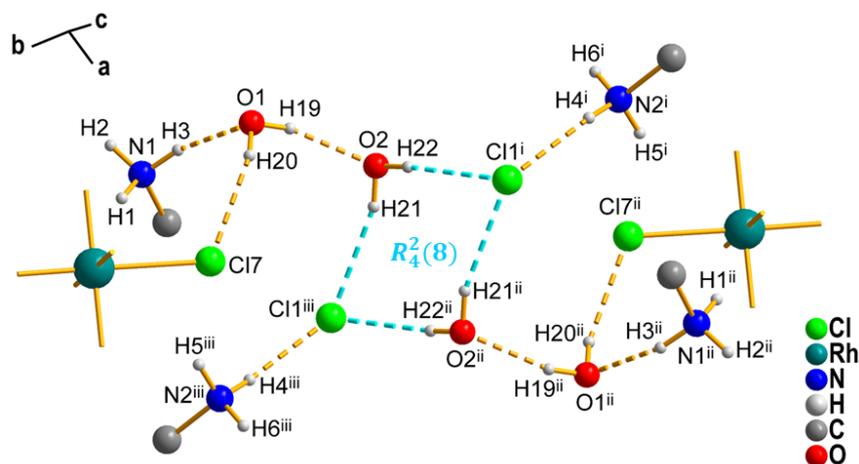


Abbildung 16: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems ausgehend von den Wassermolekülen in **I**. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind fragmentiert dargestellt und bei Zugehörigkeit zu einem Graph-Set türkis eingefärbt. [Symmetriecodierung: (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $2-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $2-x, 1-y, 1-z$ ].

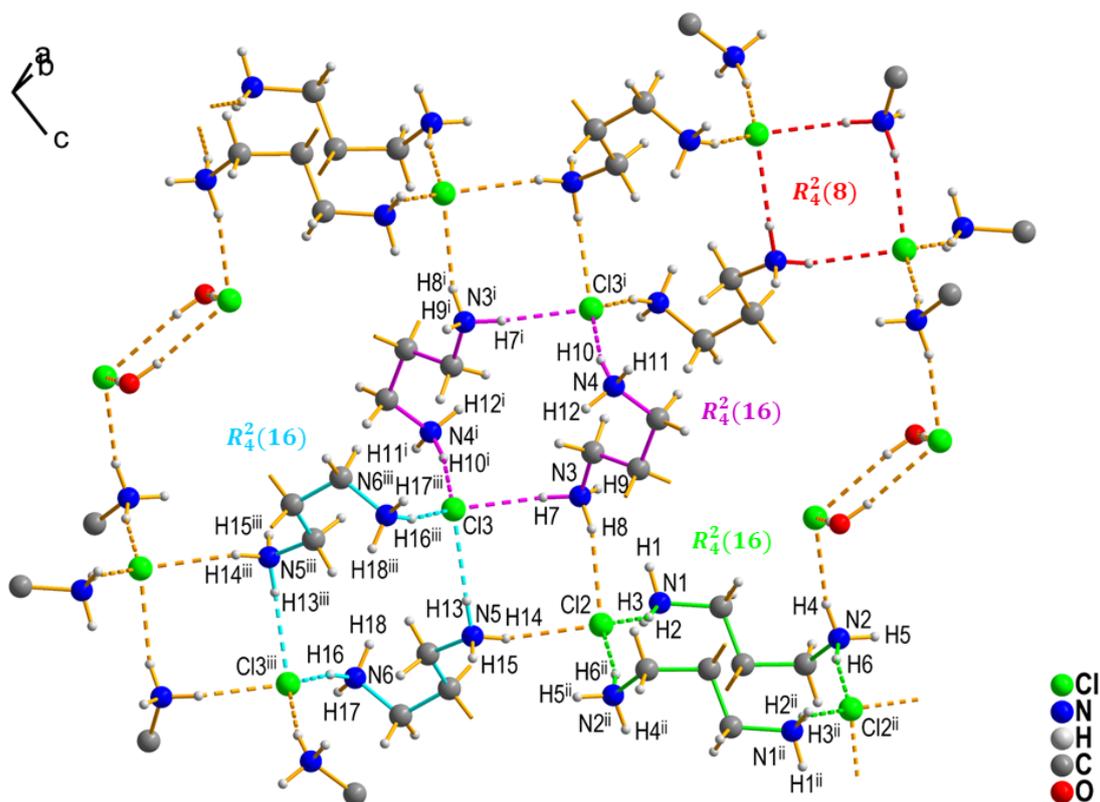


Abbildung 17: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes zwischen den organischen Kationen und den freien Chloridionen. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die endständigen Methylgruppen der organischen Kationen durch „broken-off“-Bindungen verdeutlicht. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt. [Symmetriecodierung: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ].

Dieses Ringmotiv besteht aus mäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen und ist über die Cl1-Anionen zu den Wasserstoffbrückenbindungsmotiven der organischen Kationen und freien Chloridionen verbrückt. Entlang der kristallographischen *a*-Achse ist es über eine starke

Wasserstoffbrückenbindung von einem zweiten Wassermolekül ausgehend verbunden. Aufgrund dieser Verbrückung sind auch die oktaedrischen Anionen entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung miteinander verbrückt. Der O1–O2-Abstand ist mit 2,689(3) Å bemerkenswert kurz für zwei Wassermoleküle im Festkörper, allerdings zu lang für ein mögliches Diaquahydrogenkation. Dieser kurze Abstand ist vermutlich durch die umgebenden hydrophoben Bereiche der organischen Kationen bedingt. In Abbildung 17 ist zu sehen, dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem rund um die Wassermoleküle in einem kanalartigen Hohlraum des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen organischen Kationen und freien Chloridionen liegt. Die endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen der Kationen, zeigen dabei in den Hohlraum hinein und drängen die Wassermoleküle so zusammen. Zwischen den organischen Kationen und den freien Chloridionen können drei voneinander unabhängige Wasserstoffbrückenbindungsmotive gefunden werden. Diese sind jeweils durch das Graph-Set  $R_4^2(16)$  klassifiziert und türkis, lila und grün hervorgehoben. Außerdem kann ein  $R_4^2(8)$ -Ringmotiv (rot) identifiziert werden. Dieses besteht aber aus vier unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen und hat daher eine niedrigere Priorität als die drei  $R_4^2(16)$ -Ringmotive mit jeweils nur zwei verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen, welche auch als binäre Graph-Sets bezeichnet werden können.<sup>[64]</sup>

Tabelle 14: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 1. [ $D$ - $H$ -Abstände:  $N$ - $H$ : 0,910(3) Å,  $O$ - $H$ : 0,830(3) Å]

D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]	D-H...A	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H1...Cl5	2,37(2)	3,211(2)	153(3)	N4-H12...Cl8 <sup>iii</sup>	2,38(1)	3,228(2)	155(3)
N1-H2...Cl2	2,33(1)	3,212(2)	162(3)	N5-H13...Cl3	2,28(1)	3,138(2)	157(2)
N1-H3...O1	1,92(1)	2,802(3)	164(3)	N5-H14...Cl2	2,30(1)	3,157(2)	157(3)
N2-H4...Cl1	2,23(1)	3,134(3)	172(3)	N5-H15...Cl7 <sup>v</sup>	2,33(1)	3,221(2)	168(3)
N2-H5...Cl7 <sup>i</sup>	2,45(2)	3,264(2)	150(3)	N6-H16...Cl3 <sup>vii</sup>	2,33(1)	3,205(2)	161(3)
N2-H6...Cl2 <sup>ii</sup>	2,38(1)	3,277(2)	169(3)	N6-H17...Cl6 <sup>viii</sup>	2,52(1)	3,346(2)	151(2)
N3-H7...Cl3	2,28(1)	3,127(2)	156(2)	N6-H17...Cl8 <sup>viii</sup>	2,69(2)	3,267(2)	123(2)
N3-H8...Cl5	2,37(1)	3,194(2)	160(2)	N6-H18...Cl9 <sup>vi</sup>	2,39(1)	3,227(2)	153(3)
N3-H9...Cl2	2,32(1)	3,257(2)	167(3)	O1-H19...O2	1,889(1)	2,689(3)	161(1)
N4-H10...Cl3 <sup>iii</sup>	2,33(1)	3,200(2)	160(3)	O1-H20...Cl7	2,54(1)	3,337(3)	163(4)
N4-H11...Cl4 <sup>iv</sup>	2,60(2)	3,395(2)	146(2)	O2-H21...Cl1 <sup>i</sup>	2,43(2)	3,233(3)	163(5)
N4-H11...Cl9 <sup>iv</sup>	2,66(2)	3,250(2)	124(2)	O2-H22...Cl1 <sup>ix</sup>	2,391(7)	3,217(3)	173(4)

(i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (iv)  $x, y+1, z$ ; (v)  $x-1, y, z$ ; (vi)  $-x+1, -y, -z$ ; (vii)  $-x, -y, -z$ ; (viii)  $x-1, y-1, z$ ; (ix)  $x, y-1, z$

Das  $R_4^2(8)$ -Ringmotiv vereinfacht aufgrund seiner Übersichtlichkeit die Beschreibung des komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems, weshalb es hier dargestellt wird, obwohl es eine höhere Priorität hat. Außerdem wird die Ausbildung eines solchen  $R_4^2(8)$ -Ringmotivs für primäre Ammoniofunktionen und Halogenidionen häufig gefunden<sup>[97,189,190]</sup> und ist auch speziell für das 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kation bereits beobachtet worden.<sup>[186]</sup> Das Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen organischen Kationen und freien Chloridionen wird ausschließlich durch mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut. Die Wasserstoffbrückenbindungen von den organischen Kationen zu den oktaedrischen Anionen sind ebenfalls mäßig stark. Eine Ausnahme stellen hier die

gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen dar, welche als schwach bis mäßig stark eingestuft werden können. Die zugehörigen Wasserstoffbrückenbindungsparameter sind in Tabelle 14 aufgeführt.

In Verbindung **2** gibt es mit den Di- und Triaquahydrogenkationen weitere Bausteine, die Teil des komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems sind. Die O···O-Abstände der Diaquahydrogenkationen liegen mit 2,410(8) Å (O1) und 2,410(10) Å (O2) im erwarteten Bereich.<sup>[88–92,94,97]</sup> Dabei enthält ein Diaquahydrogenkation jeweils nur ein kristallographisch unabhängiges Sauerstoffatom, welches über ein Inversionszentrum auf die zweite Lage abgebildet wird. Die O–H-Abstände der terminalen Wasserstoffatome sind mit einem „restraint“ auf 0,83 Å verfeinert worden. Das zentrale Wasserstoffatom ist in einer wahrscheinlich dynamischen Fehlordnung auf zwei Lagen verfeinert worden, sodass das Vorliegen eines Doppelminimumpotentials visualisiert ist. Die Struktur des globalen Minimums des Diaquahydrogenkations hat die Punktgruppe  $C_2$  und besitzt ein zentrales Wasserstoffatom im gleichen Abstand zu den beiden Sauerstoffatomen. Der O···O-Abstand beträgt dabei 2,39 Å. Für diese Minimumgeometrie existiert keine klassische Potentialkurve, sondern ein Potentialtopf mit flachem und breitem Boden und einem kleinen lokalen Maximum in gleichem Abstand zu den beiden Sauerstoffatomen. Das Doppelminimumpotential ist für die Struktur des globalen Minimums also nur schwach ausgeprägt.<sup>[191–193]</sup> Durch Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungssystem wird der O···O-Abstand allerdings größer, wodurch das Doppelminimumpotential stärker ausgeprägt vorliegt beziehungsweise die Energiebarriere höher ausfällt. In theoretischen Rechnungen ist die Barriere des Doppelminimumpotentials größer, je länger der O···O-Abstand ist.<sup>[194]</sup> Durch eine asymmetrische Umgebung, beispielsweise in einem Festkörper, wird auch der Verlauf der Potentialkurve asymmetrisch. So kann eines der beiden Minima deutlich tiefer liegen als das andere.<sup>[195]</sup>

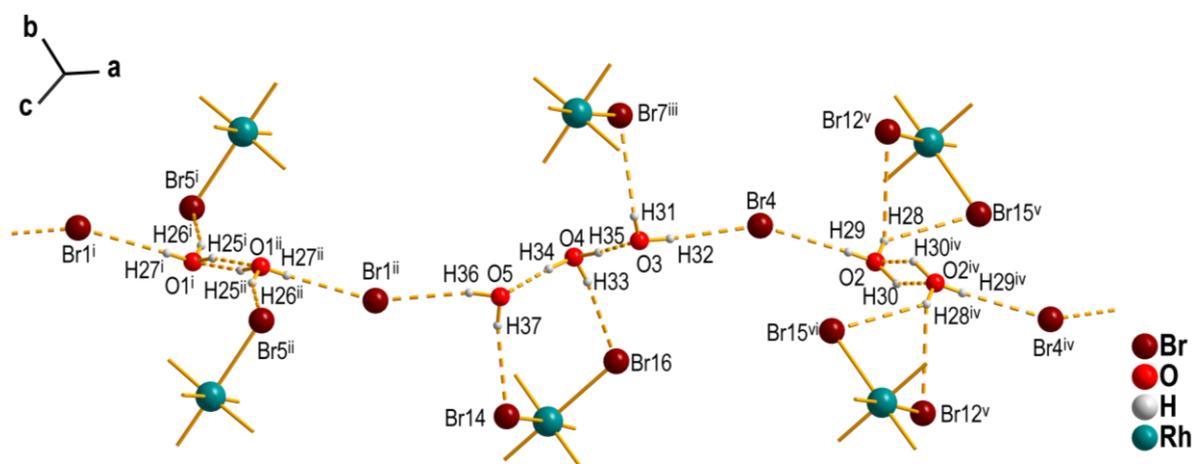


Abbildung 18: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen den Hydroniumionen. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $-1+x, 1+y, z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $2-x, 1-y, -z$ ; (v)  $1-x, 1-y, -z$ ; (vi)  $1+x, y, z$ ].

Die O···O-Abstände im Triaquahydrogenkation betragen 2,488(7) Å (O3/O4) und 2,457(5) Å (O4/O5) und liegen damit ebenfalls im erwarteten Bereich.<sup>[98,196,197]</sup> Die Struktur des globalen Minimums des Triaquahydrogenkations hat eine C<sub>s</sub>-Symmetrie und drei Wasserstoffatome am zentralen Sauerstoffatom, wobei die zu den Sauerstoffatomen zeigenden H-Atome einen etwas längeren O–H-Abstand haben. Der theoretisch berechnete O···O-Abstand beträgt 2,48 Å.<sup>[198]</sup> Das in **2** gefundene Triaquahydrogenkation hat aufgrund einer Rotation eines der endständigen Sauerstoffatome nur C<sub>1</sub>-Symmetrie und passt zu einem theoretisch berechneten Übergangszustand für dieses Kation.<sup>[198]</sup> Die Di- und Triaquahydrogenkationen sind jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Bromidionen untereinander abwechselnd verbunden. Diese Ketten verlaufen entlang der kristallographischen *a*-Richtung und verbinden durch Wasserstoffbrückenbindungen die oktaedrischen Anionen entlang dieser Richtung. Die Wasserstoffbrückenbindungsparameter sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindung **2**. [D–H-Abstände: N–H: 0,910(3) Å, O–H: 0,830(3) Å]

D–H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]	D–H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
N1–H1···Br2 <sup>x</sup>	2,47(3)	3,275(4)	147(4)	N6–H18···Br2	2,40(1)	3,284(4)	168(4)
N1–H2···Br6	2,43(1)	3,324(4)	167(5)	N7–H19···Br11 <sup>iii</sup>	2,92(4)	3,462(4)	120(4)
N1–H3···Br4 <sup>xi</sup>	2,51(2)	3,385(4)	163(4)	N7–H19···Br15 <sup>iii</sup>	2,63(2)	3,475(4)	155(4)
N2–H4···Br10 <sup>xii</sup>	2,54(2)	3,375(4)	153(4)	N7–H20···Br3 <sup>ix</sup>	2,54(2)	3,358(5)	151(4)
N2–H5···Br7 <sup>iii</sup>	2,59(2)	3,443(4)	157(4)	N7–H21···Br1 <sup>ix</sup>	2,48(2)	3,355(4)	161(5)
N2–H6···Br2 <sup>iii</sup>	2,49(2)	3,362(4)	161(4)	N8–H22···Br13	2,85(4)	3,512(5)	131(4)
N3–H7···Br5	2,77(3)	3,551(4)	144(4)	N8–H22···Br14	2,75(3)	3,512(4)	142(4)
N3–H7···Br8	2,70(4)	3,376(4)	131(4)	N8–H23···Br11 <sup>v</sup>	2,59(3)	3,429(5)	153(5)
N3–H8···Br1	2,46(2)	3,332(4)	160(5)	N8–H24···Br3	2,45(3)	3,278(4)	151(4)
N3–H9···Br3	2,54(2)	3,355(4)	150(4)	O1–H26···Br5	2,49(2)	3,276(4)	157(5)
N4–H10···Br2	2,61(3)	3,418(4)	149(4)	O1–H27···Br1	2,46(2)	3,236(4)	157(5)
N4–H11···Br13	2,63(3)	3,407(5)	143(5)	O2–H28···Br12 <sup>vi</sup>	2,91(4)	3,497(4)	129(5)
N4–H12···Br10 <sup>ii</sup>	2,75(4)	3,387(5)	128(4)	O2–H28···Br15 <sup>vi</sup>	2,84(4)	3,457(4)	133(5)
N4–H12···Br9 <sup>ii</sup>	2,68(3)	3,476(4)	147(4)	O2–H28···Br16 <sup>vi</sup>	2,95(4)	3,640(5)	142(5)
N5–H13···Br8	2,69(3)	3,488(4)	148(4)	O2–H29···Br4	2,48(5)	3,263(4)	174(6)
N5–H14···Br3	2,44(2)	3,324(4)	163(4)	O3–H31···Br6 <sup>iv</sup>	2,95(3)	3,697(5)	150(5)
N5–H15···Br11 <sup>iii</sup>	2,85(4)	3,422(5)	122(4)	O3–H31···Br7 <sup>iv</sup>	2,77(5)	3,369(4)	131(5)
N5–H15···Br12 <sup>iii</sup>	2,70(3)	3,501(4)	147(2)	O3–H32···Br4	2,47(1)	3,297(4)	176(5)
N6–H16···Br4 <sup>vi</sup>	2,52(2)	3,363(4)	154(5)	O4–H33···Br16	2,35(1)	3,168(4)	169(5)
N6–H17···Br12	2,74(3)	3,464(4)	138(4)	O5–H36···Br1 <sup>v</sup>	2,50(1)	3,313(4)	167(5)
N6–H17···Br16	2,78(4)	3,319(4)	119(4)	O5–H37···Br14	2,45(2)	3,243(4)	161(5)
D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]			
O1–H25···O1 <sup>viii</sup>	1,00(3)	1,48(5)	2,410(8)	151(9)			
O2–H30···O2 <sup>vii</sup>	1,01(3)	1,51(3)	2,410(10)	146(7)			
O4–H34···O5	0,88(3)	1,59(3)	2,457(5)	167(7)			
O4–H35···O3	0,87(3)	1,62(3)	2,488(7)	174(7)			

(i) x+1, y–1, z; (ii) x–1, y, z; (iii) x+1, y, z; (iv) x, y+1, z; (v) –x+1, –y+1, –z+1; (vi) –x+1, –y+1, –z; (vii) 2–x, 1–y, –z; (viii) –x+2, –y, –z+1; (ix) –x+2, –y+1, –z+1; (x) –x+1, –y, –z; (xi) x, y–1, z; (xii) –x+2, –y, –z

Zwischen den organischen Kationen und den freien Bromidionen bildet sich ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk aus (siehe Abbildung 19). Dieses ist über Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroniumionen zu den B4/Br1-Ionen in *b*-Richtung verbrückt. Es besteht aus zwei binären  $R_4^2(16)$ -Ringmotiven (türkis, lila), die über vier einfache Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Diese vier unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen ergeben wiederum ein  $R_4^2(16)$ -Ringmotiv, niedriger Priorität. Auch die bei der Besprechung von Verbindung **1** bereits als typisch für diese Verbindungsklasse bezeichneten  $R_4^2(8)$ -Ringmotive sind hier zu finden. Sie haben aufgrund der vielen unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen aber ebenfalls eine niedrige Priorität und stellen hier die Verbindungsanker zwischen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der organischen Kationen und der Hydroniumion-Spezies dar.

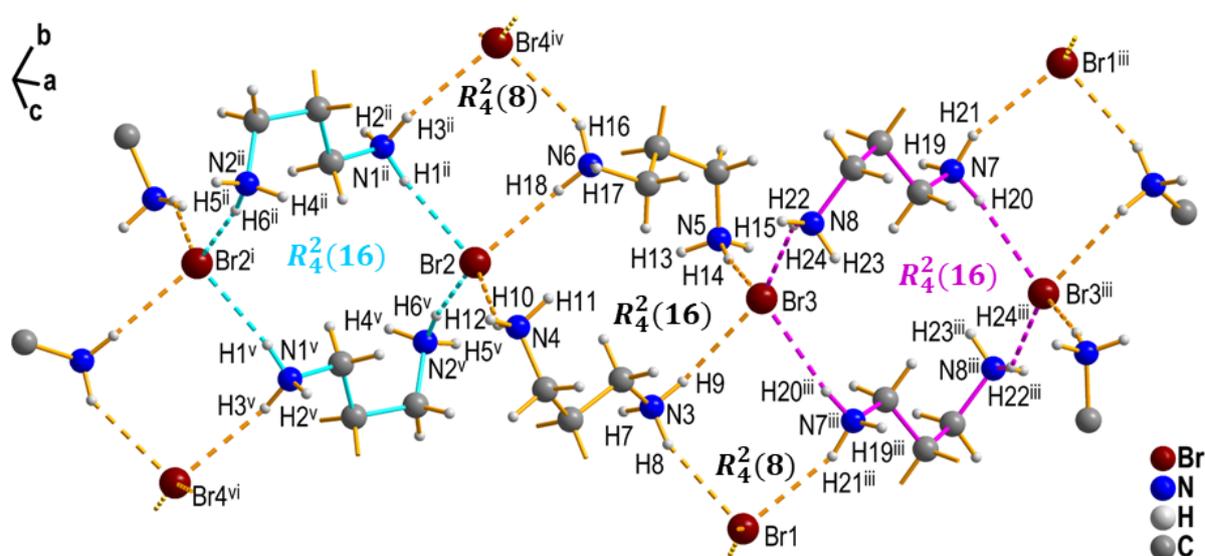


Abbildung 19: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen freien Bromidionen und organischen Kationen. Wasserstoffbrückenbindungen sind fragmentiert dargestellt und abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt (türkis, lila). Die endständige Methylgruppen der organischen Kationen sind als „broken-off“-Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, -z$ ; (v)  $-1+x, y, z$ ; (vi)  $-1+x, -1+y, z$ ].

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **1** und **2** sind in Abbildung 20 dargestellt. Beide Materialien können als supramolekulare Einschlussverbindungen bezeichnet werden. In beiden Fällen sind die eingeschlossenen Wassermoleküle beziehungsweise Hydroniumionen über Halogenidionen miteinander verbrückt und über diese in den Festkörperverbund integriert. Dies erweckt den Anschein, dass der Festkörperverband sich um diese Ansammlungen von kleinen Lösungsbestandteilen ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ ;  $\text{H}_7\text{O}_3^+/\text{H}_5\text{O}_2^+/\text{Br}^-$ ) herum aufgebaut hat. In Verbindung **1** befinden sich die Wassermoleküle in einem kanalartigen Hohlraum (lila), der von den organischen Kationen umgeben ist und sich entlang der kristallographischen *a*-Richtung erstreckt. Verbindung **1** kann daher auch als Wirt-Gast-Verbindung, bei der die Wassermoleküle die Gäste darstellen, bezeichnet werden. Die Hydroniumionen in Verbindung **2** sind dagegen in Schichten (lila) angeordnet. Sie wechseln sich mit Schichten der

organischen Kationen und oktaedrischen Anionen ab. Die Schichten sind untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Bromidionen und Bromidoliganden der oktaedrischen Anionen verbrückt. Da in Verbindung **1** lediglich Wassermoleküle eingeschlossen sind, ist die Designstrategie zur Synthese einer supramolekularen Gerüstverbindung mit eingeschlossenen Hydroniumionen in diesem Fall nicht erfolgreich gewesen. Allerdings handelt es sich trotzdem um eine supramolekulare Gerüstverbindung. Vermutlich sind die oktaedrischen Anionen, welche annähernd würfelförmig von den Kationenfunktionen umgeben sind, zu klein, um eine für die Einlagerung von Hydroniumionen sinnvolle Positionierung der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Kations zu ermöglichen. Ohne diesen zusätzlichen sterischen Anspruch der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen ist es bereits gelungen supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Diaquahydrogenkationen zu synthetisieren.<sup>[88,92]</sup> Verbindung **2** besitzt mit dem  $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ -Anion ein deutlich größeres oktaedrisches Anion, was auch durch die Überkappung einer Fläche des Oktaeders durch ein Triaquahydrogenkation deutlich wird. Hier ist der Einschluss von gleich zwei verschiedenen Hydroniumionen gelungen. Allerdings ist Verbindung **2** aufgrund der Schichtbildung nicht als typische Gerüstverbindung zu klassifizieren.

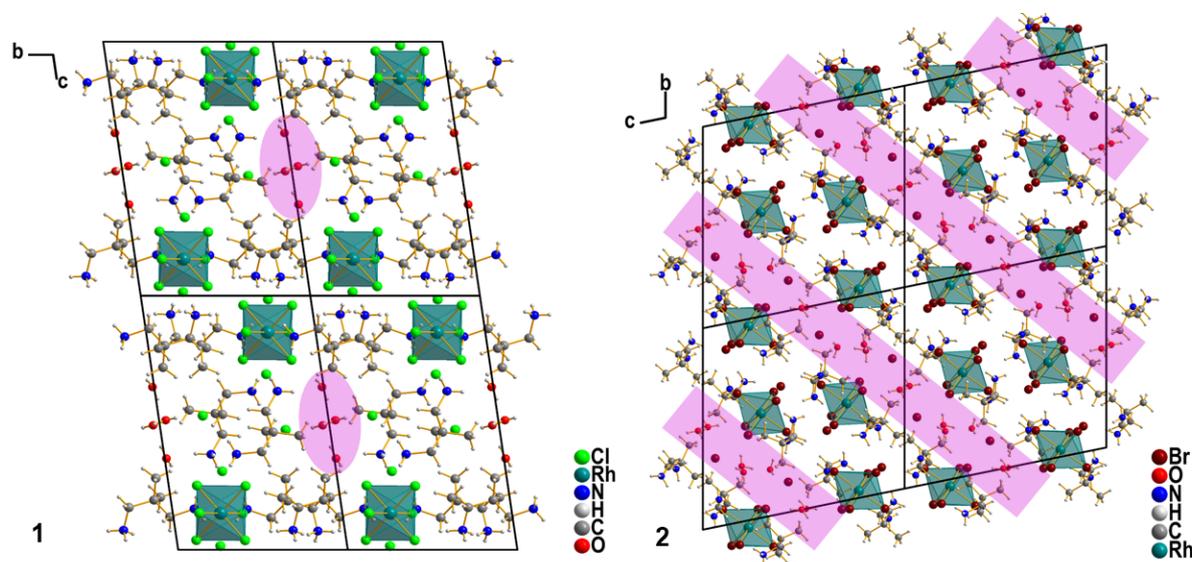


Abbildung 20: Festkörperstrukturen von **1** und **2**. Die mit Wassermolekülen beziehungsweise Hydroniumionen besetzten Hohlräume oder Kanäle sind jeweils lila hinterlegt.

## 3.3.2 Einkristallstrukturbestimmung von 3, 4 und 18

Die Verbindungen **3**, **4** und **18** kristallisieren isotyp im orthorhombischen Raumgruppentyp *Pnma*. Die in Abbildung 21 und Abbildung 22 dargestellten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen sind so gewählt, dass die Isotypie ersichtlich ist. Außerdem sind die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen **3**, **4** und **18** gleich. Es unterscheidet sich lediglich die Größe der oktaedrischen Anionen und damit die Größe der Elementarzelle (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Ausgewählte kristallographische Daten zu den Verbindungen **3**, **4** und **18**.

Verbindungsnummer	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>18</b>
Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> RhCl <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> RhBr <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> FeCl <sub>8</sub>
Kristallform, Farbe	Stäbchen, pink	Stäbchen, lila	Stäbchen, orange
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,8275(9) Å <i>b</i> = 19,0348(9) Å <i>c</i> = 7,3060(4) Å	<i>a</i> = 18,3748(8) Å <i>b</i> = 19,3161(8) Å <i>c</i> = 7,6413(3) Å	<i>a</i> = 17,8375(4) Å <i>b</i> = 19,1617(5) Å <i>c</i> = 7,3846(2) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2479,2(2)	2712,1(2)	2524,0(1)
<i>Z</i>	4	4	4
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] [a, b]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0304, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0772	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0317, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0774	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0287, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0707
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (wF_o^2)^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$			

In den gewählten asymmetrischen Einheiten der Verbindungen **3**, **4** und **18** befinden sich jeweils ein Cyclohexan-1,2-diammonium-Kation, ein freies Halogenidion, ein halbes oktaedrisches Anion des [MX<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Typs (M = Fe, Rh; X = Cl, Br) sowie ein halbes Diaquahydrogenkation.

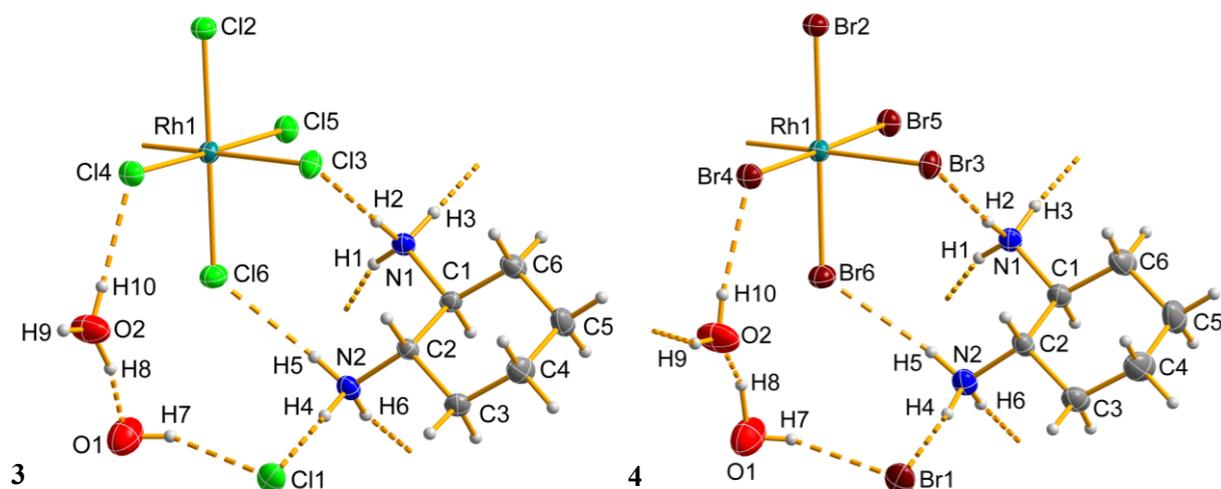


Abbildung 21: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **3** und **4** mit Atombeschriftungen. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Von den Wasserstoffatomen ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt.

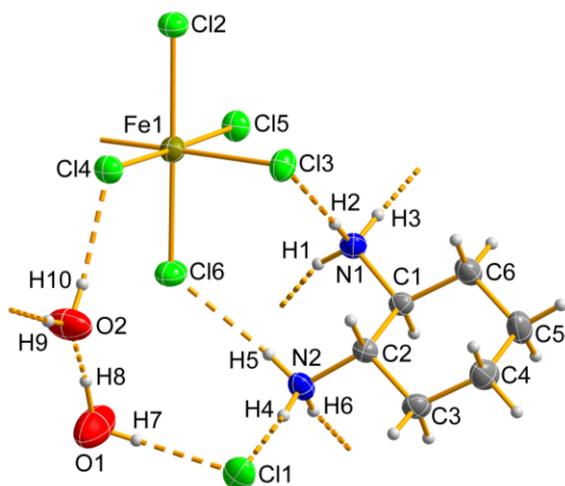


Abbildung 22: Gewählte asymmetrische Einheit von **18** mit Atombeschriftungen. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Von den Wasserstoffatomen ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $x, 3/2-y, z$ ].

Die Halogenidoliganden X2, X4, X5 und X6 (X = Cl, Br) und das Zentralatom Rh1 bzw. Fe1 des oktaedrischen Anions liegen auf einer Spiegelebene und können durch die Wyckhoff-Lage 4c spezifiziert werden. X3 wird über diese Spiegelebene auf die in der asymmetrischen Einheit freie Position abgebildet. Auch die beiden Sauerstoffatome des Diaquahydrogenkations O1 und O2 liegen auf der Spiegelebene und können durch die Wyckhoff-Lage 4c beschrieben werden. Die Wasserstoffatomlagen des Diaquahydrogenkations wurden so verfeinert, dass H9, H10 und H8 ebenfalls auf der Spiegelebene liegen. H7 befindet sich wie X1, X3 und die Atome des organischen Kations in allgemeiner Lage.

Alle drei Verbindungen wurden ausgehend von einem Isomerengemisch des organischen Kations hergestellt. In den Festkörperverbund ist allerdings ausschließlich das (*S/S*)- und (*R/R*)-Enantiomerenpaar eingebaut worden. Durch die Spiegelebene werden die Enantiomere jeweils abwechselnd aufeinander abgebildet, sodass in den Verbindungen ein Racemat vorliegt. Der Cyclohexanring des Kations liegt in der energetisch günstigsten Konformation<sup>[199]</sup>, der Sesselkonformation vor.

Die Diaquahydrogenkationen der drei isotypen Verbindungen haben mit einem O $\cdots$ O-Abstand von 2,378(5) Å (**3**), 2,371(9) Å (**4**) und 2,377(4) Å (**18**) einen kürzeren O $\cdots$ O-Abstand als die gasförmige Spezies.<sup>[192]</sup> Ein so kurzer Abstand macht chemisch keinen Sinn und begründet sich mit einer nicht aufgelösten Fehlordnung. Der Abstand zwischen den jeweiligen Sauerstoffatomen ist allerdings so kurz, dass die Datenauflösung eine Verfeinerung unmöglich macht. Aus diesem Grund gelang mit der Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme eine Verfeinerung der Fehlordnung des zentralen Wasserstoffatoms mit zwei Teillagen nicht. Es ist davon auszugehen, dass sich das zentrale Wasserstoffatom an der Stelle eines globalen Minimums auf der Potentialkurve befindet. Durch die asymmetrische Umgebung wird der Verlauf der Potentialkurve ebenfalls asymmetrisch, sodass die vorher gleichwertigen Minima sich zu einem energetisch tiefer liegendem Minimum und einem energetisch höher liegendem Minimum entwickeln.<sup>[195]</sup>

Da die Verbindungen **3**, **4** und **18** isotyp sind, wird die folgende strukturelle Betrachtung anhand Verbindung **3** stellvertretend für alle drei Verbindungen weitergeführt. Die bisher für Verbindungen dieser Substanzklasse häufig gefundene, würfelförmige Umgebung des oktaedrischen Anions ist hier verzerrt vorzufinden. Dabei umgeben acht Ammoniofunktionen der organischen Kationen das

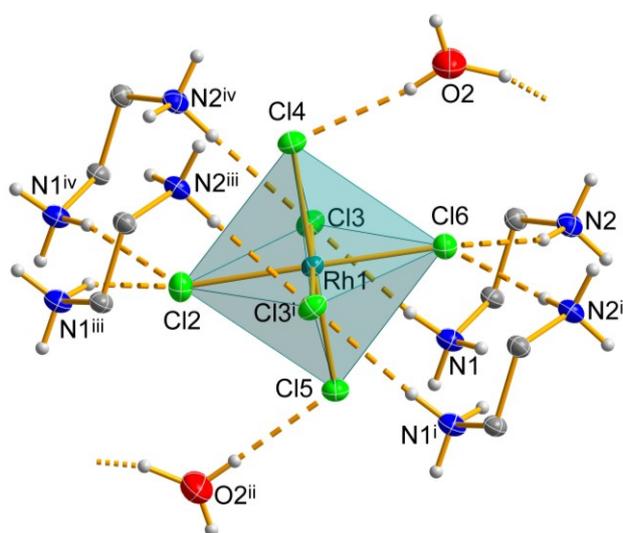


Abbildung 23: Darstellung des  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anions aus **3** in der kationischen Umgebung. Zur Verbesserung der Übersicht wird nur die  $\text{C}_2$ -Kette zwischen den Ammoniofunktionen der organischen Kationen dargestellt. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $x, 3/2-y, z$ ; (ii)  $1/2+x, 3/2-y, 3/2-z$ ; (iii)  $x, 3/2-y, 1+z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ].

oktaedrische Anion quaderförmig, wobei jeweils zwei der Ammoniofunktionen in der Deckel- beziehungsweise Bodenebene zu demselben Kation gehören. Ein organisches Kation überkappt mit seinen zwei Ammoniofunktionen jeweils eine Fläche des Oktaeders und verbrückt über Wasserstoffbrückenbindungen jeweils zwei unterschiedliche Halogenidoliganden des oktaedrischen Anions. Damit können die organischen Kationen hier als „chelatisierende Kationen“ verstanden werden. Eine solche „chelatisierende“ Anordnung der Ammoniofunktionen kann für den Cyclohexan-1,2-diammonium-Baustein auch in der Literatur gefunden werden.<sup>[200–202]</sup> Bemerkenswert ist, dass die „chelatisierende“

Anordnung der Ammoniofunktionen an Liganden eines oktaedrischen Anions auch in der Literatur für ein *trans*-Cyclohexan-1,2-diammonium-Kation gefunden wird.<sup>[202]</sup> Die Halogenidoliganden X4 und X5 sind jeweils durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Diaquahydrogenkationen verbrückt. Dabei liegt jeweils eines der Sauerstoffatome des Diaquahydrogenkations über einer Oktaederkante zwischen zwei nicht durch Ammoniofunktionen überkappten Oktaederflächen. Die Halogenidoliganden X2, X3, X6 sind also jeweils Akzeptoren für zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen, wohingegen X4 und X5 jeweils nur an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. Diese Bindungsverhältnisse spiegeln sich auch in der Verzerrung der oktaedrischen Anionen wider (siehe Tabelle 17). Die ausschließlich über eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung vom Diaquahydrogenkation ausgehend verbrückten Halogenidoliganden sind in allen drei Verbindungen an den kürzesten beziehungsweise kürzeren M–X-Bindungen beteiligt. Die M–X-Bindungen zu den Halogenidoliganden, welche Akzeptoren für zwei Wasserstoffbrückenbindungen darstellen, sind allgemein länger.

Tabelle 17: Bindungslängen der oktaedrischen Anionen in den Verbindungen **3**, **4** und **18**.

Bindung	Bindungslänge [Å]		
	<b>3</b> (M = Rh, X = Cl)	<b>4</b> (M = Rh, X = Br)	<b>18</b> (M = Fe, X = Cl)
M–X2	2,3515(10)	2,4930(8)	2,4280(7)
M–X3	2,3576(6)	2,4981(4)	2,4068(5)
M–X4	2,3371(9)	2,4937(8)	2,3746(7)
M–X5	2,3506(9)	2,4836(8)	2,3502(7)
M–X6	2,3555(9)	2,4896(8)	2,4085(8)

Dieser Zusammenhang ist für die eisenhaltige Verbindung **18** stärker ausgeprägt als für die rhodiumhaltigen Verbindungen **3** und **4**. Dies lässt darauf schließen, dass das  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Anion grundsätzlich leichter verzerrbar und damit weniger formstabil ist als die rhodiumhaltigen Varianten.

Der Zusammenhalt der einzelnen Bausteine in den Verbindungen **3**, **4** und **18** wird über ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungssystem realisiert (siehe Abbildung 24). Im Zentrum dieses Wasserstoffbrückenbindungssystem steht ein  $C_2^1(7)$ -Kettenmotiv (lila), welches die organischen Kationen durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Halogenidionen entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung verbrückt. Dabei sind die Enantiomere jeweils alternierend in der Kette verbaut. Die nicht an diesem Graph-Set-Motiv beteiligten H-Donorfunktionen der organischen Kationen können  $R_2^2(9)$ -Ringmotiven (türkis, rot) zu den oktaedrischen Anionen zugeordnet werden. Die Cyclohexan-1,2-diammonium-Kationen stellen so über Wasserstoffbrückenbindungen auch eine Verbrückung der oktaedrischen Anionen entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung dar. Die Diaquahydrogenkationen bilden ausgehend vom O2-Atom Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den komplexen Anionen aus und verbinden diese in  $a$ -Richtung miteinander. Vom O1-Atom aus verlaufen Wasserstoffbrückenbindungen zu den X1-Halogeniden, welche die  $C_2^1(7)$ -Kettenmotive in  $b$ -Richtung miteinander verbrücken. Die Diaquahydrogenkationen sind also nicht direkt miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen in Kontakt, sondern über Wasserstoffbrückenbindungen zum X1-Atom verbunden.

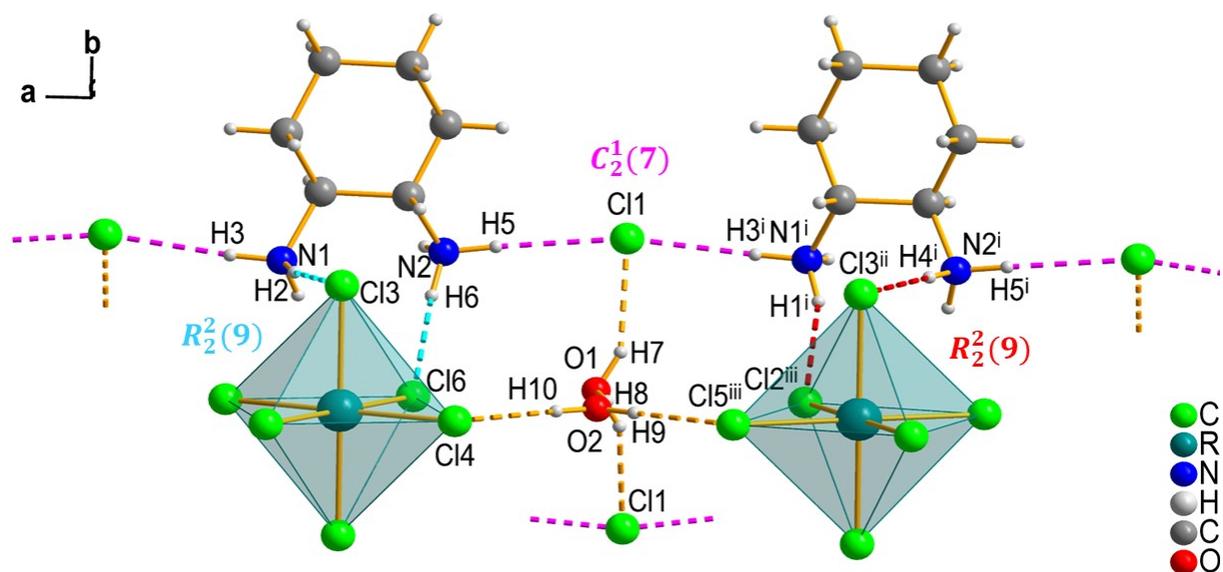


Abbildung 24: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Verbindung **3**. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set (türkis, lila, rot) eingefärbt. [Symmetriecodierung: (i)  $-1/2+x, y, 1/2-z$ ; (ii)  $-1/2+x, y, 3/2-z$ ; (iii)  $-1/2+x, 3/2-y, 3/2-z$ ].

Eigene Ergebnisse I

Aus den berechneten Bindungswerten (siehe Tabelle 18) der jeweiligen Wasserstoffbrückenbindungen geht hervor, dass es sich in allen drei Verbindungen um mäßig starke bis starke Wasserstoffbrückenbindungen handelt. Besonders stark ist die Wasserstoffbrückenbindung ausgehend vom O1-Atom zum X1-Halogenid beziehungsweise zum  $C_2^1(7)$ -Kettenmotiv.

Tabelle 18: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 3, 4 und 18, sowie berechnete Bindungswerte (Parameter: H-Br:  $b = 0,55$  und  $r_0 = 1,42^{[203]}$ ; H-O:  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ; H-Cl:  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ).

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]	s
<b>3</b>					
N1-H1...Cl2 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,44(1)	3,303(2)	161(3)	0,13
N1-H2...Cl3	0,90(1)	2,38(1)	3,277(2)	175(3)	0,14
N1-H3...Cl1 <sup>ii</sup>	0,90(1)	2,27(1)	3,168(2)	174(3)	0,17
N2-H4...Cl1	0,90(1)	2,23(1)	3,122(2)	174(3)	0,19
N2-H5...Cl6	0,90(1)	2,39(1)	3,263(2)	163(3)	0,14
N2-H6...Cl3 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,41(1)	3,291(3)	167(3)	0,13
O1-H7...Cl1	0,83(1)	2,19(2)	2,945(2)	151(3)	0,20
O2-H8...O1	1,00(2)	1,40(3)	2,378(5)	163(6)	0,41
O2-H9...Cl5 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,31(1)	3,129(4)	170(5)	0,16
O2-H10...Cl4	0,83(1)	2,21(1)	3,045(4)	179(5)	0,19
<b>4</b>					
N1-H1...Br2 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,59(2)	3,431(4)	156(4)	0,12
N1-H2...Br3	0,90(1)	2,51(1)	3,412(4)	176(5)	0,14
N1-H3...Br1 <sup>ii</sup>	0,90(1)	2,44(1)	3,322(4)	165(5)	0,16
N2-H4...Br1	0,90(1)	2,39(2)	3,271(4)	166(5)	0,17
N2-H5...Br6	0,90(1)	2,56(2)	3,407(4)	157(5)	0,13
N2-H6...Br3 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,57(2)	3,416(4)	157(5)	0,12
O1-H7...Br1	0,83(1)	2,31(2)	3,090(2)	156(5)	0,20
O2-H8...O1	1,07(12)	1,35(12)	2,371(9)	156(10)	0,44
O2-H9...Br5 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,54(4)	3,303(6)	153(7)	0,13
O2-H10...Br4	0,83(1)	2,36(1)	3,193(6)	180(7)	0,18
<b>18</b>					
N1-H1...Cl2 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,45(1)	3,295(2)	157(2)	0,12
N1-H2...Cl3	0,90(1)	2,40(1)	3,298(2)	176(2)	0,14
N1-H3...Cl1 <sup>ii</sup>	0,90(1)	2,27(1)	3,169(2)	175(2)	0,17
N2-H4...Cl1	0,90(1)	2,24(1)	3,129(2)	171(2)	0,18
N2-H5...Cl6	0,90(1)	2,39(1)	3,259(2)	162(2)	0,14
N2-H6...Cl3 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,45(1)	3,329(2)	167(2)	0,12
O1-H7...Cl1	0,83(1)	2,15(2)	2,934(1)	159(4)	0,22
O2-H8...O1	1,00(2)	1,38(2)	2,377(4)	173(5)	0,42
O2-H9...Cl5 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,34(1)	3,173(3)	177(4)	0,15
O2-H10...Cl4	0,83(1)	2,26(1)	3,084(2)	171(5)	0,18

(i) x, y, z-1; (ii) x+1/2, y, -z+1/2; (iii) x-1/2, y, -z+3/2

Trotzdem ist die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im Diaquahydrogenkation aber wie erwartet die stärkste Wasserstoffbrückenbindung. Die Wasserstoffbrückenbindungen des  $C_2^1(7)$ -Kettenmotives sind mit Bindungswerten von 0,16 bis 0,19 als mäßig stark einzustufen. Dies bestätigt

die bereits zuvor getroffene Bezeichnung als zentrales Motiv des komplexen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes der drei diskutierten Verbindungen.

Die Festkörperstruktur der Verbindungen **3**, **4** und **18** ist als poröses Wirtsgitter mit entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung verlaufenden Kanälen zu charakterisieren. Das Wirtsgitter besteht aus den, durch die  $C_2^1(7)$ -Ketten- und  $R_2^2(9)$ -Ringmotive verbrückten, organischen Kationen, freien Halogenidionen und oktaedrischen Anionen. Dabei sind die oktaedrischen Anionen außerdem in einer verzerrt hexagonalen Stabpackung angeordnet (siehe Abbildung 25). In den Kanälen des Wirtsgitters sitzen die Diaquahydrogenkationen (lila markiert), welche wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen in den Kanälen „befestigt“ sind. Bei den drei Verbindungen handelt es sich außerdem um anorganisch-organische Hybridmaterialien mit ausgeprägter Schichtstruktur. Die organische oder hydrophobe Schicht (rot) enthält den Cyclohexanring der organischen Kationen und stapelt sich in  $b$ -Richtung alternierend mit der anorganischen oder hydrophilen Schicht (blau).

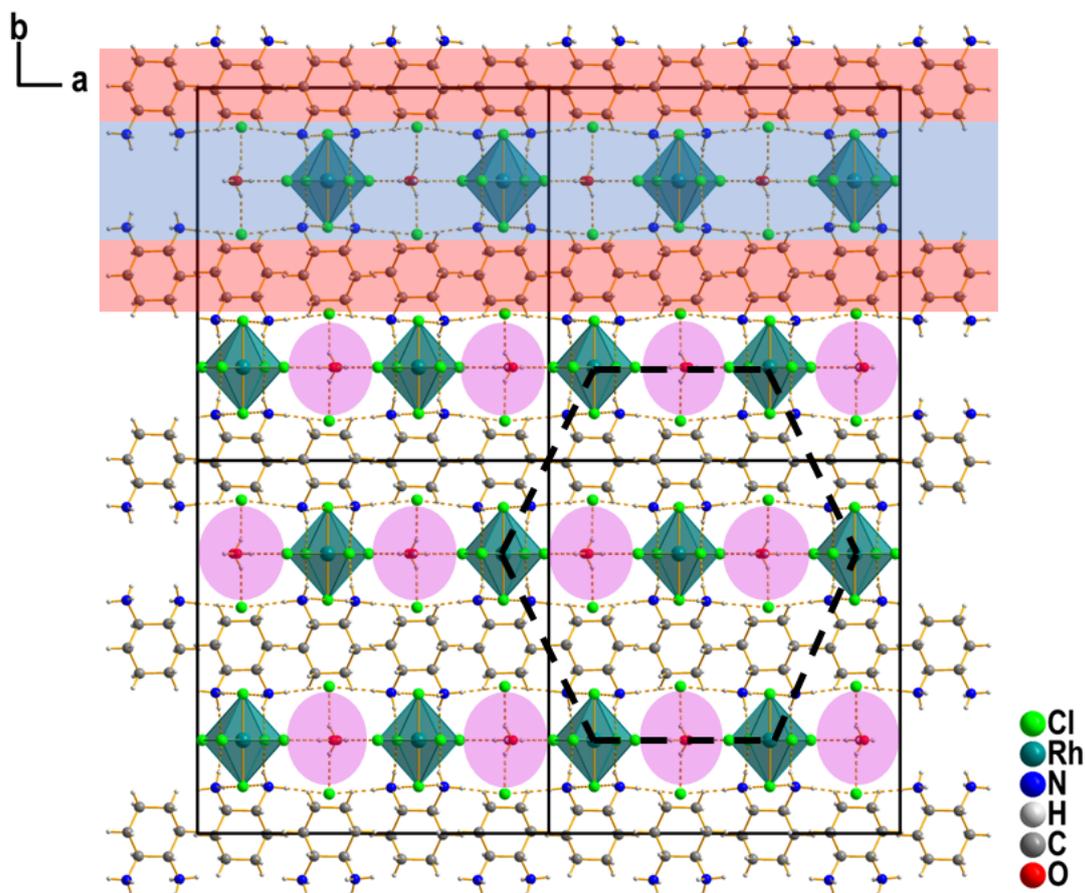


Abbildung 25: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **3** mit Blick auf die  $a,b$ -Ebene mit Darstellung der verzerrt, hexagonalen Stabpackung der oktaedrischen Anionen. Die hydrophoben (rot) und hydrophilen (blau) Bereiche der Struktur, sowie die mit Diaquahydrogenkationen gefüllten Kanäle (lila, sind jeweils an beispielhaften Ausschnitten der Festkörperstruktur markiert).

Diese Schicht umfasst das gesamte Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Verbindungen. Sie enthält also die Ammoniofunktionen der organischen Kationen, die freien Halogenidionen, die oktaedrischen Anionen sowie die Diaquahydrogenkationen. Mit der Synthese und Kristallisation der Verbindungen **3**, **4** und **18** hat sich die Designstrategie für supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen als erfolgreich erwiesen. Es konnte sogar ein Halogenidaustausch, sowie der formale Austausch des Zentralatoms von „Rhodium“ zu „Eisen“ realisiert werden.

### 3.3.3 Einkristallstrukturbestimmung von 5

Verbindung **5** wurde im Gegensatz zu den Verbindungen **3**, **4** und **18** ausgehend von (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid synthetisiert und kristallisiert. Da aus diesem Grund kein racemisches Gemisch der organischen Kationen, wie in Verbindung **3**, **4** und **18** enthalten, in Verbindung **5** vorhanden sein kann, wird ein sich deutlich von den Kristallstrukturen der Verbindungen **3**, **4** und **18** unterscheidender Festkörperaufbau erwartet. Tatsächlich ist sogar die Verbindungszusammensetzung von Verbindung **5** anders als die der Verbindungen **3**, **4** und **18**. So ist der Sauerstoff- bzw. Wasseranteil in Verbindung **5** höher als in den Verbindungen **3**, **4** und **18**. Verbindung **5** kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *C*2. Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **5**.

Verbindungsnummer	<b>5</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>81</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> Cl <sub>15</sub>
Kristallform, Farbe	Stäbchen, pink
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2
Gitterparameter	<i>a</i> = 26,528(5) Å <i>b</i> = 8,402(2) Å <i>c</i> = 25,895(5) Å <i>β</i> = 107,10(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	5517(2)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] [ <sup>a</sup> , <sup>b</sup> ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0231, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0598
Flack-Parameter	-0,023(6)
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (wF_o^2)^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	

Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **5** ist in Abbildung 26 gezeigt. Sie beinhaltet vier kristallographisch unabhängige (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-Kationen, zwei Hexachloridorhodat(III)-Anionen, vier Wassermoleküle, ein auf zwei Teillagen fehlgeordnetes Tetraaquahydrogenkation und vier Chloridionen, von denen sich zwei nur halb in der asymmetrischen Einheit befinden, da sie auf jeweils auf einer *C*<sub>2</sub>-Achse liegen. Die Lage des Cl<sub>2</sub>- bzw. Cl<sub>3</sub>-Ions kann durch die Wyckhoff-Notation 2b bzw. 2a beschrieben werden. Für die mit einem Besetzungsfaktor von 0,203(2) geringer besetzte Teillage B des Tetraaquahydrogenkations, ist das H37-Atom nochmals auf zwei gleichwertige Teillagen H37B und H37C aufgeteilt verfeinert worden. Damit wird ein zentrales Zundel-Ion mit Doppelminimumpotential visualisiert. Bei der höher besetzten Teillage A des Tetraaquahydrogenkations ist das H37A-Atom zu der O6A-Oxonium-Einheit zugehörig verfeinert worden.

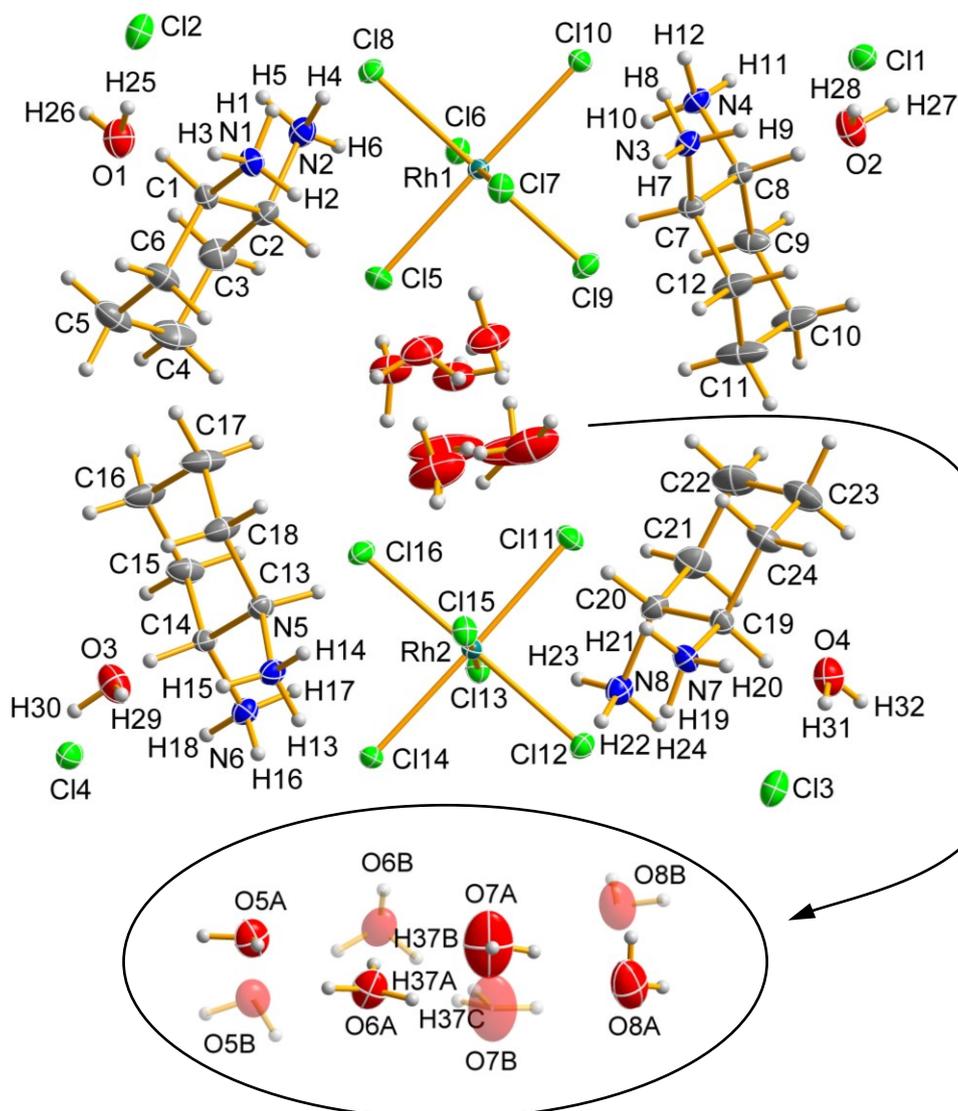


Abbildung 26: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von **5** mit Atombeschriftungen. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Übersichtsgründen sind keine intermolekularen Wechselwirkungen eingezeichnet. Die Fehlordnungsvarianten der Tetraaquahydrogenkationen sind aus Gründen der Übersicht separat gezeigt, wobei die niedriger besetzten Teillagen transparent sind.

Der Cyclohexanring der vier kristallographisch unabhängigen organischen Kationen liegt jeweils in der energetisch günstigsten Konformation<sup>[199]</sup>, der Sesselkonformation vor. Die beiden kristallographisch unabhängigen oktaedrischen Anionen in **5** sind in Abbildung 27 mit ihrer kationischen Umgebung dargestellt. Es fällt auf, dass jeweils sechs Ammoniofunktionen die Hexachloridorhodat(III)-Anionen umgeben, von denen sich jeweils vier in einer Hemisphäre des komplexen Anions befinden. In der anderen Hemisphäre befinden sich, bei beiden oktaedrischen Komplexanionen, Teile des fehlgeordneten Tetraaquahydrogenkations. Die O–H-Funktionen der Tetraaquahydrogenkationen verknüpfen die Komplexanionen jeweils an zwei (Rh1) beziehungsweise drei (Rh2) nebeneinanderliegenden Chloridoliganden. Bei genauerer Betrachtung der O–H-Funktionen, die das Komplexanion verknüpfen, wird deutlich, dass beide Teillagen des fehlgeordneten Tetraaquahydrogenkations auf unterschiedliche Weise an der Verknüpfung des Komplexanions beteiligt sind.

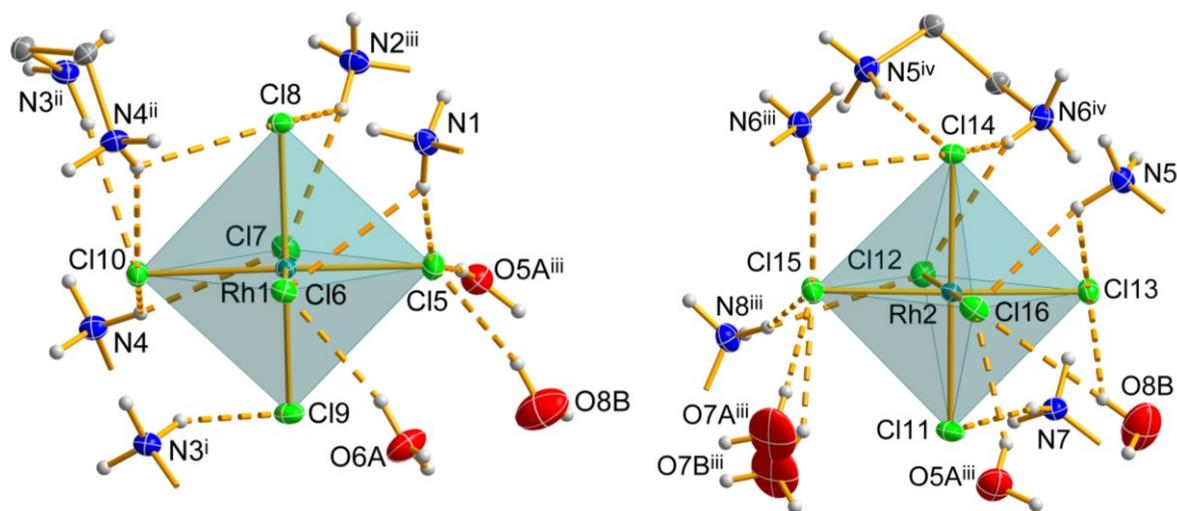


Abbildung 27: Darstellung der kristallographisch unabhängigen oktaedrischen Anionen in **5** in ihrer kationischen Umgebung. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten funktionellen Gruppen der Kationen dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. [Symmetriecodierung: (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $1/2-x, -1/2+y, 1-z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $1/2-x, 1/2+y, -z$ ].

So ist für die A-Teillage das O5-Wassermolekül und für die B-Teillage das O8-Wassermolekül an der Verknüpfung des oktaedrischen Anions durch Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Im Gegensatz zu den Festkörperstrukturen der Verbindungen **3**, **4** und **18** sind die Ammoniofunktionen der Cyclohexan-1,2-diammonium-Kationen nicht „chelatisierend“ zu zwei Chloridoliganden eines oktaedrischen Komplexanions angeordnet. Es gibt lediglich jeweils ein Cyclohexan-1,2-diammonium-Kation, welches denselben Chloridoliganden mit beiden Ammoniofunktionen durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Beide oktaedrischen  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anionen sind aufgrund kleiner Abweichungen von der optimalen Oktaedergeometrie als leicht verzerrt einzustufen. Ihre Rh–Cl-Bindungslängen variieren von 2,3358(11) Å bis 2,3647(8) Å [Rh1-Anion] bzw. 2,3343(11) Å bis 2,3543(8) Å [Rh2-Anion] und die Cl–Rh–Cl-Dreieckswinkel von 89,18(3)° bis 91,00(3)° [Rh1-Anion] bzw. 88,61(2)° bis 91,80(3)° [Rh2-Anion].

Mit einem Tetraaquahydrogenkation beinhaltet auch Verbindung **5** eine Hydroniumion-Spezies. Die zwei Teillagen A und B dieses Hydroniumions sind in Abbildung 28 in ihrer jeweiligen Umgebung dargestellt. Die weniger besetzte Teillage B des Tetraaquahydrogenkations zeichnet sich durch eine zentrale Zundelion-Einheit aus, welche „*trans*-ständig“ durch Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Wassermolekülen zu einem Tetraaquahydrogenkation verlängert ist. Dementsprechend konnte durch eine weitere Fehlordnung des zentralen Wasserstoffatoms H37 das für ein Zundelion erwartete Doppelminimumpotential visualisiert werden. Die O···O-Abstände betragen 2,63(2) Å (O5B···O6B), 2,48(2) Å (O6B···O7B) und 2,72(3) Å O7B···O8B. Bei Vorliegen einer zentralen Zundelion-Einheit wird ein O···O-Abstand von ca. 2,4 Å erwartet, welcher im Vergleich zu den beiden peripheren O···O-

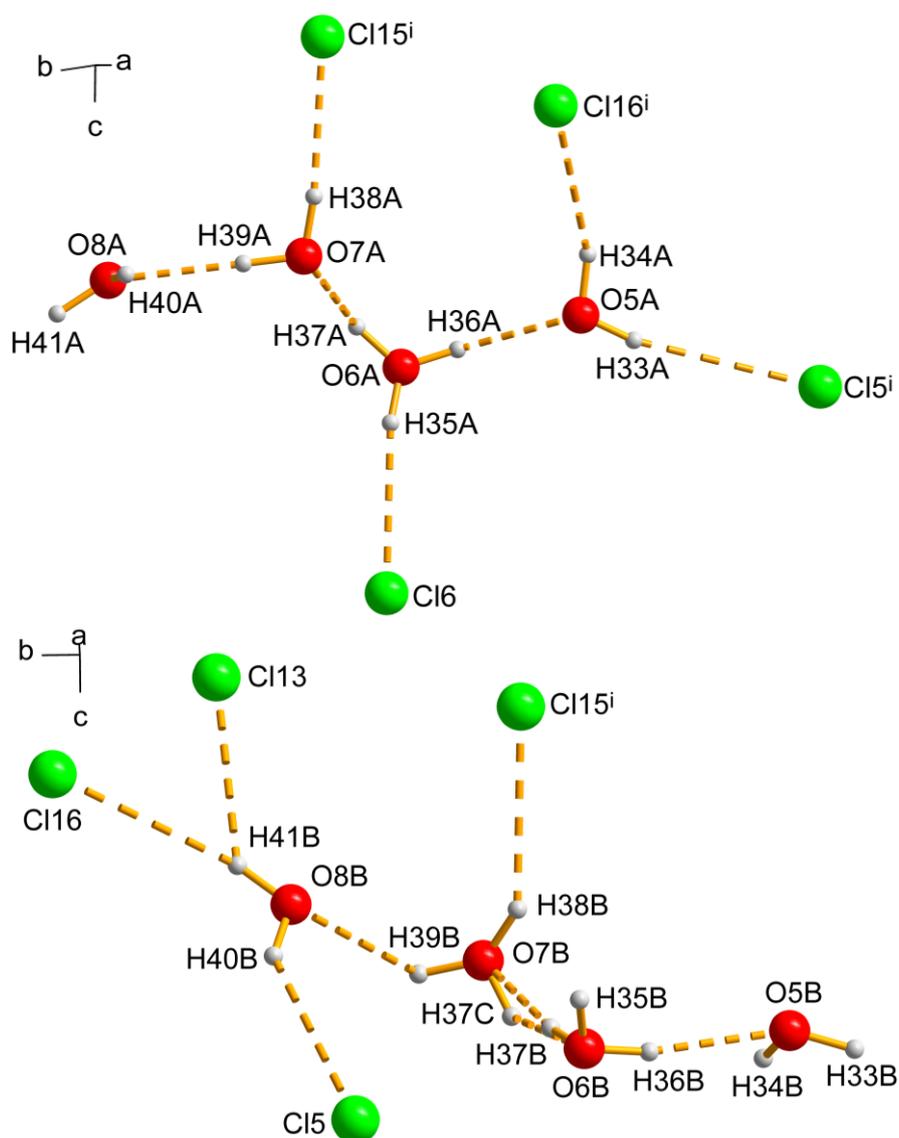


Abbildung 28: Darstellung der Teillagen A und B des Tetraaquahydrogenkations in 5 mit Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Stäbe) zu umliegenden Akzeptoren. [Symmetriecodierung:  $i$   $x$ ,  $-1+y$ ,  $z$ ]

Abständen der Hydroniumion-Spezies deutlich kürzer ist.<sup>[206]</sup> Der O6B...O7B-Abstand der Zundelion-Einheit ist hier also etwas größer als es der Erwartung entspricht. Die anderen O...O-Abstände im Tetraaquahydrogenkation sind allerdings deutlich länger, sodass die Abstandsverhältnisse grundsätzlich den Erwartungen entsprechen. Der vergleichsweise große O6B...O7B-Abstand kann in diesem Fall auch ein Resultat der höheren Ungenauigkeit bei der Verfeinerung des Fehlordnungmodells sein und in Wirklichkeit kürzer ausfallen. Da die Teillage B mit einem Besetzungsfaktor von 0,203(2) im Vergleich zur Teillage A deutlich weniger besetzt ist, entspricht die gesuchte Elektronendichte für die Sauerstoffatome O6B und O7B nur der Elektronendichte von etwas mehr als einem Wasserstoffatom. Damit wird die Zuordnung einer Sauerstoffposition fehleranfälliger, falls sie sich überhaupt sinnvoll verfeinern lässt. Die Teillage A des Tetraaquahydrogenkations kann als wasserdefizitäre Form des Eigen-Typs beschrieben werden. So ist das zentrale Oxoniumion hier nicht sternförmig von Wassermolekülen umgeben, sondern nur auf zwei Seiten durch Wassermoleküle erweitert. Dabei ist es

auf einer Seite durch zwei Wassermoleküle verlängert. Es kann daher auch als Triaquahydrogenkation-Einheit, welche durch ein Wassermolekül zu einem Tetraaquahydrogenkation verlängert ist, beschrieben werden. Die O···O-Abstände betragen 2,58(1) Å (O5A···O6A), 2,53(1) Å (O6A···O7A) und 2,67(1) Å (O7A···O8A). Dabei bestätigen die zwei ähnlich kurzen O5A···O6A- und O6A···O7A-Abstände das Vorliegen einer Triaquahydrogenkation-Einheit. Der etwas längere O7A···O8A-Abstand entspricht auch der Erwartung, da es sich um die zweite Wasserstoffbrückenbindungs-Ebene hinter dem zentralen Oxoniumion handelt. In der Literatur ist bereits eine zu dem hier vorliegenden Tetraaquahydrogenkation verwandte Spezies beschrieben worden.<sup>[207,208]</sup> Bei dieser entspricht der größte O···O-Abstand mit 2,77 Å allerdings bereits fast dem O···O-Abstand in Wasser, weshalb eine Charakterisierung als Tetraaquahydrogenkation fraglich ist.<sup>[206]</sup> Die von den beiden Teillagen des Tetraaquahydrogenkations ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden sich deutlich von Teillage A zu Teillage B. Auf die in Abbildung 28 gezeigten Bilder der Teillagen bezogen, kann festgestellt werden, dass Teillage A Wasserstoffbrückenbindungen zu Chloridoliganden ausschließlich ausgehend des rechten Teils bildet. Genau das Gegenteil ist für Teillage B zu erkennen. Bei dieser gehen die Wasserstoffbrückenbindungen ausschließlich vom linken Teil des Ions aus. Die Tetraaquahydrogenkationen verknüpfen also die Hexachloridrhodat(III)-Anionen untereinander, wobei es nicht zu einer durchgehenden oder gleichmäßigen Verknüpfung im Festkörper kommt. Da die Teillage B einen geringeren Besetzungsfaktor als die Teillage A aufweist, gleicht sich die einseitige Verknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen auf den gesamten Festkörper bezogen nicht aus. Daraus kann gefolgert werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend vom Tetraaquahydrogenkation nicht primär relevant für den Zusammenhalt der Bausteine im Festkörper sind. Das Tetraaquahydrogenkation befindet sich also nur durch wenige Wasserstoffbrückenbindungen gebunden in einem Kanal des Festkörpergerüsts. Wahrscheinlich ist das Tetraaquahydrogenkation eigentlich zu klein für den Hohlraum, in dem es sich befindet. Daher wird es durch die Fehlordnung quasi auseinandergezogen.

In Verbindung **5** können zwei äquivalente Wasserstoffbrückenbindungsmuster zwischen organischen Kationen, freien Chloridionen und Wassermolekülen benannt werden. Diese sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungsmuster I und II unterscheiden sich dabei hauptsächlich durch die beteiligten Bausteine und die Stärke der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Art und Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen in Muster I und II ist dabei gleich. Sie setzen sich beide aus  $C_4^2(8)$ -Kettensystemen (pink und türkis), welche entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufen, zusammen. Die pink und türkis eingefärbten  $C_4^2(8)$ -Kettensysteme eines Musters werden über eine  $C_2$ -Achse aufeinander abgebildet und entsprechen sich daher. Sowohl in I als auch in II bestehen die  $C_4^2(8)$ -Ketten jeweils aus vier unterschiedlichen O–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, weshalb es sich um ein Graph-Set der Priorität vier handelt.<sup>[62]</sup> Die beiden pink und türkis eingefärbten Kettenmotive eines Musters verlaufen jeweils über dasselbe Cl1-Ion, weshalb auch ein Ringmotiv benannt werden kann. Dieses weist eine dreieckige Form auf und ist über das Graph-Set  $R_8^4(16)$  zu charakterisieren. Auch hier

handelt es sich um ein Graph-Set der Priorität vier.<sup>[62]</sup> Die pink und türkis eingefärbten Kettenmotive werden jeweils durch einzelne Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Ammoniofunktionen

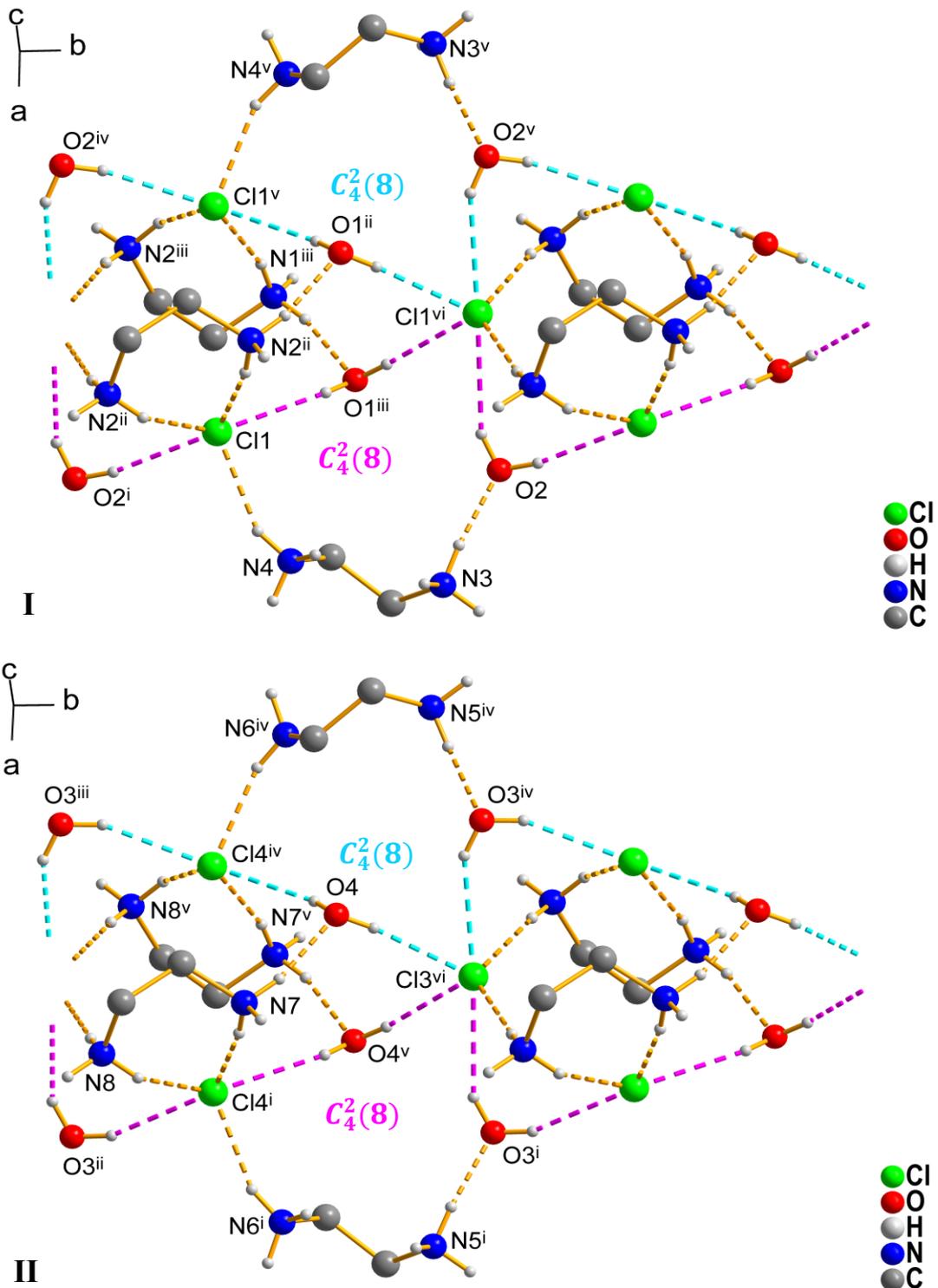


Abbildung 29: Ausschnitte zweier äquivalenter Muster von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen organischen Kationen, freien Chloridionen und Wassermolekülen der Verbindung 5. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen gezeichnet und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt. Zur Verbesserung der Übersicht wird nur die  $C_2$ -Kette zwischen den Ammoniofunktionen der organischen Kationen dargestellt. [Symmetriecodierung: **I** (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $1/2-x, 1/2+y, 1-z$ ; (iii)  $-1/2+x, 1/2+y, z$ ; (iv)  $-x, -1+y, 1-z$ ; (v)  $-x, y, 1-z$ ; (vi)  $-1/2+x, 3/2+y, z$ ; **II** (i)  $1/2-x, 1/2+y, -z$ ; (ii)  $1/2-x, -1/2+y, -z$ ; (iii)  $-1/2+x, -1/2+y, z$ ; (iv)  $-1/2+x, 1/2+y, z$ ; (v)  $-x, y, -z$ ; (vi)  $x, 1+y, z$ ].

der organischen Kationen zusammengehalten. Die Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von Verbindung **5** sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindung **5** mit berechneten Bindungswerten (Parameter: H–O: für  $H\cdots A > 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,37$  und  $r_0 = 1,409^{[209]}$ ; H–O für  $H\cdots A < 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ; H–Cl:  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ).

D–H $\cdots$ A	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]	s
O1–H25 $\cdots$ Cl2 <sup>i</sup>	0,83(1)	2,33(1)	3,156(3)	175(5)	0,15
O1–H26 $\cdots$ Cl1 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,40(2)	3,179(3)	157(4)	0,14
O2–H27 $\cdots$ Cl2 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,57(3)	3,327(3)	152(5)	0,10
O2–H28 $\cdots$ Cl1 <sup>i</sup>	0,83(1)	2,34(1)	3,160(3)	169(5)	0,15
O3–H29 $\cdots$ Cl4 <sup>i</sup>	0,83(1)	2,36(2)	3,152(3)	159(5)	0,15
O3–H30 $\cdots$ Cl3 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,58(2)	3,333(3)	151(5)	0,10
O4–H31 $\cdots$ Cl3 <sup>i</sup>	0,83(1)	2,33(1)	3,154(3)	174(5)	0,15
O4–H32 $\cdots$ Cl4 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,41(2)	3,176(3)	154(4)	0,13
N1–H1 $\cdots$ Cl1 <sup>vi</sup>	0,90(1)	2,30(1)	3,177(3)	163(3)	0,16
N1–H2 $\cdots$ Cl5	0,90(1)	2,43(1)	3,282(3)	158(3)	0,13
N1–H2 $\cdots$ Cl3	0,90(1)	2,78(3)	3,295(2)	118(3)	0,07
N1–H3 $\cdots$ O1	0,90(1)	1,90(1)	2,784(3)	168(3)	0,24
N2–H4 $\cdots$ Cl1 <sup>vi</sup>	0,90(1)	2,41(2)	3,166(3)	142(3)	0,13
N2–H5 $\cdots$ Cl2	0,90(1)	2,36(1)	3,245(3)	168(3)	0,15
N2–H6 $\cdots$ Cl7 <sup>vii</sup>	0,90(1)	2,40(2)	3,203(3)	149(3)	0,14
N2–H6 $\cdots$ Cl8 <sup>vi</sup>	0,90(1)	2,77(3)	3,380(3)	127(3)	0,07
N3–H7 $\cdots$ Cl6 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,81(3)	3,283(3)	114(3)	0,06
N3–H7 $\cdots$ Cl9 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,47(1)	3,316(3)	158(3)	0,12
N3–H7 $\cdots$ Cl10 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,84(3)	3,428(3)	124(3)	0,06
N3–H8 $\cdots$ Cl10 <sup>viii</sup>	0,90(1)	2,56(1)	3,452(3)	172(3)	0,10
N3–H9 $\cdots$ O2	0,90(1)	1,88(1)	2,767(3)	168(3)	0,25
N4–H10 $\cdots$ Cl7	0,90(1)	2,55(2)	3,394(3)	157(3)	0,10
N4–H10 $\cdots$ Cl10	0,90(1)	2,66(3)	3,221(3)	121(3)	0,08
N4–H11 $\cdots$ Cl1	0,90(1)	2,32(2)	3,134(3)	150(3)	0,16
N4–H12 $\cdots$ Cl8 <sup>viii</sup>	0,90(1)	2,69(3)	3,300(3)	126(3)	0,08
N4–H12 $\cdots$ Cl10 <sup>vii</sup>	0,90(1)	2,34(2)	3,163(3)	151(3)	0,15
N5–H13 $\cdots$ Cl14 <sup>ix</sup>	0,90(1)	2,52(1)	3,407(3)	168(3)	0,11
N5–H14 $\cdots$ Cl13	0,90(1)	2,81(3)	3,253(3)	112(3)	0,06
N5–H14 $\cdots$ Cl14	0,90(1)	2,83(3)	3,417(3)	125(3)	0,06
N5–H14 $\cdots$ Cl16	0,90(1)	2,44(1)	3,296(3)	158(3)	0,13
N5–H15 $\cdots$ O3	0,90(1)	1,91(1)	2,787(4)	164(3)	0,24
N6–H16 $\cdots$ Cl12 <sup>ix</sup>	0,90(1)	2,67(3)	3,314(3)	129(3)	0,08
N6–H16 $\cdots$ Cl14 <sup>ix</sup>	0,90(1)	2,37(2)	3,171(3)	148(3)	0,14
N6–H17 $\cdots$ Cl14 <sup>vii</sup>	0,90(1)	2,77(3)	3,256(3)	115(3)	0,07
N6–H17 $\cdots$ Cl15 <sup>vii</sup>	0,90(1)	2,47(1)	3,351(3)	165(3)	0,12
N6–H18 $\cdots$ Cl4	0,90(1)	2,31(2)	3,133(3)	152(3)	0,16
N7–H19 $\cdots$ Cl4 <sup>x</sup>	0,90(1)	2,30(1)	3,183(3)	167(3)	0,16
N7–H20 $\cdots$ O4	0,90(1)	1,91(1)	2,788(4)	166(3)	0,24
N7–H21 $\cdots$ Cl11	0,90(1)	2,38(1)	3,265(3)	167(3)	0,14
N7–H21 $\cdots$ Cl13	0,90(1)	2,81(3)	3,294(3)	115(3)	0,06

## Eigene Ergebnisse I

N8-H22...C113	0,90(1)	2,84(3)	3,435(3)	125(3)	0,06
N8-H22...C14 <sup>x</sup>	0,90(1)	2,45(3)	3,174(3)	138(3)	0,12
N8-H23...C112 <sup>vii</sup>	0,90(1)	2,80(3)	3,432(3)	128(3)	0,06
N8-H23...C115 <sup>vii</sup>	0,90(1)	2,37(2)	3,191(3)	151(3)	0,14
N8-H24...C13	0,90(1)	2,34(1)	3,221(3)	168(3)	0,15
O5A-H33A...C15 <sup>vii</sup>	0,83(1)	2,75(1)	3,570(4)	169(5)	0,07
O5A-H33A...C17 <sup>vii</sup>	0,83(1)	2,83(5)	3,274(3)	115(4)	0,06
O5A-H34A...C116 <sup>vii</sup>	0,83(1)	2,40(3)	3,137(3)	148(5)	0,14
O6A-H37A...O7A	0,82(3)	1,86(5)	2,525(7)	137(5)	0,25
O6A-H35A...C16	0,83(3)	2,34(4)	3,144(3)	163(5)	0,15
O6A-H36A...O5A	0,81(3)	1,84(4)	2,577(5)	152(6)	0,26
O7A-H39B...O8A	0,83	1,85	2,673(7)	172	0,26
O7A-H38A...C115 <sup>vii</sup>	0,83	2,18	3,007(4)	171	0,20
O6B-H37B...O7B	0,83	1,66	2,48(2)	167	0,31
O6B-H36B...O5B	0,83	1,81	2,63(2)	169	0,27
O7B-H37C...O6B	0,83	1,83	2,48(2)	133	0,26
O7B-H38B...C115 <sup>vii</sup>	0,83	2,52	3,20(2)	140	0,11
O7B-H39B...O8B	0,83	2,22	2,72(3)	119	0,12
O8B-H40B...C15	0,83	2,60	3,29(2)	142	0,09
O8B-H41B...C113	0,83	2,73	3,33(2)	130	0,07
O8B-H41B...C116	0,83	2,72	3,46 (2)	150	0,07

(i)  $x, y+1, z$ ; (ii)  $x+1/2, y-1/2, z$ ; (iii)  $x-1/2, y+3/2, z$ ; (iv)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (v)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (vi)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1$ ; (ix)  $-x+1/2, y-1/2, -z$ ; (x)  $-x+1/2, y+1/2, -z$ .

Die einzelnen Bausteine, aus denen Verbindung **5** aufgebaut ist, werden zu einem großen Teil durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Festkörpergerüst verknüpft. Ein Ausschnitt aus dieser Festkörperstruktur ist in Abbildung 30 gezeigt. Bei Betrachtung dieser fällt auf, dass die Tetraaquahydrogenkationen in Kanälen, die entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufen, angeordnet sind. Sie sind wie bereits in diesem Kapitel beschrieben jeweils auf einer Seite durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen verknüpft. Dabei gibt es allerdings keine Verknüpfung unter den Tetraaquahydrogenkationen selbst. Sie sind also getrennt hintereinander in kristallographischer *b*-Richtung aufgereiht. Die Kanäle sind zur besseren Übersicht lila markiert. Entlang der kristallographischen *c*-Achse sind Schichten mit einem Wasserstoffbrückenbindungssystem und Schichten mit den Cyclohexanringen der organischen Kationen und den mit Tetraaquahydrogenkationen besetzten Kanälen abwechselnd gestapelt. Die Schicht mit dem Wasserstoffbrückenbindungssystem beinhaltet sowohl die benannten Wasserstoffbrückenbindungsmuster I und II, als auch die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der organischen Kationen zu den Hexachloridorhodat(III)-Anionen. Die Wasserstoffbrückenbindungsmuster I und II liegen aber nicht in einer Schicht gemeinsam vor, sondern sind jeweils abwechselnd in den Schichten enthalten. Die Cyclohexanringe der organischen Kationen zeigen jeweils zueinander und bilden so eine Umrahmung für die Kanäle mit den Tetraaquahydrogenkationen.

Mit der Synthese und Kristallisation der Verbindung **5** konnte also eine weitere supramolekulare Gerüststruktur mit eingeschlossenen Hydroniumionen erhalten werden. Bemerkenswert ist dabei der grundlegend verschiedene Festkörperaufbau im Vergleich zu den Verbindungen **3**, **4** und **18**. Diese sind über dieselbe Designstrategie erhalten worden, wobei allerdings ein Isomerengemisch des Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorids statt der reinen (1*R*,2*R*)-Variante eingesetzt wurde.

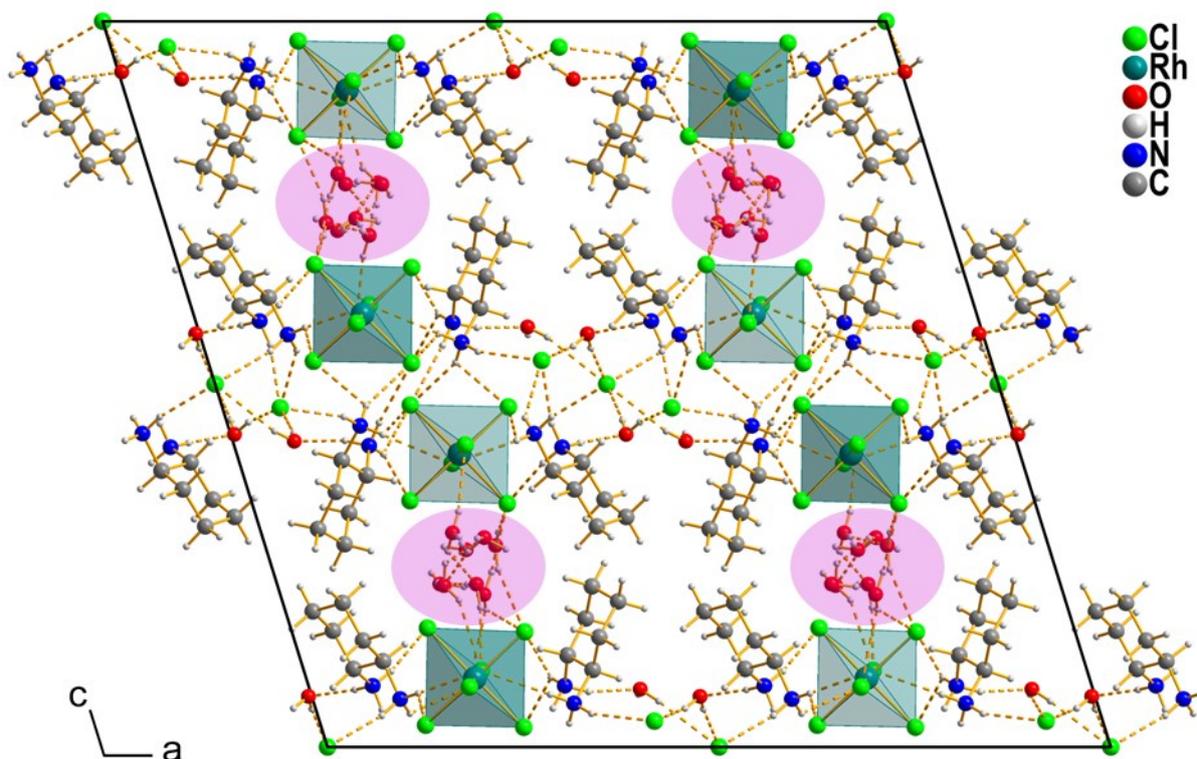


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur (Elementarzelle) von **5** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Die mit Tetraaquahydrogenkationen gefüllten Kanäle sind lila markiert.

### 3.3.4 Einkristallstrukturbestimmung von 6 und 7

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$ , Verbindung **7** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In Tabelle 21 sind ausgewählte kristallographische Daten der beiden Verbindungen aufgelistet. Beide Festkörper basieren auf einem Gerüst aus organischen Kationen, Hexachloridorhodat(III)-Anionen und freien Chloridionen. In Verbindung **6** sind dabei Wassermoleküle eingeschlossen, in Verbindung **7** dagegen Hydroniumionen. Für die Diskussion des Strukturmodells von Verbindung **7** ist zu beachten, dass eine Fehlordnung einer der Hydroniumion-Spezies vorliegt, deren Teillagen bei der Verfeinerung nicht aufgelöst werden konnten. Dies hat zur Folge, dass nicht genau bestimmt werden kann, welchen Hydratisierungsgrad die Protonspezies aufweist. Die Sauerstoffatome O2 und O3 sind daher nicht weiter verfeinert worden, sodass sie in Form von auffällig breiten Ellipsoiden vorliegen.

Tabelle 21: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **6** und **7**.

Verbindungsnummer	<b>6</b>	<b>7</b>
Empirische Formel	$C_{39}H_{85}N_6ORhCl_9$	$C_{52}H_{134,31}N_8O_{4,31}RhCl_{14}$
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink	Plättchen, pink
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2/c$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 11,5994(7) \text{ \AA}$ $b = 10,6483(6) \text{ \AA}$ $c = 20,9835(14) \text{ \AA}$  $\beta = 95,466(4)^\circ$	$a = 11,1259(4) \text{ \AA}$ $b = 12,9036(5) \text{ \AA}$ $c = 14,3492(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 109,945(2)^\circ$ $\beta = 100,324(2)^\circ$ $\gamma = 95,791(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2580,0(3)	1875,7(1)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2	1
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] [a, b]	$R_1 = 0,0432$ , $wR_2 = 0,1114$	$R_1 = 0,0373$ , $wR_2 = 0,0944$
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [wF_o^2]^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P) + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$		

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **6** (siehe Abbildung 31) umfasst ein halbes Hexachloridorhodat(III)-Anion, ein ganzes und ein halbes freies Chloridion, ein halbes Wassermolekül und ein ganzes sowie ein halbes 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-Kation. Das C7-Atom des halben 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-Kation liegt auf einer  $C_2$ -Achse entsprechend der Wyckhoff-Notation 2f. Das Wassermolekül liegt ebenfalls auf einer  $C_2$ -Achse. Das Sauerstoffatom kann, wie das auf einer Spiegelebene liegende Cl1-Ion, mit der Wyckhoff-Lage 2e bezeichnet werden. Das oktaedrische Anion liegt auf einem Inversionszentrum, welches durch Spiegelebene und senkrecht dazu stehende  $C_2$ -Drehachse gebildet wird. Die Lage des zentralen Rhodiumatoms ist mit der Wyckhoff-Notation 2c beschrieben. Alle weiteren Atome liegen in allgemeiner Lage. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **7** (siehe Abbildung 31) besteht aus zwei 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-Kationen, vier freien Chloridionen, einem halben Hexachloridorhodat(III)-Anion und einem

Oxoniumion (O1). Weiterhin sind Teillagen von zwei Hydroniumionen und Wasser in der asymmetrischen Einheit (O2, O2A, O3, O3A, und O4A). Die Lage des zentralen Rhodiumatoms des oktaedrischen Anions kann mit der Wyckhoff-Notation 1h beschrieben werden. Alle weiteren Atome liegen in allgemeiner Lage.

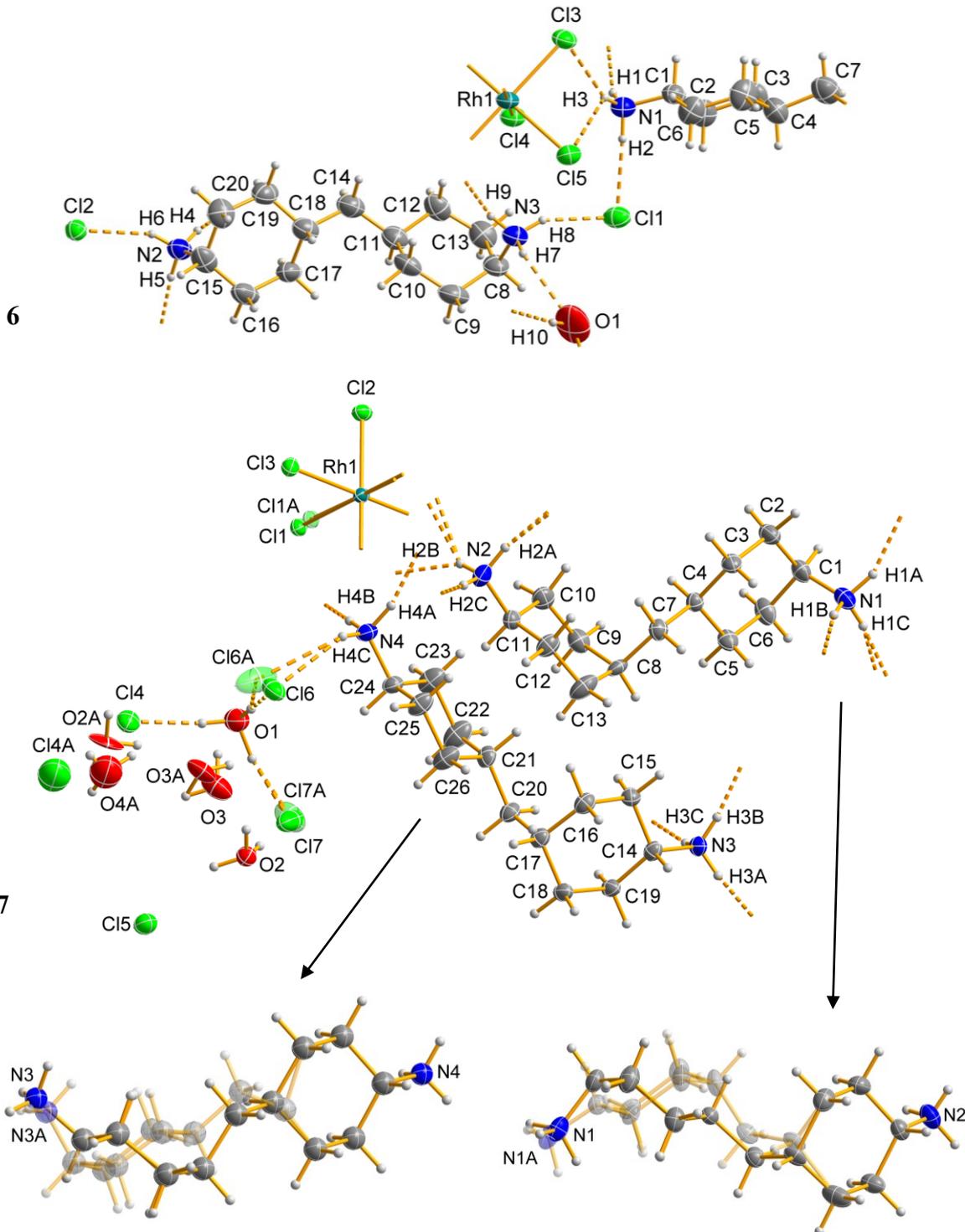


Abbildung 31: Gewählte asymmetrische Einheiten der Verbindungen 6 und 7 mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Übersichtsgründen sind die Fehlordnungsvarianten der organischen Kationen in Verbindung 7 separat gezeigt.

Die Chloratome Cl1, Cl4, Cl6 und Cl7 liegen jeweils auf zwei Teillagen fehlgeordnet vor. Die niedriger besetzte Teillage ist die jeweils mit „A“ gekennzeichnete Teillage. Die Besetzungsfaktoren sind: Cl1: 0,952(4), Cl4: 0,968(2), Cl6: 0,952(4), Cl7: 0,779(13). Besonders ist, dass die geringfügig unterbesetzte Cl4-Position durch die Position der Cl4A-Teillage in der Nähe der Hydroniumionen ausgeglichen wird.

Bei dem 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-Kation handelt es sich um ein flexibles Kation. An der zentralen Methylgruppe können die Cyclohexanringe unterschiedlich zueinander angeordnet sein. Außerdem könnten die Cyclohexanringe selbst in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Alle Cyclohexanringe der organischen Kationen in Verbindung **6** und **7** liegen in der Sesselkonformation vor. Für die zwei organischen Kationen in Verbindung **7** kann jeweils ein Fehlordnungmodell bestimmt werden (Besetzungsfaktor der höher besetzten Teillage: N1/N2: 0,712(4), N3/N4: 0,863(4)). Diese Fehlordnungsmodelle sind in Abbildung 31 gezeigt und zeichnen sich durch das Vorliegen invertierter Sesselkonformationen bei einem der Cyclohexanringe aus. Für beide organischen Kationen geht mit dieser Fehlordnung auch eine Fehlordnung der am fehlgeordneten Ring sitzenden Ammoniofunktion und des C8 bzw. C21-Atoms einher. Die Lagen der Stickstoffatome unterscheiden sich allerdings nur wenig, sodass sich die Ausrichtung der gebundenen Wasserstoffatome kaum ändert.

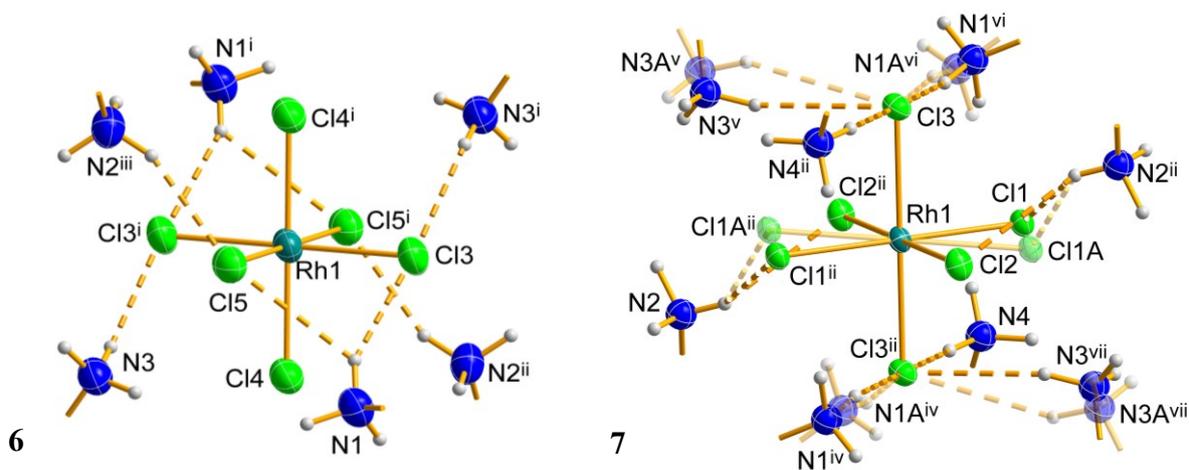


Abbildung 32 : Darstellung der oktaedrischen Anionen der Verbindungen **6** und **7** in ihrer kationischen Umgebung. Zur Verbesserung der Übersicht werden nur die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten funktionellen Gruppen der Kationen dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. [Symmetriecodierung: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $1-x, -y, -z$ ; (v)  $x, y, 1+z$ ; (vi)  $x, 1-y, 1-z$ ; (vii)  $1-x, 1-y, -z$ ].

In Abbildung 32 sind die oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen der Verbindungen **6** und **7** mit den umgebenden, durch Wasserstoffbrückenbindungen verbrückten Kationen gezeigt. Dabei fällt auf, dass beide Anionen ausschließlich von Ammoniofunktionen der organischen Kationen umgeben sind. Von den Wassermolekülen bzw. Hydroniumionen gibt es keine Wasserstoffbrückenbindungen zu den oktaedrischen Anionen. Die Umgebung des Hexachloridorhodat(III)-Anions in Verbindung **7**

entspricht in etwa einer würfelförmigen Umgebung. Es sind acht Ammoniofunktionen, welche das Anion in zwei Ebenen, in denen jeweils vier Ammoniofunktionen sind, einrahmen. Jeder Chloridoligand ist Akzeptor mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung. Das oktaedrische Anion in Verbindung **6** ist dagegen nur von sechs Ammoniofunktionen umgeben. Es befinden sich jeweils drei Ammoniofunktionen in einer Ebene. Da zu einer würfelförmigen Umgebung zwei Ammoniofunktionen fehlen, sind die zwei Cl4-Liganden nicht Teil von Wasserstoffbrückenbindungen. Die beiden komplexen Anionen der Verbindungen **6** und **7** sind teilweise durch gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei der Chloridoliganden verbrückt. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Ammoniofunktion annähernd mittig über einer Fläche des Oktaeders platziert ist. Im günstigsten Fall kann sogar eine doppelt gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu finden sein. Dies ist hier aber nicht der Fall. Die Art der Umgebung eines oktaedrischen Anions kann, wie in den vorigen Kapiteln bereits diskutiert, dessen Symmetrie beeinflussen. In diesem Fall besitzen beide komplexen Anionen eine Inversionssymmetrie. Die Hexachloridorhodat(III)-Anionen sind mit Rh–Cl-Bindungslängen von 2,3498(9)Å bis 2,3571(9) Å (**6**) beziehungsweise von 2,3446(4) Å bis 2,3797(11) Å (**7**) und Cl–Rh–Cl-Dreieckswinkeln von 89,80(3)° bis 90,20(3)° (**6**) beziehungsweise von 81,4(4)° bis 98,6(4)° (**7**) nur leicht verzerrt. Die ausgeprägtere Verzerrung des Hexachloridorhodat(III)-Anions in **7** resultiert aus der Fehlordnung des Cl11-Liganden auf zwei Teillagen.

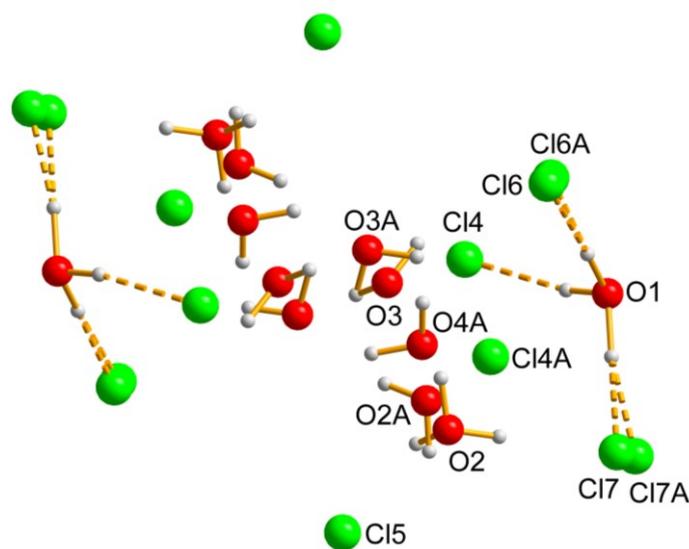


Abbildung 33: Darstellung der Hydroniumionen in ihrer anionischen Umgebung. Wasserstoffbrückenbindungen sind nur für das, nicht von einer Fehlordnung betroffene, O1-Oxoniumion eingezeichnet.

In Verbindung **7** liegen zwei unterschiedliche Hydroniumionen vor (siehe Abbildung 33). Das Oxoniumion mit Sauerstoffatom O1 ist nicht von einer Fehlordnung betroffen. Die Wasserstoffatome sind erwartungsgemäß zu den umliegenden Chloridionen Cl6 (Cl6A), Cl4 und Cl7, (Cl7A) orientiert, sodass mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Oxoniumion und den umliegenden Chloridionen identifiziert werden können. Da sich die Hydroniumionen mit den Chloridionen bei Verbindungen dieser Art in Poren oder Kanälen eines

anorganisch-organischen Wirtsgitters befinden, gibt es viel Platz für ausgeprägte Molekülbewegungen oder verschiedene Anordnungsmöglichkeiten. Entsprechend dieser Erwartung ist hier ein Fehlordnungsmodell für die Hydroniumion/Wasser-Situation in den Kanälen des Wirtsgitters entwickelt worden. Das Chloridion Cl4 ist geringfügig unterbesetzt. Die entsprechende Restelektronendichte konnte in Form der Teillage Cl4A in der Nähe der fehlgeordneten Wasser/Hydroniumion-Spezies

zugeordnet werden. Die beiden Sauerstoffatome O2 und O3 sind jeweils halbbesetzt und weisen einen O–O-Abstand von 2,577(13) Å auf und können daher als Diaquahydrogenkation aufgefasst werden. Die Wasserstoffatome sind entsprechend verfeinert worden. Aufgrund des für ein Diaquahydrogenkation eher großen O–O-Abstandes ist es zu erwarten, dass das zentrale Wasserstoffatom deutlich zu einem der Sauerstoffatome orientiert ist und es an den Fall eines Oxoniumions, welches durch ein Wassermolekül benachbart ist angrenzt.<sup>[192]</sup> Das O2A/O3A-Paar ist als gekoppeltes Wassermolekülpaar zu betrachten und hat einen Besetzungsfaktor von 0,189(8). Das einzelnstehende O4A-Wassermolekül hat einen Besetzungsfaktor von 0,279(13). Hiermit ergibt sich für eine Kombination der Besetzungsfaktoren des O2-O3-Diaquahydrogenkations, des O2A/O3A-Paares, dem O4A-Wassermolekül und der Cl4A-Position ein Wert von ca. 1. Das resultierende Fehlordnungmodell ist zwar elektrostatisch passend, aber wasserdefizitär. Es ist in diesem Fall nicht möglich festzulegen, wie die einzelnen Teillagen im Festkörper miteinander kombiniert sind. Aus diesem Grund sind bis auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im Diaquahydrogenkation keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Teillagen bestimmt worden. In Tabelle 22 sind dafür aber die O–O-Abstände angegeben.

Verbindung **6** enthält keine Hydroniumion-Spezies, sondern ein Wassermolekül pro Formeleinheit. Dieses Wassermolekül ist Teil des komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems, welches die einzelnen Bausteine im Sinne des Crystal Engineering zusammenhält. Ein Ausschnitt dieses komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems ist in Abbildung 34 gezeigt. Dabei wurden in Ergänzung zu Abbildung 32 nur die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen organischen Kationen, freien Chloridionen und den Wassermolekülen berücksichtigt.

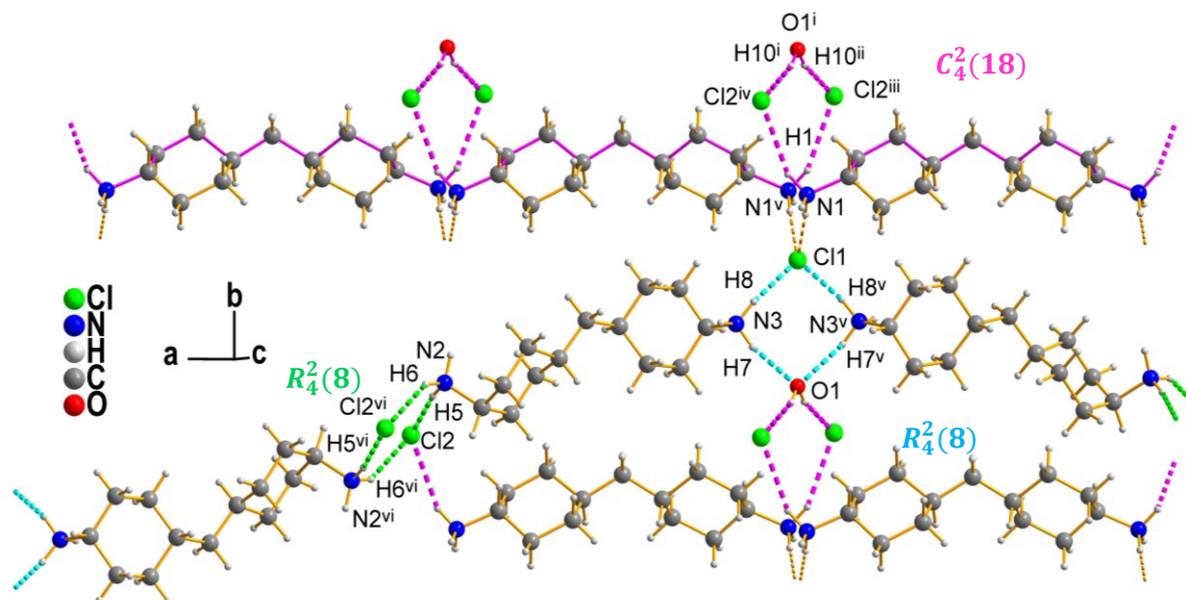


Abbildung 34: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes zwischen organischen Kationen, freien Chloridionen und Wassermolekülen von Verbindung 6. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen gezeichnet und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt. Pink gezeigte Bindungen sollen den Verlauf des Kettenmotivs verdeutlichen. [Symmetriecodierung: (i)  $x, 1+y, z$ ; (ii)  $-x, 1+y, 3/2-z$ ; (iii)  $1-x, 1+y, 3/2-z$ ; (iv)  $-1+x, 1+y, z$ ; (v)  $-x, y, 3/2-z$ ; (vi)  $2-x, -y, 1-z$ ].

Ein zentrales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk ist hier die  $C_4^2(18)$ -Kette (pink), welche entlang der kristallographischen  $a$ -Achse verläuft. Eine Besonderheit dieser Kette ist der gewundene Verlauf über die Chloridionen und das Wassermolekül. Diese Kettenmotive sind über einzelne Wasserstoffbrückenbindungen und ein  $R_4^2(8)$ -Ringmotiv (türkis) entlang der  $b$ -Richtung verknüpft. Beide Graph-Sets enthalten zwei verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsarten und weichen daher von der ursprünglichen Definition der Graph-Set-Motive nach Etter ab.<sup>[62]</sup> Es handelt sich jeweils um binäre Graph-Sets.<sup>[64]</sup> Mit dem  $R_4^2(8)$ -Ringmotiv (grün), das N2-Ammoniofunktionen und Cl2-Ionen verbindet, kann hier ein weiteres Ringmotiv dieser Art identifiziert werden.  $R_4^2(8)$ -Ringmotive gibt es bei Verbindungen mit primären Ammoniofunktionen und Halogenidionen häufig.<sup>[97,210-213]</sup> Sie sind typisch für diese Verbindungsklasse. Dabei sind sie häufig Teil einer Band- oder Kettenstruktur oder setzen sich durch aufeinanderfolgende Ringsysteme zu einer solchen zusammen.<sup>[97,212,213]</sup> Mit Bindungswerten (siehe Tabelle 22) von  $s = 0,11$  bis  $s = 0,18$  sind die hier gezeigten Wasserstoffbrückenbindungen als mäßig stark bis stark einzustufen. Schwache Wasserstoffbrückenbindungen gibt es in dieser Verbindung nur als Teil einer gegabelten Wechselwirkung zum komplexen Anion hin.

Im komplexen Wasserstoffbrückensystem von Verbindung 7 können zwei  $R_4^2(28)$ -Ringmotive charakterisiert werden. In Abbildung 35 sind diese innerhalb eines Ausschnittes des komplexen

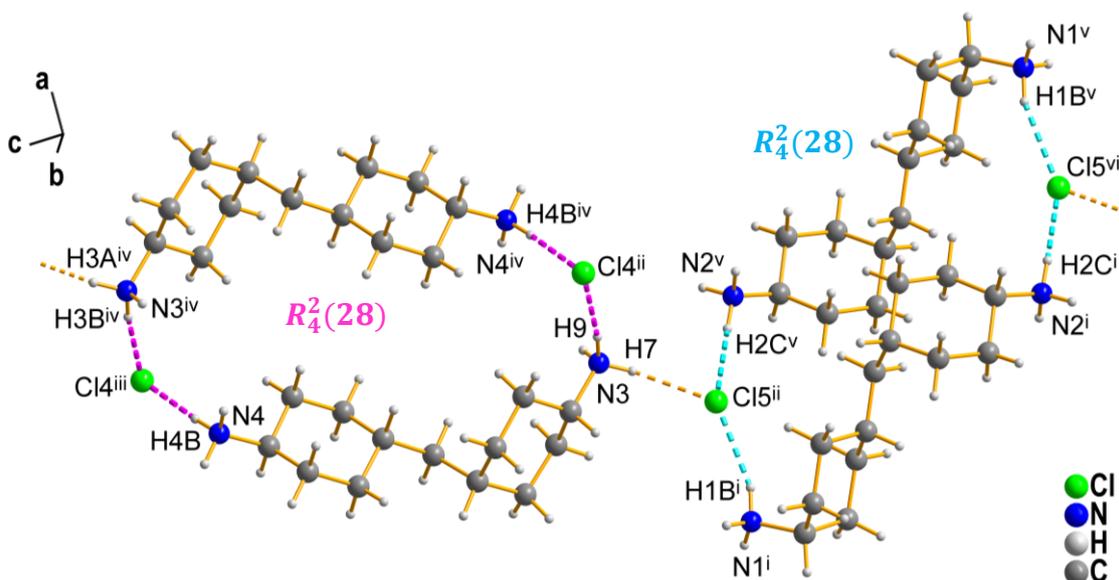


Abbildung 35: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes zwischen organischen Kationen und freien Chloridionen der Verbindung 7. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set farblich markiert. Aus Übersichtsgründen wurde von den Fehlordnungsmodellen nur die Teilage mit dem höheren Besetzungsfaktor dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $-x, -y, -1-z$ ; (ii)  $x, -1+y, -1+z$ ; (iii)  $1-x, 2-y, 1-z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, -z$ ; (v)  $x, y, -1+z$ ; (vi)  $-x, 1-y, -1-z$ ].

Wasserstoffbrückenbindungssystem der Verbindung 7 dargestellt und farblich markiert (pink und türkis). Sie sind über einfache Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Strang entlang der kristallographischen  $c$ -Achse miteinander verbunden. Mit Bindungswerten von  $s = 0,18$  bis  $s = 0,25$  besteht dieses Strangmotiv ausschließlich aus mäßig starken bis mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Orientierung stellt hier die mäßig starke Wasserstoffbrückenbindung in festem HF mit einer Bindungswert von  $s = 0,21$  dar. In Tabelle 22 sind die Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 6 und 7 aufgelistet.

Tabelle 22: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 6 und 7, sowie berechnete Bindungswerte (Parameter:  $H-O$ :  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ;  $H-Cl$ :  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ) und ausgewählte  $O-O$ -Abstände.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]	s
<b>6</b>					
N1-H1...Cl2 <sup>i</sup>	0,91(1)	2,53(2)	3,342(4)	149(4)	0,11
N1-H2...Cl1	0,91(1)	2,24(1)	3,144(3)	176(4)	0,18
N1-H3...Cl3	0,92(1)	2,37(2)	3,213(3)	152(4)	0,14
N1-H3...Cl5	0,92(1)	2,73(4)	3,353(4)	127(3)	0,07
N2-H4...Cl5 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,36(2)	3,228(4)	158(4)	0,15
N2-H5...Cl2	0,91(1)	2,35(1)	3,252(4)	172(4)	0,15
N2-H6...Cl2 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,50(2)	3,312(4)	149(4)	0,11
N3-H7...O1	0,91(1)	2,45(3)	3,171(5)	136(3)	0,14
N3-H8...Cl1	0,91(1)	2,31(2)	3,148(4)	153(4)	0,16
N3-H9...Cl3 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,41(2)	3,255(4)	155(4)	0,13
O1-H10...Cl2 <sup>v</sup>	0,82(1)	2,41(2)	3,219(3)	167(7)	0,13
<b>7</b>					

## Eigene Ergebnisse I

N1-H1A...C13 <sup>vi</sup>	0,12	2,59(4)	3,472(10)	157(3)	0,12
N1-H1B...C15 <sup>vii</sup>	0,18	2,37(3)	3,271(11)	164(2)	0,18
N1-H1C...C16 <sup>vi</sup>	0,19	2,34(4)	3,282(10)	166(3)	0,19
N1A-H1D...C13 <sup>vi</sup>	0,14	2,49	3,39(3)	168	0,14
N1A-H1E...C15 <sup>vii</sup>	0,19	2,32	3,19(3)	162	0,19
N1A-H1F...C16 <sup>vi</sup>	0,22	2,25	3,02(4)	143	0,22
N2-H2A...C17 <sup>viii</sup>	0,19	2,32(3)	3,232(3)	166(2)	0,19
N2-H2A...C17A <sup>viii</sup>	0,21	2,29(3)	3,203(10)	169(2)	0,21
N2-H2B...C11 <sup>ix</sup>	0,10	2,69(3)	3,268(2)	130(2)	0,10
N2-H2B...C11A <sup>ix</sup>	0,11	2,62(3)	3,181(11)	129(2)	0,11
N2-H2B...C12 <sup>ix</sup>	0,11	2,62(3)	3,281(2)	141(2)	0,11
N2-H2C...C15 <sup>viii</sup>	0,25	2,18(3)	3,152(2)	172(2)	0,25
N3-H3A...C15 <sup>vi</sup>	0,21	2,28(3)	3,133(3)	160(2)	0,21
N3-H3B...C14 <sup>vi</sup>	0,22	2,26(3)	3,133(3)	172(2)	0,22
N3-H3C...C13 <sup>x</sup>	0,13	2,55(3)	3,396(3)	161(2)	0,13
N3A-H3D...C15 <sup>vi</sup>	0,12	2,58	3,14(2)	120	0,12
N3A-H3E...C13 <sup>x</sup>	0,09	2,76	3,57(2)	149	0,09
N3A-H3F...C14 <sup>vi</sup>	0,13	2,55	3,33(2)	144	0,13
N4-H4A...C13 <sup>ix</sup>	0,18	2,35(3)	3,277(2)	163(2)	0,18
N4-H4B...C14 <sup>xi</sup>	0,23	2,23(3)	3,134(2)	177(2)	0,23
N4-H4C...C16	0,17	2,41(2)	3,182(2)	149(2)	0,17
N4-H4C...C16A	0,14	2,52(4)	3,28(3)	147(2)	0,14
O1-H1...C17	0,47	1,84(4)	2,903(3)	166(3)	0,47
O1-H1...C17A	0,47	1,83(4)	2,897(9)	169(3)	0,47
O1-H2...C16	0,43	1,88(4)	2,932(2)	177(3)	0,43
O1-H2...C16A	0,78	1,56(4)	2,576(18)	160(4)	0,78
O1-H3...C14	0,36	1,98(3)	2,855(2)	166(3)	0,36
O2-H6...O3	0,28	1,77(3)	2,577(10)	155(6)	0,28
O3...O3 <sup>xii</sup>	-	-	2,458(15)	-	-
O2A...O3A	-	-	2,80(2)	-	-
O3A...O2A <sup>xii</sup>	-	-	2,62(3)	-	-
O3A...O3A <sup>xii</sup>	-	-	2,02(3)	-	-
O2A...O3A	-	-	2,80(2)	-	-
O4A...O3A <sup>xii</sup>	-	-	2,502(19)	-	-
O4A...O3 <sup>xii</sup>	-	-	3,00(1)	-	-

(i)  $x-1, y+1, z$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x-1, y, z$ ; (vi)  $x, y-1, z-1$ ; (vii)  $-x, -y+1, -z$ ; (viii)  $x, y-1, z$ ; (ix)  $-1+x, -1+y, -1+z$ ; (x)  $x, y, z-1$ ; (xi)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (xii)  $-x, -y+2, -z+1$

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **6** und **7** sind in Abbildung 36 dargestellt. Beide Verbindungen besitzen einen ausgeprägten Hybridmaterialcharakter, sodass hydrophile beziehungsweise anorganische Schichten (blau) von hydrophoben beziehungsweise organischen Schichten (rot) unterschieden werden können. Bei Verbindung **6** sind die Schichten entlang der *a*-Achse abwechselnd gestapelt, bei Verbindung **7** entlang der *c*-Achse. Verbindung **7** weist darüber hinaus ellipsenförmige Kanäle (lila) entlang der *a*-Richtung auf, in denen sich die Hydroniumionen und ein Teil der freien Chloridionen befinden. Es handelt sich damit, wie durch die Designstrategie geplant, um eine supramolekulare Gerüstverbindung mit eingeschlossenen Hydroniumionen. Durch die Markierung

der hydrophilen und hydrophoben Bereiche fällt auf, dass der grundlegende Aufbau beider Verbindungen verwandt ist. An den Stellen, wo sich in Verbindung **6** die Wassermoleküle befinden, befinden sich bei Verbindung **7** die mit Hydroniumionen und Chloridionen gefüllten Kanäle.

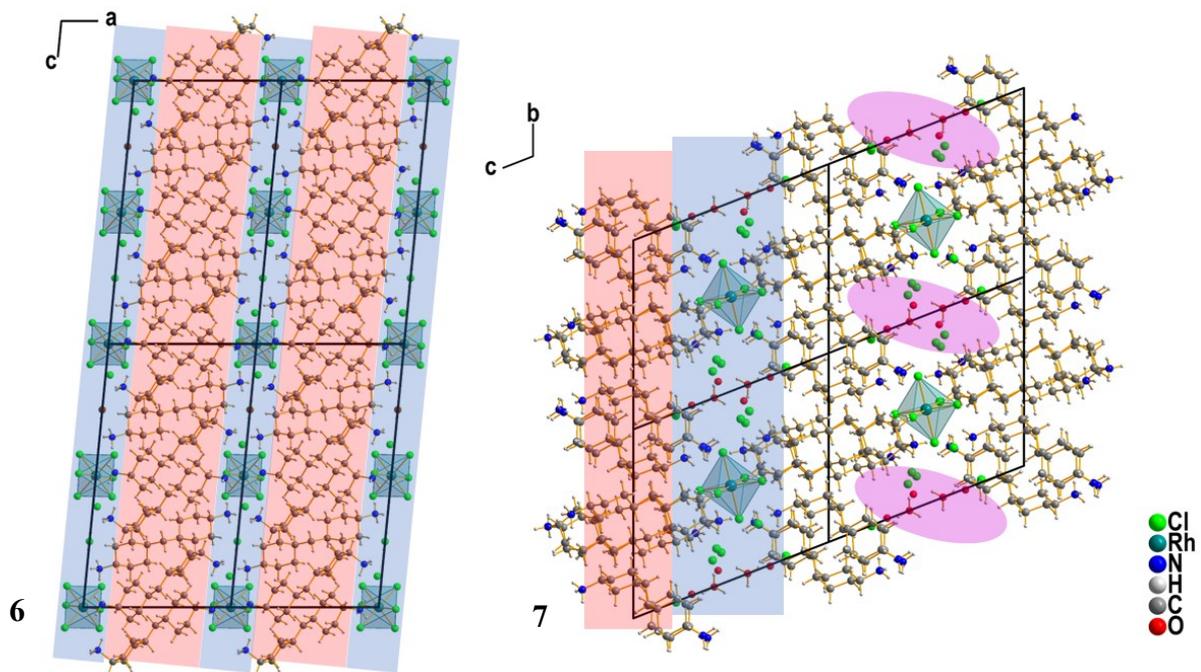


Abbildung 36: Ausschnitte der Festkörperstrukturen von Verbindung **6** und **7**. Hydrophile Bereiche sind blau, Hydrophobe Bereiche rot und Hohlräume mit Hydroniumionen sind lila markiert.

### 3.3.5 Einkristallstrukturbestimmung von 8

Tetrakis(1-benzylpiperazin-1,4-dium)-pentaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid (**8**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **8**.

Verbindungsnummer	<b>8</b>
Empirische Formel	$C_{44}H_{83}N_8O_5Rh_2Cl_{15}$
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 9,4058(4) \text{ \AA}$ $b = 25,1906(10) \text{ \AA}$ $c = 26,6254(11) \text{ \AA}$ $\beta = 93,931(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	6293,7(4)
Zahl der Formeleinheiten, Z	4
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_I = 0,0280$ , $wR_2 = 0,0610$
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ $[b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	

Die gewählte asymmetrische Einheit umfasst vier kristallographisch unabhängige 1-Benzylpiperazin-1,4-dium-Kationen, zwei Hexachloridorhodat(III)-Anionen, drei Chloridionen und ein Pentaquahydrogenkation. Sie ist in Abbildung 37 gezeigt, wobei der rechte Teil der asymmetrischen Einheit aufgrund ihrer Größe nicht übersichtlich darstellbar und deshalb nochmals separat gezeigt ist. Zwei der Hexachloridorhodat(III)-Anionen liegen mit ihrem Zentralatom auf einem Inversionszentrum und gehören daher nur halb zu der asymmetrischen Einheit. Das O5-Wassermolekül ist auf zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von 0,65(6) (O5A) beziehungsweise 0,35(6) (O5B) fehlgeordnet. Alle weiteren Atome liegen in allgemeiner Lage. Die Piperazyllringe der organischen 1-Benzylpiperazin-1,4-dium-Kationen liegen jeweils in einer Sesselkonformation vor. Um die Ausrichtung des Phenylrings zum Piperazyllring zu charakterisieren, werden Ebenen durch die jeweiligen Ringe gelegt und die Diederwinkel bestimmt. Für die Piperazyllringe wird dazu die Cremer-Pople-Ebene gewählt.<sup>[214,215]</sup> Die erhaltenen Winkel sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Diederwinkel zwischen den Ringebenen der Piperazyll- und Phenylringe.

Ebenen	Diederwinkel [°]
(C1-C4)/(C6-C11)	76,6(1)
(C12-C15)/(C17-C22)	88,5(1)
(C23-C26)/(C28-C33)	84,2(4)
(C34-C37)/(C39-C44)	79,2(2)

Es wird deutlich, dass alle vier organischen Kationen in der asymmetrischen Einheit leicht unterschiedliche geometrische Ausrichtungen des Phenylrings aufweisen. Dies kann seine Ursache in der Ausbildung von attraktiven Wechselwirkungen wie beispielsweise D–H··· $\pi$ -Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ – $\pi$ -Stapelwechselwirkungen haben. Es kann allerdings auch durch das Ausweichen der Phenylringe voneinander, beziehungsweise der Vermeidung von destruktiven Wechselwirkungen, begründet sein. Durch die unterschiedlichen Orientierung der Phenylringe wird auch die Flexibilität des organischen Kations deutlich.

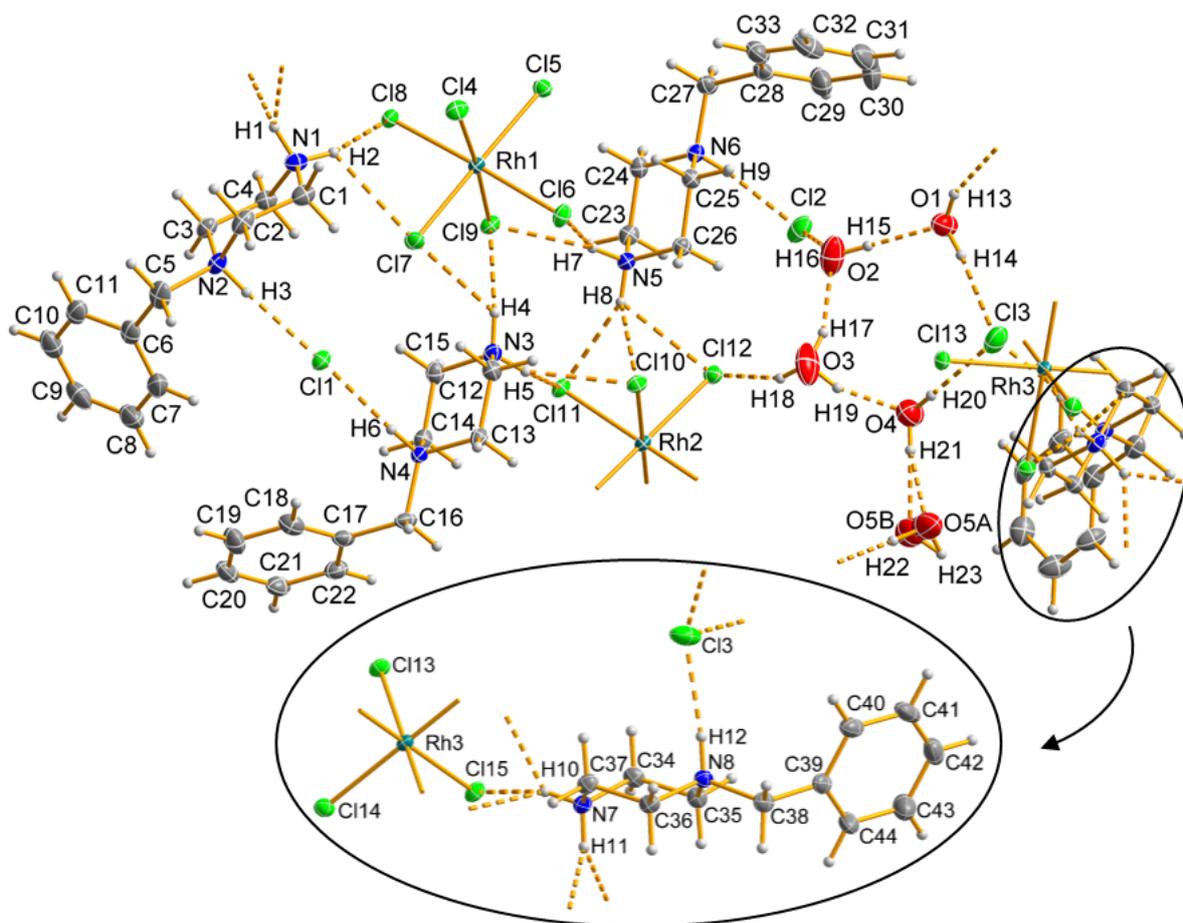


Abbildung 37: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8** mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Übersichtsgründen ist ein markierter Teil der asymmetrischen Einheit nochmals gedreht gezeigt.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Verbindung **8** sind die drei oktaedrischen Hexachloridoferrat(III)-Anionen, welche in Abbildung 38 in ihrer kationischen Umgebung dargestellt sind. Es ist zu erwarten, dass oktaedrische Komplexanionen, welche annähernd würfelförmig von Kationenfunktionen umgeben sind, weniger verzerrt sind.<sup>[89,94]</sup> Dies trifft für die Hexachloridoferrat(III)-Anionen in Verbindung **8** zu. So ist das oktaedrische Rh1-Anion mit nur vier umgebenden N–H-Funktionalitäten das oktaedrische Komplexanion mit der niedrigsten Symmetrie. Die Rh2- und Rh3-Anionen sind dagegen zusätzlich von

zwei Wassermolekülen beziehungsweise zwei Teilen des Pentaquaquahydrogenkations umgeben. Sie besitzen eine Inversionssymmetrie.

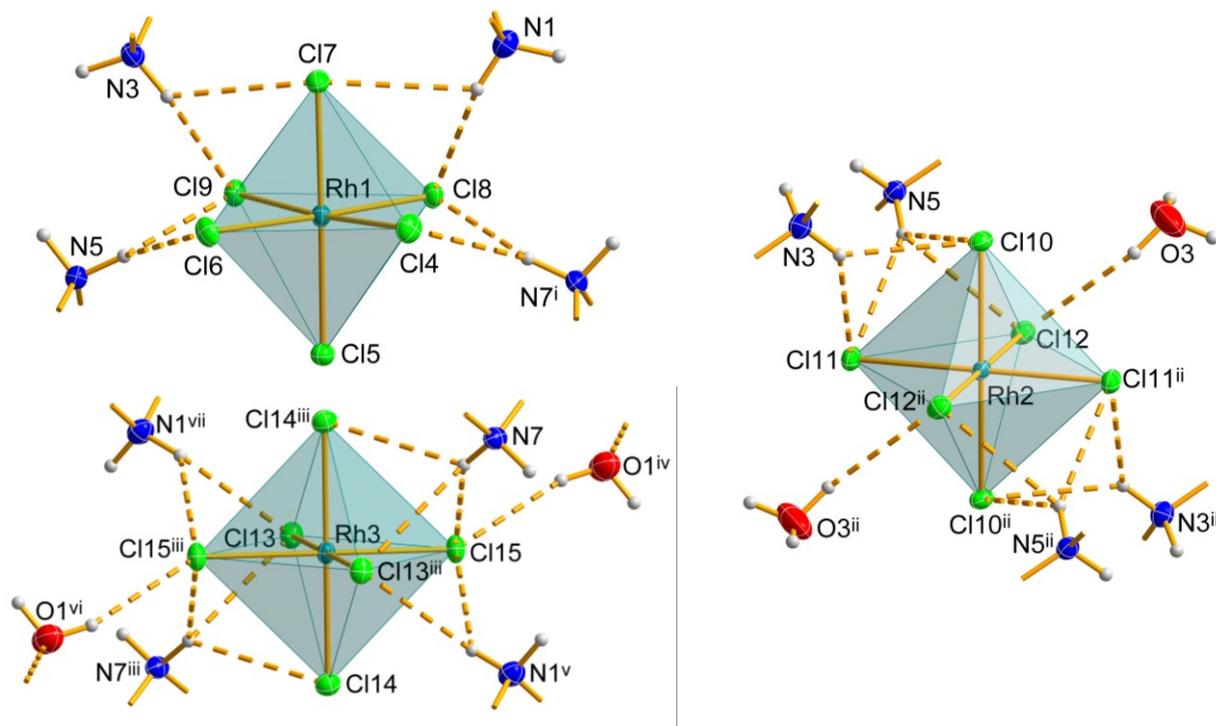


Abbildung 38: Darstellung der Hexachloridorhodat(III)-Anionen in **8** in ihrer kationischen Umgebung. Zur besseren Übersicht sind lediglich die, durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen, funktionellen Gruppen der Kationen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $1+x, 3/2-y, -1/2+z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $-x, 2-y, 1-z$ ; (iv)  $1-x, y, z$ ; (v)  $-1+x, 3/2-y, 1/2+z$ ; (vi)  $1-x, 2-y, 1-z$ ; (vii)  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ].

Das oktaedrische Rh1-Anion ist, bei Betrachtung der Orientierung in Abbildung 38, nur in der oberen Hälfte durch Ammoniofunktionen verbrückt. Der Cl15-Cloridoligand dient dabei nicht als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung und bleibt so unverbrückt. Auffällig ist, dass die Rh1-Cl15-Bindung deutlich länger ist als die übrigen Bindungen im Rh1-Anion. Die gegenüberliegende Rh1-Cl17-Bindung ist entsprechend kürzer. Die Bindungslängen der drei Hexachloridorhodat(III)-Anionen sind in Tabelle 25 zusammengetragen.

Tabelle 25: Bindungslängen in den Hexachloridorhodat(III)-anionen von **8**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Rh1-Cl14	2,3380(5)	Rh2-Cl10	2,3477(5)
Rh1-Cl15	2,3761(5)	Rh2-Cl11	2,3483(5)
Rh1-Cl16	2,3524(5)	Rh2-Cl12	2,3453(5)
Rh1-Cl17	2,3085(5)	Rh3-Cl13	2,3478(5)
Rh1-Cl18	2,3534(5)	Rh3-Cl14	2,3518(5)
Rh1-Cl19	2,3546(5)	Rh3-Cl15	2,3532(5)

Die Ammoniogruppen sind für alle Komplexanionen so zentral über einer Fläche des Oktaeders angeordnet, sodass gegabelte und sogar doppelt gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet

werden. Dies ist nötig, da es in Verbindung **8** nur sekundäre und tertiäre Ammoniofunktionen gibt und für die Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungssystems weniger N–H-Donorfunktionen zur Verfügung stehen, als es bei Vorhandensein von primären Ammoniofunktionen der Fall wäre. Dies wird vor allem durch die Umgebung der oktaedrischen Anionen, in der sich insgesamt weniger N–H-Donorfunktionen als in den Verbindungen **1-5** und **9** befinden, deutlich. Die Rh<sup>2+</sup>- und Rh<sup>3+</sup>-Komplexanionen sind in ähnlicher Weise von den Wasserstoffbrückenbindungsdonorfunktionen umgeben. Sie sind zusätzlich zu den vier umgebenden, sekundären Ammoniofunktionen von jeweils zwei O–H-Donorfunktionen umgeben.

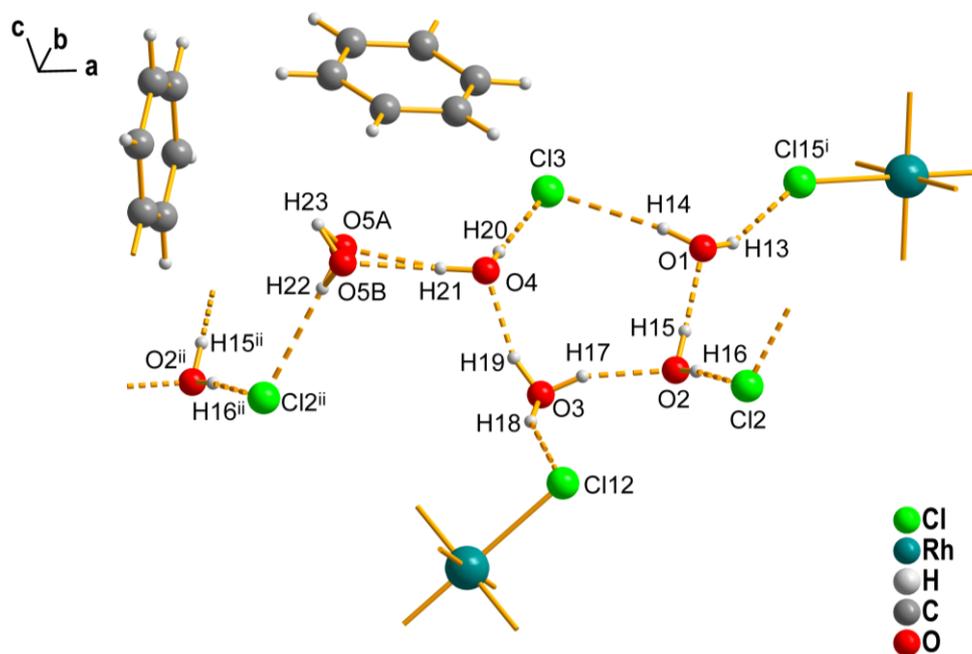


Abbildung 39: Darstellung eines Ausschnitts des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen Pentaquahydrogenkationen und Chloridionen beziehungsweise Chloridoliganden. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen gezeichnet. Die direkte Umgebung des H23-Atoms ist zusätzlich vereinfacht gezeigt. [Symmetriecodierung: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $-1+x, y, z$ ].

Neben den Hexachloridorhodat(III)-Anionen sind auch freie Chloridionen und ein Pentaquahydrogenkation als Bausteine im Sinne des Crystal Engineerings in Verbindung **8** eingebaut worden. Zwischen diesen besteht ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, welches außerdem die oktaedrischen Rh<sup>2+</sup>- und Rh<sup>3+</sup>-Anionen miteinander verknüpft. Es ist in Abbildung 39 gezeigt.

Die Struktur des globalen Minimums des Pentaquahydrogenkations zeichnet sich durch eine zentrale Tetraquahydrogenkationen-Einheit des Eigen-Typs aus, welche an einem „Ärmchen“ durch ein weiteres Wassermolekül verknüpft ist.<sup>[216]</sup> In der Literatur sind allerdings auch abweichende Geometrien für das Pentaquahydrogenkation beschrieben worden.<sup>[208]</sup> So ist bereits eine kettenförmige Variante des Pentaquahydrogenkations mit einem Zundel-Ion als zentraler Einheit bekannt.<sup>[217]</sup> Außerdem ist eine Variante bestehend aus einer Triaquahydrogenkation-Einheit, welche an einer Seite durch zwei Wassermoleküle zu einem Pentaquahydrogenkation verlängert ist, beschrieben worden.<sup>[218]</sup> Diese ist

verwandt mit der hier vorliegenden Variante, welche allerdings auf beiden Seiten des zentral liegenden Triaquahydrogenkationen-Bausteins durch jeweils ein Wassermolekül erweitert ist. Das äußere O5-Wassermolekül ist dabei auf zwei Teillagen fehlgeordnet, wobei die O5A-Teillage einen Besetzungsfaktor von 0,655 hat. Die O $\cdots$ O-Abstände, welche die zentrale Oxonium-Einheit ((O3H3)<sup>+</sup>) betreffen, sind mit 2,500(4) Å (O2 $\cdots$ O3) und 2,483(3) Å (O3 $\cdots$ O4) wie erwartet kürzer als die O $\cdots$ O-Abstände zu den äußeren Wassermolekülen. Diese betragen 2,680(3) Å (O1 $\cdots$ O2) und 2,630(10) Å (O4 $\cdots$ O5A) bzw. 2,635(19) Å (O4 $\cdots$ O5B) und entsprechen damit der Erwartung für einen O $\cdots$ O-Abstand in zweiter Ebene zur zentralen Oxonium-Einheit.<sup>[208,218]</sup>

Zentrales Muster des Wasserstoffbrückenbindungssystems rund um das Pentaquahydrogenkation ist ein Fünfring, welcher aus den nicht fehlgeordneten Teilen des Pentaquahydrogenkations und dem Cl3-Ion besteht. Dieser Fünfring wird wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen hinlaufend und ausgehend des fehlgeordneten O5-Wassermoleküls zum nächsten Fünfringmotiv verbrückt. Das so entstehende Kettenmotiv propagiert entlang der kristallographischen *a*-Achse. Auffällig ist, dass die O5–H23-Donorfunktion nicht als solche dient. Es handelt sich um eine freie, nicht in Wasserstoffbrückenbindungen involvierte Donorfunktion. Das H23-Wasserstoffatom zeigt in eine Lücke zwischen zwei Phenylringe der organischen Kationen. Eine „T-förmige“ O–H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung kann aufgrund großer H23 $\cdots$  $\pi$ -Abstände nicht gegeben. Sie liegen mit 3,32(4) Å und 3,23(3) Å außerhalb des durch die Van-der-Waals-Radien<sup>[219]</sup> vorgegeben Abstandskriteriums. Auch denkbare C–H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[220]</sup> sind in Verbindung **8** aufgrund zu kurzer H $\cdots$  $\pi$ -Abstände (kürzester Abstand: C8<sub>(arom.)</sub>–H8A $\cdots$ C19<sub>(arom.)</sub>; 2,817(3) Å) nicht zu bestimmen. Die fehlgeordneten O5-Wassermoleküle bilden mit ihrer Wasserstoffbrückenbindungsakzeptorfunktion und ihrer O–H22-Donorfunktion eine essenzielle Verknüpfung der bereits erwähnten Fünfringmuster untereinander. An dieser Position muss also ein kleines Molekül oder Atom sitzen, welches sowohl als Donor und als Akzeptor wirken kann. Da in diesem Fall kein weiterer zur Verfügung stehender Baustein diese Voraussetzung erfüllt, muss zwingend ein Wassermolekül an dieser Stelle positioniert sein. Die Fehlordnung kann aus der fehlenden Verknüpfung des H23-Atoms durch Wasserstoffbrückenbindungen resultieren. Aus diesem Grund ist das O5-Wassermolekül in seiner Bewegung freier als die übrigen Wasser- beziehungsweise Säuremoleküle.

Die bisher diskutierten Wasserstoffbrückenbindungen beziehen sich auf die direkte Umgebung der oktaedrischen Anionen und das Wasserstoffbrückenbindungssystem aus freien Chloridionen und Pentaquahydrogenkationen. Zusätzlich dazu sind die organischen Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den tertiären Ammoniofunktionen sowohl untereinander als auch zu dem Wasserstoffbrückenbindungssystem aus freien Chloridionen und Pentaquahydrogenkationen verbrückt. Dabei werden jeweils starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Chloridionen ausgebildet.

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 26: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindung **8** sowie berechnete Bindungswalenzen (Parameter: H–O: für  $H\cdots A > 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,37$  und  $r_0 = 1,409^{[209]}$ , für  $H\cdots A < 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ; H–Cl:  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ).

D–H $\cdots$ A	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]	s
N1–H1 $\cdots$ C113 <sup>i</sup>	0,91(1)	2,63(2)	3,285(2)	130(2)	0,09
N1–H1 $\cdots$ C115 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,56(2)	3,285(2)	137(2)	0,10
N1–H2 $\cdots$ C17	0,91(1)	2,67(2)	3,218(2)	119(2)	0,08
N1–H2 $\cdots$ C18	0,91(1)	2,67(2)	3,446(2)	143(2)	0,08
N2–H3 $\cdots$ C11	0,91(1)	2,23(1)	3,140(2)	176(2)	0,19
N3–H4 $\cdots$ C17	0,91(1)	2,63(2)	3,195(2)	121(2)	0,09
N3–H4 $\cdots$ C19	0,91(1)	2,53(2)	3,319(2)	146(2)	0,11
N3–H5 $\cdots$ C110	0,91(1)	2,49(2)	3,227(2)	138(2)	0,11
N3–H5 $\cdots$ C111	0,91(1)	2,60(2)	3,307(2)	135(2)	0,09
N4–H6 $\cdots$ C11	0,91(1)	2,28(1)	3,187(2)	174(2)	0,17
N5–H7 $\cdots$ C16	0,91(1)	2,71(2)	3,431(2)	137(2)	0,08
N5–H7 $\cdots$ C17	0,91(1)	2,32(2)	3,087(2)	142(2)	0,16
N5–H8 $\cdots$ C110	0,91(1)	2,65(2)	3,280(2)	128(2)	0,08
N5–H8 $\cdots$ C111	0,91(1)	2,50(1)	3,303(2)	147(2)	0,11
N5–H8 $\cdots$ C112	0,91(1)	2,75(2)	3,299(2)	120(2)	0,07
N6–H9 $\cdots$ C12	0,91(1)	2,21(1)	3,116(2)	172(2)	0,19
N7–H10 $\cdots$ C113 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,76(2)	3,347(2)	124(2)	0,07
N7–H10 $\cdots$ C114 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,76(2)	3,397(2)	128(2)	0,07
N7–H10 $\cdots$ C115	0,91(1)	2,44(1)	3,234(2)	146(2)	0,13
N7–H11 $\cdots$ C14 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,59(2)	3,330(2)	139(2)	0,09
N7–H11 $\cdots$ C18 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,50(2)	3,263(2)	141(2)	0,11
N8–H12 $\cdots$ C13	0,91(1)	2,20(1)	3,106(2)	171(2)	0,20
O1–H13 $\cdots$ C115 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,53(1)	3,318(2)	159(3)	0,11
O1–H14 $\cdots$ C13	0,83(1)	2,36(1)	3,177(2)	170(3)	0,15
O2–H15 $\cdots$ O1	0,83(1)	1,85(1)	2,680(3)	176(4)	0,26
O2–H16 $\cdots$ C12	0,83(1)	2,22(1)	3,044(2)	174(4)	0,19
O3–H17 $\cdots$ O2	0,83(1)	1,72(2)	2,500(4)	156(5)	0,29
O3–H18 $\cdots$ C112	0,83(1)	2,57(2)	3,320(2)	152(4)	0,10
O3–H19 $\cdots$ O4	0,83(1)	1,68(2)	2,483(3)	161(4)	0,31
O4–H20 $\cdots$ C13	0,83(1)	2,27(1)	3,092(2)	172(3)	0,17
O4–H21 $\cdots$ O5A	0,83(1)	1,82(2)	2,630(10)	165(4)	0,26
O4–H21 $\cdots$ O5B	0,83(1)	1,81(2)	2,635(19)	173(4)	0,27
O5A–H22 $\cdots$ C12 <sup>vi</sup>	0,84(1)	2,33(1)	3,142(8)	165(3)	0,15
O5B–H22 $\cdots$ C12 <sup>vi</sup>	0,83(1)	2,33(1)	3,066(14)	149(3)	0,15

(i)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x+1, -y+3/2, z-1/2$ ; (iii)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $x-1, -y+3/2, z+1/2$ ; (v)  $x+1, y, z$ ; (vi)  $x-1, y, z$

Die Bindungswalenz dieser Wasserstoffbrückenbindungen liegt zwischen 0,17 und 0,20 und entspricht damit fast der Stärke, der Wasserstoffbrückenbindung in festem HF. Interessant ist, dass das Wasserstoffbrückenbindungsmuster zwischen N1/N2-Kation und N3/N4-Kation sowie dem freien Chloridion Cl1 und dem oktaedrischen Rh1-Anion (siehe Abbildung 37) bereits literaturbekannt für eine Verbindung auf Basis des ist 1-Benzylpiperazin-1,4-dium-Kations ist. Die Festkörperstruktur des Bis(N-benzylpiperaziniumchlorid)tetrachloridocuprat(II) ist ebenfalls durch ein solches

Wasserstoffbrückenbindungenmuster geprägt.<sup>[221]</sup> In diesem ist der komplexe Anionenbaustein ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den sekundären Ammoniofunktionen verbrückt. Auch die starken Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Chloridionen ausgehend der tertiären Ammoniofunktion sind dort wiederzufinden.

Ein Ausschnitt der Festkörperstruktur von Verbindung **8** ist in Abbildung 40 dargestellt. Bei der Betrachtung fällt die wellenartige Anordnung der Hexachloridorhodat(III)-Anionen entlang der *c*-Achse auf. Diese Wellenbänder aus oktaedrischen Anionen sind entlang der *b*-Achse abwechselnd mit einer Schicht aus Benzylresten der organischen Kationen und in *a*-Richtung verlaufender Kanäle (lila), geschichtet.

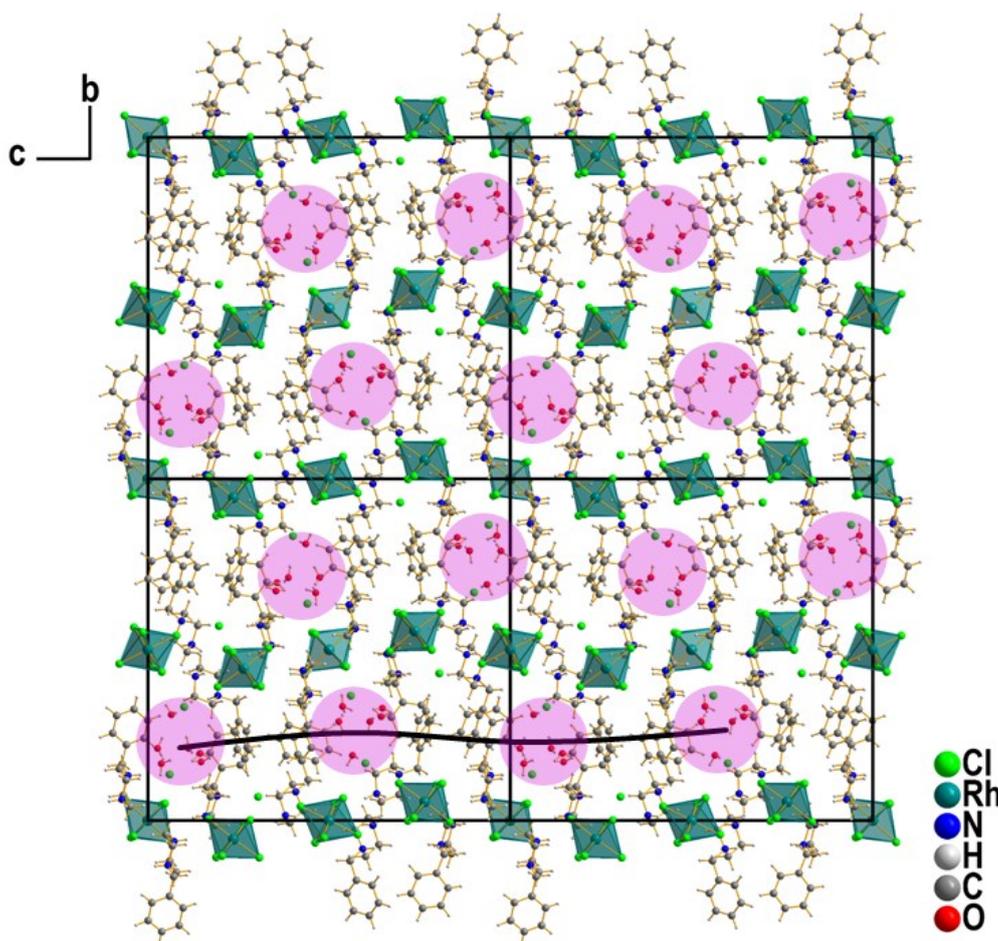


Abbildung 40: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **8**. Die mit den Triaquahydrogenkationen, Wassermolekülen und Chloridionen gefüllten Kanäle sind lila markiert. Außerdem ist die wellenartige Anordnung dieser Kanäle mit Hilfe einer Linie (schwarz) durch deren Zentren verdeutlicht.

Dabei stapeln sich die Wellenbänder harmonisch übereinander, sodass Wellenberg über Wellenberg und Wellental über Wellental geschichtet liegt. In der Zwischenschicht liegen die Benzylreste der organischen Kationen, zwischen denen runde Kanäle, welche entlang der *a*-Achse verlaufen, enthalten sind. Innerhalb dieser Kanäle verläuft das bereits diskutierte Wasserstoffbrückenbindungssystem aus

Pentaaquahydrogenkationen und freien Chloridionen. Die wellenartige Anordnung der oktaedrischen Anionen findet sich auch in der Anordnung der lila markierten Kanäle wieder. Um dies zu verdeutlichen ist eine Linie durch die Zentren der Kanäle gezogen worden, welche als Ergebnis gedämpft wellenartig verläuft. Die Benzylreste der organischen Kationen sind so angeordnet, dass repulsive Wechselwirkungen vermieden werden. Zwischen ihnen kommt es lediglich zu dispersiven Wechselwirkungen. Mit der Herstellung von Verbindung **8** ist, wie durch die Designstrategie geplant, die Synthese einer supramolekularen Gerüstverbindung mit einem eingeschlossenen Hydroniumion gelungen. Da die „Füllung“ der Kanäle mit dem Pentaaquahydrogenkation und den Chloridionen alle Bestandteile von Salzsäure beinhaltet, kann dieser Bereich als Bereich fester Säure bezeichnet werden. Außerhalb der Kanäle gibt es keine Vorkommen der Bestandteile von Salzsäure in dieser Kombination.

### 3.3.6 Einkristallstrukturbestimmung von 9

Verbindung **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **9**.

Verbindungsnummer	<b>9</b>
Empirische Formel	$C_{32}H_{89}N_8O_4RhCl_{12}$
Kristallform, Farbe	Rautenförmiges Plättchen, pink
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 13,3575(6) \text{ \AA}$ $b = 14,1847(6) \text{ \AA}$ $c = 15,4392(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 92,624(2)^\circ$ $\beta = 102,479(2)^\circ$ $\gamma = 107,080(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2711,4(2)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_1 = 0,0316$ , $wR_2 = 0,0695$
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[wF_o^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P) + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ $[b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 41) umfasst vier Cyclohexan-1,3-diyldimethanammonium-Kationen, sechs freie Chloridionen, zwei halbe Hexachloridorhodat(III)-Anionen und ein Tetraaquahydrogenkation. Die zentralen Rhodiumatome der Hexachloridorhodat(III)-Anionen liegen jeweils auf einem Inversionszentrum und damit auf einer speziellen Lage. Alle anderen Atome befinden sich in allgemeiner Lage.

Zur Synthese und Kristallisation der Verbindung **9** ist ein Isomerengemisch aus den Enantiomeren und der *meso*-Form des Cyclohexan-1,3-diyldimethanammonium-Kations verwendet worden. Der Festkörper von **9** enthält allerdings ausschließlich *meso*-Cyclohexan-1,3-diyldimethanammonium-Kationen. Die Cyclohexanringe der organischen Kationen liegen bei allen vier kristallographisch unabhängigen Individuen in der energetisch günstigen Konformation, der Sesselkonformation, vor.<sup>[199]</sup> Das N1/N2-Kation ist außerdem fehlgeordnet. Die Cyclohexanringe der beiden Teillagen liegen invertiert vor. Es handelt sich also um zwei energetisch etwa gleichwertige Vorzugspositionen des Cyclohexanrings, weshalb hier von einer „diskreten“ Fehlordnung gesprochen werden kann.<sup>[222–225]</sup> Die mit „A“ gekennzeichnete, in Abbildung 41 normal dargestellte Teillage, hat einen Besetzungsfaktor von 0,548. Die entsprechend niedriger besetzte Teillage ist transparent dargestellt. Da die Ammoniofunktionalitäten des N1/N2-Kations von der Fehlordnung nicht betroffen sind, wird das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk und damit der Zusammenhalt der einzelnen Bausteine im

Festkörper nicht beeinflusst. Die Fehlordnungsvarianten stellen hier lediglich eine Varianz der Raumfüllung dar.

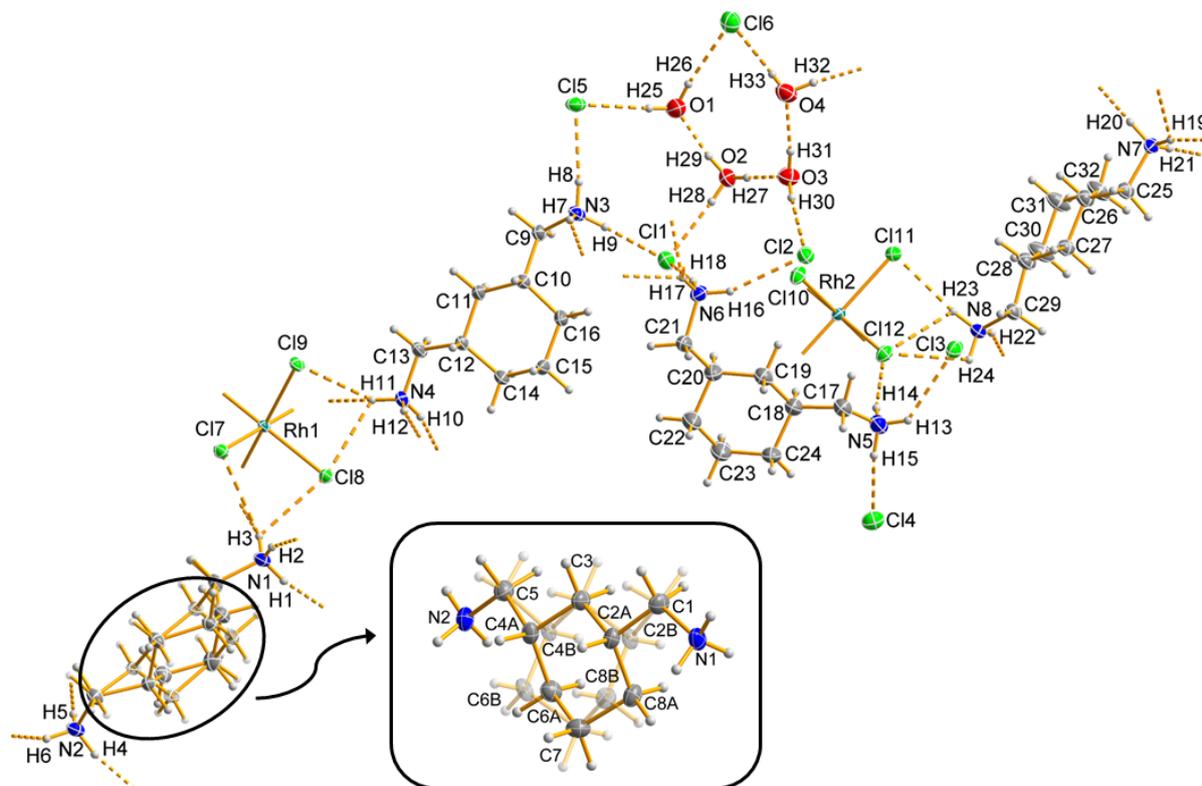


Abbildung 41: Gewählte asymmetrische Einheit von **9** mit Atombeschriftungen. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Von den Wasserstoffatomen ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. Die Fehlordnung des organischen Kations ist nochmals vergrößert gezeigt.

Das Cyclohexan-1,3-diyldimethanammonium-Kation ist ein semiflexibles Kation. Die am Cyclohexanring beteiligten Bindungen sind der am wenigsten flexible Teil des Kations. Hier wäre nur eine Konformationsänderung zur Twist-, Wannen- oder Halbsesselkonformation denkbar.<sup>[199]</sup> Das C5-Rückgrat zwischen den beiden Ammoniumgruppen ist daher nur durch Torsion über die, am Cyclohexanring nicht beteiligten, C–C-Bindungen flexibel. Durch die, in Tabelle 28 gezeigten, Torsionswinkel wird verdeutlicht, dass drei der organischen Kationen ein vollständig *antiperiplanares* C5-Rückgrat besitzen.

Tabelle 28: Ausgewählte Torsionswinkel der vier Cyclohexan-1,3-diyldimethanammonium-Kationen in **9**.

Bindungsart	Winkel [°]	Bindungsart	Winkel [°]
N1–C1–C2A–C3	–170,2(3)	C11–C12–C13–N4	175,3(2)
N1–C1–C2B–C3	164,6(3)	N5–C17–C18–C19	–164,0(2)
C3–C4A–C5–N2	163,3(3)	C19–C20–C21–N6	69,6(3)
C3–C4B–C5–N2	–171,4(3)	N7–C25–C26–C27	172,9(2)
N3–C9–C10–C11	169,5(2)	C27–C28–C29–N8	174,7(2)

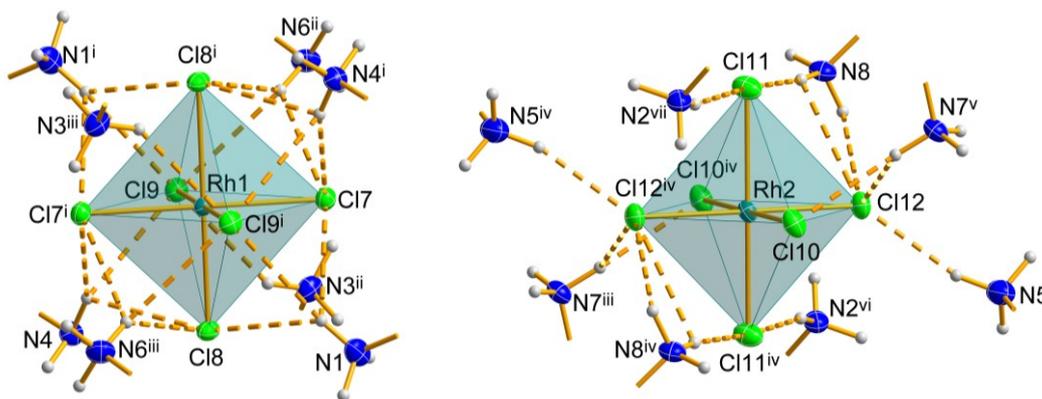


Abbildung 42: Darstellung der Hexachloridorhodat(III)-Anionen in **9** in ihrer kationischen Umgebung. Zur besseren Übersicht sind lediglich die, durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen, funktionellen Gruppen der Kationen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $2-x, 2-y, 1-z$ ; (v)  $3-x, 2-y, 1-z$ ; (vi)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (vii)  $2+x, 1+y, z$ ].

Das N5/N6-Kation hat ein abgelenktes C21–N6-„Ärmchen“. Spezifischer beschrieben handelt es sich um eine *gauche*-Konformation. Durch dieses Abknicken des „Ärmchens“ wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Chloridionen C11 und C12 ermöglicht.

In Abbildung 42 sind die kristallographisch unabhängigen Hexachloridorhodat(III)-Anionen in ihrer kationischen Umgebung gezeigt. Dabei fällt auf, dass beide Anionen nur durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von Ammoniofunktionen in den Festkörperverband eingebunden sind. Es besteht also kein direkter Kontakt zwischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen und dem Tetraaquahydrogenkation. Das oktaedrische Rh1-Komplexanion ist würfelförmig von den Ammoniofunktionen der organischen Kationen umgeben, wobei die Flächen des Oktaeders jeweils von einer Ammoniofunktion überkappt sind. Die N1-, N4- und N6-Ammoniogruppen sind jeweils ausreichend mittig über der jeweiligen Dreiecksfläche platziert, dass es zur Ausbildung einer doppelt gegabelten Wasserstoffbrückenbindung zu allen an der Dreiecksfläche beteiligten Liganden kommt.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Hexachloridorhodat(III)-Anionen in Verbindung **9**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Rh1-Anion			
Rh1–Cl7	2,3585(5)	Cl7–Rh1–Cl8	89,89(2)
Rh1–Cl8	2,3469(5)	Cl7–Rh1–Cl9	91,35(2)
Rh1–Cl9	2,3466(5)	Cl8–Rh1–Cl9	91,51(2)
Rh2-Anion			
Rh2–Cl10	2,3504(5)	Cl10–Rh2–Cl11	89,70(2)
Rh2–Cl11	2,3483(6)	Cl10–Rh2–Cl12	90,25(2)
Rh2–Cl12	2,3319(5)	Cl11–Rh2–Cl12	90,01(2)

Bei dem Rh2-Komplexanion weicht die Positionen der N5-Ammoniofunktion deutlich von einer würfelförmigen Oktaederumgebung ab, indem sie die Dreiecksfläche nicht überkappt, sondern lediglich

zum Cl12-Anion ausgerichtet ist. Aufgrund dieser Abweichung von der würfelförmigen Umgebung, wird für das Rh2-Komplexanion eine stärkere Verzerrung als für das Rh1-Komplexanion erwartet. Bezogen auf die Bindungslängen trifft dies zu. Die Bindungswinkel des Rh2-Komplexanions liegen allerdings näher an der Optimalgeometrie von  $90^\circ$  als die des Rh1-Anions. Dies liegt vermutlich daran, dass die Liganden des Rh1-Komplexanion Akzeptoren für eine größere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen sind als die Liganden des Rh2-Anions. Durch die Einbindung in multiple Wasserstoffbrückenbindungen, werden die Chloridoliganden leicht aus ihrer Optimalgeometrie

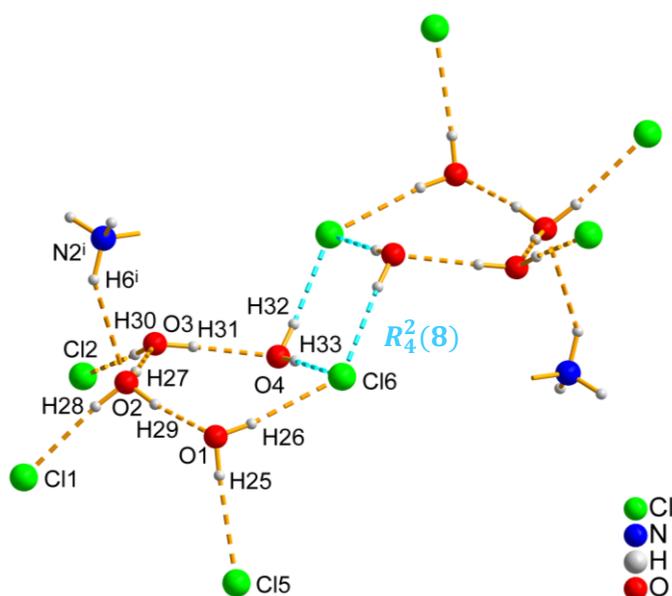


Abbildung 43: Darstellung des durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Dreiringssystems. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set türkis eingefärbt. [Symmetriecodierung: (i)  $2+x, 1+y, z$ ]

Konformation bildet zusammen mit der Halbsessel-Konformation ein energetisches Minimum, weshalb vermutet werden kann, dass diese Konformation auch für das hier vorliegende Wasserstoffbrückenbindungssystem energetisch besonders günstig ist. Die O...O-Abstände im Tetraaquahydrogenkation entsprechen mit  $2,479(3) \text{ \AA}$  ( $O1 \cdots O2$ ),  $2,474(3) \text{ \AA}$  ( $O2 \cdots O3$ ) und  $2,627(3) \text{ \AA}$  ( $O3 \cdots O4$ ) den Erwartungen für eine solche Spezies.<sup>[98,208,216]</sup> Bei dem hier vorliegenden Tetraaquahydrogenkation handelt es sich weder um eines des Eigen-Typs noch um eines mit einer zentralen Zundelion-Einheit. Es kann ähnlich zu einer Teillage des Tetraaquahydrogenkations in Verbindung 5 als Triaquahydrogenkation-Einheit, welche durch ein Wassermolekül zu einem Tetraaquahydrogenkation verlängert ist, beschrieben werden. Dies wird auch durch die zwei ähnlich kurzen  $O1 \cdots O2$ - und  $O2 \cdots O3$ -Abstände bestätigt. Bei Vorliegen einer zentralen Zundelion-Einheit müsste es einen O...O-Abstand von ca.  $2,4 \text{ \AA}$  geben, welcher im Vergleich zu den restlichen O...O-Abständen der Hydroniumion-Spezies deutlich kürzer ist.<sup>[206]</sup>

ausgelenkt. Trotzdem sind beide Hexachloridorhodat(III)-Anionen nur leicht verzerrt. Im beispielhaften Vergleich zu den oktaedrischen Anionen aus Verbindung 1 und 2 sind diese hier deutlich weniger verzerrt.

Verbindung 9 enthält mit einem Tetraaquahydrogenkation auch ein Hydroniumion. In Abbildung 43 ist zu erkennen, dass dieses mit einem Chloridion einen, durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen, Fünfring bildet. Die geometrische Anordnung der O- und Cl-Atome des Fünfrings entspricht der Briefumschlag-Konformation des Cyclopentans.<sup>[226,227]</sup> Die Briefumschlag-

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 30: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindung **9** sowie berechnete Bindungswinkel (Parameter: H–O: für  $H\cdots A > 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,37$  und  $r_0 = 1,409^{[209]}$ , für  $H\cdots A < 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ; H–Cl:  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ).

D–H $\cdots$ A	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]	s
N1–H1 $\cdots$ Cl3 <sup>i</sup>	0,91(1)	2,27(1)	3,173(2)	175(3)	0,17
N1–H2 $\cdots$ Cl5 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,35(1)	3,241(2)	166(3)	0,15
N1–H3 $\cdots$ Cl7	0,91(1)	2,81(3)	3,319(2)	117(2)	0,06
N1–H3 $\cdots$ Cl8	0,91(1)	2,54(2)	3,167(2)	126(2)	0,10
N1–H3 $\cdots$ Cl9 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,76(1)	3,608(2)	157(2)	0,07
N2–H4 $\cdots$ Cl11 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,46(1)	3,343(2)	165(2)	0,12
N2–H5 $\cdots$ Cl4 <sup>v</sup>	0,91(1)	2,31(1)	3,213(2)	169(3)	0,16
N2–H6 $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,54(2)	3,275(3)	138(2)	0,05
N3–H7 $\cdots$ Cl9 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,53(2)	3,312(2)	144(2)	0,11
N3–H8 $\cdots$ Cl5	0,91(1)	2,26(1)	3,158(2)	171(2)	0,18
N3–H9 $\cdots$ Cl1	0,91(1)	2,36(1)	3,232(2)	160(2)	0,15
N4–H10 $\cdots$ Cl2 <sup>vi</sup>	0,91(1)	2,31(1)	3,211(2)	169(2)	0,16
N4–H11 $\cdots$ Cl7 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,50(1)	3,357(2)	157(2)	0,11
N4–H11 $\cdots$ Cl8	0,91(1)	2,65(2)	3,139(2)	115(2)	0,08
N4–H11 $\cdots$ Cl9	0,91(1)	2,77(2)	3,353(2)	123(2)	0,07
N4–H12 $\cdots$ Cl4 <sup>i</sup>	0,91(1)	2,30(1)	3,186(2)	163(2)	0,16
N5–H13 $\cdots$ Cl3	0,91(1)	2,38(2)	3,140(2)	141(3)	0,14
N5–H14 $\cdots$ Cl12	0,91(1)	2,26(1)	3,160(2)	169(3)	0,18
N5–H15 $\cdots$ Cl4	0,91(1)	2,22(1)	3,082(2)	159(3)	0,19
N6–H16 $\cdots$ Cl2	0,91(1)	2,39(1)	3,277(2)	164(2)	0,14
N6–H17 $\cdots$ Cl7 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,60(2)	3,250(2)	129(2)	0,09
N6–H17 $\cdots$ Cl8 <sup>vii</sup>	0,91(1)	2,63(2)	3,359(2)	138(2)	0,09
N6–H17 $\cdots$ Cl9 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,74(2)	3,443(2)	135(2)	0,07
N6–H18 $\cdots$ Cl1	0,91(1)	2,25(1)	3,145(2)	168(3)	0,18
N7–H19 $\cdots$ Cl10 <sup>viii</sup>	0,91(1)	2,38(1)	3,258(2)	163(2)	0,14
N7–H19 $\cdots$ Cl12 <sup>viii</sup>	0,91(1)	2,82(2)	3,333(2)	117(2)	0,06
N7–H20 $\cdots$ Cl3 <sup>viii</sup>	0,91(1)	2,27(1)	3,165(2)	166(2)	0,17
N7–H21 $\cdots$ Cl2 <sup>viii</sup>	0,91(1)	2,36(1)	3,248(2)	167(2)	0,15
N8–H22 $\cdots$ Cl1 <sup>ix</sup>	0,91(1)	2,23(1)	3,164(2)	159(2)	0,16
N8–H23 $\cdots$ Cl11	0,91(1)	2,37(1)	3,267(2)	171(2)	0,14
N8–H24 $\cdots$ Cl5 <sup>x</sup>	0,91(1)	2,39(2)	3,209(2)	149(2)	0,14
O1–H25 $\cdots$ Cl5	0,83(1)	2,33(1)	3,157(2)	176(3)	0,16
O1–H26 $\cdots$ Cl6	0,83(1)	2,24(1)	3,059(2)	172(3)	0,18
O2–H27 $\cdots$ O3	0,83(1)	1,65(1)	2,474(3)	173(3)	0,32
O2–H28 $\cdots$ Cl1	0,83(1)	2,16(1)	2,980(2)	172(3)	0,21
O2–H29 $\cdots$ O1	0,83(1)	1,66(1)	2,479(3)	170(3)	0,31
O3–H30 $\cdots$ Cl2	0,83(1)	2,29(1)	3,117(2)	175(3)	0,17
O3–H31 $\cdots$ O4	0,83(1)	1,80(1)	2,627(3)	168(3)	0,27
O4–H32 $\cdots$ Cl6 <sup>xi</sup>	0,83(1)	2,23(1)	3,127(2)	175(3)	0,16
O4–H33 $\cdots$ Cl6	0,83(1)	2,34(1)	3,170(2)	178(4)	0,15

(i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x, -1+y, -z+2$ ; (iv)  $x-2, y-1, z$ ; (v)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $x+1, y, z$ ; (viii)  $-x+3, -y+2, -z+1$ ; (ix)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (x)  $x, y, z-1$ ; (xi)  $-x+3, -y+2, -z+2$

Im Gegensatz zur Teillage A des Tetraaquahydrogenkations in der Festkörperstruktur von **5**, bei welcher die Wasser- bzw. Oxonium--Einheiten kettenartig angeordnet sind, ist das hier vorliegende Tetraaquahydrogenkation „U“-förmig angeordnet. Über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der O4-Wassermoleküle der Tetraaquahydrogenkationen zu den Cl6-Ionen entsteht ein planares  $R_4^2(8)$ -System. Dieses Ringsystem verbindet zwei der Fünfringsysteme miteinander, sodass ein Dreiringsystem entsteht. Das Dreiringsystem ist sowohl über Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Chloridionen als auch über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der N2-Ammoniofunktion in das komplexe Wasserstoffbrückenbindungssystem von Verbindung **9** integriert. Die freien Chloridionen stellen als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren Knotenpunkte dar, über welche die organischen Kationen in die verschiedenen Raumrichtungen miteinander verbrückt sind. Im Unterschied zu den oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen, stellen diese aber auch einen Kontakt zu dem bereits diskutierten Dreiringsystem dar.

Bei einem Vergleich der Wasserstoffbrückenbindungsparameter in Tabelle 30 fällt auf, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zu den oktaedrischen Anionen allgemein eher mäßig stark bis schwach sind. Liegen gegabelte oder sogar doppelt gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen vor, so ist eine Wasserstoffbrückenbindung mäßig stark und die restlichen Bindungen sind schwach bis sehr schwach. Die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Ammoniofunktionen der organischen Kationen zu den freien Chloridionen sind als mäßig stark einzustufen. Mit Bindungswerten von 0,14 bis 0,19 liegen diese zwischen der mäßig starken Wasserstoffbrückenbindung in Eis  $I_h$  und der starken Wasserstoffbrückenbindung in festem Fluorwasserstoff. Die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen sind wie zu erwarten innerhalb des Tetraaquahydrogenkations zu finden.

Das in Verbindung **9** vorliegende komplexe Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk trägt essenziell zum Festkörperverbund bei. In Abbildung 44 ist ein Ausschnitt der Festkörperstruktur von **9** gezeigt. Das bereits diskutierte Dreiringsystem aus Tetraaquahydrogenkationen und Chloridionen ist in Kanälen, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen, angeordnet. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Chloridionen ist es an das Wirtsgitter aus organischen Kationen, Hexachloridorhodat(III)-Anionen und eben diesen Chloridionen gebunden. Die Positionierung dieser Kanäle im Festkörper kann durch eine verzerrt hexagonale Stabpackung beschrieben werden. Dabei sind diese Kanäle ellipsenförmig und entlang der *b*- sowie der *c*-Richtung abwechselnd mit den Hexachloridorhodat(III)-Anionen gestapelt. Bei Verbindung **9** handelt es sich also um eine supramolekulare Gerüstverbindung mit eingeschlossenen Hydroniumionen. Die „Füllung“ der Kanäle kann aufgrund der Anwesenheit aller Bestandteile von Salzsäure (Hydroniumion und Chloridion) auch als Bereich fester beziehungsweise kristallisierter Säure bezeichnet werden. Diese feste Säure kann hier eindeutig als „Gast“ definiert werden. So besteht zum Beispiel kein Kontakt zwischen den Hexachloridorhodat(III)-Anionen, welche als Wasserstoffbrückenbindungs-Knotenpunkte für das Wirtsgitter dienen. Diese werden ausschließlich von den organischen Kationen verbrückt. Auch sind die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des

Dreiringsystems stärker als die zum Wirtsgitter hin verlaufenden. Aufgrund dieser möglichen Unterteilung in Wirtsgitter und Gast kann Verbindung **9** auch als Clathrat aufgefasst werden.

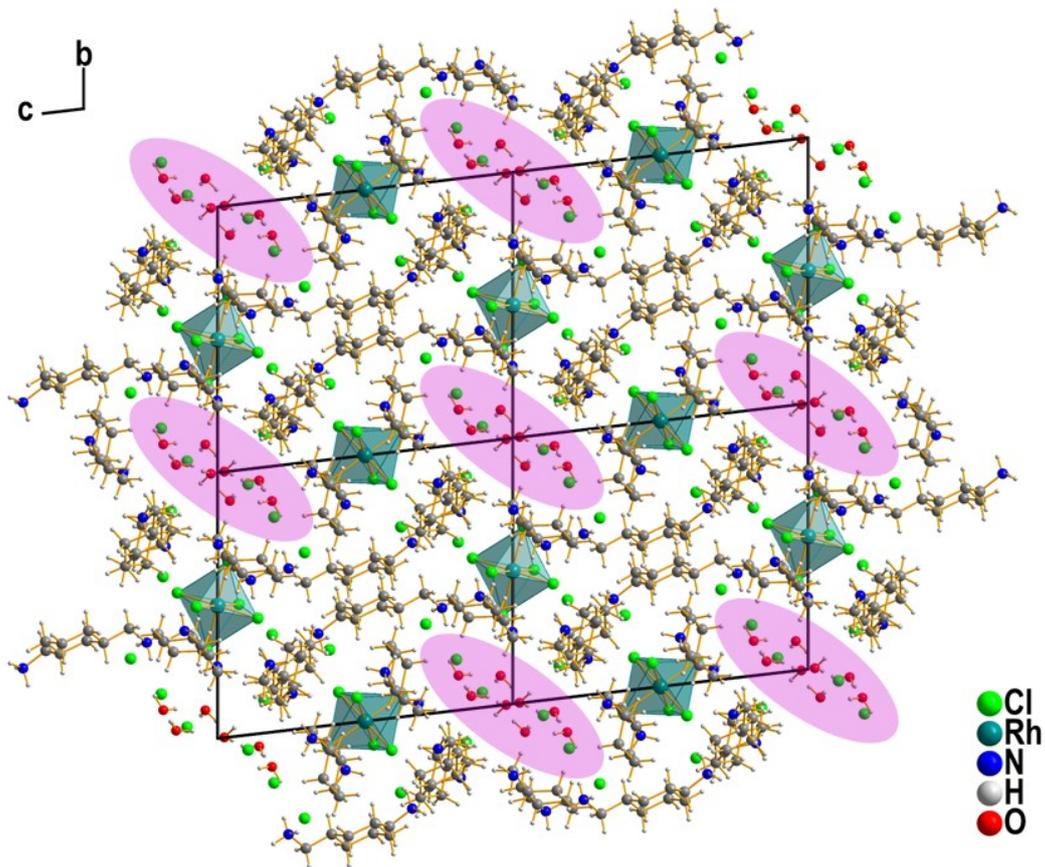


Abbildung 44: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **9**. Die, mit dem Dreiringsystem aus Triaquahydrogenkationen, Wassermolekülen und Chloridionen besetzten, Kanäle sind jeweils an beispielhaften Ausschnitten der Festkörperstruktur lila markiert.

### 3.3.7 Einkristallstrukturbestimmung der Verbindungen 10 bis 15

In diesem Kapitel werden die Festkörperstrukturen der Verbindungen **10** bis **15** vergleichend diskutiert. Die verwendeten organischen Kationenbausteine sind alle von dem (4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium-Kation abgeleitet. Sie unterscheiden sich lediglich durch den Abstandshalter zwischen den beiden Pyridylringen. Bis auf das 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation sind die verwendeten Kationen starre, bifunktionale Konnektoren. Das 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation besitzt durch die freie Drehbarkeit um die zentrale  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Bindung des Ethylabstandshalters mehr Konformationsmöglichkeiten und ist daher als semiflexibel zu bezeichnen. Die organischen Kationen der Verbindungen **10-15** besitzen ausgeprägte, konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme und weisen ausschließlich tertiäre Ammoniofunktionen auf. Daher sind nur wenige verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der organischen Kationenbausteine möglich und die Wahrscheinlichkeit für  $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen steigt. Im Rahmen des Crystal Engineerings wurden in der Literatur bereits Synthone für die Kombination von Kationenbausteinen dieser Art und Halogeniden beziehungsweise komplexen Halogenidometallat-Anionen bestimmt.<sup>[228–230]</sup> Diese sind in Abbildung 45 dargestellt und so oder in abgewandelten Arten auch in mehreren Festkörperstrukturen der Verbindungen **10** bis **15** zu finden. Für Synthone II werden auch nicht klassische  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, welche aufgrund der geringen Acidität des  $\text{C-H}$ -Systems grundsätzlich als schwach zu definieren sind<sup>[231,232]</sup>, berücksichtigt.

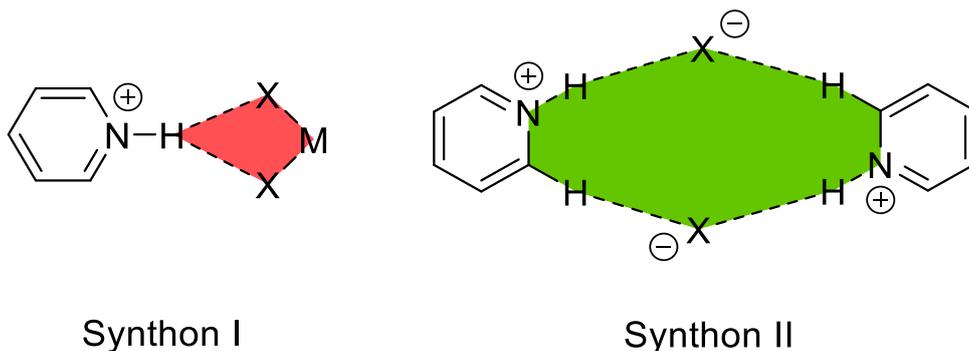


Abbildung 45: Darstellung von zwei literaturbekannten Synthonen. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Bindungen dargestellt. X steht für ein beliebiges Halogenidion.

Die Verbindungen **10**, **11** und **14** kristallisieren im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/n$ , wohingegen die Verbindungen **12**, **13** und **15** im triklinen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  kristallisieren. Das Einkristallröntgenbeugungsexperiment zu Verbindung **15** ist bei Raumtemperatur durchgeführt worden, weshalb die Auslenkungsparameter der einzelnen Atome, vor allem aber die der Hydroniumionen, vergrößert sind. Die Messungen zu den Verbindungen **10-14** sind im Tieftalten durchgeführt worden. Weitere kristallographische Daten zu den Einkristallröntgenbeugungsexperimenten der Verbindungen **10-15** sind der Tabelle 31 zu entnehmen. Die Festkörperstruktur von Verbindung **11** konnte im Rahmen eines früheren Forschungsprojekts<sup>[233]</sup> bereits aufgeklärt werden. Allerdings ist die Datenqualität, mit

der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Messung, deutlich verbessert worden, weshalb die Ergebnisse der neu durchgeführten Messung zu Verbindung **11** hier dem neuen Stand entsprechend in den Vergleich einbezogen werden.

Tabelle 31: Ausgewählte kristallographische Daten zu den Verbindungen **10** bis **15**.

Verbindungsnummer	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>14</b>
Empirische Formel	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> RhCl <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink	Stäbchen, pink	Plättchen, pink
Messtemperatur [°C]	-70	-133	-133
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,7853(8) Å <i>b</i> = 9,8036(6) Å <i>c</i> = 14,7283(9) Å <i>β</i> = 100,443(3)°	<i>a</i> = 8,9209(5) Å <i>b</i> = 14,5704(9) Å <i>c</i> = 15,2039(10) Å <i>β</i> = 103,037(3)	<i>a</i> = 7,5190(5) Å <i>b</i> = 22,1138(13) Å <i>c</i> = 11,9539(7) Å <i>β</i> = 101,635(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1815,5(2)	1925,3(2)	1946,8(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[a, b]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0180, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0456	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0254, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0571	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0205, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0483
Verbindungsnummer	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>15</b>
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> RhCl <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> RhCl <sub>9</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> RhCl <sub>8</sub>
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink	Stäbchen, pink	Nadel, rosa
Messtemperatur [°C]	-133	-133	20
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	<i>a</i> = 7,1470(4) Å <i>b</i> = 11,4874(7) Å <i>c</i> = 13,9027(8) Å <i>α</i> = 108,313(2)° <i>β</i> = 99,097(2)° <i>γ</i> = 104,655(2)°	<i>a</i> = 8,2593(9) Å <i>b</i> = 10,5763(11) Å <i>c</i> = 12,1272(13) Å <i>α</i> = 98,836(4)° <i>β</i> = 108,230(4)° <i>γ</i> = 107,276(4)°	<i>a</i> = 9,5890(5) Å <i>b</i> = 10,5879(5) Å <i>c</i> = 10,6320(9) Å <i>α</i> = 117,258(3)° <i>β</i> = 112,813(3)° <i>γ</i> = 96,142(2)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1012,7(1)	924,6(2)	829,46(9)
<i>Z</i>	2	1	1
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[a, b]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0207, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0577	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0179, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0439	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0340, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0840
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum[w(F_o^2)]^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 F_o^2 + 2(a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$			

Verbindung **10** ist überdies isotyp zum bereits literaturbekannten ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium)-triaquahydrogen-hexabromidorhodat(III)<sup>[98]</sup>. Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Verbindungen **10** bis **12** sind in Abbildung 46 dargestellt. Sie enthalten jeweils ein organisches Kation, ein Hexachloridorhodat(III)-Anion und ein Hydroniumion. Alle Atome der drei Verbindungen befinden sich in allgemeiner Lage. Für das zentrale Wasserstoffatom des Diaquahydrogenkations in Verbindung **12** konnte eine wahrscheinlich dynamische Fehlordnung verfeinert werden. Die Teillagen H5A und H5B sind halbbesetzt.

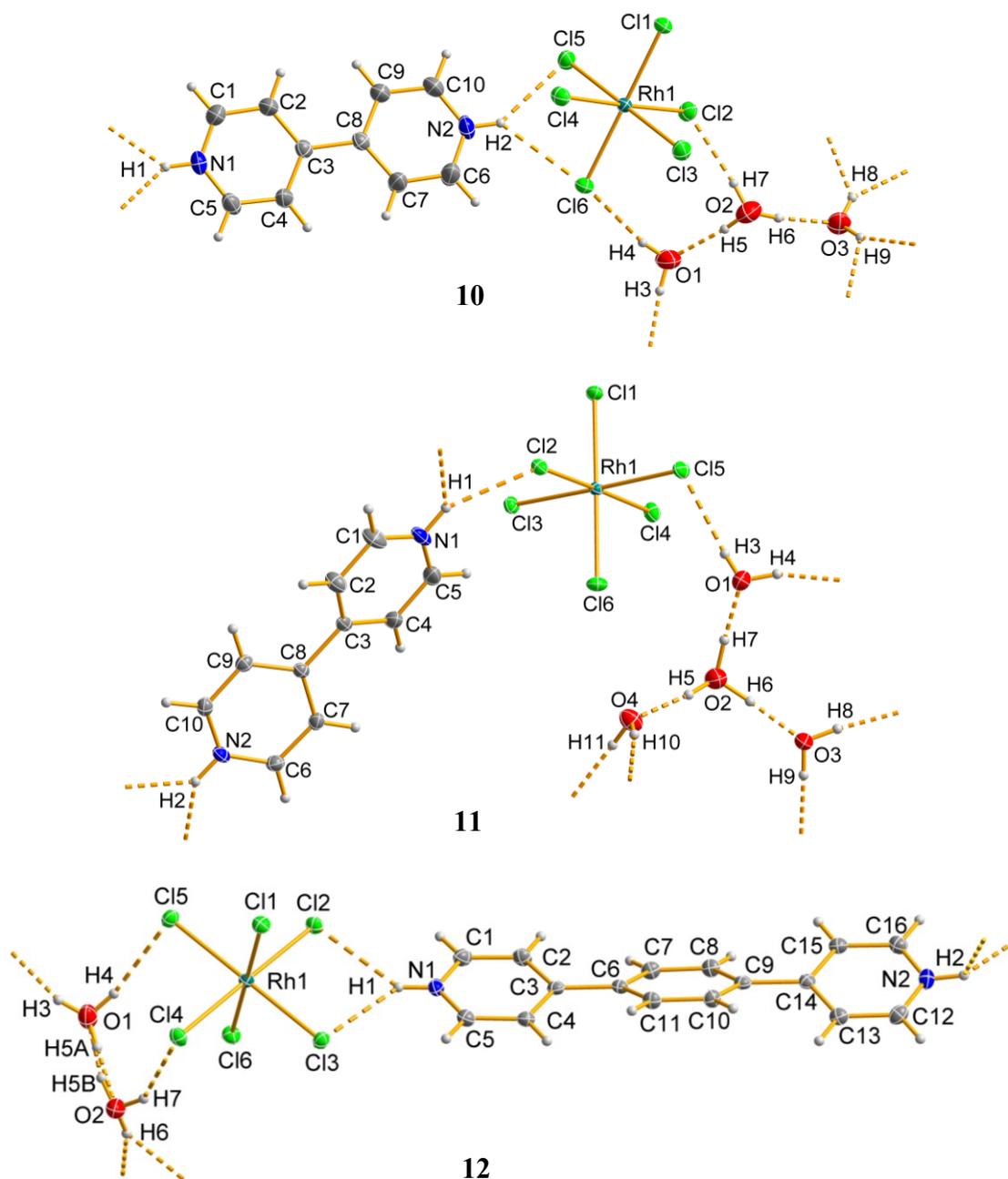


Abbildung 46: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen **10-12** mit Atombeschriftungen und klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die in **10**, **11** und **12** enthaltenen organischen Kationen sind starre, lineare Bausteine. Konformationsänderungen sind nur über die Verdrehung der Pyridyl- beziehungsweise Phenylenringe möglich. Um diese Verdrehung zu beschreiben, sind die Diederwinkel zwischen den einzelnen Ringebenen bestimmt worden. Das (4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium-Kation in **10** hat mit einem Diederwinkel von  $4,61(6)^\circ$  die am wenigsten gegeneinander verdrehten Ringsysteme. Die Ringsysteme der organischen Kationen aus **11** und **12** sind mit Diederwinkeln von  $21,76(9)^\circ$  (**11**: N1-C5/N2-C10),  $20,13(7)^\circ$  (**12**: N1-C5/C6-C11) und  $26,65(7)^\circ$  (**12**: C6-C11/N2-C16) stärker gegeneinander verdreht. Diese Verdrehung kann durch die Anordnung von  $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen verursacht werden und somit auf diese hindeuten.

In Abbildung 47 sind die gewählten asymmetrischen Einheiten der Verbindungen **13-15** gezeigt. Die transparent gezeichneten Molekülteile der organischen Kationen in **13** und **15** gehören nicht zur asymmetrischen Einheit. Sie werden jeweils durch ein Inversionszentrum abgebildet.

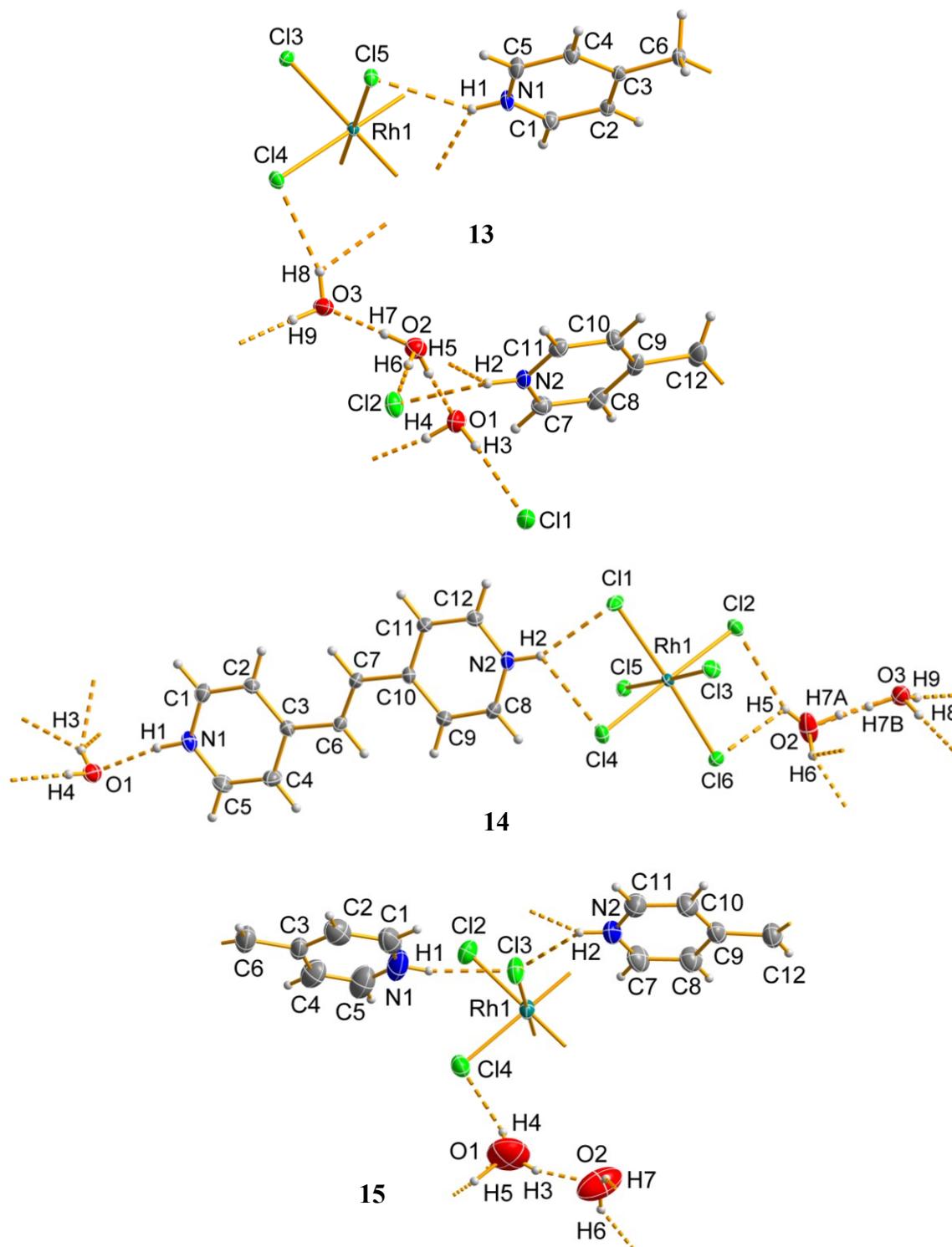


Abbildung 47: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheiten von **13**, **14** und **15** mit Atombeschriftungen und klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In den asymmetrischen Einheiten von **13** und **15** liegen jeweils zwei halbe organische Kationen und ein halbes Hexachloridorhodat(III)-Anion. Bei Verbindung **13** liegen noch zwei freie Chloridionen und ein Triaquahydrogenkation in der asymmetrischen Einheit, bei Verbindung **15** ein halbes Tetraaquahydrogenkation. Für das zentrale Wasserstoffatom H5 der mittig liegenden Diaquahydrogen-Kationeneinheit des  $(\text{H}_9\text{O}_4)^+$ -Ions ist dabei eine Fehlordnung verfeinert worden, welche das vorliegende Doppelminimumpotential widerspiegelt. Mit Ausnahme der Rhodiumatome (**13**: Rh1 und **15**: Rh1), welche jeweils auf einem Inversionszentrum liegen, befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **14** umfasst ein (E)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation, ein Hexachloridorhodat(III)-Anion, ein Wassermolekül und ein Diaquahydrogenkation, bei dem das zentrale Wasserstoffatom H7 fehlgeordnet verfeinert worden ist. Alle Atome liegen in allgemeiner Lage. Das 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation ist das flexibelste der hier verwendeten organischen Kationen. In Verbindung **13** liegen, dazu passend, zwei verschiedene Konformationsisomere dieses Kations vor. Sie unterscheiden sich in der geometrischen Ausrichtung der Pyridylringe am Ethyl-Baustein, was durch die in Tabelle 32 dargestellten Torsionswinkel deutlich wird. Die Torsionswinkel über die Einfachbindung des Ethyl-Abstandshalters beschreiben mit jeweils  $180^\circ$  eine *trans*-Konformation. Beim N2-Kation liegt entsprechend der, zwischen einer *gauche* und *ekliptischen* Konformation liegenden Torsionswinkel, ein Höhenunterschied der Pyridylringe von  $1,280(2)$  Å vor. Für die organischen Kationen in **14** und **15** gibt es durch die Doppelbindung des Ethylen-Abstandshalters weniger Konformationsmöglichkeiten. Dies drückt sich in den sehr ähnlichen Torsionswinkel in Tabelle 32 aus.

Tabelle 32: Zusammenstellung ausgewählter Torsionswinkel der organischen Kationen in **13**, **14** und **15**.

Bindung	Torsionswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
<b>13</b>			
C4–C3–C6–C6 <sup>i</sup>	–179,6(2)	C10–C9–C12–C12 <sup>ii</sup>	90,9(2)
C2–C3–C6–C6 <sup>i</sup>	0,9(2)	C8–C9–C12–C12 <sup>ii</sup>	–89,1(2)
<b>14</b>			
C4–C3–C6–C7	–172,1(2)	C11–C10–C7–C6	168,7(2)
C2–C3–C6–C7	7,6(3)	C9–C10–C7–C6	–10,2(3)
<b>15</b>			
C4–C3–C6–C6 <sup>iii</sup>	–11,2(7)	C10–C9–C12–C12 <sup>iv</sup>	4,8(7)
C2–C3–C6–C6 <sup>iii</sup>	169,6(5)	C8–C9–C12–C12 <sup>iv</sup>	–174,7(4)
(i) 2–x, 2–y, 2–z; (ii) 2–x, 1–y, 1–z; (iii) 3–x, 1–y, 1–z; (iv) –x, –y, 1–z			

Die oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen in den Verbindungen **10** bis **15** sind aufgrund der geringen Anzahl der verfügbaren N–H-Donorfunktionen nicht mehr würfelförmig von den Kationenfunktionen umgeben. Die in den jeweiligen Verbindungen in begrenzter Zahl enthaltenen Hydroniumionen und/oder Wassermoleküle können mit ihren O–H-Donorfunktionen hier keinen Ausgleich schaffen. Die in Tabelle 33 aufgelisteten Minima und Maxima der Bindungslängen und -winkel in den Hexachloridorhodat(III)-Anionen zeigen allerdings, dass trotz des Abweichens von einer

würfelförmigen Umgebung nur leicht verzerrte oktaedrische Komplexanionen in den Verbindungen **10** bis **15** vorliegen. Das Hexachloridorhodat(III)-Anion in Verbindung **12** weist dabei die größte Verzerrung auf.

Tabelle 33: Minima und Maxima der Bindungslängen und Dreieckswinkel in den oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen der Verbindungen **10-15**.

Verbindung	Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
<b>10</b>	Rh1–Cl3	2,3408(4)	Cl2–Rh1–Cl5	89,08(1)
	Rh1–Cl6	2,3575(4)	Cl2–Rh1–Cl6	91,18(1)
<b>11</b>	Rh1–Cl2	2,3367(5)	Cl2–Rh1–Cl6	88,15(2)
	Rh1–Cl1	2,3495(5)	Cl1–Rh1–Cl2	91,36(2)
<b>12</b>	Rh1–Cl3	2,3311(5)	Cl1–Rh1–Cl3	88,30(2)
	Rh1–Cl5	2,3627(5)	Cl2–Rh1–Cl5	91,94(2)
<b>13</b>	Rh1–Cl3	2,3498(3)	Cl4–Rh1–Cl4 <sup>i</sup>	88,36(2)
	Rh1–Cl5	2,3531(4)	Cl4–Rh1–Cl5	91,64(1)
<b>14</b>	Rh1–Cl6	2,3393(5)	Cl2–Rh1–Cl5	87,35(2)
	Rh1–Cl2	2,3591(5)	Cl4–Rh1–Cl6	91,62(2)
<b>15</b>	Rh1–Cl3	2,3392(7)	Cl3–Rh1–Cl3	89,11(1)
	Rh1–Cl2	2,3545(7)	Cl3–Rh1–Cl3 <sup>ii</sup>	90,89(2)

(i)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z$

Im folgenden Abschnitt werden die in den Verbindungen **10** bis **15** enthaltenen Hydroniumionen bezüglich ihrer Art und der von ihnen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen verglichen. Die Verbindungen **10** und **13** enthalten jeweils ein Triaquahydrogenkation. Diese Kationen sind in

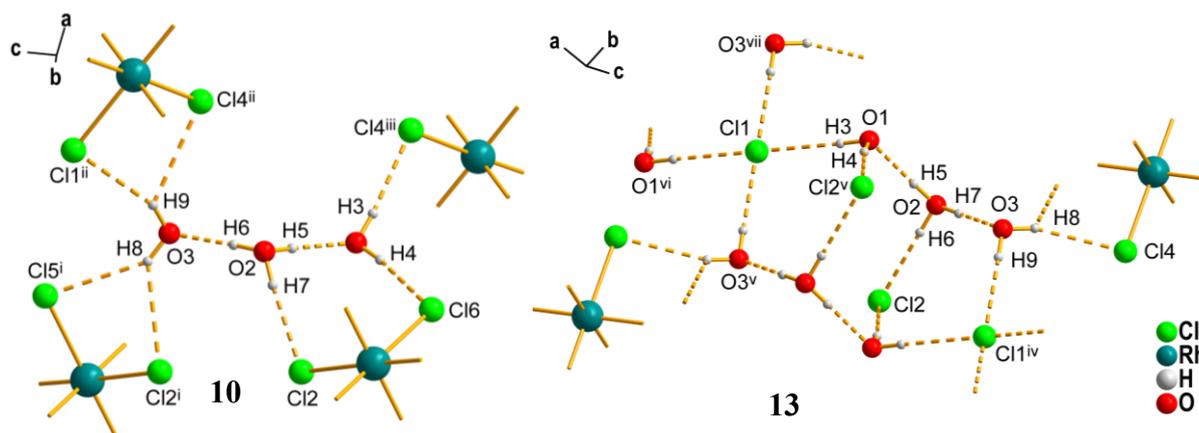


Abbildung 48: Darstellung der Triaquahydrogenkationen in **10** und **13** mit von ihnen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Stäbe). [Symmetriecodierung: (i)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (iii)  $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ ; (vi)  $1-x, 1-y, -z$ ; (vii)  $1+x, y, z$ ].

Abbildung 48 in ihrer Umgebung dargestellt. Das Triaquahydrogenkation in **10** verknüpft vier oktaedrische Hexachloridorhodat(III)-Anionen miteinander. Da keine freien Chloridionen vorhanden sind, sind die Triaquahydrogenkationen nur über die Wasserstoffbrückenbindungen zu den oktaedrischen Anionen untereinander verbrückt. Eine direkte Verbrückung gibt es nicht. In Verbindung **13** besteht zwischen den Triaquahydrogenkationen und den freien Chloridionen ein bandförmiges

Wasserstoffbrückenbindungsmuster, welches entlang der *a*-Achse verläuft. Eine Wiederholungseinheit des Bandmusters besteht aus einem Dreiringmotiv aus zwei Fünfring- und einer zentralen Sechsringanordnung. Die zentrale Sechsringanordnung besteht aus zwei Cl<sub>2</sub>-Ionen und zwei Teilen (O<sub>1</sub> und O<sub>2</sub>) zweier Triaquahydrogenkationen. Über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Cl<sub>1</sub>-Ionen entsteht auf beiden Seiten der Sechsringanordnung ein Fünfring. Das Cl<sub>1</sub>-Ion ist dabei außerdem der Ankerpunkt zwischen den einzelnen Wiederholungseinheiten. Über Wasserstoffbrückenbindungen vom O<sub>3</sub>-Teil des Triaquahydrogenkations werden auch die oktaedrischen Anionen an dieses bandförmige Wasserstoffbrückenbindungsmuster verknüpft. In beiden Verbindungen ist das Triaquahydrogenkation aus seiner energetischen Minimumgeometrie<sup>[198]</sup> (C<sub>s</sub>-Symmetrie) ausgelenkt, indem die terminalen Wassermoleküle in unterschiedliche Richtungen orientiert sind. Ohne diese unterschiedliche Orientierung wäre die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungsmuster in der vorliegenden Form nicht oder nur mit deutlich schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der Triaquahydrogenkationen sind mäßig stark bis stark (Tabelle 34). Die O⋯O-Abstände innerhalb der Triaquahydrogenkationen liegen mit 2,497(2) Å (O<sub>1</sub>⋯O<sub>2</sub>) und 2,442(2) Å (O<sub>2</sub>⋯O<sub>3</sub>) für Verbindung **10** und 2,500(2) Å (O<sub>1</sub>⋯O<sub>2</sub>) und 2,491(2) Å (O<sub>2</sub>⋯O<sub>3</sub>) für Verbindung **13** im erwarteten Bereich für diese Spezies.<sup>[98,196,197]</sup>

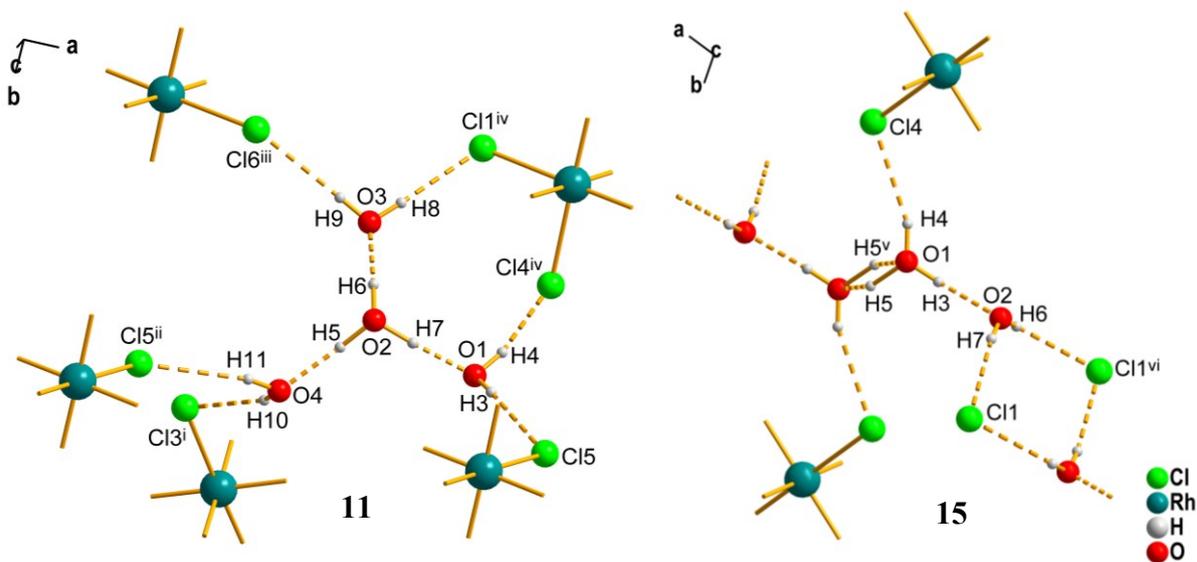


Abbildung 49: Darstellung der Tetraaquahydrogenkationen der Verbindungen **11** und **15** in ihrer Umgebung. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. Für das fehlgeordnete Wasserstoffatom H<sub>5</sub> bei Verbindung **15** sind beide Teillagen gezeigt. [Symmetriecodierung: (i)  $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (ii)  $-1+x, y, z$ ; (iii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iv)  $2-x, -y, 1-z$ ; (v)  $1-x, 1-y, -z$ ; (vi)  $-x, 1-y, -z$ ].

Bei den in Verbindung **11** und **15** enthaltenen Tetraaquahydrogenkationen, welche in Abbildung 49 mit ihrer Umgebung dargestellt sind, handelt es sich um zwei verschiedene Varianten dieses Kationentyps. Verbindung **11** enthält ein Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs<sup>[234]</sup>. Der Aufbau des Eigen-Typs zeichnet sich durch ein zentrales [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>-Ion aus, welches von drei Wassermolekülen umgeben ist. Das O-Atom des zentralen [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>-Ions liegt dabei nicht in der von den O-Atomen der Wassermoleküle aufgespannten Ebene.<sup>[235]</sup> Dies trifft auf das Tetraaquahydrogenkation aus **11** zu. In Verbindung **15** liegt

ein kettenförmiges Tetraaquahydrogenkation vor. Es hat eine zentrale  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Einheit, welche *trans*-ständig von zwei Wassermolekülen umgeben ist und wird im Gegensatz zum Eigen-Typ des Tetraaquahydrogenkations nur selten gefunden.<sup>[91]</sup> Die Teillage B des Tetraaquahydrogenkations in Verbindung **5** zeigt ebenfalls eine solche Anordnung. In Verbindung **15** hat das Tetraaquahydrogenkation eine Inversionssymmetrie. Die O $\cdots$ O-Abstände betragen 2,483(3) Å (O1 $\cdots$ O2), 2,507(3) Å (O2 $\cdots$ O3) und 2,551(3) Å (O2 $\cdots$ O4) für **11** und 2,493(9) Å (O1 $\cdots$ O1), 2,542(6) Å (O1 $\cdots$ O2) für **15**. Für Verbindung **11** liegen sie damit im erwarteten Bereich für diese Spezies.<sup>[164,166,206,208,236]</sup> Der O1 $\cdots$ O1-Abstand in Verbindung **15** ist für eine zentrale Zundelion-Einheit ungewöhnlich groß und unterscheidet sich nur wenig von dem O1 $\cdots$ O2-Abstand, welcher hier kleiner ist als in der Literatur für ein solches Tetraaquahydrogenkation angegeben (ca. 2,63 Å).<sup>[92,166,208,237–239]</sup> Für die zentrale  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Einheit des kettenförmigen Tetraaquahydrogenkations in Verbindung **15** konnte eine Fehlordnung des zentralen Wasserstoffatoms verfeinert werden. Sie visualisiert das vorliegende Doppelminimumpotential.<sup>[194]</sup> Unter Einbeziehung der in Verbindung **15** enthaltenen freien Chloridionen bildet sich ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster zwischen diesen und den Tetraaquahydrogenkationen aus. Es verläuft entlang der kristallographischen *a*-Achse und enthält Vierringmotive zwischen den O2-Wassermolekülen der Tetraaquahydrogenkationen und den Cl<sup>-</sup>-Ionen. Ausgehend der terminalen H-Atome der zentralen  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Einheit verlaufen außerdem Wasserstoffbrückenbindungen zu den oktaedrischen Anionen. Das Tetraaquahydrogenkation in **11** verknüpft jeweils fünf oktaedrische Anionen untereinander. Wie in Verbindung **10** gibt es auch hier keine direkte Verbrückung unter den Tetraaquahydrogenkationen, sodass diese nur über die unterschiedlichen Liganden der Hexachloridorhodat(III)-Anionen miteinander verbrückt sind. Mangels freier Chloridionen kommt es sowohl in **10**, als auch in **11** nicht zur Ausbildung eines ketten- oder bandförmigen Wasserstoffbrückenbindungsmotivs ausgehend des Hydroniumions.

In Verbindung **12** und **14** liegen Diaquahydrogenkationen vor. Diese sind in Abbildung 50 jeweils innerhalb eines Ausschnitts des vorliegenden komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems gezeigt. Für die Diaquahydrogenkationen ist in beiden Verbindungen eine Fehlordnung des zentralen Wasserstoffatoms (H5 in **12** und H7 in **14**) verfeinert worden, welche das vorliegende Doppelminimumpotential wiedergibt. Die O $\cdots$ O-Abstände betragen 2,422(3) Å in **12** und 2,415(2) Å in **14**. Damit liegen sie, wie für eine in ein Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebundene Spezies erwartet, leicht über dem O $\cdots$ O-Abstand der energetischen Minimumgeometrie von 2,386 Å.<sup>[192]</sup> In beiden Verbindungen sind die Diaquahydrogenkationen Brückenbausteine zwischen den oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen. Sie verbrücken diese über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der terminalen H-Atome, wodurch ein Strang entsteht, welcher entlang der *a*-Achse verläuft. Zwischen diesen Strängen aus Diaquahydrogenkationen und oktaedrischen Anionen liegen, stufenförmig übereinandergestapelt, die organischen Kationen. In der Verbrückung zwischen organischen Kationen und Hexachloridorhodat(III)-Anionen ist das bereits zu Anfang erwähnte Synthion I zu finden. Es ist hier durch rot eingefärbte segmentierte Bindungsstäbe gekennzeichnet. In Verbindung **12** ergibt sich

durch die viermalige Kombination dieses Synthons zwischen zwei organischen Kationen und zwei oktaedrischen Anionen eine längliche, ovale Untereinheit. Sie ist jeweils entlang der *b*-Achse versetzt übereinandergestapelt. In Verbindung **14** findet sich ebenfalls eine solche Untereinheit. Bei dieser ist das Synthon I aufgrund der vorhandenen Wassermoleküle aber nur zweimal vorhanden.

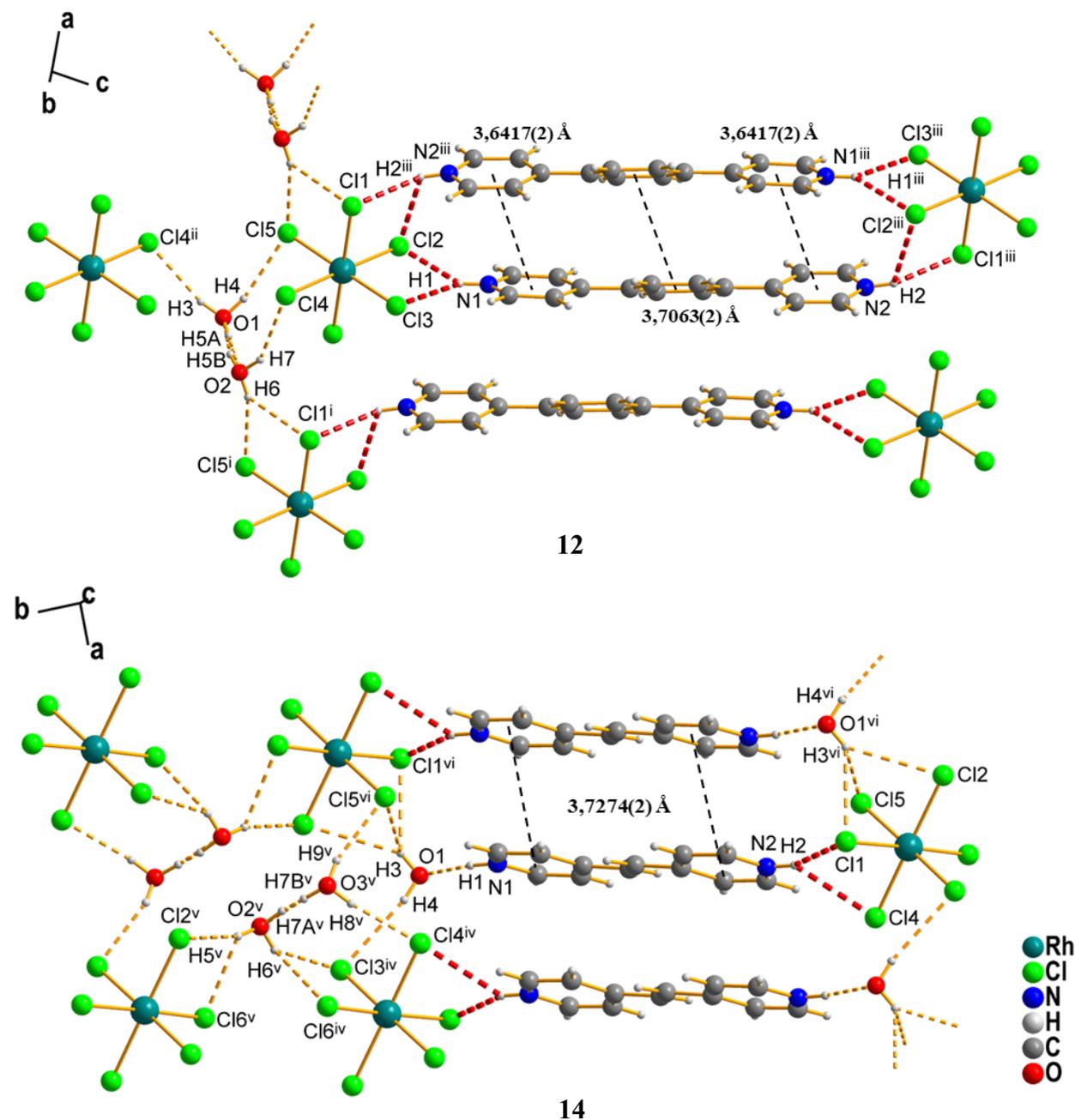


Abbildung 50: Ausschnitte der Wasserstoffbrückenbindungssysteme in Verbindung **12** und **14**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt und bei Zugehörigkeit zu Synthon I rot eingefärbt. [Symmetriecodierung: (i)  $-1+x, y, z$ ; (ii)  $-x, -y, -1-z$ ; (iii)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $-x, 1-y, 1-z$ ].

An jeweils einer Seite dieser Untereinheiten wird die Verbindung zwischen oktaedrischem Anion und organischem Kation über ein Wassermolekül realisiert. Es wirkt für die N–H-Funktion als Akzeptor und als Wasserstoffbrückenbindungsdonor gegenüber den

Chloridoliganden. Zwischen den, in diesen Baueinheiten enthaltenen, übereinandergestapelten organischen Kationen existieren  $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen. Die Zentroid-Zentroid-Abstände der einzelnen Ringe der  $\pi$ -Elektronensysteme sind in Abbildung 50 angegeben und liegen innerhalb des Abstandskriteriums von 3,8 Å.<sup>[240]</sup> Die Ringsysteme liegen dabei in der „parallel verschobenen“ Anordnung vor.<sup>[241]</sup>

Auch in den anderen vier Verbindungen, die in diesem Kapitel diskutiert werden, finden sich die anfangs beschriebenen Synthone I und II wieder. Synthon I ist in Verbindung **10** und **13** enthalten, wobei es sich durch lineare Kombination auf den gegenüberliegenden Seiten der oktaedrischen Anionen zu Bandmotiven zusammensetzt. Diese Bandmotive sind bereits vielfach in der Literatur erwähnt worden.<sup>[228,229,242]</sup> Dabei lassen sie sich sowohl bei oktaedrischen als auch bei quadratisch planaren Anionen beobachten. In Abbildung 51 sind die in Verbindung **10** und **13** ausgebildeten Bandmotive

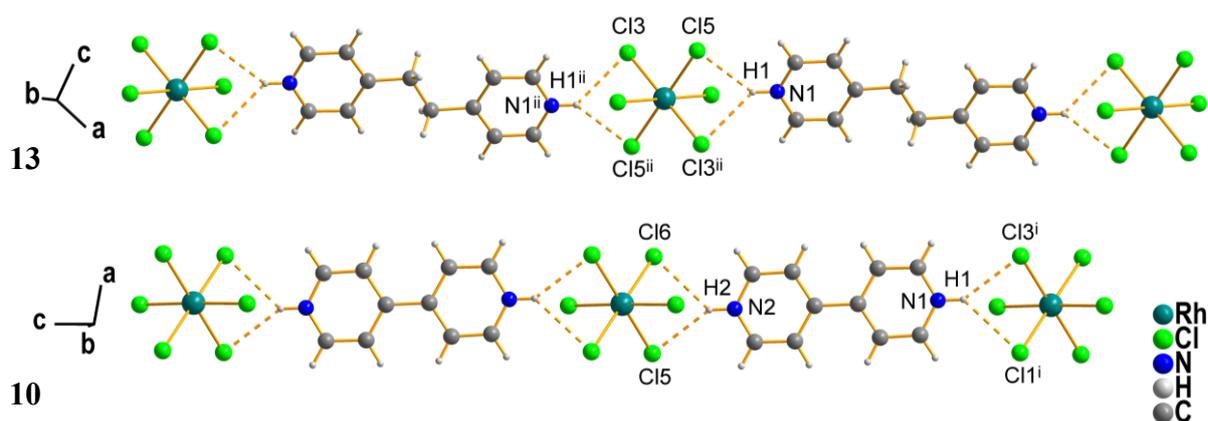


Abbildung 51: Ausschnitte der bandförmigen Wasserstoffbrückenbindungssysteme aus Verbindung **10** und **13**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $x, y, -1+z$ ; (ii)  $-x, 2-y, 1-z$ ].

dieser Art gezeigt. Auffällig ist, dass sich diese Bandmotive in den Verbindungen **10** und **13** nur mit planaren Kationenspezies ausbilden. In Verbindung **13** sind zwei kristallographisch unabhängige Individuen der organischen Kationenspezies vorhanden. Eines ist planar, wogegen das andere einen deutlichen Höhenunterschied zwischen den Pyridylringen aufweist. In die diskutierten Bandmotive ist aber nur das planare Individuum eingebaut. Auch das (4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium-Kation in Verbindung **10** ist planar. In Verbindung **10** verläuft das bandförmige Wasserstoffbrückenbindungsmotiv basierend auf Synthon I entlang der kristallographischen c-Achse, in Verbindung **13** entlang der [101]-Richtung. In Verbindung **13** ist allerdings nicht nur Synthon I zu finden. Zwischen organischen Kationen, oktaedrischen Anionen und freien Chloridionen bildet sich eine verwandte Form des Synthons II aus. Synthon II liegt dabei nur zur Hälfte vor und besitzt einen Chloridoliganden des oktaedrischen Anions als Wasserstoffbrückenakzeptor statt zwei freie Chloridionen als Akzeptoren. In Abbildung 52 sind die verwandten Formen von Synthon II in den Verbindungen **11**, **13** und **15** zur besseren Übersicht grün eingefärbt. Wasserstoffbrückenbindungen, die zu Synthon I gehören sind rot eingefärbt. Die nicht klassischen C–H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **13** sind auffällig linear gerichtet, weshalb sie als schwache, aber attraktive Wechselwirkungen klassifiziert werden können. In

Verbindung **11** und **15** sind die gleichen mit Synthon II verwandten Anordnungen wie in Verbindung **13** zu finden. Allerdings gibt es in diesen noch eine weitere mit Synthon II verwandte Form. Bei dieser gibt es nur eine Akzeptorfunktion zu N–H- und C–H-Donorfunktion. Die nicht klassischen C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen weisen dadurch auch einen deutlich kleineren Winkel auf. Zusätzlich zu diesen mit Synthon II verwandten Anordnungen, gibt es in den Verbindungen **11**, **13** und **15** auch noch

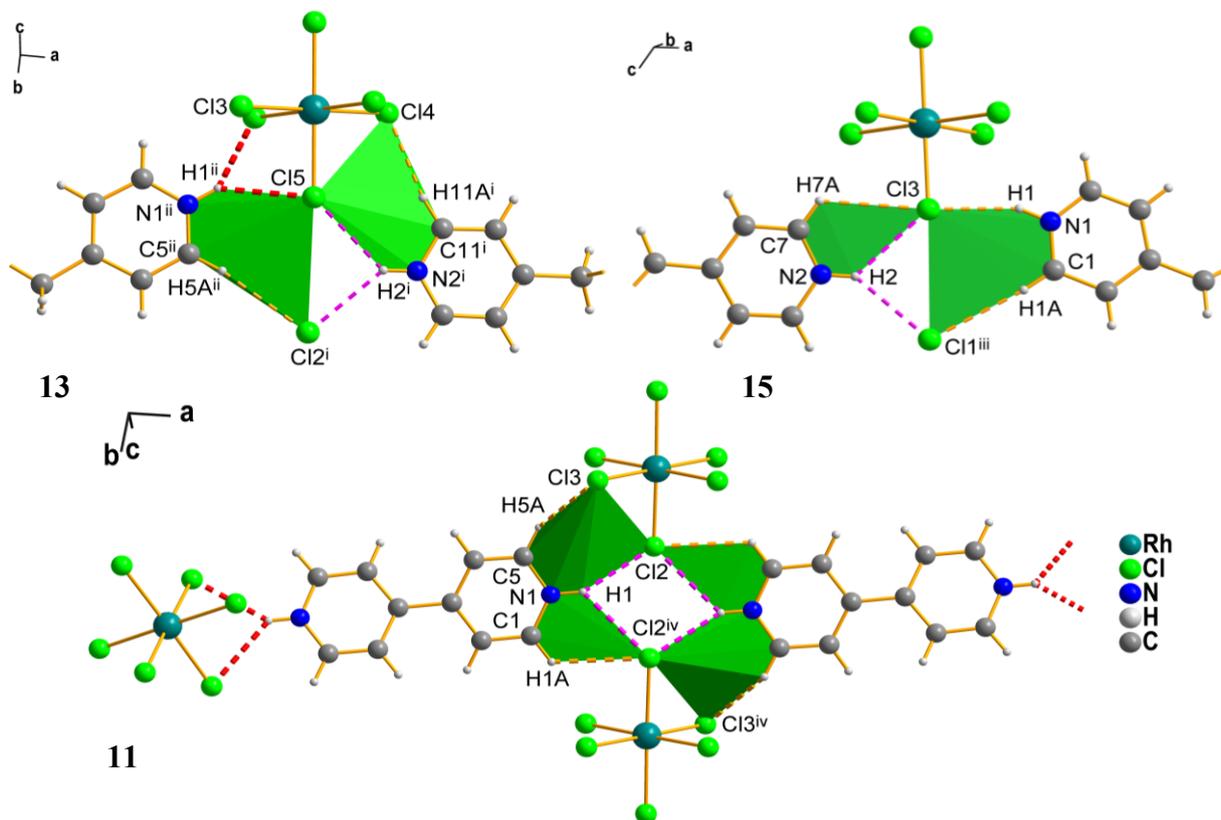


Abbildung 52: Ausschnitte der Wasserstoffbrückenbindungsmuster in Verbindung **11**, **13** und **15**. Wasserstoffbrückenbindungen sind fragmentiert dargestellt und gemäß ihrer Zugehörigkeit zu einem Synthon eingefärbt. Anordnungen, die mit Synthon II verwandt sind, sind grün markiert. [Symmetriecodierung: (i)  $x, 1+y, z$ ; (ii)  $-x, 2-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $2-x, 1-y, 1-z$ ].

Wasserstoffbrückenbindungsanordnungen, die mit Synthon I verwandt sind. Die entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 52 pink eingefärbt. Wie in Synthon I liegt hier ebenfalls eine gegabelte N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindung vor, bei der zwei Liganden der komplexen Anionen als Akzeptoren dienen. Im Gegensatz zu Synthon I gehören diese zwei Akzeptorfunktionen allerdings nicht zum selben komplexen Anion, sondern zu zwei verschiedenen. Die Wasserstoffbrückenbindungsparameter der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen sind in Tabelle 34 und Tabelle 35 zusammengefasst. Mögliche nicht klassische C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sind dabei mitberücksichtigt. In Verbindung **11**, **13** und **15** gibt es zusätzlich zu den bereits diskutierten Wasserstoffbrückenbindungen  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen als weitere nichtkovalente Bindungen. Diese sind im Unterschied zu denen in Verbindung **12** und **14** allerdings nicht über das gesamte  $\pi$ -Elektronensystem gestapelt. Es sind jeweils nur einzelne Pyridylringe der Zweiringsysteme parallel verschoben übereinandergestapelt.

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 34: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 10 bis 12.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
<b>10</b>				
N1-H1...Cl1 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,69(2)	3,330(2)	132(2)
N1-H1...Cl3 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,44(1)	3,210(2)	148(2)
N2-H2...Cl5	0,87(1)	2,45(1)	3,200(2)	145(2)
N2-H2...Cl6	0,87(1)	2,63(2)	3,291(2)	134(2)
O1-H3...Cl4 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,26(1)	3,084(2)	175(3)
O1-H4...Cl6	0,83(1)	2,34(1)	3,157(2)	168(3)
O2-H5...O1	0,83(1)	1,68(1)	2,497(2)	168(3)
O2-H6...O3	0,83(1)	1,62(1)	2,442(2)	171(3)
O2-H7...Cl2	0,83(1)	2,19(1)	3,015(2)	176(3)
O3-H8...Cl2 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,62(2)	3,258(1)	134(2)
O3-H8...Cl5 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,55(1)	3,269(1)	146(2)
O3-H9...Cl1 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,47(1)	3,244(2)	157(2)
O3-H9...Cl4 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,66(2)	3,193(1)	123(2)
<b>11</b>				
N1-H1...Cl2	0,87(1)	2,41(2)	3,179(2)	148(3)
N1-H1...Cl2 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,65(2)	3,291(2)	131(2)
N2-H2...Cl3 <sup>ii</sup>	0,88(1)	2,64(2)	3,263(2)	129(2)
N2-H2...Cl4 <sup>ii</sup>	0,88(1)	2,39(2)	3,173 (2)	148(2)
C1-H1A...Cl2 <sup>i</sup>	0,95	2,69	3,311(3)	123
C5-H5A...Cl3	0,95	2,71	3,475(2)	139
C7-H7A...Cl1 <sup>iii</sup>	0,95	2,66	3,607(2)	177
O1-H3...Cl5	0,83(1)	2,30(1)	3,110(2)	167(3)
O1-H4...Cl4 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,34(1)	3,124(2)	158(3)
O2-H7...O1	0,99(2)	1,49(2)	2,483(3)	177(3)
O2-H6...O3	0,99(2)	1,53(2)	2,507(3)	172(3)
O2-H5...O4	1,01(1)	1,60(1)	2,551(3)	155(3)
O3-H9...Cl6 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,31(1)	3,138(2)	177(3)
O3-H8...Cl1 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,32(1)	3,139(2)	171(3)
O4-H10...Cl3 <sup>vi</sup>	0,83(1)	2,39(1)	3,169(2)	156(3)
O4-H11...Cl5 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,48(1)	3,280(2)	163(3)
<b>12</b>				
N1-H1...Cl2	0,87(1)	2,51(2)	3,232(2)	141(2)
N1-H1...Cl3	0,87(1)	2,47(2)	3,154(2)	135(2)
N2-H2...Cl1 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,48(2)	3,208(2)	142(2)
N2-H2...Cl2 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,77(2)	3,237(2)	115(2)
O1-H3...Cl4 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,39(1)	3,189(2)	162(3)
O1-H4...Cl5	0,83(1)	2,40(1)	3,208(2)	165(3)
O2-H6...Cl1 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,61(3)	3,113(2)	120(2)
O2-H6...Cl5 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,46(1)	3,235(2)	157(3)
O2-H7...Cl4	0,83(1)	2,31(2)	3,042(2)	147(3)
O1-H5A...O2	0,82(3)	1,60(3)	2,422(3)	179(8)
O2-H5B...O1	0,85(3)	1,59(3)	2,422(3)	168(7)

**10:** (i) x, y, z-1; (ii) -x+3/2, y+1/2, -z+3/2; (iii) -x+1, -y+1, -z+2; (iv) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; **11:** (i) -x+2, -y+1, -z+1; (ii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; (iii) x-1, y, z; (iv) -x+2, -y, -z+1; (v) -x+1, -y, -z+1; (vi) x-1/2, -y+1/2, z+1/2; **12:** (i) -x+2, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y, -z-1; (iii) x-1, y, z;

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 35: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 13 bis 15.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
<b>13</b>				
N1-H1...Cl3 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,60(1)	3,276(1)	136(2)
N1-H1...C5	0,87(1)	2,47(1)	3,189(1)	141(2)
N2-H2...Cl2	0,87(1)	2,51(1)	3,191(1)	135(2)
N2-H2...Cl5 <sup>ii</sup>	0,87(1)	2,62(1)	3,275(1)	13(2)
C1-H1A...Cl3 <sup>iii</sup>	0,95	2,75	3,497(2)	136
C5-H5A...Cl2 <sup>ii</sup>	0,95	2,71	3,647(1)	169
C10-H10A...O2 <sup>iv</sup>	0,95	2,53	3,472(2)	171
C11-H11A...Cl4 <sup>iv</sup>	0,95	2,61	3,517(1)	159
O1-H3...Cl1	0,83(1)	2,30(1)	3,126(1)	176(2)
O1-H4...Cl2 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,22(1)	3,047(1)	172(2)
O2-H5...O1	0,83(1)	1,67(1)	2,500(2)	178(3)
O2-H6...Cl2 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,11(1)	2,943(1)	177(2)
O2-H7...O3	0,83(1)	1,66(1)	2,491(2)	178(3)
O3-H8...Cl4	0,83(1)	2,48(5)	3,263(4)	174(6)
O3-H9...Cl1 <sup>vi</sup>	0,83(1)	2,31(1)	3,1396(1)	178(2)
<b>14</b>				
N1-H1...O1	0,88(1)	1,85(1)	2,716(2)	170(2)
N2-H2...Cl1	0,88(1)	2,38(1)	3,189(2)	154(2)
N2-H2...Cl4	0,88(1)	2,76(2)	3,352(2)	126(2)
C5-H5A...Cl5 <sup>i</sup>	0,95	2,59	3,530(2)	172
O1-H3...Cl1 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,77(2)	3,396(2)	133(2)
O1-H3...Cl2 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,83(2)	3,546(2)	145(2)
O1-H3...Cl5 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,79(2)	3,383(2)	130(2)
O1-H4...Cl3 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,65(1)	3,459(2)	167(3)
O2-H5...Cl2	0,83(1)	2,50(1)	3,293(2)	159(3)
O2-H5...Cl6	0,83(1)	2,53(3)	3,000(2)	117(3)
O2-H6...Cl3 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,41(2)	3,093(2)	141(3)
O2-H6...Cl6 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,77(3)	3,250(2)	118(3)
O2-H7A...O3	0,83(1)	1,59(1)	2,415(2)	174(6)
O3-H7B...O2	0,83(1)	1,59(1)	2,415(2)	177(7)
O3-H8...Cl4 <sup>iv</sup>	0,83(1)	2,26(1)	3,075(2)	170(3)
O3-H9...Cl5 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,29(1)	3,068(2)	157(3)
<b>15</b>				
N1-H1...Cl3	0,88(1)	2,28(2)	3,093(3)	155(4)
C1-H1A...Cl1 <sup>i</sup>	0,93	2,71	3,639(4)	174
N2-H2...Cl1 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,49(2)	3,238(3)	145(3)
N2-H2...Cl3	0,87(1)	2,61(3)	3,225(3)	128(3)
O1-H3...O2	0,83(1)	1,75(2)	2,542(6)	159(6)
O1-H5...O1 <sup>ii</sup>	1,17(2)	1,42(3)	2,493(9)	148(5)
O1-H4...Cl4	0,83(1)	2,40(2)	3,199(4)	160(4)
O2-H6...Cl1 <sup>iii</sup>	0,83(1)	2,33(4)	3,045(4)	145(6)
O2-H7...Cl1	0,83(1)	2,24(2)	3,043(4)	161(5)

**13:** (i) -x, -y+2, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) x+1, y, z; (iv) -x+1, -y+1, -z+1; (v) -x, -y+1, -z; (vi) x-1, y, z; **14:** (i) -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) -x+1, -y, -z+1; (v) -x, -y, -z+1; **15:** (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) -x, -y+1, -z.

Die Zentroid-Zentroid-Abstände betragen 3,4856(2) Å (**11**: N1-C5/N1-C5), 3,7210(3) Å (**13**: N2-C11/N2-C11), 3,7321(4) Å (**13**: N1-C5/N2-C11) und 3,6326(1) Å (**15**: N1-C5/N2-C11). Die unterschiedlichen  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen in Verbindung **13** wechseln sich in Stapelrichtung ab.

In Abbildung 53 sind Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen gezeigt. Für die Verbindungen **10** und **13** sind die bereits diskutierten Bandstrukturen, welche sich aus der linearen Kombination von Synthone I ergeben, grün hinterlegt. Sie sind jeweils entlang der *b*-Achse abwechselnd mit den Hydroniumionen (lila) gestapelt, wobei sie in Verbindung **10** das einzige Wasserstoffbrückenbindungsmotiv zwischen organischen Kationen und oktaedrischen Anionen bilden. Im Gegensatz dazu sind in Verbindung **13** in den Zwischenschichten zusätzlich organische Kationen enthalten. Diese bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Chloridionen aus. Dabei sorgt diese Anordnung dafür, dass der Platz beziehungsweise der Kanal für das Hydroniumion größer wird und so ein über Wasserstoffbrückenbindungen zu einfachen Chloridionen verlaufendes Kettenmotiv eingeschlossen werden kann. In den Verbindungen **12** und **14** können hydrophile (blau) von hydrophoben (rot) Bereichen unterschieden werden. Die übereinandergestapelten organischen Kationen, deren Anordnung durch  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen zusätzlich stabilisiert wird, bilden dabei jeweils die hydrophoben Bereiche. In den hydrophilen Bereichen liegen die oktaedrischen Anionen und die Hydroniumionen, wobei bei Verbindung **14** außerdem ein Wassermolekül in diesem Bereich liegt. Die Schichten sind bei **12** in *b*-Richtung, bei **14** entlang der *c*-Achse gestapelt. Aufgrund der parallel verschobenen Stapelung der organischen Kationen, gibt es in diesen Verbindungen Kanäle mit geringem Durchmesser. Das Ergebnis dieser schmalen Kanäle ist, dass nur kleine Hydroniumion-Spezies, in diesem Fall Diaquahydrogenkationen, Platz finden. In Verbindung **15** gibt es zwar auch eine Stapelung der organischen Kationen, bei dieser liegen aber nicht die gesamten  $\pi$ -Elektronensysteme übereinander. Es resultiert eine wellenartige Anordnung der organischen Kationen, welche rot hervorgehoben ist. Da jeweils zwei Wellenbäuche entlang der *c*-Achse gegenüber liegen, entsteht ein breiter Kanal, in dem ein kettenförmiges System aus Tetraaquahydrogenkationen und freien Chloridionen entlang der *a*-Achse verläuft. Die Form des Kanals gibt hier die kettenförmige Geometrie des Tetraaquahydrogenkations vor. Im Gegensatz dazu liegt in Verbindung **11** ein sternförmiges Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs vor. Es liegt in Kanälen, die entlang der *a*-Richtung verlaufen und ist dabei jeweils abwechselnd zu einer der Kanalseiten (*c*-Richtung) orientiert. Alle in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen sind supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen. Verbindung **13** und **15** enthalten freie Chloridionen. Sie dienen den Hydroniumionen als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und ermöglichen die Bildung einer durchgehenden Kette in den jeweiligen Kanälen. Es liegt also „feste Salzsäure“ in den Kanälen vor. Weiterhin ist anzumerken, dass die vollständige Stapelung der organischen Kationen dazu führt, dass die entstehenden Kanäle kleiner sind und so nur kleine Hydroniumionen-Spezies eingeschlossen werden können.

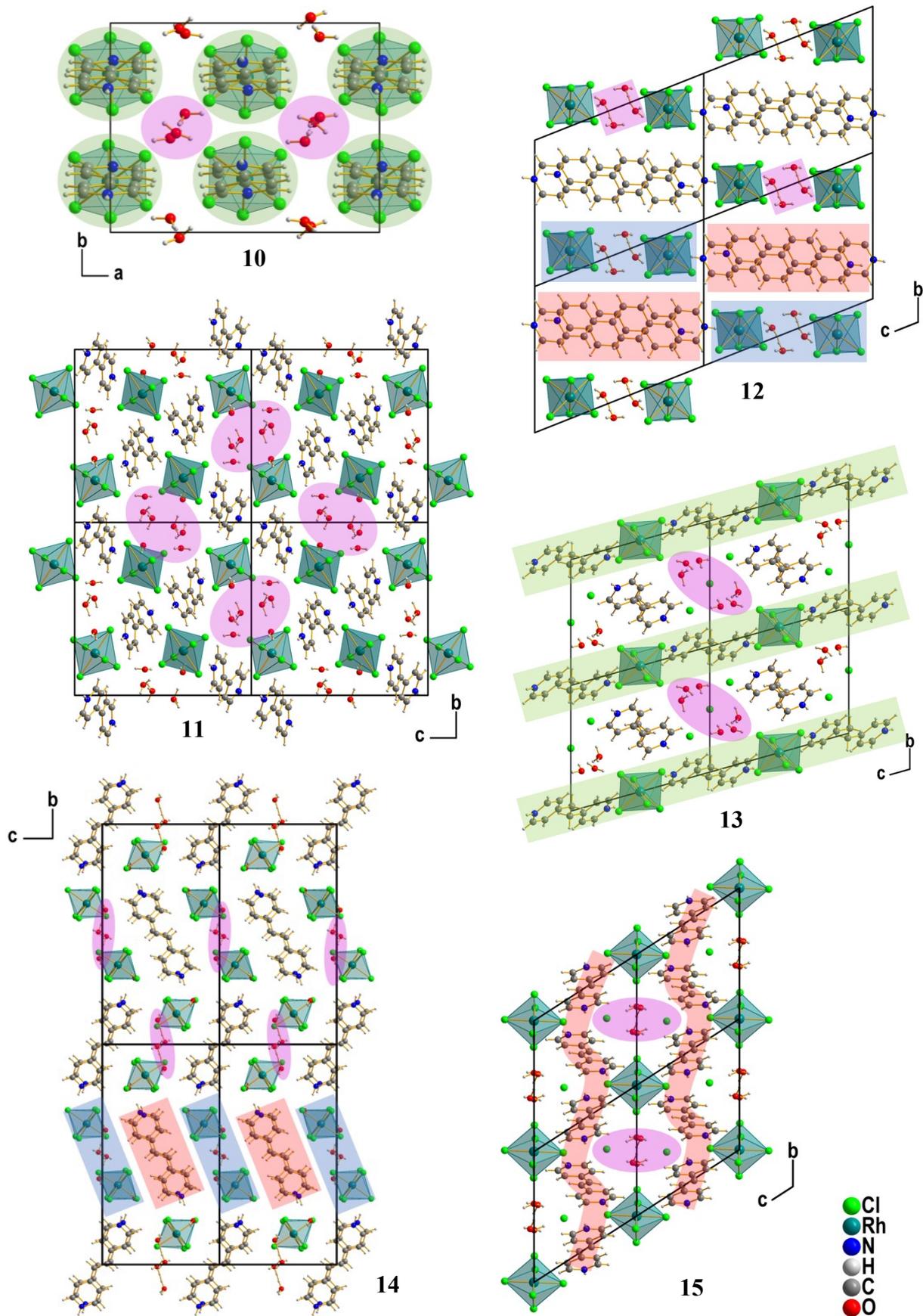


Abbildung 53: Ausschnitte der Festkörperstrukturen von Verbindung 10 bis 15. [Farbschema: lila: Bereich mit Hydroniumionen, grün: Bandstruktur aus Synthone I, rot: hydrophobe Bereiche, blau: hydrophile Bereiche].

Für die Wahl und Verbesserung einer Designstrategie ist diese Erkenntnis allerdings schlecht nutzbar, da die Steuerung einer solchen Stapelung nicht direkt möglich ist. So wurde beispielweise bei Verbindung **14** und **15** dasselbe organische Kation verwendet, eine direkte Stapelung gibt es aber nur bei Verbindung **14**.

### 3.3.8 Einkristallstrukturbestimmung von 26

Verbindung **26** enthält im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen kein Hexahalogenidometallat(III)-Anion, sondern ein Hexacyanidoferrat(III)-Anion. Das Cyanid-Anion wird aufgrund der mit Halogenid-Ionen vergleichbaren chemischen Eigenschaften auch als Pseudohalogenid bezeichnet. Verbindung **26** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/m$ . Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **26**.

Verbindungsnummer	<b>26</b>
Empirische Formel	$C_{34}H_{53}N_{26}O_2Fe_3$
Kristallform, Farbe	Plättchen, orange
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/m$
Gitterparameter	$a = 13,4346(10) \text{ \AA}$ $c = 12,8133(9) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2312,7(4)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_I = 0,0485$ , $wR_2 = 0,0985$
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum[w(F_o^2)]^2}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ $[b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	

Die gewählte asymmetrische Einheit beinhaltet ein halbes Piperazin-1,4-dium-Kation, zwei zu 1/8 beziehungsweise 1/4 vorliegende Hexacyanidoferrat(III)-Anionen und ein zu 1/8 vorliegendes Diaquahydrogenkation. Sie ist in Abbildung 54 dargestellt. Die Lage des Fe2-Atoms kann durch die Wyckhoff-Notation 2a beschrieben werden. Es liegt auf einer  $C_4$ -Achse und einer dazu senkrechten

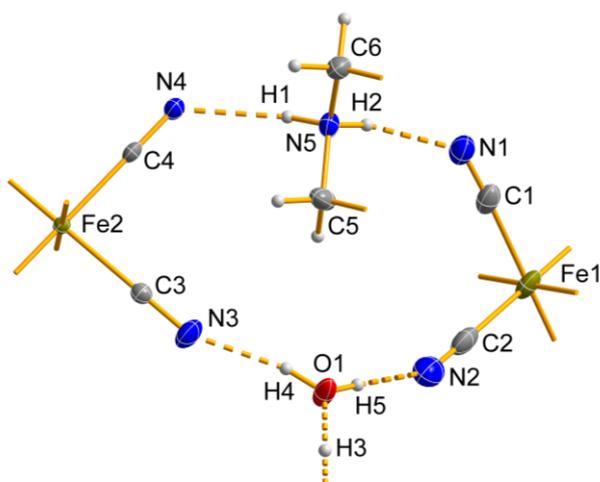


Abbildung 54: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur der Verbindung **26** mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Spiegelebene. Dementsprechend liegt der N3/C3-Cyanidoligand auf einer  $C_4$ -Achse (Wyckhoff-Position 4e) und der N4/C4-Cyanidoligand auf einer Spiegelebene (Wyckhoff-Position 8h). Das Fe1-Atom liegt auf einer  $C_2$ -Achse und einer dazu senkrechten Spiegelebene. Die Lage kann über die Wyckhoff-Notation 4c spezifiziert werden. Die Lage des N2/C2-Cyanidoliganden auf einer Spiegelebene wird durch die Wyckhoff-Position 8h beschrieben. Das zentrale Wasserstoffatom des Diaquahydrogenkations H3 liegt, analog zu dem Fe2-Atom, auf einer  $C_4$ -Achse und einer dazu senkrechten Spiegelebene (Wyckhoff-Position 2b). Das

Diaquahydrogenkation ist also durch die  $4/m$ -Symmetrie über vier Positionen fehlgeordnet. Die zugehörigen Sauerstoff- und Wasserstoffatome O1, H4 und H5 sind daher jeweils zu  $1/4$  besetzt. Alle weiteren Atome liegen in allgemeiner Lage.

Das Piperazin-1,4-dium-Kation liegt auf einer  $C_2$ -Achse, weshalb es nur halb in der asymmetrischen Einheit vorkommt. In Abbildung 54 ist dieses vollständig dargestellt, sodass deutlich wird, dass es in der energetisch günstigsten Konformation, der Sesselkonformation, vorliegt. Die beiden Hexacyanidoferrat(III)-Anionen weisen eine  $4/m$ - beziehungsweise  $2/m$ -Symmetrie auf. Damit sind sie, im Vergleich zu den bisher diskutierten Verbindungen mit Hexahalogenidometallat(III)-Anionen, höhersymmetrische Anionen. Das niedriger symmetrische Fe1-Hexacyanidoferrat(III)-Anion zeigt dabei, wie durch die Symmetrie erwartet, eine stärkere Verzerrung als das Fe2-Hexacyanidoferrat(III)-Anion. Die Umgebung dieser beiden Anionen ist in Abbildung 55 gezeigt.

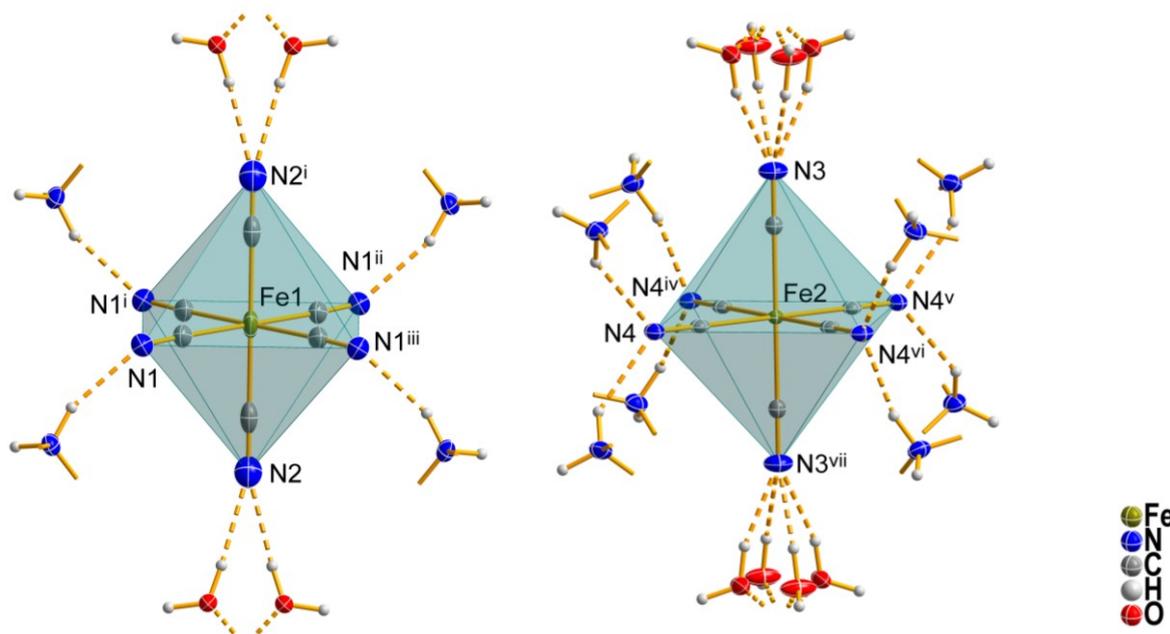


Abbildung 55: Darstellung der zwei Hexacyanidoferrat(III)-Anionen in Verbindung **26** in ihrer kationischen Umgebung. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $2-x, 1-y, z$ ; (ii)  $2-x, 1-y, 2-z$ ; (iii)  $x, y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, y, z$ ; (v)  $1-x, 1-y, z$ ; (vi)  $x, 1-y, z$ ; (vii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ]

Das Hexacyanidoferrat(III)-Anion mit Fe1 als Zentralatom ist im Vergleich zum Hexacyanidoferrat(III)-Anion mit Fe2 als Zentralatom nur von der Hälfte der Kationenfunktionen umgeben. Beide Anionen haben aber gemeinsam, dass die Cyanidoliganden in der äquatorialen Ebene (C1/N1 bzw. C4/N4) ausschließlich Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen sind, die von den organischen Piperazin-1,4-dium-Kationen ausgehen. Die axialen Cyanidoliganden (C2/N2 bzw. C3/N3) sind bei beiden Anionen nur Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der Diaquahydrogenkationen. Da die Diaquahydrogenkationen auf vier Teillagen fehlgeordnet sind, sind die axialen Cyanidoliganden des Fe1-Anions nur für jedes zweite Fe1-Anion in der Festkörperstruktur Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren. Dabei ist es wahrscheinlich, dass für jedes Fe1-Anion jeweils

einer der beiden axialen Cyanidoliganden als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor dient. Bei dem Fe2-Anion sind immer beide axialen Cyanidoliganden durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der Diaquahydrogenkationen verbrückt. Diese deutlich geringere Einbindung des Fe1-Anions in das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk ist Grund für die stärkere Verzerrung des Fe1-Anions im Vergleich zum Fe2-Anion. Die Bindungslängen und -winkel der beiden Hexacyanidoferrat(III)-Anionen sind in Tabelle 37 dargestellt.

Tabelle 37: Bindungslängen und -winkel der zwei Hexacyanidoferrat(III)-Anionen in Verbindung 26.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Fe1-Anion					
Fe1–C1	1,950(3)	C1≡N1	1,149(4)	C1–Fe1–C2	85,6(1)
Fe1–C2	1,947(5)	C2≡N2	1,143(6)	C1 <sup>i</sup> –Fe1–C2	95,4(1)
Fe2-Anion					
Fe2–C3	1,939(5)	C3≡N3	1,151(7)	Alle 90,00° bzw. 180,00°, da 4/m-Symmetrie	
Fe2–C4	1,936(4)	C4≡N4	1,152(5)		
(i) 2–x, 1–y, 2–z					

Bei Betrachtung der Werte fällt auf, dass die Fe–C-Bindungen im Fe1-Anion länger und die C≡N-Bindungen kürzer sind als im Fe2-Anion. Durch die höhere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen, durch die das Fe2-Anion verbrückt ist, wird mehr Elektronendichte in die Wasserstoffbrückenbindungen abgegeben und die C≡N-Bindung dadurch stärker aufgeweitet.

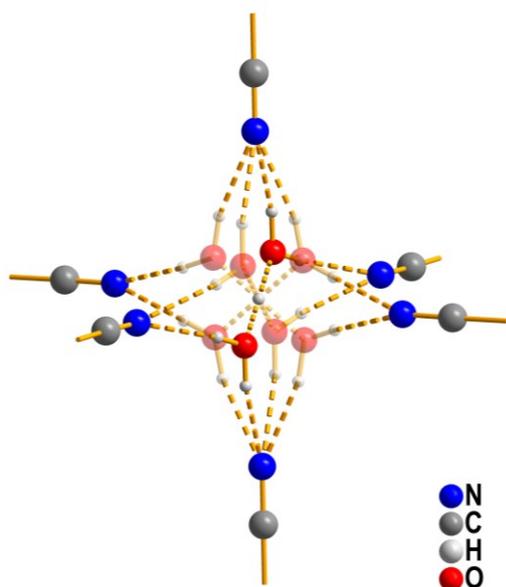


Abbildung 56: Darstellung des fehlgeordneten  $[H_5O_2]^+$ -Ions in seiner anionischen Umgebung. Zur Verbesserung der Übersicht sind die teilbesetzten Lagen des  $[H_5O_2]^+$ -Ions transparent dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen gezeigt.

Das über vier Positionen fehlgeordnete Diaquahydrogenkation ist in Abbildung 56 in seiner anionischen Umgebung gezeigt. Da das Diaquahydrogenkation auf einer  $C_4$ -Achse und einer senkrecht dazu stehenden Spiegelebene liegt, ist eine Verfeinerung mit vier Teillagen mit einem zentralen Wasserstoffatom erforderlich. Der O···O-Abstand liegt mit 2,419(15) Å im erwarteten Bereich für diese Spezies.<sup>[192,243]</sup> Aufgrund eines O···O-Abstands über 2,38 Å und der Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungssystem wird für dieses  $[H_5O_2]^+$ -Ion ein Potentialtopf mit einem Doppelminimumpotential mit einer geringen Barriere zwischen den beiden Minima erwartet. Aufgrund der hohen Symmetrie der Festkörperstruktur ist diese Situation aber nicht verfeinerbar. In seiner Gesamtheit ist es oktaedrisch von Cyanidoliganden der beiden

Hexacyanidoferrat(III)-Anionen umgeben. Wird eine einzelne Fehlordnungsvariante betrachtet, ist diese zwar oktaedrisch von den Cyanidoliganden umgeben, sie bildet aber nur zu vier der sechs umliegenden Cyanidoliganden auch Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die O1–H5-Funktionen, welche an den Wasserstoffbrückenbindungen zu den äquatorialen Cyanidoliganden beteiligt sind, sind „Schaufelrad“- förmig angeordnet. Die Wasserstoffbrückenbindungsparameter sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindung **26**.

D–H...A	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N5–H1...N4	0,90(1)	2,08(2)	2,837(3)	141(3)
N5–H2...N1	0,90(1)	1,98(1)	2,847(3)	161(3)
O1–H3...O1 <sup>i</sup>	1,21(1)	1,21(1)	2,419(15)	180(0)
O1–H4...N3	0,83(1)	1,88(3)	2,689(9)	164(12)
O1–H5...N2	0,83(1)	2,12(2)	2,939(9)	172(13)

(i) 1–x, 1–y, 2–z

Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen organischen Kationen und Hexacyanidoferrat(III)-Anionen entsteht ein wellenförmiges Bandmuster. Dieses ist in Abbildung 57 dargestellt. Es besteht aus aneinandergereihten Ringsystemen, die durch das Graph-Set  $R_4^3(18)$  charakterisiert werden können. Das wellenförmige Bandmuster erstreckt sich dabei entlang der *c*-Achse. Die Hexacyanidoferrat(III)-Anionen sind Knotenpunkte, an denen mehrere dieser wellenförmigen Bandmotive zu einem porösen Wirtsgitter zusammengesetzt sind. Die Poren besitzen dabei eine rechteckige Form und werden durch den „Wellenbauch“ zweier gegensätzlich verlaufender Bandmotive gebildet. In ihnen liegen die Diaquahydrogenkationen. Auffällig ist, dass sich die Wasserstoffbrückenbindungen von den Diaquahydrogenkationen zu den Hexacyanidoferrat(III)-Anionen, abgeschätzt am H...A-Abstand und dem D–H...A-Winkel, nicht nennenswert von denen ausgehend der Piperazin-1,4-dium-Kationen unterscheiden. Da die Diaquahydrogenkationen aufgrund ihrer Fehlordnung aber immer nur zu vier statt zu allen sechs umgebenden Cyanidoliganden eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden können, ist ihre Einbindung in den Festkörperverbund lockerer als die der organischen Kationen. Da so poröses Wirtsgitter und Gastspezies sinnvoll unterschieden werden können, kann Verbindung **26** als Clathrat aufgefasst werden. Die Synthetisierbarkeit von Verbindung **26** zeigt, dass über die Anpassung der Designstrategie, bei der nun das Pseudohalogenid Cyanid statt Halogeniden als Ligand verwendet wird, tatsächlich eine supramolekulare Gerüstverbindung mit eingeschlossenen Hydroniumionen synthetisiert werden konnte. Bisher konnte mit der hier verwandten Designstrategie über die Verwendung von Halogeniden als Liganden und Eisen als Zentralatom nur das Piperazin-1,4-dium-triaquatrchloridoferrat(III)-dichlorid erhalten werden.<sup>[94]</sup> Interessant ist, dass sich bei der Verwendung des Hexacyanidoferrat(III)-Anions als Baustein im Sinne des Crystal Engineerings eine grundlegend andere Verbindungszusammensetzung und Festkörperstruktur ergibt, als bei der Verwendung des Hexachloridorhodat(III)-Anions. Über die Verwendung dieses Anions kann das Tris(piperazin-1,4-

dium)-bis(tetraaquahydrogen)-dihexachloridorhodat(III)-dichlorid-hydrat erhalten werden.<sup>[92]</sup> Ein möglicher Grund für die Ausbildung einer neuen beziehungsweise nicht strukturverwandten Verbindung kann die Größe der verwendeten Anionen sein. Das Hexacyanidoferrat(III)-Anion ist aufgrund des längeren Zentralatom/Ligand-Abstandes deutlich größer als das Hexachloridorhodat(III)-Anion.

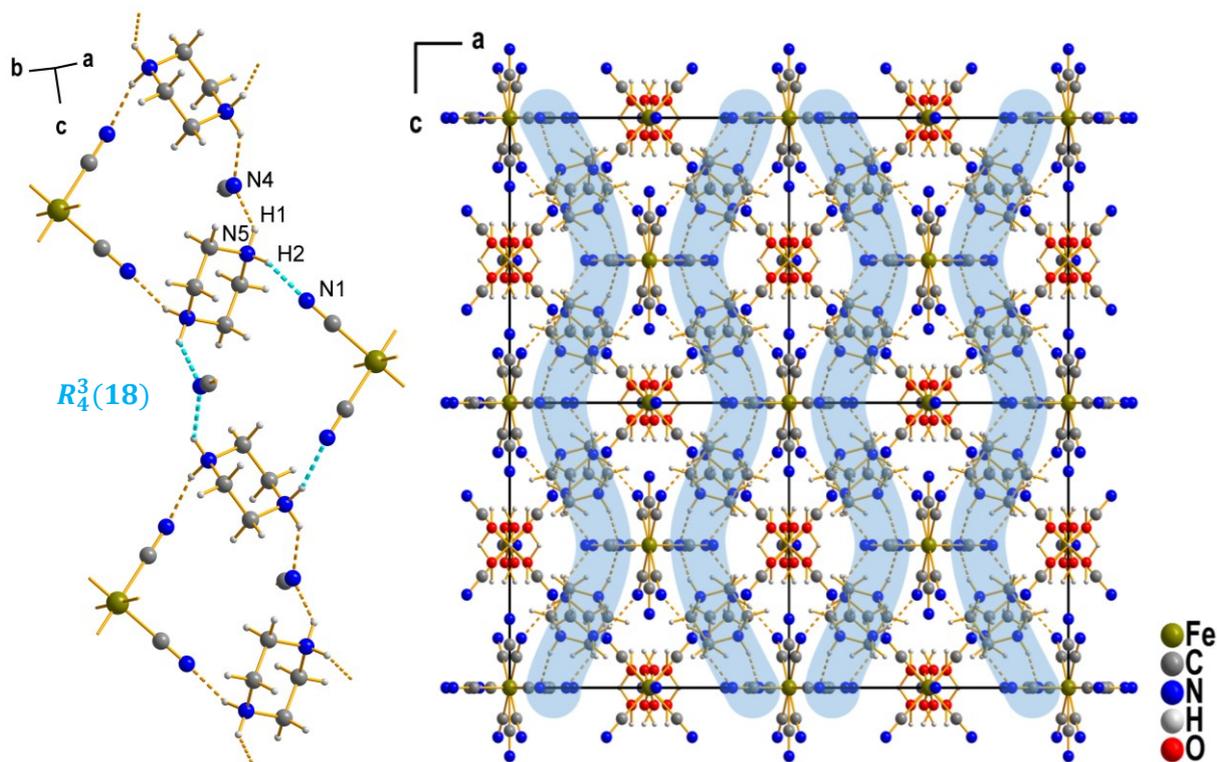


Abbildung 57: Darstellung eines Ausschnitts des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen organischen Kationen und Hexacyanidoferrat(III)-Anionen (links) und eines Ausschnitts der Festkörperstruktur (rechts), in der das links gezeigte Wasserstoffbrückenbindungssystem blau hervorgehoben ist. Wasserstoffbrückenbindungen sind in Form von fragmentierten Stäben gezeigt und teilweise nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt.

## 3.3.9 Einkristallstrukturbestimmung von 16 und 17

Die Verbindungen **16** und **17** kristallisieren beide im monoklinen Kristallsystem. Verbindung **16** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$  und Verbindung **17** in der höhersymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In Tabelle 39 sind die wichtigsten kristallographischen Daten der beiden Verbindungen zusammengefasst. Eine Besonderheit dieser Verbindungen ist, dass Verbindung **17** durch den Kontakt mit Luftfeuchtigkeit direkt aus Verbindung **16** erhalten werden kann. Wie aus der empirischen Formel ersichtlich, reagiert Verbindung **16** mit zwei Äquivalenten Wasser zu Verbindung **17**. Dabei wird aus dem in Verbindung **16** enthaltenem Tetrachloridoferrat(III)-Anion ein Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anion. Dieses konnte bisher nur in zwei Kristallstrukturen beschrieben werden.<sup>[103,105]</sup> Ein verwandter Komplexbaustein, das Diaquatetrachloridoferrat(II)-Anion, ist bisher nur in einer Kristallstruktur bekannt.<sup>[106]</sup>

Tabelle 39: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung 16 und 17.

Verbindungsnummer	16	17
Empirische Formel	$C_{10}H_{32}N_4FeCl_7$	$C_{10}H_{36}N_4O_2FeCl_7$
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb	Plättchen, orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe; Flack-Parameter	$P2_1$ ; 0,112(13)	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 9,530(2) \text{ \AA}$ $b = 9,480(2) \text{ \AA}$ $c = 24,655(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90,168(9)^\circ$	$a = 18,5063(8) \text{ \AA}$ $b = 6,6427(3) \text{ \AA}$ $c = 20,5315(9) \text{ \AA}$ $\beta = 110,597(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2227,5(8)	2362,6(2)
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	4
Endgültige R-Werte [ $>2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_1 = 0,0226$ , $wR_2 = 0,0510$	$R_1 = 0,0190$ , $wR_2 = 0,0523$

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

Die asymmetrischen Einheiten von Verbindung **16** und **17** sind in Abbildung 58 beziehungsweise Abbildung 59 dargestellt.

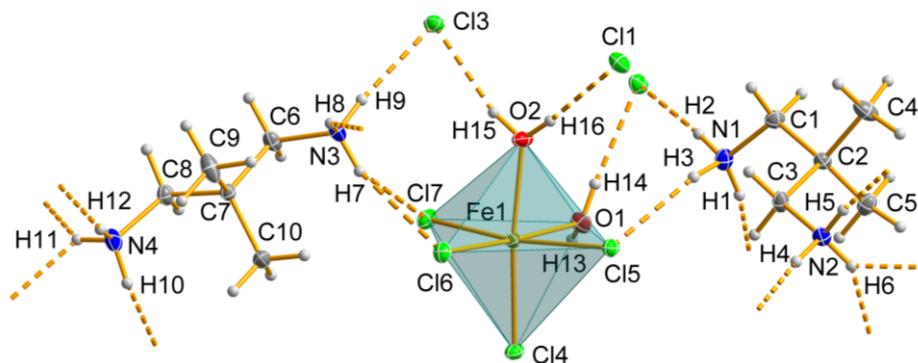


Abbildung 58: Gewählte asymmetrische Einheit der Verbindung **17** mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

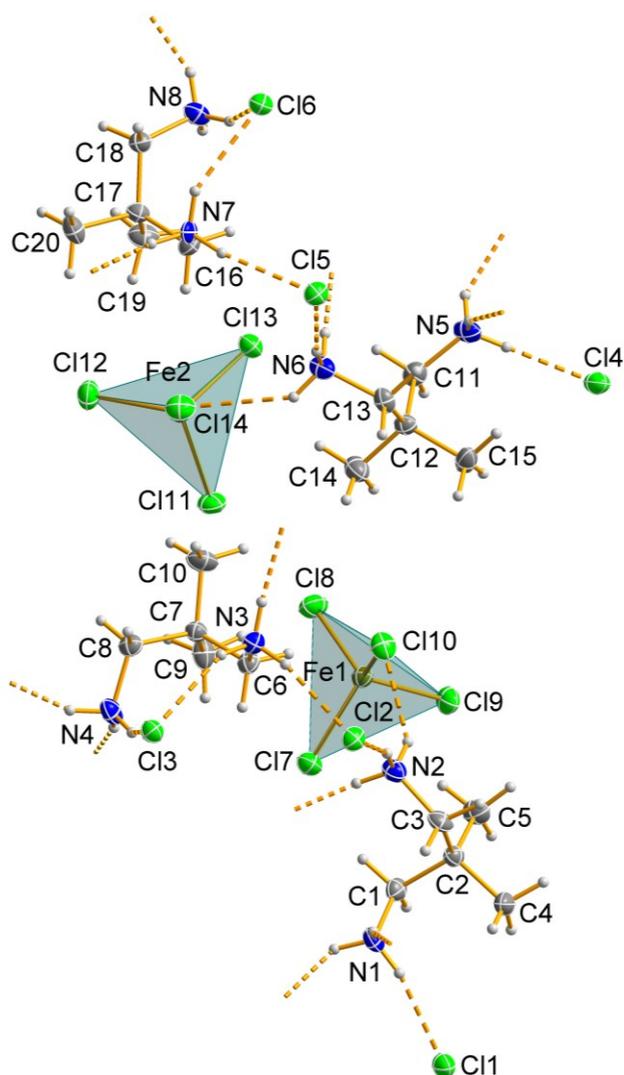


Abbildung 59: Gewählte asymmetrische Einheit der Verbindung **16** mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Übersichtsgründen sind nur die Nicht-Wasserstoffatome beschriftet.

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **16** enthält vier 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen, zwei Tetrachloridoferrat(III)-Anionen und sechs freie Chloridionen. In der asymmetrischen Einheit von **17** sind zwei 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen, ein Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anion und drei freie Chloridionen. Alle Atome beider Verbindungen liegen in allgemeiner Lage.

Die 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen liegen in den Verbindungen **16** und **17** in unterschiedlicher Konformation vor. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 für die Verbindungen **1** und **2** beschrieben, liegt die vollständig *antiperiplanare* Konformation der 1,3-Diammoniopropankette des 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kations energetisch im globalen Minimum.<sup>[188]</sup> Die *anti-gauche*-Konformation bildet das energetisch nächst günstigste lokale Minimum. Jeweils eines der kristallographisch unabhängigen organischen Kationen in Verbindung **17** weist eine der genannten Konformationen auf. Die genauen Torsionswinkel sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Die organischen Kationen in Verbindung **16** zeigen alle eine *gauche-gauche*-Konformation der 1,3-Diammoniopropankette, welche energetisch 25 kJ/mol über der Konformation des globalen Minimums (vollständig antiperiplanar) liegt. Ein Grund für die Ausbildung der energetisch wenig günstigen *gauche-gauche*-Konformation kann die Entstehung eines komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems im Festkörper sein. Durch die *gauche-gauche*-Konformation zeigen die beiden Ammoniofunktionen eines organischen Kations in die entgegengesetzte Richtung und sind dabei im Vergleich zu den energetisch günstigeren Konformationen weniger weit voneinander entfernt. Wenn dadurch besonders stabile oder vielfältige Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht werden, kann dies die Bildung einer *gauche-gauche*-Konformation erklären.

Tabelle 40: Ausgewählte Torsionswinkel der 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen in Verbindung 16 und 17.

16		17	
Bindung	Torsionswinkel [°]	Bindung	Torsionswinkel [°]
N1–C1–C2–C3	–65,2(4)	N1–C1–C2–C3	–57,0(1)
C1–C2–C3–N2	–62,8(4)	C1–C2–C3–N2	–171,9(1)
N3–C6–C7–C8	–63,0(4)	N3–C6–C7–C8	–178,8(1)
C6–C7–C8–N4	–63,8(4)	C6–C7–C8–N4	–178,1(1)
N5–C11–C12–C13	65,4(4)		
C11–C12–C13–N6	62,1(4)		
N7–C16–C17–C18	62,9(4)		
C16–C17–C18–N8	63,8(4)		

In Verbindung **16** liegen zwei kristallographisch unabhängige Tetrachloridoferrat(III)-Anionen vor. Die beiden tetraedrischen Komplexe sind leicht verzerrt, wobei die Abstandsvariation innerhalb des jeweiligen Komplexanions zwischen 2,17 Å und 2,21 Å liegt. Die mittleren Fe–Cl-Abstände liegen mit 2,189 Å (Fe1-Komplex) und 2,188 Å (Fe2-Komplex) nah am Literaturwert von 2,185 Å.<sup>[103,244]</sup> Die Cl–Fe–Cl-Winkel variieren von 105,8° bis 112,7° und liegen damit im erwarteten Bereich für ein leicht verzerrtes Tetrachloridoferrat(III)-Anion.<sup>[103,244–247]</sup>

Das Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anion in Verbindung **17** besitzt im Gegensatz zu den zwei bisher bekannten Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anionen, keine *trans*-ständig, sondern *cis*-ständig angeordnete Wasserliganden.<sup>[103,105]</sup> Es handelt sich hier also um eine im Festkörper bislang unbekannte Anionenspezies, welche bisher nur in theoretischen Rechnungen zum Thema „Eisen(III)-Hydrolyse und Chloridkomplexierung in hydrothermalen Lösungen“ vorgekommen ist.<sup>[248]</sup>

Tabelle 41: Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel des *cis*-Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anions in Verbindung 17.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Fe1–O1	2,0986(9)	O1–Fe1–O2	83,59(4)
Fe1–O2	2,0665(9)	O1–Fe1–Cl6	175,37(3)
Fe1–Cl4	2,2892(3)	O2–Fe1–Cl6	92,45(3)
Fe1–Cl5	2,4384(4)	O2–Fe1–Cl4	173,68(3)
Fe2–Cl6	2,3038(3)	O2–Fe1–Cl5	84,09(3)
Fe2–Cl7	2,3287(4)	Cl5–Fe1–Cl7	171,67(1)

Die in Tabelle 41 zusammengefassten Fe–O- und Fe–Cl-Bindungslängen entsprechen, im Vergleich mit den bereits literaturbekannten *trans*-Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anionen, den Erwartungen.<sup>[103,105]</sup> Auch der deutliche Unterschied zwischen der minimalen und maximalen Fe–Cl-Bindungslänge ist in der Literatur bereits für das *trans*-Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anion in Bis(1,4-dimethylpiperazin-1,1-dium)-diaquatetrachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)-dichlorid beobachtet worden.<sup>[103]</sup> Die *cis*-ständigen Wasserliganden sind zueinander geneigt, sodass der O1–Fe1–O2-Winkel der spitzeste Winkel in diesem Ion ist. Aufgrund der unterschiedlichen Ligandenspezies und den damit

einhergehenden unterschiedlichen Fe–O bzw. Fe–Cl-Bindungslängen, handelt es sich um ein deutlich verzerrtes, oktaedrisches Komplexanion.

In Verbindung **16** hält ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk die einzelnen Bausteine des Festkörpers zusammen. Dabei kann ein  $C_4^2(8)$ -Kettenmotiv als zentrales Wasserstoffbrückenbindungsmuster identifiziert werden. Es handelt sich um ein  $C_4^2(8)$ -Kettenmotiv der Periodizität vier, da es aus den vier unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen N5–H13···Cl4, N8–H23···Cl4<sup>v</sup>, N8–H22···Cl6<sup>viii</sup> und N5–H15···Cl6<sup>vi</sup> besteht. In Abbildung 60 ist dieses Wasserstoffbrückenbindungsmuster türkis und pink eingefärbt, wodurch der Verlauf um die ebenfalls eingezeichneten  $2_1$ -Schraubenachsen deutlich wird. Die pinke Variante entspricht also der türkisen Variante, wenn diese um  $180^\circ$  gedreht und um  $1/2$  entlang der  $2_1$ -Schraubenachse translatiert wird. Mit Bindungswerten zwischen 0,12 und 0,18 sind die Wasserstoffbrückenbindungen dieses Systems als mäßig stark einzuschätzen. Vergleichswerte sind hier die mäßig starke Wasserstoffbrückenbindung in Eis I<sub>h</sub> mit  $s = 0,12$  und die mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung in HF mit  $s = 0,21$ . Die einzelnen  $C_4^2(8)$ -Kettenmotive sind durch einfache Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft.

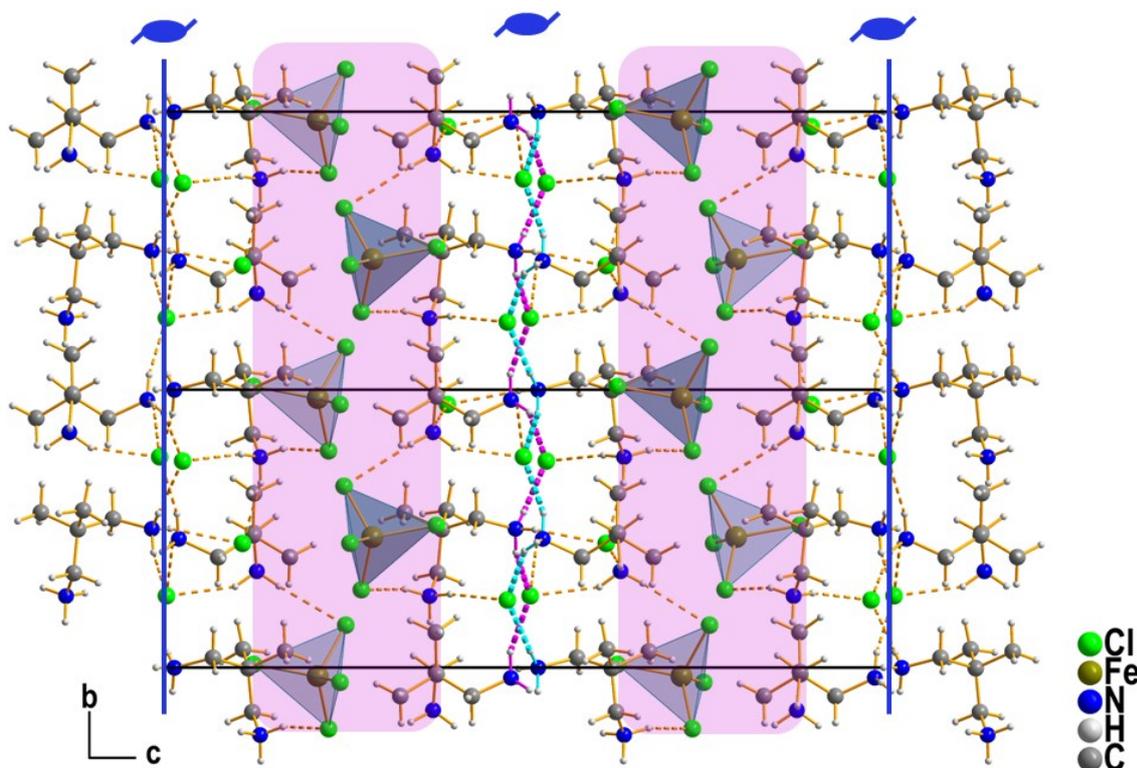


Abbildung 60: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **16** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen) und lila hervorgehobenen Schichten der Tetrachloridoferrat(III)-Anionen. Pink und türkis eingefärbte Wasserstoffbrückenbindungen gehören zu einem  $C_4^2(8)$ -Graph-Set.  $2_1$ -Schraubenachsen sind eingezeichnet.

## Eigene Ergebnisse I

Tabelle 42: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 16 und 17, sowie berechnete Bindungswinkel (Parameter: H–Cl:  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ). [ $D-H$ -Abstände:  $N-H = 0,910(4)$  Å].

D–H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]	s
<b>16</b>				
N1–H1···Cl3 <sup>i</sup>	2,46(2)	3,309(4)	155(4)	0,12
N1–H2···Cl2 <sup>i</sup>	2,50(3)	3,178(3)	132(3)	0,11
N1–H3···Cl1	2,29(2)	3,159(4)	159(5)	0,17
N2–H4···Cl2	2,21(2)	3,092(4)	162(4)	0,19
N2–H5···Cl10	2,57(3)	3,373(3)	148(4)	0,10
N2–H6···Cl1 <sup>ii</sup>	2,31(2)	3,189(4)	161(4)	0,16
N3–H7···Cl2	2,27(1)	3,160(3)	165(4)	0,17
N3–H8···Cl9 <sup>iii</sup>	2,66(1)	3,562(3)	176(4)	0,08
N3–H9···Cl3	2,35(2)	3,177(3)	151(4)	0,15
N4–H10···Cl3 <sup>iv</sup>	2,42(2)	3,297(4)	162(4)	0,13
N4–H11···Cl3	2,46(3)	3,229(4)	142(5)	0,12
N4–H12···Cl1 <sup>v</sup>	2,32(2)	3,179(4)	157(4)	0,16
N5–H13···Cl4	2,26(1)	3,154(4)	167(5)	0,18
N5–H14···Cl5 <sup>vi</sup>	2,46(3)	3,182(3)	137(4)	0,12
N5–H15···Cl6 <sup>vi</sup>	2,47(2)	3,311(4)	154(4)	0,12
N6–H16···Cl5	2,20(1)	3,093(4)	166(4)	0,20
N6–H17···Cl4 <sup>vii</sup>	2,31(1)	3,202(3)	168(5)	0,16
N6–H18···Cl14	2,60(3)	3,359(4)	141(4)	0,09
N7–H19···Cl6	2,37(2)	3,174(3)	148(4)	0,14
N7–H20···Cl11 <sup>iii</sup>	2,68(1)	3,562(3)	164(3)	0,08
N7–H21···Cl5	2,26(1)	3,149(3)	166(4)	0,18
N8–H22···Cl6 <sup>viii</sup>	2,46(2)	3,299(4)	153(4)	0,12
N8–H23···Cl4 <sup>v</sup>	2,36(2)	3,185(4)	151(4)	0,15
N8–H24···Cl6	2,48(4)	3,226(4)	140(5)	0,12
<b>17</b>				
N1–H1···Cl1 <sup>i</sup>	2,36(1)	3,2482(13)	165(2)	0,15
N1–H2···Cl2	2,28(1)	3,1768(12)	170(2)	0,17
N1–H3···Cl5	2,34(1)	3,2127(12)	160(2)	0,15
N2–H4···Cl1 <sup>ii</sup>	2,29(1)	3,1942(12)	172(1)	0,17
N2–H5···Cl6 <sup>ii</sup>	2,44(1)	3,3391(12)	173(2)	0,13
N2–H6···Cl4 <sup>iii</sup>	2,57(1)	3,1694(12)	125(1)	0,10
N2–H6···Cl5 <sup>iii</sup>	2,57(1)	3,3962(12)	152(1)	0,10
N3–H7···Cl6	2,60(1)	3,4317(13)	152(1)	0,09
N3–H7···Cl7	2,72(2)	3,2779(12)	121(1)	0,07
N3–H8···Cl4 <sup>iv</sup>	2,44(1)	3,2258(13)	144(1)	0,13
N3–H9···Cl3	2,23(1)	3,1279(12)	170(2)	0,19
N4–H10···Cl2 <sup>v</sup>	2,71(1)	3,4520(14)	140(2)	0,08
N4–H11···Cl2 <sup>vi</sup>	2,45(1)	3,2333(14)	144(2)	0,12
N4–H11···Cl3 <sup>vii</sup>	2,81(2)	3,3581(13)	120(2)	0,06
N4–H12···Cl2 <sup>vii</sup>	2,54(1)	3,3746(14)	154(2)	0,10
O1–H13···Cl3 <sup>i</sup>	2,38(1)	3,1484(10)	155(2)	0,15
O1–H14···Cl2	2,26(1)	3,0846(10)	171(2)	0,17
O2–H15···Cl3	2,23(1)	3,0466(10)	168(2)	0,17
O2–H16···Cl1	2,28(1)	3,1073(10)	175(2)	0,16

**16:** (i)  $-x+2, y+1/2, -z$ ; (ii)  $-x+2, y-1/2, -z$ ; (iii)  $x, y-1, z$ ; (iv)  $-x+1, y+1/2, -z$ ; (v)  $x-1, y-1, z$ ; (vi)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (vii)  $-x+1, y-1/2, -z+1$ ; (viii)  $-x, y+1/2, -z+1$ ; **17:** (i)  $x, y+1, z$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $x, y-1, z$ ; (v)  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (vii)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

Bemerkenswert ist, dass die Tetrachloridoferrat(III)-Anionen nur über jeweils zwei der vier Chloridoliganden, nämlich Cl9 und Cl10 beziehungsweise Cl11 und Cl14, in das komplexe Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk eingebunden sind. Die Bindungswerten der entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen  $s = 0,08$  und  $s = 0,10$ , weshalb es sich um schwache Wasserstoffbrückenbindungen handelt.

Zusammengefasst sind die Tetrachloridoferrat(III)-Anionen also weder durch starke Wasserstoffbrückenbindungen, noch über viele kooperativ wirkende schwache Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörper integriert. Sie sind in Schichten entlang der *b*- und *a*-Achse in der Festkörperstruktur angeordnet. Diese Schichten aus anorganischen Komplexionen sind entlang der *b*-Achse mit Schichten aus den 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen abwechselnd gestapelt.

Der grundlegende Festkörperaufbau von Verbindung **17** ist mit dem von Verbindung **16** verwandt. Beide Verbindungen besitzen ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungssystem, in dem ein zentrales Motiv um die  $2_1$ -Schraubenachse verläuft. Bei Verbindung **17** handelt es sich aber nicht um ein  $C_4^2(8)$ -Kettenmotiv, sondern um ein  $C_2^1(4)$ -Kettenmotiv der Periodizität zwei. Die Wiederholungseinheit ist also nur halb so lang. Aufgrund der direkten Verbrückung durch einfache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei dieser  $C_2^1(4)$ -Kettenmotive, entsteht ein „Leiter“-Motiv, wobei die Kettenmotive die Leiterholme bilden. In Abbildung 61 sind zwei der  $C_2^1(4)$ -Kettenmotive, welche durch die  $2_1$ -Schraubenachse aufeinander abgebildet werden können, pink bzw. türkis markiert. Das „Leiter“-Motiv breitet sich entlang der kristallographischen *b*-Achse beziehungsweise der  $2_1$ -Schraubenachse aus. Aufgrund der zwei Wasserliganden und der von diesen Liganden gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen, ist das *cis*-Diaquatetrachloridoferrat(III)-Anion im Vergleich zu den Tetrachloridoferrat(III)-Anionen in Verbindung **16** deutlich fester in das Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebunden. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem erstreckt sich hier also gleichmäßig über den gesamten Festkörper, statt hauptsächlich in einer Schicht ausgebreitet zu sein. Wie auch in Verbindung **16**, kann in Verbindung **17** eine abwechselnde Schichtung der anorganischen Komplexionen und der 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-Kationen entlang der *c*-Achse beobachtet werden. Beide Verbindungen sind also anorganisch-organische Hybridmaterialien mit ausgeprägter Schichtstruktur. Die mangelnde Einbindung der Tetrachloridoferrat(III)-Anionen in das Wasserstoffbrückenbindungssystem von **16** wird der Grund für die Weiterreaktion zur stabileren Verbindung **17** unter Raumluft sein.

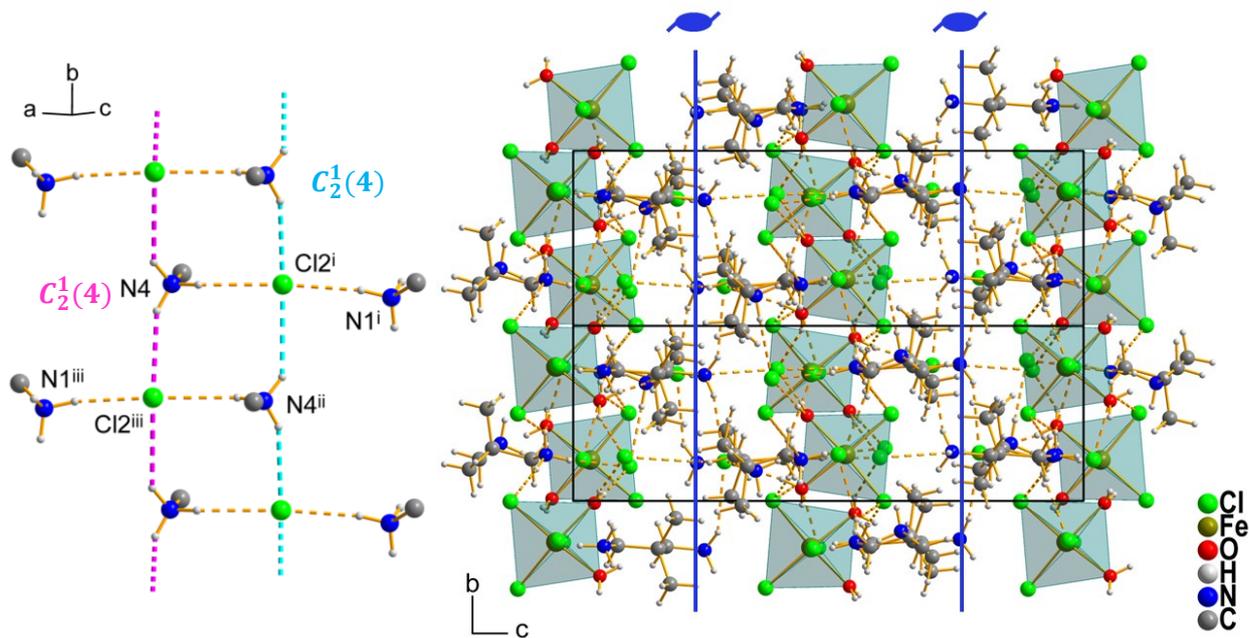


Abbildung 61: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems (links) und Ausschnitt aus der Festkörperstruktur (rechts) von Verbindung 17. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen eingezeichnet und entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt. Links sind die organischen Kationen auf die am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligte Ammoniofunktion reduziert dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ ].

### 3.3.10 Einkristallstrukturbestimmung der Verbindungen 19, 20, 21, 23 und 25

In diesem Kapitel werden die fünf Verbindungen **19**, **20**, **21**, **23** und **25** strukturell diskutiert. Sie alle haben ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion als Komplexanion. Die enthaltenen organischen Kationen unterscheiden sich und es sind keine Hydroniumionen enthalten.

Besonders hervorzuheben ist hier, dass Verbindung **19** mit dem Cyclohexan-1,2-diammonium-Kation das gleiche organische Kation wie Verbindung **18** enthält. Da zur Synthese von Verbindung **19** aber enantiomerenreines (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid statt einem Isomergemisch verwendet wurde, ist mit Verbindung **19** eine grundlegend anders aufgebaute Verbindung erhalten worden.

In Tabelle 43 sind ausgewählte kristallographische Daten zu den Verbindungen **19-21**, **23** und **25** zusammengefasst.

Tabelle 43: Ausgewählte kristallographische Daten zu den Verbindungen **19-21**, **23** und **25**.

Verbindungsnummer	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> FeCl <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> FeCl <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> Cl <sub>13</sub>
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb	Nadel, gelb	Plättchen, gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe; Flack-Parameter	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub> ; 0,00(1)	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub> ; 0,000(4)
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,6138(12) Å <i>b</i> = 7,5230(5) Å <i>c</i> = 13,5721(9) Å	<i>a</i> = 6,850(1) Å <i>b</i> = 14,528(2) Å <i>c</i> = 17,082(2) Å <i>β</i> = 91,142(6)	<i>a</i> = 12,244(2) Å <i>b</i> = 16,357(2) Å <i>c</i> = 18,146(2) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1798,4(2)	1699,5(4)	3634,1(8)
<i>Z</i>	2	4	4
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] [a, b]	<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> = 0,0309, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0715	<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> = 0,0245, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0584	<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> = 0,0201, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0479
Verbindungsnummer	<b>23</b>	<b>25</b>	
Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> FeCl <sub>5</sub>	
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb	Plättchen, gelb	
Kristallsystem	monoklin	triklin	
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterparameter	<i>a</i> = 10,1663(4) Å <i>b</i> = 6,9273(33) Å / <i>β</i> = 107,390(2)° <i>c</i> = 16,3526(6) Å	<i>a</i> = 7,2675(3) Å / <i>α</i> = 72,873(2)° <i>b</i> = 8,1217(3) Å / <i>β</i> = 85,686(2)° <i>c</i> = 11,7291(5) Å / <i>γ</i> = 77,924(2)°	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1098,99(8)	646,89(5)	
<i>Z</i>	2	2	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] [a, b]	<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> = 0,0268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0630	<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> = 0,0247, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0555	
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum[(wF_o^2)^2]}}$ $w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)}$ $P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$ $[b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$			

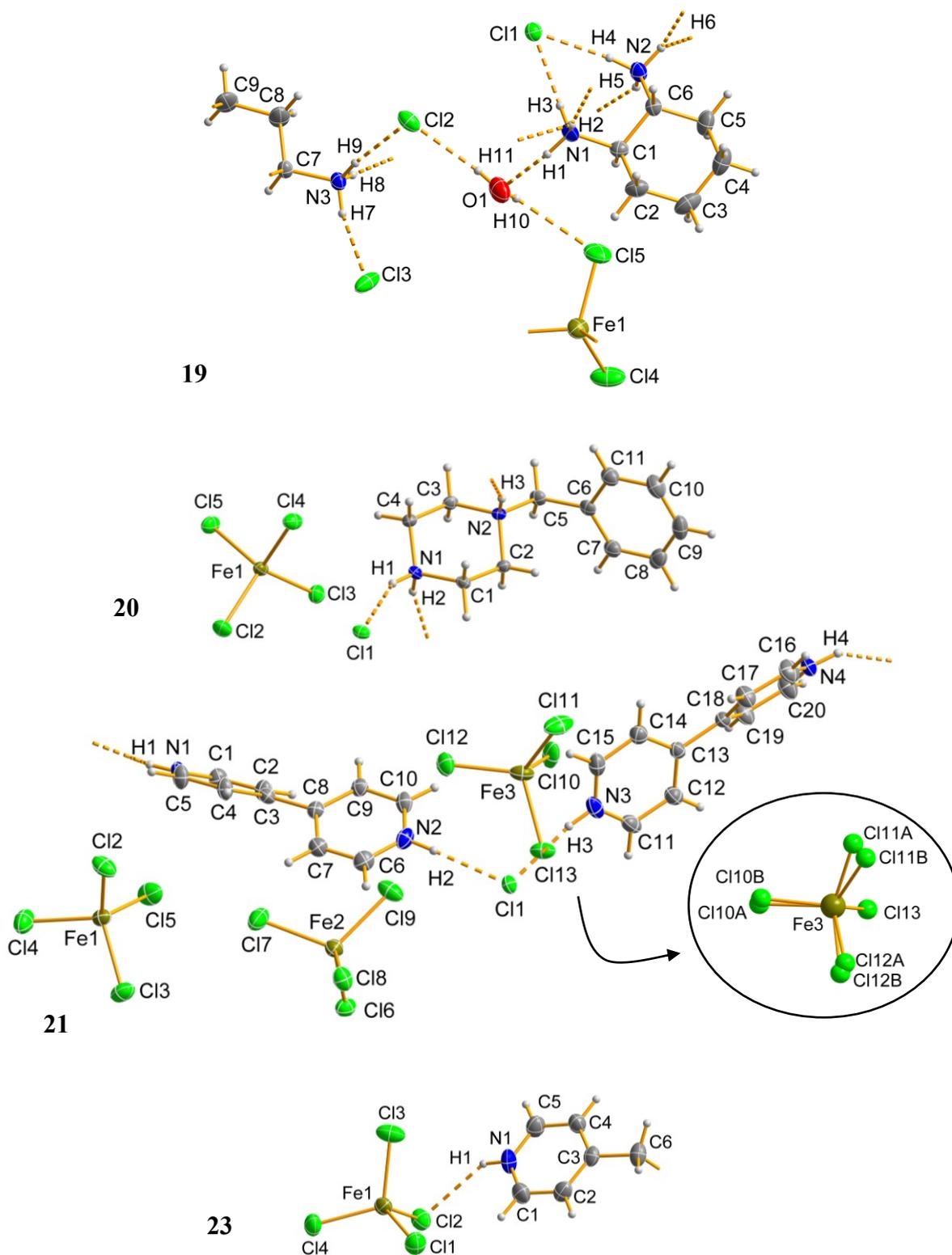


Abbildung 62: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheiten von **19**, **20**, **21** und **23** mit Atombeschriftungen und klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für Verbindung **21** ist die Fehlordnung der Chloridoliganden des Fe<sup>3+</sup>-Tetrachloridoferrat(III)-Anions separat als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Das Ellipsoid-Modell zeigt die höher besetzte Fehlordnungsvariante.

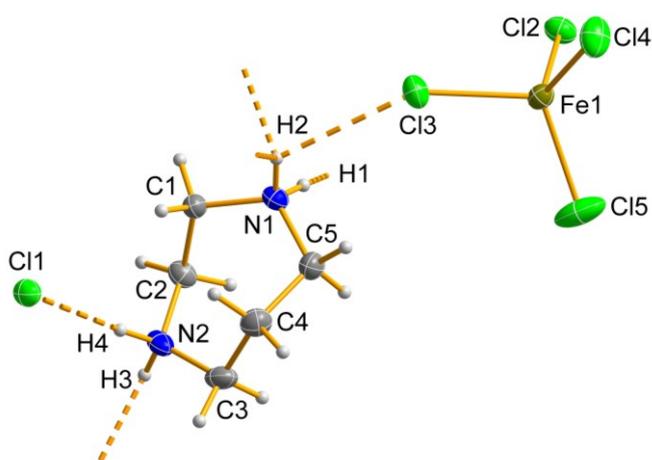


Abbildung 63: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von **25** mit Atombeschriftungen und klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die hier diskutierten Verbindungen enthalten alle eine organische Kationenspezies sowie ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion als Bausteine im Rahmen des Crystal Engineerings. Mit Ausnahme von Verbindung **23** sind in allen Verbindungen auch freie Chloridionen als Bausteine enthalten. In Verbindung **19** ist überdies Wasser in die Festkörperstruktur eingebaut worden. Die gewählten asymmetrischen Einheiten von Verbindung **20** und **25** enthalten jeweils ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion, ein freies Chloridion und ein Molekül der jeweils zur Synthese verwendeten organischen Kationenspezies (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63). Dabei liegen alle Atome in allgemeiner Lage. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **19** enthält eineinhalb (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-Kationen, ein halbes Tetrachloridoferrat(III)-Anion, ein Wassermolekül und zweieinhalb freie Chloridanionen. Das Cl3-Ion sowie das Fe1-Zentralatom des Tetrachloridoferrat(III)-Anions liegen jeweils auf einer  $C_2$ -Achse und können mit der Wyckhoff-Notation 2b beziehungsweise 2a näher spezifiziert werden. Alle weiteren Atome befinden sich in allgemeiner Lage. In der asymmetrischen Einheit von Verbindung **23** sind ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion und ein halbes organisches Kation enthalten. Alle Atome liegen in allgemeiner Lage. Das 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation liegt auf einem Inversionszentrum, weshalb es nur halb in der asymmetrischen Einheit vorkommt. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **21** umfasst zwei organische Kationen, drei Tetrachloridoferrat(III)-Anionen und ein freies Chloridion, wobei alle Atome in allgemeiner Lage liegen. Die Chloridoliganden Cl11, Cl12 und Cl13 sind jeweils auf zwei Positionen fehlgeordnet. Die beiden Teillagen sind in Abbildung 62 separat zur asymmetrischen Einheit im Kugel-Stab-Modell dargestellt, da die einzelnen Teillagen so nah zusammenliegen, dass eine Darstellung als Ellipsoid-Modell nicht möglich ist. Die Variante A hat einen Besetzungsfaktor von 0,51(3), die Variante B dementsprechend einen Besetzungsfaktor von 0,49(3).

Die bereits diskutierten Verbindungen **3**, **4**, **18**, **8**, **10**, **11** und **13** enthalten gleichartige organische Kationenspezies wie die in diesem Kapitel behandelten Verbindungen **19**, **20**, **21** und **23**. Dementsprechend wurden Flexibilität und Konformation dieser Kationenspezies bereits ausführlich diskutiert, weshalb in diesem Kapitel die Konformation dieser Bausteine kurz diskutiert und mit bereits in dieser Arbeit beschriebenen Konformationsbeispielen aus dieser Arbeit verglichen werden soll. Die Cyclohexanringe der beiden (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-Kationen in **19** liegen, wie die Cyclohexanringe der Kationen in **3**, **4** und **18**, in der energetisch günstigsten Konformation, der

Sesselkonformation<sup>[199]</sup> vor. Der Piperazyrest des organischen 1-Benzylpiperazin-1,4-dium-Kations in **20** liegt ebenfalls in einer Sesselkonformation vor. Um die Ausrichtung des Phenylrings zum Piperazyrling zu charakterisieren, werden Ebenen durch die jeweiligen Ringe gelegt und die Diederwinkel bestimmt. Für die Piperazyrlinge wird dazu die Cremer-Pople-Ebene gewählt.<sup>[214,215]</sup> Es ergibt sich ein Diederwinkel von  $84,37(7)^\circ$ , welcher im Rahmen der Bandbreite der in Verbindung **8** gefundenen Diederwinkel für dieses Kation von  $76,6(1)^\circ$  bis  $88,5(1)^\circ$  liegt. Das (4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium-Kation ist ein starrer und linearer Baustein. Konformationsänderungen sind nur über die Verdrehung der beiden Pyridylringe möglich. In Verbindung **21** betragen die Diederwinkel zwischen den Ringebenen bei den beiden kristallographisch unabhängigen (4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium-Kationen  $45,0(2)^\circ$  (N1/N2-Kation) und  $43,8(2)^\circ$  (N3/N4-Kation). Damit sind die Pyridylringe jeweils deutlich stärker verdreht als bei den (4,4'-Bipyridin)-1,1'-dium-Kationen in den Verbindungen **10** und **11**. Eine solche Verdrehung kann ein Anzeichen für intermolekulare Wechselwirkungen, die über den Pyridylring wirken, sein. Dazu gehören D–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen. Das 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation in **23** hat durch die Lage auf einem Inversionszentrum eine Inversionssymmetrie und damit eine *transoide* Konformation über die Einfachbindung des Ethylenabstandshalters zwischen den beiden Pyridylringen. Die C4–C3–C6–C6- und C2–C3–C6–C6-Torsionswinkel betragen  $-85,4(2)^\circ$  und  $91,0(2)^\circ$ , womit sie eine Anordnung zwischen einer *gauche* und einer *ekliptischen* Konformation bilden. Der Höhenunterschied der Pyridylringe beträgt  $1,605(2)$  Å. Ein 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation ähnlicher Konformation ist bereits in Verbindung **13** diskutiert worden. Das 1,4-Diazepan-1,4-dium-Kation in Verbindung **25** liegt in einer Sesselkonformation<sup>[249]</sup>, welche für diese Siebenringspezies häufig zu finden ist<sup>[250–252]</sup>, vor.

Alle in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen beinhalten Tetrachloridoferrat(III)-Anionen. Um die Verzerrung der jeweiligen Anionen beurteilen zu können, sind die minimalen und maximalen Werte der Bindungslängen und -winkel in den entsprechenden Tetrachloridoferrat(III)-Anionen in Tabelle 44 zusammengetragen. In der Literatur wird eine mittlere Fe–Cl-Bindungslänge von  $2,185$  Å<sup>[103,244]</sup> angegeben, wobei die Abstandsvariation innerhalb des tetraedrischen Komplexanions zwischen  $2,15$  Å und  $2,23$  Å liegt.<sup>[253–255]</sup> Die Cl–Fe–Cl-Winkel können ebenfalls stark variieren, sodass Winkel von  $103^\circ$  bis  $114^\circ$  im erwarteten Bereich für ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion liegen.<sup>[103,244–247]</sup> Die Tetrachloridoferrat(III)-Anionen in Verbindung **19**, **20**, **23** und **25** entsprechen diesen Erwartungen. Die komplexen Anionen in Verbindung **23** und **25** sind aber sowohl in Bezug auf die Bindungslänge, als auch in Bezug auf die Bindungswinkel, stärker verzerrt als die Tetrachloridoferrat(III)-Anionen in Verbindung **19** und **20**. In Verbindung **21** liegen drei kristallographisch unabhängige Tetrachloridoferrat(III)-Anionen vor. Die Bindungslängen und -winkel der zwei Fe1- und Fe2-Komplexanionen entsprechen den Erwartungen und sind daher als nur leicht verzerrt zu bezeichnen. Das Tetrachloridoferrat(III)-Anion mit Fe3 als Zentralatom liegt so fehlgeordnet vor, dass drei der vier Chloridoliganden auf zwei Positionen aufgeteilt sind. Die Fe–Cl-Bindungslängen sind auffallend länger

als erwartet. Außerdem sind die Unterschiede zwischen minimalen und maximalen Bindungswinkeln hier am stärksten ausgeprägt. Diese Abweichungen können aufgrund der Verfeinerungsproblematik bei Fehlordnung allerdings artefaktisch sein.

Tabelle 44: Minima und Maxima der Bindungslängen und -winkel in den Tetrachloridoferrat(III)-Anionen der Verbindungen 19, 20, 21, 23 und 25.

Verbindung	Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
19	Fe1–Cl4	2,1804(9)	Cl5–Fe1–Cl5 <sup>i</sup>	107,97(6)
	Fe1–Cl5	2,1915(10)	Cl4–Fe1–Cl5	110,01(4)
20	Fe1–Cl2	2,1702(5)	Cl3–Fe1–Cl5	105,83(2)
	Fe1–Cl5	2,2081(5)	Cl2–Fe1–Cl4	111,69(2)
21	Fe1–Cl4	2,1862(8)	Cl3–Fe1–Cl4	106,65(3)
	Fe1–Cl3	2,1916(7)	Cl2–Fe1–Cl5	112,43(3)
	Fe2–Cl7	2,1877(8)	Cl6–Fe2–Cl9	107,76(3)
	Fe2–Cl6	2,1958(8)	Cl7–Fe2–Cl9	112,26(4)
	Fe3–Cl12A	2,066(13)	Cl10A–Fe3–Cl13	105,9(3)
	Fe3–Cl10A	2,228(14)	Cl11A–Fe3–Cl12A	113,4(4)
	Fe3–Cl11B	2,144(6)	Cl10B–Fe3–Cl12B	104,4(4)
	Fe3–Cl12B	2,281(9)	Cl10B–Fe3–Cl11B	117,1(4)
23	Fe1–Cl4	2,1671(6)	Cl2–Fe1–Cl3	103,87(3)
	Fe1–Cl2	2,2132(6)	Cl2–Fe1–Cl4	112,07(3)
25	Fe1–Cl5	2,1581(6)	Cl2–Fe1–Cl3	103,43(2)
	Fe1–Cl2	2,2178(5)	Cl4–Fe1–Cl5	112,95(3)

(i) 1–x, 1–y, z

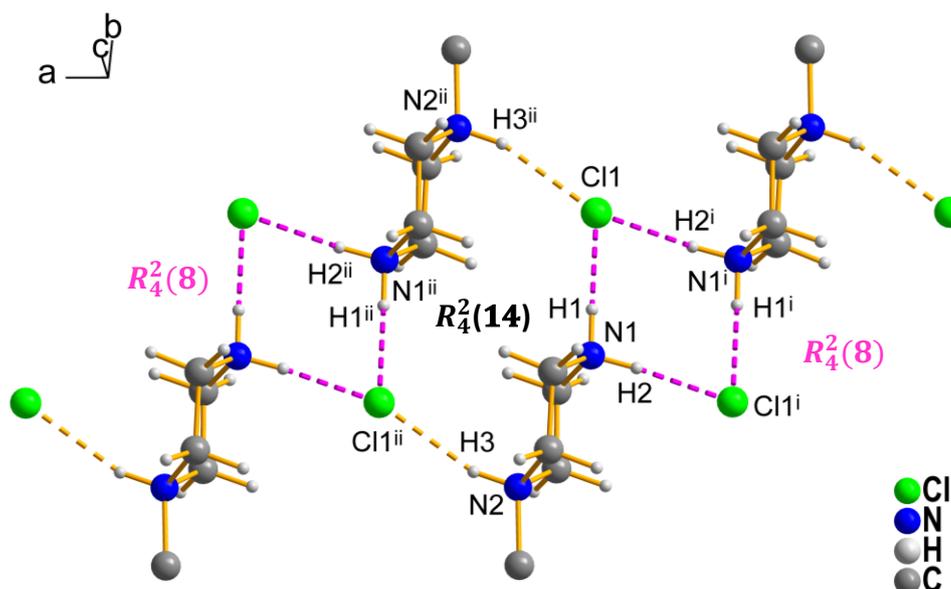


Abbildung 64: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes in Verbindung 20. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen eingezeichnet und entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt. Aus Übersichtsgründen ist der aromatische Teil der organischen Kationen nicht dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ].

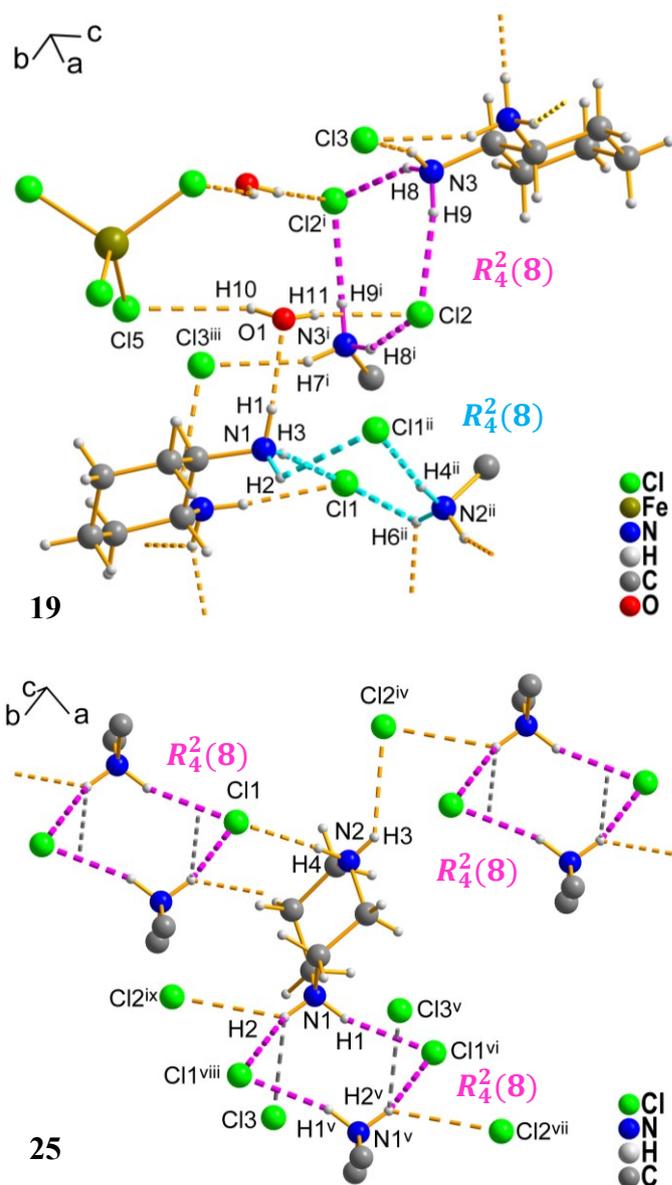


Abbildung 65: Ausschnitte der Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke in Verbindung **19** und **25**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen eingezeichnet und entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set eingefärbt. Aus Übersichtsgründen sind Teile der organischen Kationen verkürzt dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $1-x, 1-y, z$ ; (ii)  $3/2-x, -1/2+y, 1-z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $-1+x, -1+y, z$ ; (v)  $1-x, 1-y, -z$ ; (vi)  $1+x, y, z$ ; (vii)  $2-x, 1-y, -z$ ; (viii)  $-x, 1-y, -z$ ; (ix)  $-1+x, y, z$ ].

hat aufgrund der vier unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen, aus denen das System besteht, allerdings eine niedrigere Priorität als das  $R_4^2(8)$ -Ringmotiv.<sup>[62]</sup> In Verbindung **19** und **25** sind die  $R_4^2(8)$ -Ringmotive durch weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Schichtmotiv entlang der  $ab$ -Ebene zusammengesetzt. In Verbindung **19** gibt es zwei verschiedene  $R_4^2(8)$ -Ringmotive (pink und türkis), wobei das pink markierte Ringsystem, aufgrund einer geringeren Zahl unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbindungen, die höhere Priorität hat.<sup>[62]</sup> In den Verbindungen **19** und **25** sind im Gegensatz zu Verbindung **20** Wasserstoffbrückenbindungen zu den  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anionen vorhanden. In

Die einzelnen Bausteine in den Verbindungen **19**, **20**, **21**, **23** und **25** werden jeweils durch

Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. In den Verbindungen **19**, **20** und **25** ist der strukturelle Aufbau der gebildeten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke durch  $R_4^2(8)$ -Ringmotive geprägt. In

Abbildung 64 und Abbildung 65 sind Ausschnitte der entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungssysteme gezeigt.  $R_4^2(8)$ -Ringmotive kommen bei

Festkörperverbindungen mit primären und sekundären Ammoniofunktionen in Verbindung mit Halogenidionen häufig vor<sup>[97,187,190,210–213,256]</sup> und sind dabei meist Teil einer Band- oder Schichtstruktur oder setzen sich durch aufeinanderfolgende Ringsysteme zu einer solchen zusammen.<sup>[97,212,213]</sup> So sind die  $R_4^2(8)$ -Ringmotive in Verbindung **20**

entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung durch einfache Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Bandmotiv verbrückt. Durch die Verbrückung der einzelnen  $R_4^2(8)$ -Ringmotive durch einfache Wasserstoffbrückenbindungen entsteht außerdem ein  $R_4^2(14)$ -Ringmotiv. Dieses

Verbindung **19** gehen diese von den Wassermolekülen aus. Bei Verbindung **25** gibt es eine dreifach gegabelte Wasserstoffbrückenbindung von der N1–H2-Funktion ausgehend, wobei die in Abbildung 65 grau markierte Bindung das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion verbrückt. Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in

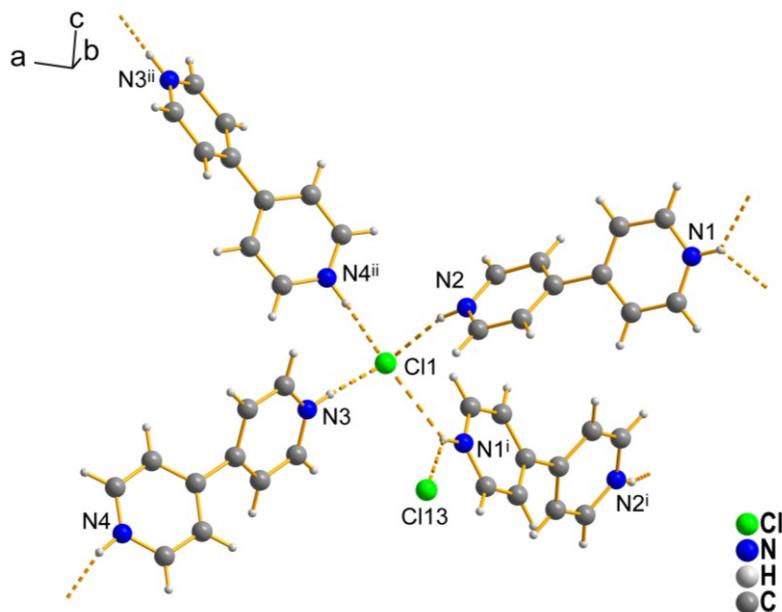


Abbildung 66: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes in Verbindung **21**. [Symmetriecodierung: (i)  $1-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; (ii)  $5/2-x, 1-y, 1/2+z$ ].

den Festkörper vollständig durchzieht. Die N1-Ammoniofunktion bildet eine zweifach gegabelte Wasserstoffbrückenbindung, bei der eine Bindung das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion verbrückt. In Verbindung **23** gibt es nur die Wasserstoffbrückenbindung ausgehend der N1–H1-Funktion zum Cl2-Liganden des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anions. Es bilden sich Untereinheiten aus zwei komplexen Anionen und einem organischen Kation, welches die beiden komplexen Anionen als Linker verknüpft. Eine solche Untereinheit ist bezüglich der Teilladungen der einzelnen Bausteine ausgeglichen.

In Abbildung 67 sind Ausschnitte der Festkörperstrukturen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen dargestellt. Die bereits diskutierten Band- und Schichtmuster, welche sich aus der Verknüpfung von  $R_4^2(8)$ -Motiven ergeben, sind dabei grün hervorgehoben. In den Verbindungen **25** und **19** sind die Schichtmotive aus organischen Resten der Kationen entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung abwechselnd mit einer Schicht von  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anionen gestapelt. Es verlaufen jeweils schwache Wasserstoffbrückenbindungen ( $s = 0,07$ ) zu den komplexen Anionen, wodurch sich die Schichten gegenseitig durchdringen und nicht sauber voneinander abzugrenzen sind. Die Wasserstoffbrückenbindungs-Bandmotive in Verbindung **20** sind bei Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung in einer verzerrt hexagonalen Stabpackung angeordnet. In Verbindung **21** durchzieht das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk den gesamten Festkörper. Die  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anionen, von denen nur ein kristallographisch unabhängiges Individuum über jeweils eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist, liegen in Lücken dieses Netzwerks. Es ist daher keine Schichtung bzw. Verteilung bestimmter Bausteine auf entsprechende Bereiche des Festkörpers gegeben.

Verbindung **21** zeichnet sich durch vier einfache Wasserstoffbrückenbindungen von vier organischen Kationen ausgehend zum freien Chloridion aus. Dies ist in Abbildung 66 dargestellt. Das Cl1-Anion dient hier als „Knotenpunkt“, zu dem Wasserstoffbrückenbindungen aus unterschiedlichen Richtungen ausgebildet sind. Aufgrund der Bifunktionalität der organischen Kationen, bildet sich so ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches

Alle hier besprochenen Verbindungen haben gemeinsam, dass die komplexen  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anionen nur wenig oder sogar gar nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperverbund integriert sind. Die Verbindungen erhalten ihre Stabilität also zu einem großen Teil über Coulomb-Kräfte und viele schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Tabelle 45: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen **19**, **20**, **21**, **23** und **25**, sowie berechnete Bindungswalenzen ((Parameter:  $\text{H}\cdots\text{O}$ : für  $\text{H}\cdots\text{A} > 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,37$  und  $r_0 = 1,409^{[209]}$ ; für  $\text{H}\cdots\text{A} < 1,9 \text{ \AA}$ :  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ;  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ :  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ).

D-H $\cdots$ A	D-H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D-H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]	s
<b>19</b>					
N1-H1 $\cdots$ O1	0,91(1)	1,99(1)	2,867(4)	161(4)	0,21
N1-H2 $\cdots$ C11 <sup>ii</sup>	0,91(1)	2,74(4)	3,194(3)	112(3)	0,07
N1-H2 $\cdots$ C12 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,50(2)	3,300(3)	147(4)	0,11
N1-H3 $\cdots$ C11	0,91(1)	2,24(1)	3,125(3)	165(3)	0,18
N2-H4 $\cdots$ C11	0,91(1)	2,25(1)	3,157(3)	173(3)	0,18
N2-H5 $\cdots$ C13 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,51(2)	3,270(3)	141(3)	0,11
N2-H6 $\cdots$ C11 <sup>iii</sup>	0,91(1)	2,44(2)	3,191(3)	141(3)	0,13
N2-H6 $\cdots$ O1 <sup>iv</sup>	0,91(1)	2,43(3)	2,955(4)	117(3)	0,07
N3-H7 $\cdots$ C13	0,91(1)	2,34(1)	3,199(3)	158(3)	0,15
N3-H8 $\cdots$ C12 <sup>i</sup>	0,91(1)	2,36(2)	3,206(3)	154(3)	0,15
N3-H9 $\cdots$ C12	0,91(1)	2,24(1)	3,143(3)	170(3)	0,18
O1-H10 $\cdots$ C15	0,83(1)	2,75(3)	3,416(3)	138(4)	0,07
O1-H11 $\cdots$ C12	0,83(1)	2,36(2)	3,134(3)	156(5)	0,15
<b>20</b>					
N1-H1 $\cdots$ C11	0,89(1)	2,28(2)	3,110(1)	155(2)	0,17
N1-H2 $\cdots$ C11 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,36(2)	3,126(2)	144(2)	0,15
N1-H2 $\cdots$ C13	0,90(1)	2,83(2)	3,277(1)	112(1)	0,06
N2-H3 $\cdots$ C11 <sup>ii</sup>	0,90(1)	2,24(2)	3,108(1)	163(2)	0,18
<b>21</b>					
N1-H1 $\cdots$ C11 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,71(3)	3,340(2)	131(3)	0,08
N1-H1 $\cdots$ C113 <sup>i</sup>	0,87(1)	2,76(2)	3,422(2)	134(3)	0,07
N2-H2 $\cdots$ C11	0,87(1)	2,23(1)	3,081(2)	165(3)	0,19
N3-H3 $\cdots$ C11	0,87(1)	2,25(1)	3,109(2)	170(3)	0,18
N4-H4 $\cdots$ C11 <sup>ii</sup>	0,87(1)	2,44(2)	3,203(2)	146(3)	0,13
<b>23</b>					
N1-H1 $\cdots$ C12	0,87(1)	2,58(1)	3,325(2)	144(3)	0,10
<b>25</b>					
N1-H1 $\cdots$ C11 <sup>i</sup>	0,89(2)	2,31(2)	3,170(2)	161(2)	0,16
N1-H2 $\cdots$ C11 <sup>ii</sup>	0,89(2)	2,63(2)	3,355(2)	138(2)	0,09
N1-H2 $\cdots$ C12 <sup>iii</sup>	0,89(2)	2,78(2)	3,400(2)	128(2)	0,07
N1-H2 $\cdots$ C13	0,89(2)	2,77(2)	3,294(2)	119(2)	0,07
N2-H3 $\cdots$ C12 <sup>iv</sup>	0,83(2)	2,67(2)	3,302(2)	134(2)	0,08
N2-H4 $\cdots$ C11	0,89(3)	2,26(3)	3,147(2)	175(2)	0,18

**19**: (i)  $-x+1, -y+1, z$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1$ ; (iii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1$ ; (iv)  $x, y+1, z$ ; **20**: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; **21**: (i)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+5/2, -y+1, z-1/2$ ; **25**: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $x-1, y-1, z$ .

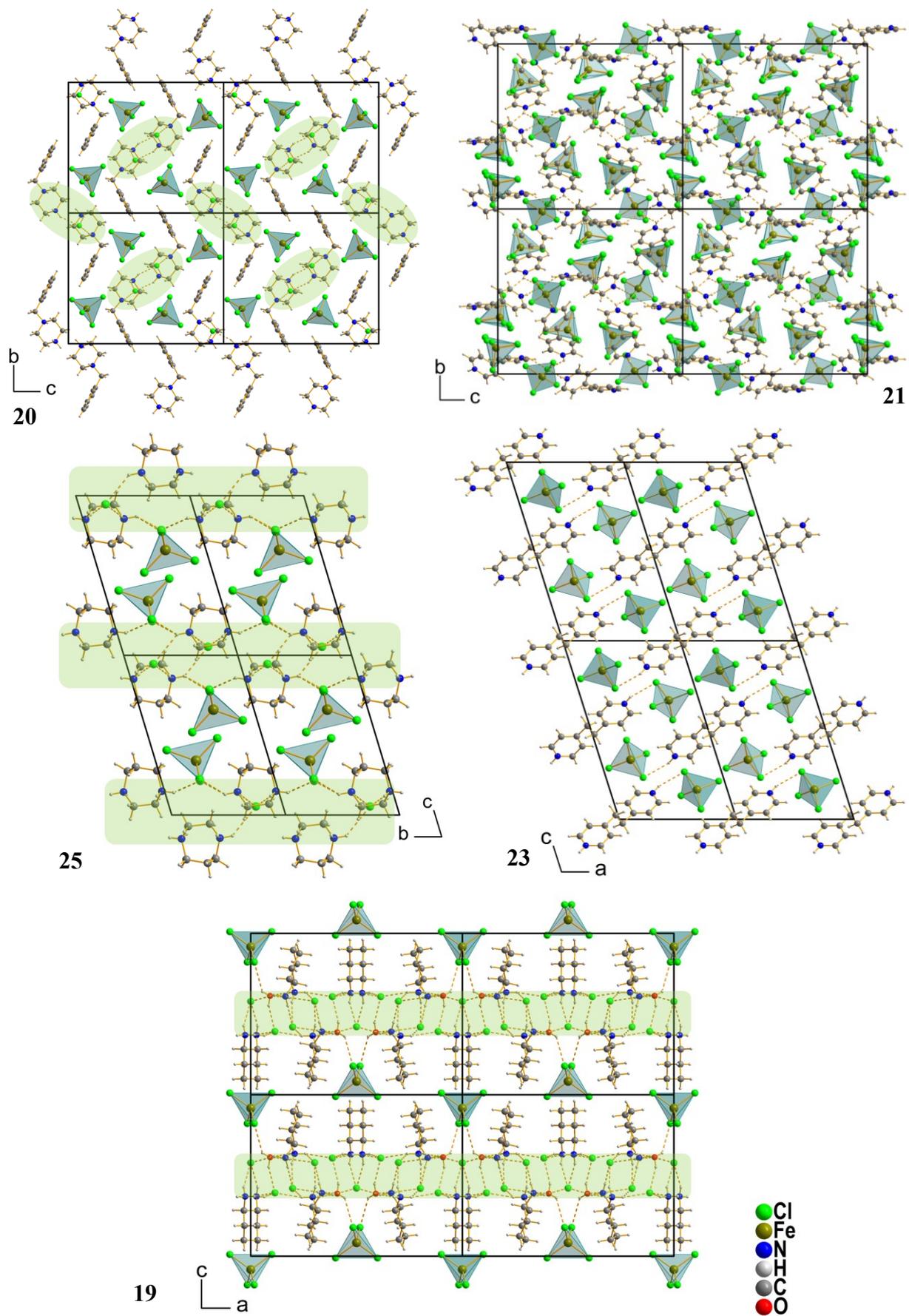


Abbildung 67: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen 19, 20, 21, 23 und 25 mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Schicht- und bandförmige Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke sind grün hervorgehoben.

3.3.11 Einkristallstrukturbestimmung von **22** und **24**

Die Verbindungen **22** und **24** enthalten zwei unterschiedliche und selten im Festkörperverbund vorkommende Komplexbausteine. In Verbindung **22** ist, zusätzlich zum häufig anzutreffenden und auch in dieser Arbeit bereits diskutierten Tetrachloridoferrat(III)-Anion (siehe Kapitel 3.3.10), ein Pentachloridoferrat(III)-Anion enthalten. Dieses Anion konnte bisher erst in sieben anderen Festkörper nachgewiesen werden.<sup>[172,257–262]</sup> Mit dem Triaquatrichlorido-eisen(III)-Komplex enthält Verbindung **24** eine noch seltenere Eisenkomplex-Spezies. Dieser Neutralkomplex konnte bisher nur in drei Kristallstrukturen nachgewiesen werden.<sup>[99,100,107,172,263]</sup>

Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , Verbindung **24** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ausgewählte kristallographische Daten zu den beiden Verbindungen sind in Tabelle 46 zusammengefasst.

Tabelle 46: Ausgewählte kristallographische Daten zu Verbindung **22** und **24**.

Verbindungsnummer	<b>22</b>	<b>24</b>
Empirische Formel	$C_{32}H_{28}N_4Fe_3Cl_{13}$	$C_{12}H_{20}N_2O_4FeCl_5$
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb	Nadel, zitronengelb
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 27,530(19) \text{ \AA}$ $b = 6,9103(5) \text{ \AA}$ $c = 20,8895(13) \text{ \AA}$ $\beta = 94,058(3)^\circ$	$a = 7,8317(13) \text{ \AA}$ $b = 10,9529(17) \text{ \AA}$ $c = 13,026(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 69,162(6)^\circ$ $\beta = 73,185(6)^\circ$ $\gamma = 82,622(6)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	4017,4(5)	999,2(3)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4	2
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] [a, b]	$R_1 = 0,0384$ , $wR_2 = 0,0907$	$R_1 = 0,0227$ , $wR_2 = 0,0557$

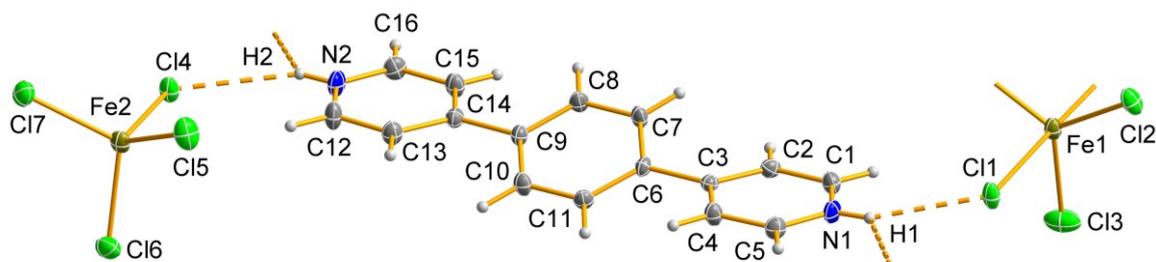
$$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (wF_o^2)^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$


Abbildung 68: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von **22** mit Atombeschriftungen und klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

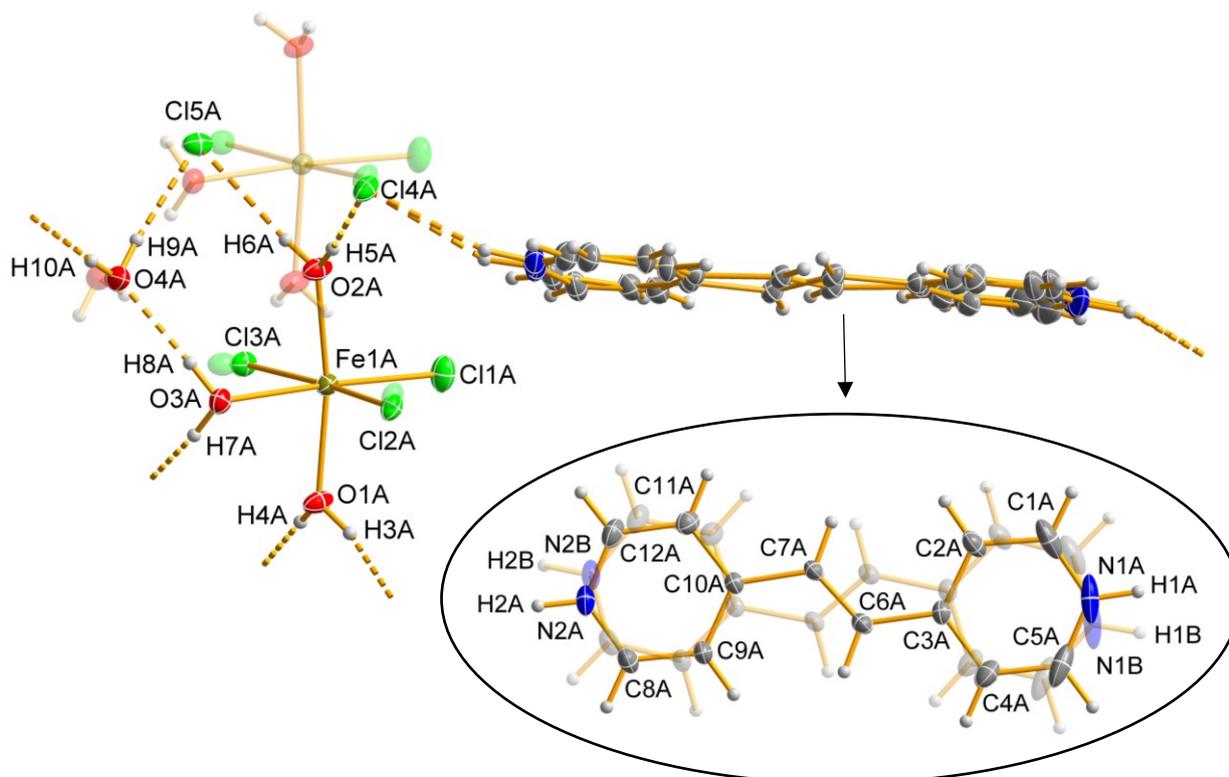


Abbildung 69: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von **24** mit Atombeschriftungen und klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die fehlgeordneten Teillagen des organischen Kations nochmals separat gezeigt. Die weniger besetzte Teillage des Wassermoleküls, des Komplexes und der Chloridionen ist aus Gründen der Übersicht transparent und ohne Wasserstoffbrückenbindungen sowie Atombeschriftungen dargestellt.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten der beiden Kristallstrukturen der Verbindungen **22** und **24** sind in Abbildung 68 und Abbildung 69 dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **22** umfasst ein 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium)-Kation, ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion und ein halbes Pentachloridoferrat(III)-Anion. Letzteres liegt auf einer  $C_2$ -Achse, weshalb die Positionen des Fe1- und Cl3-Atoms jeweils durch die Wyckhoff-Notation 4e beschrieben werden können. Alle weiteren Atome befinden sich in allgemeiner Lage. Die asymmetrische Einheit von **24** enthält ein 4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation, einen Triaquatrichlorido-eisen(III)-Komplex, ein Wassermolekül und zwei Chloridionen. Dabei befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage. Auffällig ist aber, dass alle Bestandteile der asymmetrischen Einheit fehlgeordnet vorliegen. So ist das organische 4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation auf zwei Teillagen verfeinert worden. Die höher besetzte Teillage A hat einen Besetzungsfaktor von 0,878(2). Für den Triaquatrichlorido-eisen(III)-Komplex, die Chloridionen und das Wassermolekül ist ein zusammenhängendes Fehlordnungsmodell verfeinert worden. Bei diesem sind die Positionen des Triaquatrichlorido-eisen(III)-Komplexes und der freien Chloridionen jeweils vertauscht, sodass auch das Wassermolekül seine Orientierung ändert. Der Besetzungsfaktor der höher besetzten Teillage A ist 0,9734(5).

Die zur Synthese von **22** und **24** verwendeten Kationenbausteine wurden bereits für die in dieser Arbeit bereits diskutierten Verbindungen **12**, **14** und **15** verwendet (siehe Kapitel 3.3.8). Wie bereits für das (1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium)-Kation in Verbindung **12** geschehen, werden auch für das (1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium)-Kation in **22** die Diederwinkel zwischen den Ringebenen bestimmt, um eine Verdrehung dieser zu quantifizieren und zu vergleichen. Mit Diederwinkeln von  $21,7(2)^\circ$  (N1-C5/C6-C11) und  $19,7(2)^\circ$  (C6-C11/N2-C16) sind die einzelnen Ringsysteme des (1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium)-Kations nur geringfügig weniger gegeneinander verdreht als die des organischen Kations in **12**. Für das 4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation in **24** gibt es aufgrund der Doppelbindung zwischen C7 und C6 und der damit einhergehenden Planarität des Moleküls kaum Konformationsmöglichkeiten, weshalb die beiden Teillagen des Fehlordnungsmodells weitgehende Gemeinsamkeiten aufweisen. Die Motive der beiden Teillagen sind um ca.  $180^\circ$  gedreht, sodass sich die Doppelbindungen kreuzen und etwas gegeneinander verschoben sind, was zur Folge hat, dass die Pyridylringe nicht deckungsgleich sind.

Die Festkörperstruktur der Verbindung **22** enthält, zusätzlich zum seltenen Pentachloridoferrat(III)-Anion, auch ein Tetrachloridoferrat(III)-Anion. Letzteres entspricht mit einer minimalen und maximalen Fe–Cl-Bindungslänge von  $2,1786(8)$  Å bzw.  $2,2095(6)$  Å, sowie einem minimalen und maximalen Cl–Fe–Cl-Winkel von  $108,03(3)^\circ$  bzw.  $112,11(3)^\circ$  den Erwartungen für eine solche Spezies.<sup>[103,244–247]</sup> Ausgewählte Bindungsparameter der zwei seltenen Komplexspezies in **22** und **24** sind in Tabelle 47 zusammengetragen.

Tabelle 47: Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel der seltenen Komplexbausteine in **22** und **24**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
<b>22: [FeCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup></b>			
Fe1–Cl1	2,4821(6)	Cl1–Fe1–Cl1 <sup>i</sup>	178,33(4)
Fe1–Cl2	2,2267(7)	Cl2–Fe1–Cl3	121,37(2)
Fe1–Cl3	2,2156(12)	Cl2–Fe1–Cl2 <sup>i</sup>	117,27(4)
		Cl1–Fe1–Cl3	89,16(2)
		Cl1–Fe1–Cl2	90,43(2)
<b>24: [Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]</b>			
Fe1A–Cl1A	2,2910(5)	Cl2A–Fe1A–Cl3A	170,10(3)
Fe1A–Cl2A	2,3423(12)	O1A–Fe1A–O2A	168,87(5)
Fe1A–Cl3A	2,3116(6)	Cl1A–Fe1A–Cl2A	93,46(4)
Fe1A–O1A	2,0245(12)	O1A–Fe1A–O3A	82,60(5)
Fe1A–O2A	2,0279(12)	Cl1A–Fe1A–Cl3A	96,43(2)
Fe1A–O3A	2,1626(11)	O2A–Fe1A–O3A	86,93(5)
(i): 2–x, y, 3/2–z			

Das Pentachloridoferrat(III)-Anion in **22** kann als trigonale Bipyramide charakterisiert werden, was durch einen  $\tau$ -Parameter von 0,95 bestätigt wird.<sup>[264]</sup> Alle bisher literaturbekannten Pentachloridoferrat(III)-Anionen zeigen eine trigonal bipyramidale Anordnung, wobei das Pentachloridoferrat(III)-Anion in  $(C_2H_5N_4S)_2[FeCl_5]$  mit einem  $\tau$ -Parameter von 0,33 die ausgeprägteste

Verzerrung zur quadratischen Pyramide hin zeigt.<sup>[172,257–262]</sup> Das Pentachloridoferrat(III)-Anion in **22** kann dabei als nur minimal verzerrt eingestuft werden. Die deutlich längere Fe1–Cl11-Bindung zum axialen Chloridoliganden im Vergleich zu den sich nur wenig unterscheidenden Fe1–Cl12- und Fe1–Cl13-Bindungslängen der äquatorialen Chloridoliganden ist in der Literatur bereits durch spektroskopische Untersuchungen vorhergesagt worden und erfüllt somit die Erwartung.<sup>[265]</sup> Der Triaquatrchlorido-eisen(III)-Komplex in **24** ist als verzerrt oktaedrischer Komplex mit *meridionaler* Anordnung der Liganden zu klassifizieren. In der Literatur sind sowohl das *mer*-Isomer<sup>[99,172]</sup> als auch das *fac*-Isomer<sup>[100]</sup> bereits strukturchemisch untersucht worden. Für den *mer*-[Fe(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]-Komplex wurden dabei ähnliche Bindungsparameter wie für das in Verbindung **24** vorliegende Individuum gefunden.<sup>[99]</sup> Die sich gegenüberliegenden Chloridoliganden zeigen dabei von dem dritten Chloridoliganden, der sich zwischen ihnen befindet, weg, während die *trans*-ständigen Aqualiganden aufeinander zugeneigt sind. Bei Betrachtung der Bindungslängen des *mer*-[Fe(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]-Komplexes in **24** fällt auf, dass die Fe1A–O3A-Bindung signifikant länger ist als die anderen zwei Fe1A–O-Bindungen. Dies könnte durch die Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk bedingt sein. Wahrscheinlicher ist aber, dass dies auf den *trans*-Effekt des gegenüberliegenden anionischen Chloridoliganden, der am festesten gebunden ist, zurückzuführen ist.<sup>[266]</sup>

Die intermolekularen Wechselwirkungen, welche die Festkörperstrukturen von **22** und **24** zusammenhalten, sind denen in Verbindung **12** und **14** (Kapitel 3.3.8) ähnlich. In der Festkörperstruktur von **22** kann ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungssystem entlang [101] bestimmt werden. Dieses ist in Abbildung 70 dargestellt und besteht aus einer Aneinanderreihung von R<sub>2</sub><sup>2</sup>(4)-Ringsystemen der Priorität vier<sup>[62]</sup>.

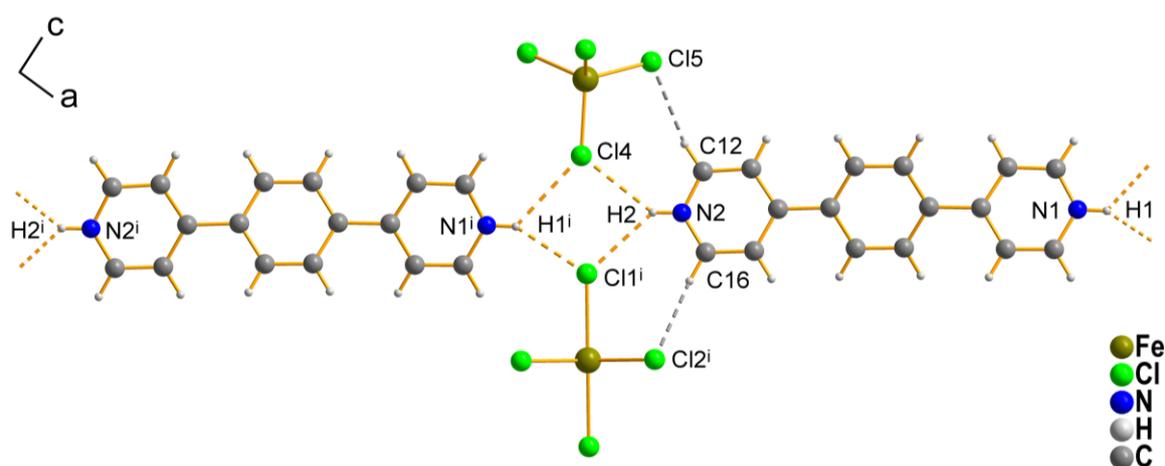


Abbildung 70: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in **22**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen eingezeichnet. Grau gefärbte und fragmentierte Bindungen stehen für nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen. [Symmetriecodierung: (i)  $-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$ ].

Auffällig sind die einfach gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der N–H-Donorfunktionen zu zwei Chloridionen unterschiedlicher Komplexbausteine. Dies stellt eine eng

verwandte Variante des in Kapitel 3.3.8 diskutierten Synthons I dar. Dieses definiert sich über eine einfach gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu zwei Liganden eines Komplexbausteins, wobei häufig auch eine Bildung von kettenartig verlaufenden Wasserstoffbrückenbindungsmustern beobachtet wird.<sup>[228,229,242]</sup>

Zusätzlich zu den klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gibt es in Verbindung **22** auch nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H···Cl. Diese sind in Abbildung 70 grau markiert und entstehen vermutlich zufällig durch die passende Orientierung der Pyridylringe. Sie sind als schwach zu klassifizieren. Durch die Kombination von klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen kann in Verbindung **22** außerdem das, ebenfalls bereits in Kapitel 3.3.8 diskutierte, Synthon II identifiziert werden. Ein analog aufgebautes Wasserstoffbrückenbindungssystem, das aus einem abgewandelten Synthon I und Synthon II besteht, konnte bereits in Verbindung **11** identifiziert werden (siehe Abbildung 52).

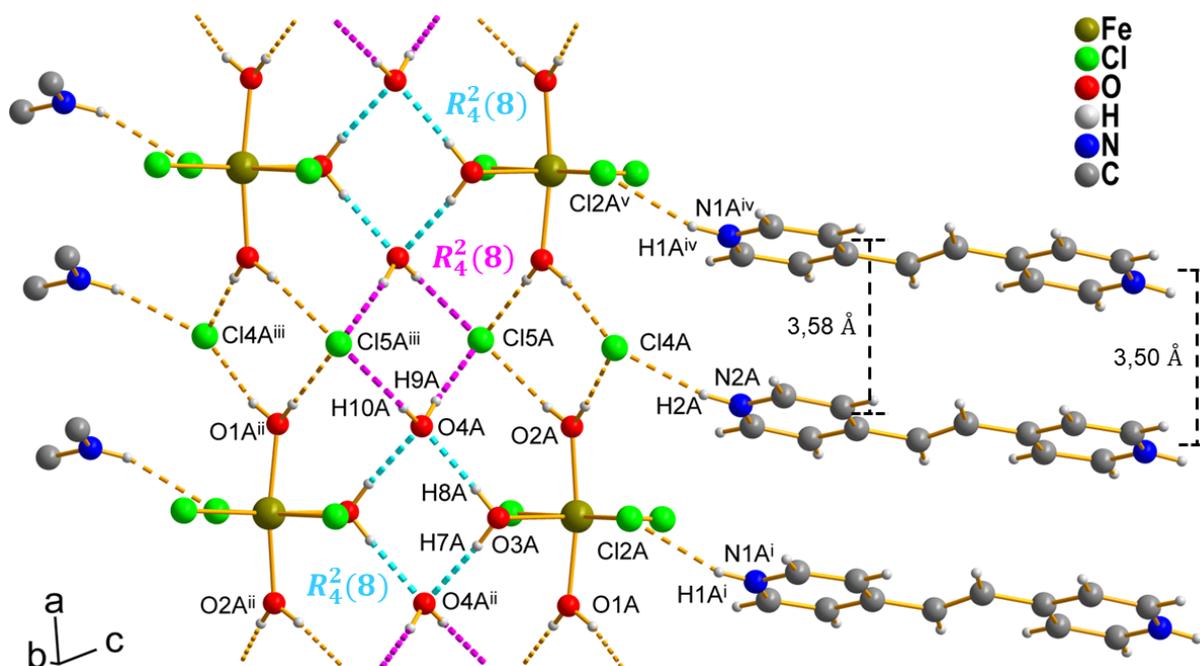


Abbildung 71: Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Verbindung **24**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt und nach ihrer Zugehörigkeit zu einem Graph-Set-System eingefärbt. Zur besseren Übersicht sind ausgewählte Moleküle nur teilweise dargestellt. [Symmetriecodierung: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $1-x, 2-y, -z$ ; (iii)  $2-x, 2-y, -z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (v)  $1+x, y, z$ ].

In **24** gibt es analog zu **12** und **14** Bereiche mit übereinandergestapelten organischen Kationen und Bereiche, in denen die Komplexbausteine, die Chloridionen und die Wassermoleküle liegen. In Abbildung 71 ist dies ersichtlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die jeweils höher besetzten A-Teillagen gezeigt. Die Bereiche sind in der Festkörperstruktur von **24** durch Wasserstoffbrückenbindungen der Ammoniofunktionen der organischen Kationen zu den Triaquatrichlorido-eisen(III)-Komplexen und den Chloridionen verknüpft. Der Bereich aus Komplex, Chloridionen und Wassermolekülen wird durch ein bandförmig entlang der kristallographischen  $a$ -

Achse verlaufendes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk zusammengehalten. Mittig dieses Bandmusters befinden sich abwechselnd aufeinanderfolgende  $R_4^2(8)$ -Ringmotive der Priorität zwei. Der Unterschied dieser beiden Ringmotive besteht im beteiligten Wasserstoffbrückenbindungstyp.

Tabelle 48: Wasserstoffbrückenbindungsparameter der Verbindungen 22 und 24.

D–H...A	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
<b>22</b>				
N1–H1...C11	0,83(1)	2,44(2)	3,182(2)	149(3)
N1–H1...C14 <sup>i</sup>	0,83(1)	2,76(2)	3,352(2)	130(3)
N2–H2...C11 <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,57(2)	3,221(2)	136(3)
N2–H2...C14	0,83(1)	2,61(2)	3,303(2)	142(3)
C12–H12A...C15	0,95	2,76	3,671(3)	160,0
C16–H16A...C12 <sup>ii</sup>	0,95	2,65	3,569(3)	163,3
<b>24</b>				
N1A–H1A...C12A <sup>i</sup>	0,88(1)	2,35(2)	3,159(2)	153(3)
N1A–H1A...C14B <sup>i</sup>	0,88(1)	2,44(5)	3,24(4)	151
N1B–H1B...C14B <sup>i</sup>	0,88	2,41	3,19(5)	148
N1B–H1B...C12A <sup>i</sup>	0,88	2,28(1)	3,089(9)	152(1)
N2A–H2A...C14A	0,88(1)	2,27(1)	3,102(2)	159(2)
N2A–H2A...C12B	0,88(1)	2,37(5)	3,19(5)	156(2)
N2B–H2B...C12B	0,88	2,54	3,31(7)	147
N2B–H2B...C14A	0,88	2,42(1)	3,21(1)	150(1)
O1A–H3A...C14A <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,20(1)	3,019(2)	168 (2)
O1A–H4A...C15A <sup>ii</sup>	0,83(1)	2,20(1)	3,025(1)	171 (2)
O2A–H5A...C14A	0,83(1)	2,18(1)	3,010(2)	176 (2)
O2A–H6A...C15A	0,83(1)	2,32(1)	3,135(1)	168 (2)
O3A–H7A...O4A <sup>iii</sup>	0,83(1)	1,97(1)	2,789(2)	171 (2)
O3A–H8A...O4A	0,83(1)	1,90(1)	2,731(2)	177 (2)
O1B–H3B...C14B	0,8	2,13	2,92(8)	169
O1B–H4B...C15B	0,85	2,19	3,03(6)	169
O2B–H5B...C14B <sup>iv</sup>	0,85	2,43	3,27(6)	172
O2B–H6B...C15B <sup>iv</sup>	0,86	2,32	3,17(5)	167
O3B–H7B...C14B	0,75	2,03	2,76(7)	163
O3B–H8B...C14B <sup>v</sup>	0,8	1,81	2,61(7)	173
O4A–H9A...C15A	0,83(1)	2,26(1)	3,087(2)	174(2)
O4A–H10A...C15A <sup>v</sup>	0,83(1)	2,48(1)	3,294(2)	169(2)
O4B–H9B...C15B <sup>iii</sup>	0,83	2,34	3,17(7)	176
O4B–H10B...C15B	0,83	2,54	3,35(7)	166
C1A–H11...C14A <sup>ii</sup>	0,95	2,75	3,543(3)	142
C6A–H61...C13A <sup>iii</sup>	0,95	2,695(1)	3,610(2)	162
C8A–H81...C12A <sup>iii</sup>	0,95	2,72	3,512(2)	141

**22:** (i)  $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (ii)  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; **24:** (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+2, -z$ ; (iv)  $x+1, y, z$ ; (v)  $-x+2, -y+2, -z$ ;

Am pinkfarbenen Ringmotiv sind ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O–H...Cl, am türkisen Ringmotiv ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O–H...O beteiligt. In Tabelle 48 sind die Wasserstoffbrückenbindungsparameter zusammengestellt. Zusätzlich zu den klassischen

Wasserstoffbrückenbindungen gibt es in Verbindung **24** auch nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H⋯Cl. Sie sind in Abbildung 73 als graue und fragmentierte Bindungen eingezeichnet. Es wird deutlich, dass Synthone II in Verbindung **24** ebenfalls zu identifizieren ist. Die nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen sind aufgrund der geringen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff grundsätzlich als schwach einzustufen.

Sowohl in **24**, als auch in **22** gibt es Bereiche übereinandergestapelter organischer Kationen. Dies wird für die Festkörperstruktur von Verbindung **22** anhand Abbildung 72 deutlich. Da es sich beim 4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium)-Kation und beim 4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-Kation um Kationen mit einem konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem handelt, liegt für beide Verbindungen nahe, dass es die Bereiche übereinandergestapelter organischer Kationen durch  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisiert werden. Für die  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkung als attraktive Wechselwirkung gilt ein Abstandskriterium von 3,8 Å.<sup>[240]</sup> Bei einer „parallel verschobenen“ Anordnung der einzelnen Ringsysteme, wie sie in **22** und **24** vorliegt, bezieht sich das Abstandskriterium auf den Abstand der Ringebenen.<sup>[240,241]</sup> Der Zentroid-Zentroid-Abstand kann bei einer ausgeprägten parallelen Verschiebung länger als 3,8 Å sein. Die Abstände der einzelnen Ringebenen sind für **22** und **24** in Abbildung 71 und Abbildung 72 bestimmt worden. Mit Abständen unter 3,6 Å liegen alle fraglichen Ringebenen-Abstände in **22** und **24** innerhalb des Abstandskriteriums von 3,8 Å. Die Bereiche übereinanderliegender organischer Kationen werden also in beiden Verbindungen durch  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisiert.

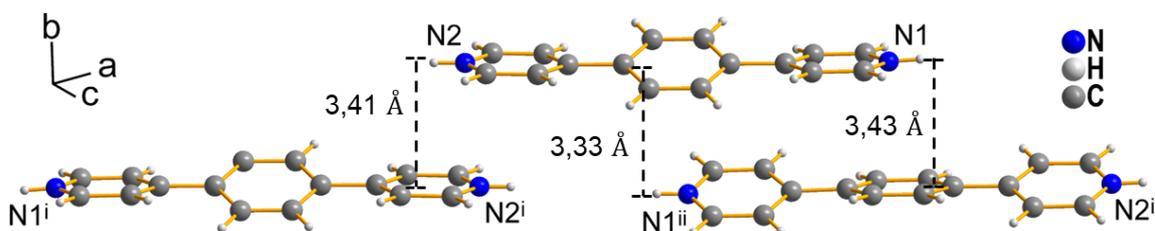


Abbildung 72: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **22** mit angegebenen Abständen der aromatischen Ringsysteme der organischen Kationen. [Symmetriecodierung: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ].

Die Festkörperstruktur von Verbindung **22** zeichnet sich durch aufeinanderfolgende Schichten aus komplexen Anionen und übereinandergestapelten Bändern aus organischen Kationen aus. Diese übereinandergestapelten Bänder aus organischen Kationen enthalten, die bereits diskutierten,  $R_4^2(8)$ -Ringsysteme der Priorität vier und können daher nicht als rein hydrophobe Bereiche klassifiziert werden. Bei Verbindung **22** handelt es sich also nicht um ein klassisches Schichtmaterial aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen. Verbindung **24** ähnelt in ihrem Aufbau der Verbindung **14**, welche das gleiche organische Kation beinhaltet. Die Festkörperstrukturen beider Verbindungen zeichnen sich durch Bereiche übereinandergestapelter und durch  $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisierter

organischer Kationen und Bereiche aus komplexen Bausteinen und Wasser bzw. Hydroniumionen aus. Den Platz der Hydroniumionen in **14** nehmen in **24** die Wassermoleküle ein.

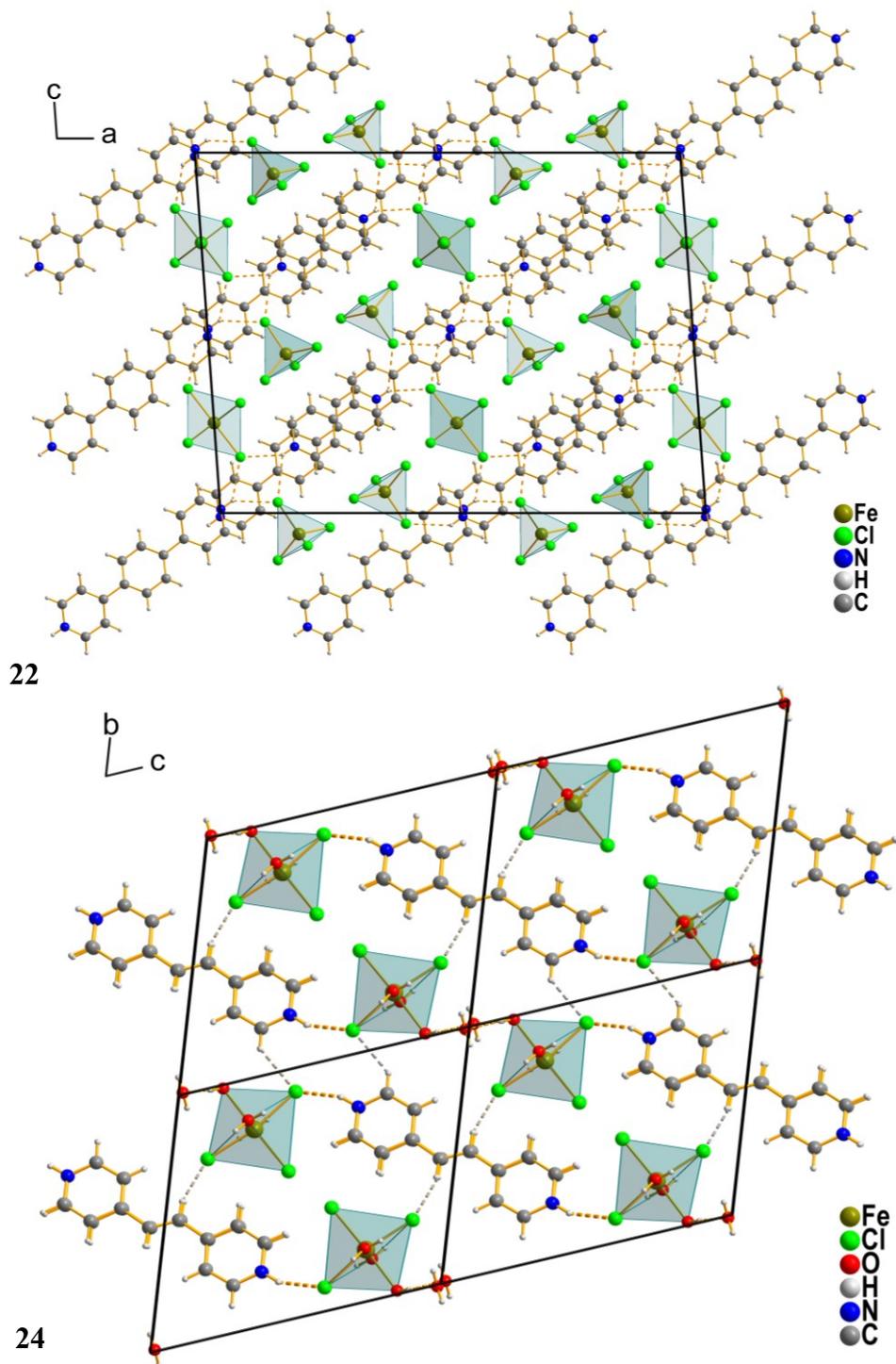


Abbildung 73: Ausschnitte der Festkörperstrukturen der Verbindungen **22** und **24** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (klassisch: orangene, fragmentierte Stäbe; nicht-klassisch: graue, fragmentierte Stäbe).

### 3.3.12 Vergleich der eingeschlossenen Hydroniumionen

15 der 26 in Kapitel 3 diskutierten Verbindungen enthalten Hydroniumionen. Diese befinden sich dabei in poren- oder kanalartigen Hohlräumen der entsprechenden Verbindung. In Verbindung **2** bilden sie mit freien Chloridionen sogar eigene Schichten. Das Grundgerüst der Festkörper ist immer aus Diammonioorganylkationen und Hexahalogenidometallat(III)-Anionen, welche durch eine Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, aufgebaut. Aufgrund ihres sauren Charakters bilden Hydroniumionen häufig starke Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren aus. Dies wird auch in den in Kapitel 3 diskutierten Verbindungen beobachtet und macht Hydroniumionen zu einer besonderen „Gastspezies“ im Rahmen der Wirt-Gast-Chemie. Aufgrund der Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen können Hydroniumionen für den Zusammenhalt eines Festkörpers essenziell sein. Werden Sie in Form von Wasser und der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure abgegeben, kollabiert das Gerüst des Festkörpers, sodass ein neues Kristallgitter aufgebaut wird. Die Hohlräume sind also keine intrinsische Eigenschaft des Wirtgitters, sondern werden durch die eingeschlossene Hydroniumion-Spezies stabilisiert. Eine Wiederaufnahme der Hydroniumionen ist aus diesem Grund auch nur durch Neukristallisation der entsprechenden Substanz in einer Halogensäure möglich. Dieses Verhalten ist für supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen, welche aus der Kombination von Hexahalogenidometallat(III)-Anionen und Diammonioorganylionen synthetisiert wurden, bereits literaturbekannt.<sup>[89,98]</sup> Da die Hydroniumionen allerdings deutlich vom Wirtgitter abzugrenzen sind und nicht kovalent an dieses gebunden sind, können sie trotzdem als „Gastspezies“ bezeichnet werden. Außerdem werden sie bei längerer Exposition oder Temperaturen ab 40 °C bereitwillig abgegeben.

Die Verbindungen **2, 3, 4, 7, 12, 14, 18** und **26** enthalten Diaquahydrogenkationen. In Verbindung **2** liegen die Diaquahydrogenkationen auf Inversionszentren. Die terminalen O–H-Funktionen des symmetrieunabhängigen Sauerstoffatoms sind Donoren einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem freien Bromidion und einem Bromidoliganden des Hexabromidorhodat(III)-Anions. Der Inversionssymmetrie entsprechend gibt es also an beiden Enden des Diaquahydrogenkations eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem freien Bromidion und einem Bromidoliganden. Eine ähnliche Bindungssituation wird für die Diaquahydrogenkationen in den isotypen Verbindungen **3, 4** und **18** gefunden. In diesen Festkörpern liegen die Diaquahydrogenkationen allerdings nicht auf einem Symmetrieelement. Die Wasserstoffbrückenbindungssituation an beiden Enden der Diaquahydrogenkationen ist unterschiedlich. Es werden zwar, gleich zu den Diaquahydrogenkationen in **2**, jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Halogenidionen und zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenidoliganden der Hexahalogenidometallat(III)-Anionen gebildet, diese gehen allerdings jeweils vom gleichen Ende des Diaquahydrogenkations aus. Das Diaquahydrogenkation in **7** ist von einer komplizierten Fehlordnungssituation betroffen, in der nicht

genau bestimmt werden kann, welche Teillagen jeweils miteinander kombiniert vorliegen. Aus diesem Grund kann über die Wasserstoffbrückenbindungssituation ausgehend der terminalen H-Atome keine Aussage getroffen werden. Die Diaquahydrogenkationen in **12**, **14** und **26** verknüpfen ausgehend ihrer terminalen H-Atome ausschließlich Halogenido- bzw. Cyanidoliganden der komplexen Anionen. In diesen Verbindungen liegen keine freien Halogenid- bzw. Cyanidionen vor. Die Diaquahydrogenkationen in **12** und **14** liegen im Gegensatz zu dem in **26** nicht auf einem Symmetrieelement. Verbindung **12** und **14** haben außerdem gemeinsam, dass die organischen Kationenbausteine durch  $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen verknüpft sind und die Diaquahydrogenkationen eine signifikante Rolle in der Verknüpfung der oktaedrischen Anionen untereinander haben. Das Diaquahydrogenkation in **26** liegt auf vier Teillagen fehlgeordnet vor. Die Fehlordnung bedingt sich durch die Lage auf einer  $C_4$ -Achse und einer dazu senkrechten Spiegelebene. **26** ist außerdem die einzige Verbindung, in der das Diaquahydrogenkation einen porenförmigen Hohlraum ausfüllt. Mit Ausnahme der Verbindung **2** (Schichten aus Hydroniumionen) liegen alle anderen hier diskutierten Diaquahydrogenkationen in den oben angesprochenen kanalartig aufgebauten Hohlräumen vor. In **2**, **3**, **4** und **18** gibt es über Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Halogenidionen Verknüpfungen der Diaquahydrogenkationen untereinander oder zu anderen Hydroniumion-Spezies, weshalb sich durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Stränge aus Hydroniumionen bilden, die nur in einen kanalartigen Hohlraum passen oder sogar eine klar von anderen Bausteinen abgegrenzte Schicht bilden. In Tabelle 49 sind die  $O \cdots O$ -Abstände der hier diskutierten Diaquahydrogenkationen aufgelistet. Bei Betrachtung dieser Abstände fällt auf, dass wenn die Wasserstoffbrückenbindungssituation ähnlich ist, auch die  $O \cdots O$ -Abstände ähnlich sind. Dies ist zum Beispiel bei **12** und **14** der Fall. Die  $O \cdots O$ -Abstände in **3**, **4** und **18** sind wahrscheinlich aufgrund einer Fehlordnung zu kurz, um chemisch sinnvoll zu sein. Sie liegen unter dem  $O \cdots O$ -Abstand von 2,386 Å für ein gasförmiges Diaquahydrogenkation.<sup>[192]</sup> Der im Vergleich zu den anderen Diaquahydrogenkationen lange  $O \cdots O$ -Abstand in **7** ist wahrscheinlich durch die vorliegende Fehlordnungssituation begründet.

Tabelle 49: Auflistung der  $O \cdots O$ -Abstände der Diaquahydrogenkationen.

Verbindung	Bindungsart	$O \cdots O$ -Abstand [Å]
<b>2</b>	$O1 \cdots O1^i$	2,410(8)
<b>2</b>	$O2 \cdots O2^{ii}$	2,410(10)
<b>3</b>	$O1 \cdots O2$	2,378(5)
<b>4</b>	$O1 \cdots O2$	2,371(9)
<b>18</b>	$O1 \cdots O2$	2,377(4)
<b>7</b>	$O2 \cdots O3$	2,577(10)
<b>12</b>	$O1 \cdots O2$	2,422(3)
<b>14</b>	$O2 \cdots O3$	2,425(2)
<b>26</b>	$O1 \cdots O1^{iii}$	2,419(15)

(i)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (ii)  $2-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 2-z$

Grundsätzlich sind die Diaquahydrogenkationen im Sinne des Crystal Engineerings aufgrund ihrer sehr starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung als rigide und besonders starke und kurze Linker zu betrachten.

Die Verbindungen **2**, **10** und **13** enthalten Triaquahydrogenkationen. In allen drei Verbindungen haben die Triaquahydrogenkationen aufgrund einer Verdrehung eines der terminalen Wassermoleküle nicht die  $C_3$ -Symmetrie der Struktur des globalen Energieminimums. Stattdessen weisen sie lediglich eine  $C_1$ -Symmetrie auf. Die Rotation eines der terminalen Wassermoleküle sorgt für eine andere Ausrichtung der terminalen O–H-Wasserstoffbrückenbindungsdonorfunktionen. Diese erlaubt die Ausbildung eines wahrscheinlich energetisch günstigeren Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes, welches in Summe einen größeren Energiegewinn erbringt, als die Auslenkung aus der Minimumgeometrie des Triaquahydrogenkations erfordert. Die Triaquahydrogenkationen in **2** und **13** verknüpfen über Wasserstoffbrückenbindungen sowohl oktaedrische Anionen als auch freie Halogenidionen. Im Gegensatz dazu gehen in **10** ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen zu Hexachloridorhodat(III)-Anionen vom Triaquahydrogenkation aus. Da die oktaedrischen Anionen einen deutlich höheren Raumanspruch haben als freie Halogenidionen, wird das Triaquahydrogenkation in **10** sterisch etwas aus der Ideallage ausgelenkt, damit alle O–H-Donorfunktionen Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Akzeptor ausbilden können. Dies zeigt sich am aufgeweiteten  $O1\cdots O2\cdots O3$ -Winkel (siehe Tabelle 50). Die  $O\cdots O\cdots O$ -Winkel der Triaquahydrogenkationen aus **2** und **13** entsprechen den Literaturwerten von  $110,6^\circ$  bis  $112,6^\circ$ , welche aus quantenchemischen Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus der Theorie erhalten wurden.<sup>[267]</sup> Die  $O\cdots O$ -Abstände der Triaquahydrogenkationen in **2**, **10** und **13** entsprechen den Erwartungen<sup>[196,197,267]</sup>, wobei die Unterschiede der jeweiligen  $O\cdots O$ -Abstände eines Triaquahydrogenkations durch die ebenfalls unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungssituation an beiden Enden des Triaquahydrogenkations begründet sind.

Tabelle 50:  $O\cdots O$ -Abstände und  $O\cdots O\cdots O$ -Winkel der Triaquahydrogenkationen.

Verbindung	Bindungsart	$O\cdots O$ -Abstand [Å]	Bindungsart	Winkel [°]
<b>2</b>	$O3\cdots O4$	2,488(7)	$O3\cdots O4\cdots O5$	109,0(3)
	$O4\cdots O5$	2,457(5)		
<b>10</b>	$O1\cdots O2$	2,497(2)	$O1\cdots O2\cdots O3$	123,70(9)
	$O2\cdots O3$	2,442(2)		
<b>13</b>	$O1\cdots O2$	2,500(2)	$O1\cdots O2\cdots O3$	111,54(7)
	$O2\cdots O3$	2,491(2)		

Im Gegensatz zu den Diaquahydrogen- und Triaquahydrogenkationen gibt es für den räumlichen Aufbau des Tetraaquahydrogenkations grundsätzlich mehrere Varianten. Dies wird auch bei Betrachtung der in **5**, **9**, **11** und **15** enthaltenen Tetraaquahydrogenkationen deutlich. So können in diesen Verbindungen gleich vier unterschiedliche Varianten des Tetraaquahydrogenkations gefunden werden (siehe Abbildung 74). In **5** liegt das Tetraaquahydrogenkation auf zwei Teillagen fehlgeordnet vor,

wobei die höher besetzte Teillage in Abbildung 74 dargestellt ist und die niedriger besetzte Teillage der Variante des Tetraaquahydrogenkations in **15** entspricht. In **11** liegt ein Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs vor. Es zeichnet sich durch ein zentrales  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion aus, welches sternförmig von drei Wassermolekülen umgeben ist. Die Tetraaquahydrogenkationen in **9** und **5** (Teillage A) zeichnen sich ebenfalls durch das Vorliegen einer  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Einheit aus, welche von Wassermolekülen umgeben ist. Dabei ist dieses aber nur an zwei der drei O–H-Funktionen durch ein Wassermolekül umgeben, wodurch sich je nach Konformation eine kettenförmige (*trans*-Konformation) oder wannenförmige (*cis*-Konformation) Gestalt ergibt. Das Tetraaquahydrogenkation in **15** zeichnet sich durch eine zentrale Zundel-Ion-Einheit aus, welche *trans*-ständig durch Wassermoleküle umgeben ist, wodurch sich eine kettenförmige Anordnung ergibt. Außerdem ist dieses Tetraaquahydrogenkation das einzige in dieser Arbeit, welches auf einem Symmetrieelement, nämlich einem Inversionszentrum, liegt.

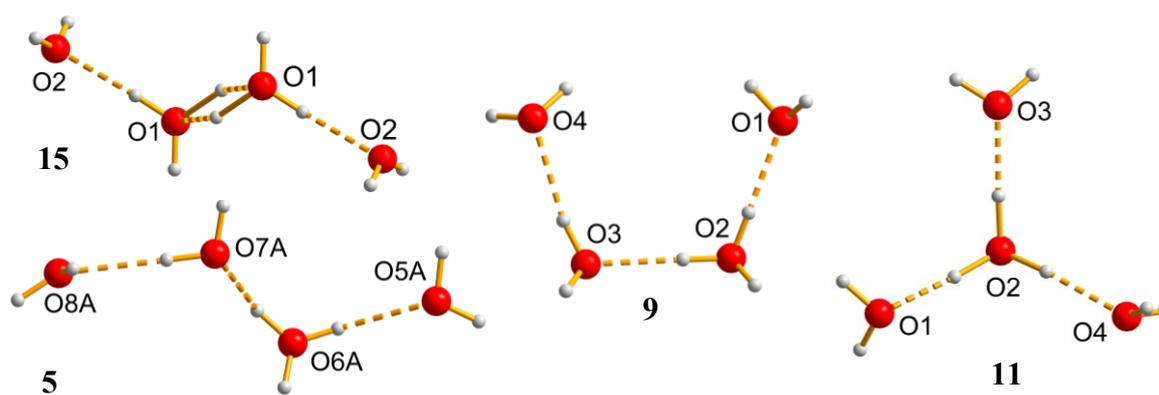


Abbildung 74: Varianten des Tetraaquahydrogenkations in **5**, **9**, **11** und **15**.

Die  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände in den jeweiligen Varianten der Tetraaquahydrogenkationen sind abhängig von der Wasserstoffbrückenbindungsebene, in welcher sie zur  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Einheit stehen. Je weiter die Ebene von der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Einheit entfernt ist, desto länger ist der  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand. Dabei ist aber zu beachten, dass es sich bei  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen, welche denen in Wasser bzw. Eis ( $\text{I}_h$ ) entsprechen, nicht mehr um  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände innerhalb eines Hydroniumions handelt. In diesem Fall handelt es sich um eine einfache Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroniumion-Spezies und Wassermolekül. Die  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände, der in dieser Arbeit diskutierten Tetraaquahydrogenkationen, sind in Tabelle 51 zusammengetragen. Da das Tetraaquahydrogenkation einige mögliche Isomere besitzt, ist es ein überaus interessanter Baustein im Sinne des Crystal Engineerings. So kann es in einer kettenförmigen Variante eine verbrückende Rolle zwischen zwei Bausteinen haben, in der Eigen-Typ-Variante aber auch ein trifunktionaler Konnektor sein. Die „Wannen“-förmige Variante kann über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der terminalen O–H-Funktionen der endständigen Wassermoleküle zu einem Akzeptor zu einem Ringsystem geschlossen sein und über weitere Wasserstoffbrückenbindungen sogar zu einem Mehr Ringsystem erweitert sein (siehe **9**). Tetraaquahydrogenkationen können aufgrund ihrer Variabilität also verschiedenste Funktionen erfüllen.

Sie sind aufgrund ihrer Länge und der mit jeder Hydratationssphäre von der zentralen  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Einheit abnehmenden Wasserstoffbrückenbindungsstärke allerdings weniger stabil beziehungsweise in sich rigide als beispielsweise Diaquahydrogenkationen.

Tabelle 51: Auflistung der O...O-Abstände der Tetraaquahydrogenkationen.

Verbindung	Bindungsart	O...O-Abstand [Å]
<b>5</b>	O5A...O6A	2,577(5)
	O6A...O7A	2,525(7)
	O7A...O8A	2,673(7)
	O5B...O6B	2,63(2)
	O6B...O7B	2,48(2)
	O7B...O8B	2,72(3)
<b>9</b>	O1...O2	2,479(3)
	O2...O3	2,474(3)
	O3...O4	2,627(3)
<b>11</b>	O1...O2	2,483(3)
	O2...O3	2,507(3)
	O2...O4	2,551(3)
<b>15</b>	O1...O1 <sup>i</sup>	2,493(9)
	O1...O2	2,542(6)

(i)  $-x, -y+1, -z+1$ .

In Verbindung **8** sind Pentaquahydrogenkationen eingeschlossen worden. Diese werden im Vergleich zu den bisher diskutierten Hydroniumion-Spezies selten in Festkörpern gefunden. Die in **8** eingeschlossene Variante weicht von den bisher bekannten Varianten, welche auf einem Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs oder einer zentralen Zundelion-Einheit basieren ab.<sup>[208,216,217]</sup>

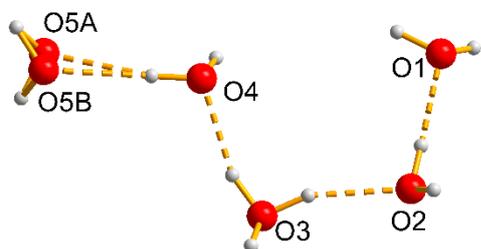


Abbildung 75: Darstellung des Pentaquahydrogenkations in **8**.

Sie basiert auf einem Triaquahydrogenkation, welches an beiden Enden durch jeweils ein Wassermolekül erweitert ist. Da es auf einer Seite *cis*-ständig und auf der anderen *trans*-ständig durch die Wassermoleküle erweitert wird, ergibt sich eine „Wagen“-förmige Anordnung. Die O...O-Abstände von der ersten Hydratationssphäre zur zentralen Oxonium-Einheit betragen 2,500(4) Å (O2...O3) und 2,483(3) Å (O3...O4), was den O...O-Abständen in einem Triaquahydrogenkation entspricht. Wie für die zweite Sphäre der zentralen Oxonium-Einheit erwartet, sind die O...O-Abstände mit 2,680(3) Å (O1...O2), 2,630(10) Å (O4...O5A) und 2,635(19) Å (O4...O5B) länger. Besonders ist hier die freistehende, nicht als Wasserstoffbrückenbindungsdonor fungierende O5A/O5B-H<sub>23</sub>-Funktion. Da Hydroniumionen aufgrund ihres sauren Charakters das Potential zur Ausbildung besonders starker Wasserstoffbrückenbindungen haben, ist es zunächst unerwartet, dass eine solche O-H-Funktion

ungenutzt bleibt. In diesem Fall ist dies der Gesamtsituation geschuldet. Es gibt strukturell keine Möglichkeit zur vollkommenen Absättigung der Wasserstoffbrückenbindungsdonorfunktion.

In den Verbindungen **2** und **7** liegen mit Diaquahydrogenkationen und Triaquahydrogenkationen bzw. Oxoniumionen und Diaquahydrogenkationen jeweils zwei verschiedene Hydroniumion-Spezies in einer Verbindung vor. Zudem sind die jeweils vorhandenen Hydroniumion-Spezies sowohl in **2** als auch in **7** eindeutig durch Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren in Form von Halogenidionen voneinander getrennt. Dadurch gibt es keinen Interpretationsspielraum, ob es sich lediglich um größere oder andersartige Hydroniumion-Spezies handeln könnte, wie es bei durch Wassermoleküle getrennten Hydroniumion-Spezies der Fall wäre. Eine solche Situation ist bisher nicht literaturbekannt.

## 4 Eigene Ergebnisse II: Species Engineering seltener komplexer Anionenbausteine

Die bisherige Designstrategie zur Synthese von komplexen, anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit ausgeprägter Gerüststruktur und eingeschlossenen Hydroniumionen basiert auf der Verwendung von rhodium- und eisenhaltigen Anionenbausteinen des Typs  $[\text{MX}_6]^{3-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), wobei bezogen auf die eisenhaltigen Verbindungen lediglich das  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Anion als Festkörperbaustein literaturbekannt ist. Die Existenz des  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$ -Anions konnte bei eigenen Untersuchungen im Rahmen meiner vorangegangenen Abschlussarbeit bereits bestätigt werden<sup>[97]</sup> und wird in diesem Kapitel ebenfalls thematisiert. Zusätzlich zum  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$ -Anion sollen weitere Anionenbausteine im Rahmen eines „Species Engineering“ bei der Synthese von supramolekularen Gerüststrukturen mit eingeschlossenen Hydroniumionen als Anionenbausteine durch den Festkörperverbund stabilisiert werden. Wichtig ist dabei, dass es sich um nicht zur Bildung von Aqua-Komplexen neigende, homoleptische Hexahalogenidometallat(III)-Anionen handelt. In Frage kommen die Hexahalogenidoiridat(III)- und -indat(III)-Ionen. Diese Anionen kommen in Verbindung mit Wasserstoff-, Alkalimetall- und Ammonium-Kationen häufig vor und die Salze sind teilweise käuflich erhältlich. Als Anionenbausteine in anorganisch-organischen Hybridmaterialien konnten diese bisher aber selten im Festkörperverbund stabilisiert werden. So ist beispielsweise das Trinatriumhexabromidoiridat(III) unter der CAS-Nummer 52352-03-1 käuflich zu erwerben, in der CSD-Kristallstrukturdatenbank gibt es bisher allerdings keine hinterlegte Kristallstruktur mit dem Hexabromidoiridat(III)-Anion.

Im Rahmen dieses Kapitels wird die Designstrategie zur Synthese von komplexen, anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit ausgeprägter Gerüststruktur und eingeschlossenen Hydroniumionen so modifiziert, dass Hexahalogenidoiridat(III)-Anionen, Hexahalogenidoindat(III)-Anionen oder Hexabromidoferrat(III)-Anionen als Anionenbausteine dienen. Als Kationenbaustein wird dabei das 1,3-Diammoniopropan-Kation genutzt, dessen Verwendung bereits mehrfach erfolgreich zu supramolekularen Gerüststrukturen mit eingeschlossenen Hydroniumionen geführt hat.<sup>[88,89,91,92,94]</sup> Diese supramolekularen Gerüststrukturen zeichneten sich durch eine nahezu ideal würfelförmige Umgebung der komplexen Anionenbausteine aus, welche das Potential hat auch seltene komplexe Anionenbausteine zu stabilisieren.

## 4.1 Synthese und Kristallisation von 27-31

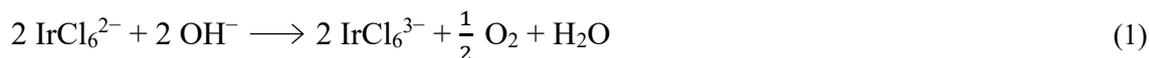
Ausgehend der bereits bekannten Designstrategie zur Synthese von komplexen, anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit ausgeprägter Gerüststruktur und eingeschlossenen Hydroniumionen sind durch Variation des Anionenbausteins die Verbindungen **27-31** erhalten worden. In Tabelle 52 ist eine Übersicht über diese Verbindungen gezeigt. Verbindung **31** besitzt zwei temperaturabhängige Modifikationen **31a** und **31b**, welche im Rahmen dieser Arbeit beide einkristallstrukturanalytisch untersucht worden sind.

Tabelle 52: Übersicht über die synthetisierten Verbindungen 27-31.

Strukturierte Summenformel	Systematischer Name
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{InCl}_6]\text{Cl}_2$ ( <b>27</b> )	Bis(propan-1,3-diammonium)- diaquahydrogen-hexachloridoindat(III)- dichlorid
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ ( <b>28</b> )	Bis(propan-1,3-diammonium)- diaquahydrogen-hexachloridoiridat(III)- dichlorid
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{InBr}_6]\text{Br}_2$ ( <b>29</b> )	Bis(propan-1,3-diammonium)- diaquahydrogen-hexabromidoindat(III)- dibromid
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{IrBr}_6]\text{Br}_2$ ( <b>30</b> )	Bis(propan-1,3-diammonium)- diaquahydrogen-hexabromidoiridat(III)- dibromid
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{FeBr}_6]\text{Br}_2$ ( <b>31a</b> & <b>31b</b> )	Bis(propan-1,3-diammonium)- diaquahydrogen-hexabromidoferrat(III)- dibromid

Zur Synthese der Verbindungen **27** bis **31** wird zuerst das entsprechende Hydrohalogenidsalz als Ausgangsstoff für die weiteren Syntheseschritte aus dem 1,3-Diaminopropan hergestellt. Dazu wird 1,3-Diaminopropan mit einem deutlichen Überschuss konzentrierter Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure versetzt und der nach kurzer Zeit auskristallisierende farblose Feststoff isoliert und getrocknet. Die grundlegende Synthese- und Kristallisationsstrategie ist bereits literaturbekannt<sup>[88,268]</sup> und ebenfalls zur Synthese der Verbindungen **1-15** eingesetzt worden. Die Bausteine werden kombiniert, indem eine Lösung des komplexen Anionenbausteins in ein Reagenzglas gefüllt und mit einem Lösungsmittel überschichtet wird. Darüber wird eine Lösung des jeweiligen Hydrohalogenids des 1,3-Diaminopropan geschichtet. Durch kontrollierte Diffusion setzt die Kristallisation in der Lösungsmittelschicht ein. Um den Einschluss von Hydroniumionen zu ermöglichen wird die Synthese in allen Schichten in maximal konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren durchgeführt. Eine Variation des Lösungsmittels zur möglichen Verbesserung der Kristallisationseigenschaften kommt daher, wie bereits in Kapitel 3, nicht in Betracht. Zudem werden die Reaktionsgefäße unmittelbar nach dem Schichtungsprozess luftdicht verschlossen. Zur Synthese der iridiumhaltigen Verbindungen **28** und **30** wird ausgehend von

Hexachloridoiridiumsäure ( $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) gearbeitet, weshalb das Ir(IV) in einem ersten Schritt zu Ir(III) reduziert werden muss (siehe Gleichung 1).



Dazu werden wenige Tropfen der in Wasser gelösten Hexachloridoiridiumsäure mit festem Natriumhydroxid versetzt, bis eine deutliche Blasenbildung erkennbar ist und sich die Lösung von dunkelrot zu olivgrün färbt (siehe Abbildung 76 a und b). Die nach Natriumhydroxidzugabe neutrale Lösung wird mit Salzsäure beziehungsweise Bromwasserstoffsäure wieder leicht sauer gestellt und färbt sich dabei gelblich beziehungsweise hellgrün. Mit dieser Lösung, die den benötigten Anionenbaustein enthält, wird wie oben beschrieben verfahren, sodass honigbraune Kristalle von **28** bzw. grüne Kristalle von **30** entstehen. Damit der Halogenidaustausch bei der Synthese von **30** vollständig abläuft, wird mindestens 48 %ige Bromwasserstoffsäure als Lösungsmittel verwendet.

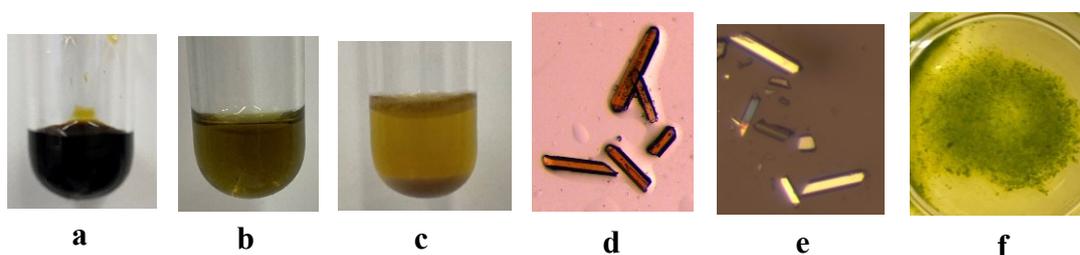


Abbildung 76: a) Lösung aus Hexachloridoiridiumsäure und Wasser; b)  $\text{Ir}^{\text{III}}$  in neutraler Lösung; c) Kristalle von **28** in Mutterlauge; d) Kristalle von **28**; e) Kristalle von **28** unter polarisiertem Licht; f) Kristalle von **30** in Mutterlauge.

Zur Synthese der indiumhaltigen Verbindungen **27** und **29** wird wasserfreies Indium(III)-chlorid in konzentrierter Chlorwasserstoff- beziehungsweise Bromwasserstoffsäure gelöst und als unterste Schicht im Reaktionsgefäß vorgelegt. Nach Überschichten mit der jeweiligen Halogenwasserstoffsäure und dem gelösten Propan-1,3-diammonium-dihalogenid entstehen jeweils farblose Kristalle der Verbindungen **27** und **29** (siehe Abbildung 77). Für die Synthese der Verbindung **31** wird die bisher verwendete Überschichtungs-Methode modifiziert. Die untere Schicht, welche den Anionenbaustein enthält, wird gefroren vorgelegt und mit jeweils eiskalten Lösungen überschichtet. Dazu wird Eisen(III)-chlorid-

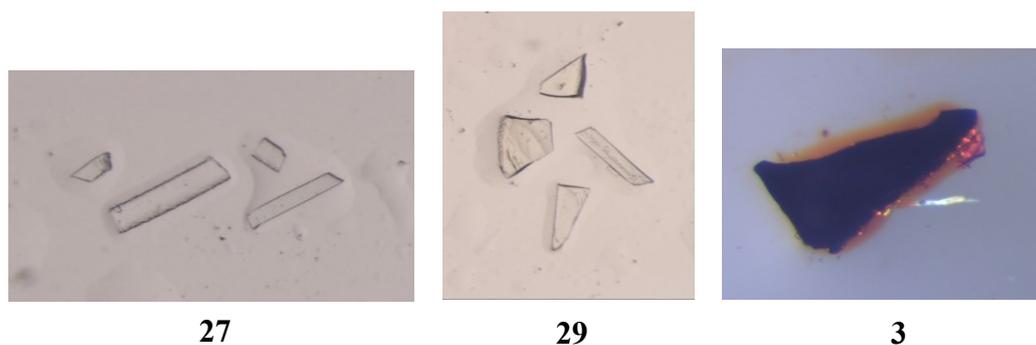


Abbildung 77: Beispielhafte Abbildungen von Kristallen der Verbindungen **27**, **29** und **31**.

hexahydrat in möglichst wenig rauchender Salzsäure gelöst und in einem Reagenzglas festgefroren. Nach Überschichten mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und in Bromwasserstoffsäure gelöstem Propan-1,3-diammonium-dibromid und nachfolgend kontrolliertem Auftauen im Kühlschrank bei ca. 5°C, entstehen dunkelorangene Kristalle, die fast schwarz erscheinen und kaum von der Mutterlauge zu unterscheiden sind. Bei Betrachtung unter polarisiertem Licht können die Kristalle nicht vom Hintergrund unterschieden werden.

## 4.2 Schwingungsspektroskopie

Mit Hilfe von IR- und Raman-Spektroskopie werden die Verbindungen **27-31** schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Alle fünf Verbindungen enthalten das gleiche organische Kation, das Propan-1,3-diammonium-Kation, und auch das gleiche Hydroniumion, das Diaquahydrogenkation. Da in den IR-Spektren im verfügbaren Messbereich nur diese zwei Bausteine Banden zeigen, sollten die IR-Spektren der fünf hier diskutierten Verbindungen eine grundlegend ähnliche Bandenverteilung aufweisen. In Kapitel 3.2.1 wurden die Bandenlagen der für diese beiden Kationenspezies erwarteten Schwingungen bereits ausführlich diskutiert. Die Bandenzuordnungen für das Propan-1,3-diammonium-Kation und das Diaquahydrogen-Kation in den Verbindungen **27** bis **31** sind daher in Tabelle 53 aufgelistet.

Tabelle 53: Frequenzen IR-aktiver Schwingungen der Verbindungen **27-31**. Zusätzliche Schwingungsbennennung:  $\cdot$  = Ober- und Kombinationsschwingungen; br= breit; sh=Schulter.

Zuordnung	<b>27</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>28</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>29</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>30</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>31</b> [cm <sup>-1</sup> ]
Propan-1,3-diammonium-Kation					
$\nu(\text{N-H})$	3190, 3146	3168, 3124	3175, 3125	3153, 3116	3160, 3117
$\nu(\text{CH}_2)$	3006, 2917	3006, 2925	2998, 2925	2999(sh), 2910(sh)	2991, 2917
$\nu(\text{-NH}_3^+)$	2784, 2666, 2592, 2511, 2422	2784, 2658, 2584, 2510, 2415	2762, 2658, 2577, 2496, 2408	2651, 2497, 2408	2497, 2401
$\delta(\text{N-H})$	1607, 1581	1611, 1570	1596, 1570	1570	1566
$\delta(\text{CH}_2)$	1505, 1483	1483	1476	1474	1476
$\nu(\text{C-N})$				1329	
Diaquahydrogen-Kation, [H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>					
$\nu(\text{O-H})$	3337(br)	3341(br)	3333(br)	3601, 3341(br)	3327(br)
$\delta(\text{O-H-O})$	1720(sh)	1705(sh)	1675(sh)	1776(br)	1717(sh)
$\delta(\text{OH}_2)$	1660	1660	1633	1637	1622
$\nu_{\text{as}}(\text{O-H-O})$	1024(br)	1028(br)	1021(br)	-	1024(br)
$\delta(\text{O-H-O})$	689(br)	693(br)	652(br)	573	644(br)

Wie bereits für die Verbindungen aus Kapitel 3 beobachtet, sind auch für die in diesem Kapitel behandelten Verbindungen die Banden der N–H-Valenzschwingungen aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu den Banden der unverbrückten Spezies zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dabei ist allerdings anzumerken, dass diese Rotverschiebung weniger stark ist als bei den Hydrohalogenidsalzen des 1,3-Diaminopropans.<sup>[88,97]</sup> Die in den Festkörpern von **27-31** ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind also schwächer als die im jeweiligen Hydrohalogenidsalz. Diese Beobachtung sagt allerdings nichts über die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen mit einer N–H-Donorfunktion aus. Auch die, für primäre Ammoniumsalze typischen, Ober- und Kombinationsschwingungen können bei den Spektren der Verbindungen **27-31** lokalisiert und zugeordnet werden. Die Bandenlagen der für das Propan-1,3-diammonium-Kation typischen Schwingungen sind in den IR-Spektren von **27** bis **31** wie bereits vermutet weitgehend gleich. Die Bandenlagen, welche Schwingungen des Diaquahydrogenkations zugeordnet werden können, unterscheiden sich allerdings. Bei genauerer Betrachtung dieser Bandenlagen fällt auf, dass das IR-Spektrum von Verbindung **30** sich von denen der anderen in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen unterscheidet. Allgemein sind die für das Diaquahydrogenkation erwarteten Banden weniger stark ausgeprägt. So kann in den IR-Spektren der Verbindungen **27-29** und **31** eine sehr breite und mittelstarke Bande im Bereich von  $1250-750\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen O–H–O-Valenzschwingung zugeordnet werden, welche im IR-Spektrum der Verbindung **30** gar nicht zu identifizieren ist. Auch die Lage der  $\delta(\text{O–H–O})$ -Schwingungsbande bei ca.  $1750\text{ cm}^{-1}$ , welche wahrscheinlich durch eine Kopplung mehrerer Schwingungen verursacht wird<sup>[158]</sup>, unterscheidet sich. In den Spektren der Verbindungen **27-29** und **31** liegt diese innerhalb der  $\delta(\text{OH}_2)$ -Schwingungsbande und ist als zu größeren Wellenzahlen verschobene Schulter dieser Bande zu erkennen. Im Spektrum der Verbindung **30** ist dagegen eine einzelne im Vergleich dazu hypsochrom verschobene breite Bande zu erkennen. Diese Unterschiede in den IR-Spektren könnten durch eine unterschiedliche Einbindung des jeweiligen Diaquahydrogenkations in den Festkörperverbund hervorgerufen werden. So könnte ein weniger stark in seinem Hohlraum fixiertes oder sogar fehlgeordnetes Diaquahydrogenkation mehrere Vorzugspositionen haben und damit auch eine Verbreiterung der Schwingungsbanden oder das Ausbleiben bestimmter Banden hervorrufen. Auch die Position des zentralen Wasserstoffatoms kann entscheidend sein. Dieses kann durch eine asymmetrische Umgebung des Diaquahydrogenkations ebenfalls eine bevorzugte Position besitzen. Dies wäre der Fall, wenn das Doppelminimumpotential von der asymmetrischen Umgebung so beeinflusst wird, dass eines der Minima energetisch günstiger wird als das andere.<sup>[193]</sup> Um diese Frage zu klären, müssen die Verbindungen mittels einer Einkristallstrukturbestimmung strukturell analysiert werden. Da der Unterschied zwischen dem IR-Spektrum von **30** und denen der anderen Verbindungen sehr groß ist und damit eher auf einen anderen Stoffcharakter hindeutet, ist es wahrscheinlicher, dass in der verwendeten Probe von **30** mindestens eine weitere Verbindung enthalten ist. So ist es möglich, dass aus einem Kristallisationsansatz mehrere Verbindungen erhalten werden, die sich zum Beispiel in den enthaltenen

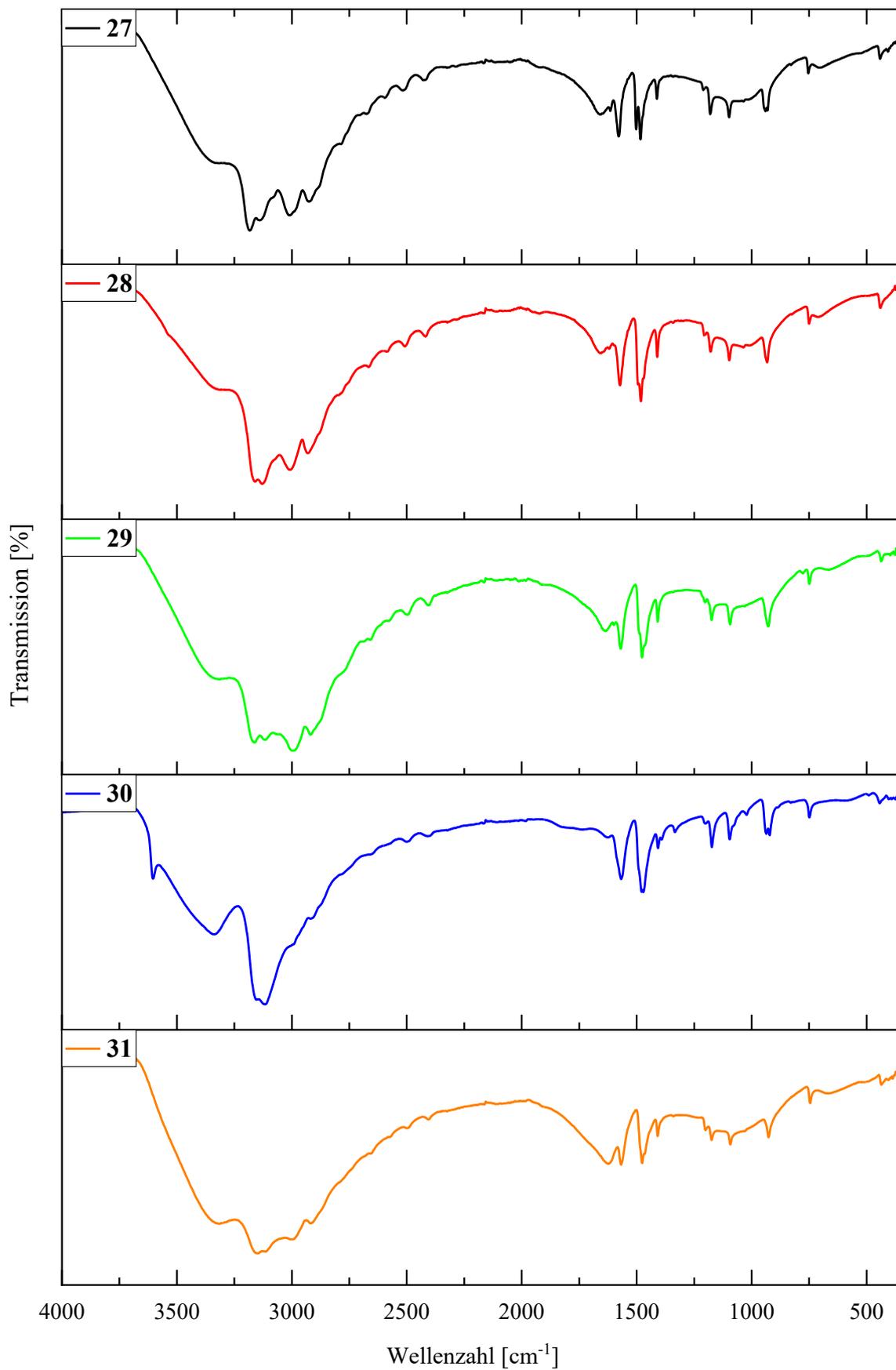


Abbildung 78: IR-Spektren der Verbindungen 27 bis 31.

Hydroniumionen unterscheiden oder es sich um einfache Hydratsalze handelt. Außerdem ist es möglich, dass es sich bei Verbindung **30** um eine stark hygroskopische Verbindung handelt, die während der Exposition an Raumluft zum Beispiel während der Messung eines IR-Spektrums mit der Luftfeuchtigkeit zu einer oder mehreren Verbindungen weiter reagiert. Das Auftauchen eines kleinen „Zipfels“ bei ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **30** gibt einen Hinweis auf Letzteres. In der Literatur ist ein solcher „Zipfel“ mit darauffolgender breiter Bande bei Diaquahydrogenkationen beobachtet worden, die durch weitere Wassermoleküle mit unterschiedlichen und für größere Hydroniumionen zu großen O–O-Abständen gebunden sind.<sup>[269]</sup>

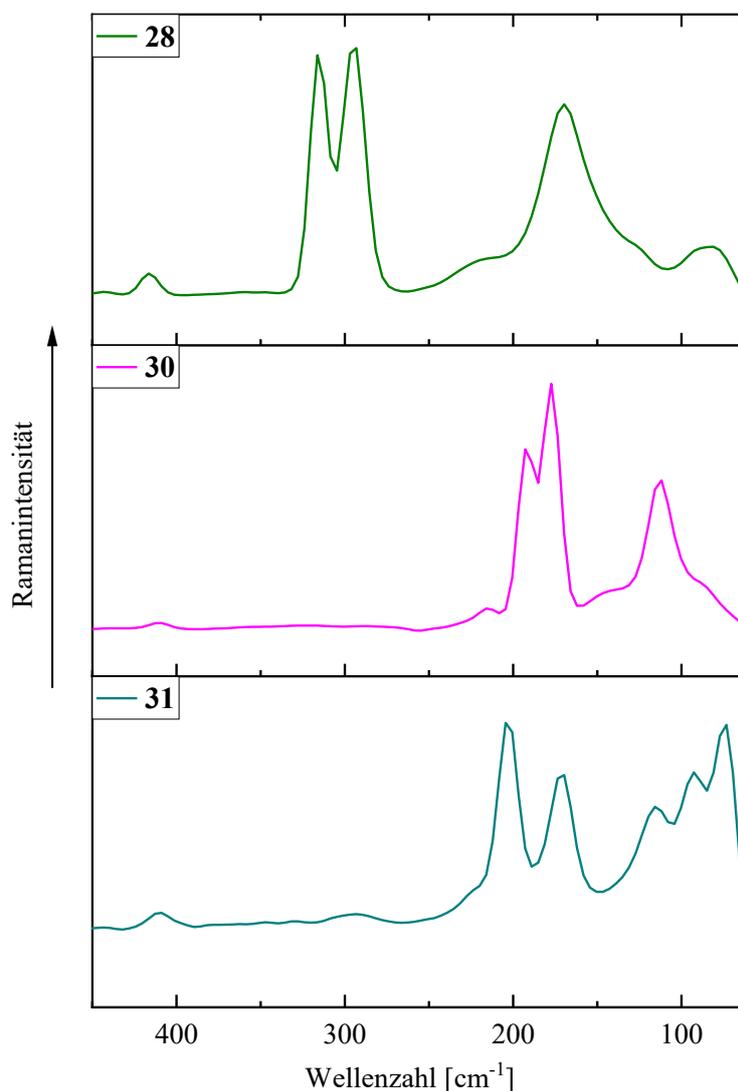


Abbildung 79: Ausschnitte von Ramanspektren der Verbindungen **28**, **30** und **31** im Wellenzahlbereich von  $60\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ .

Für die schwingungsspektroskopische Charakterisierung der komplexen Anionen, welche in den Verbindungen **28**, **30** und **31** enthalten sind, werden die Ramanspektren dieser Verbindungen betrachtet. Sie sind, den relevanten Wellenzahlbereich von  $60\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  betreffend, in Abbildung 79 dargestellt. Für die Verbindungen **27** und **29** konnten aufgrund von starken Fluoreszenzeffekten im Bereich von  $1000\text{-}60\text{ cm}^{-1}$  keine brauchbaren Ramanspektren erhalten werden. Allerdings ist das Auftreten dieser

Fluoreszenzeffekte, bereits eine Bestätigung für das Vorliegen einer indiumhaltigen Verbindung, da durch die Bandenzuordnung im IR-Spektrum das Vorliegen des Propan-1,3-diammonium-Kations und des Diaquahydrogenkations bereits bestätigt werden konnte und diese beiden Spezies selbst keine Fluoreszenzeffekte hervorrufen. Bei den in diesem Kapitel diskutierten Komplexanionen handelt es sich um homoleptische, oktaedrische Anionen. Als solche besitzen sie als isolierte Spezies drei Raman-aktive Schwingungen,  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(E_g)$  und  $\nu_5(F_{2g})$ .<sup>[167,270]</sup> Die zwei starken Linien bei  $315\text{ cm}^{-1}$  und  $296\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von Verbindung **28** können den Valenzschwingungen  $\nu_1(A_{1g})$  und  $\nu_2(E_g)$  zugeordnet werden. Sie sind typischerweise stärker als die Linie der  $\nu_5(F_{2g})$ -Schwingung, welche der breiten Linie bei  $170\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen ist. Damit stimmen die Linienlagen für das Hexachloridoiridat(III)-Anion mit der Literatur überein.<sup>[167,271]</sup> Bei einem Halogenidaustausch vom Hexachloridoiridat(III)-Anion zum Hexabromidoiridat(III)-Anion wird erwartet, dass die Linien der drei Raman-aktiven Schwingungen alle bathochrom verschoben sind.<sup>[167,271]</sup> Dementsprechend sind die Linien im Ramanspektrum von Verbindung **30** bei  $192\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1(A_{1g})$ ), bei  $178\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2(E_g)$ ) und bei  $112\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5(F_{2g})$ ) lokalisiert. Auch für das Hexabromidoferrat(III)-Anion werden drei Linien für die Raman-aktiven Schwingungen eines oktaedrischen Anions erwartet. Bei Betrachtung des Spektrums von Verbindung **31** fällt allerdings auf, dass es sich um fünf Linien statt der erwarteten drei Linien handelt. Da die Linien, welche den Valenzschwingungen zugeordnet werden können, typischerweise eine Doppellinie bilden, wird klar, dass die Linie der  $\nu_5(F_{2g})$ -Schwingung in drei Linien aufgespalten sein muss. Demzufolge sind die Valenzschwingungen  $\nu_1(A_{1g})$  und  $\nu_2(E_g)$  den Linien bei  $204\text{ cm}^{-1}$  und  $171\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen. Die in drei Linien aufgespaltene Linie der  $\nu_5(F_{2g})$ -Schwingung liegt bei  $92\text{ cm}^{-1}$ . Eine Aufspaltung der Linien kann durch die Einbindung in den Festkörperverbund von **31** hervorgerufen werden. So könnte es zu einer Symmetrierniedrigung des komplexen Anions kommen, welche die Raman-aktiven Schwingungen, hier vor allem die Deformationsschwingung, beeinflusst. Auch die Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk kann die möglichen Schwingungen selbst oder den für sie nötigen Energiebetrag und damit die Lage der Linie im Ramanspektrum verändern. Da das Hexabromidoferrat(III)-Anion im Festkörperverbund bisher nicht literaturbekannt ist, kann die Linienlage hier nicht mit einem experimentellen Vergleichsspektrum verglichen werden. Für das Hexachloridoferrat(III)-Anion wird allerdings eine ähnliche Linie, welche wie für einen Halogenidaustausch erwartet, insgesamt hypsochrom verschoben ist, gefunden.<sup>[94,97,172,272]</sup> Auf Basis dieser Linienzuordnungen kann das Vorliegen eines Hexabromidoferrat(III)-Anions in Verbindung **31** demnach bestätigt werden. Zusätzlich wurden Schwingungsspektren für das Hexabromidoferrat(III)-Anion mittels quantenchemischer Rechnungen auf verschiedenen Theorieniveaus berechnet. Die erhaltenen Linienlagen der drei Raman-aktiven Schwingungen sind in Tabelle 54 zusammengetragen. Für alle Theorieniveaus stimmt die Linienlage der Deformationsschwingung  $\nu_5(F_{2g})$  gut mit dem experimentellen Wert überein.

Tabelle 54: Berechnete (Basissatz: def2-TZVPD<sup>[273,274]</sup>) und experimentell ermittelte Raman-aktive Schwingungen des  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$ -Anions.

Methode	$\nu_1(\text{A}_{1g})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2(\text{E}_g)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_5(\text{F}_{2g})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
PBE <sup>[275,276]</sup>	125	45	78
B3LYP <sup>[277]</sup>	128	51	78
CAM-B3LYP <sup>[278]</sup>	137	65	82
TPSSH <sup>[279,280]</sup>	133	61	79
M06-L <sup>[281]</sup>	135	55	81
M062x <sup>[282]</sup>	150	80	83
MN15 <sup>[283]</sup>	142	71	85
Experimentell	204	171	92

Die Linien der Valenzschwingungen liegen im experimentell erhaltenen Spektrum allerdings jeweils bei deutlich höheren Wellenzahlen. Dieses Phänomen ist für oktaedrische Anionen in der Literatur bereits bekannt.<sup>[284–289]</sup> Die Frequenzen der Valenzschwingungen sind in kondensierter Phase demnach um bis zu  $100 \text{ cm}^{-1}$  höher als für die Gasphase berechnet. Grund hierfür sind „Charge Transfer“-Prozesse, welche stattfinden, wenn sich ein mehrfach geladenes Anion in kondensierter Phase befindet. Da die umgebenden Kationen einen Teil der Elektronendichte zu sich ziehen, werden die Anionenschwingungen „steifer“.<sup>[284]</sup>

### 4.3 Einkristallstrukturbestimmung von 27-31

Die Verbindungen **27** bis **31** zeichnen sich durch eine analoge Verbindungszusammensetzung aus. Auch die Kristallstrukturen der einzelnen Verbindungen sind grundlegend ähnlich aufgebaut. Verbindung **31** stellt dabei eine Besonderheit dar, da sie zwei Temperaturmodifikationen aufweist. Es gibt eine bei Raumtemperatur stabile Modifikation und eine unterhalb von  $-40\text{ °C}$  stabile Tieftemperaturmodifikation. Entsprechende DSC-Kurven sind in Kapitel 6 (Experimenteller Teil) dargestellt. Die anderen hier diskutierten Verbindungen weisen zwischen Zersetzungstemperatur und  $-140\text{ °C}$  keine polymorphen Transformationen auf.

Tabelle 55: Ausgewählte kristallographische Daten zu den Verbindungen 27 bis 31.

Verbindungsnummer	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
Empirische Formel	$\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{InCl}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{IrCl}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{InBr}_8$
Kristallform, Farbe	Stäbchen, farblos	Stäbchen, hellbraun	Plättchen, farblos
Messtemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-133$	$-133$	$-133$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/m$	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 19,4231(18)\text{ Å}$ $b = 7,2909(7)\text{ Å}$ $c = 17,7027(17)\text{ Å}$ $\beta = 120,864(4)^{\circ}$	$a = 18,239(4)\text{ Å}$ $b = 7,119(2)\text{ Å}$ $c = 8,888(2)\text{ Å}$ $\beta = 115,206(7)^{\circ}$	$a = 20,0441(14)\text{ Å}$ $b = 7,5511(5)\text{ Å}$ $c = 18,2464(12)\text{ Å}$ $\beta = 119,800(3)^{\circ}$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]	2151,9(4)	1044,2(4)	2396,5(3)
Z	4	2	4
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_I = 0,0255$ , $wR_2 = 0,0636$	$R_I = 0,0133$ , $wR_2 = 0,0325$	$R_I = 0,0219$ , $wR_2 = 0,0456$
Verbindungsnummer	<b>30</b>	<b>31a</b>	<b>31b</b>
Empirische Formel	$\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{IrBr}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeBr}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeBr}_8$
Kristallform, Farbe	Plättchen, grün	Plättchen, dunkelorange	Plättchen, dunkelorange
Messtemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-133$	$-133$	5
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$C2/m$
Gitterparameter	$a = 7,341(2)\text{ Å}$ $b = 9,091(2)\text{ Å}$ $c = 10,236(2)\text{ Å}$ $\alpha = 64,782(8)^{\circ}$ $\beta = 69,083(9)^{\circ}$ $\gamma = 87,271(9)^{\circ}$	$a = 19,9361(8)\text{ Å}$ $b = 7,4144(3)\text{ Å}$ $c = 18,2374(11)\text{ Å}$ $\beta = 120,173(2)^{\circ}$	$a = 19,2281(12)\text{ Å}$ $b = 7,4304(5)\text{ Å}$ $c = 9,1512(6)\text{ Å}$ $\beta = 115,698(3)^{\circ}$
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]	572,8(2)	2330,5(2)	1178,1(1)
Z	1	4	2
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a, b]</sup>	$R_I = 0,0166$ , $wR_2 = 0,0393$	$R_I = 0,0221$ , $wR_2 = 0,0542$	$R_I = 0,0317$ , $wR_2 = 0,0803$
$[a] wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (wF_o^2)^2}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P) + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_c^2}{3} \quad [b] R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$			

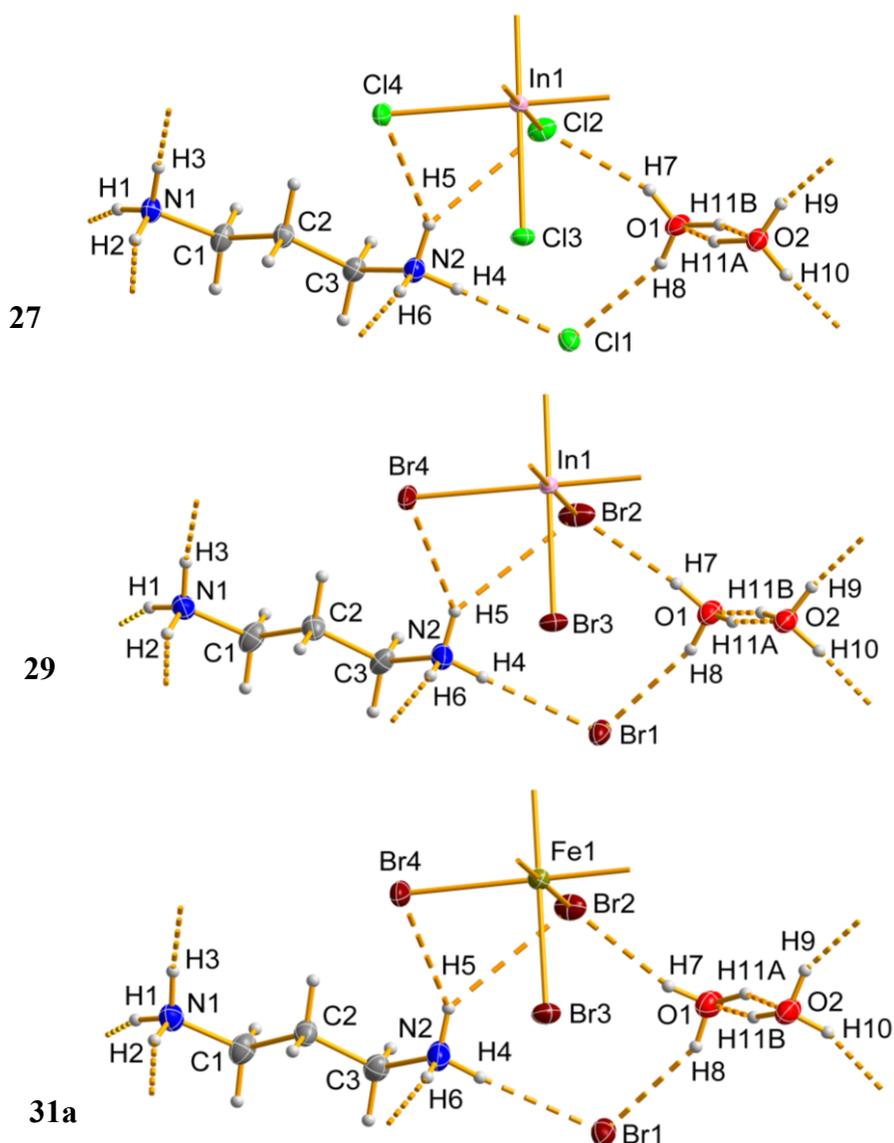


Abbildung 80: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheiten von **27**, **29** und **31a** mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Im Rahmen meiner Masterarbeit<sup>[97]</sup> habe ich die beiden Modifikationen **31a** und **31b** bereits kristallstrukturanalytisch untersucht. Die Datenqualität konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings deutlich verbessert werden, was ermöglicht die Ergebnisse der neu durchgeführten Messungen zu **31a** und **31b** hier in überzeugender Qualität vergleichend zu diskutieren. **27**, **29** und die Tieftemperaturmodifikation **31a** kristallisieren isotyp im monoklinen Raumgruppentyp  $C2/c$ . **28** und die Raumtemperaturmodifikation **31b** kristallisieren ebenfalls isotyp, allerdings im monoklinen Raumgruppentyp  $C2/m$ . Die Raumgruppe  $C2/c$  ist eine klassengleiche Untergruppe vom Index 2 zur höhersymmetrischen Raumgruppe  $C2/m$ .<sup>[290]</sup> Verbindung **30** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die in Abbildung 80 und Abbildung 81 dargestellten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen sind so gewählt, dass die jeweilige Isotypie direkt ersichtlich ist.

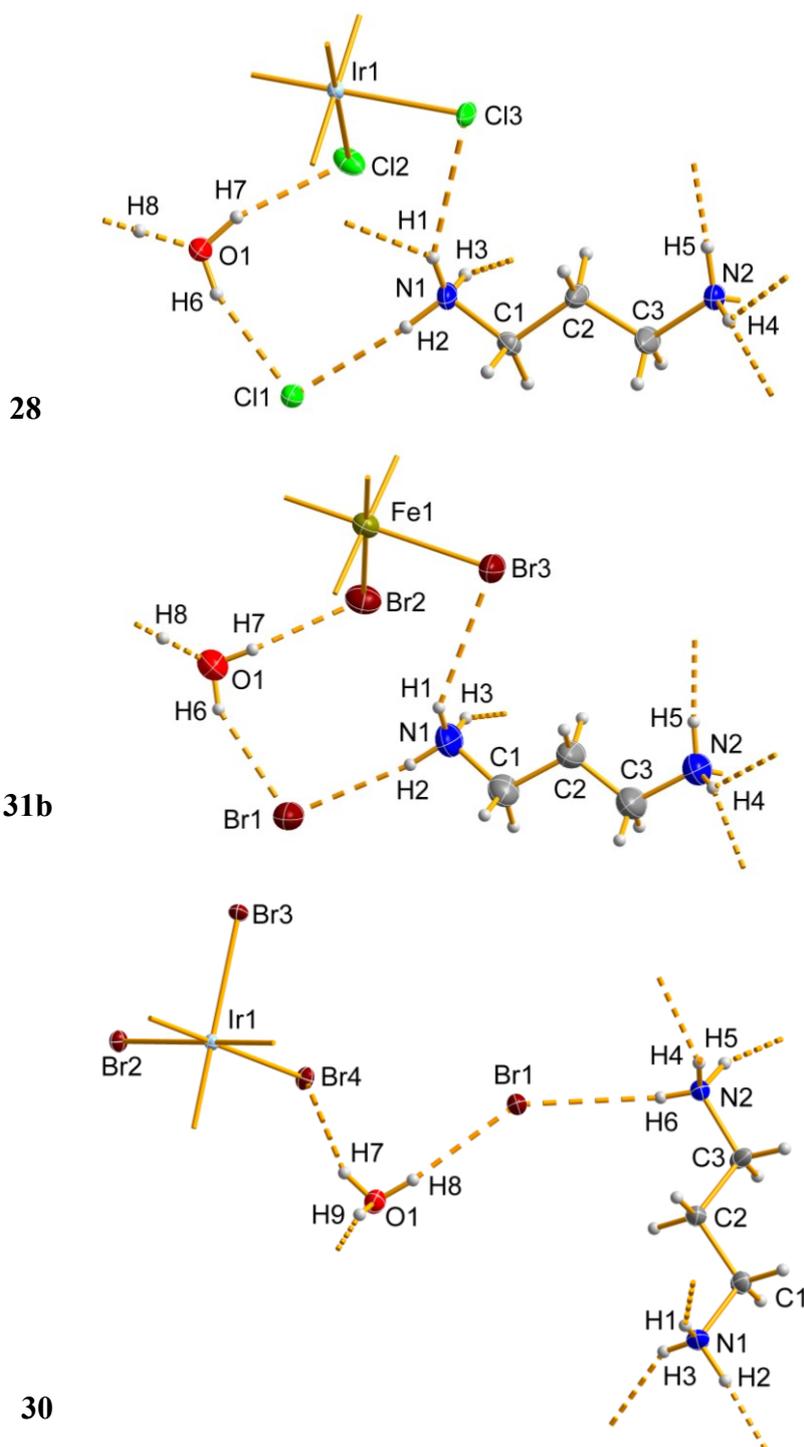


Abbildung 81: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheiten von **28**, **30** und **31b** mit Atombeschriftungen und Wasserstoffbrückenbindungen (fragmentierte Bindungen). Alle Nicht-Wasserstoffatome sind als Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung mit 50 % elektronischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Bindungsverhältnisse in den isotypen Verbindungen sind gleich. Die Verbindungen **27**, **29** und **31a** beziehungsweise **28** und **31b** unterscheiden sich lediglich durch die Größe der oktaedrischen Anionen und damit durch die Größe der Elementarzelle (siehe Tabelle 55). Die gewählten asymmetrischen Einheiten von **27**, **29** und **31a** enthalten jeweils ein Propan-1,3-diammonium-Kation, ein freies Halogenidion, ein halbes oktaedrisches Anion des  $[MX_6]^{3-}$ -Typs ( $M = Fe, Ir; X = Cl, Br$ ) sowie ein

halbes Diaquahydrogenkation. Die Diaquahydrogenkationen sind jeweils um eine  $C_2$ -Achse fehlgeordnet. Außerdem konnte für alle drei isotypen Kristallstrukturmodelle eine wahrscheinlich dynamische Fehlordnung des zentralen Wasserstoffatoms auf zwei Teillagen (jeweils zu 1/4 besetzt) verfeinert werden. Die Position des M1-Atoms kann durch die Wyckhoff-Notation 4a (Inversionszentrum) beschrieben werden. Die weiteren Atome in den asymmetrischen Einheiten von **27**, **29** und **31a** befinden sich in allgemeiner Lage.

In den gewählten asymmetrischen Einheiten der isotypen Kristallstrukturmodelle **28** und **31b** befinden sich jeweils ein halbes Propan-1,3-diammonium-Kation, ein halbes freies Halogenidion, ein Drittel eines oktaedrischen Anions des  $[MX_6]^{3-}$ -Typs ( $M = Fe, Ir; X = Cl, Br$ ) sowie ein Viertel eines Diaquahydrogenkations. Die Propan-1,3-diammonium-Kationen liegen auf einer Spiegelebene, wobei die C1-Methylengruppe und die N1-Ammoniofunktion bezogen auf diese Spiegelebene fehlgeordnet sind. Entsprechend können die Positionen der C2-, C3-, H5- und N2-Atome durch die Wyckhoff-Notation 4i beschrieben werden. Die X1-Halogenidionen und die X3-Halogenidoliganden liegen ebenfalls auf einer Spiegelebene und können auch durch die Wyckhoff-Notation 4i charakterisiert werden. Die jeweiligen M1-Atome liegen auf einem durch Kreuzung einer Spiegelebene und einer  $C_2$ -Achse erzeugtem Inversionszentrum, was der Wyckhoff-Notation 2c entspricht. Die Diaquahydrogenkationen sind durch eine  $2/m$ -Symmetrie fehlgeordnet, wobei das zentrale Wasserstoffatom H8 auf das, durch diese Symmetrie entstehende, Inversionszentrum verfeinert wurde. Die Lage des H8-Atoms entspricht der Wyckhoff-Notation 2a. Alle weiteren Atome befinden sich in allgemeiner Lage. Die gewählte asymmetrische Einheit von **30** beinhaltet ein Propan-1,3-diammonium-Kation, ein freies Bromidion, ein halbes Hexabromidoiridat(III)-Anion sowie ein halbes Diaquahydrogenkation. Das Hexabromidoiridat(III)-Anion und das Diaquahydrogenkation liegen jeweils auf einem Inversionszentrum. Daher kann die Position des Ir1-Atoms durch die Wyckhoff-Notation 1d angegeben werden. Das zentrale Wasserstoffatom des Diaquahydrogenkations H9 wurde als wahrscheinlich dynamisch fehlgeordnet auf zwei Teillagen verfeinert. Mit Ausnahme des Ir1-Atoms befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage.

Das Propan-1,3-diammonium-Kation ist im Sinne des Crystal Engineerings ein flexibler Baustein, da sein Kohlenstoff-Rückgrat nur aus Einfachbindungen besteht und ein Abknicken einer oder beider Ammoniofunktionen einfach möglich ist. In den hier diskutierten Kristallstrukturmodellen **27** bis **31** liegt es vollständig *antiperiplanar* vor. Die Diederwinkel liegen entsprechend bei etwa  $180^\circ$ , was der im energetischen Minimum liegenden gestaffelten Konformation entspricht. In Tabelle 56 sind die Diederwinkel der „Kohlenstoff-Stickstoff-Kette“ der Propan-1,3-diammonium-Kationen in den hier diskutierten Kristallstrukturmodellen zusammengetragen. Bei Betrachtung dieser Winkel fällt auf, dass in den isotyp kristallisierenden Verbindungen **28** und **31b** ein Diederwinkel auffällig von  $180^\circ$  abweicht. Mit einem Diederwinkel von ca.  $160^\circ$  entsprechen diese aber noch einer *antiperiplanaren* Konformation statt einer *antiklinalen* Konformation ( $120^\circ$ ). Der N1-C1-Teil der Propan-1,3-

diammonium-Kationen ordnet aus der Spiegelebene, auf der das Kation liegt, aus. Dies bedingt die vorliegende Fehlordnung, bei der die zwei Teillagen des C1-N1-„Endes“ des Kations jeweils voneinander weg orientiert sind.

Tabelle 56: Diederwinkel der Propan-1,3-diammonium-Kationen in 27-31.

Verbindung/Modifikation	Bindung	Diederwinkel [°]
<b>27</b>	N1–C1–C2–C3	175,4(2)
	C1–C2–C3–N2	–177,4(2)
<b>28</b>	N1–C1–C2–C3	–158,6(1,4)
	C1–C2–C3–N2	–178,0(1,6)
<b>29</b>	N1–C1–C2–C3	177,3(3)
	C1–C2–C3–N2	–176,1(3)
<b>30</b>	N1–C1–C2–C3	–179,7(3)
	C1–C2–C3–N2	–176,2(3)
<b>31a</b>	N1–C1–C2–C3	177,5(2)
	C1–C2–C3–N2	–177,7(2)
<b>31b</b>	N1–C1–C2–C3	–162,5(2,2)
	C1–C2–C3–N2	–178,0(2,4)

Bei den komplexen Anionenbausteinen der hier diskutierten Verbindungen handelt es sich um homoleptische oktaedrische Komplexanionen. Sie unterscheiden sich jeweils durch ihre Liganden und/oder das Zentralatom und sind damit der einzige Baustein, in dem sich die hier diskutierten Verbindungen unterscheiden. Da dies trotz gleicher Verbindungszusammensetzung zu Unterschieden in den Kristallstrukturen führt, kommt den Komplexanionen hier eine besondere, strukturdirigierende Bedeutung zu. In Abbildung 82 sind die komplexen Anionen aus **28**, **29** und **30** in ihrer kationischen Umgebung dargestellt. Aufgrund der Isotypie werden die komplexen Anionen von **27**, **31a** und **31b** nicht extra dargestellt. Alle oktaedrischen Anionen der hier diskutierten Kristallstrukturmodelle sind weitgehend isotrop durch Kationenfunktionalitäten umgeben, was die weitgehende Erhaltung der optimalen Oktaedergeometrie in der Kristallumgebung erklärt. Im Detail sind die oktaedrischen Anionen jeweils von sechs Ammoniofunktionalitäten und zwei Hydroniumionen umgeben, von denen jeweils Wasserstoffbrückenbindungen zu den Komplexliganden ausgehen. Dabei sind die Kationenfunktionalitäten so angeordnet, dass sie immer eine Oktaederfläche überkappen, wodurch auch gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Da alle oktaedrischen Anionen mindestens Inversionssymmetrie besitzen, werden gegenüberliegende Oktaederflächen immer von der gleichen Kationenspezies überkappt. Die zwei Hydroniumionen sind also in größtmöglichen Abstand voneinander um das oktaedrische Komplexanion angeordnet. In **27**, **28**, **29**, sowie **31a** und **31b** sind die Hydroniumionen auf zwei Teillagen fehlgeordnet. Für die Oktaederumgebung ergibt sich daraus eine Vorzugsanordnung der kationischen O–H-Funktion zu einem Liganden der jeweiligen Oktaederfläche. Statistisch werden jeweils zwei Liganden der betroffenen Oktaederfläche durch

Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend des Diaquahydrogenkations gebunden. In **28** und **31b** sind außerdem noch die N1-Ammoniofunktionen auf zwei Teillagen fehlgeordnet.

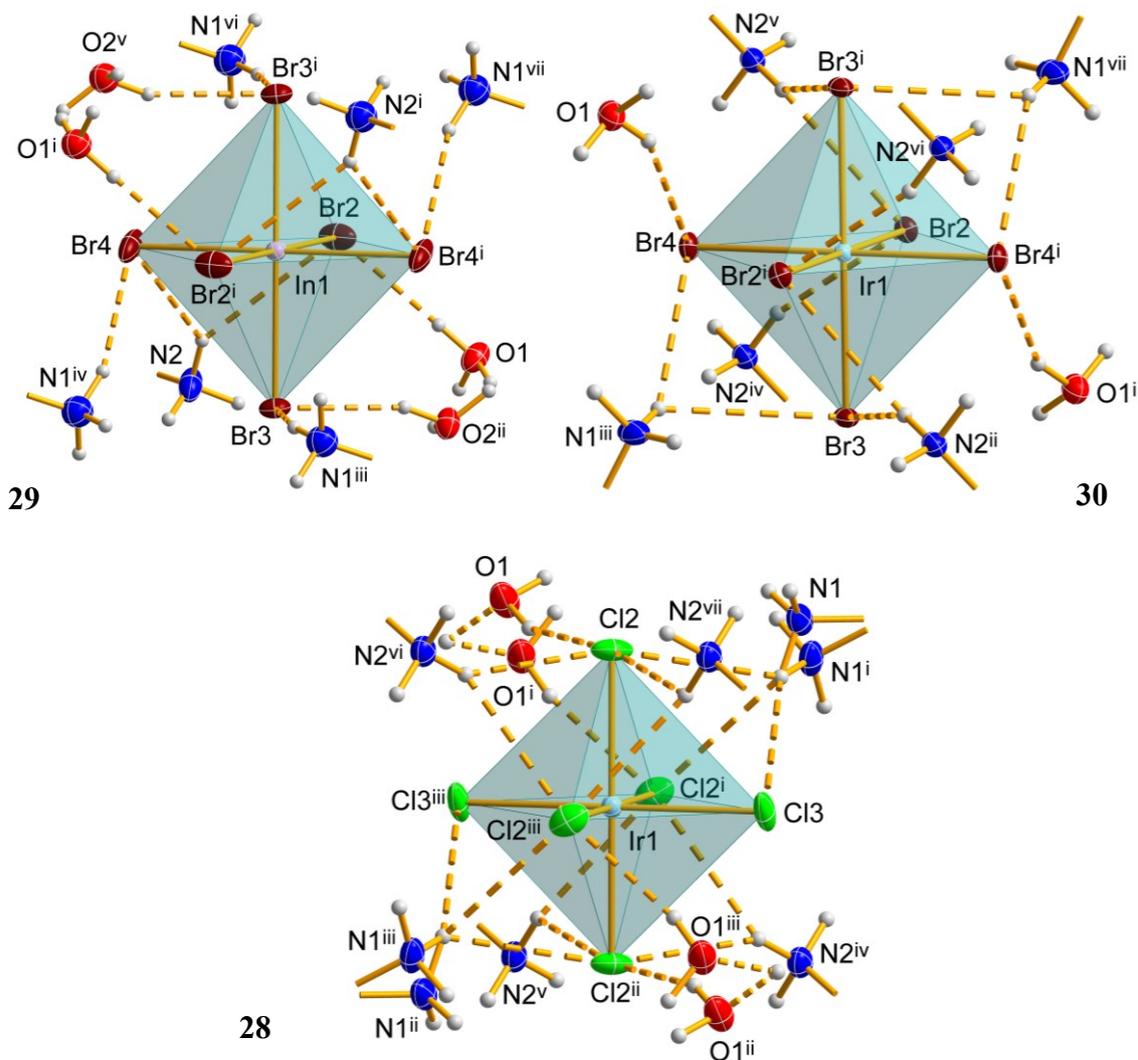


Abbildung 82: Darstellung der komplexen Anionen aus **28**, **29** und **30** in ihrer kationischen Umgebung. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten funktionellen Gruppen der Kationen dargestellt. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen sind als fragmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung **28:** (i)  $x, 1-y, z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, y, 1-z$ ; (iv)  $1/2-x, -1/2+y, -z$ ; (v)  $1/2+x, -1/2+y, 1+z$ ; (vi)  $1/2+x, 1/2+y, 1+z$ ; (vii)  $1/2-x, 1/2+y, -z$ ; **29:** (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, y, 1/2-z$ ; (iii)  $1/2+x, -1/2+y, z$ ; (iv)  $1/2-x, 1/2-y, 1-z$ ; (v)  $x, 1-y, 1/2+z$ ; (vi)  $1/2-x, 3/2-y, 1-z$ ; (vii)  $1/2+x, 1/2+y, z$ ; **30:** (i)  $1-x, -y, -z$ ; (ii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $x, -1+y, z$ ; (iv)  $-x, -y, 1-z$ ; (v)  $x, y, -1+z$ ; (vi)  $1+x, y, -1+z$ ; (vii)  $1-x, 1-y, -z$ ].

Bezogen auf die Umgebung des oktaedrischen Anions existiert für beide Teillagen der N1-Ammoniogruppen die gleiche Wasserstoffbrückenbindungssituation, da die Wasserstoffposition der entsprechenden N–H-Funktion beider Teillagen auf einer Position liegt. In Tabelle 57 sind die Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel der oktaedrischen Anionen in **27**, **28**, **29**, **30**, **31a** und **31b** zusammengestellt. Bei ihrer Betrachtung fällt auf, dass es sich bei allen Komplexanionen um nur minimal verzerrte oktaedrische Anionen handelt. Dies entspricht der bereits formulierten Erwartung. Interessant ist ebenfalls, dass die Bindungslängen in den komplexen Anionen der isotyp kristallisierenden Verbindungen beziehungsweise Modifikationen die gleichen Längenverhältnisse

aufweisen. Die asymmetrischen Einheiten sind jeweils gleich gewählt und damit an der gleichen Stelle in der Elementarzelle. Ein Vergleich ist so unmittelbar möglich. Aus den gleichen Abstandsvariationen, kann gefolgert werden, dass diese durch die Art der kationischen Umgebung, welche bei den isotypen Kristallstrukturen gleich ist, hervorgerufen werden.

Tabelle 57: Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel der oktaedrischen Anionen in 27, 28, 29, 30, 31a und 31b.

	Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
<b>27</b>	In1–Cl2	2,4910(5)	Cl2–In1–Cl3	90,48(2)
	In1–Cl3	2,5137(5)	Cl3–In1–Cl4	89,00(2)
	In1–Cl4	2,4976(5)	Cl2–In1–Cl4	89,94(2)
<b>28</b>	Ir1–Cl2	2,3565(6)	Cl2–Ir1–Cl3	90,17(2)
	Ir1–Cl3	2,3598(6)	Cl2–Ir1–Cl3 <sup>i</sup>	89,83(2)
<b>29</b>	In1–Br2	2,6408(3)	Br2–In1–Br3	90,20(1)
	In1–Br3	2,6705(3)	Br3–In1–Br4	89,33(1)
	In1–Br4	2,6548(4)	Br2–In1–Br4	89,81(1)
<b>30</b>	Ir1–Br2	2,4905(4)	Br2–Ir1–Br3	89,20(2)
	Ir1–Br3	2,4855(5)	Br3–Ir1–Br4	89,40(2)
	Ir1–Br4	2,5035(5)	Br2–Ir1–Br4	89,63(2)
<b>31a</b>	Fe1–Br2	2,5234(3)	Br2–Fe1–Br3	90,08(1)
	Fe1–Br3	2,5519(3)	Br3–Fe1–Br4	89,67(1)
	Fe1–Br4	2,5502(3)	Br2–Fe1–Br4	89,73(1)
<b>31b</b>	Fe1–Br2	2,5403(4)	Br2–Fe1–Br3	89,81(1)
	Fe1–Br3	2,5554(5)	Br2–Fe1–Br3 <sup>i</sup>	90,19(1)

(i)  $-x+1, -y+1, -z+1$

Die M–X-Abstände (M = In, Ir, Fe; X = Cl, Br) der oktaedrischen Komplexanionen in den hier diskutierten Kristallstrukturmodellen entsprechen grundsätzlich den Erwartungen. Da das Hexabromidoferrat(III)-Anion bisher allerdings nicht im Festkörper bekannt ist, kann hier kein direkter Vergleich mit Literaturwerten erfolgen. Die Fe–Br-Bindungslängen weichen aber wenig voneinander ab, sind also in sich konsistent und in erwartetem Umfang länger als die Fe–Cl-Bindungslängen im analog aufgebauten und zu **31a** isotyp kristallisierenden Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid (Fe–Cl: 2,3742(8) Å bis 2,3906(7) Å).<sup>[89,94]</sup> Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich um sinnvolle Werte für die Fe–Br-Bindungslänge im Hexabromidoferrat(III)-Anion handelt. Bei genauerem Vergleich der anderen M–X-Abstände (M = In, Ir; X = Cl, Br) fällt allerdings auf, dass diese im Vergleich zu Literaturwerten eher kurz sind. Für die indiumhaltigen Komplexionen werden In–Cl-Bindungslängen von 2,490 Å bis 2,577 Å und In–Br-Bindungslängen von 2,628 Å bis 2,747 Å angegeben.<sup>[291–293]</sup> Für die iridiumhaltigen Komplexanionen sind in der Literatur Ir–Cl-Bindungslängen von 2,327 Å bis 2,387 Å und Ir–Br-Bindungslängen von 2,486 Å bis 2,512 Å zu finden.<sup>[294]</sup> Dabei ist zu beachten, dass bisher nur wenige Kristallstrukturen mit einem Hexahalogenidoiridat(III)-Anion bestimmt wurden und die Datenlage daher schlechter ist als für die indiumhaltigen Komplexanionen. Ein weiteren wichtigen Baustein im Sinne des Crystal

Engineering stellen Diaquahydrogen-Kationen dar, welche in allen hier diskutierten Verbindungen enthalten sind. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie der Kristallstrukturmodelle unterscheidet sich auch die Symmetrie der Diaquahydrogenkationen sowie deren räumliche Anordnung. In Abbildung 83 sind die Diaquahydrogen-Kationen aus **28**, **29** und **30** mit ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen und schematisch eingezeichneten Symmetrieelementen gezeigt.

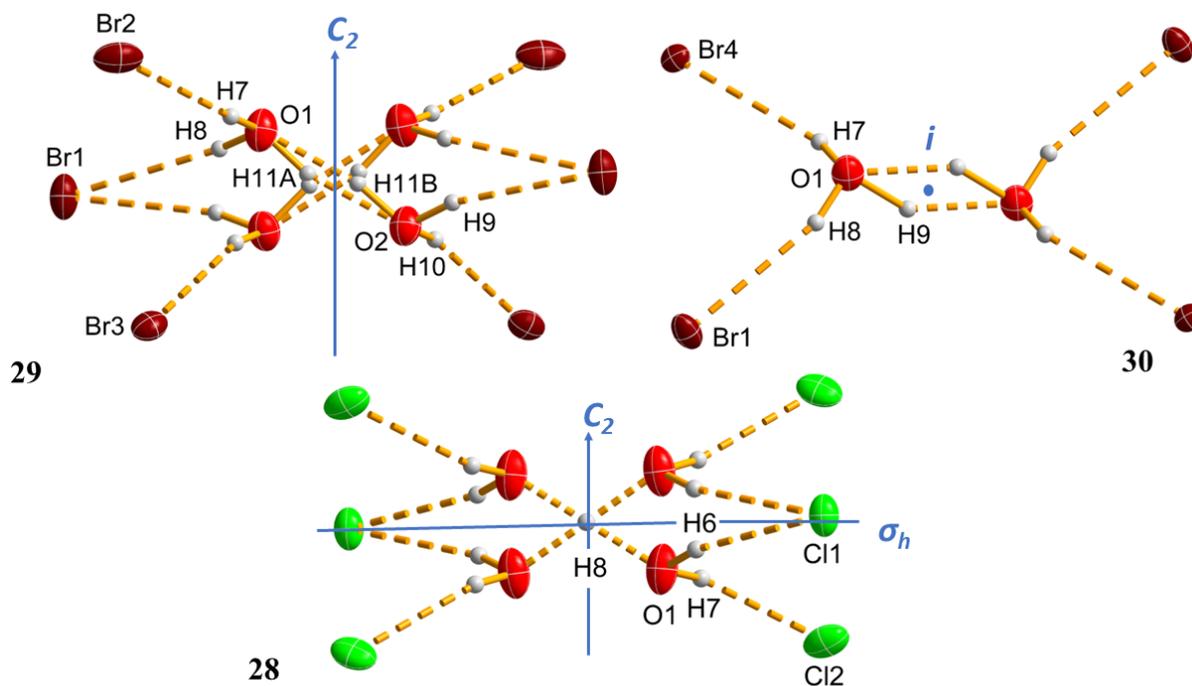


Abbildung 83: Darstellung der Diaquahydrogen-Kationen in **28**, **29** und **30** mit Atombeschriftungen und eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. Zusätzlich sind die lagenspezifischen Symmetrieelemente schematisch eingezeichnet.

Bei Betrachtung der Symmetrieelemente fällt auf, dass das Diaquahydrogen-Kation in **28** und der isotyp kristallisierenden Modifikation **31b** durch die Lage auf einer horizontalen Spiegelebene und einer C<sub>2</sub>-Achse die höchste Symmetrie der hier diskutierten Varianten aufweist. Aufgrund dieser Positionierung ist eine Verfeinerung des zentralen Wasserstoffatoms H8 auf zwei jeweils halbwertige Teillagen mit der Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme nicht möglich. Aufgrund des O–O-Abstandes von 2,417(7) Å (**28**) und 2,413(11) Å (**31b**), muss die Potentialkurve mittig der beiden Sauerstoffatome eine Energiebarriere aufweisen, sodass das Wasserstoffatom an dieser Position nicht sein kann.<sup>[191–194]</sup> Es muss sich an den Positionen der lokalen Minima der Potentialkurve, welche ein Doppelminimumpotential widerspiegelt, befinden. Bei der mittigen Positionierung des zentralen Wasserstoffatoms handelt es sich also nur um eine Näherung, welche die wirkliche Situation nicht korrekt wiedergibt. Das in **27**, **29** und **31a** enthaltene Diaquahydrogenkation liegt nur auf einer C<sub>2</sub>-Achse, weshalb eine Verfeinerung des zentralen Wasserstoffatoms auf zwei gleichwertige Teillagen H11A und H11B durchgeführt wurde. Sie gibt das zu erwartende Doppelminimumpotential sinnvoll wieder. Da die Wasserstoffbrückenbindungssituation auf den beiden Seiten des Diaquahydrogenkations

gleich ist, ist es wahrscheinlich, dass die beiden Minima des Doppelminimumpotentials ähnlich oder gleich ausgeprägt sind.<sup>[195]</sup> Die O–O-Abstände sind Tabelle 58 zu entnehmen und entsprechen der Erwartung für ein durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Diaquahydrogenkation im Festkörper.<sup>[191–195]</sup>

Tabelle 58: Wasserstoffbrückenbindungsparameter von 27, 28, 29, 30, 31a und 31b, sowie berechnete Bindungswalenzen (Parameter: H–Br:  $b = 0,55$  und  $r_0 = 1,42^{[203]}$ ; H–O:  $b = 0,94$  und  $r_0 = 0,569^{[204]}$ ; H–Cl:  $b = 0,53$  und  $r_0 = 1,34^{[205]}$ ).

D–H...A	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]	s
<b>27</b>					
N1–H1...Cl3 <sup>i</sup>	0,88(3)	2,46(3)	3,275(2)	155(2)	0,12
N1–H2...Cl4 <sup>ii</sup>	0,87(3)	2,48(3)	3,319(2)	162(2)	0,12
N1–H3...Cl1 <sup>iii</sup>	0,89(3)	2,35(3)	3,218(2)	164(2)	0,15
N2–H4...Cl1	0,89(3)	2,35(3)	3,237(2)	177(2)	0,15
N2–H5...Cl2	0,91(3)	2,73(3)	3,475(2)	140(2)	0,07
N2–H5...Cl4	0,91(3)	2,69(3)	3,427(2)	138(2)	0,08
N2–H6...Cl1 <sup>iv</sup>	0,86(3)	2,36(3)	3,201(2)	166(2)	0,15
O1–H7...Cl2	0,83(1)	2,26(2)	3,021(3)	152(4)	0,18
O1–H8...Cl1	0,83(1)	2,30(2)	3,075(3)	156(4)	0,16
O2–H9...Cl1 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,21(2)	3,012(3)	162(5)	0,19
O2–H10...Cl3 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,23(2)	3,012(3)	157(5)	0,19
O1–H11A...O2	1,08(4)	1,37(6)	2,420(5)	161(7)	0,43
O2–H11B...O1	1,08(3)	1,38(6)	2,420(5)	159(6)	0,42
<b>28</b>					
N1–H1...Cl2 <sup>vi</sup>	0,91	2,83	3,568(4)	139	0,06
N1–H1...Cl3	0,91	2,63	3,396(4)	143	0,09
N1–H2...Cl1	0,91	2,35	3,254(4)	174	0,15
N1–H3...Cl1 <sup>vii</sup>	0,91	2,34	3,217(4)	162	0,15
N2–H4...Cl6 <sup>viii</sup>	0,88(2)	2,58(3)	3,351(2)	147(3)	0,10
N2–H4...Cl3 <sup>ix</sup>	0,88(2)	2,75(4)	3,329(2)	125(3)	0,07
N2–H5...Cl1 <sup>x</sup>	0,89(3)	2,34(3)	3,233(3)	179(6)	0,15
O1–H6...Cl1	0,83(3)	2,22(3)	3,023(3)	163(5)	0,19
O1–H7...Cl2	0,85(3)	2,18(3)	2,990(3)	158(6)	0,20
O1–H8...O1 <sup>xi</sup>	1,21(1)	1,21(1)	2,417(7)	180(1)	0,51
<b>29</b>					
N1–H1...Br3 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,59(2)	3,423(3)	155(3)	0,12
N1–H2...Br4 <sup>ii</sup>	0,90(1)	2,65(1)	3,510(3)	161(3)	0,11
N1–H3...Br1 <sup>iii</sup>	0,90(1)	2,55(1)	3,393(3)	156(3)	0,13
N2–H4...Br1	0,90(1)	2,50(1)	3,392(3)	174(3)	0,14
N2–H5...Br2	0,90(1)	2,94(3)	3,670(3)	140(3)	0,06
N2–H5...Br4	0,90(1)	2,79(3)	3,511(3)	138(3)	0,08
N2–H6...Br1 <sup>iv</sup>	0,90(1)	2,50(1)	3,370(3)	162(4)	0,14
O1–H7...Br2	0,83(1)	2,30(1)	3,100(4)	163(4)	0,20
O1–H8...Br1	0,83(1)	2,44(2)	3,234(5)	161(6)	0,16
O2–H9...Br1 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,37(1)	3,186(5)	167(6)	0,18
O2–H10...Br3 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,32(2)	3,118(4)	161(6)	0,19
O1–H11A...O2	0,89(1)	1,55(2)	2,419(6)	165(6)	0,35

## Eigene Ergebnisse II

O2–H11B…O1	0,89(1)	1,54(2)	2,419(6)	167(6)	0,36
<b>30</b>					
N1–H1…Br1 <sup>xiii</sup>	0,98(4)	2,51(4)	3,417(4)	155(3)	0,14
N1–H2…Br1 <sup>xiii</sup>	0,93(4)	2,46(5)	3,384(3)	174(3)	0,15
N1–H3…Br3 <sup>xiii</sup>	0,80(5)	2,92(5)	3,477(3)	130(4)	0,07
N1–H3…Br4 <sup>xiii</sup>	0,80(5)	2,83(5)	3,522(3)	146(4)	0,08
N2–H4…Br3 <sup>xiv</sup>	0,99(4)	2,58(4)	3,478(3)	151(3)	0,12
N2–H5…Br2 <sup>xv</sup>	0,93(4)	2,54(4)	3,439(3)	162(3)	0,13
N2–H6…Br1	0,78(4)	2,68(4)	3,388(3)	152(4)	0,10
O1–H7…Br4	0,83(1)	2,46(2)	3,215(2)	152(3)	0,15
O1–H8…Br1	0,83(1)	2,38(1)	3,181(3)	164(4)	0,17
O1–H9…O1 <sup>xvi</sup>	1,05(5)	1,50(7)	2,415(5)	143(9)	0,37
<b>31a</b>					
N1–H1…Br3 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,57(2)	3,401(2)	153(3)	0,12
N1–H2…Br4 <sup>ii</sup>	0,90(1)	2,65(1)	3,508(2)	161(3)	0,11
N1–H3…Br1 <sup>iii</sup>	0,90(1)	2,54(1)	3,388(2)	157(2)	0,13
N2–H4…Br1	0,90(1)	2,50(1)	3,387(3)	171(3)	0,14
N2–H5…Br2	0,90(1)	2,89(3)	3,626(2)	140(3)	0,07
N2–H5…Br4	0,90(1)	2,77(2)	3,491(3)	138(3)	0,09
N2–H6…Br1 <sup>iv</sup>	0,90(1)	2,52(1)	3,388(3)	163(3)	0,14
O1–H7…Br2	0,83(1)	2,37(5)	3,091(4)	146(7)	0,18
O1–H8…Br1	0,83(1)	2,47(3)	3,217(4)	151(6)	0,15
O2–H9…Br1 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,42(3)	3,173(4)	151(5)	0,16
O2–H10…Br3 <sup>v</sup>	0,83(1)	2,42(4)	3,106(4)	141(6)	0,16
O1–H11A…O2	0,98(2)	1,52(4)	2,428(5)	153(7)	0,36
O2–H11B…O1	1,00(2)	1,45(3)	2,428(5)	164(6)	0,39
N1–H1…Br3 <sup>i</sup>	0,90(1)	2,57(2)	3,401(2)	153(3)	0,12
<b>31b</b>					
N1–H1…Br3	0,08	2,82	3,486(7)	132	0,08
N1–H2…Br1	0,14	2,52	3,399(6)	170	0,14
N1–H3…Br1 <sup>vii</sup>	0,12	2,60	3,429(8)	155	0,12
N2–H4…Br6 <sup>viii</sup>	0,09	2,76(4)	3,501(4)	142(5)	0,09
N2–H4…Br3 <sup>ix</sup>	0,07	2,85(7)	3,490(4)	130(6)	0,07
N2–H5…Br1 <sup>x</sup>	0,14	2,49(3)	3,387(5)	175(10)	0,14
O1–H6…Br1	0,16	2,44(5)	3,210(6)	154(9)	0,16
O1–H7…Br2	0,18	2,35(6)	3,103(6)	150(9)	0,18
O1–H8…O1 <sup>xi</sup>	0,51	1,21(1)	2,413(11)	180(1)	0,51

(i)  $x-1/2, y+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, -y+1/2$ ; (iii)  $x, -y+1, z+1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (vi)  $x, -y+1, z$ ; (vii)  $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (viii)  $x-1/2, y-1/2, z-1$ ; (ix)  $-x+1/2, y-1/2, -z$ ; (x)  $x, y, z-1$ ; (xi)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (xii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (xiii)  $x, y+1, z$ ; (xiv)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (xv)  $-x, -y, -z+1$ ; (xvi)  $-x+1, -y+1, -z$ .

Die Fehlordnung der O-Atome der bisher diskutierten Diaquahydrogenkationen auf vier Teillagen wird durch die schräg beziehungsweise diagonal durch das Diaquahydrogenkation verlaufende  $C_2$ -Achse bedingt. Zwar kann ein Diaquahydrogenkation eine  $C_2$ -Symmetrie aufweisen (Struktur des globalen Minimums), allerdings verläuft die  $C_2$ -Achse in diesem Fall gerade durch das Diaquahydrogenkation, sodass die zwei O-Atome genau aufeinander abgebildet werden.<sup>[192,194]</sup> Das Diaquahydrogenkation in

**30** liegt „nur“ auf einem Inversionszentrum und ist daher nicht fehlgeordnet. Das zentrale Wasserstoffatom konnte entsprechend der Erwartung auf zwei Teillagen verfeinert werden. Auch der O–O-Abstand entspricht der Erwartung.<sup>[192,194]</sup> Interessant ist, dass sich das IR-Spektrum von **30**, auf die Bandenlagen der Schwingungen des Diaquahydrogenkations bezogen, von den IR-Spektren der übrigen hier diskutierten Verbindungen unterscheidet. Die in Kapitel 4.2 aufgestellte Hypothese, dass dies durch eine unterschiedliche Einbindung in den Festkörperverbund begründet ist, bestätigt sich mit der Feststellung, dass das Diaquahydrogenkation in **30** als einziges nicht fehlgeordnet vorliegt. Es hat somit nur eine mögliche Orientierung und nur einen „Satz“ möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Wasserstoffbrückenbindungssituation von allen in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen ist ähnlich. So bilden die Diaquahydrogenkationen ausgehend beider O-Atome jeweils Wasserstoffbrückenbindungen zu einem freien Halogenidion und einem Halogenidoliganden des oktaedrischen Anions aus. In Tabelle 58 sind alle Wasserstoffbrückenbindungen der in diesem Kapitel diskutierten Kristallstrukturmodelle mit den entsprechenden Abstands- und Winkelangaben sowie Bindungswerten aufgelistet. Abgesehen von der zentralen Wasserstoffbrückenbindung innerhalb des Diaquahydrogenkations sind die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der terminalen O–H-Funktionen der Diaquahydrogenkationen in allen Verbindungen/Modifikationen die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind mit Bindungswerten von  $s = 0,15$  bis  $s = 0,20$  als mäßig stark einzustufen. Bezugspunkte zur Einordnung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen sind die mäßig starke Wasserstoffbrückenbindung in Eis  $I_h$  ( $s = 0,12$ )<sup>[56]</sup> und die mittelstarke F–H··F-Wasserstoffbrückenbindung in festem Fluorwasserstoff ( $s = 0,21$ )<sup>[58]</sup>. Schwach bis mäßig stark sind dagegen die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend der Ammoniofunktionen zu den oktaedrischen Anionen. Da in diesem Fall aber auch gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, entspricht es der Erwartung, dass die betroffenen Wasserstoffbrückenbindungen einzeln betrachtet schwächer sind. Für die hier betrachteten Verbindungen/Modifikationen kann bei den gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen keine „Hauptkomponente“<sup>[42]</sup> bestimmt werden. Die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind aufgrund der weitgehend zentralen Positionierung über einer Oktaederfläche als etwa gleichstark zu bezeichnen. Ihnen ist eine strukturgebende Wirkung zuzuschreiben. Aufgrund der Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen, die ausgehend von den Ammoniofunktionen der Propan-1,3-diammonium-Kation zu den oktaedrischen Anionen verlaufen, können die Hexahalogenidometallat(III)-Anionen als „Knotenpunkte“ eines Wirtsgitters zwischen organischen Kationen, freien Halogenidionen und oktaedrischen Anionen bezeichnet werden. Die nicht zu den oktaedrischen Anionen ausgerichteten N–H-Funktionen der organischen Kationen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Halogenidionen aus, wodurch das Wirtsgitter zusätzliche Verzweigung und Stabilität gewinnt. Die in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen bilden ein nahezu identisches Wirtsgitter aus, bei dem jeder zweite Hohlraum durch ein Diaquahydrogenkation besetzt ist. Dies ist in Abbildung 84 anhand von Ausschnitten aus den Festkörperstrukturen von **28**, **29** und **30** dargestellt. Das Wirtsgitter ist durch schwarze Stäbe verdeutlicht und die mit Diaquahydrogenkationen

besetzten Hohlräume sind lila hinterlegt. Die unbesetzten Hohlräume sind etwas enger, da die Kohlenstoffketten der Propan-1,3-diammonium-Kationen näher beieinander sind als bei den besetzten Hohlräumen. Die Diaquahydrogenkationen können als „spezielle“ oder „funktionale“ Gastspezies bezeichnet werden.

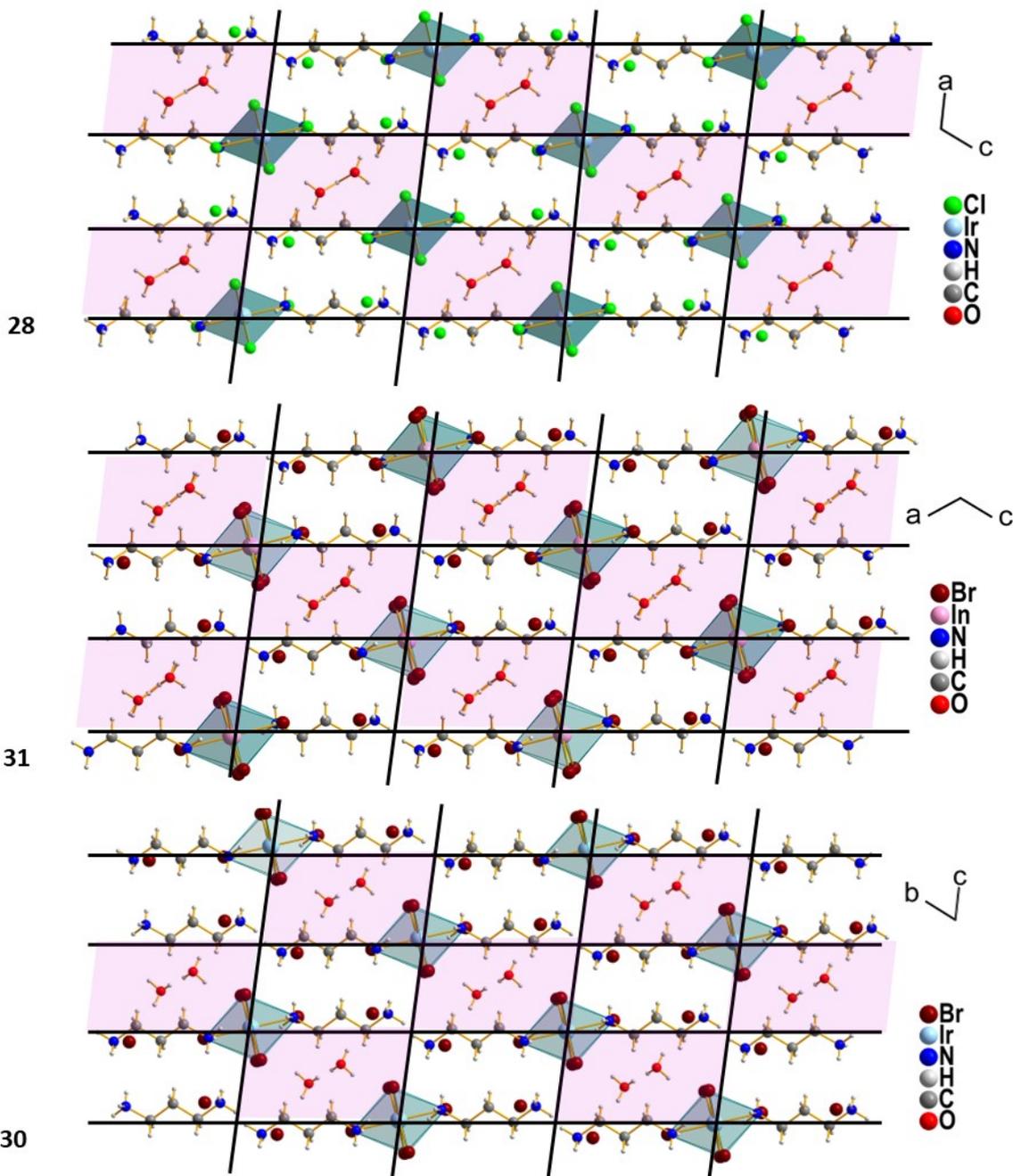


Abbildung 84: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von 28, 29 und 30 mit Darstellung des Wirtgitters (schwarze Stäbe) sowie Kennzeichnung besetzter Hohlräume durch lila Hinterlegung.

Im herkömmlichen Sinne zeichnen sich Gastspezies dadurch aus, dass sie vom Wirtgitter eindeutig zu unterscheiden sind, nicht kovalent an dieses gebunden sind und sie reversibel abgegeben und aufgenommen werden können. In diesem Fall sind die ersten zwei Punkte erfüllt, die

Diaquahydrogenkationen können aber nicht ohne weiteres abgegeben werden, da sie aufgrund der Ausbildung von mäßig starken bis mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen wichtig für den Zusammenhalt des Festkörpers sind. Bei Ausdampfen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure und Wasser wird eine neue Kristallstruktur gebildet. Die Hohlräume bestehen nicht in gleicher Form weiter, wie das bei MOFs oder Zeolithen der Fall ist. Für eine Wiederaufnahme einer Hydroniumion-Spezies müsste die „getrocknete“ Verbindung in Säure gelöst und neu kristallisiert werden. Dieses Verhalten konnte bereits bei mehreren supramolekularen Gerüstverbindungen, welche durch Kombination von Hexahalogenidometallat(III)-Anionen und bifunktionalen Ammonioorganylionen synthetisiert wurden, festgestellt werden.<sup>[89,98]</sup>

Die in Abbildung 84 verdeutlichte Art der Wirtsgitter, welche den Aufbau der Verbindung **27** bis **31** definiert, konnte bereits in mehreren literaturbekannten Verbindungen beobachtet werden und ist typisch für Verbindungen mit kurzkettigen  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkankationen und Hexahalogenidometallat(III)-Anionen.<sup>[88–91,97]</sup> Entsprechend sind die bereits literaturbekannten Kristallstrukturen der Verbindungen Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridorhodat(III)-dichlorid und Bis(propan-1,3-diaminium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid isotyp zu **27**, **29** und **31a**. Das Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidorhodat(III)-dibromid ist isotyp zu **30**. Ein Unterschied zwischen den in verschiedenen Kristallklassen und Raumgruppentypen kristallisierenden Verbindungen ist die Position der Propan-1,3-diammonium-Kationen. Diese sind aufgrund der unterschiedlichen Zentralatomsorten und Liganden der Hexahalogenidometallat(III)-Anionen mit ihren gegenüberliegenden Ammoniofunktionen leicht unterschiedlich zu den oktaedrischen Anionen orientiert. So gibt es in **28** und **31b** zwei Vorzugspositionen für eine der beiden Ammoniofunktionen, wodurch ein „Ende“ des Kations etwas abgelenkt ist. Die Konformation ist im Vergleich zu den anderen Kristallstrukturmodellen der Verbindungen/Modifikationen **27**, **28**, **29**, **30** und **31a** abweichend. In **27**, **28**, **29**, **31a**, **31b** und den Kristallstrukturen der literaturbekannten Verbindungen Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridorhodat(III)-dichlorid und Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid liegen die Diaquahydrogenkationen auf zwei äquivalente Teillagen fehlgeordnet vor. Die entsprechenden Orientierungen der Diaquahydrogenkationen sind wahrscheinlich statistisch durch den Kristallverbund verteilt und könnten für zusätzliche Stabilität sorgen. In **30** und dem Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidorhodat(III)-dibromid scheint diese zusätzliche Stabilisierung nicht benötigt zu werden. Ohne  $C_2$ -Achse gibt es nur eine mögliche Orientierung der Diaquahydrogenkationen.

Durch die erfolgreiche Synthese und Kristallisation der Verbindungen **27**, **28**, **29**, **30** und **31** wird klar, dass die hier angewandte Designstrategie zur Synthese von supramolekularen Gerüststrukturen nicht nur den Einschluss von Hydroniumionen ermöglicht. Durch die Wahl einer geeigneten Kettenlänge des  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkankations können seltene und sogar bisher im Festkörper unbekannte

Hexahalogenidometallat(III)-Anionen zugänglich gemacht werden. Wie sich in dieser Arbeit zeigt, ist das kurzkettige Propan-1,3-diammonium-Kation besonders gut geeignet. Die Synthese und Kristallisation eines Hexabromidoferrat(III)-Anions ist bisher nur in Kombination mit diesem organischen Kation erfolgreich gewesen. Auch das Hexachloridoiridat(III)-Anion und das Hexabromidoiridat(III)-Anion konnten bisher mit keinem anderen organischen Baustein kristallisiert und kristallstrukturanalytisch analysiert werden. Zu diesen Anionen sind derzeit nur wenige Kristallstrukturen von rein anorganischen Festkörpern mit Alkalimetall-Kationen bekannt.<sup>[294]</sup>

## 5 Eigene Ergebnisse III: Untersuchungen zur katalytischen Reaktivität von ausgewählten supramolekularen Gerüstverbindungen

Die bedeutendste intrinsische Eigenschaft eines Katalysators ist, dass er die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, während dieser Reaktion aber nicht verbraucht wird. Er eröffnet weniger Aktivierungsenergie benötigende Nebenwege und verringert so den Reaktionswiderstand. Grundsätzlich wird zwischen homogener, heterogener und enzymatischer Katalyse unterschieden.<sup>[295]</sup> Bei der homogenen Katalyse bilden alle beteiligten Stoffe ein homogenes Gemisch, wogegen bei der heterogenen Katalyse die beteiligten Stoffe und der Katalysator selbst in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Die enzymatische Katalyse nimmt dabei eine Zwischenstellung ein.<sup>[295]</sup> Für die industrielle Umsetzung sind vor allem heterogene Katalysatoren von Vorteil, da sie aufgrund des Vorliegens in einer zweiten Phase leicht vom Produkt abzutrennen sind. Industriell bedeutsame heterogene Katalyseverfahren sind das Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure (Vanadiumpentoxid), das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese (kubisch raumzentriertes  $\alpha$ -Eisen mit oxidischen Promotoren) sowie die Methanolherstellung (Kupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Katalysator). Bei der heterogenen Katalyse findet die Reaktion an der Oberfläche des meist festen Katalysatormaterials statt, weshalb eine möglichst große Katalysatoroberfläche und damit ein hoher Zerteilungsgrad angestrebt wird. Dazu werden die möglichst kleinen Teilchen des Katalysatormaterials auf ein hochporöses Trägermaterial beispielsweise Aktivkohle oder Zeolithe aufgebracht.<sup>[295]</sup> Von immer größer werdendem Interesse sind Katalysatoren mit mehreren Funktionen. Durch die Oligofunktionalität eines Katalysators können unterschiedliche Einzelschritte in mehrstufigen Reaktionen, wie Eintopf- und Dominoreaktionen katalysiert werden.<sup>[112–115]</sup> Dies hat den Vorteil, dass weniger Energie- und Arbeitsaufwand sowie Lösungsmitelesatz nötig ist.

Supramolekulare Gerüstverbindungen auf Basis von Hexahalogenidoferrat(III)-Anionen mit eingeschlossenen Hydroniumionen sind potenziell bifunktionale Katalysatoren. Katalytisch wirken sollen die Brønsted-Säurefunktionalität, welche in Form der eingeschlossenen hydratisierten Protonspezies enthalten ist und die Lewis-Säurefunktionalität, das Zentralmetall-Ion  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Bifunktionale Katalysatoren mit analogen Funktionalitäten, nämlich Fluoralkylhydrogenphosphonate, wurden im Arbeitskreis um Walter Frank bereits in Zusammenarbeit mit der Merck Patent GmbH untersucht und deren katalytische Wirksamkeit verifiziert.<sup>[122]</sup> Dabei hat sich herausgestellt, dass die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -haltige Verbindung Eisen(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat] besonders gute katalytische Eigenschaften besitzt. Grundsätzlich sind eisenhaltige Katalysatoren im Hinblick auf eine Optimierung chemischer Prozesse hin zu mehr Nachhaltigkeit sehr gefragt, da Eisen ein reichlich vorhandener, billiger, ungiftiger und leicht verfügbarer Rohstoff ist.<sup>[296]</sup> Problematisch an Fluoralkylhydrogenphosphonaten ist aber, dass sie zu den per- und polyfluorierten Chemikalien (PFAS) gehören und damit sowohl umwelt- als auch gesundheitsbedenklich sind. Weitere bisher bekannte Verbindungen mit Brønsted-saurer als auch Lewis-saurer Funktionalität sind beispielsweise

Hydrosulfate einiger Hauptgruppen- und Übergangsmetalle, welche als bifunktionale Katalysatoren in Friedel-Crafts-Acylierungen<sup>[297,298]</sup>, in der Synthese von 14-Aryl- oder Alkyl-14H-diabenz[a,j]xanthenen<sup>[299]</sup> und der Trimethylsilylierung von Alkoholen und Phenolen<sup>[300]</sup> getestet wurden. Diese zeigen allerdings nur eine geringe katalytische Aktivität und müssen daher in Mengen von 15-25 mol% Katalysator eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Verbindungen Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid<sup>[89,94]</sup> (**I**), Bis(butan-1,4-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid<sup>[97]</sup> (**II**), Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid (**18**) und Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidoferrat(III)-dibromid (**31**) auf ihre katalytische Wirksamkeit getestet worden. Im Gegensatz zu den von der Merck GmbH genutzten Fluoralkylhydrogenphosphonaten, enthalten die hier verwendeten Verbindungen keine Fluorkohlenwasserstoffe, weshalb sie für die Umwelt unbedenklicher sind. Außerdem müssen sie nicht unter inerten Bedingungen synthetisiert werden. Die genannten Verbindungen sind in der Michael-Reaktion von Methylvinylketon und (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan sowie in der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid eingesetzt worden.<sup>[122]</sup> Dabei wurden die Katalysen weitgehend nach der bereits literaturbekannten Reaktionsvorschrift durchgeführt.<sup>[122]</sup> Reaktionszeit und Lösungsmittelmenge wurden angepasst und optimiert. Die Katalysatormenge wurde von 20 mol% Katalysator schrittweise verringert, bis der erhaltene Produktumsatz deutlich gesunken ist. Der Produktumsatz ist durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt worden.

## 5.1 Friedel-Crafts-Acylierung

Die Friedel-Crafts Acylierung ist eine viel genutzte Methode zur Darstellung aromatischer Ketone, in der Aromaten unter Lewis-Säure-Katalyse mit Carbonsäurechloriden oder Carbonsäureanhydriden umgesetzt werden.<sup>[301]</sup> In dieser Arbeit soll die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid zu 4-Methoxyacetophenon als Beispielreaktion zur Quantifizierung der Lewis-Säure-Katalysefähigkeit genutzt werden.<sup>[122]</sup> Typischerweise werden für Friedel-Crafts-Acylierungen Katalysatoren wie AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder BF<sub>3</sub> in mindestens stöchiometrischen Mengen verwendet. Durch die wässrige Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, können diese Katalysatoren, welche in wässrigem Medium instabil sind, meist nicht wiederverwendet werden.

Friedel-Crafts-Acylierung:

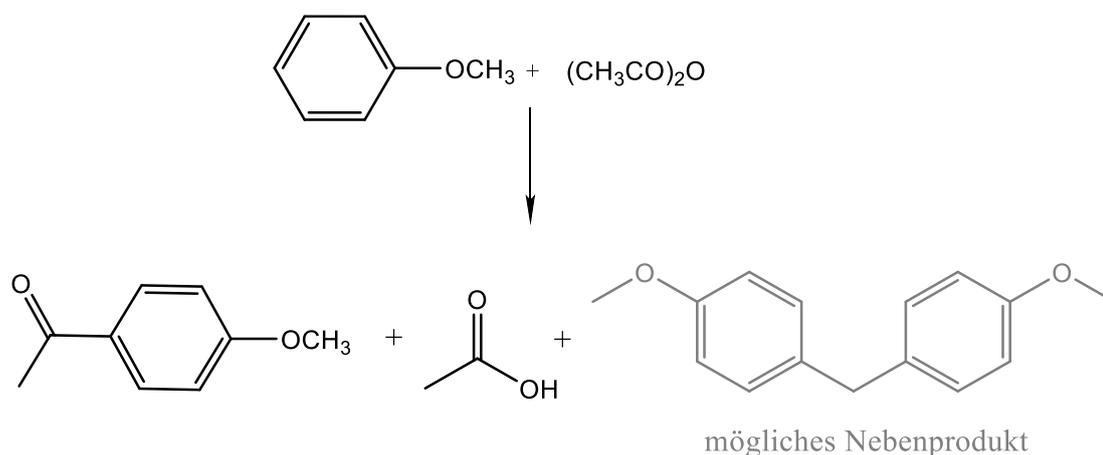


Abbildung 85: Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid zu 4-Methoxyacetophenon.<sup>[122]</sup>

Eine besser geeignete Katalysatorklasse für Friedel-Crafts-Acylierungen stellen Lanthan(III)-trifluormethansulfonate dar.<sup>[302]</sup> Sie führen bereits mit Katalysatormengen von 20 mol% zu einer Ausbeute von 99 %. Dies wurde ebenfalls am Modellsystem der Umsetzung von Anisol mit Essigsäureanhydrid quantifiziert. Dabei betrug die Reaktionszeit 18 Stunden bei einer Temperatur von 50 °C. Das mögliche Nebenprodukt Bis(p-methoxyphenyl)methan ist dabei nicht entstanden. Ein Katalysator für diese Reaktion, welcher in noch geringerer Menge verwendet werden kann, ist Eisen(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat]. Mit 5 mol% Katalysator kann bei 80 °C nach drei Stunden bereits ein Umsatz von 99 % festgestellt werden.<sup>[122]</sup> Es entstehen allerdings geringe Mengen (5 %) des Nebenprodukts Bis(p-methoxyphenyl)methan.

Die hohen Reaktionstemperaturen sind für die als Katalysator zu testenden Verbindungen, aufgrund ihrer geringen Temperaturstabilität ein Problem. Aus diesem Grund ist die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol und Essigsäureanhydrid nur mit Verbindung **I** durchgeführt worden. Diese ist von den zu testenden Verbindungen die temperaturstabilste. Als Lösungsmittel wird Dichlormethan gewählt, welches während der Reaktion bei ca. 40 °C zum Rückfluss erhitzt wird. Nach 24 Stunden konnte kein Umsatz festgestellt werden. Bei längerer Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung langsam braun, da die Verbindung **I** sich auflöste. Auch nach Zersetzung der Verbindung **I**, konnte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kein Umsatz, sondern lediglich das Entstehen von Essigsäure, festgestellt werden. Supramolekulare Gerüstverbindungen auf Basis von Hexahalogenidoferrat(III)-Anionen und eingeschlossenen Hydroniumionen können aufgrund ihrer hohen Temperaturempfindlichkeit offensichtlich nicht zur Katalyse von Friedel-Crafts-Acylierungen verwendet werden.

## 5.2 Michael-Reaktion

Bei der Michael-Reaktion handelt es sich um eine 1,4-Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen. Dabei bildet die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung den Michael-Akzeptor und eine enolisierbare Carbonylverbindung, meist eine  $\beta$ -Dicarbonylverbindung, den nukleophilen Michael-Donor. Ziel ist die Knüpfung einer neuen C–C-Einfachbindung, wobei auch die Knüpfungen von C–S-, C–O- oder C–N-Bindungen möglich sind. Die in dieser Arbeit durchgeführte Michael-Reaktion von Methylvinylketon und (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan ist streng genommen eine Mukaiyama-Michael-Reaktion.<sup>[303]</sup> Bei dieser werden mit Hilfe einer Lewis-Säure als Katalysator Enol-Silane an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen addiert. Diese Reaktion wurde als Referenzreaktion ausgewählt, da sie in der Literatur bereits mehrfach als Referenzreaktion zur Qualifizierung der Lewis-Säure-Katalysefähigkeit genutzt wurde.<sup>[122,304–307]</sup> Die klassische Michael-Reaktion wird durch Zugabe einer Base katalysiert.

Michael-Reaktion:

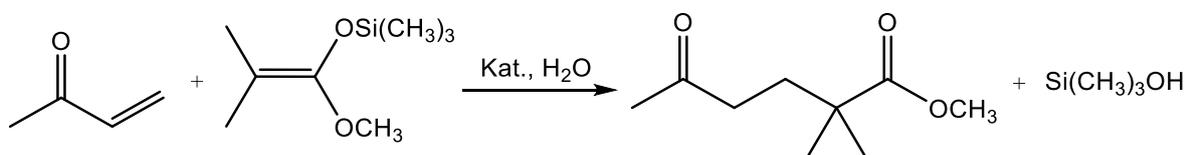


Abbildung 86: Michael-Reaktion von Methylvinylketon und (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan.

Reaktionsmechanismus:

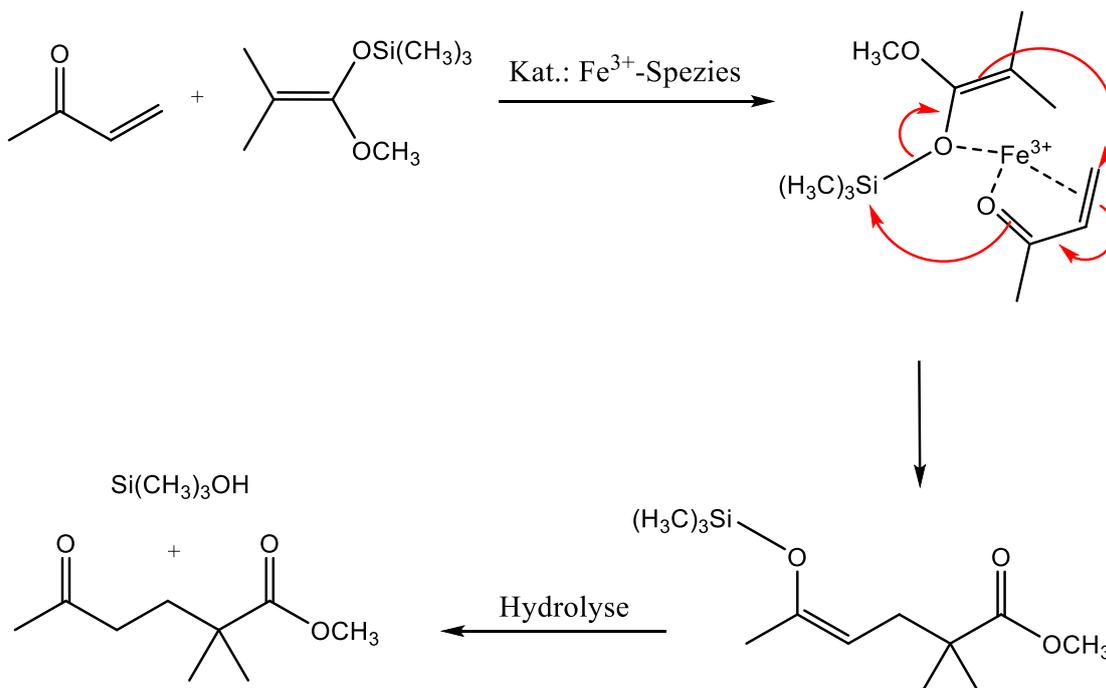


Abbildung 87: Möglicher Reaktionsmechanismus der Michael-Reaktion von Methylvinylketon und (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan nach Wang.<sup>[308]</sup>

Die klassische Michael-Reaktion wird durch Zugabe einer Base katalysiert. Die in diesem Kapitel getesteten Katalysatoren sollen aufgrund ihrer Lewis-Säure-Funktionalität die Michael-Reaktion von Methylvinylketon und (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan katalysieren. Typischerweise werden für Mukaiyama-Michael-Reaktionen  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{SnCl}_4$  als Lewis-saure Katalysatoren eingesetzt.<sup>[303,309]</sup> Der Einsatz von  $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$  und Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten erbrachte bereits die Möglichkeit, den Katalysator nach dem sauren Aufarbeitungsschritt wiederverwenden zu können und unter moderateren Reaktionsbedingungen zu arbeiten.<sup>[304,305]</sup> Außerdem brachte dies den Vorteil, dass die unerwünschte Nebenreaktion zur 1,2-Additionsverbindung (Knoevenagel-Reaktion) nicht mehr stattfand. Der Arbeitskreis um W. Frank erzielte durch den Einsatz von Eisen(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat] und Aluminium(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat] in Zusammenarbeit mit der Merck GmbH Ausbeuten zwischen 57 % und 74 % mit 4,95 mol% Katalysatormenge.<sup>[122]</sup> Von Vorteil ist dabei, dass lösungsmittelfrei gearbeitet werden kann und die Reaktionszeiten bis auf 5 Minuten verkürzt werden konnten. In einer dieser vorangegangenen Arbeit konnten durch den Einsatz von Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten] als Katalysator mit 0,5 mol% bereits vollständige Umsätze und Ausbeuten bis 83% erzielt werden.<sup>[310]</sup> Allerdings ist dafür die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tris(perfluoroethyl)trifluorophosphat ([EMIM][FAP]) als Lösungsmittel notwendig gewesen.

Folgend sollen im Vergleich zu den bisher genutzten Katalysatoren die Ergebnisse der Katalysen mit supramolekularen Gerüstverbindungen auf Basis von Hexahalogenidoferrat(III)-Anionen und eingeschlossenen Hydroniumionen vorgestellt werden (Tabelle 59). Eine ausführliche Synthesevorschrift ist in Kapitel 6 (*Experimenteller Teil*) gegeben. Das Methylvinylketon bildet bei den durchgeführten Katalysen die limitierende Komponente. Es wird im Verhältnis 2:3 zum (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan vorgelegt. Bei allen durchgeführten Katalysen wurde das (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan mit Blick auf die entstehende Reaktionswärme langsam über einen Zeitraum von mindestens 20 Minuten zugetropft. Die „Zutropf“-Zeit ist in der Reaktionszeit nicht berücksichtigt. Der Katalysator wurde in Form kleiner Kristalle zugegeben und vor der Wasserzugabe durch Abfiltrieren entfernt.

Grundsätzlich ist die Abgabe der Reaktionswärme für den Erfolg der Katalysereaktion der wichtigste Faktor. Die eingesetzten Katalysatoren vertragen keine Temperaturen über 40 °C. Bei Verbindung **31** ist diese Temperaturempfindlichkeit stärker ausgeprägt. Sie ist nur bei Temperaturen bis 10 °C lagerstabil. Im Verlauf der Katalyse hat sich Verbindung **31** bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit zersetzt, weshalb nur ein geringer Umsatz festzustellen ist. Da dieser Umsatz aber die Menge an eingesetztem Katalysator übersteigt, kann Verbindung **31** trotzdem eine Lewis-saure katalytische Wirkung zugeschrieben werden.

Tabelle 59: Ergebnisse der durchgeführten Katalysen.

Katalysator	Menge [mol%]	Lösungsmittel	Zeit	Umsatz/(Ausbeute) [%]
<b>I</b>	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 h	99 (83)
<b>I</b>	5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	99 (82)
<b>I</b>	2,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	99 (85)
<b>I</b> (5. Nutzung)	2,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	89 (66)
<b>I</b>	0,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 d	67 (52)
<b>I</b>	2,5	-	1 d	85 (63)
<b>II</b>	2,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	99 (79)
<b>II</b>	1,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 d	83 (67)
<b>18</b>	2,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	99 (84)
<b>18</b>	0,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6 h	63 (48)
<b>31</b>	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 d	36 (-)

Die Verbindungen **I**, **II** und **18** zeigen sehr gute katalytische Eigenschaften, die mit den katalytischen Eigenschaften von Eisen(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat], Aluminium(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat]<sup>[122]</sup> und den Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten]<sup>[310]</sup> vergleichbar sind. Ein Vorteil gegenüber den Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten] ist die Durchführbarkeit in gängigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan bis hin zur Durchführung ohne zusätzliches Lösungsmittel. Wobei die Katalyse ohne zusätzliches Lösungsmittel einen etwas geringeren Umsatz bringt als die Katalyse mit Lösungsmittel. Dies kann durch die schlechtere Verteilung der Reaktionswärme ohne Lösungsmittel zurückzuführen sein. Auch eine Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren ist gegeben. So kann mit Verbindung **I** auch bei der fünften Benutzung noch ein guter Produktumsatz erzielt werden. Anders als bei den bisher durchgeführten Michael-Reaktionen von Methylvinylketon und (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan wird bei Verwendung von **I**, **II**, **18** oder **31** Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat nicht als Zwischenprodukt erhalten. Die zu dieser Spezies zugehörigen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können zwar in den Spektren beobachtet werden, die während der Reaktion aufgenommen wurden, allerdings sind die Integrale der entsprechenden Signale deutlich geringer als die des Endproduktes, welche bereits vor Wasserzugabe detektiert werden können. Die zum Ende der Reaktion aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionslösungen weisen keine Signale des Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoats auf. Aus diesem Grund kann auch keine Aussage darüber getroffen werden, in welchem Verhältnis (*E*)-Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat und (*Z*)-Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat erhalten werden. Möglicherweise sind die verwendeten Katalysatoren aufgrund des enthaltenen Diaquahydrogenkations in der Lage, den Hydrolyseschritt ebenfalls zu katalysieren. Dabei kommt es wahrscheinlich auch zur Kondensation des entstehenden Trimethylsilanols. Da die Katalysatorsubstanzen in Form von natürlich gewachsenen Kristallen eingesetzt worden sind, kann über den Einschluss von Wasser in einzelne Kristalle Wasser in den Reaktionsansatz gekommen sein,

welches die Hydrolyse von Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat auslöst. Die Reaktionen wurden in trockenen Apparaturen unter Raumluft durchgeführt. Zur Vermeidung des Eintritts von Luftfeuchtigkeit wurde ein Trockenrohr (gefüllt mit Phosphorpentoxid) verwendet.

Ob es sich bei der durchgeführten Katalyse um eine heterogene Katalyse an der Kristalloberfläche oder eine homogene Katalyse durch die gelöste Verbindung handelt, kann nicht sicher festgestellt werden. Eine homogene Katalyse ist aber eher unwahrscheinlich, da die Verbindungen **I**, **II** und **18** nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind und die möglicherweise gelösten Anteile des eingesetzten Katalysators daher sehr gering wären. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind zudem keine Signale der organischen Diammoniumkationen der entsprechenden Verbindungen zu erkennen gewesen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

#### 6.1.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 60: Verwendete Chemikalien.

Substanz	Reinheitsgrad/Konzentration	Hersteller
Acetonitril-d3	99,8 % Isotopenrein	Sigma-Aldrich
Anisol	99%	Sigma-Aldrich
1-Benzylpiperazin	≥ 98 %	Fluka
4,4'-Bipyridin	96%	Unbekannter Hersteller
Bromwasserstoffsäure	(techn.) ≥ 48 %	Acros Organics
Butan-1,4-diamin	≥ 98 %	Fluka
Chloroform-d	99,8 % Isotopenrein	Euriso-top
(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin	≥ 98 %	Thermo Scientific Chemicals
Cyclohexan-1,2-diamin (Isomerengemisch)	93%	Unbekannter Hersteller
Cyclohexan-1,3-diyl dimethanamin, Isomerengemisch	98%	Merck
1,4-Diazepan (Homopiperazin)	99%	Fluka
Dichlormethan	p.a.	VWR
2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin	99%	Sigma-Aldrich
1,4-Di(pyridin-4-yl)benzen	97%	BLD Pharmatech
1,2-Di(pyridin-4-yl)ethan	97%	Thermo Scientific Chemicals
(E)-1,2-di(pyridin-4-yl)ethen	97%	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-bromid, wasserfrei	≥ 98 %	Thermo Scientific Chemicals
Eisen(III)-chlorid-hexahydrat	≥ 99 %	Carl Roth
Essigsäureanhydrid	p.a.	ZCL
Hexachloridoiridiumsäure	k.A.	Unbekannter Hersteller
n-Hexan	≥ 99 %	Merck
Indium(III)-chlorid, wasserfrei	k.A.	Unbekannter Hersteller
Kaliumhexacyanidoferrat(III)	≥ 99 %	Carl Roth
(1-Methoxy-2-methylprop-1- enyloxy)trimethylsilan	97%	Alfa Aesar
4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-amin)	95%	Sigma-Aldrich

## Experimenteller Teil

Methylvinylketon	95%	Thermo Scientific Chemicals
Natriumhydroxid	$\geq 98 \%$	Unbekannter Hersteller
Piperazin	$\geq 98 \%$	Unbekannter Hersteller
Propan-1,3-diamin	$\geq 98 \%$	Acros Organics
Rhodium(III)-chlorid-hydrat	96%	Unbekannter Hersteller
Salzsäure	(p.A.) $\geq 37 \%$	Sigma-Aldrich

### 6.1.2 Bildaufnahmen

Bildaufnahmen einzelner Kristalle werden mit einer Leica MC120 HD-Kamera, welche auf einem Durchlichtmikroskop (Leica MP90) fixiert ist, aufgenommen. Kontrast und Helligkeit können dabei justiert werden.

### 6.1.3 Schwingungsspektroskopie

Die dargestellten Infrarotspektren werden mit einem von der Firma Perkin Elmer stammenden Spektrum Two FT-IR Spektrometer aufgenommen, welches zusätzlich mit UATR-Two-Zubehör und einem Diamant-Kristall desselben Herstellers ausgerüstet ist. Die Spektren werden bei Raumtemperatur im Wellenzahlbereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $350 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Aufnahme der FIR-Spektren erfolgt auf einem PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR Spektrometer, wobei die Auflösung der Messungen  $8 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Es wird im Wellenzahlbereich von  $700 \text{ cm}^{-1}$  bis  $70 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.

Die gezeigten Ramanspektren werden bei Raumtemperatur auf einem MultiRam-Messgerät, dem FT-Raman-Spektrometer der Firma Bruker, aufgenommen. Dabei wird in einem Wellenzahlenbereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $50 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Zur Beschreibung der Banden in den Schwingungsspektren werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

### 6.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzanalysen werden mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzspektrometers der Firma Röntgenanalytik mit dem Gerätenamen Eagle II durchgeführt. Als Detektor für diese Messungen wird ein Si(Li)-Röntgenfluoreszenzdetektor von der Firma EDAX verwendet. Die jeweilige Probe wird durch eine Spannung von 40 kV und einer Leistung von 40 W angeregt. Die verwendete Anode besteht aus Rhodium, weshalb in den erhaltenen Spektren eine Rhodium-Linie zu sehen sein kann.

### 6.1.5 Thermische Analysen

Die Schmelzpunktanalysen werden mit Hilfe des METTLER TOLEDO MP90 durchgeführt. Es wird mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 °C/min gearbeitet.

Die Messungen der dynamischen Differenzialkalorimetrie werden auf einem Mettler-Toledo DSC 30 unter einem Stickstoffstrom von 30 ml/min durchgeführt. Um Druck im Proben Tiegel durch entstehende Gase zu vermeiden, werden die Proben jeweils in einem vorperforierten Aluminiumtiegel gemessen. Als Referenz dient ein ebenfalls perforierter Aluminiumtiegel, welcher 10 mg Aluminiumoxid enthält.

### 6.1.6 Elementaranalyse

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgt mit dem Elementaranalysator Vario Micro Cube der Firma Elementar. Dafür wird eine genau eingewogene Probe auf einem Tiegel oder Schiffchen aus Zinn oder Silber bei 1150 °C unter Sauerstoff katalytisch (Katalysator:  $\text{WO}_3$ ) verbrannt. Es entstehen die Reaktionsgase  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , welche im Heliumstrom über einen Reduktionskatalysator (850 °C, Cu) geleitet und in  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  überführt werden. Diese Gase werden dann nach dem Prinzip der „thermisch programmierten Desorption“ aufgetrennt. Dabei werden sie an eine Adsorptionssäule gebunden und ihr Ablösen von dieser mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor registriert. Die Temperatur wird sukzessive erhöht, um die verschiedenen Gase nacheinander von der Säule abzulösen. Detektion und Einwaage werden automatisch verrechnet. Die in dieser Arbeit angegebenen Mittelwerte beziehen sich jeweils auf drei Einzelmessungen der gleichen Probe.

### 6.1.7 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgt an einem Bruker Avance III-300 MHz Spektrometer (Messfrequenz: 300,13 für  $^1\text{H}$ -Kern). Zur Messung werden jeweils ca. 0,3 ml der flüssigen Proben in 5 mm ( $\text{Ø}$ ) NMR-Glasröhrchen eingefüllt und mit deuterierten Lösungsmitteln auf eine Füllhöhe von ca. 5 cm aufgefüllt. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgt mit Hilfe des Programms MestReNova<sup>[311]</sup>, wobei die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard dienen, auf den die Spektren gelockt werden (Chloroform- $\text{d}_1$ :  $^1\text{H}$   $\delta = 7,26$  ppm, Acetonitril- $\text{d}_3$ :  $^1\text{H}$   $\delta = 1,94$  ppm).<sup>[312]</sup> Die Angabe der Signale (Kapitel 6.3) erfolgt nach folgendem Schema: Chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Zuordnung, Integral). Dabei werden die Multiplizitäten mit folgenden Abkürzungen angegeben: s: singulett, d: dublett, m: multipllett.

### 6.1.8 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen werden auf dem HPC-Cluster des „Zentrums für Informations- und Medientechnologie“ der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit dem dort implementierten Programm Gaussian 16<sup>[313]</sup> gerechnet. Das Programm GaussView 5<sup>[314]</sup> wird zur Anfertigung der Eingabedateien, Proberechnung und zur Auswertung der berechneten Molekülschwingungen und Frequenzen genutzt. Um den Minimumcharakter des berechneten Strukturfragments auf der potenziellen Energiehyperfläche nach einer Geometrieoptimierung zu bestätigen, wird kontrolliert, ob die Rechnung imaginäre Frequenzen aufweist.

### 6.1.9 Einkristallstrukturbestimmung

Die Einkristallstrukturbestimmungen erfolgen auf Einkristallröntgendiffraktometern des Typs Bruker Kappa APEX-II Duo und Oxford Xcalibur E. Die für ein Einkristallröntgenstrahlbeugungsexperiment geeigneten Kristalle werden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und anschließend mit perfluoriertem Öl auf einem LithoLoop™ (stabil gegen saure Proben) angebracht. Vor jeder Messung werden Belichtungszeit und Detektorabstand passend eingestellt. Um dabei die optimalen Messoperationen zu finden, wird ein Vorexperiment mit standardisierten Messparametern durchgeführt. Nach Bestimmung der Elementarzelle wird mit Hilfe des Programms APEX2<sup>[315]</sup> oder CrysAlisPRO<sup>[316]</sup> eine passende Messroutine bestimmt. Bei Tieftemperaturmessungen wird die Messdynamik durch zusätzliche Goniometerkopfbewegungen erhöht, um eine Eisbildung am Kristall zu vermeiden. Die Datensammlung und Datenreduktion wird anhängig vom verwendeten Diffraktometertyp mit Hilfe der Programme APEX2<sup>[315]</sup> und CrysAlisPRO<sup>[317]</sup> durchgeführt. Absorptionskorrekturen werden mit Hilfe der Multi-Scan-Methode und numerisch über die Kristallflächen durchgeführt. Verwendet werden dafür die Programme SADABS<sup>[317]</sup> und SCALE3 ABSPACK (implementiert in CrysAlisPRO<sup>[316]</sup>). Gelöst und verfeinert werden die Kristallstrukturen mit Hilfe des Softwarepakets SHELX-2016<sup>[318–320]</sup> und der Benutzeroberfläche SHELXle<sup>[321]</sup>. Die Strukturlösung erfolgt durch Direkte Methoden. Für die Strukturverfeinerung wird die Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme durch Differenz-Fourier-Synthese angewandt. Die Nicht-Wasserstoffatome werden erst mit isotropen und später mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, während die Wasserstoffatome nur isotrop behandelt werden. Die Atompositionen der an ein Kohlenstoffgerüst gebundenen Wasserstoffatome werden mit AFIX-Befehlen und damit idealisierten Bindungslängen und -winkeln verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen von O–H- und N–H-Funktionen werden, wenn möglich, frei verfeinert und bei Bedarf mit Hilfe von DFIX- und/oder DANG-restraints behandelt. Liegen diese Gruppen fehlgeordnet vor, ist eine freie Verfeinerung nur bedingt möglich und es wird auf constraints zurückgegriffen. Zur Darstellung der strukturellen Merkmale der Festkörperstrukturen wird das Programm Diamond 4.0<sup>[322]</sup> genutzt.

## 6.2 Synthese & Charakterisierung der hergestellten Verbindungen

### 6.2.1 Synthese und Charakterisierung von Tris(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-hexachloridorhodat(III)-trichlorid-monohydrat, $(C_5H_{16}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (1)

Für die Synthese von **1** wird zuerst 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid synthetisiert und getrocknet. Dazu wird 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid, weiterverwendet. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,180 g (1,03 mmol) in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) geschichtet. Nach 3 Tagen bei 5 °C können pinke, „Plättchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{15}H_{52}N_6O_2RhCl_9$

*Molare Masse:* 770,58 g/mol

*Dehydratisierung:* ab 73 °C; *Schmelzpunkt:* 153 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Elementaranalyse:*

*Tabelle 61: Ergebnisse der Elementaranalyse von 1.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	23,33	6,45	11,32
berechneter Wert	23,38	6,80	10,91

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3497 (m, br), 3461 (m, sh), 3400 (m, sh), 3048 (s), 3006 (s), 2971 (s), 2934 (s), 2746 (m, sh), 2704 (m, sh), 2664 (m, sh), 2582 (m, sh), 1633 (m), 1602 (m), 1583 (m), 1516 (m), 1501 (m), 1482 (m), 1410 (w), 1370 (w), 1324 (m), 1105 (w), 1090 (w), 1008 (w), 996 (w), 835 (w), 543 (w), 455 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3081 (w, br), 2973 (m), 2905 (m, sh), 1450 (w), 1332 (w), 1245 (w), 1004 (w), 943 (w), 718 (m), 303 (s), 280 (s), 170 (s)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 62: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **1**.

Verbindung	<b>1</b>
Empirische Formel	C <sub>15</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> RhCl <sub>9</sub>
Molare Masse [g/mol]	770,58
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	0,22 × 0,09 × 0,07
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 10,5993(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 92,628(4)^\circ$ $b = 10,6644(9) \text{ \AA}$ $\beta = 101,925(4)^\circ$ $c = 16,0331(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 112,609(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1621,1(2)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,293
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,579
<i>F</i> (000)	796
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	24767
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	5678 / 24 / 372
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,059; 1,057
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	99,7 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0260, wR_2 = 0,0564$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0333, wR_2 = 0,0600$
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	1,181; -0,531

[a]  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$   $m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$

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

**6.2.2 Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-triaquahydrogen-diaquahydrogen-bis(hexabromidorhodat(III))-tetrabromid,  $(C_5H_{16}N_2)_4(H_7O_3)(H_5O_2)[RhBr_6]_2Br_4$  (2)**

Für die Synthese von **2** wird 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dibromid dargestellt und getrocknet. Dazu wird 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dibromid, weiterverwendet. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,293 g (1,11 mmol) in konzentrierter Bromwasserstoffsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) und einer Schicht aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure geschichtet. Nach 2 Tagen bei 5 °C können lila, „Plättchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{20}H_{76}N_8O_5Rh_2Br_{16}$

*Molare Masse:* 1993,26 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 68 °C

*Farbe des Feststoffs:* lila

*Elementaranalyse:*

*Tabelle 63: Ergebnisse der Elementaranalyse von 2.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	11,53	3,72	5,13
berechneter Wert	12,05	3,84	5,62

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3499 (m, br), 3332 (m, sh), 3077 (s), 2970 (s), 2919 (s), 2829 (m, sh), 2714 (m, sh), 2582 (w, sh), 1691 (w, sh), 1660 (m, br), 1590 (m), 1568 (m), 1482 (m), 1466 (m), 1409 (m), 1379 (w), 1322 (m), 1092 (w), 1010 (w), 996 (w), 935 (w), 834 (w), 619 (w, br), 530 (w), 455 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3079 (w, br), 2974 (m), 2901 (m, sh), 1541 (w), 1463 (w), 1327 (w), 1245 (w), 1109 (w), 851 (w), 716 (m), 189 (s), 180 (s), 121 (s)

## Experimenteller Teil

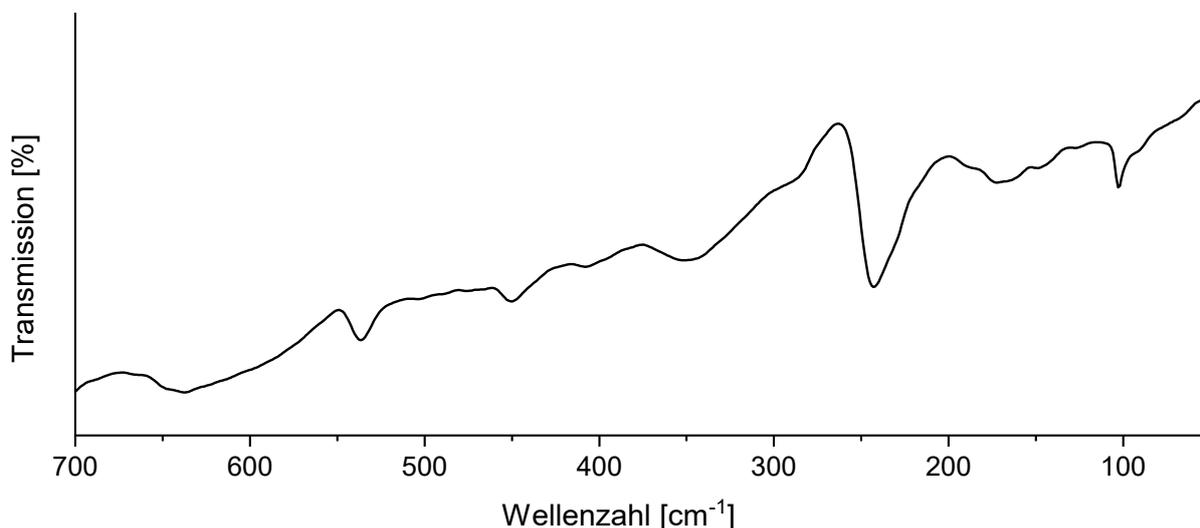


Abbildung 88: Ferninfrarot-Spektrum von **2**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 64: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **2**.

Verbindung	<b>2</b>
Empirische Formel	$C_{20}H_{76}N_8O_5Rh_2Br_{16}$
Molare Masse [g/mol]	770,58
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,22 \times 0,09 \times 0,07$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 10,915(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 97,754(8)^\circ$ $b = 16,146(3) \text{ \AA}$ $\beta = 106,495(7)^\circ$ $c = 16,810(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 100,950(8)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2732,2(8)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	12,340
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,423
$F(000)$	1884
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	37775
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	9588 / 38 / 580
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,046; 1,044
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,9 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0302$ , $wR_2 = 0,0721$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0404$ , $wR_2 = 0,0761$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	1,301; -0,963

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.3 Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridorhodat(III)-dichlorid, $(C_6H_{16}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_2$ (**3**)

Zur Synthese von **3** wird Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid dargestellt, indem Cyclohexan-1,2-diamin (Isomergemisch) mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid, weiterverwendet. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,304 g (1,62 mmol) in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) und einer Schicht aus konzentrierter Salzsäure geschichtet. Nach 2 Tagen bei 5 °C können pinke, „Stäbchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{12}H_{37}N_4O_2RhCl_8$

*Molare Masse:* 655,96 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 63 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Elementaranalyse:*

Tabelle 65: Ergebnisse der Elementaranalyse von **3**.

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	21,31	5,23	8,09
berechneter Wert	21,97	5,69	8,54

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3317 (s, br), 3120 (s), 3075 (s), 3037 (s), 2951 (s), 2834 (s), 2803 (s), 2682 (m, sh), 2557 (m, sh), 2492 (m, sh), 1671 (m, br), 1615 (w), 1600 (m), 1577 (m), 1484 (s), 1478 (m), 1400 (m), 1348 (w), 1132 (w), 1077 (w), 1017 (m), 999 (m), 705 (w, br), 596 (w, br), 445 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3081 (w, br), 2966 (m), 2919 (m, sh), 1449 (w), 1463 (w), 1396 (w), 1076 (w), 1028 (m), 836 (w), 779 (w), 520 (w), 447 (m), 302 (s), 277 (s), 204 (m), 182 (m), 161 (m)

## Experimenteller Teil

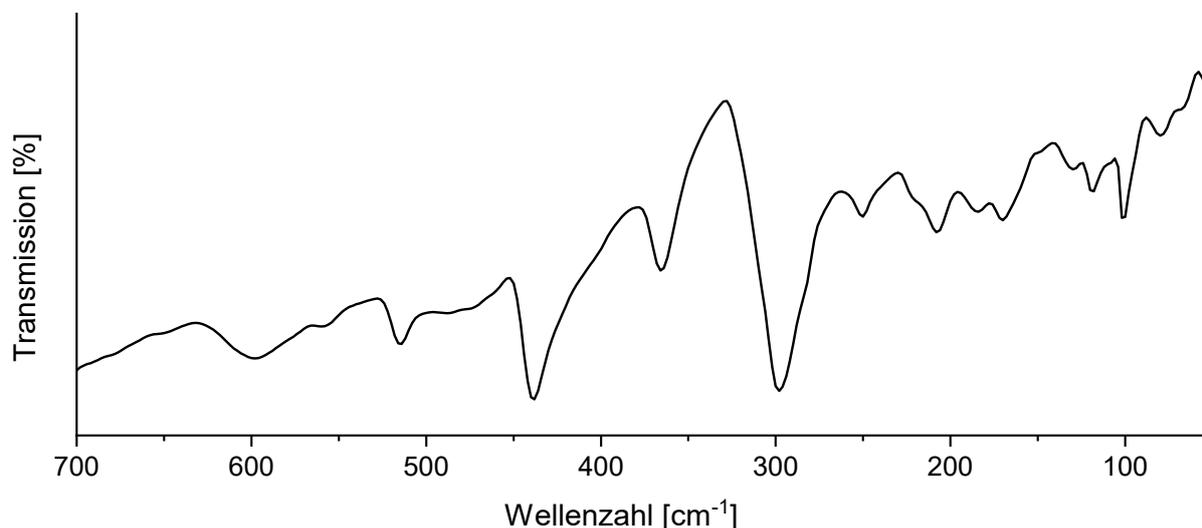


Abbildung 89: Ferninfrarot-Spektrum von **3**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 66: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **3**.

Verbindung	<b>3</b>
Empirische Formel	$C_{12}H_{37}N_4O_2RhCl_8$
Molare Masse [g/mol]	655,96
Kristallform, Farbe	Stäbchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,31 \times 0,06 \times 0,05$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Gitterparameter	$a = 17,8275(9) \text{ \AA}$ $b = 19,0348(9) \text{ \AA}$ $c = 7,3060(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2479,2(2)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,568
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,757
<i>F</i> (000)	1336
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	22681
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2936 / 12 / 160
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,112; 1,111
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0304$ , $wR_2 = 0,0741$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0365$ , $wR_2 = 0,0772$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	1,057; -0,623

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.4 Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidorhodat(III)-dibromid, $(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhBr_6]Br_2$ (**4**)

Zur Synthese von **4** wird Cyclohexan-1,2-diammonium-dibromid dargestellt, indem Cyclohexan-1,2-diamin (Isomerenmischung) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt wird, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das Cyclohexan-1,2-diammonium-dibromid, weiterverwendet. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,512 g (1,86 mmol) in konzentrierter Bromwasserstoffsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) und einer Schicht aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure geschichtet. Nach 2 Tagen bei 5 °C können lila, „Stäbchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{12}H_{37}N_4O_2RhBr_8$

*Molare Masse:* 1011,57 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 59 °C

*Farbe des Feststoffs:* lila

Tabelle 67: Ergebnisse der Elementaranalyse von **4**.

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	13,95	3,47	5,30
berechneter Wert	14,25	3,69	5,54

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3341 (s, br), 3105 (s), 3055 (s), 3017 (s), 2934 (s), 2848 (s), 2799 (s), 2677 (m, sh), 2623 (m, sh), 2540 (m, sh), 2480 (m, sh), 1660 (m, br), 1603 (w), 1590 (m), 1562 (m), 1474 (s), 1466 (m), 1396 (m), 1341 (w), 1259 (w), 1123 (w), 1067 (w), 1012 (m), 994 (m), 667 (w, br), 559 (w, br), 438 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3039 (w, br), 2956 (m), 2910 (m, sh), 2868 (m), 1449 (w), 1463 (w), 1396 (w), 1076 (w), 1019 (m), 836 (w), 784 (w), 514 (w), 445 (w), 187 (s), 169 (s), 110 (s)

## Experimenteller Teil

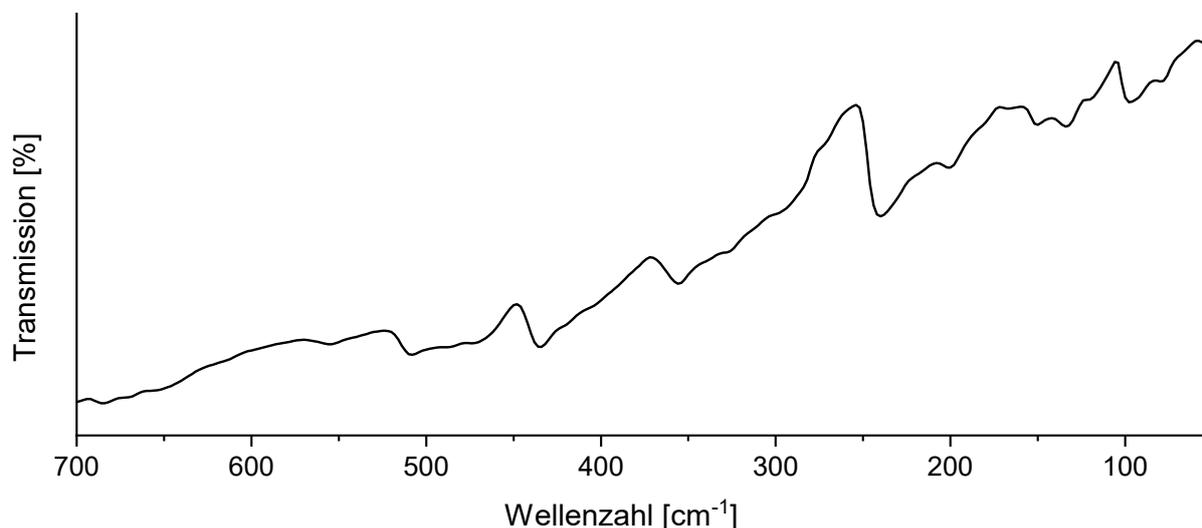


Abbildung 90: Ferninfrarot-Spektrum von 4.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 68: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 4.

Verbindung	4
Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> RhBr <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	1011,57
Kristallform, Farbe	Stäbchen, lila
Kristallabmessungen [mm]	0,18 × 0,05 × 0,03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 18,3748(8) Å <i>b</i> = 19,3161(8) Å <i>c</i> = 7,6413(3) Å
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2712,1(2)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	12,432
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,478
<i>F</i> (000)	1912
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	22416
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	3191 / 11 / 160
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,025; 1,024
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	100,0 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[b, c]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0317, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0724
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0433, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0774
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1,431; -0,974

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

**6.2.5 Synthese und Charakterisierung von Tetra((1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diammonium)-tetraaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid-tetrahydrat, ((1*R*,2*R*)-C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>)[RhCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (5)**

Zur Synthese von **5** wird ausgehend von enantiomerenreinem (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin gearbeitet. Dieses wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die stark exotherme Reaktion endet. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und aus dem entstehenden weißen Feststoff, dem (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid (0,312 g/1,67 mmol), wird eine gesättigte Lösung in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) geschichtet. Nach 3 Tagen bei 5 °C können pinke, „Stäbchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:* C<sub>24</sub>H<sub>81</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>15</sub>

*Molare Masse:* 1347,54 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 58 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 69: Ergebnisse der Elementaranalyse von 5.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	20,77	5,97	7,94
berechneter Wert	21,39	6,06	8,32

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3518 (m, sh), 3415 (m, br), 3141 (s), 3098 (s), 3053 (s), 3024 (s), 2934 (s), 2858 (s), 2711 (m, sh), 2682 (m, sh), 2634 (m, sh), 2590 (m), 2542 (m, br), 1700 (m, br), 1628 (w), 1612 (m), 1582 (m), 1517 (m), 1503 (m), 1348 (m), 1307 (w, br), 1238 (m), 1134 (m), 1081 (m), 1013 (m), 978 (m), 994 (m), 548 (w, br), 438 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3060 (w, br), 2954 (m), 2920 (m, sh), 2875 (m), 1446 (w), 1365 (w), 1276 (w), 1088 (w), 1015 (w), 790 (m), 514 (w), 301 (s), 278 (s), 188 (s), 162 (s)

Experimenteller Teil

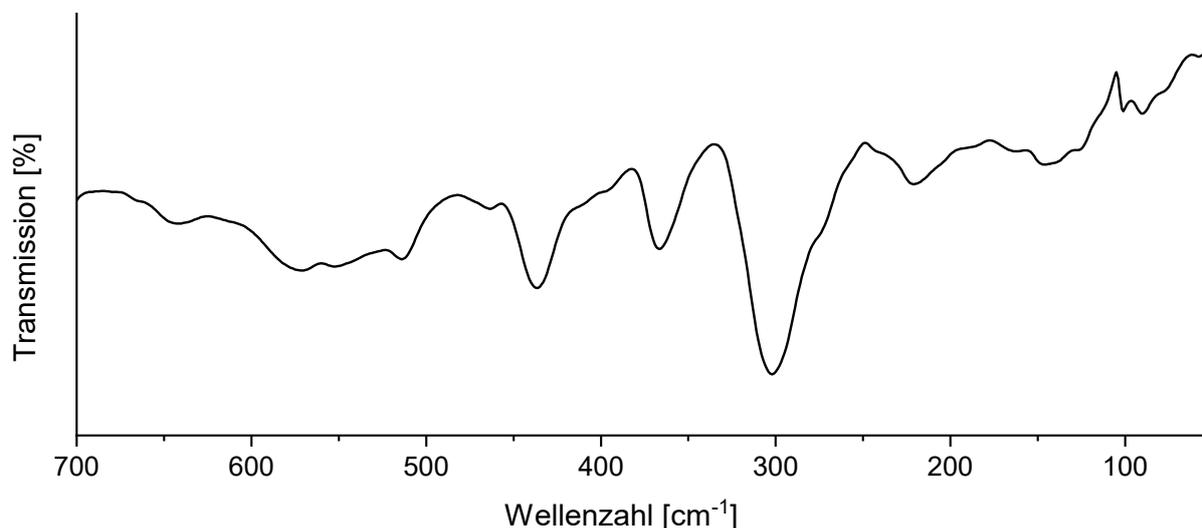


Abbildung 91: Ferninfrarot-Spektrum von 5.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 70: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 5.

Verbindung	5
Empirische Formel	$C_{24}H_{81}N_8O_8Rh_2Cl_{15}$
Molare Masse [g/mol]	1347,54
Kristallform, Farbe	Stäbchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,22 \times 0,09 \times 0,04$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$
Gitterparameter	$a = 26,528(5) \text{ \AA}$ $b = 8,402(2) \text{ \AA}$ $c = 25,895(5) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	5517(2)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,370
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,622
$F(000)$	2760
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	112667
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	14747 / 40 / 653
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,357; 1,355
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0227$ , $wR_2 = 0,0513$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0244$ , $wR_2 = 0,0523$
Flack-Parameter	-0,023(6)
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	1,280; -0,725

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.6 Synthese und Charakterisierung von Tris(4,4'-methylenbis(cyclohexan-1-ammonium))-hexachloridorhodat(III)-trichlorid-monohydrat, $(C_{11}H_{23}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (6)

Um das Edukt 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorid zu synthetisieren wird 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-amin) mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die stark exotherme Reaktion endet. Das entstehende 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorid wird im Exsikkator über Silikagel getrocknet. Aus 0,822 g (2,90 mmol) des synthetisierten 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorids wird mit konzentrierter Salzsäure eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung erstellt. In einem luftdicht verschließbaren Gefäß werden 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) mit konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird eine Schicht der 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorid-Lösung gegeben. Nach 4 Tagen bei 5 °C können pinke Plättchen von **6** isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{39}H_{85}N_6ORhCl_9$

*Molare Masse:* 1076,08 g/mol

*Dehydratisierung:* 98 °C; *Schmelzpunkt:* 242 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 71: Ergebnisse der Elementaranalyse von 6.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	22,87	6,04	10,61
berechneter Wert	23,44	6,30	10,93

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3392 (m), 3191 (s), 3125 (s), 3031 (s), 2918 (s), 2850 (s), 1593 (w), 1581 (m), 1484 (m), 1444 (w), 1390 (w), 1003 (w), 999 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3060 (w, br), 2967 (m), 2907 (m, sh), 2855 (m), 1446 (w), 1365 (w), 1276 (w), 1049 (w), 1015 (w), 790 (m), 514 (w), 460 (w, br) 300 (s), 276 (s), 168 (s)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 72: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **6**.

Verbindung	<b>6</b>
Empirische Formel	C <sub>39</sub> H <sub>85</sub> N <sub>6</sub> ORhCl <sub>9</sub>
Molare Masse [g/mol]	1076,08
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	0,23 × 0,12 × 0,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2/c</i>
Gitterparameter	$a = 11,5994(7) \text{ \AA}$ $b = 10,6483(6) \text{ \AA}$ $c = 20,9835(14) \text{ \AA}$
	$\beta = 95,466(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2580,0(3)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0,833
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,385
<i>F</i> (000)	1912
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	41578
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	5935 / 10 / 287
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,016; 1,015
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	100,0 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_I = 0,0432$ , $wR_2 = 0,0899$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_I = 0,0899$ , $wR_2 = 0,1114$
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0,550; -0,386

[a]  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$   $m = \text{Zahl der Reflexe}$ ,  $n = \text{Zahl der Parameter}$

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

**6.2.7 Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium))-bis(aquahydrogen)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-octachlorid-hydrat,  $(C_{11}H_{23}N_2)_4(H_3O)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_8 \cdot x H_2O$  ( $x = 1,31$ ) (7)**

Um das Edukt 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorid zu synthetisieren wird 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-amin) mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die stark exotherme Reaktion endet. Das entstehende 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorid wird im Exsikkator über Silikagel getrocknet. Aus 0,607 g (2,14 mmol) des synthetisierten 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorids wird mit konzentrierter Salzsäure eine bei 60 °C gesättigte Lösung erstellt. In einem luftdicht verschließbaren Gefäß werden 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) mit konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird eine Schicht der warmen 4,4'-Methylenbis(cyclohexan-1-ammonium)-dichlorid-Lösung gegeben. Nach 2 Tagen bei Raumtemperatur können pinke Plättchen von 7 isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{52}H_{134,31}N_8O_{4,31}RhCl_{14}$

*Molare Masse:* 1547,38 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 55 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 73: Ergebnisse der Elementaranalyse von 7.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	39,23	8,45	6,88
berechneter Wert	40,69	8,80	7,30

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3370 (m, br), 3186 (s, sh), 3114 (s), 3090 (s), 2918 (s), 2847 (s), 2502 (m), 1620 (m), 1577 (m), 1487 (m), 1448 (m), 1390 (m), 1001 (m), 997 (w), 645 (w, br), 475 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3059 (w, br), 2960 (m), 2917 (m, sh), 2876 (m), 1446 (w), 1365 (w), 1276 (w), 1090 (w), 1015 (w), 790 (m), 514 (w), 301 (s), 277 (s), 170 (s)

## Experimenteller Teil

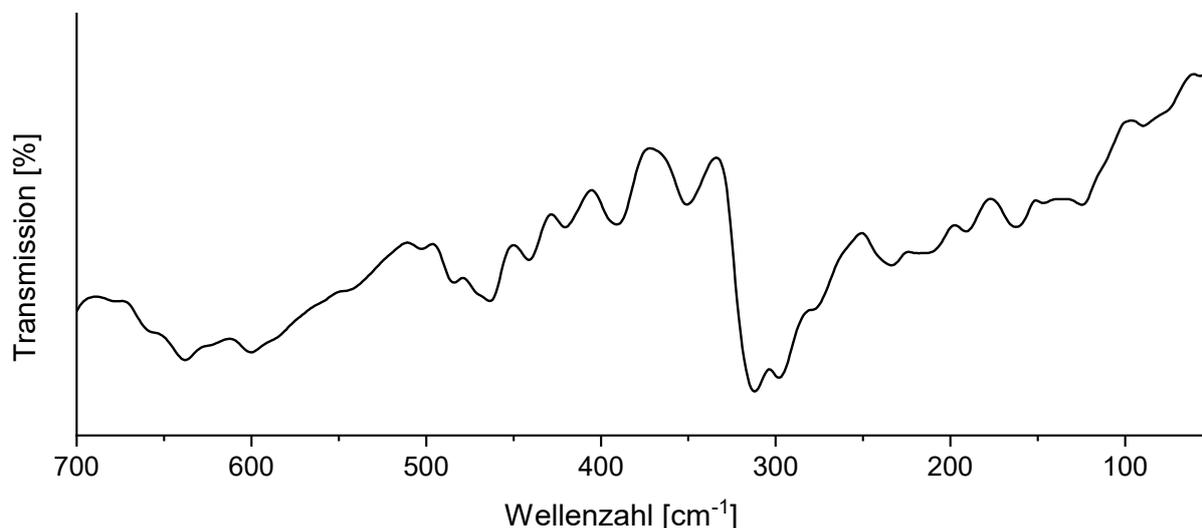


Abbildung 92: Ferninfrarot-Spektrum von 7.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 74: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 7.

Verbindung	7	
Empirische Formel	$C_{52}H_{134,31}N_8O_{4,31}RhCl_{14}$	
Molare Masse [g/mol]	1547,38	
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink	
Kristallabmessungen [mm]	0,13 × 0,12 × 0,03	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 11,1259(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 109,945(2)^\circ$
	$b = 12,9036(5) \text{ \AA}$	$\beta = 100,324(2)^\circ$
	$c = 14,3492(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 95,791(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1875,7(1)	
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	1	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0,772	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,370	
$F(000)$	1912	
Temperatur [K]	140(2)	
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073	
Gemessene Reflexe	35407	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme	
Reflexe / Restraints / Parameter	8618 / 24 / 659	
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,047; 1,048	
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0 %	
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0283$ , $wR_2 = 0,0687$	
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0322$ , $wR_2 = 0,0712$	
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,686; -0,425	

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

**6.2.8 Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(1-benzylpiperazin-1,4-dium)-pentaquahydrogen-bis(hexachloridorhodat(III))-trichlorid,  $(C_{11}H_{18}N_2)_4(H_{11}O_5)[RhCl_6]_2Cl_3$  (**8**)**

Für die Synthese von **8** wird in einem ersten Schritt das Edukt 1-Benzylpiperazin-1,4-dium-dichlorid dargestellt und getrocknet. Dazu wird 1-Benzylpiperazin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,254 g (1,02 mmol) des entstandenen 1-Benzylpiperazin-1,4-dium-dichlorids in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) geschichtet. Nach 2 Tagen bei 5 °C können pinke, „Plättchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{44}H_{83}N_8O_5Rh_2Cl_{15}$

*Molare Masse:* 1541,75 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 67 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 75: Ergebnisse der Elementaranalyse von **8**.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	33,45	5,11	6,90
berechneter Wert	34,28	5,43	7,27

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3644 (w), 3376 (m, br), 3076 (s), 3040 (s), 3012 (s), 2976 (s), 2961 (s), 2642 (m), 2556 (m), 1700 (m, br), 1624 (w), 1588 (m), 1559 (m), 1455 (m), 1429 (m), 1375 (m), 1243 (w, br), 1160 (w), 1071 (w), 1003 (w), 982 (w), 949 (m), 924 (m), 753 (m), 700 (m), 605 (w), 507 (w), 423 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3060 (w, br), 2954 (m), 2920 (m, sh), 2875 (m), 1446 (w), 1365 (w), 1276 (w), 1088 (w), 1015 (w), 790 (m), 514 (w), 301 (s), 277 (s), 173 (s), 153 (s)

Experimenteller Teil

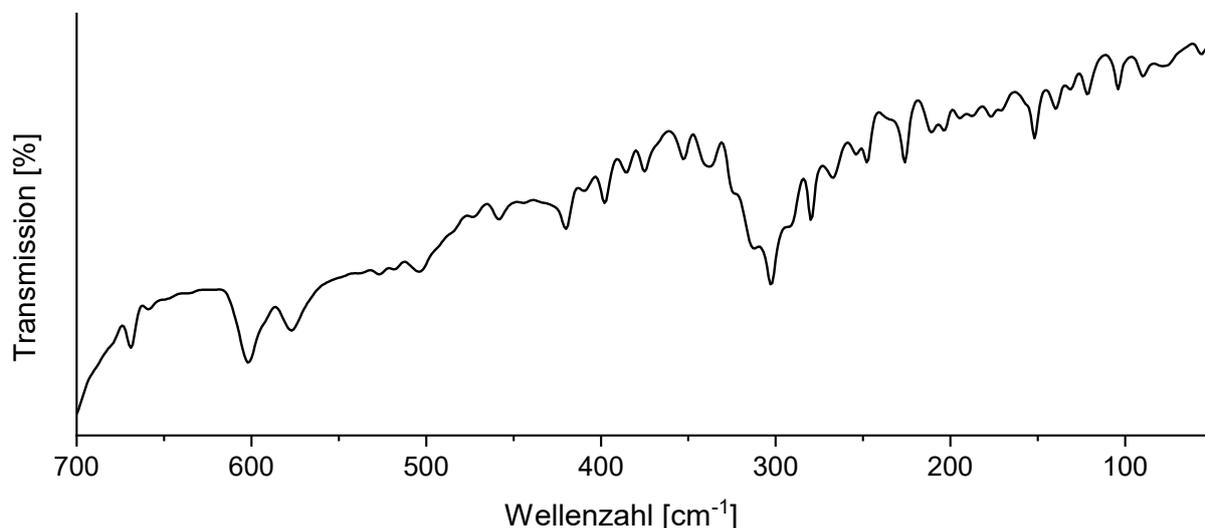


Abbildung 93: Ferninfrarot-Spektrum von **8**.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 76: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **8**.

Verbindung	<b>8</b>
Empirische Formel	$C_{44}H_{83}N_8O_5Rh_2Cl_{15}$
Molare Masse [g/mol]	1541,75
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,24 \times 0,18 \times 0,04$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 9,4058(4) \text{ \AA}$ $b = 25,1906(10) \text{ \AA}$ $c = 26,6254(11) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	$6293,7(4)$
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,209
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,627
$F(000)$	3152
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	58889
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	14436 / 25 / 756
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,030; 1,029
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,8 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0280$ , $wR_2 = 0,0610$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0378$ , $wR_2 = 0,0669$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,910; -0,519

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

**6.2.9 Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(cyclohexan-1,3-diyldimethan ammonium)-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-hexachlorid,  $(C_8H_{20}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_6$  (9)**

Um das Edukt Cyclohexan-1,3-diyldimethan ammonium-dichlorid zu synthetisieren wird Cyclohexan-1,3-diyldimethanamin mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die stark exotherme Reaktion endet. Das entstehende Cyclohexan-1,3-diyldimethan ammonium-dichlorid wird getrocknet. Aus 0,211 g (0,98 mmol) des synthetisierten Cyclohexan-1,3-diyldimethan ammonium-dichlorids wird mit konzentrierter Salzsäure eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung erstellt. In einem luftdicht verschließbaren Gefäß werden 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) mit konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird eine Schicht der Cyclohexan-1,3-diyldimethan ammonium-dichlorid -Lösung gegeben. Nach 2 Tagen können pinke, rautenförmige Plättchen von **9** isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{32}H_{89}N_8O_4RhCl_{12}$

*Molare Masse:* 1178,42 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 46 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 77: Ergebnisse der Elementaranalyse von 9.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	31,85	7,26	9,04
berechneter Wert	32,61	7,61	9,51

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3371 (m, br), 3134 (s), 3012 (s), 2924 (s), 2851 (s, sh), 2749 (w, sh), 2668 (w, sh), 2620 (w, sh), 2522 (w, sh), 1709 (m, br), 1600 (w), 1581 (m), 1489 (m), 1460 (m, sh), 1400 (w), 1175 (w), 1022 (w), 835 (m), 564 (w, br)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3073 (m), 2964 (m), 1604 (w), 1313 (w), 1220 (w), 1042 (w), 1002 (m), 797 (w), 625 (w), 452 (w), 300 (s), 278 (s), 172 (s)

## Experimenteller Teil

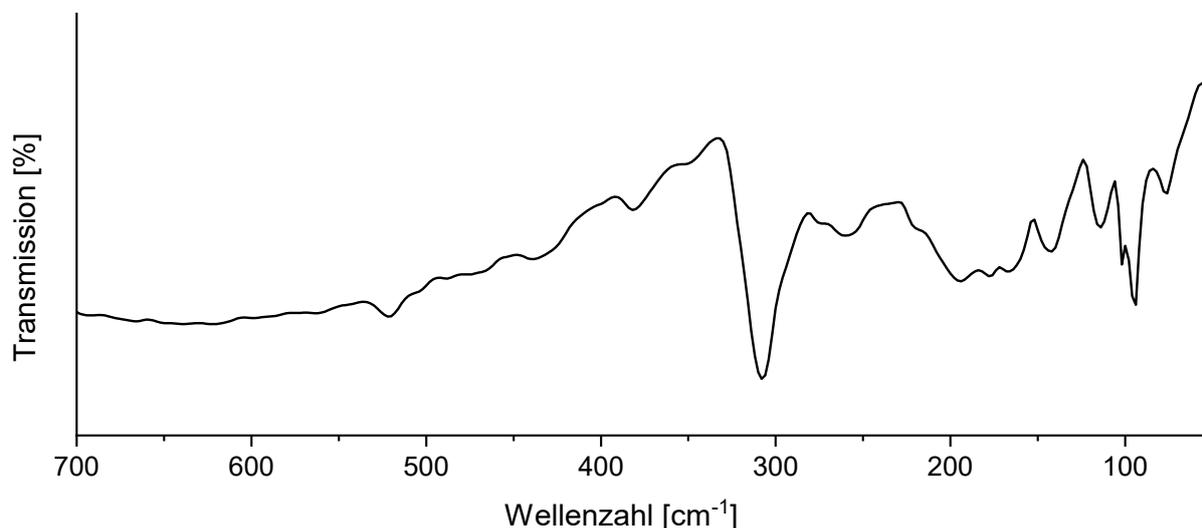


Abbildung 94: Ferninfrarot-Spektrum von **9**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 78: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **9**.

Verbindung	<b>9</b>
Empirische Formel	$C_{32}H_{89}N_8O_4RhCl_{12}$
Molare Masse [g/mol]	1178,42
Kristallform, Farbe	Rautenförmiges Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	0,18 × 0,18 × 0,03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 13,3575(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 92,624(2)^\circ$ $b = 14,1847(6) \text{ \AA}$ $\beta = 102,479(2)^\circ$ $c = 15,4392(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 107,080(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2711,4(2)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0,947
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,443
$F(000)$	1236
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	49214
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	12442 / 33 / 657
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,051; 1,050
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,9 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0316$ , $wR_2 = 0,0695$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0383$ , $wR_2 = 0,0728$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,996; -0,422

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.10 Synthese und Charakterisierung von ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-triaquahydrogenhexachloridorhodat(III), (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)[RhCl<sub>6</sub>] (10)

Für die Synthese von **10** wird in einem ersten Schritt das Edukt (4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorid dargestellt und getrocknet. Dazu wird 4,4'-Bipyridin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,301 g (1,31 mmol) des frisch synthetisierten (4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorids in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4 - 5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) geschichtet. Nach 2 Tagen bei 5 °C können pinke, „Stäbchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:* C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>

*Molare Masse:* 528,86 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 51 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 79: Ergebnisse der Elementaranalyse von 10.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	22,44	3,08	5,09
berechneter Wert	22,71	3,24	5,30

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3362 (m, br), 3196 (s), 3119 (s), 3081 (s), 3050 (s), 2934 (s), 2876 (s, sh), 1835 (w, br), 1697 (m, br) 1625 (m), 1587 (m), 1487 (m), 1463 (m), 1366 (m), 1200 (w), 771 (m), 704 (w), 606 (w, br)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3104 (w), 1646 (w), 1527 (w), 1292 (m), 1226 (w), 1079 (w), 1018 (m), 759 (w), 636 (w), 555 (w), 301 (s), 277 (s), 154 (s)

## Experimenteller Teil

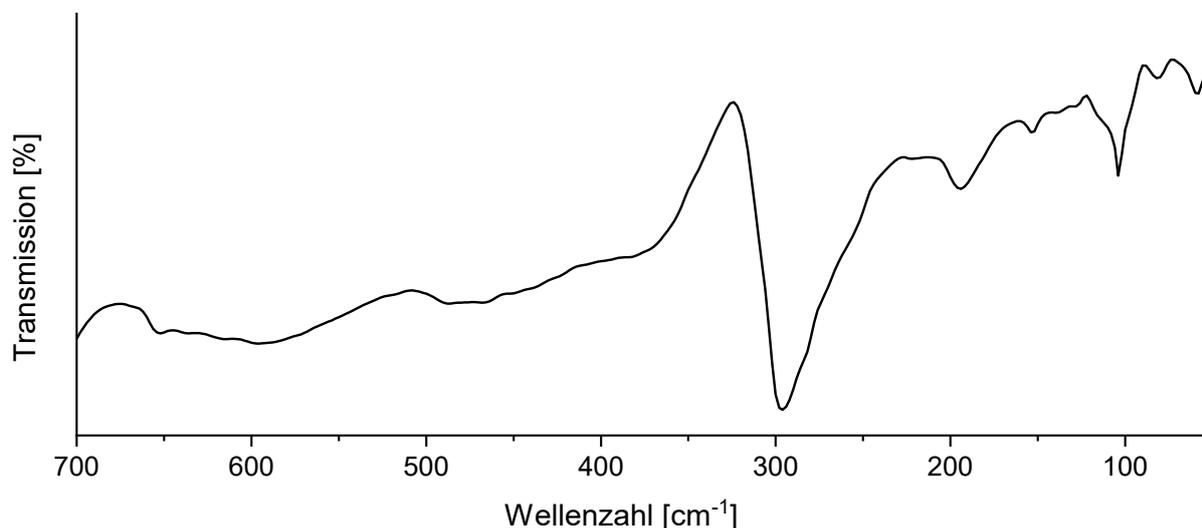


Abbildung 95: Ferninfrarot-Spektrum von **10**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 80: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **10**.

Verbindung	<b>10</b>
Empirische Formel	$C_{10}H_{17}N_2O_3RhCl_6$
Molare Masse [g/mol]	528,86
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,18 \times 0,16 \times 0,04$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 12,7853(8) \text{ \AA}$ $b = 9,8036(6) \text{ \AA}$ $c = 14,7283(9) \text{ \AA}$
	$\beta = 100,443(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1815,5(2)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,833
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,935
$F(000)$	3152
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	19952
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4162 / 9 / 227
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,045; 1,044
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,7 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0180$ , $wR_2 = 0,0455$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0198$ , $wR_2 = 0,0469$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,379; -0,595

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.11 Synthese und Charakterisierung von ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-tetraaquahydrogenhexachloridorhodat(III), (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>)[RhCl<sub>6</sub>] (11)

Zur Synthese von **11** wird zuerst das Edukt (4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorid dargestellt und getrocknet. Dazu wird 4,4'-Bipyridin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird eine bei 70 °C gesättigte Lösung aus 0,303 g (1,32 mmol) des frisch synthetisierten (4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorids in konzentrierter Salzsäure erstellt. In einem luftdicht verschließbaren Gefäß werden 4 - 5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) mit 1 ml konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird eine Schicht der (4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorid-Lösung gegeben. Nach 2 Tagen können pinke, „Stäbchen“-förmige Kristalle von **11** isoliert werden.

*Summenformel:* C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>RhCl<sub>6</sub>

*Molare Masse:* 546,88 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 60 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 81: Ergebnisse der Elementaranalyse von 11.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	21,17	3,67	4,79
berechneter Wert	21,96	3,50	5,12

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3474 (s, sh), 3370 (s, br), 3188 (m), 3114 (m, sh), 3074 (s), 3059 (s), 2930 (m, sh), 2869 (s), 2817 (s, sh), 1754 (w, br), 1626 (m), 1589 (m), 1491 (m), 1467 (m), 1363 (w), 1235 (w), 1195 (w), 1012 (w), 778 (m), 470 (w, br)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3083 (w), 3049 (w, sh), 1642 (s), 1528 (m), 1288 (s), 1222 (w), 1070 (w), 1017 (m), 755 (w), 636 (w), 555 (w), 303 (m), 281 (m), 184 (s), 161 (s)

Experimenteller Teil

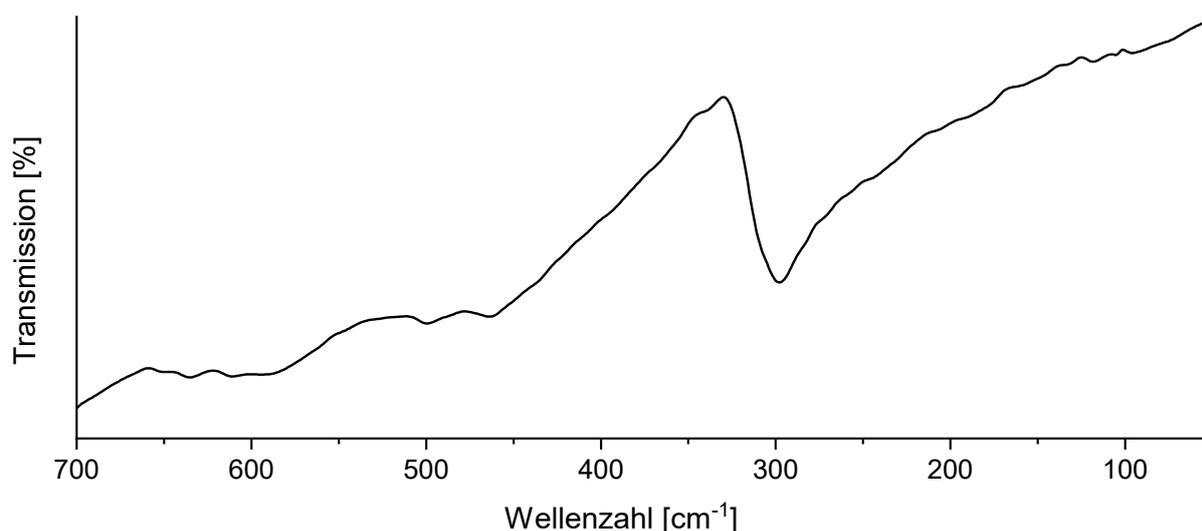


Abbildung 96: Ferninfrarot-Spektrum von **11**.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 82: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **11**.

Verbindung	<b>11</b>
Empirische Formel	$C_{10}H_{19}N_2O_4RhCl_6$
Molare Masse [g/mol]	546,88
Kristallform, Farbe	Stäbchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,26 \times 0,09 \times 0,04$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 8,9209(5) \text{ \AA}$ $b = 14,5704(9) \text{ \AA}$ $c = 15,2039(10) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	$1815,5(2)$
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,736
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,887
$F(000)$	1088
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	21784
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4420 / 15 / 242
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,074; 1,075
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,9 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0248$ , $wR_2 = 0,0596$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0285$ , $wR_2 = 0,0574$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	1,270; -0,529

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.12 Synthese und Charakterisierung von (4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III), (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[RhCl<sub>6</sub>] (12)

Um das Edukt (4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid zu synthetisieren wird 1,4-Di(pyridin-4-yl)benzen mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die stark exotherme Reaktion endet. Das entstehende (4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid wird getrocknet. Aus 0,412 g (1,34 mmol) des synthetisierten (4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorids wird mit konzentrierter Salzsäure eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung erstellt. In einem luftdicht verschließbaren Gefäß werden 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) mit konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird eine Schicht der frisch angesetzten (4,4'-(1,4-Phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid-Lösung gegeben. Nach 3 Tagen können pinke Plättchen von **12** isoliert werden.

*Summenformel:* C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RhCl<sub>6</sub>

*Molare Masse:* 586,94 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 56 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

Tabelle 83: Ergebnisse der Elementaranalyse von **12**.

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	32,08	3,12	4,39
berechneter Wert	32,74	3,26	4,77

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3329 (s, br), 3201 (s), 3108 (s, sh), 3059 (s), 3020(s), 2930 (s, sh), 2867 (s, sh), 1665 (m, br), 1623 (m), 1594 (m), 1584 (m), 1492 (m), 1481 (m), 1404 (w), 1363 (w), 1296 (w), 1235 (w), 1195 (w), 1093 (w), 990 (w, br), 774 (m), 645 (w), 558 (w), 470 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3085 (w), 3058 (w), 1635 (m), 1608 (s), 1500 (w), 1288 (s), 1226 (w), 1025 (w), 299 (m), 276 (m), 162 (s)

## Experimenteller Teil

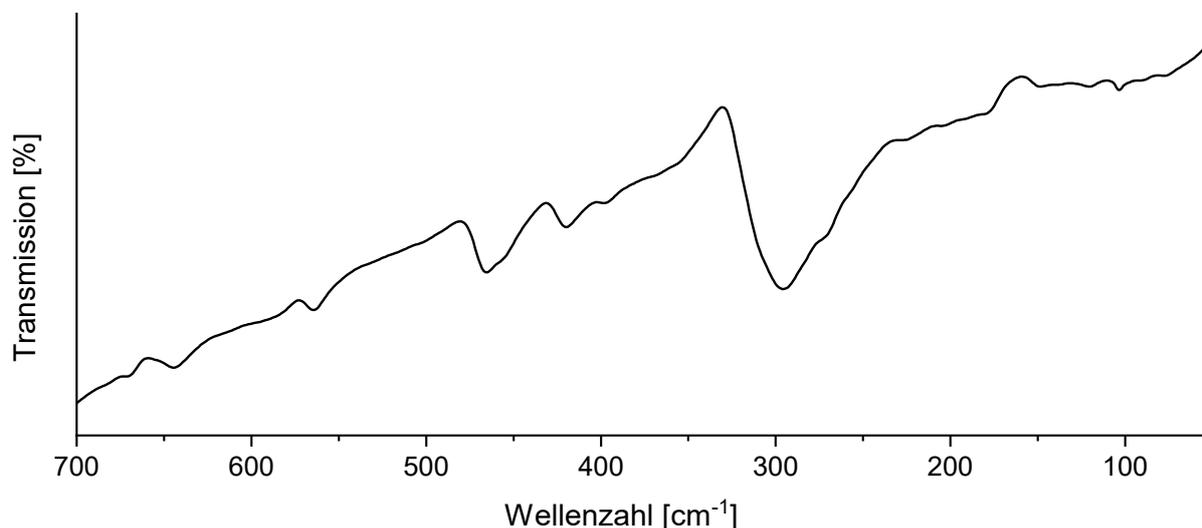


Abbildung 97: Ferninfrarot-Spektrum von **12**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 84: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **12**.

Verbindung	<b>12</b>
Empirische Formel	$C_{32}H_{89}N_8O_4RhCl_{12}$
Molare Masse [g/mol]	586,94
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,16 \times 0,14 \times 0,04$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 7,1470(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 108,313(2)^\circ$ $b = 11,4874(7) \text{ \AA}$ $\beta = 99,097(2)^\circ$ $c = 13,9027(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 104,655(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1012,67(10)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,651
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,925
$F(000)$	584
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	21052
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4645 / 8 / 269
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,068; 1,067
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,7 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0207$ , $wR_2 = 0,0577$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0231$ , $wR_2 = 0,0594$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,501; -0,531

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

**6.2.13 Synthese und Charakterisierung von Bis(4,4'-(ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-bis(triaquahydrogen)-hexachloridorhodat(III)-trichlorid, (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[RhCl<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> (13)**

Für die Synthese von **13** wird zuerst 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-dichlorid dargestellt und getrocknet. Dazu wird 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethan mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird im Exsikkator über Silikagel vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-dichlorid, weiterverwendet. Es wird eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung aus 0,251 g (0,98 mmol) in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4 - 5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) geschichtet. Nach einem Tag bei 5 °C können pinke, „Stäbchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:* C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>RhCl<sub>9</sub>

*Molare Masse:* 904,57 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 81 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 85: Ergebnisse der Elementaranalyse von 13.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	31,07	4,71	5,89
berechneter Wert	31,87	4,68	6,19

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3290 (s, br), 3185 (s), 3106 (s), 3050 (s), 3059 (s), 2988 (s, sh), 2932 (m, sh), 2889 (m, sh), 1701 (m, br), 1629 (m), 1587 (m), 1498 (s), 1420 (w), 1324 (w), 1223 (w), 1188 (w), 1084 (w), 1008 (w), 803 (m), 744 (w), 531 (w), 558 (w), 479 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3089 (w), 2896 (w), 1631 (m), 1592 (w), 1500 (w), 1238 (w), 1203 (m), 1014 (s), 647 (w), 304 (s), 282 (s), 191 (s), 174 (s), 155 (s)

## Experimenteller Teil

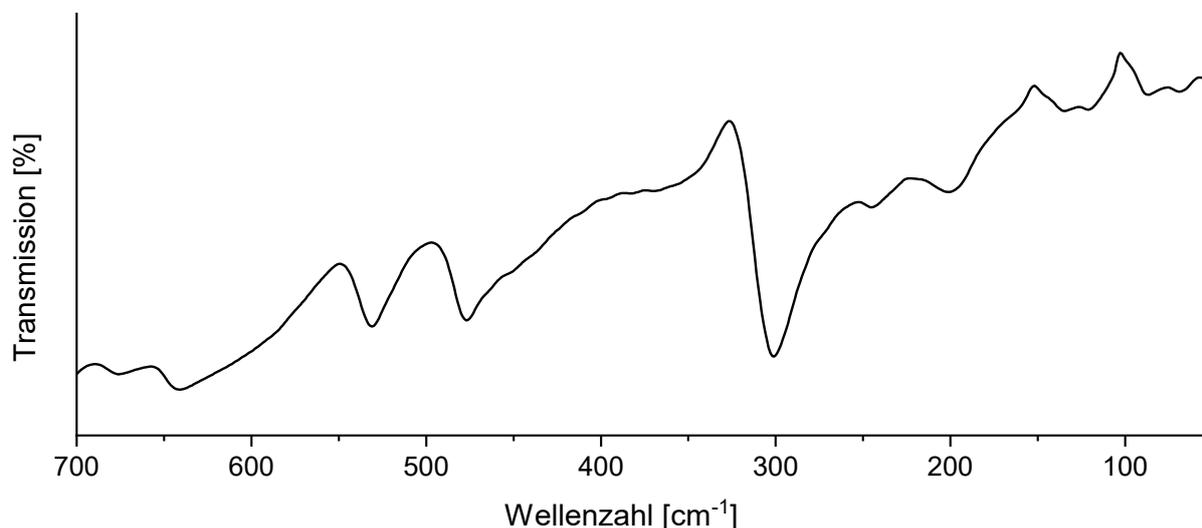


Abbildung 98: Ferninfrarot-Spektrum von **13**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 86: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **13**.

Verbindung	<b>13</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> RhCl <sub>9</sub>
Molare Masse [g/mol]	904,57
Kristallform, Farbe	Stäbchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	0,16 × 0,14 × 0,04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 8,2593(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 98,836(4)^\circ$ $b = 10,5763(11) \text{ \AA}$ $\beta = 108,230(4)^\circ$ $c = 12,1272(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 107,276(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	924,61(17)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,154
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,625
$F(000)$	460
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	31163
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4250 / 9 / 238
$\text{Goof}^{[a]}$ ; $\text{restraint-Goof}$	1,083; 1,082
Vollständigkeit bis $55^\circ (2\theta)$	99,9 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0179$ , $wR_2 = 0,0439$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0188$ , $wR_2 = 0,0445$
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0,708; -0,412

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

**6.2.14 Synthese und Charakterisierung von (*E*)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-  
diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-monohydrat,  
(C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[RhCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O (**14**)**

Zur Synthese von **14** wird zuerst das Edukt (*E*)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-dichlorid dargestellt und getrocknet. Dazu wird (*E*)-1,2-di(pyridin-4-yl)ethen mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird eine bei 70 °C gesättigte Lösung aus 0,253 g (0,99 mmol) des frisch synthetisierten (*E*)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-dichlorids in konzentrierter Salzsäure erstellt. In einem luftdicht verschließbaren Gefäß werden 4-5 Tropfen einer Lösung aus Rhodium(III)-chlorid-hydrat in konzentrierter Salzsäure (10 Gew.-%) mit 1 ml konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird eine Schicht der (*E*)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)-dichlorid-Lösung gegeben. Nach 2 Tagen bei 5 °C können pinke, „Plättchen“-förmige Kristalle von **14** isoliert werden.

*Summenformel:* C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>

*Molare Masse:* 554,90 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 81 °C

*Farbe des Feststoffs:* pink

*Tabelle 87: Ergebnisse der Elementaranalyse von 14.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	27,04	3,74	5,88
berechneter Wert	25,97	3,45	5,05

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3364 (s, br), 3164 (s), 3095 (s, sh), 3059 (s), 3059 (s), 3029 (s), 2968 (s), 2920 (s), 2883 (s), 2806 (s), 1721 (m, br), 1623 (s), 1594 (s), 1584 (m), 1492 (s), 1348 (w), 1191 (m), 1079 (w), 1008 (w), 970 (m), 928 (w), 816 (m), 792 (m), 728 (w), 603 (w, br), 531 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3081 (w), 3031 (w), 1631 (s), 1504 (w), 1338 (w), 1207 (m), 1010 (m), 303 (m), 279 (m), 182 (s)

Experimenteller Teil

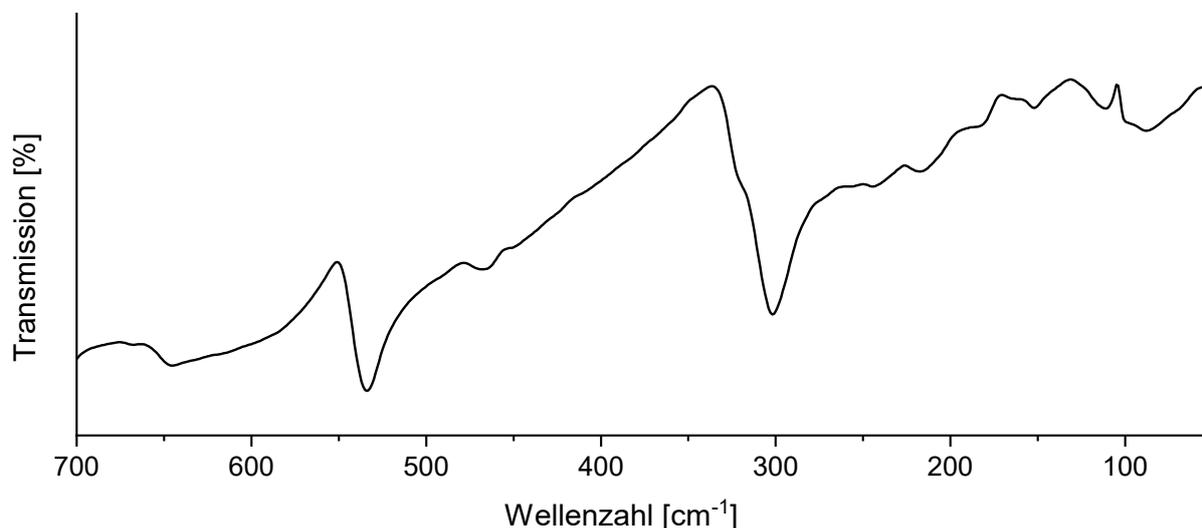


Abbildung 99: Ferninfrarot-Spektrum von **14**.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 88: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **14**.

Verbindung	<b>14</b>
Empirische Formel	$C_{12}H_{19}N_2O_3RhCl_6$
Molare Masse [g/mol]	554,90
Kristallform, Farbe	Plättchen, pink
Kristallabmessungen [mm]	$0,20 \times 0,14 \times 0,07$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 7,5190(5) \text{ \AA}$ $b = 22,1138(13) \text{ \AA}$ $c = 11,9539(7) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	$1946,8(2)$
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,715
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,893
$F(000)$	1104
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	19445
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4475 / 10 / 251
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,049; 1,048
Vollständigkeit bis $55^\circ (2\theta)$	100,0 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0205$ , $wR_2 = 0,0483$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0235$ , $wR_2 = 0,0483$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,435; -0,634

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

**6.2.15 Synthese und Charakterisierung von Bis((E)-4,4'-(ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid, (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>)[RhCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (**15**)**

Verbindung **15** kristallisiert aus der Mutterlauge der Verbindung **14**. Durch mechanische Reizung auf einem Glasobjektträger können neben pinken „Plättchen“-förmigen Kristallen von **14** auch rosafarbene „Nadel“-förmige Kristalle von **15** erhalten werden.

*Summenformel:* C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>RhCl<sub>9</sub>, *Farbe des Feststoffs:* rosa, *Molare Masse:* 828,05 g/mol

*Einkristallstrukturanalyse:*

Tabelle 89: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **15**.

Verbindung	<b>15</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> RhCl <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	828,05
Kristallform, Farbe	Nadel, rosa
Kristallabmessungen [mm]	0,16 × 0,04 × 0,02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,5890(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 117,258(3)^\circ$ $b = 10,5879(5) \text{ \AA}$ $\beta = 112,813(3)^\circ$ $c = 10,6320(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 96,142(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	829,46(9)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	1
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,196
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,658
<i>F</i> (000)	418
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	14301
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	3812 / 13 / 208
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,051; 1,051
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	99,9 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_I = 0,0339$ , $wR_2 = 0,0835$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_I = 0,0413$ , $wR_2 = 0,0882$
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	1,112; -0,430

$$[a] \text{ Goof} = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.16 Synthese und Charakterisierung von Bis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-tetrachloridoferrat(III)-dichlorid, $(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3$ (**16**)

Zur Synthese von **16** wird 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid dargestellt, indem 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid als weißer Feststoff erhalten. 0,705 g (4,03 mmol) Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid und 1,007 g (3,73 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden bei ca. 80 °C in 3 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die so erhaltene klare, orangefarbene und noch warme Lösung wird in ein luftdicht verschlossenes Gefäß gegeben. Über Nacht bilden sich gelbe „Plättchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:*  $C_{10}H_{32}N_4FeCl_7$

*Molare Masse:* 512,39 g/mol

*Schmelzpunkt:* 157 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 90: Ergebnisse der Elementaranalyse von 16.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	22,87	6,04	10,61
berechneter Wert	23,44	6,30	10,93

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3344 (s, sh), 3197 (s), 3148 (s), 3080 (s, sh), 2965 (s), 2889 (s), 2682 (m, sh), 2610 (m, sh), 1612 (m), 1567 (m), 1512 (m), 1491 (m), 1464 (m), 1388 (w), 1338 (m), 1098 (w), 1059 (w), 1019 (w), 1001 (w), 847 (w), 542 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 2969 (m), 2900 (m), 1570 (w), 1518 (w), 1441 (w), 1326 (w), 1095 (w), 953 (w), 720 (w), 325 (s), 206 (m, sh), 172 (m, sh), 153 (m, sh), 116 (s)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 91: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **16**.

Verbindung	<b>16</b>
Empirische Formel	C <sub>10</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> FeCl <sub>7</sub>
Molare Masse [g/mol]	512,39
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen [mm]	0,11 × 0,09 × 0,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	a = 9,530(2) Å b = 9,480(2) Å c = 24,655(5) Å
	β = 90,168(9)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2227,5(8)
Zahl der Formeleinheiten, Z	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,517
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,528
F (000)	1060
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	20428
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
BASF-Faktor	0,112 (Inversionszwillung)
Reflexe / Restraints / Parameter	9003 / 25 / 478
GooF <sup>[a]</sup> ; restraint-GooF	1,079; 1,077
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	99,1 %
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>I</sub> = 0,0226, wR <sub>2</sub> = 0,0510
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>I</sub> = 0,0263, wR <sub>2</sub> = 0,0547
Flack-Parameter	0,112(13)
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,218; -0,279

[a]  $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[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]  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

### 6.2.17 Synthese und Charakterisierung von Bis(2,2-dimethylpropan-1,3-diammonium)-diaquatetrachloridoferrat(III)-trichlorid, $(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4(OH_2)_2]Cl_3$ (17)

Zur Synthese von **17** wird 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid dargestellt, indem 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid als weißer Feststoff erhalten. 0,705 g (4,03 mmol) Dimethylpropan-1,3-diammonium-dichlorid und 1,007 g (3,73 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden bei ca. 80 °C in 3 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die so erhaltene klare, orangefarbene und noch warme Lösung wird in ein offenes Gefäß gegeben und bei Raumtemperatur für 3 Tage stehen gelassen. Es können orangene „Plättchen“-förmige Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_{10}H_{36}N_4O_2FeCl_7$

*Molare Masse:* 548,43 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 73 °C

*Farbe des Feststoffs:* orange

Tabelle 92: Ergebnisse der Elementaranalyse von **17**.

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	21,17	6,01	10,56
berechneter Wert	21,90	6,62	10,22

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3186 (s, sh), 3138 (s), 3073 (s), 2969 (s), 2882 (s), 2754 (m, sh), 2675 (m, sh), 22610 (m, sh), 1646 (m, sh), 1605 (m), 1568 (m), 1505 (s), 1487 (m), 1460 (m), 1381 (w), 1364 (m), 1098 (w), 1066 (w), 1021 (w), 1004 (w), 847 (m), 596 (w, br), 539 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3100 (w), 2971 (m), 2908 (m), 1570 (m), 1506 (m), 1441 (m), 1326 (w), 1197 (w), 1095 (w), 991 (w), 953 (w), 720 (m), 325 (s), 203 (m, sh), 180 (m, sh), 162 (m, sh), 120 (m, sh), 101 (m, br)

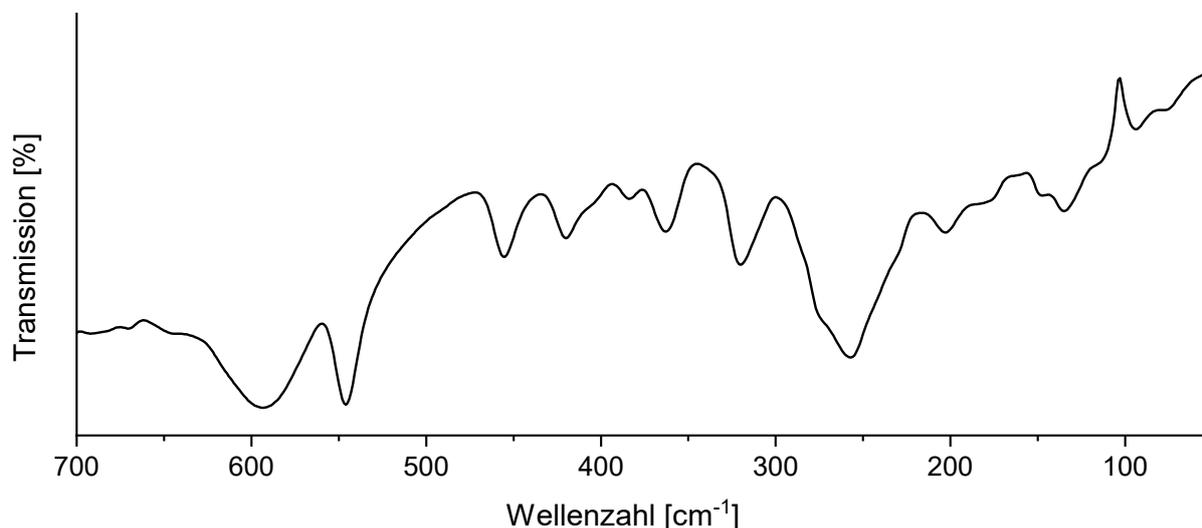


Abbildung 100: Ferninfrarot-Spektrum von 17.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 93: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 17.

Verbindung	17
Empirische Formel	$C_{10}H_{36}N_4O_2FeCl_7$
Molare Masse [g/mol]	548,43
Kristallform, Farbe	Plättchen, orange
Kristallabmessungen [mm]	$0,14 \times 0,12 \times 0,04$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 18,5063(8) \text{ \AA}$ $b = 6,6427(3) \text{ \AA}$ $c = 20,5315(9) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2362,64(18)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,442
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,542
$F(000)$	1140
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	21743
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	5407 / 16 / 269
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,101; 1,100
Vollständigkeit bis $55^\circ (2\theta)$	99,6 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0190$ , $wR_2 = 0,0523$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0216$ , $wR_2 = 0,0592$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,350; -0,280

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.18 Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid, $(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$ (**18**)

Cyclohexan-1,2-diamin (Isomerenmischung) wird mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid, weiterverwendet. Bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C werden 1,011 g (5,40 mmol) Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid und 1,007 g (3,72 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat mit 8 ml konzentrierter Salzsäure in einem Rundkolben gelöst. Sobald eine leuchtend orangene klare Lösung entstanden ist, wird die Heizquelle ausgeschaltet und der Kolben luftdicht verschlossen. Über Nacht bilden sich orangene „Stäbchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:*  $C_{12}H_{37}N_4O_2FeCl_8$

*Molare Masse:* 608,91 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 51 °C

*Farbe des Feststoffs:* orange

*Tabelle 94: Ergebnisse der Elementaranalyse von 18.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	23,09	5,78	8,63
berechneter Wert	23,67	6,13	9,20

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3359 (s, br), 3116 (s, sh), 3082 (s), 3041 (s), 2954 (s), 2844 (s), 2799 (s, sh), 2686 (m, sh), 2558 (m, br), 2492 (m), 1694 (m, br), 1602 (m), 1581 (s), 1487 (s), 1460 (m), 1397 (w), 1349 (w), 1136 (w), 1098 (w), 1066 (w), 1024 (w, sh), 1014 (m), 994 (w), 596 (w, br), 513 (w), 438 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3061 (m, br), 2971 (s), 2933 (m, sh), 2882 (m), 1570 (w), 1506 (m), 1441 (w), 1403 (w), 1339 (w), 1262 (w), 1197 (w), 1086 (w), 1016 (m), 876(w), 849 (w), 785 (m), 520 (m), 448 (w), 335 (w), 325 (s), 276 (s), 203 (m, sh), 182 (s, sh), 163 (s), 109 (m)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 95: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **18**.

Verbindung	<b>18</b>
Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> FeCl <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	608,91
Kristallform, Farbe	Stäbchen, orange
Kristallabmessungen [mm]	0,83 × 0,44 × 0,38
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 17,8375(4) Å <i>b</i> = 19,1617(5) Å <i>c</i> = 7.3846(2) Å
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2524,03(11)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,461
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,602
<i>F</i> (000)	1260
Temperatur [K]	293(2)
Diffraktometer	Oxford Xcalibur E
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	29987
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2978 / 10 / 161
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,112; 1,110
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	99,7 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[b, c]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0287, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0664
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0358, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0707
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,679; -0,695

[a]  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

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

**6.2.19 Synthese und Charakterisierung von Bis((1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, ((1*R*,2*R*)-C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (19)**

(1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin wird mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid, weiterverwendet. 1,511 g (8,08 mmol) Cyclohexan-1,2-diammonium-dichlorid und 1,348 g (4,99 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden mit 8 ml konzentrierter Salzsäure bei ca. 80 °C gelöst. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, wird die Lösung in ein luftdicht verschlossenes Gefäß gefüllt und bei 5 °C im Kühlschrank gelagert. Nach 3 Tagen bilden sich am Rand des Gefäßes gelbe „Plättchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:* C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>FeCl<sub>9</sub>

*Molare Masse:* 759,55 g/mol

*Dehydratisierung:* 97 °C; *Schmelzpunkt:* 183 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 96: Ergebnisse der Elementaranalyse von 19.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	27,87	6,64	10,71
berechneter Wert	28,46	6,90	11,06

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3573 (m), 3359 (m), 3037 (s, sh), 2924 (s), 2869 (s, sh), 2582 (m, sh), 2520 (m, sh), 1602 (w), 1577 (m), 1498 (m), 1466 (w), 1346 (w), 1138 (w), 1078 (w), 1014 (m), 844 (w), 509 (w), 442 (w), 375 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 2946 (m), 2869 (m), 1441 (w), 1403 (w), 1389 (w), 1339 (w, sh), 1249 (w), 1081 (w), 1030 (m), 849 (w), 760 (w), 515 (m), 438 (w), 336 (s), 138 (m, sh), 113 (s)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 97: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **19**.

Verbindung	<b>19</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> FeCl <sub>9</sub>
Molare Masse [g/mol]	759,55
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen [mm]	0,22 × 0,18 × 0,04
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Gitterparameter	a = 17,6138(12) Å b = 7,5230(5) Å c = 13,5721(9) Å
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1798,4(2)
Zahl der Formeleinheiten, Z	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,114
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,403
F (000)	794
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	18578
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4146 / 11 / 197
Goof <sup>[a]</sup> ; restraint-Goof	1,035; 1,033
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	100,0 %
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>I</sub> = 0,0309, wR <sub>2</sub> = 0,0715
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>I</sub> = 0,0378, wR <sub>2</sub> = 0,0749
Flack-Parameter	0,000(13)
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,387; -0,277

[a]  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[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]  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

### 6.2.20 Synthese und Charakterisierung von (1-Benzylpiperazin-1,4-dium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid, (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>)[FeCl<sub>4</sub>]Cl (**20**)

Für die Synthese von **20** wird zuerst das (1-Benzylpiperazin-1,4-dium)-dichlorid synthetisiert, indem 1-Benzylpiperazin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und es entsteht (1-Benzylpiperazin-1,4-dium)-dichlorid als weißes Pulver. In einem Reagenzglas werden 4-5 Tropfen einer Eisen(III)-chlorid-hexahydrat-Lösung (20 Gew-%) festgefroren und mit 2 ml eiskalter konzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber wird 1 ml einer Lösung aus 0,201 g (0,81 mmol) (1-Benzylpiperazin-1,4-dium)-dichlorid in konzentrierter Salzsäure geschichtet. Über Nacht bilden sich bei einer Temperatur von 5 °C gelbe „Nadel“ förmige Kristalle von **20**.

*Summenformel:* C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>FeCl<sub>5</sub>

*Molare Masse:* 411, 37 g/mol

*Schmelzpunkt:* 178 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 98: Ergebnisse der Elementaranalyse von 20.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	31,87	4,44	6,61
berechneter Wert	32,12	4,41	6,81

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3017 (m, sh), 2938 (s), 2792 (s), 2700 (s), 2487 (m, sh), 1598 (m), 1484 (m, sh), 1453 (m), 1408 (m), 1374 (s), 1302 (w), 1157 (w), 1081 (m), 1001 (m), 943 (m), 919 (w), 749 (m), 697 (m), 605 (m), 580 (w), 394 (m), 363 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3061 (m), 2998 (m), 2959 (m), 2882 (m), 1601 (w), 1587 (w), 1313 (w), 1220 (w), 1083 (w), 1003 (w), 333 (s), 140 (m, sh), 116 (s)

Experimenteller Teil

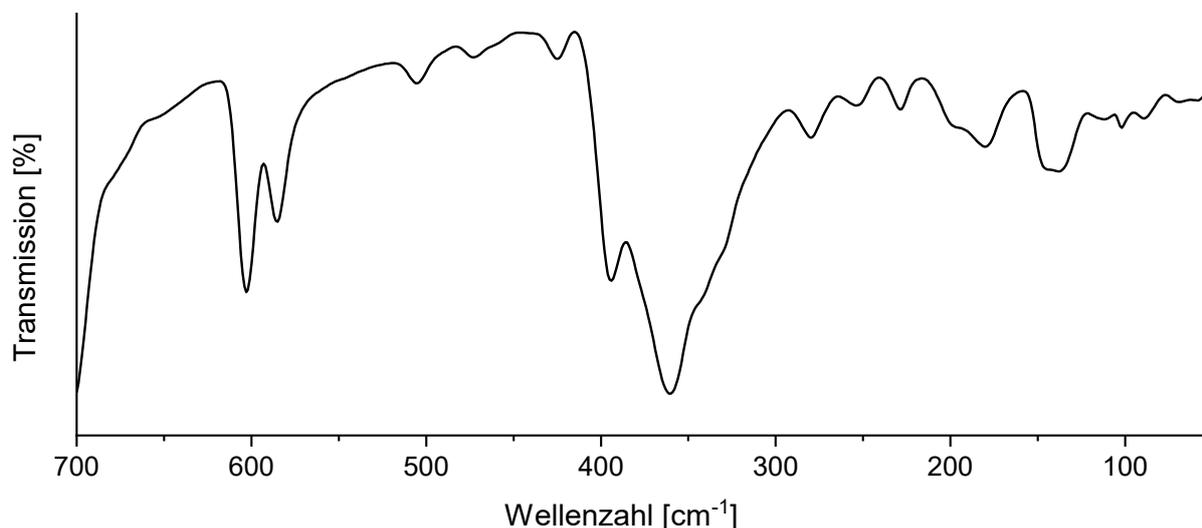


Abbildung 101: Ferninfrarot-Spektrum von **20**.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 99: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **20**.

Verbindung	<b>20</b>
Empirische Formel	$C_{11}H_{18}N_2FeCl_5$
Molare Masse [g/mol]	411,37
Kristallform, Farbe	Nadel, gelb
Kristallabmessungen [mm]	$0,14 \times 0,03 \times 0,02$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 6,850(1) \text{ \AA}$ $b = 14,528(2) \text{ \AA}$ $c = 17,082(2) \text{ \AA}$
	$\beta = 91,142(6)$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1699,5(4)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,661
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,608
$F(000)$	836
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	18897
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	3900 / 3 / 181
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,062; 1,062
Vollständigkeit bis $55^\circ (2\theta)$	100,0 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0245$ , $wR_2 = 0,0584$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0295$ , $wR_2 = 0,0608$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,363; -0,239

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.21 Synthese und Charakterisierung von Bis((4,4'-bipyridin)-1,1'-diium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid, (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Cl (21)

Zur Synthese von **21** wird in einem ersten Schritt ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorid synthetisiert. Dafür wird 4,4'-Bipyridin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet, wodurch ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorid als weißes Pulver erhalten wird. 0,604 g (2,64 mmol) ((4,4'-Bipyridin)-1,1'-diium)-dichlorid und 0,801 g (2,96 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden in 15 ml konzentrierter Salzsäure bei ca. 80 °C gelöst. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, wird die Lösung in ein luftdicht verschlossenes Gefäß gefüllt. Nach wenigen Stunden bilden sich gelbe „Plättchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:* C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub>

*Molare Masse:* 944,80 g/mol

*Schmelzpunkt:* 165 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 100: Ergebnisse der Elementaranalyse von 21.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	25,78	2,22	5,84
berechneter Wert	25,42	2,13	5,93

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3217 (m), 3138 (m), 3100 (s), 3065 (s), 2993 (s), 2934 (s), 2806 (s, br), 1638 (s), 1598 (s), 1522 (w), 1478 (s), 1358 (w), 1424 (w), 1195 (w), 1088 (w), 1002 (w), 766 (s), 697 (m, sh), 510 (w), 364 (s)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3100 (w), 1653 (m), 1526 (w), 1295 (m), 1220 (m), 1012 (m), 333 (s), 140 (m, sh), 102 (s, br)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 101: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **21**.

Verbindung	<b>21</b>
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> Cl <sub>13</sub>
Molare Masse [g/mol]	944,80
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen [mm]	0,13 × 0,09 × 0,03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,244(2) Å <i>b</i> = 16,357(2) Å <i>c</i> = 18,146(2) Å
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3634,1(8)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,158
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,727
<i>F</i> (000)	1868
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	26856
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	8351 / 3 / 401
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,047; 1,047
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	100,0 %
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[b, c]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0201, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0478
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0215, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0484
<i>Flack</i> -Parameter	0,000(4)
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,435; -0,294

[a]  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

[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]  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

### 6.2.22 Synthese und Charakterisierung von Bis(4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium))-bis(tetrachloridoferrat(III))-pentachloridoferrat(III), (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[FeCl<sub>5</sub>] (22)

In einem ersten Schritt wird das Edukt (4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid synthetisiert. Dazu wird 1,4-Di(pyridin-4-yl)benzen mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die exotherme Reaktion aufhört. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und es entsteht (4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid als weißes Pulver. Zur Synthese und Kristallisation von **22** wird ein Glasgefäß mit drei nebeneinander angeordneten Kammern, welche über Glasfritten miteinander verbunden sind, genutzt. In die äußeren Kammern wird eine 20 Gew-%ige Lösung aus Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in konzentrierter Salzsäure beziehungsweise eine 5 Gew-%ige Lösung aus (4,4'-(1,4-phenylen)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid in konzentrierter Salzsäure gegeben. Die mittlere Kammer wird mit konzentrierter Salzsäure gefüllt. Nach 14 Tagen bei Raumtemperatur bilden sich in der mit der Eisen(III)-chlorid-hexahydrat-Lösung gefüllten Kammer gelbe „Nadel“-förmige Kristalle.

*Summenformel:* C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub>

*Molare Masse:* 1096,98 g/mol

*Schmelzpunkt:* 170 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 102: Ergebnisse der Elementaranalyse von 22.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	34,71	2,57	5,25
berechneter Wert	35,04	2,57	5,11

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3176 (s), 3107 (s), 3076 (s), 3037 (s), 2954 (s), 2917 (s), 1608 (m), 1574 (m, sh), 1491 (m), 1474 (m), 1389 (w), 1280 (w), 1223 (w), 1191 (w), 1083 (w), 991 (w), 780 (m), 697 (w), 449 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3095 (w), 1631 (m), 1602 (s), 1287 (s), 1230 (m), 1026 (w), 1003 (w), 342 (w), 310 (w), 111 (m), 80 (m)

Experimenteller Teil

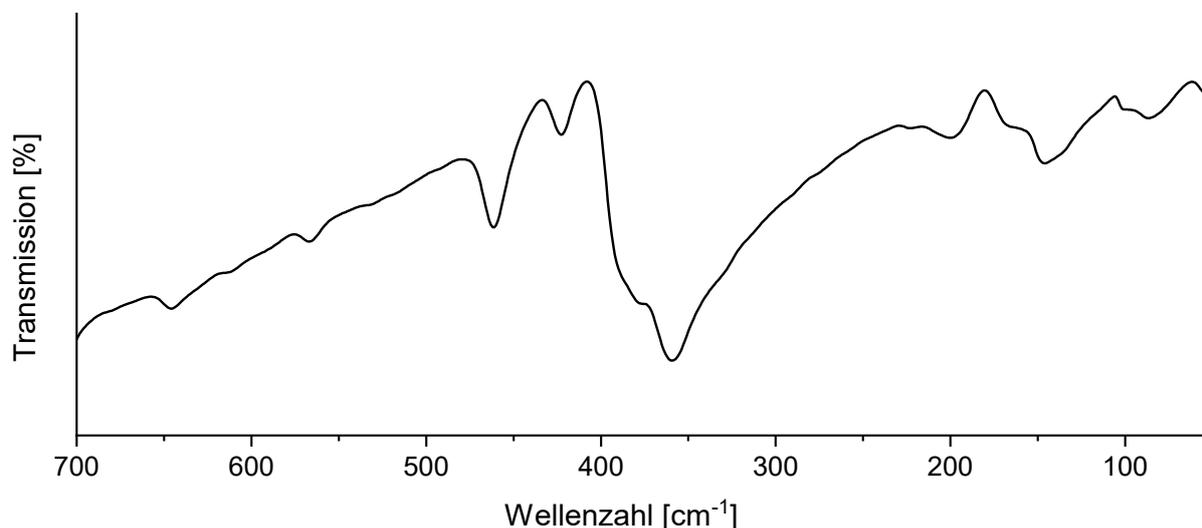


Abbildung 102: Ferninfrarot-Spektrum von 22.

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 103: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 22.

Verbindung	22
Empirische Formel	$C_{32}H_{28}N_4Fe_3Cl_{13}$
Molare Masse [g/mol]	1096,98
Kristallform, Farbe	Nadel, gelb
Kristallabmessungen [mm]	$0,14 \times 0,04 \times 0,03$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 27,530(19) \text{ \AA}$ $b = 6,9103(5) \text{ \AA}$ $c = 20,8895(13) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	4017,4(5)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,966
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,814
$F(000)$	2188
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	14955
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	4601 / 2 / 242
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,019; 1,018
Vollständigkeit bis $55^\circ (2\theta)$	99,8 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0384$ , $wR_2 = 0,0907$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0528$ , $wR_2 = 0,0997$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,983; -0,690

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.23 Synthese und Charakterisierung von (4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-bis(tetrachloridoferrat(III)), (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**23**)

Für die Synthese von **23** wird zuerst das (4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid synthetisiert, indem 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethan mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das (4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid, weiterverwendet. 0,802 g (3,12 mmol) (4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid und 1,001 g (3,70 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden mit 8 ml konzentrierter Salzsäure bei ca. 80 °C gelöst. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, wird die Heizquelle ausgeschaltet und die noch warme Lösung luftdicht verschlossen. Nach 3 Tagen bilden sich bei Raumtemperatur gelbe „Plättchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:* C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>

*Molare Masse:* 581,55 g/mol

*Schmelzpunkt:* 191 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 104: Ergebnisse der Elementaranalyse von 23.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	24,33	2,42	4,61
berechneter Wert	24,78	2,43	4,82

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3145 (m), 3103 (s), 3069 (s), 3028 (s), 2917 (s), 2865 (s), 2830 (s, sh), 1640 (s), 1612 (s), 1501 (s), 1368 (w), 1261 (w), 1195 (w), 1010 (w), 801 (m), 529 (w), 364 (m)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3096 (w), 3066 (w, sh), 2938 (w), 1644 (w), 1342 (w), 1223 (w), 1200 (w), 1016 (w), 874 (w), 656 (w), 334 (s), 139 (m), 108 (s), 89 (m, sh)

## Experimenteller Teil

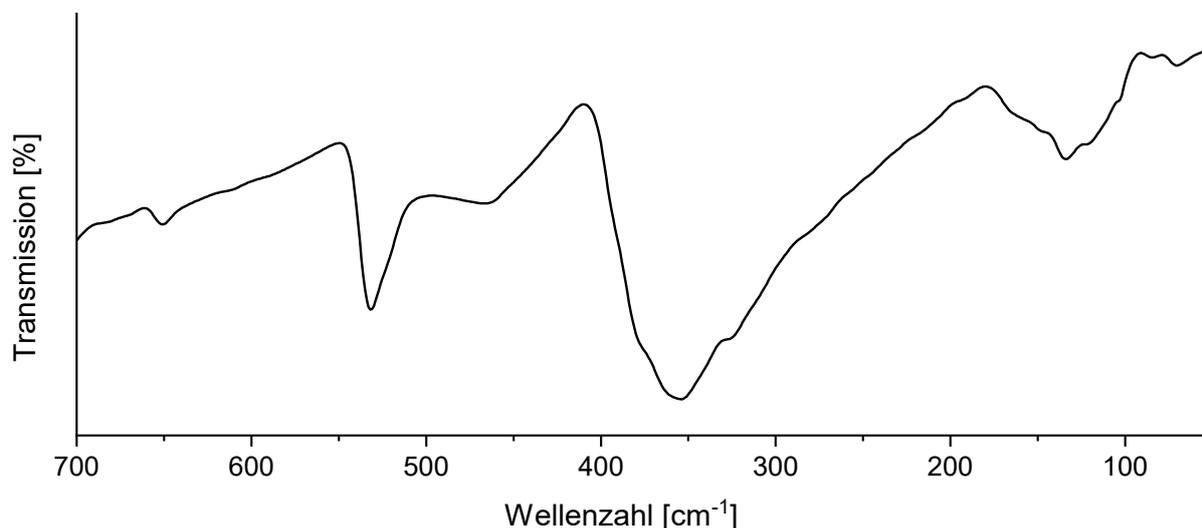


Abbildung 103: Ferninfrarot-Spektrum von 23.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 105: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 23.

Verbindung	23
Empirische Formel	$C_{12}H_{14}N_2Fe_2Cl_8$
Molare Masse [g/mol]	581,55
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen [mm]	$0,16 \times 0,11 \times 0,05$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 10,1663(4) \text{ \AA}$ $b = 6,9273(33) \text{ \AA}$ $c = 16,3526(6) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1098,99(8)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,291
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,757
$F(000)$	576
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	10200
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2493 / 1 / 112
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,064; 1,063
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,4 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0268$ , $wR_2 = 0,0630$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0338$ , $wR_2 = 0,0630$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,750; -0,488

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.24 Synthese und Charakterisierung von ((E)-4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-triaquatrchlorido-eisen(III)-dichlorid-monohydrat, (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)[FeCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (24)

Zur Synthese von **24** wird in einem ersten Schritt ((E)-4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid synthetisiert. Dafür wird (E)-1,2-di(pyridin-4-yl)ethen mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet, wodurch ((E)-4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid als weißes Pulver erhalten wird. 0,500 g (1,96 mmol) ((E)-4,4'-(Ethen-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium))-dichlorid und 0,901 g (3,33 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden in 5 ml konzentrierter Salzsäure bei ca. 60 °C gelöst. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, wird die Lösung in ein luftdicht verschlossenes Gefäß gefüllt. Über Nacht bilden sich gelbe „Nadel“-förmige Kristalle.

*Summenformel:* C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>FeCl<sub>5</sub>

*Molare Masse:* 489,40 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 71 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

Tabelle 106: Ergebnisse der Elementaranalyse von **24**.

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	29,24	3,94	5,87
berechneter Wert	29,45	4,12	5,72

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [cm<sup>-1</sup>]: 3462 (w, br), 3210 (m), 3131 (s), 3058 (s), 2993 (s, sh), 2913 (s, sh), 1626 (m), 1598 (m), 1501 (m), 1349 (w), 1290 (w), 1232 (w), 1195 (w), 973 (w), 769 (w, br), 728 (w), 539 (w)

Ramanlinien [cm<sup>-1</sup>]: 3075 (w), 1635 (s), 1509 (w), 1336 (w), 1245 (w), 1206 (m), 1011 (m), 331 (m), 301 (w), 236 (w), 114 (m), 75 (m)

## Experimenteller Teil

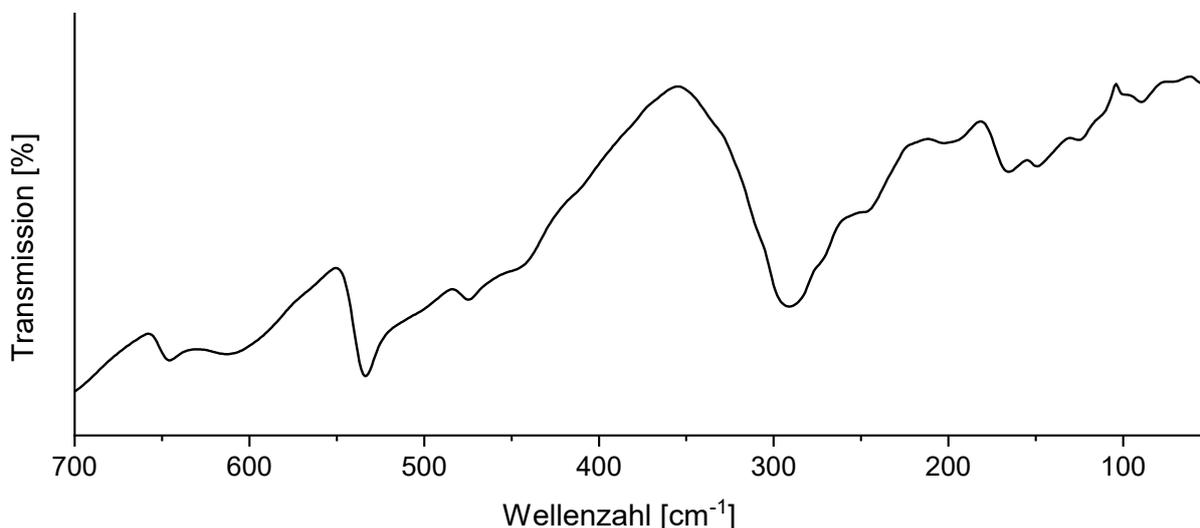


Abbildung 104: Ferninfrarot-Spektrum von **24**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 107: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **24**.

Verbindung	<b>24</b>	
Empirische Formel	$C_{12}H_{20}N_2O_4FeCl_5$	
Molare Masse [g/mol]	489,40	
Kristallform, Farbe	Nadel, gelb	
Kristallabmessungen [mm]	0,18 × 0,05 × 0,03	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 7,8317(13) \text{ \AA}$ $b = 10,9529(17) \text{ \AA}$ $c = 13,026(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 69,162(6)^\circ$ $\beta = 73,185(6)^\circ$ $\gamma = 82,622(6)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	999,2(3)	
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,441	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,627	
$F(000)$	498	
Temperatur [K]	140(2)	
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073	
Gemessene Reflexe	32167	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme	
Reflexe / Restraints / Parameter	4567 / 22 / 306	
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,041; 1,042	
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,9 %	
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0227$ , $wR_2 = 0,0557$	
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0275$ , $wR_2 = 0,0591$	
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,373; -0,304	

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, \quad n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.25 Synthese und Charakterisierung von (1,4-Diazepan-1,4-dium)-tetrachloridoferrat(III)-chlorid, $(C_5H_{14}N_2)[FeCl_4]Cl$ (**25**)

Zur Synthese von **25** wird (1,4-Diazepan-1,4-dium)-dichlorid dargestellt, indem 1,4-Diazepan (Homopiperazin) mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, bis die exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und (1,4-Diazepan-1,4-dium)-dichlorid als weißer Feststoff erhalten. 0,605 g (3,50 mmol) (1,4-Diazepan-1,4-dium)-dichlorid und 0,807 g (2,99 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden bei ca. 60 °C in 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die so erhaltene klare, orangefarbene und noch warme Lösung wird in ein luftdicht verschlossenes Gefäß gegeben und bei Raumtemperatur für 2 Tage stehen gelassen. Es können gelbe „Plättchen“-förmige Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_5H_{14}N_2FeCl_5$

*Molare Masse:* 335,28 g/mol

*Schmelzpunkt:* 123 °C

*Farbe des Feststoffs:* gelb

*Tabelle 108: Ergebnisse der Elementaranalyse von 25.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	17,65	3,96	8,12
berechneter Wert	17,91	4,21	8,34

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3169 (s), 3145 (s), 3006 (s), 2938 (s), 2731 (s), 2690 (m, sh), 2651 (m, sh), 2458 (w, sh), 1581 (m), 1460 (m), 1436 (m), 1332 (w), 1308 (w), 1270 (w), 1257 (w), 970 (w), 891 (w), 792 (w), 533 (w), 515 (w), 406 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3001 (w), 2959 (m), 1452 (w), 1332 (w), 1245 (w), 1117 (w), 990 (w), 727 (w), 336 (s), 121 (s)

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 109: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 25.

Verbindung	25
Empirische Formel	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> FeCl <sub>5</sub>
Molare Masse [g/mol]	335,28
Kristallform, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen [mm]	0,12 × 0,10 × 0,04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 7,2675(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 72,873(2)^\circ$ $b = 8,1217(3) \text{ \AA}$ $\beta = 85,686(2)^\circ$ $c = 11,7291(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 77,924(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	646,89(5)
Zahl der Formeleinheiten, Z	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,160
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,721
$F(000)$	338
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	11578
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2985 / 0 / 130
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,042; 1,042
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0247$ , $wR_2 = 0,0555$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0298$ , $wR_2 = 0,0578$
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0,715; -0,628

[a]  $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$   $m = \text{Zahl der Reflexe}$ ,  $n = \text{Zahl der Parameter}$

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

### 6.2.26 Synthese und Charakterisierung von (Piperazin-1,4-dium)-diaquahydrogen-tris(hexacyanidoferrat(III)), $(C_4H_{12}N_2)_4(H_5O_2)[Fe(CN)_6]_3$ (26)

Piperazin wird mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das (Piperazin-1,4-dium)-dichlorid, weiterverwendet. 0,501 g (3,15 mmol) (Piperazin-1,4-dium)-dichlorid und 0,550 g (1,67 mmol) Kaliumhexacyanidoferrat(III) werden bei 40 °C in verdünnter Salzsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) gelöst. Sobald eine leuchtend orangene klare Lösung entstanden ist, wird die Heizquelle ausgeschaltet und das Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen. Über Nacht bilden sich orangene „Plättchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:*  $C_{34}H_{53}N_{26}O_2Fe_3$

*Molare Masse:* 1025,57 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 46 °C

*Farbe des Feststoffs:* orange

Tabelle 110: Ergebnisse der Elementaranalyse von 26.

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	39,27	4,96	35,13
berechneter Wert	39,82	5,21	35,51

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3083 (s, sh), 3024 (s), 2955 (s, sh), 2813 (s), 2731 (s), 2583 (w, sh), 2400 (w, sh), 2117 (s), 1705 (w, br), 1557 (m), 1460 (m), 1433 (m), 1320 (w), 1088 (m), 1059 (w), 1004 (w), 949 (m), 938 (w), 866 (w), 722 (w), 568 (m), 406 (m), 393 (m)

Ramanlinien [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3015 (w), 2979 (m), 2123 (s), 1438 (w), 1316 (w), 1047 (w), 811 (w), 395 (w), 199 (w), 137 (w)

## Experimenteller Teil

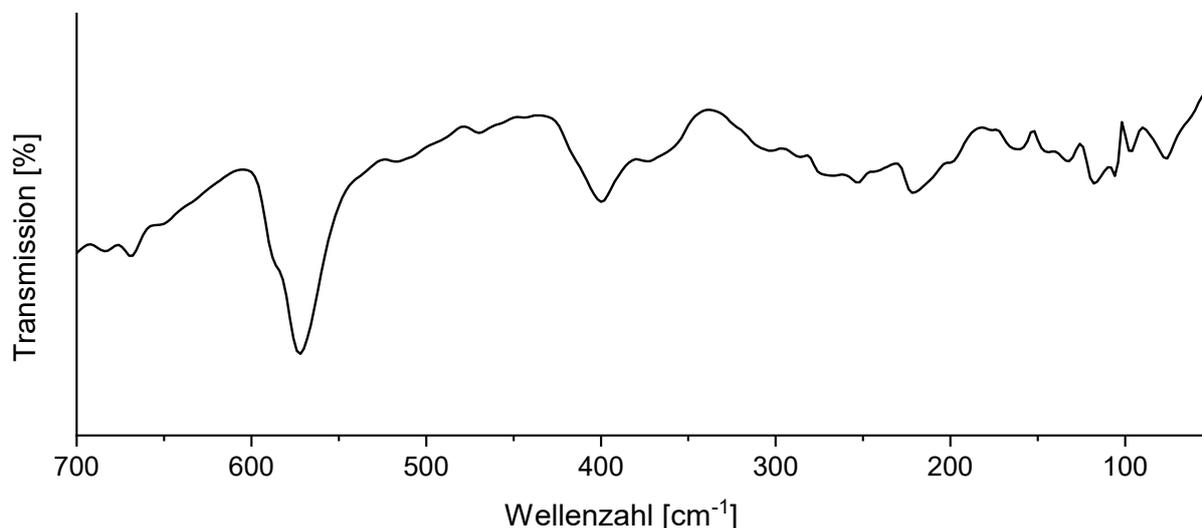


Abbildung 105: Ferninfrarot-Spektrum von **26**.

### Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 111: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **26**.

Verbindung	<b>26</b>
Empirische Formel	$C_{34}H_{53}N_{26}O_2Fe_3$
Molare Masse [g/mol]	1025,57
Kristallform, Farbe	Plättchen, orange
Kristallabmessungen [mm]	$0,11 \times 0,08 \times 0,02$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/m$
Gitterparameter	$a = 13,4346(10) \text{ \AA}$ $c = 12,8133(9) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2312,7(4)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0,992
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,473
$F(000)$	1066
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	5460
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	1388 / 4 / 103
$GooF^{[a]}$ ; $restraint-GooF$	1,305; 1,303
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,7 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0485$ , $wR_2 = 0,0985$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0546$ , $wR_2 = 0,1007$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,711; -0,786

$$[a] \text{ } GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

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

### 6.2.27 Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoindat(III)-dichlorid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[InCl_6]Cl_2$ (**27**)

Für die Synthese von **27** wird Propan-1,3-diammonium-dichlorid benötigt, welches durch Versetzen von Propan-1,3-diamin mit konzentrierter Salzsäure synthetisiert wird. Dabei wird so lange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis die stark exotherme Reaktion endet. Sobald die erhaltene Lösung abgekühlt ist, fällt Propan-1,3-diammonium-dichlorid in Form farbloser nadelförmiger Kristalle aus. Das entstandene Propan-1,3-diammonium-dichlorid wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Zur Synthese von **27** wird eine gesättigte Lösung aus 0,302 g (2,04 mmol) Propan-1,3-diammonium-dichlorid in konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 5-6 Tropfen einer 50 Gew-%igen Lösung aus Indium(III)-chlorid und konzentrierter Salzsäure geschichtet. Nach 3 Tagen bei 5 °C können farblose, „Plättchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_6H_{29}N_4O_2InCl_8$

*Molare Masse:* 587,75 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 147 °C

*Farbe des Feststoffs:* farblos

*Tabelle 112: Ergebnisse der Elementaranalyse von 27.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	11,87	5,24	9,22
berechneter Wert	12,26	4,97	9,53

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3337 (s, br), 3190 (s), 3146 (s, sh), 3006 (s), 2917 (s), 2784 (m, sh), 2666 (m, sh), 2592 (m, sh), 2511 (m, sh), 2422 (m, sh), 1720 (w, br), 1660 (m), 1607 (m), 1581 (m), 1505 (m), 1483 (m), 1410 (w), 1174 (w), 1100 (w), 1024 (m, br), 938 (m), 689 (m, br)

## Experimenteller Teil

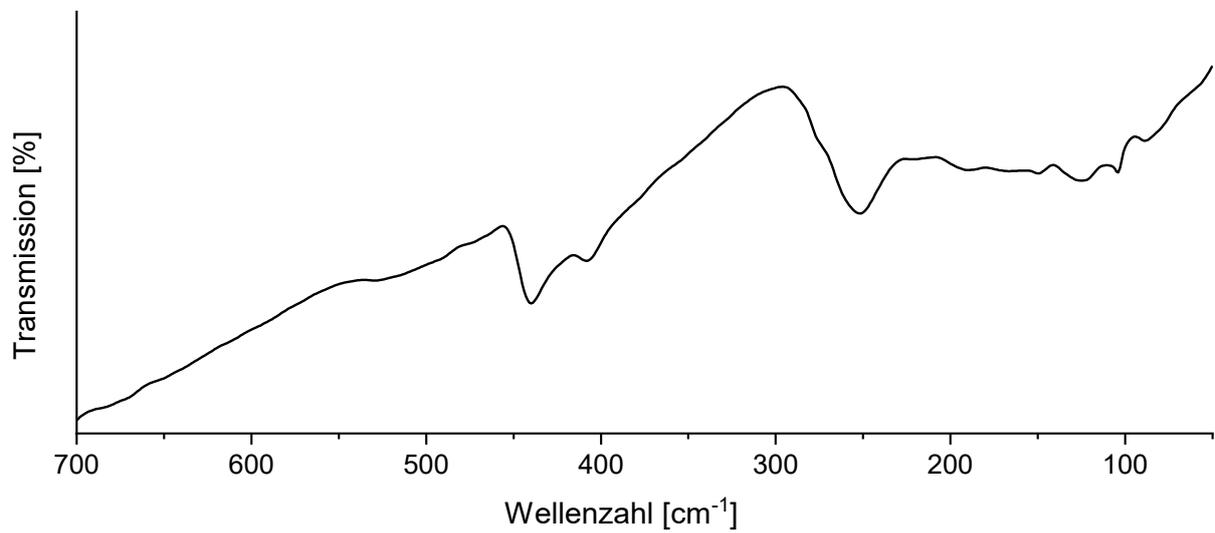


Abbildung 106: Ferninfrarot-Spektrum von 27.

Thermische Analyse (DSC):

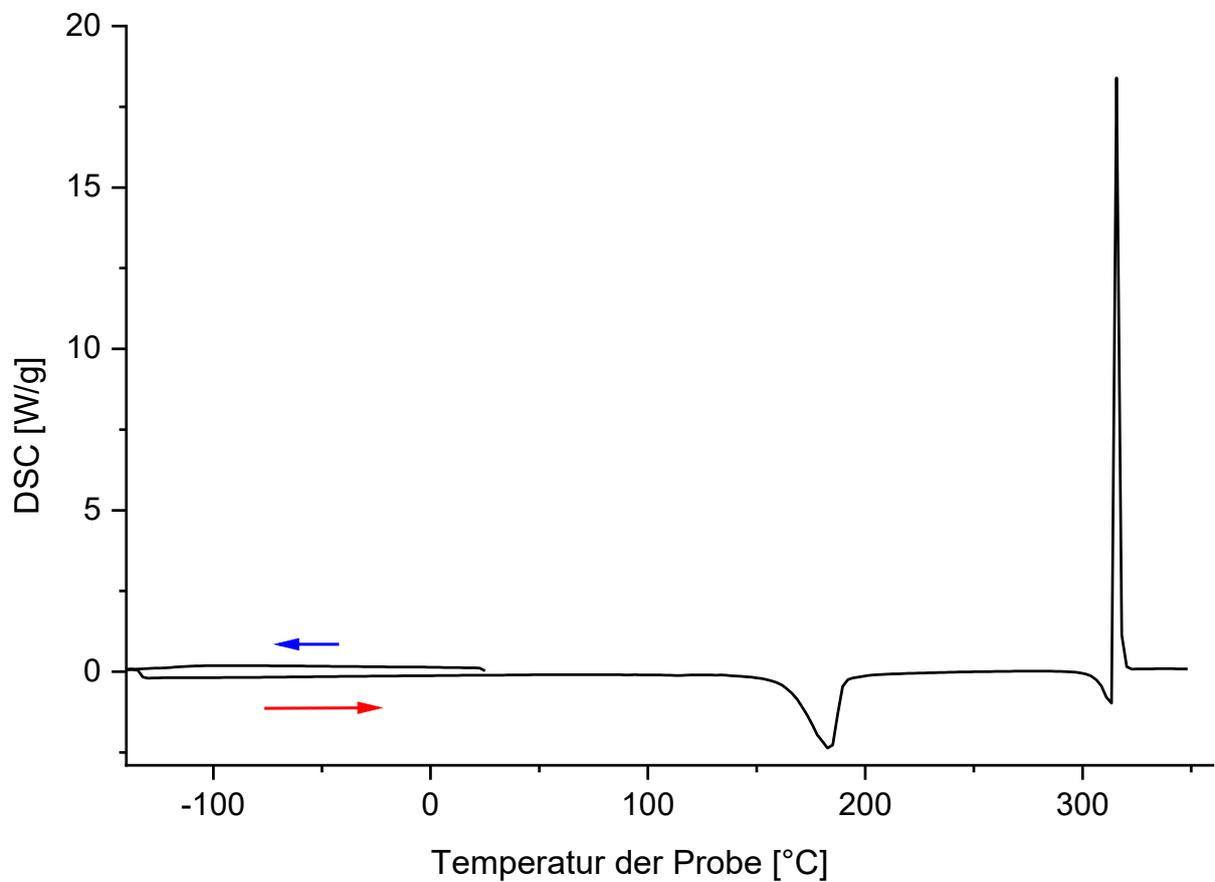


Abbildung 107: DSC-Kurven von 27: Abkühlvorgang (blauer Pfeil) und anschließender Aufheizvorgang (roter Pfeil).

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 113: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von 27.

Verbindung	27
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> InCl <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	587,75
Kristallform, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,22 × 0,09 × 0,07
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	a = 19,4231(18) Å b = 7,2909(7) Å c = 17,7027(17) Å
	β = 120,864(4)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2151,9(4)
Zahl der Formeleinheiten, Z	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,098
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,814
F (000)	1176
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	10852
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2477 / 6 / 140
GooF <sup>[a]</sup> ; restraint-GooF	1,059; 1,057
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	99,8 %
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>I</sub> = 0,0255, wR <sub>2</sub> = 0,0636
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>I</sub> = 0,0291, wR <sub>2</sub> = 0,0669
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1,153; -0,748

[a]  $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

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

### 6.2.28 Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoiridat(III)-dichlorid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[IrCl_6]Cl_2$ (**28**)

Zuerst werden die Edukte Propan-1,3-diammonium-dichlorid und eine Ir<sup>III</sup>-haltige Lösung synthetisiert. Propan-1,3-diammonium-dichlorid wird durch Versetzen von Propan-1,3-diamin mit konzentrierter Salzsäure synthetisiert. Dabei wird so lange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis die stark exotherme Reaktion endet. Sobald die erhaltene Lösung abgekühlt ist, fällt Propan-1,3-diammonium-dichlorid in Form farbloser nadelförmiger Kristalle aus. Zur Synthese der Ir<sup>III</sup>-haltigen Lösung wird Hexachloridoiridiumsäure ( $H_2[IrCl_6] \cdot 6 H_2O$ ) mit festem Natriumhydroxid versetzt, bis die Farbe der vorher braunen Lösung nach olivgrün umschlägt. Die, durch Zugabe von Natriumhydroxid, neutrale Lösung wird mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4-5 gebracht. Für die Synthese von **28** werden 0,5 ml dieser Lösung mit 1 ml halbkonzentrierter Salzsäure überschichtet. Darüber werden 2 ml einer gesättigten Lösung von 0,298 g (2,02 mmol) Propan-1,3-diammonium-dichlorid in halbkonzentrierter Salzsäure geschichtet. Nach 2 Tagen können hellbraune, „Stäbchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_6H_{29}N_4O_2IrCl_8$

*Molare Masse:* 665,15 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 143 °C

*Farbe des Feststoffs:* farblos

*Tabelle 114: Ergebnisse der Elementaranalyse von 28.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	10,76	4,13	8,61
berechneter Wert	10,83	4,39	8,42

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3341 (s, sh), 3168 (s), 3124 (s), 3006 (s), 2925 (s), 2784 (m, sh), 2658 (m, sh), 2584 (w, sh), 2510 (w), 2415 (w), 1705 (m, br), 1660 (m), 1611 (m), 1570 (m), 1483 (m), 1403 (m), 1182 (w), 1100 (w), 1028 (m, br), 930 (m), 746 (w), 693 (w, br), 428 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3165 (w, br), 2959 (m), 1570 (w), 1454 (w), 1326 (m), 1183 (w), 1107 (w), 1030 (w), 939 (w), 413 (w), 315 (s), 296 (s), 170 (s)

## Experimenteller Teil

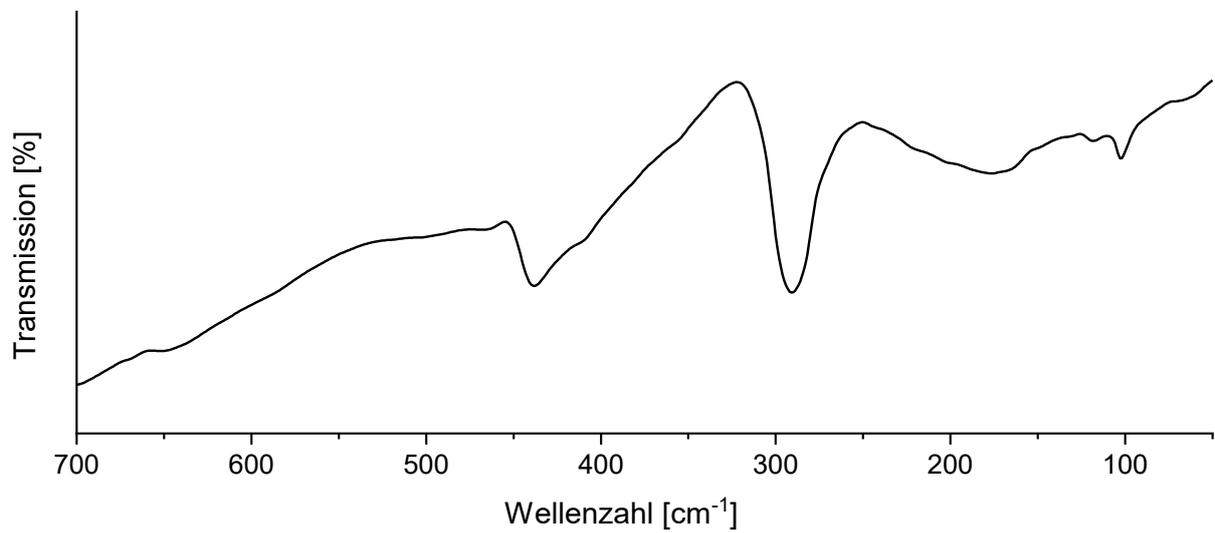


Abbildung 108: Ferninfrarot-Spektrum von **28**.

Thermische Analyse (DSC):

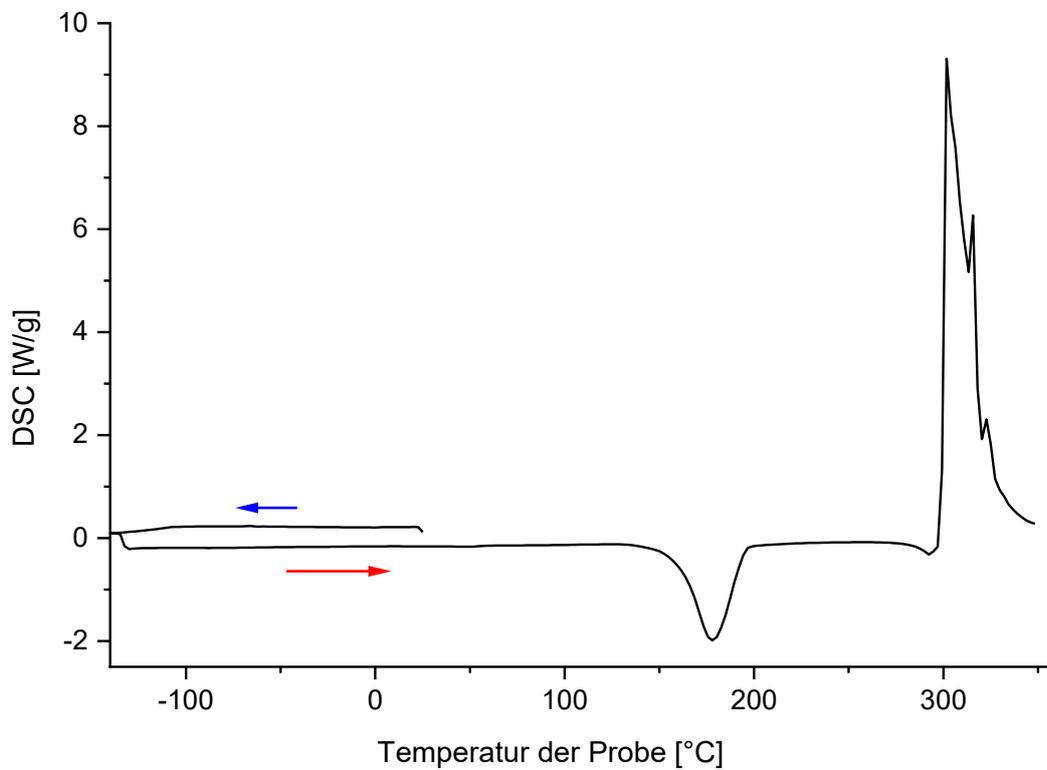


Abbildung 109: DSC-Kurven von **28**: Abkühlvorgang (blauer Pfeil) und anschließender Aufheizvorgang (roter Pfeil).

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 115: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **28**.

Verbindung	<b>28</b>
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> IrCl <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	665,15
Kristallform, Farbe	Plättchen, hellbraun
Kristallabmessungen [mm]	0,16 × 0,05 × 0,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
Gitterparameter	a = 18,239(4) Å b = 7,119(2) Å c = 8,888(2) Å
	β = 115,206(7)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1044,2(4)
Zahl der Formeleinheiten, Z	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7,423
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,116
F (000)	644
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	9019
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	1299 / 8 / 87
GooF <sup>[a]</sup> ; restraint-GooF	1,064; 1,062
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	99,8 %
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>I</sub> = 0,0133, wR <sub>2</sub> = 0,0325
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>I</sub> = 0,0133, wR <sub>2</sub> = 0,0325
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,637; -0,569

[a]  $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

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

### 6.2.29 Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidoindat(III)-dibromid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[InBr_6]Br_2$ (**29**)

Das Edukt Propan-1,3-diammonium-dibromid wird durch Versetzen von Propan-1,3-diamin mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure synthetisiert. Die konzentrierte Bromwasserstoffsäure wird so lange zugegeben, bis die stark exotherme Reaktion beendet ist. Sobald die erhaltene Lösung abgekühlt ist, fällt Propan-1,3-diammonium-dibromid in Form blassgelber nadelförmiger Kristalle aus. Es wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen bis es komplett farblos ist und anschließend getrocknet. Zur Synthese von **29** wird eine gesättigte Lösung aus 0,202 g (0,86 mmol) Propan-1,3-diammonium-dibromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 5-6 Tropfen einer 45 Gew-%igen Lösung aus Indium(III)-chlorid und konzentrierter Bromwasserstoffsäure geschichtet. Nach 2 Tagen bei -18 °C können farblose, „Plättchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_6H_{29}N_4O_2InBr_8$

*Molare Masse:* 943,35 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 98 °C

*Farbe des Feststoffs:* farblos

*Tabelle 116: Ergebnisse der Elementaranalyse von 29.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	7,20	2,99	5,59
berechneter Wert	7,64	3,10	5,93

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3333 (s, sh), 3175 (s), 3125 (s), 2998 (s), 2925 (s, sh), 2762 (m, sh), 2658 (m, sh), 2577 (w, sh), 2496 (w), 2408 (w), 1675 (m, br), 1633 (m), 1596 (m), 1570 (m), 1476 (m), 1403 (m), 1174 (w), 1096 (w), 1021 (m, br), 938 (m), 760 (w), 652 (w, br), 436 (w)

## Experimenteller Teil

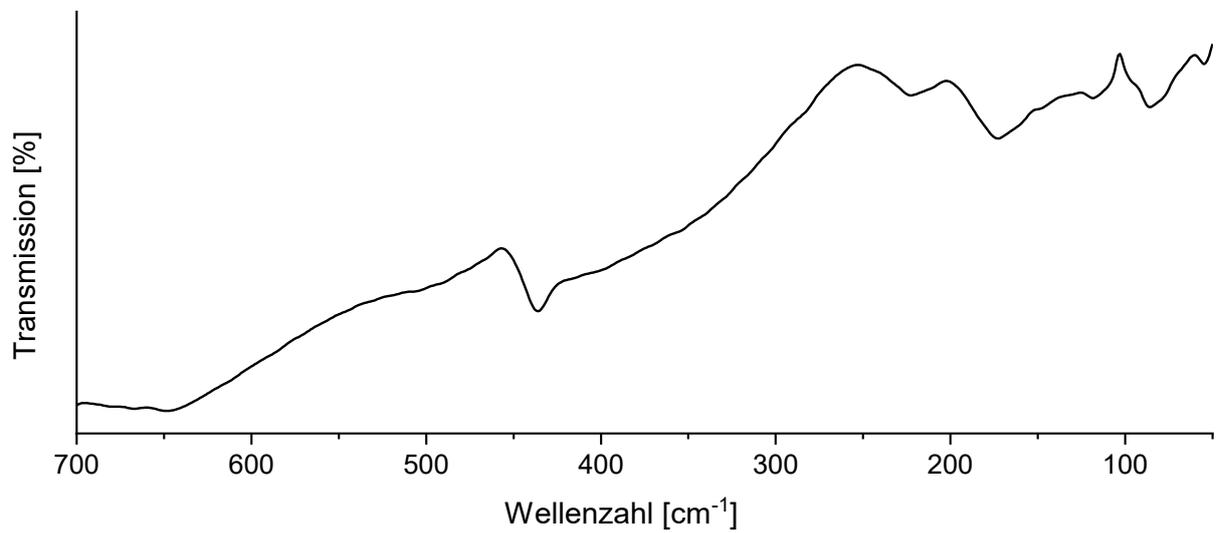


Abbildung 110: Ferninfrarot-Spektrum von **29**.

Thermische Analyse (DSC):

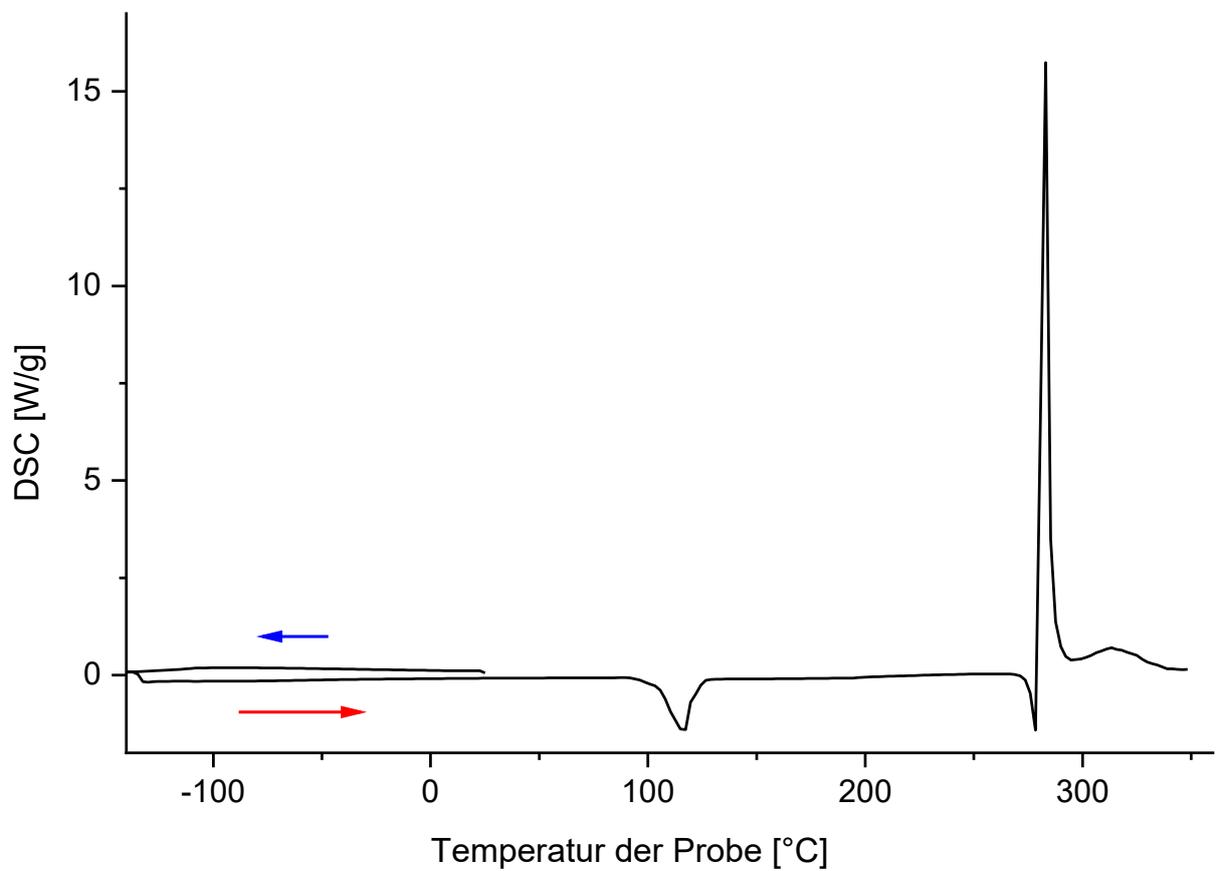


Abbildung 111: DSC-Kurven von **29**: Abkühlvorgang (blauer Pfeil) und anschließender Aufheizvorgang (roter Pfeil).

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 117: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **29**.

Verbindung	<b>29</b>
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> InBr <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	943,35
Kristallform, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,14 × 0,05 × 0,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	a = 20,0441(14) Å b = 7,5511(5) Å c = 18,2464(12) Å
	β = 119,800(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2151,9(4)
Zahl der Formeleinheiten, Z	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	14,331
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,615
F (000)	1752
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [Å]	0,71073
Gemessene Reflexe	10917
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2745 / 14 / 144
GooF <sup>[a]</sup> ; restraint-GooF	1,048; 1,045
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	100,0 %
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>I</sub> = 0,0219, wR <sub>2</sub> = 0,0456
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>I</sub> = 0,029, wR <sub>2</sub> = 0,0479
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,945; -1,081

[a]  $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$  m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

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

### 6.2.30 Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidoiridat(III)-dibromid, $(C_3H_{12}N_2)(H_5O_2)[IrCl_6]Cl_2$ (**30**)

Zuerst werden die Edukte Propan-1,3-diammonium-dibromid und eine Ir<sup>III</sup>-haltige Lösung synthetisiert. Propan-1,3-diammonium-dibromid wird durch Versetzen von Propan-1,3-diamin mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure synthetisiert. Es wird so lange konzentrierte Bromwasserstoffsäure zugegeben, bis die stark exotherme Reaktion endet. Sobald die erhaltene Lösung abgekühlt ist, fällt Propan-1,3-diammonium-dibromid in Form blassgelber nadelförmiger Kristalle aus. Die Kristalle werden mit n-Hexan gewaschen bis sie farblos sind und anschließend getrocknet. Zur Synthese der Ir<sup>III</sup>-haltigen Lösung wird Hexachloridoiridiumsäure ( $H_2[IrCl_6] \cdot 6 H_2O$ ) mit festem Natriumhydroxid versetzt, bis die Farbe der vorher braunen Lösung nach olivgrün umschlägt. Die, durch Zugabe von Natriumhydroxid, neutrale Lösung wird mit wenigen Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 4-5 gebracht. Für die Synthese von **30** wird 1 ml dieser Lösung mit 1 ml halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet. Darüber werden 2 ml einer gesättigten Lösung von 0,550 g (2,33 mmol) Propan-1,3-diammonium-dibromid in halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure geschichtet. Nach 2 Tagen können grüne, „Plättchen“-förmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_6H_{29}N_4O_2IrBr_8$

*Molare Masse:* 1020,75 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 89 °C

*Farbe des Feststoffs:* grün

*Tabelle 118: Ergebnisse der Elementaranalyse von 30.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	6,56	2,61	5,22
berechneter Wert	7,06	2,86	5,49

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3601 (m), 3341 (s, br), 3153 (s), 3116 (s), 2999 (s, sh), 2910 (s, sh), 2651 (w, sh), 2497 (w, sh), 2408 (w, sh), 1776 (w, br), 1637 (w), 1570 (m), 1474 (m), 1403 (w), 1336 (w), 1329 (w), 1174 (m), 1093 (m), 924 (m), 738 (w), 573 (w, br), 448 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3127 (w, br), 2946 (m), 1568 (w), 1471 (w), 1449 (w), 1325 (w), 1183 (w), 1095 (w), 1027 (w), 930 (w), 192 (w), 178 (s), 112 (s)

## Experimenteller Teil

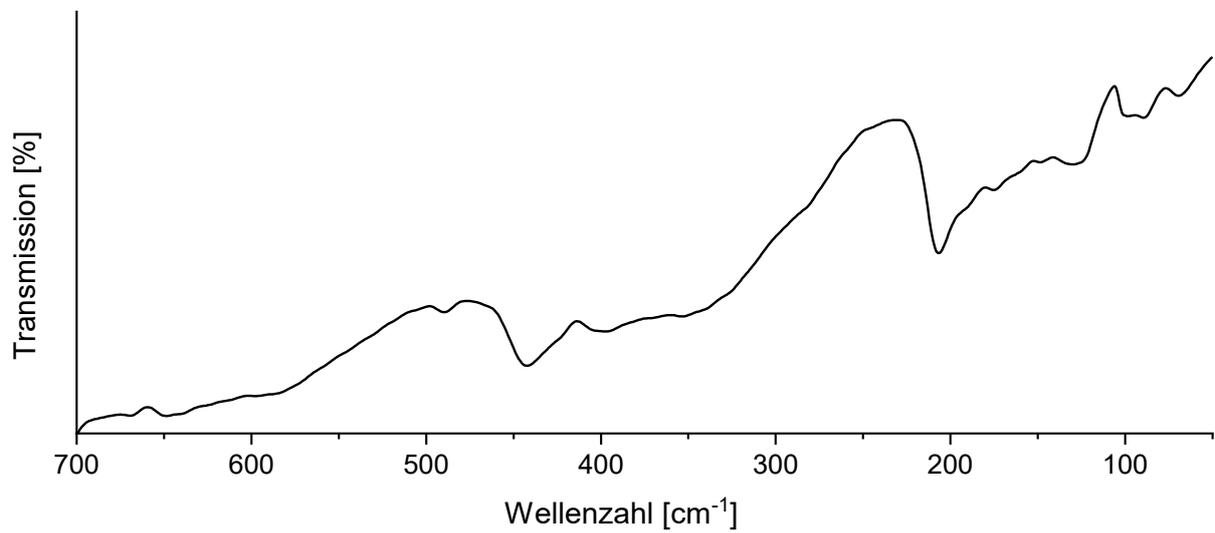


Abbildung 112: Ferninfrarot-Spektrum von **30**.

Thermische Analyse (DSC):

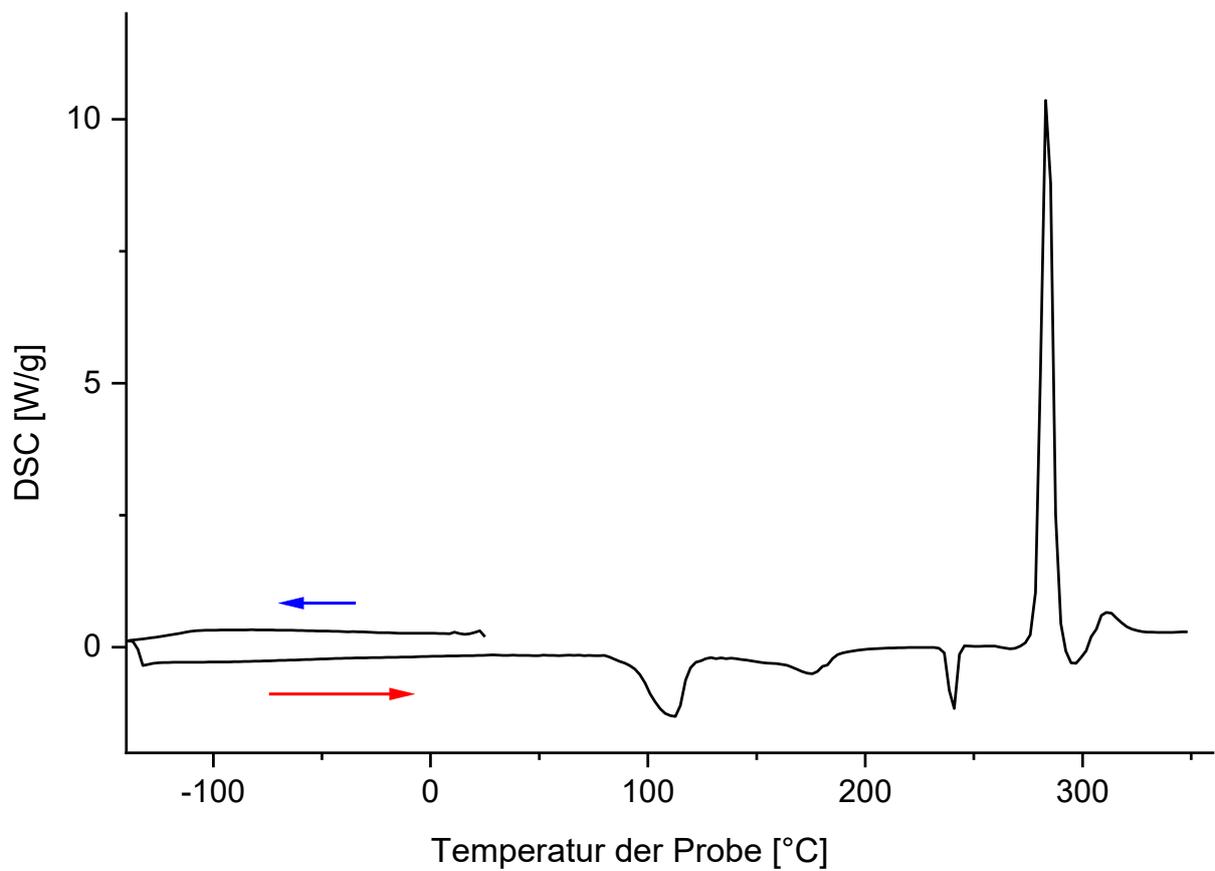


Abbildung 113: DSC-Kurven von **30**: Abkühlvorgang (blauer Pfeil) und anschließender Aufheizvorgang (roter Pfeil).

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 119: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **30**.

Verbindung	<b>30</b>	
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> IrBr <sub>8</sub>	
Molare Masse [g/mol]	1020,75	
Kristallform, Farbe	Plättchen, grün	
Kristallabmessungen [mm]	0,13 × 0,06 × 0,05	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 7,341(2) \text{ \AA}$ $b = 9,091(2) \text{ \AA}$ $c = 10,236(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 64,782(8)^\circ$ $\beta = 69,083(9)^\circ$ $\gamma = 87,271(9)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	572,8(2)	
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	1	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	19,786	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,959	
<i>F</i> (000)	466	
Temperatur [K]	140(2)	
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073	
Gemessene Reflexe	9677	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme	
Reflexe / Restraints / Parameter	2602 / 3 / 127	
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup> ; <i>restraint-Goof</i>	1,043; 1,043	
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	98,8 %	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0166, wR_2 = 0,0387$	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0181, wR_2 = 0,0393$	
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0,930; -0,996	

[a]  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$   $m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$

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

### 6.2.31 Synthese und Charakterisierung von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogenhexabromidoferrat(III)-dibromid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[FeBr_6]Br_2$ (31)

Zur Synthese von **31** wird zuerst das Propan-1,3-diammonium-dibromid durch Reaktion von Propan-1,3-diamin mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (48%) gewonnen. Dabei wird so viel konzentrierte Bromwasserstoffsäure zugegeben bis die stark exotherme Reaktion beendet ist und die Lösung dann bis zur vollständigen Trocknung eingedampft. Der erhaltene blassgelbe Feststoff wird mit n-Hexan gewaschen, bis er farblos erscheint. Aus 0,171 g (0,72 mmol) des erhaltenen Propan-1,3-diammonium-dibromids in 2,0 ml konzentrierter Bromwasserstoffsäure (48 %) wird eine gesättigte Lösung erstellt und auf 5 °C gekühlt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Reagenzglas über mehrere Tropfen einer gefrorenen Lösung aus Eisen(III)-bromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure (40 Gew.-%) geschichtet. Nach 3 bis 4 Tagen bei 5 °C können optisch fast schwarz anmutende, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus der Lösung isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_6H_{29}N_4O_2FeBr_8$

*Molare Masse:* 884,38 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 77 °C

*Farbe des Feststoffs:* orange-rot bis schwarz

*Tabelle 120: Ergebnisse der Elementaranalyse von 31.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	8,58	3,46	6,63
berechneter Wert	8,15	3,31	6,34

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3327 (s, br), 3160 (s), 3117 (s), 2991 (s), 2917 (s, sh), 2497 (m, sh), 2401 (m, sh), 1717 (w, br), 1622 (m, br), 1566 (m), 1476 (m), 1403 (w), 1204 (w), 1174 (w), 1086 (m), 1024 (m, br), 924 (m), 754 (w), 644 (w, br), 429 (w)

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 2971 (m), 2922 (m), 1570 (w), 1472 (w), 1446 (w), 1328 (w), 1179 (w), 1092 (w), 1030 (w), 934 (w), 204 (s), 171 (s), 114 (m), 92 (s), 75 (s)

## Experimenteller Teil

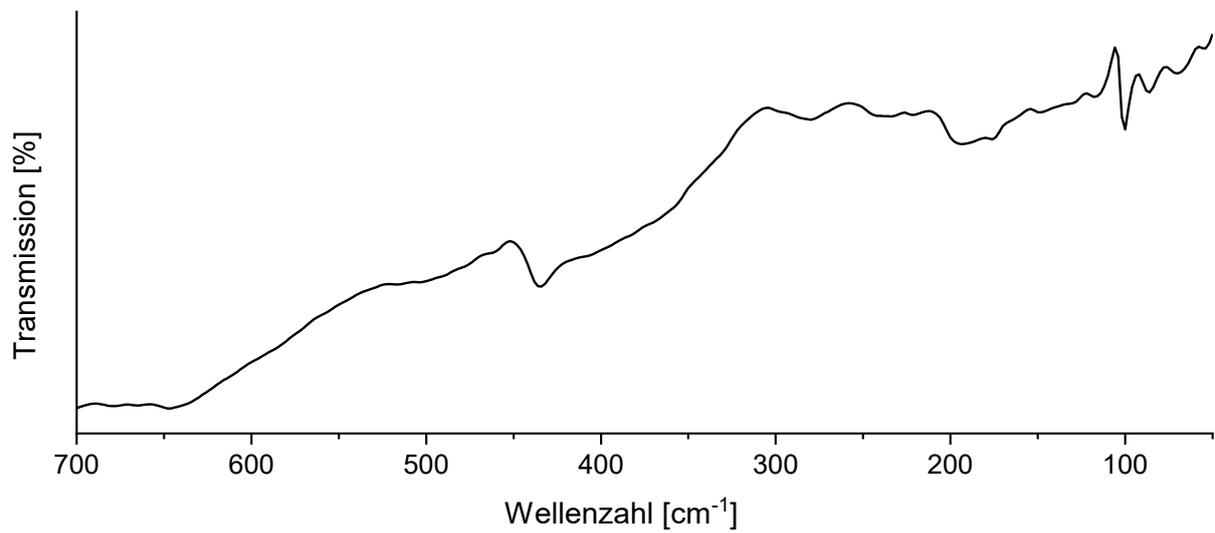


Abbildung 114: Ferninfrarot-Spektrum von **31**.

Thermische Analyse (DSC):

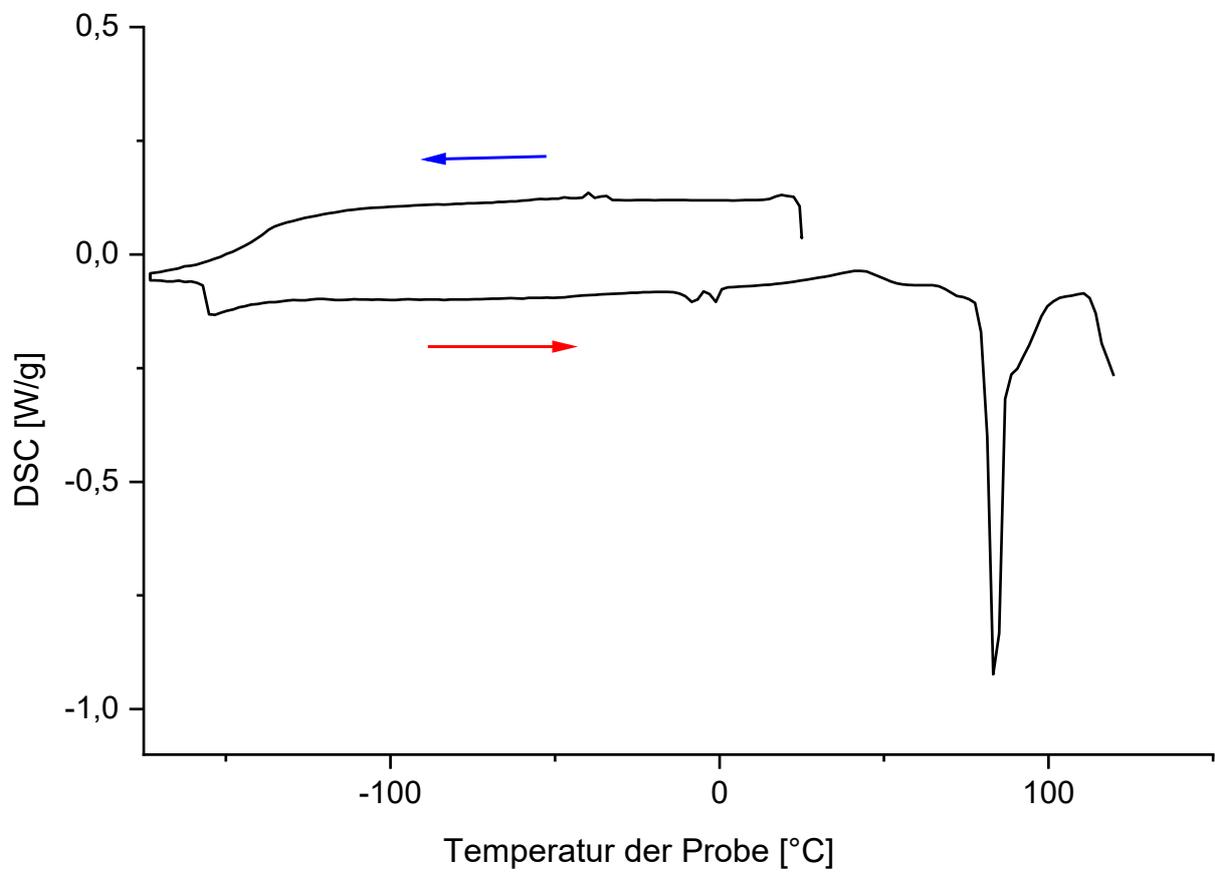


Abbildung 115: DSC-Kurven von **30**: Abkühlvorgang (blauer Pfeil) und anschließender Aufheizvorgang (roter Pfeil).

Röntgenfluoreszenzanalyse:

Detektierte Linien: 1,5 keV Brom-La<sub>1,2</sub>; 2,69 keV Rhodium-La<sub>1</sub>; 6,42 keV Eisen-Kα<sub>2,1</sub>; 7,08 keV Eisen-Kβ<sub>1,3</sub>; 11,93 keV Brom-Kα<sub>2,1</sub>; 13,32 keV Brom-Kβ<sub>3,1</sub>

Einkristallstrukturanalyse:

Tabelle 121: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **31a**.

Verbindung	<b>31a</b>
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> FeBr <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	884,38
Kristallform, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,23 × 0,11 × 0,08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
Gitterparameter	$a = 19,9361(8) \text{ \AA}$ $b = 7,4144(3) \text{ \AA}$ $c = 18,2374(11) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2330,5(2)
Zahl der Formeleinheiten, Z	4
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	14,370
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,521
F (000)	1660
Temperatur [K]	203(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	16952
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	2685 / 16 / 144
GooF <sup>[a]</sup> ; restraint-GooF	1,046; 1,043
Vollständigkeit bis 55° (2θ)	100,0 %
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_I = 0,0221$ , $wR_2 = 0,0542$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_I = 0,0283$ , $wR_2 = 0,0564$
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0,746; -0,775

Tabelle 122: Angaben zur Einkristallstrukturbestimmung von **31b**.

Verbindung	<b>31b</b>
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> FeBr <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	884,38
Kristallform, Farbe	Plättchen, dunkelorange (fast schwarz)
Kristallabmessungen [mm]	0,23 × 0,11 × 0,08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
Gitterparameter	$a = 19,2281(12) \text{ \AA}$   $b = 7,4304(5) \text{ \AA}$   $\beta = 115,698(3)^\circ$ $c = 9,1512(6) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	2151,9(4)
Zahl der Formeleinheiten, Z	2
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	14,212
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,493
$F(000)$	1752
Temperatur [K]	140(2)
Diffraktometer	Bruker Kappa APEX-II Duo
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073
Gemessene Reflexe	5613
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme
Reflexe / Restraints / Parameter	1462 / 8 / 87
$GooF^{[a]}$ ; <i>restraint-GooF</i>	1,086; 1,083
Vollständigkeit bis $55^\circ$ ( $2\theta$ )	99,9 %
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_I = 0,0317$ , $wR_2 = 0,0803$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_I = 0,0371$ , $wR_2 = 0,0844$
Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0,911; -0,839

[a]  $GooF = S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{(m-n)}}$   $m = \text{Zahl der Reflexe}$ ,  $n = \text{Zahl der Parameter}$

[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]  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

## 6.3 Untersuchungen zur katalytischen Reaktivität von ausgewählten supramolekularen Gerüstverbindungen

### 6.3.1 Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren

Die Synthesen und Charakterisierungen (Analyseergebnisse) von Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid (**18**) und Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexabromidoferrat(III)-dibromid (**31**) sind bereits in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben worden.

#### 6.3.1.1 Synthese von Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, $(C_3H_{12}N_2)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$ (**I**)

Propan-1,3-diamin wird mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das Propan-1,3-diammonium-dichlorid, weiterverwendet. Bei ca. 80 °C werden 2,004 g (13,63 mmol) Propan-1,3-diammonium-dichlorid und 2,152 g (7,96 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in 25 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Sobald eine leuchtend orangene klare Lösung entstanden ist, wird die Heizquelle ausgeschaltet und das Reaktionsgefäß nach kurzer Abkühlzeit luftdicht verschlossen. Über Nacht bilden sich orangene „Plättchen“-förmige Kristalle.

*Summenformel:*  $C_6H_{29}N_4O_2FeCl_8$

*Molare Masse:* 530,80 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 76 °C

*Farbe des Feststoffs:* orange

*Tabelle 123: Ergebnisse der Elementaranalyse von I.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	13,01	5,74	10,07
berechneter Wert	13,63	5,53	10,59

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3320 (s, br), 3130 (s), 3013 (s), 2935 (s), 2787 (m, sh), 2668 (m, sh), 2592 (w, sh), 2511 (w), 2419 (w), 1664 (m, br), 1618 (m), 1575 (m), 1484 (m), 1463 (m), 1412 (w), 1280 (m), 1179 (m), 1099 (m), 1039 (m), 1007 (m), 939 (w), 827 (w), 713 (w, br),

Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3029 (m, sh), 2937 (s), 2805 (m), 1576 (w), 1464 (w), 1447 (w), 1326 (w), 1176 (w), 992 (w), 330 (vs), 273 (s), 169 (s).

### 6.3.1.2 Synthese von Bis(butan-1,4-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, $(C_4H_{14}N_2)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$ (II)

Für die Synthese von **II** wird zuerst das Edukt Butan-1,4-diammonium-dichlorid synthetisiert und getrocknet. Dazu wird Butan-1,4-diamin mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt, bis die stark exotherme Reaktion vollständig abgeklungen ist. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingetrocknet und der entstehende weiße Feststoff, das Butan-1,4-diammonium-dichlorid, weiterverwendet. Es wird eine gesättigte Lösung aus 0,260 g (1,62 mmol) davon und 2,0 ml konzentrierter Salzsäure erstellt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß über 4 - 5 gefrorene Tropfen einer Lösung aus Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in konzentrierter Salzsäure (60 Gew.-%) geschichtet. Nach 4 Tagen bei 5 °C können neben stark verwachsenen Kristallen, vereinzelt kleine, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

*Summenformel:*  $C_8H_{33}N_4O_2FeCl_8$

*Molare Masse:* 556,84 g/mol

*Zersetzungspunkt:* 78 °C (Entstehung einer blassgelben Verbindung)

*Farbe des Feststoffs:* orange

*Tabelle 124: Ergebnisse der Elementaranalyse von II.*

	Kohlenstoffanteil [%]	Wasserstoffanteil [%]	Stickstoffanteil [%]
Mittelwert	17,03	5,95	9,70
berechneter Wert	17,26	5,97	10,06

*Schwingungsspektroskopie:*

IR-Schwingungsbanden [ $cm^{-1}$ ]: 3355 (s, br), 3127 (s), 3011 (s), 2941 (s), 2770 (m, sh), 2689 (m, sh), 2545 (m, sh), 2453 (w, sh), 1653 (m, br), 1614 (m), 1576 (ms), 1484 (ms), 1463 (m), 1283 (m), 1110 (m), 1023 (m), 875 (m), 737 (w), 700 (w, br), 498 (w)

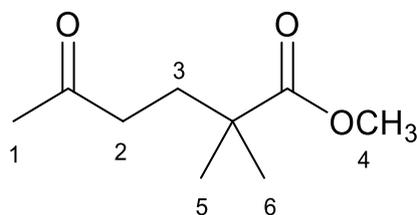
Ramanlinien [ $cm^{-1}$ ]: 3031 (m, sh), 2977 (m), 2931 (s), 2885 (m, sh), 1589 (w), 1470 (w), 1446 (m), 1322 (m), 1148 (w), 1064 (w), 791 (w), 339 (vs), 278 (s), 170 (s)

### 6.3.2 Michael-Reaktion

#### 6.3.2.1 Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (20 mol%)

0,639 g (1,20 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid werden in einem 50 ml Zweihalskoben mit Rückflusskühler und Trockenrohr in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,429 g (6,12 mmol) Methylvinylketon gegeben. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,66 g (9,24 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden beträgt der mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz 99 mol%. Der Katalysator wird abfiltriert und anschließend Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,87 g, 5,08 mmol, 83 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:



$^1\text{H-NMR}$  (Lösemittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$  in ppm): 3,62 (s,  $\text{C}^4\text{H}$ , 2,92H), 2,38 (m,  $\text{C}^2\text{H}$ , 2,09H), 2,06 (s,  $\text{C}^1\text{H}$ , 3,04H), 1,72 (m,  $\text{C}^3\text{H}$ , 2,07H), 1,13 (s,  $\text{C}^{5,6}\text{H}$ , 6,0H).

#### 6.3.2.2 Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflusskühler und Trockenrohr, werden 0,167 g (0,315 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,433 g (6,18 mmol) Methylvinylketon gegeben. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,47 g (8,69 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wird mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein Umsatz von 99 mol% ermittelt. Der Katalysator wird abfiltriert und anschließend Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen

werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,87 g, 5,06 mmol, 82 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,63 (s, C<sup>4</sup>H, 2,84H), 2,38 (m, C<sup>2</sup>H, 2,12H), 2,05 (s, C<sup>1</sup>H, 3,09H), 1,72 (m, C<sup>3</sup>H, 2,09H), 1,13 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

### 6.3.2.3 Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (2,5 mol%)

0,080 g (0,151 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid werden in einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr, in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu werden 0,423 g (6,03 mmol) Methylvinylketon zugegeben. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,47 g (7,96 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden kann mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz von 99 mol% ermittelt werden. Der Katalysator wird abfiltriert und anschließend Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,88 g, 5,12 mmol, 85 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,60 (s, C<sup>4</sup>H, 2,87H), 2,37 (m, C<sup>2</sup>H, 2,10H), 2,04 (s, C<sup>1</sup>H, 3,11H), 1,70 (m, C<sup>3</sup>H, 1,94H), 1,12 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

Der abfiltrierte Katalysator wird in vier weiteren Katalysen verwendet. Dabei wird sich an die bereits beschriebene Durchführung gehalten:

Wiederholung	Methylvinylketon	(1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan	Umsatz ( <sup>1</sup> H-NMR)	Reaktionszeit
1	0,590 g, 8,42 mmol	1,66 g, 9,24 mmol	98 %	3 h
2	0,595 g, 8,49 mmol	1,68 g, 9,34 mmol	97 %	3 h
3	0,593 g, 8,46 mmol	1,60 g, 8,91 mmol	92 %	6 h
4	0,591 g, 8,43 mmol	1,59 g, 8,85 mmol	89 %	1 d

Der Katalysator wird vor erneuter Verwendung nicht getrocknet. Die abfiltrierten Kristalle werden direkt wiederverwendet. Eine Aufarbeitung des Produktes Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat wird nur beim 5. Durchgang durchgeführt. Es können 0,68 g

(3,98 mmol, 66 % der theoretischen Ausbeute) Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat isoliert werden.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,63 (s, C<sup>4</sup>H, 2,86H), 2,38 (m, C<sup>2</sup>H, 2,02H), 2,07 (s, C<sup>1</sup>H, 3,11H), 1,72 (m, C<sup>3</sup>H, 2,19H), 1,13 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

#### 6.3.2.4 Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (0,5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflusskühler und Trockenrohr, werden 0,0165 g (0,032 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu werden 0,437 g (6,23 mmol) Methylvinylketon zugegeben. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,41 g (7,85 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kann ein Umsatz von 67 mol% ermittelt werden. Der Katalysator wird abfiltriert und anschließend Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,56 g, 3,24 mmol, 52 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,61 (s, C<sup>4</sup>H, 2,84H), 2,38 (m, C<sup>2</sup>H, 2,12H), 2,05 (s, C<sup>1</sup>H, 3,09H), 1,73 (m, C<sup>3</sup>H, 2,09H), 1,15 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

#### 6.3.2.5 Lösungsmittelfreie Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid (2,5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr, werden 0,112 g (0,212 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in 0,593 g (8,46 mmol) Methylvinylketon suspendiert. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 30 Minuten 1,65 g (9,18 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 24 Stunden wird mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz von 85 mol% ermittelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators werden 20 ml Wasser zu der Reaktionslösung gegeben, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur

eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,92 g, 5,32 mmol, 63 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,62 (s, C<sup>4</sup>H, 2,79H), 2,40 (m, C<sup>2</sup>H, 2,10H), 2,09 (s, C<sup>1</sup>H, 3,12H), 1,74 (m, C<sup>3</sup>H, 2,26H), 1,14 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

### 6.3.2.6 Katalyse mit Bis(butan-1,4-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (2,5 mol%)

0,084 g (0,151 mmol) Bis(butan-1,4-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid werden in einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr in 20 ml Dichlormethan und 0,424 g (6,05 mmol) Methylvinylketon suspendiert. Unter Rühren werden über einen Zeitraum von 30 Minuten 1,37 g (8,11 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wird mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz von 99 mol% ermittelt. Der Katalysator wird abfiltriert und Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Zu dem Rückstand werden 20 ml Wasser gegeben, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,823 g, 4,78 mmol, 79 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,62 (s, C<sup>4</sup>H, 2,90H), 2,41 (m, C<sup>2</sup>H, 2,04H), 2,08 (s, C<sup>1</sup>H, 2,92H), 1,74 (m, C<sup>3</sup>H, 2,16H), 1,15 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

### 6.3.2.7 Katalyse mit Bis(butan-1,4-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (1,0 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflusskühler und Trockenrohr, werden 0,0165 g (0,032 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu werden 0,437 g (6,23 mmol) Methylvinylketon zugegeben. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,41 g (7,85 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kann ein Umsatz von 67 mol% ermittelt werden. Der Katalysator wird abfiltriert und anschließend Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml

n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat: (0,56 g, 3,24 mmol, 52 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,61 (s, C<sup>4</sup>H, 2,84H), 2,38 (m, C<sup>2</sup>H, 2,12H), 2,05 (s, C<sup>1</sup>H, 3,09H), 1,73 (m, C<sup>3</sup>H, 2,09H), 1,15 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

### **6.3.2.8 Katalyse mit Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (2,5 mol%)**

0,096 g (0,158 mmol) Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid werden in einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Es werden und 0,442 g (6,31 mmol) Methylvinylketon zugegeben. Unter Rühren werden über einen Zeitraum von 30 Minuten 1,381 g (8,12 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wird mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz von 99 mol% ermittelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen von Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur werden 20 ml Wasser zu der Reaktionslösung gegeben, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,912 g, 5,30 mmol, 84 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CD<sub>3</sub>CN; δ in ppm): 3,60 (s, C<sup>4</sup>H, 3,03H), 2,38 (m, C<sup>2</sup>H, 1,97H), 2,06 (s, C<sup>1</sup>H, 2,91H), 1,71 (m, C<sup>3</sup>H, 2,07H), 1,13 (s, C<sup>5,6</sup>H, 6,0H).

### **6.3.2.9 Katalyse mit Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (0,5 mol%)**

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0,019 g (0,031 mmol) Bis(cyclohexan-1,2-diammonium)-diaquahydrogenhexachloridoferrat(III)-dichlorid in 20 ml Dichlormethan und 0,427 g (6,09 mmol) Methylvinylketon suspendiert. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,462 g (8,14 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kann ein Umsatz von 63 mol% ermittelt werden. Der Katalysator wird abfiltriert und anschließend Dichlormethan bei 0,1 Pa und Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, sodass eine Emulsion entsteht. Diese wird dreimal mit 20 ml n-Hexan

extrahiert. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen werden bei Raumtemperatur eingedampft, sodass Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat (0,503 g, 2,92 mmol, 48 % der theoretischen Ausbeute) als farblose Flüssigkeit erhalten wird.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

$^1\text{H-NMR}$  (Lösemittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$  in ppm): 3,60 (s,  $\text{C}^4\text{H}$ , 2,86H), 2,38 (m,  $\text{C}^2\text{H}$ , 2,11H), 2,06 (s,  $\text{C}^1\text{H}$ , 3,09H), 1,71 (m,  $\text{C}^3\text{H}$ , 2,01H), 1,13 (s,  $\text{C}^{5,6}\text{H}$ , 6,0H).

### 6.3.2.10 Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexabromidoferrat(III)-dibromid in Dichlormethan (20 mol%)

1,061 g (1,20 mmol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexabromidoferrat(III)-dibromid werden in einem 50 ml Zweihalskoben mit Rückflusskühler und Trockenrohr in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,429 g (6,12 mmol) Methylvinylketon gegeben. Unter Rühren werden danach über einen Zeitraum von 20 Minuten 1,662 g (9,24 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 24 Stunden beträgt der mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz 36 mol%. Die Reaktionslösung hat sich rotbraun verfärbt.

Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexanoat:

$^1\text{H-NMR}$  (Lösemittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$  in ppm): 3,61 (s,  $\text{C}^4\text{H}$ , 1,48H), 2,38 (m,  $\text{C}^2\text{H}$ , 0,96H), 2,07 (s,  $\text{C}^1\text{H}$ , 1,53H), 1,72 (m,  $\text{C}^3\text{H}$ , 0,89H), 1,13 (s,  $\text{C}^{5,6}\text{H}$ , 2,76H).

Methylvinylketon:

$^1\text{H-NMR}$  (Lösemittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$  in ppm): 6,24 (m,  $=\text{CH}_2$ , 1,96H), 5,91 (dd,  $-(\text{CH})=$ , 1,25H), 2,23 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3,00H)

(1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan:

$^1\text{H-NMR}$  (Lösemittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$  in ppm): 3,45 (s,  $-\text{O}(\text{CH}_3)$ , 3,43H), 1,53 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3,24H), 1,48 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3,09H), 0,13 (s,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , 21,21H)

### 6.3.3 Friedel-Crafts-Acylierung

#### 6.3.3.1 Katalyse mit Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in Dichlormethan (20 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben werden 0,317 g (0,622 mol) Bis(propan-1,3-diammonium)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid in 15 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu werden erst 0,336 g Anisol (3,11 mmol) und dann 0,636 g (6,23 mmol) Essigsäureanhydrid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei 40 °C Ölbadtemperatur zum Rückfluss erhitzt. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kann kein Umsatz festgestellt werden. Die zum Endzeitpunkt der Reaktion anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums detektierten Verbindungen sind die Edukte sowie ein geringer Anteil Essigsäure. Das Reaktionsgemisch hat sich braun gefärbt.

Anisol:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CDCl<sub>3</sub>; δ in ppm): 7,26 (m, 2,12H), 6,86 (m, 1,94H), 3,78 (s, 3,0H)

Essigsäureanhydrid:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CDCl<sub>3</sub>; δ in ppm): 2,20 (s, 6,45H)

Essigsäure:

<sup>1</sup>H-NMR (Lösemittel: CDCl<sub>3</sub>; δ in ppm): 11,35 (s, 1,26H), 2,07 (s, 3,63H)

## 7 Zusammenfassung

Supramolekulare Gerüstverbindungen sind eine spezielle Klasse poröser Festkörper, bei denen die Gerüststruktur ausschließlich durch intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert wird. Im Rahmen des Crystal Engineerings wurde die Designstrategie zur Synthese von supramolekularen Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen, welche auf der Kombination von  $\alpha,\omega$ -Diammonioalkankationen kurzer bis mittlerer Kettenlänge ( $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^{2+}$  ( $n = 2-7$  mit Hexahalogenidorhodat(III)-Anionen  $[\text{RhX}_6]^{3-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) beruht, um semiflexible und starre Diammonioorganylkationen erweitert (siehe Abbildung 116). Außerdem wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen das seltene und teure Metall Rhodium durch das umweltfreundlichere, nachhaltigere und günstigere Eisen ersetzt.

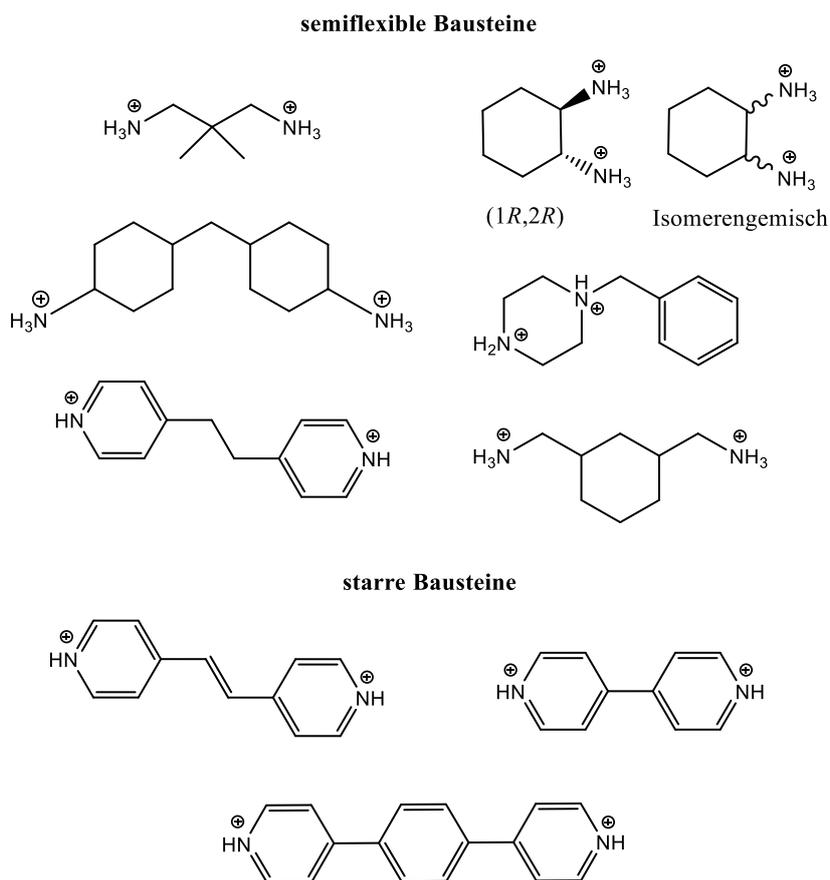


Abbildung 116: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete starre und semiflexible Kationenbausteine.

Durch Anwendung dieser Designstrategie gelang es, die in Tabelle 125 aufgelisteten 26 neuen Verbindungen zu synthetisieren und einkristallstrukturanalytisch zu charakterisieren.

Tabelle 125: Übersicht über synthetisierte und einkristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen.

Verbindung	Nr.
$(C_5H_{16}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$	1
$(C_5H_{16}N_2)_4(H_7O_3)(H_5O_2)[RhBr_6]_2Br_4$	2
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_2$	3
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhBr_6]Br_2$	4
$((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]_2Cl_3 \cdot 4 H_2O$	5
$(C_{11}H_{23}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$	6
$(C_{11}H_{23}N_2)_4(H_3O)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_8 \cdot x H_2O$ (x = 1,31)	7
$(C_{11}H_{18}N_2)_4(H_{11}O_5)[RhCl_6]_2Cl_3$	8
$(C_8H_{20}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_6$	9
$(C_{10}H_{10}N_2)(H_7O_3)[RhCl_6]$	10
$(C_{10}H_{10}N_2)(H_9O_4)[RhCl_6]$	11
$(C_{16}H_{14}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6]$	12
$(C_{12}H_{14}N_2)_2(H_7O_3)_2[RhCl_6]Cl_3$	13
$(C_{12}H_{12}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6] \cdot H_2O$	14
$(C_{12}H_{12}N_2)_2(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_2$	15
$(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3$	16
$(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4(OH_2)_2]Cl_3$	17
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$	18
$((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3 \cdot H_2O$	19
$(C_{11}H_{18}N_2)[FeCl_4]Cl$	20
$(C_{10}H_{22}N_2)_2[FeCl_4]_3Cl$	21
$(C_{16}H_{14}N_2)_2[FeCl_4]_2[FeCl_5]$	22
$(C_{12}H_{14}N_2)[FeCl_4]_2$	23
$(C_{12}H_{12}N_2)[FeCl_3(H_2O)_3]Cl_2 \cdot H_2O$	24
$(C_5H_{14}N_2)[FeCl_4]Cl$	25
$(C_4H_{12}N_2)_4(H_5O_2)[Fe(CN)_6]_3$	26

Für die Verbindungsklasse der Hexahalogenidorhodate erwies sich die Designstrategie als äußerst erfolgreich, sodass 13 neue supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen durch Verwendung des  $[RhX_6]^{3-}$ -Bausteins (X = Cl, Br) gewonnen werden konnten. Der Wunsch das  $[FeCl_6]^{3-}$ -Anion als Baustein im Sinne des Crystal Engineerings zu nutzen erfährt starke Einschränkung, da die Konkurrenzsituation anderer eisenhaltiger Komplexe in halogenwasserstoffsaurer Lösung zum Einbau verschiedenster Komplexbausteine führt. So konnten allerdings die bisher selten in Kristallstrukturen beschriebenen Komplexe  $[FeCl_3(H_2O)_3]$  und  $[FeCl_5]^{2-}$  und das mit seinen *cis*-ständigen angeordneten Wasserliganden bisher unbekanntes  $[FeCl_4(OH_2)_2]^-$ -Anion im Festkörper stabilisiert werden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde den eingeschlossenen Hydroniumionen gewidmet, wobei Oxoniumionen, Diaquahydrogenkationen, Triaquahydrogenkationen, Tetraaquahydrogenkationen und Pentaquahydrogenkationen in den Verbindungen identifiziert wurden. Im Fokus der Betrachtung dieser Spezies steht deren räumliche Gestalt und Symmetrie. Hervorzuheben ist hier die große Vielfalt an unterschiedlich ausgeprägten Tetraaquahydrogenkationen. Die Struktur des energetischen Minimums, das

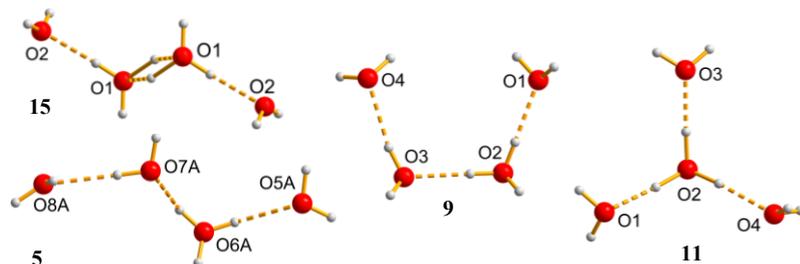


Abbildung 117: Zusammenstellung verschiedener Tetraaquahydrogenkationen aus 5, 9, 11 und 15.

Tetraaquahydrogenkation des Eigen-Typs (mit  $C_3$ -Symmetrie), ist in den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen nur einmal zu identifizieren. Tetraaquahydrogenkationen auf Basis einer Triaquahydrogenkation-

Einheit sind dagegen öfter vertreten. Eine eindeutige Tendenz zum Einschluss kettenförmiger, wannenförmiger oder sternförmiger Tetraaquahydrogenkationen kann nicht festgestellt werden. Mit

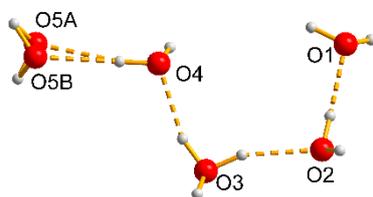


Abbildung 117: Darstellung des Pentaquahydrogenkations in 8.

einem Pentaquahydrogenkation (Verbindung 8) konnte ein - im Vergleich zu den weniger hydratisierten Hydroniumion-Spezies - seltenes Hydroniumion in eine supramolekulare Gerüststruktur eingeschlossen werden. Es basiert auf einer Triaquahydrogenkation-Einheit, welche an einem Ende *cis*- und am anderen Ende *trans*-ständig um ein weiteres Wassermolekül erweitert ist.

Hydroniumionen bilden aufgrund ihres sauren Charakters häufig starke Wasserstoffbrückenbindungen zu umliegenden Akzeptoren aus. Da sie in sich selbst durch sehr starke bis starke Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, sind Hydroniumionen im Sinne des Crystal Engineerings in sich stabile Bausteine, die das Potential haben, mehrere andere Bausteine effektiv zu verknüpfen. Höher hydratisierte Hydroniumionen sind aufgrund ihrer vielen räumlichen Anordnungsvarianten deutlich flexibler als das starre Diaquahydrogenkation. Im Kontext der Wirt-Gast-Chemie können Hydroniumionen in supramolekularen Gerüstverbindungen daher nicht als typische „Gastspezies“, sondern besser als „funktionelle“ oder „stabilisierende“ Gastspezies bezeichnet werden. Das Wirtsgitter bzw. Gerüst, welches aus Hexahalogenidometallat(III)-Anionen, Diammonioorganylkationen und eventuell Halogenidionen besteht, besitzt keine permanente Porosität. Es ist notwendig, dass die meist kanalförmigen Hohlräume durch die Hydroniumionen gefüllt sind, damit es nicht zu Packungsproblemen im Kristallverbund kommt und das Wirtsgitter dadurch kollabiert. Die oktaedrischen Anionen sind meist würfelförmig von Kationenfunktionalitäten umgeben, wodurch sie die Funktion eines Knotenpunktes im Wirtsgitter übernehmen. Die Diammonioorganylionen entsprechen Linkern. Die Funktion der Linker wird meist durch Hydroniumionen ergänzt, indem diese

die oktaedrischen Anionen ebenfalls miteinander verknüpfen. Lediglich in den Verbindungen **7** und **9** gibt es keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen oktaedrischem Anion und Hydroniumion-Spezies. Das Wirtsgitter kann in diesen Verbindungen also eindeutig von der Gastspezies differenziert werden. Grundsätzlich sorgt die würfelförmige und damit gleichmäßig durch Kationenfunktionen besetzte Umgebung der Hexahalogenidometallat(III)-Anionen für eine gute Stabilisierung der oktaedrischen Anionenspezies.

Im Rahmen eines „Spezies Engineering“ wurde diese Erkenntnis zur Entwicklung einer neuen Designstrategie genutzt. Ihr Ziel ist die Stabilisierung von seltenen und bisher im Festkörperverbund unbekanntem Hexahalogenidometallat(III)-Anionen durch eine nahezu ideale würfelförmige Umgebung. Eine solche Umgebung wird besonders häufig für supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen auf Basis des Propan-1,3-diammonium-Kations gefunden. Auf Grundlage dieser Designstrategie ist es gelungen, die in Tabelle 126 aufgelisteten Verbindungen zu synthetisieren.

Tabelle 126: Übersicht über die im Rahmen eines „Spezies Engineering“ synthetisierten Verbindungen.

Verbindung	Nr.
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{InCl}_6]\text{Cl}_2$	<b>27</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	<b>28</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{InBr}_6]\text{Br}_2$	<b>29</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{IrBr}_6]\text{Br}_2$	<b>30</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{FeBr}_6]\text{Br}_2$	<b>31a &amp; 31b</b>

Die Verbindungen **27**, **29** und **31a** beziehungsweise **28** und **31b** sind jeweils isotyp. Der Aufbau des Festkörperverbunds der Verbindungen **27** bis **31b** ist eng miteinander verwandt und zeichnet sich durch ein poröses Wirtsgitter aus, indem jeder zweite Hohlraum mit Diaquaahydrogenkationen besetzt ist. Die Anordnung der Hexahalogenidometallat(III)-Anionen lässt sich außerdem von einer verzerrt kubisch dichtesten Packung ableiten. Die Kristallstrukturen der genannten Verbindungen unterscheiden sich, abgesehen von den unterschiedlichen Anionenspezies, lediglich in der Konformation und Anordnung

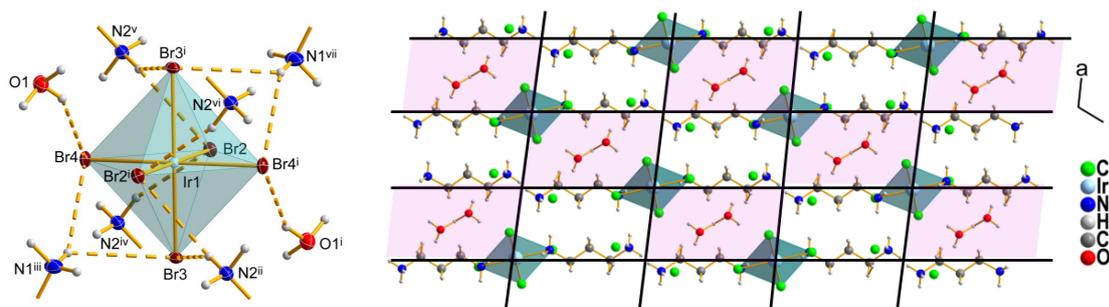


Abbildung 118: Das Hexabromidoiridat(III)-Anion (**30**) in seiner würfelförmigen kationischen Umgebung und die Festkörperstruktur von **28** mit eingezeichnetem Gitter.

der organischen Propan-1,3-diammonium-Kationen sowie in der Symmetrie der Diaquahydrogenkationen. Die Hexahalogenidometallat(III)-Anionen sind - wie durch die Designstrategie geplant - würfelförmig von den Kationenfunktionalitäten umgeben und aufgrund dieser gleichmäßigen Umgebung nur minimal verzerrt. Es ist dadurch möglich, zwei nur äußerst selten in Kristallstrukturen vorkommende Anionen, das Hexachloridoiridat(III)-Anion und das Hexabromidoiridat(III)-Anion, zu stabilisieren. Bisher konnten diese nur in rein anorganischen Festkörpern über die Kombination mit Alkalimetallkationen oder Ammoniumionen stabilisiert werden. Bisher nicht literaturbekannt ist das Hexabromidoferrat(III)-Anion. Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit und einer eigenen Vorarbeit erstmals im Festkörper stabilisiert werden.

Supramolekulare Gerüstverbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen sind potenziell bifunktionale saure Katalysatoren und im Falle miteinander wechselwirkender Hydroniumionen auch möglicherweise protonenleitende Materialien. In dieser Arbeit konnten zwar insgesamt 20 Verbindungen mit eingeschlossenen Hydroniumionen synthetisiert werden, allerdings liegen in keiner dieser Verbindungen miteinander direkt wechselwirkende Hydroniumionen bzw. unendliche Ketten oder Netze dieser vor. Die Hydroniumionen bilden ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen zu den vorliegenden Anionen aus, sodass eine Protonenleitfähigkeit nicht intrinsisch angelegt ist. Aufgrund ihrer Brønsted-Säure-Funktion (Hydroniumion) und ihrer Lewis-säure-Funktion (Zentralmetallatom der Hexahalogenidometallat(III)-Anionen) sind die synthetisierten Verbindungen aber tatsächlich potenziell bifunktionale Katalysatoren. Die Brønsted-Säure-Funktion ist aufgrund der eingeschlossenen Hydroniumionen eine intrinsische Eigenschaft der Verbindungen und muss nicht weiter qualifiziert werden. Die Lewis-Säure-Funktionalität wurde anhand ausgewählter Verbindungen auf Basis von Hexahalogenidoferrat(III)-Anionen in einer Michael-Reaktion quantifiziert. Die Verbindungen **I**, **II** und **18** zeigen sehr gute katalytische Eigenschaften, die mit den katalytischen Eigenschaften aktuell diskutierter Katalysatoren wie beispielsweise Eisen(III)-tris[hydrogen(pentafluorethyl)phosphonat] oder Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten] vergleichbar sind.

## 8 Summary

Supramolecular frameworks are a special class of porous solids in which the framework structure is exclusively stabilized by intermolecular interactions. Within the scope of crystal engineering, the design strategy for the synthesis of supramolecular framework compounds with enclosed hydronium ions, based on the combination of  $\alpha,\omega$ -diammonioalkane cations of short to medium chain length ( $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^{2+}$  ( $n = 2-7$  with hexahalogenidorhodat(III)-anions  $[\text{RhX}_6]^{3-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )), has been extended to semiflexible and rigid diammonioorganyl cations. Furthermore, in the course of further investigations, the rare and expensive metal rhodium was replaced by the more environmentally friendly, sustainable, and cheaper iron.

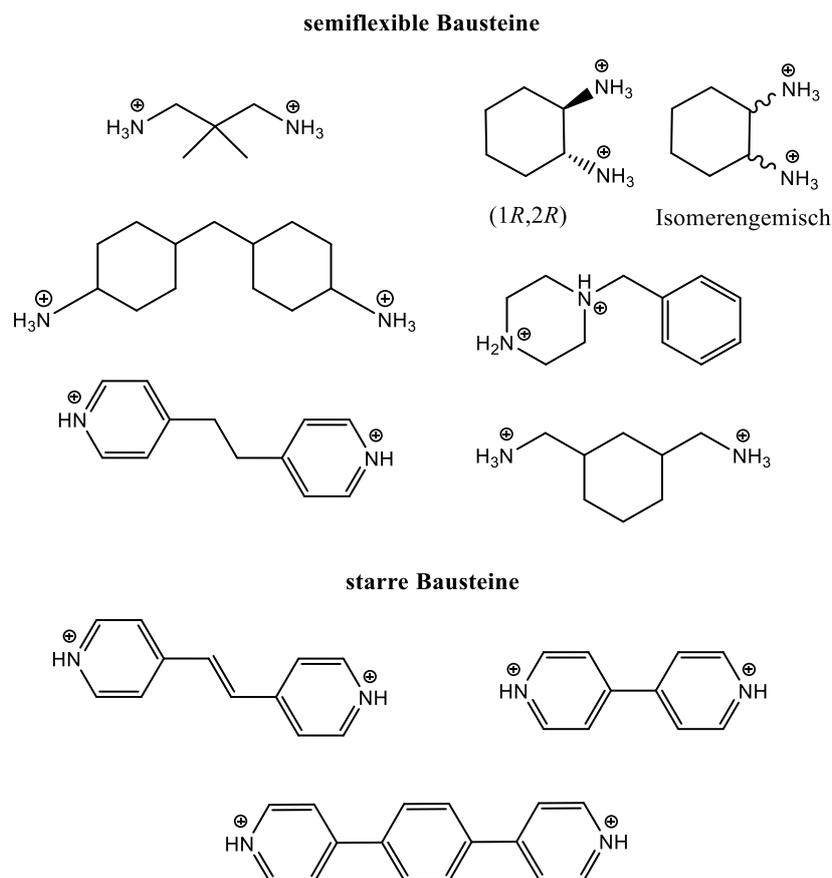


Figure 119: Rigid and semiflexible diammonioorganyl cation building blocks used in this work.

By applying this design strategy, it was possible to synthesize and characterize by single-crystal X-ray diffraction analysis 26 new compounds listed in table 127.

Table 127: Overview of synthesized compounds characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis.

Compound	No.
$(C_5H_{16}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$	1
$(C_5H_{16}N_2)_4(H_7O_3)(H_5O_2)[RhBr_6]_2Br_4$	2
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_2$	3
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[RhBr_6]Br_2$	4
$((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]_2Cl_3 \cdot 4 H_2O$	5
$(C_{11}H_{23}N_2)_3[RhCl_6]Cl_3 \cdot H_2O$	6
$(C_{11}H_{23}N_2)_4(H_3O)_2(H_5O_2)[RhCl_6]Cl_8 \cdot x H_2O$ (x = 1,31)	7
$(C_{11}H_{18}N_2)_4(H_{11}O_5)[RhCl_6]_2Cl_3$	8
$(C_8H_{20}N_2)_4(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_6$	9
$(C_{10}H_{10}N_2)(H_7O_3)[RhCl_6]$	10
$(C_{10}H_{10}N_2)(H_9O_4)[RhCl_6]$	11
$(C_{16}H_{14}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6]$	12
$(C_{12}H_{14}N_2)_2(H_7O_3)_2[RhCl_6]Cl_3$	13
$(C_{12}H_{12}N_2)(H_5O_2)[RhCl_6] \cdot H_2O$	14
$(C_{12}H_{12}N_2)_2(H_9O_4)[RhCl_6]Cl_2$	15
$(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3$	16
$(C_5H_{16}N_2)_2[FeCl_4(OH_2)_2]Cl_3$	17
$(C_6H_{16}N_2)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$	18
$((1R,2R)-C_6H_{16}N_2)_2[FeCl_4]Cl_3 \cdot H_2O$	19
$(C_{11}H_{18}N_2)[FeCl_4]Cl$	20
$(C_{10}H_{22}N_2)_2[FeCl_4]_3Cl$	21
$(C_{16}H_{14}N_2)_2[FeCl_4]_2[FeCl_5]$	22
$(C_{12}H_{14}N_2)[FeCl_4]_2$	23
$(C_{12}H_{12}N_2)[FeCl_3(H_2O)_3]Cl_2 \cdot H_2O$	24
$(C_5H_{14}N_2)[FeCl_4]Cl$	25
$(C_4H_{12}N_2)_4(H_5O_2)[Fe(CN)_6]_3$	26

For the compound class of hexahalogenidorhodates, the design strategy proved to be extremely successful, resulting in the acquisition of 13 new supramolecular framework compounds with enclosed hydronium ions using the  $[RhX_6]^{3-}$  building blocks (X = Cl, Br). The desire to utilize the  $[FeCl_6]^{3-}$  anion as a building block in the context of Crystal Engineering is significantly constrained by the competitive presence of other iron-containing complexes in hydrohalic acid solution, which leads to the incorporation of various complex building blocks. Nevertheless, the previously rarely described complexes  $[FeCl_3(H_2O)_3]$  and  $[FeCl_5]^{2-}$ , and the  $[FeCl_4(OH_2)_2]^-$  anion with water ligands in *cis* conformation, were stabilized in the solid state.

Special attention was devoted to the enclosed hydronium ions, as oxonium ions, diaquahydrogen cations, triaquahydrogen cations, tetraaquahydrogen cations, and pentaquahydrogen cations being identified in the compounds. The focus of studying these species lies in their spatial shape and symmetry.

Of particular note is the wide variety of tetraaquahydrogen cations with different structures.

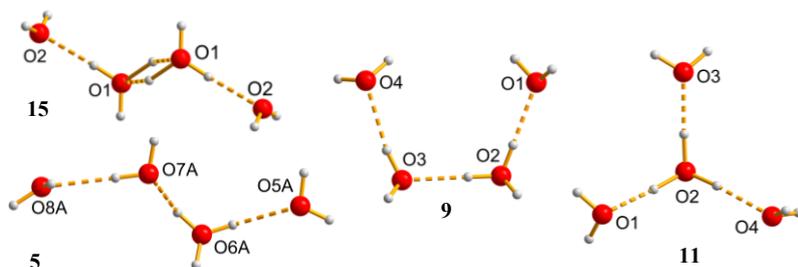


Figure 121: Compilation of various tetraaquahydrogen cations from 5, 9, 11, and 15.

structure of the energetic minimum, the tetraaquahydrogen cation of the eigen type (with  $C_3$  symmetry), can only be identified once in the compounds synthesized in this work. Tetraaquahydrogen

cations based on a triaquahydrogen cation unit, on the other hand, are more common. A clear tendency towards the inclusion of chain-shaped, trough-shaped or star-shaped tetraaquahydrogen cations cannot

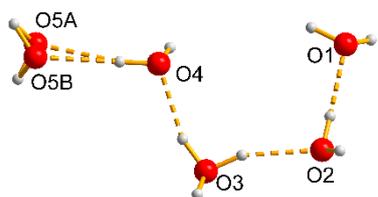


Figure 120: depiction of the pentaquahydrogen cation in 8.

be determined. With a pentaquahydrogen cation (compound 8), a rare hydronium ion - compared to less hydrated hydronium ion species - could be enclosed in a supramolecular framework structure. It is based on a triaquahydrogen cation unit, which is expanded by one additional water molecule at one end in a *cis* and at the other end in a *trans* conformation.

Due to their acidic nature, hydronium ions frequently form strong hydrogen bonds with surrounding acceptors. Since they are linked together by very strong to strong hydrogen bonds, hydronium ions are intrinsically stable building blocks in terms of crystal engineering, capable of effectively linking several other building blocks. Higher hydrated hydronium ions are significantly more flexible than the rigid diaquahydrogen cation due to their many spatial arrangement variants. In the context of host-guest chemistry, hydronium ions in supramolecular framework compounds cannot be considered typical "guest species" but rather as "functional" or "stabilizing" guest species. The host lattice or framework, consisting of hexahalogenidorhodate(III) anions, diammonioorganyl cations, and possibly halide ions, does not possess permanent porosity. It is necessary for the mostly channel-like voids to be filled by the hydronium ions to prevent packing problems in the crystal lattice and consequent collapse of the host lattice. The octahedral anions are typically cubically surrounded by cation functionalities, thus serving as nodes in the host lattice. The diammonioorganyl ions correspond to linkers. The function of the linkers is mostly supplemented by hydronium ions, which also link the octahedral anions together. Only in compounds 7 and 9, there are no hydrogen bonds between octahedral anions and hydronium ion species. In these compounds, the host lattice can thus be clearly differentiated from the guest species. In general, the cubic and evenly occupied environment of the hexahalogenidorhodate(III) anions ensures good stabilization of the octahedral anion species.

In the context of "species engineering," this insight was used to develop a new design strategy aimed at stabilizing rare and previously unknown hexahalogenidorhodate(III) anions in the solid-state compound through an almost ideal cubic environment. Such an environment is commonly found in supramolecular framework compounds with enclosed hydronium ions based on propane-1,3-diammonium cations. Based on this design strategy, it was possible to synthesize the compounds listed in table 128.

Table 128: Overview of the compounds synthesized as part of "species engineering".

Compound	No.
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{InCl}_6]\text{Cl}_2$	<b>27</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	<b>28</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{InBr}_6]\text{Br}_2$	<b>29</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{IrBr}_6]\text{Br}_2$	<b>30</b>
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{FeBr}_6]\text{Br}_2$	<b>31a &amp; 31b</b>

Compounds **27**, **29**, and **31a**, as well as **28** and **31b**, are isotopic. The structure of the solid-state compound of compounds **27** to **31b** is closely related and characterized by a porous host lattice, with every other void occupied by diaquahydrogen cations. The arrangement of the hexahalogenidorhodate(III) anions can also be derived from a distorted cubic closest packing. Apart from the different anion species, the crystal structures of the mentioned compounds differ only in the conformation and arrangement of the organic propane-1,3-diammonium cations and in the symmetry of the diaquahydrogen cations.

The hexahalogenidorhodate(III) anions are surrounded by cation functionalities in a cubic manner as planned by the design strategy, and due to this uniform environment, they are only minimally distorted. It is thus possible to stabilize hexachloridoiridate(III) and hexabromidoiridate(III) anions, which are extremely rare in crystal structures. So far, these could only be stabilized in purely inorganic solids through the combination with alkali metal cations or ammonium ions. The hexabromidoferrate(III) anion is not previously known in literature. This could be stabilized in the solid-state for the first time in the context of this work.

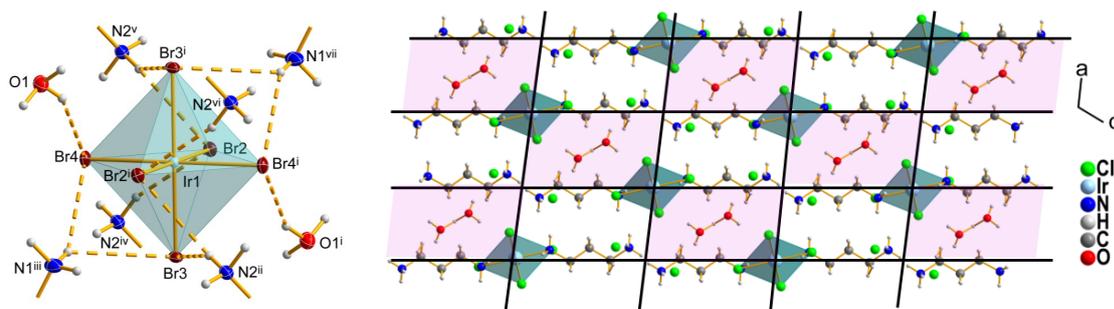


Figure 122: hexabromidoiridate(III) anion (**30**) in its cubic cationic environment and solid-state structure of **28** with drawn grid.

Supramolecular framework compounds with enclosed hydronium ions are potentially bifunctional acidic catalysts and, in the case of interacting hydronium ions, may also be potentially proton-conducting materials. Although a total of 20 compounds with enclosed hydronium ions were synthesized in this work, none of these compounds contain directly interacting hydronium ions or infinite chains or networks thereof. The hydronium ions exclusively form hydrogen bonds with the present anions, so that proton conductivity is not intrinsically inherent. Due to their Brønsted acid function (hydronium ion) and their Lewis acid function (central metal atom of the hexahalogenidorhodate(III) anions), the synthesized compounds are indeed potentially bifunctional catalysts. The Brønsted acid function is an intrinsic property of the compounds due to the enclosed hydronium ions and does not need further qualification. The Lewis acid functionality was quantified based on selected compounds based on hexahalogenidorferrate(III) anions in a Michael reaction. Compounds **I**, **II**, and **18** exhibit very good catalytic properties comparable to the catalytic properties of currently discussed catalysts for example iron(III)-tris[hydrogen(pentafluoroethyl)phosphonate] or rare earth metal(III)-tris[bis(pentafluoroethyl)phosphinates].

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Y. A. Ovchinnikov, *FEBS Lett.* **1974**, *44*, 1.
- [2] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871.
- [3] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021.
- [4] J. M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [6] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400.
- [7] K. L. Wolf, R. Wolff, *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 191.
- [8] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
- [9] F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2364.
- [10] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [11] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151.
- [12] J.-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 579.
- [13] D. E. Koshland, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2375.
- [14] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, UK, **2009**.
- [15] J. Rebek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2068.
- [16] J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4763.
- [17] H. Reimlinger, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 479.
- [18] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1185.
- [19] J. Schicks, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 310.
- [20] S. Liu, W. Zhang, H. Wu, J. Wang, Y. Yuan, S. Wang, J. Liu, *J. Mol. Liq.* **2023**, *376*, 121496.
- [21] L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith (Hrsg.) *Chemistry of advanced materials. An overview*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [22] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use*, Wiley, New York, **1974**.
- [23] L. Pauling, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1930**, *74*, 213.
- [24] I. G. Wenten, K. Khoiruddin, R. R. Mukti, W. Rahmah, Z. Wang, S. Kawi, *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 401.
- [25] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [26] B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819.
- [27] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
- [28] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- [29] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- [30] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913.
- [31] K. Liu, H. Li, X. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10224.

- [32] W.-Y. Gao, Y. Chen, Y. Niu, K. Williams, L. Cash, P. J. Perez, L. Wojtas, J. Cai, Y.-S. Chen, S. Ma, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2615.
- [33] Y. Jin, Y. Hu, W. Zhang, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*.
- [34] N. Houbenov, J. S. Haataja, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, J. Ruokolainen, C. F. J. Faul, O. Ikkala, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2516.
- [35] G. Zhang, X. Li, G. Chen, Y. Zhang, M. Wei, X. Chen, B. Li, Y. Wu, L. Wu, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 975.
- [36] K.-D. Zhang, J. Tian, D. Hanifi, Y. Zhang, A. C.-H. Sue, T.-Y. Zhou, L. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17913.
- [37] P. Rashidi-Ranjbar, B. Vafakish, A. Abbasi, A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 224.
- [38] S. Bhattacharya, B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2194.
- [39] A. Hazra, K. L. Gurunatha, T. K. Maji, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4824.
- [40] A. Karmakar, R. Illathvalappil, B. Anothumakkool, A. Sen, P. Samanta, A. V. Desai, S. Kurungot, S. K. Ghosh, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10667.
- [41] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397.
- [42] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [43] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [44] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382.
- [45] H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 473.
- [46] M. W. Dougill, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 831.
- [47] G. C. Pimentel, *The hydrogen bond*, Freeman, **1960**.
- [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*, 1619.
- [49] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford Univ. Press, New York, **1997**.
- [50] T. Steiner, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1998**, 891.
- [51] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52.
- [52] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244.
- [53] I. D. Brown in *Industrial Chemistry Library : Structure and Bonding in Crystals* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Elsevier, **1981**.
- [54] V. S. Minkov, V. V. Ghazaryan, E. V. Boldyreva, A. M. Petrosyan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2015**, *71*, 733.
- [55] S. Adams, *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 281.
- [56] W. F. Kuhs, M. S. Lehmann, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4312.
- [57] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model*, 2. Aufl., Oxford University Press USA - OSO, Oxford, **2016**.
- [58] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 173.

- [59] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2699.
- [60] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie. Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Pearson, Higher Education, München, Harlow, **2012**.
- [61] W. Frank, *Vorlesung: Anorganische neue Materialien*, Düsseldorf, **2019**.
- [62] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1990**, *46*, 256.
- [63] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [64] J. Bernstein, L. Shimoni, R. E. Davis, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555.
- [65] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177.
- [66] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647.
- [67] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342.
- [68] G. R. Desiraju, *IUCrJ* **2018**, *5*, 660.
- [69] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 604.
- [70] G. R. Desiraju, *IUCrJ* **2014**, *1*, 380.
- [71] G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **2010**, *122*, 667.
- [72] G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2018**, *74*, 253.
- [73] Gautam R. Desiraju, *IUCrJ* **2017**, 710.
- [74] C. B. Aakeröy, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, *53*, 569.
- [75] D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 2751.
- [76] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952.
- [77] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal engineering. A textbook*, World Scientific, Singapore, **2011**.
- [78] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [79] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19.
- [80] V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1996**, 401.
- [81] A. Nangia, *Cryst. Eng.* **2002**, *4*, 93.
- [82] A. K. Nangia, G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4100.
- [83] L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 476.
- [84] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001.
- [85] C. Zou, C.-D. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3879.
- [86] L.-C. Wang, Q.-Y. Zheng in *Hydrogen Bonded Supramolecular Structures*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**, S. 69–113.
- [87] J. Gao, Y. Cai, X. Qian, P. Liu, H. Wu, W. Zhou, D.-X. Liu, L. Li, R.-B. Lin, B. Chen, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 20563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20400.
- [88] M. Bujak, W. Frank, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 1391.

- [89] W. Frank, T. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2037.
- [90] W. Frank, G. J. Reiß, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1355.
- [91] W. Frank, G. J. Reiss, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4593.
- [92] G. J. Reiß, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **1996**.
- [93] J. Graf, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1894.
- [94] T. Hahn, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2008**.
- [95] 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.
- [96] G. Rother, H. Worzala, U. Bentrup, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1991.
- [97] A.-K. Scherer, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2021**.
- [98] M. Bujak, W. Frank, *Polyhedron* **2014**, 68, 199.
- [99] B. D. James, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 262.
- [100] T. J. Podesta, A. G. Orpen, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 681.
- [101] T. Chen, Z. Sun, S. Zhao, C. Ji, J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 266.
- [102] B. D. James, J. Mrozinski, J. Klak, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2683.
- [103] S. I. Troyanov, M. Feist, E. Kemnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 806.
- [104] L. Schröder, G. Frenzen, W. Massa, D.-H. Menz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1307.
- [105] B. D. James, M. Bakalova, J. Liesegang, W. M. Reiff, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4617.
- [106] C.-H. Peng, Y.-P. Li, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, 66, m1224.
- [107] I. Kadri, S. Elleuch, C. J. Tavares, M. Bañobre-López, M. François, W. Rekik, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 112, 107748.
- [108] L. Catti, K. Tiefenbacher, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 14589.
- [109] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1673.
- [110] W. Gong, Y. Liu, H. Li, Y. Cui, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 420, 213400.
- [111] J. Weitkamp, S. Ernst, H. Dauns, E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.* **1986**, 58, 623.
- [112] A. Hassner, I. Namboothiri, *Organic syntheses based on name reactions. A practical guide to 750 transformations*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2012**.
- [113] L. F. Tietze (Hrsg.) *Domino reactions. Concepts for efficient organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [114] M. Y. Ahmad, N. I. Basir, A. Z. Abdullah, *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, 93, 216.
- [115] L. Chen, Y. Liu, H. Zhang, Y. Li, S. Zhang, Y. Hu, H. Li, S. Yang, *React. Chem. Eng.* **2023**, 8, 1464.
- [116] X. Meng, H.-N. Wang, S.-Y. Song, H.-J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 464.
- [117] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610.

- [118] W E Ayrton, John Perry, *Proc. R. Soc. London* **1875**, 2, 171.
- [119] F. M. Ernsberger, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66, 747.
- [120] M. Eigen, L. de Maeyer, H.-C. Spatz, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1964**, 68, 19.
- [121] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2688.
- [122] N. Ignatiev, P. Barthen, B. Bredenhagen, M. K. Meyer, W. Frank, WO 2017/045745 A1, **2017**.
- [123] I. Persson, *J. Solution. Chem.* **2018**, 47, 797.
- [124] G. Giubileo, M. Magini, G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1001.
- [125] M. Magini, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1111.
- [126] W. Liu, B. Etschmann, J. Brugger, L. Spiccia, G. Foran, B. McInnes, *Chem. Geol.* **2006**, 231, 326.
- [127] M. Magini, T. Radnai, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4255.
- [128] F. Guo, L. Li, Y.-N. Zhang, J. Tong, C.-L. Song, F. Xia, W.-S. Guo, *Supramol. Chem.* **2012**, 24, 415.
- [129] P. Xydias, S. Lympelopoulou, V. Dokorou, M. Manos, J. C. Plakatouras, *Polyhedron* **2019**, 157, 341.
- [130] M. N. Zhidkova, K. E. Aysina, V. Y. Kotov, V. K. Ivanov, Y. V. Nelyubina, I. V. Ananyev, V. K. Laurinavichyute, *Electrochim. Acta* **2016**, 219, 673.
- [131] A. R. Katritzky, C. R. Palmer, F. J. Swinbourne, T. T. Tidwell, R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 636.
- [132] G. Chen, H. Su, J. Yu, Y. Yang, Y. Zhao, Z. Fu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1463.
- [133] N. Chihaoui, B. Hamdi, T. Dammak, R. Zouari, *J. Mol. Struct.* **2016**, 1123, 144.
- [134] M. K. Bhunia, S. K. Das, A. Bhaumik, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 498, 145.
- [135] E. B. Fleischer, A. E. Gebala, A. Levey, P. A. Tasker, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3042.
- [136] M. Futamata, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6933.
- [137] C.-Z. Gao, T.-S. Wang, J. Chen, F. Fei, J. Chen, Y. Zhang, B. Yang, *J. Chem. Res.* **2014**, 38, 490.
- [138] H. C. Garcia, R. Diniz, L. F. C. de Oliveira, *Polyhedron* **2013**, 53, 40.
- [139] N. Kumar, R. Kaushal, A. Chaudhary, S. Arora, P. Awasthi, *Inorg. Nano-Metal Chem.* **2018**, 48, 467.
- [140] S. Lee, I. Kevlishvili, H. J. Kulik, H.-T. Kim, Y. G. Chung, D.-Y. Koh, *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 24802.
- [141] N. T. Phan, T. T. Nguyen, A. H. Ta, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 365, 95.
- [142] N. Stojanovska, T. Kelly, M. Tahtouh, A. Beavis, S. Fu, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2014**, 28, 731.
- [143] K. Takahashi, T. Nihira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 1855.

- [144] M. D. Vedenyapina, V. V. Kuznetzov, A. S. Dmitrenok, M. E. Minyaev, N. N. Makhova, M. M. Kazakova, *Russ. Chem. Bull.* **2021**, *70*, 735.
- [145] J. W. Wright, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1362.
- [146] Y. Zhang, R. Yang, H.-M. Yin, B. Zhou, M. Hong, B. Zhu, M.-H. Qi, G.-B. Ren, *J. Mol. Struct.* **2022**, *1252*, 132150.
- [147] J.-Y. Zhao, F.-F. Xu, Z.-Q. Li, Z.-L. Gong, Y.-W. Zhong, J. Yao, *Materials* **2022**, *15*.
- [148] P. Zhu, L. Kan, X. Han, J. Feng, J. Jia, X. Zhang, *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 55.
- [149] W. Zhu, R. Zheng, Y. Zhen, Z. Yu, H. Dong, H. Fu, Q. Shi, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11038.
- [150] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [151] R. A. Heacock, L. Marion, *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 1782.
- [152] P. J. Stone, J. C. Craig, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 52.
- [153] J. S. Strukl, J. L. Walter, *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 223.
- [154] D. J. Barker, J. S. Buckleton, G. R. Clark, R. P. Cooney, C. Rickard, *J. Mol. Struct.* **1990**, *239*, 249.
- [155] H. Inoue, Y. T. Iwata, T. Kanamori, H. Miyaguchi, K. Tsujikawa, K. Kuwayama, H. Tsutsumi, M. Katagi, H. Tsuchihashi, T. Kishi, *Jpn. J. Sci. Tech. Iden.* **2004**, *9*, 165.
- [156] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, Oxford, **2011**.
- [157] G. Niedner-Schatteburg, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1008.
- [158] M. V. Vener, O. Kühn, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 240.
- [159] A. C. Pavia, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3551.
- [160] R. Savoie, P. A. Giguère, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2698.
- [161] E. Lee, J. M. Dyke, *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 375.
- [162] M. Kaledin, A. L. Kaledin, J. M. Bowman, J. Ding, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7671.
- [163] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6918.
- [164] Q. Yu, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 1399.
- [165] H. A. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5525.
- [166] Q. Yu, W. B. Carpenter, N. H. C. Lewis, A. Tokmakoff, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 7214.
- [167] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5. Aufl., John Wiley, New York, **1997**.
- [168] G. J. Reiß, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2002**, *217*, 550.
- [169] W. Preetz, W. Kuhr, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1221.

- [170] B. Jannusch, T. Mansfeldt, J. Specovius, *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **2002**, *14*, 90.
- [171] N. Tanaka, Y. Kobayashi, M. Kamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 2187.
- [172] M. Feist, S. I. Troyanov, H. Mehner, K. Witke, E. Kemnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 141.
- [173] K. Witke, K.-D. Schleinitz, M. Feist, D. Hass, M. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 215.
- [174] M. C. Smith, Y. Xiao, H. Wang, S. J. George, D. Coucouvanis, M. Koutmos, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, S. P. Cramer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5562.
- [175] S. K. Sharma, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1368.
- [176] J. Shamir, P. Sobota, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 535.
- [177] R. J. Clark, T. J. Dines, *Chem. Phys.* **1982**, *70*, 269.
- [178] J. S. Avery, C. D. Burbridge, D. Goodgame, *Spectrochim. Acta, Part A* **1968**, *24*, 1721.
- [179] C. S. Creaser, J. Creighton, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, *41*, 469.
- [180] P. J. McCarthy, I. M. Walker, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1983**, *39*, 827.
- [181] S. A. Cotton, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc., A* **1971**, 1693.
- [182] D. M. Adams, M. A. Hooper, *Dalton Trans.* **1972**, *0*, 160.
- [183] S. I. Al-Resayes, M. Azam, M. Alam, R. Suresh Kumar, S. F. Adil, *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, *21*, 481.
- [184] H. Chebbi, A. A. Hajem, A. Driss, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, e333-e334.
- [185] S. Dou, H. Fuess, H. Paulus, A. Weiss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 174.
- [186] H. Ishihara, S. Dou, K. Horiuchi, V. G. . Krishnan, H. Paulus, H. Fuess, A. Weiss, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1996**, *51*, 1027.
- [187] M. van Megen, A. Jablonka, G. J. Reiss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2014**, *69*, 753.
- [188] J. Heimert, F. Morsbach, M. Kleinschmidt, G. J. Reiss, *Solids* **2022**, *3*, 385.
- [189] G. J. Reiss, M. van Megen, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2012**, *67*, 447.
- [190] M. van Megen, G. Reiss, *Inorganics* **2013**, *1*, 3.
- [191] X. Huang, B. J. Braams, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 44308.
- [192] Q. Yu, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 5259.
- [193] F. Dahms, R. Costard, E. Pines, B. P. Fingerhut, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10600.
- [194] R. Janoschek, E. G. Weidemann, H. Pfeiffer, G. Zundel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2387.
- [195] K. Molčanov, J. Stare, M. V. Vener, B. Kojić-Prodić, G. Mali, J. Grdadolnik, V. Mohaček-Grošev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 998.
- [196] J.-O. Lundgren, I. Olovsson, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1068.
- [197] K. Johnson, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1998**, 1479.
- [198] M. Kaledin, C. A. Wood, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2525.

- [199] W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreger, W. N. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 606.
- [200] I. Mkaouar, N. Karâa, B. Hamdi, R. Zouari, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1115*, 161.
- [201] S.-S. Yu, H.-R. Zhao, H. Zhang, H.-B. Duan, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 16643.
- [202] X. Zhang, Z. Wei, Y. Cao, M. Li, J. Zhang, H. Cai, *J. Coord. Chem.* **2020**, *73*, 417.
- [203] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 192.
- [204] *The chemical bond in inorganic chemistry: The bond valence model: IUCr Monographs on Crystallography 12: International Union of Crystallography*, **2002**.
- [205] T. Malcherek, J. Schlüter, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2007**, *63*, 157.
- [206] M. Ekimova, C. Kleine, J. Ludwig, M. Ochmann, T. E. G. Agrenius, E. Kozari, D. Pines, E. Pines, N. Huse, P. Wernet et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211066; *Angew. Chem.* **2022**, *134*.
- [207] D. J. Stasko, K. J. Perzynski, M. A. Wasil, *Chem. Commun.* **2004**, 708.
- [208] I. Bernal, S. F. Watkins, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2014**, *70*, 566.
- [209] D. Yu, D. Xue, H. Ratajczak, *Physica B* **2006**, *371*, 170.
- [210] B. F. Ali, R. Al-Far, S. F. Haddad, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2012**, *68*, o3066.
- [211] L. M. Belandria, G. E. Delgado, A. J. Mora, L. E. Seijas, T. González, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, o245.
- [212] D. Cincić, B. Kaitner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2008**, *64*, o561-5.
- [213] A.-K. Scherer, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2019**.
- [214] J. Agirre, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2017**, *73*, 171.
- [215] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.
- [216] J. A. Mejías, S. Lago, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7306.
- [217] R. Thomas, P. Devaux, M. Rivenet, N. Henry, F. Abraham, *ACS Omega* **2020**, *5*, 21260.
- [218] W. Zhong, J. A. Parkinson, S. Parsons, I. D. H. Oswald, R. A. Coxall, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3561.
- [219] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [220] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130.
- [221] L. Antolini, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini, G. Marcotrigiano, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *58*, 193.
- [222] G. M. Sheldrick, *High-resolution structure refinement*, IUCr, **1998**.
- [223] B. Castro Agudelo, J. C. Cárdenas, M. A. Macías, C. Ochoa-Puentes, C. A. Sierra, *Acta Cryst E* **2017**, *73*, 1287.
- [224] P. Müller, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2001**.
- [225] P. Müller, I. Usón, V. Hensel, A. D. Schlüter, G. M. Sheldrick, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 778.
- [226] J. R. Hoyland, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2775.
- [227] S. Saebø, F. R. Cordell, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1983**, *104*, 221.

- [228] A. Angeloni, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2001**, 343.
- [229] D. Krishna Kumar, A. Ballabh, D. A. Jose, P. Dastidar, A. Das, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 651.
- [230] A. K. S. M. Valdo, A. M. Sarotti, F. T. Martins, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5960.
- [231] V. Balamurugan, M. S. Hundal, R. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1683.
- [232] C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálinkó, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 145.
- [233] E. F. Dowler, *Projektarbeit*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **1999**.
- [234] E. Wicke, M. Eigen, Ackermann T., *Z. Phys. Chem.* **1954**, *1*, 340.
- [235] R. J. DiRisio, J. M. Finney, L. C. Dzugan, L. R. Madison, A. B. McCoy, *J. Phys. A: Gen. Phys.* **2021**, *125*, 7185.
- [236] M. D. Newton, S. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4971.
- [237] M. Rafizadeh, V. Amani, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m90-m91.
- [238] M. Rafizadeh, M. Ranjbar, V. Amani, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, m479-m481.
- [239] M. Rafizadeh, M. Ranjbar, V. Amani, *Anal. Sci. X* **2005**, *21*, X113-X114.
- [240] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [241] T. P. Tauer, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10475.
- [242] J. N. Wacker, S. Y. Han, A. V. Murray, N. A. Vanagas, J. A. Bertke, J. M. Sperling, R. G. Surbella, K. E. Knope, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10578.
- [243] S. Klein, E. Kochanski, A. Strich, A. J. Sadlej, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4799.
- [244] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2150.
- [245] I. Ullah, F. Xiang, Y. Li, J. Huang, M. Ans, J. Iqbal, Z. Zhang, S. Xiang, E. Khan, *ChemistrySelect* **2023**, *8*, e202301680.
- [246] M. Wells, J. Hempel, S. Adhikari, Q. Wang, D. Allen, A. Costello, C. Bowen, S. Parkin, C. Sutton, A. J. Huckaba, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17746.
- [247] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4257.
- [248] A. Stefánsson, K. H. Lemke, T. M. Seward, *Chem. Geol.* **2019**, *524*, 77.
- [249] N. Sakhæe, *Biomed. j. sci. technol. res.* **2023**, *50*, 41501.
- [250] H. S. Wilkinson, W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m1397-m1399.
- [251] T. Sahbani, W. Smirani Sta, S. S Al-Deyab, M. Rzaigui, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, *67*, m1079.
- [252] Y. Du, H. Li, Z. Wang, M. Zhang, K. Liu, Y. Liu, R. Chen, L. Wang, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1196*, 828.
- [253] G. J. Reiss, M. Wyshusek, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2022**, *237*, 121.
- [254] R. Kruszynski, D. Wyrzykowski, E. Styczeń, L. Chmurzyński, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m2279-m2280.

- [255] A. Boudjarda, K. Bouchouit, S. Arroudj, S. Bouacida, H. Merazig, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2015**, *71*, m273-4.
- [256] G. L. Reiss, *J. Struct. Chem.* **2012**, *53*, 403.
- [257] B. Dolling, A. L. Gillon, A. G. Orpen, J. Starbuck, X.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 567.
- [258] M. Hołyńska, M. Korabik, M. Kubiak, *Polyhedron* **2010**, *29*, 530.
- [259] B. D. James, J. Liesegang, M. Bakalova, W. M. Reiff, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2054.
- [260] H. Nakajima, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Sato, B. K. Breedlove, R. Ishikawa, S. Kawata, Q. Wan, M. Wakizaka, M. Yamashita, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 116.
- [261] P. Pelagatti, A. Bacchi, M. Balordi, A. Caneschi, M. Giannetto, C. Pelizzi, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, F. Ugozzoli, *Chem. Ber.* **2007**, *2007*, 162.
- [262] B. Zhang, *CCDC 240838: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Center, **2009**.
- [263] T. Chen, Z. Sun, S. Zhao, C. Ji, J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 266.
- [264] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [265] C. S. Creaser, J. Creighton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 469.
- [266] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A* **1966**, *0*, 1707.
- [267] L. Ojamäe, I. Shavitt, S. J. Singer, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5547.
- [268] M. Bujak, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1295.
- [269] R. Ortwein, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 10.
- [270] S. F. Parker, K. P. J. Williams, T. Smith, A. J. Ramirez-Cuesta, L. L. Daemen, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5844.
- [271] Y. M. Bosworth, R. J. H. Clark, *Dalton Trans.* **1974**, *0*, 1749.
- [272] K. Witke, K.-D. Schleinitz, M. Feist, D. Hass, M. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 215.
- [273] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814.
- [274] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [275] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [276] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [277] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [278] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [279] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
- [280] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [281] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [282] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [283] H. S. Yu, X. He, S. L. Li, D. G. Truhlar, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5032.
- [284] A. I. Boldyrev, M. Gutowski, J. Simons, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 497.

- [285] A. V. Voit, E. I. Voit, V. I. Sergienko, *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*, 838.
- [286] X. Liu, Y. Li, B. Wang, C. Wang, *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *251*, 119435.
- [287] X. Liu, J. Hu, C. Wang, *Chem. Ber.* **2022**, *2022*, e202100802.
- [288] R. Cui, C. Wang, *J. Raman Spectrosc.* **2021**, *52*, 1148.
- [289] C. Wang, X. Chen, Y. Gong, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 1640.
- [290] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519.
- [291] Da Chen, S. Hao, G. Zhou, C. Deng, Q. Liu, S. Ma, C. Wolverton, J. Zhao, Z. Xia, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15602.
- [292] H. Ishihara, S. Dou, T. M. Gesing, H. Paulus, H. Fuess, A. Weiss, *J. Mol. Struct.* **1998**, *471*, 175.
- [293] J. Lin, K. Liu, H. Ruan, N. Sun, X. Chen, J. Zhao, Z. Guo, Q. Liu, W. Yuan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 198.
- [294] D. A. Rankin, B. R. Penfold, J. E. Fergusson, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 871.
- [295] G. Job, R. Rüffler in *Lehrbuch* (Hrsg.: G. Job, R. Rüffler), Springer Spektrum, Wiesbaden, Heidelberg, **2021**, S. 409–423.
- [296] A. W. Kleij, L. Martínez-Rodríguez, G. Fiorani, C. Martín in *RSC green chemistry, Vol. 38* (Hrsg.: M. North), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2016**, S. 373–406.
- [297] P. Salehi, M. M. Khodaei, M. A. Zolfigol, S. Sirouszadeh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1863.
- [298] P. Salehi, M. M. Khodaei, M. A. Zolfigol, A. Keyvan, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 3041.
- [299] H. Eshghi, M. Bakavoli, H. Moradi, *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 1423.
- [300] F. Shirini, M. A. Zolfigol, A.-R. Abri, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 17.
- [301] T. Laue, A. Plagens in *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie* (Hrsg.: T. Laue, A. Plagens), Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1994**, S. 124–128.
- [302] A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1157.
- [303] K. Narasaka, K. Soai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1974**, *3*, 1223.
- [304] S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, *1994*, 689.
- [305] S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6815.
- [306] R. Qiu, G. Zhang, Y. Zhu, X. Xu, L. Shao, Y. Li, D. An, S. Yin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6488.
- [307] E. Yazdani, K. Azizi, A. Nakisa, A. Heydari, *Org. Chem. Res.* **2015**, *1*, 27.
- [308] Z. Wang, *Comprehensive organic name reactions and reagents*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [309] T. Sato, Y. Wakahara, J. Otera, H. Nozaki, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4028.
- [310] M. K. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2013**.
- [311] *MestReNova*, Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain, **2020**.
- [312] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [313] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, *Gaussian 16*, Gaussian, Inc., Wallingford, **2016**.

- [314] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2008**.
- [315] *APEX2*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [316] *CrysAlisPRO*, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, **2014**.
- [317] *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [318] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [319] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3.
- [320] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3.
- [321] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281.
- [322] K. Brandenburg, *DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System. Ver. 4.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2015**.

## 10 Abkürzungsverzeichnis

MOF	Metal Organic Framework
COF	Covalent Organic Framework
HOF	Hydrogen-bonded Organic Framework
SBU	Secondary Building Units
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
COD	Crystallography Open Database
CSD	Cambridge Structural Database
IR	Infrarot

## 11 Anhang

Tabelle 129: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
C11	0,93866(8)	0,73844(8)	0,47232(5)	0,03047(18)
C12	0,36421(7)	0,32814(6)	0,30912(4)	0,01824(14)
C13	0,25374(7)	0,25243(6)	0,01481(4)	0,01789(14)
Rh1	0,80795(2)	0,28395(2)	0,14408(2)	0,01068(6)
C14	0,57022(6)	0,15580(6)	0,14398(4)	0,01337(13)
C15	0,82569(7)	0,45262(6)	0,25102(4)	0,01529(14)
C16	1,04540(6)	0,41171(6)	0,14310(4)	0,01319(13)
C17	0,87789(7)	0,16693(6)	0,25277(4)	0,01579(14)
C18	0,74147(7)	0,40282(6)	0,03717(4)	0,01770(14)
C19	0,78971(7)	0,11545(6)	0,03793(4)	0,01745(14)
N1	0,6457(3)	0,2773(2)	0,37573(15)	0,0199(5)
H1	0,682(3)	0,298(3)	0,3288(12)	0,030*
H2	0,627(3)	0,1863(8)	0,374(2)	0,030*
H3	0,5625(16)	0,287(3)	0,368(2)	0,030*
C1	0,7530(3)	0,3620(3)	0,45504(17)	0,0206(6)
H1A	0,782419	0,460200	0,448064	0,025*
H1B	0,837072	0,340389	0,461569	0,025*
C2	0,6993(3)	0,3384(3)	0,53665(17)	0,0197(6)
C3	0,8221(3)	0,4218(3)	0,61374(19)	0,0250(7)
H3A	0,797835	0,386559	0,666936	0,030*
H3B	0,906326	0,406406	0,607702	0,030*
C4	0,5753(3)	0,3789(3)	0,53317(19)	0,0266(7)
H4A	0,599953	0,471770	0,517766	0,040*
H4B	0,553207	0,376561	0,589646	0,040*
H4C	0,493031	0,314367	0,489881	0,040*
C5	0,6532(4)	0,1866(3)	0,5502(2)	0,0344(8)
H5A	0,578008	0,128938	0,500666	0,052*
H5B	0,618455	0,173132	0,602594	0,052*
H5C	0,733790	0,161084	0,555916	0,052*
N2	0,8589(3)	0,5727(3)	0,62380(17)	0,0261(6)
H4	0,939(2)	0,618(3)	0,6659(15)	0,039*
H5	0,882(3)	0,613(3)	0,5770(13)	0,039*
H6	0,787(2)	0,590(3)	0,637(2)	0,039*
N3	0,5165(2)	0,4417(2)	0,15936(15)	0,0155(5)
H7	0,457(2)	0,372(2)	0,1170(13)	0,023*
H8	0,6001(15)	0,434(3)	0,1777(18)	0,023*
H9	0,472(3)	0,430(3)	0,2031(12)	0,023*
C6	0,5469(3)	0,5766(3)	0,12657(17)	0,0164(6)
H6A	0,473341	0,564790	0,073854	0,020*
H6B	0,638556	0,607162	0,110791	0,020*
C7	0,5516(3)	0,6878(2)	0,19274(17)	0,0144(5)
C8	0,6132(3)	0,8281(3)	0,16317(18)	0,0201(6)
H8A	0,606591	0,896771	0,203818	0,024*

## Anhang

H8B	0,714457	0,852374	0,167135	0,024*
C9	0,4040(3)	0,6583(3)	0,20503(19)	0,0219(6)
H9A	0,342357	0,658072	0,150243	0,033*
H9B	0,409112	0,729282	0,248174	0,033*
H9C	0,366047	0,568440	0,224540	0,033*
C10	0,6504(3)	0,6955(3)	0,27926(18)	0,0231(6)
H10A	0,610009	0,611074	0,304196	0,035*
H10B	0,661882	0,774319	0,318584	0,035*
H10C	0,742390	0,705853	0,270291	0,035*
N4	0,5456(2)	0,8401(2)	0,07390(15)	0,0172(5)
H10	0,4531(9)	0,784(2)	0,0532(18)	0,026*
H11	0,559(3)	0,9288(10)	0,0695(19)	0,026*
H12	0,592(3)	0,820(3)	0,0370(15)	0,026*
N5	0,1070(2)	0,1299(2)	0,16106(15)	0,0169(5)
H13	0,037(2)	0,144(3)	0,1795(18)	0,025*
H14	0,1843(19)	0,165(3)	0,2060(13)	0,025*
H15	0,134(3)	0,180(3)	0,1187(13)	0,025*
C11	0,0542(3)	-0,0194(3)	0,12931(18)	0,0201(6)
H11A	0,086261	-0,030326	0,076693	0,024*
H11B	-0,050061	-0,059242	0,113546	0,024*
C12	0,1049(3)	-0,0988(3)	0,19581(17)	0,0153(6)
C13	0,0209(3)	-0,2533(3)	0,16680(18)	0,0223(6)
H13A	0,061376	-0,302942	0,207475	0,027*
H13B	-0,077197	-0,276994	0,171223	0,027*
C14	0,0744(3)	-0,0693(3)	0,28233(19)	0,0271(7)
H14A	-0,022534	-0,076097	0,272689	0,041*
H14B	0,139982	0,023371	0,309961	0,041*
H14C	0,086228	-0,136239	0,319637	0,041*
C15	0,2625(3)	-0,0596(3)	0,2070(2)	0,0270(7)
H15A	0,280498	-0,081132	0,151695	0,040*
H15B	0,294247	-0,111380	0,249272	0,040*
H15C	0,313879	0,038845	0,227212	0,040*
N6	0,0169(2)	-0,3051(2)	0,07708(15)	0,0171(5)
H16	0,0941(19)	-0,258(3)	0,0574(18)	0,026*
H17	0,002(3)	-0,3952(9)	0,0758(19)	0,026*
H18	-0,0604(19)	-0,304(3)	0,0404(15)	0,026*
O1	0,6345(3)	0,0102(3)	0,35936(15)	0,0406(6)
H19	0,6718(16)	-0,010(4)	0,4048(11)	0,081(17)*
H20	0,697(2)	0,032(5)	0,3327(15)	0,085(18)*
O2	0,8059(3)	-0,0393(3)	0,49000(19)	0,0543(7)
H21	0,882(3)	0,029(3)	0,506(3)	0,081*
H22	0,834(4)	-0,100(3)	0,481(3)	0,081*

## Anhang

Tabelle 130: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0339(4)	0,0270(4)	0,0308(4)	0,0142(3)	0,0048(3)	0,0049(3)
C12	0,0167(3)	0,0193(3)	0,0168(3)	0,0059(3)	0,0030(3)	0,0009(3)
C13	0,0160(3)	0,0179(3)	0,0182(3)	0,0050(3)	0,0045(3)	0,0027(3)
Rh1	0,01035(11)	0,00889(10)	0,01217(11)	0,00312(8)	0,00291(8)	0,00154(8)
C14	0,0093(3)	0,0106(3)	0,0195(3)	0,0027(2)	0,0044(3)	0,0024(2)
C15	0,0166(3)	0,0129(3)	0,0161(3)	0,0059(3)	0,0044(3)	-0,0012(2)
C16	0,0100(3)	0,0103(3)	0,0189(3)	0,0030(2)	0,0048(3)	0,0025(2)
C17	0,0160(3)	0,0152(3)	0,0167(3)	0,0069(3)	0,0031(3)	0,0055(3)
C18	0,0159(3)	0,0143(3)	0,0181(3)	0,0030(3)	-0,0008(3)	0,0066(3)
C19	0,0210(3)	0,0115(3)	0,0179(3)	0,0023(3)	0,0098(3)	-0,0018(3)
N1	0,0205(13)	0,0240(12)	0,0157(13)	0,0095(11)	0,0047(10)	0,0029(10)
C1	0,0179(15)	0,0222(14)	0,0174(15)	0,0059(12)	0,0005(12)	-0,0011(12)
C2	0,0238(16)	0,0218(14)	0,0151(15)	0,0116(13)	0,0038(12)	0,0010(12)
C3	0,0243(16)	0,0309(16)	0,0213(16)	0,0145(14)	0,0029(13)	0,0007(13)
C4	0,0198(16)	0,0384(18)	0,0198(16)	0,0127(14)	0,0014(13)	-0,0052(13)
C5	0,056(2)	0,0272(17)	0,0216(17)	0,0171(16)	0,0109(16)	0,0070(13)
N2	0,0184(14)	0,0302(14)	0,0231(15)	0,0056(12)	0,0018(11)	-0,0080(11)
N3	0,0174(13)	0,0126(11)	0,0173(13)	0,0064(10)	0,0050(10)	0,0025(9)
C6	0,0196(15)	0,0131(13)	0,0191(15)	0,0072(12)	0,0080(12)	0,0052(11)
C7	0,0138(14)	0,0111(12)	0,0172(14)	0,0047(11)	0,0026(11)	0,0009(11)
C8	0,0211(15)	0,0155(13)	0,0195(15)	0,0048(12)	0,0014(12)	0,0024(11)
C9	0,0248(16)	0,0249(15)	0,0258(16)	0,0164(13)	0,0127(13)	0,0108(13)
C10	0,0276(17)	0,0181(14)	0,0193(16)	0,0082(13)	-0,0010(13)	0,0008(12)
N4	0,0178(12)	0,0117(11)	0,0200(13)	0,0032(10)	0,0050(10)	0,0045(10)
N5	0,0168(13)	0,0137(11)	0,0194(13)	0,0062(10)	0,0026(10)	0,0016(10)
C11	0,0265(16)	0,0116(13)	0,0199(15)	0,0064(12)	0,0035(13)	-0,0004(11)
C12	0,0168(14)	0,0129(13)	0,0161(14)	0,0056(11)	0,0044(11)	0,0027(11)
C13	0,0277(17)	0,0162(14)	0,0239(16)	0,0065(13)	0,0120(13)	0,0073(12)
C14	0,0361(18)	0,0262(16)	0,0219(16)	0,0131(14)	0,0108(14)	0,0070(13)
C15	0,0236(16)	0,0260(16)	0,0315(18)	0,0125(14)	0,0031(14)	0,0009(13)
N6	0,0164(13)	0,0115(11)	0,0208(13)	0,0033(10)	0,0039(10)	0,0014(10)
O1	0,0448(15)	0,0496(15)	0,0300(14)	0,0300(14)	-0,0007(13)	-0,0220(12)
O2	0,066(2)	0,0434(16)	0,0612(19)	0,0331(15)	0,0107(16)	0,0010(15)

Tabelle 131: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ,( $<1$ )
Br1	0,78128(5)	0,15083(3)	0,57679(3)	0,01832(12)	
Br2	0,24508(5)	0,12900(3)	0,11382(3)	0,01705(12)	
Br3	0,75351(5)	0,36678(3)	0,38557(3)	0,01607(12)	
Br4	0,78027(6)	0,65808(3)	0,06103(3)	0,02156(13)	
Rh1	0,76744(4)	0,03518(2)	0,22646(2)	0,01136(10)	
Br5	0,64318(5)	-0,03978(3)	0,31109(3)	0,01774(12)	

## Anhang

Br6	0,93905(6)	-0,04543(3)	0,27281(3)	0,02114(13)
Br7	0,64378(5)	-0,07939(3)	0,09813(3)	0,01640(12)
Br8	0,59269(5)	0,11220(3)	0,18257(3)	0,01782(12)
Br9	0,89268(5)	0,15585(3)	0,34993(3)	0,01623(12)
Br10	0,89232(5)	0,10842(3)	0,14238(3)	0,02132(13)
Rh2	0,24263(4)	0,48166(2)	0,28777(2)	0,01252(10)
Br11	0,08536(5)	0,43449(3)	0,36247(3)	0,01867(12)
Br12	0,11638(5)	0,35898(3)	0,16877(3)	0,01804(12)
Br13	0,38167(6)	0,38747(3)	0,35070(3)	0,02221(13)
Br14	0,37133(5)	0,59924(3)	0,41382(3)	0,01766(12)
Br15	0,10551(6)	0,57594(3)	0,22349(3)	0,02187(13)
Br16	0,40133(6)	0,52872(3)	0,20968(4)	0,02493(14)
N1	0,9281(4)	-0,1327(3)	0,0794(3)	0,0169(10)
H1	0,901(5)	-0,1911(4)	0,069(3)	0,025*
H2	0,858(3)	-0,125(3)	0,038(2)	0,025*
H3	0,917(5)	-0,108(3)	0,1284(17)	0,025*
C1	1,0636(5)	-0,0957(3)	0,0775(3)	0,0177(12)
H1A	1,100402	-0,039465	0,117331	0,021*
H1B	1,058159	-0,085685	0,019917	0,021*
C2	1,1566(5)	-0,1555(3)	0,1016(3)	0,0134(11)
C3	1,2995(5)	-0,1059(3)	0,1197(3)	0,0184(12)
H3A	1,327473	-0,065726	0,175019	0,022*
H3B	1,355661	-0,147653	0,125356	0,022*
C4	1,1190(5)	-0,2350(3)	0,0304(3)	0,0193(12)
H4A	1,131477	-0,216999	-0,020780	0,029*
H4B	1,0266	-0,264324	0,01844	0,029*
H4C	1,175014	-0,274338	0,04793	0,029*
C5	1,1483(5)	-0,1859(3)	0,1833(3)	0,0195(12)
H5A	1,059351	-0,220634	0,173434	0,029*
H5B	1,167942	-0,135756	0,228771	0,029*
H5C	1,212194	-0,220745	0,199633	0,029*
N2	1,3262(5)	-0,0550(3)	0,0549(3)	0,0156(9)
H4	1,304(5)	-0,0033(16)	0,058(3)	0,023*
H5	1,4139(11)	-0,046(3)	0,062(3)	0,023*
H6	1,282(4)	-0,084(3)	0,0010(12)	0,023*
N3	0,6001(5)	0,1658(3)	0,3853(3)	0,0166(10)
H7	0,664(4)	0,209(2)	0,381(3)	0,025*
H8	0,630(5)	0,155(3)	0,4381(13)	0,025*
H9	0,590(5)	0,120(2)	0,344(2)	0,025*
C6	0,4738(5)	0,1917(3)	0,3754(3)	0,0177(12)
H6A	0,442419	0,204977	0,318351	0,021*
H6B	0,490246	0,245151	0,417435	0,021*
C7	0,3653(5)	0,1238(3)	0,3866(3)	0,0156(11)
C8	0,2436(6)	0,1586(3)	0,3807(3)	0,0209(12)
H8A	0,175909	0,113942	0,389711	0,025*
H8B	0,267055	0,208974	0,427516	0,025*
C9	0,3293(5)	0,0408(3)	0,3200(3)	0,0210(12)

## Anhang

H9A	0,308558	0,054579	0,263326	0,031*
H9B	0,252537	0,001238	0,324317	0,031*
H9C	0,403823	0,013634	0,329586	0,031*
C10	0,4062(6)	0,1027(4)	0,4742(3)	0,0240(13)
H10A	0,336047	0,057848	0,479157	0,036*
H10B	0,421951	0,154601	0,517015	0,036*
H10C	0,487086	0,082239	0,483122	0,036*
N4	0,1841(5)	0,1850(3)	0,3000(3)	0,0190(10)
H10	0,177(5)	0,150(3)	0,2506(17)	0,029*
H11	0,0965(11)	0,181(3)	0,290(3)	0,029*
H12	0,208(5)	0,2388(13)	0,290(3)	0,029*
N5	0,8139(5)	0,3076(3)	0,2058(3)	0,0174(10)
H13	0,797(5)	0,312(3)	0,2560(17)	0,026*
H14	0,775(5)	0,2508(10)	0,184(3)	0,026*
H15	0,9024(9)	0,315(3)	0,218(3)	0,026*
C11	0,7741(5)	0,3721(3)	0,1550(3)	0,0199(12)
H11A	0,821574	0,374551	0,112856	0,024*
H11B	0,802879	0,429389	0,193117	0,024*
C12	0,6245(5)	0,3550(3)	0,1075(3)	0,0154(11)
C13	0,5497(5)	0,3473(3)	0,1724(3)	0,0176(12)
H13A	0,57167	0,300658	0,202353	0,021*
H13B	0,579581	0,401743	0,215021	0,021*
C14	0,5783(6)	0,2731(3)	0,0387(3)	0,0231(13)
H14A	0,484782	0,265016	0,007577	0,035*
H14B	0,590898	0,223433	0,065065	0,035*
H14C	0,629572	0,278341	-0,000421	0,035*
C15	0,6072(6)	0,4327(3)	0,0677(4)	0,0272(13)
H15A	0,663169	0,440034	0,031467	0,041*
H15B	0,632319	0,484315	0,112322	0,041*
H15C	0,514898	0,423997	0,03346	0,041*
N6	0,4038(5)	0,3288(3)	0,1328(3)	0,0171(10)
H16	0,377(5)	0,347(3)	0,0834(16)	0,026*
H17	0,360(5)	0,2724(10)	0,119(3)	0,026*
H18	0,365(5)	0,351(3)	0,169(2)	0,026*
N7	1,0705(5)	0,6457(3)	0,4188(3)	0,0173(10)
H19	1,138(3)	0,638(3)	0,461(2)	0,026*
H20	1,061(5)	0,612(3)	0,3684(16)	0,026*
H21	1,091(5)	0,7008(11)	0,411(3)	0,026*
C16	0,9549(5)	0,6277(3)	0,4501(3)	0,0177(11)
H16A	0,979305	0,661014	0,508561	0,021*
H16B	0,932769	0,56578	0,452115	0,021*
C17	0,8345(5)	0,6503(3)	0,3952(3)	0,0199(12)
C18	0,7255(6)	0,6358(3)	0,4369(4)	0,0266(14)
H18A	0,758402	0,674061	0,493525	0,032*
H18B	0,64938	0,654443	0,402702	0,032*
C19	0,7865(6)	0,5958(4)	0,3062(3)	0,0267(13)
H19A	0,702771	0,606497	0,27426	0,040*

## Anhang

H19B	0,774021	0,534732	0,309314	0,040*	
H19C	0,851953	0,611028	0,277629	0,040*	
C20	0,8632(6)	0,7469(3)	0,3935(4)	0,0270(13)	
H20A	0,927162	0,75995	0,36342	0,041*	
H20B	0,899342	0,780355	0,451623	0,041*	
H20C	0,781492	0,76184	0,364325	0,041*	
N8	0,6769(5)	0,5461(3)	0,4473(3)	0,0196(10)	
H22	0,5906(15)	0,533(3)	0,444(3)	0,029*	
H23	0,684(5)	0,501(2)	0,412(3)	0,029*	
H24	0,718(5)	0,537(3)	0,4994(14)	0,029*	
O1	0,8859(4)	-0,0003(3)	0,4892(2)	0,0244(9)	
H25	0,967(2)	0,012(8)	0,499(9)	0,037*	0,5
H26	0,841(5)	-0,011(4)	0,4383(10)	0,037*	
H27	0,884(6)	0,044(2)	0,519(3)	0,037*	
O2	0,8866(5)	0,5044(3)	-0,0241(3)	0,0355(11)	
H28	0,852(6)	0,502(4)	-0,0754(10)	0,053*	
H29	0,866(7)	0,545(4)	-0,002(4)	0,053*	
H30	0,967(6)	0,485(13)	0,005(15)	0,13(8)*	0,5
O3	0,6702(5)	0,7568(3)	0,2013(3)	0,0368(11)	
H31	0,706(6)	0,8080(12)	0,205(4)	0,055*	
H32	0,696(6)	0,729(4)	0,166(3)	0,055*	
O4	0,4339(5)	0,7239(3)	0,1923(3)	0,0352(11)	
H33	0,421(7)	0,6709(7)	0,189(4)	0,053*	
H34	0,436(7)	0,748(4)	0,243(2)	0,053*	
H35	0,516(3)	0,732(4)	0,193(4)	0,053*	
O5	0,4165(4)	0,7696(2)	0,3333(2)	0,0278(10)	
H36	0,363(4)	0,793(3)	0,348(4)	0,042*	
H37	0,382(6)	0,725(2)	0,346(4)	0,042*	

Tabelle 132: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Br1	0,0177(3)	0,0186(3)	0,0197(3)	0,0048(2)	0,0066(2)	0,0055(2)
Br2	0,0189(3)	0,0150(3)	0,0179(3)	0,0045(2)	0,0066(2)	0,0033(2)
Br3	0,0167(3)	0,0160(3)	0,0165(3)	0,0053(2)	0,0062(2)	0,0029(2)
Br4	0,0203(3)	0,0183(3)	0,0268(3)	0,0041(2)	0,0082(3)	0,0064(2)
Rh1	0,0106(2)	0,0136(2)	0,01141(19)	0,00426(17)	0,00505(17)	0,00247(15)
Br5	0,0198(3)	0,0180(3)	0,0197(3)	0,0047(2)	0,0118(2)	0,0063(2)
Br6	0,0194(3)	0,0263(3)	0,0192(3)	0,0145(2)	0,0042(2)	0,0010(2)
Br7	0,0137(3)	0,0178(3)	0,0160(3)	0,0042(2)	0,0041(2)	-0,0016(2)
Br8	0,0152(3)	0,0150(3)	0,0217(3)	0,0062(2)	0,0020(2)	0,0036(2)
Br9	0,0138(3)	0,0181(3)	0,0160(2)	0,0040(2)	0,0052(2)	-0,0006(2)
Br10	0,0164(3)	0,0314(3)	0,0136(3)	-0,0024(2)	0,0061(2)	0,0045(2)
Rh2	0,0114(2)	0,0114(2)	0,0164(2)	0,00380(17)	0,00628(18)	0,00244(15)
Br11	0,0161(3)	0,0226(3)	0,0166(3)	-0,0002(2)	0,0077(2)	0,0031(2)
Br12	0,0140(3)	0,0195(3)	0,0192(3)	0,0027(2)	0,0066(2)	-0,0023(2)

Anhang

Br13	0,0173(3)	0,0150(3)	0,0313(3)	0,0072(2)	0,0014(3)	0,0036(2)
Br14	0,0156(3)	0,0156(3)	0,0206(3)	0,0032(2)	0,0059(2)	0,0000(2)
Br15	0,0281(4)	0,0244(3)	0,0204(3)	0,0174(3)	0,0101(3)	0,0078(2)
Br16	0,0270(4)	0,0162(3)	0,0393(3)	0,0039(2)	0,0247(3)	0,0026(2)
N1	0,014(3)	0,018(2)	0,020(2)	0,005(2)	0,009(2)	0,0018(19)
C1	0,017(3)	0,017(3)	0,024(3)	0,005(2)	0,012(3)	0,006(2)
C2	0,012(3)	0,019(3)	0,011(2)	0,005(2)	0,005(2)	0,001(2)
C3	0,017(3)	0,023(3)	0,015(3)	0,009(2)	0,001(2)	0,004(2)
C4	0,022(3)	0,018(3)	0,019(3)	0,002(2)	0,012(3)	0,001(2)
C5	0,018(3)	0,028(3)	0,015(3)	0,010(3)	0,005(2)	0,008(2)
N2	0,011(3)	0,015(2)	0,018(2)	0,002(2)	0,003(2)	0,0005(18)
N3	0,015(3)	0,022(3)	0,016(2)	0,009(2)	0,008(2)	0,0053(19)
C6	0,012(3)	0,014(3)	0,026(3)	0,005(2)	0,004(2)	0,003(2)
C7	0,011(3)	0,017(3)	0,018(3)	0,001(2)	0,006(2)	0,005(2)
C8	0,021(3)	0,027(3)	0,019(3)	0,010(3)	0,010(3)	0,003(2)
C9	0,019(3)	0,017(3)	0,022(3)	0,001(2)	0,002(3)	0,001(2)
C10	0,015(3)	0,037(3)	0,017(3)	0,001(3)	0,003(3)	0,007(2)
N4	0,010(3)	0,022(3)	0,022(2)	0,006(2)	0,002(2)	-0,002(2)
N5	0,012(3)	0,021(2)	0,020(2)	0,004(2)	0,006(2)	0,0023(19)
C11	0,015(3)	0,019(3)	0,027(3)	0,003(2)	0,009(3)	0,006(2)
C12	0,012(3)	0,015(3)	0,019(3)	0,001(2)	0,007(2)	0,001(2)
C13	0,018(3)	0,022(3)	0,014(3)	0,009(2)	0,005(2)	0,001(2)
C14	0,026(4)	0,026(3)	0,019(3)	0,011(3)	0,007(3)	0,005(2)
C15	0,022(4)	0,026(3)	0,036(3)	0,006(3)	0,009(3)	0,013(3)
N6	0,016(3)	0,019(2)	0,019(2)	0,006(2)	0,009(2)	0,0021(19)
N7	0,014(3)	0,018(2)	0,024(2)	0,007(2)	0,010(2)	0,005(2)
C16	0,014(3)	0,024(3)	0,016(3)	0,005(2)	0,006(2)	0,006(2)
C17	0,018(3)	0,016(3)	0,025(3)	0,006(2)	0,006(3)	0,000(2)
C18	0,025(4)	0,016(3)	0,045(4)	0,007(3)	0,017(3)	0,007(3)
C19	0,017(4)	0,033(3)	0,025(3)	0,002(3)	0,000(3)	0,008(3)
C20	0,018(4)	0,021(3)	0,042(4)	0,005(3)	0,008(3)	0,009(3)
N8	0,019(3)	0,016(2)	0,027(3)	0,005(2)	0,013(2)	0,0045(19)
O1	0,024(3)	0,028(2)	0,024(2)	0,010(2)	0,010(2)	0,0025(18)
O2	0,040(3)	0,047(3)	0,028(2)	0,022(2)	0,015(2)	0,011(2)
O3	0,054(3)	0,026(2)	0,043(3)	0,015(2)	0,030(3)	0,011(2)
O4	0,057(3)	0,031(2)	0,030(2)	0,024(3)	0,021(3)	0,011(2)
O5	0,032(3)	0,029(2)	0,029(2)	0,010(2)	0,018(2)	0,0079(18)

Tabelle 133: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 3.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cl1	0,12508(3)	0,60607(4)	0,17325(11)	0,03159(17)
Rh1	0,37053(2)	0,75	0,71846(4)	0,01716(9)
Cl2	0,43135(5)	0,75	1,00467(12)	0,02310(19)
Cl3	0,37070(4)	0,62615(3)	0,71537(9)	0,02280(15)
Cl4	0,25447(5)	0,75	0,87116(13)	0,02390(19)

Anhang

C15	0,48690(5)	0,75	0,57113(13)	0,02356(19)
C16	0,30867(6)	0,75	0,43418(13)	0,0268(2)
N1	0,44839(12)	0,62264(12)	0,3089(3)	0,0209(5)
H1	0,4400(18)	0,6632(9)	0,249(4)	0,031*
H2	0,4282(16)	0,6261(17)	0,4214(18)	0,031*
H3	0,4979(4)	0,6147(17)	0,319(4)	0,031*
C1	0,41729(13)	0,56228(13)	0,1999(4)	0,0185(5)
H1A	0,432575	0,567806	0,070459	0,022*
C2	0,44983(16)	0,49444(14)	0,2732(4)	0,0260(6)
H2A	0,437089	0,489709	0,403119	0,031*
H2B	0,504616	0,495777	0,262714	0,031*
C3	0,41974(16)	0,43126(14)	0,1685(5)	0,0313(7)
H3A	0,436244	0,433826	0,040751	0,038*
H3B	0,440041	0,38802	0,22189	0,038*
C4	0,33464(16)	0,42917(14)	0,1756(4)	0,0289(6)
H4A	0,316367	0,389981	0,100841	0,035*
H4B	0,318277	0,421313	0,301965	0,035*
C5	0,30155(15)	0,49710(13)	0,1056(4)	0,0238(6)
H5A	0,246844	0,495446	0,117996	0,029*
H5B	0,313421	0,502243	-0,024693	0,029*
C6	0,33175(13)	0,56062(13)	0,2100(4)	0,0177(5)
H6A	0,316325	0,556969	0,339848	0,021*
N2	0,29811(12)	0,62509(12)	0,1295(3)	0,0221(5)
H4	0,2478(3)	0,6221(17)	0,136(5)	0,033*
H5	0,3088(18)	0,6632(10)	0,198(4)	0,033*
H6	0,3127(17)	0,6312(17)	0,0127(15)	0,033*
O1	0,1017(3)	0,75	0,3097(5)	0,0514(9)
H7	0,1247(17)	0,7142(9)	0,277(6)	0,077*
H8	0,119(3)	0,75	0,497(3)	0,077*
O2	0,11412(19)	0,75	0,6337(5)	0,0462(9)
H9	0,0767(17)	0,75	0,701(6)	0,069*
H10	0,1526(16)	0,75	0,698(6)	0,069*

Tabelle 134: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 3.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0177(3)	0,0381(4)	0,0390(4)	-0,0023(3)	0,0035(3)	-0,0062(3)
Rh1	0,01800(15)	0,01736(14)	0,01612(15)	0	0,00191(11)	0
C12	0,0229(4)	0,0262(4)	0,0202(4)	0	-0,0013(4)	0
C13	0,0282(3)	0,0169(3)	0,0232(3)	-0,0009(2)	0,0058(3)	0,0003(2)
C14	0,0189(4)	0,0287(4)	0,0241(5)	0	0,0025(3)	0
C15	0,0212(4)	0,0254(4)	0,0241(5)	0	0,0055(4)	0
C16	0,0310(5)	0,0290(5)	0,0205(5)	0	-0,0033(4)	0
N1	0,0166(10)	0,0208(10)	0,0252(12)	-0,0012(8)	-0,0027(9)	-0,0026(9)
C1	0,0159(11)	0,0198(12)	0,0196(13)	-0,0015(9)	-0,0012(10)	-0,0024(9)
C2	0,0221(13)	0,0235(13)	0,0323(15)	0,0000(10)	-0,0061(12)	0,0021(11)

## Anhang

C3	0,0264(14)	0,0210(13)	0,0464(19)	0,0034(11)	-0,0078(13)	-0,0051(12)
C4	0,0294(15)	0,0206(13)	0,0368(17)	-0,0051(11)	-0,0058(12)	0,0000(11)
C5	0,0189(12)	0,0249(13)	0,0277(14)	-0,0034(10)	-0,0036(11)	-0,0029(11)
C6	0,0143(11)	0,0188(12)	0,0201(12)	-0,0001(9)	-0,0009(10)	0,0011(9)
N2	0,0160(10)	0,0225(11)	0,0277(13)	0,0006(8)	-0,0011(9)	-0,0001(9)
O1	0,073(3)	0,0390(19)	0,042(2)	0	0,0015(19)	0
O2	0,0290(17)	0,072(2)	0,037(2)	0	-0,0033(15)	0

Tabelle 135: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Br1	0,12648(3)	0,60028(3)	0,18038(7)	0,03665(14)
Rh1	0,37063(3)	0,75	0,72171(6)	0,01866(12)
Br2	0,43544(4)	0,75	1,00836(8)	0,02482(15)
Br3	0,37092(3)	0,62068(2)	0,71800(6)	0,02457(12)
Br4	0,25227(4)	0,75	0,88139(8)	0,02558(15)
Br5	0,48985(4)	0,75	0,56857(8)	0,02508(15)
Br6	0,30484(4)	0,75	0,43689(8)	0,02773(16)
N1	0,4468(2)	0,61908(19)	0,3106(5)	0,0229(8)
H1	0,440(3)	0,6610(12)	0,262(6)	0,034*
H2	0,428(3)	0,621(3)	0,419(3)	0,034*
H3	0,4940(8)	0,611(3)	0,334(7)	0,034*
C1	0,4169(3)	0,5598(2)	0,2064(6)	0,0250(10)
H1A	0,431786	0,565493	0,082795	0,030*
C2	0,4487(3)	0,4930(2)	0,2755(7)	0,0335(12)
H2A	0,436296	0,487941	0,399555	0,040*
H2B	0,50189	0,494627	0,265754	0,040*
C3	0,4199(3)	0,4305(3)	0,1737(8)	0,0427(14)
H3A	0,436048	0,433349	0,05168	0,051*
H3B	0,439662	0,38784	0,224265	0,051*
C4	0,3368(3)	0,4281(3)	0,1796(8)	0,0400(13)
H4A	0,319306	0,3895	0,107775	0,048*
H4B	0,320715	0,420272	0,300288	0,048*
C5	0,3052(3)	0,4951(2)	0,1125(7)	0,0312(11)
H5A	0,252028	0,493501	0,122464	0,037*
H5B	0,317428	0,50043	-0,011634	0,037*
C6	0,3341(3)	0,5583(2)	0,2150(6)	0,0228(9)
H6A	0,318352	0,555132	0,33863	0,027*
N2	0,3021(2)	0,6209(2)	0,1333(5)	0,0258(9)
H4	0,2538(6)	0,614(3)	0,125(7)	0,039*
H5	0,314(3)	0,6587(16)	0,195(6)	0,039*
H6	0,311(3)	0,631(3)	0,020(2)	0,039*
O1	0,1053(4)	0,75	0,3136(8)	0,0555(17)
H7	0,124(3)	0,7137(9)	0,278(8)	0,083*
H8	0,123(5)	0,75	0,447(16)	0,083*
O2	0,1157(3)	0,75	0,6228(8)	0,0533(16)

## Anhang

H9	0,0748(17)	0,75	0,668(9)	0,080*
H10	0,151(3)	0,75	0,691(8)	0,080*

Tabelle 136: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Br1	0,0202(3)	0,0422(3)	0,0476(3)	-0,0019(2)	0,0035(2)	-0,0052(2)
Rh1	0,0193(3)	0,0186(2)	0,0181(2)	0	0,0019(2)	0
Br2	0,0235(4)	0,0284(3)	0,0226(3)	0	-0,0017(3)	0
Br3	0,0298(3)	0,01824(19)	0,0257(2)	-0,00066(19)	0,0060(2)	0,00040(15)
Br4	0,0204(4)	0,0297(3)	0,0266(3)	0	0,0026(3)	0
Br5	0,0227(4)	0,0260(3)	0,0265(3)	0	0,0057(3)	0
Br6	0,0317(4)	0,0296(3)	0,0219(3)	0	-0,0035(3)	0
N1	0,020(2)	0,0214(18)	0,0272(19)	-0,0006(17)	-0,0012(17)	-0,0017(14)
C1	0,020(2)	0,025(2)	0,030(2)	0,0001(19)	-0,003(2)	-0,0029(17)
C2	0,033(3)	0,025(2)	0,043(3)	0,000(2)	-0,011(2)	0,003(2)
C3	0,037(3)	0,021(2)	0,070(4)	0,004(2)	-0,010(3)	-0,007(2)
C4	0,039(3)	0,027(3)	0,054(3)	-0,009(2)	-0,011(3)	0,000(2)
C5	0,025(3)	0,028(2)	0,040(3)	-0,003(2)	-0,008(2)	0,000(2)
C6	0,017(2)	0,020(2)	0,031(2)	0,0008(18)	-0,002(2)	0,0010(17)
N2	0,020(2)	0,0243(19)	0,033(2)	-0,0025(17)	-0,0006(19)	0,0011(16)
O1	0,082(5)	0,040(3)	0,044(3)	0	0,001(3)	0
O2	0,022(3)	0,088(5)	0,050(4)	0	-0,002(3)	0

Tabelle 137: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Cl1	0,07383(3)	0,64582(9)	0,46741(3)	0,02224(16)	
Cl2	0,5	-0,23649(13)	0,5	0,0247(2)	
Cl3	0	0,23770(13)	0	0,0260(2)	
Cl4	0,42761(3)	0,11848(9)	0,03560(3)	0,02291(17)	
Rh1	0,28415(2)	0,49446(2)	0,40356(2)	0,01254(11)	
Rh2	0,21540(2)	0,96114(2)	0,09472(2)	0,01280(11)	
Cl5	0,32577(3)	0,48263(10)	0,33539(3)	0,02123(18)	
Cl6	0,29550(3)	0,21657(8)	0,41622(3)	0,01627(15)	
Cl7	0,27134(3)	0,76888(8)	0,39071(3)	0,01903(16)	
Cl8	0,36547(2)	0,54245(8)	0,46861(3)	0,01719(16)	
Cl9	0,20278(3)	0,45012(9)	0,33928(3)	0,02041(16)	
Cl10	0,24099(3)	0,50390(9)	0,47116(3)	0,01645(16)	
Cl11	0,17477(3)	0,94733(10)	0,16392(3)	0,02088(17)	
Cl12	0,13392(2)	1,00938(9)	0,02999(3)	0,01815(17)	
Cl13	0,20476(3)	0,68543(8)	0,08253(3)	0,01810(16)	
Cl14	0,25838(3)	0,97184(9)	0,02714(2)	0,01658(17)	
Cl15	0,22698(3)	1,23810(8)	0,10551(3)	0,01907(16)	

## Anhang

Cl16	0,29732(3)	0,92296(10)	0,15862(3)	0,02068(17)
O1	0,50481(10)	0,4579(3)	0,43071(11)	0,0306(5)
H25	0,506(2)	0,537(4)	0,4501(16)	0,055(15)*
H26	0,5275(11)	0,394(4)	0,4476(14)	0,026(10)*
O2	0,07843(10)	1,2997(3)	0,42129(11)	0,0313(5)
H27	0,0571(15)	1,259(6)	0,4352(18)	0,065(16)*
H28	0,081(2)	1,393(2)	0,432(2)	0,062(16)*
O3	0,42218(10)	0,7713(3)	0,07973(11)	0,0336(5)
H29	0,4176(19)	0,8675(14)	0,0726(19)	0,048(14)*
H30	0,4409(15)	0,727(5)	0,0632(16)	0,054(15)*
O4	-0,00430(10)	0,9330(3)	0,06971(11)	0,0316(5)
H31	-0,005(2)	1,016(3)	0,0524(17)	0,050(14)*
H32	-0,0282(12)	0,872(4)	0,0532(16)	0,045(13)*
N1	0,41815(9)	0,2562(3)	0,41310(10)	0,0186(5)
H1	0,4139(13)	0,235(4)	0,4457(6)	0,022*
H2	0,3875(7)	0,294(4)	0,3913(11)	0,022*
H3	0,4429(10)	0,333(3)	0,4190(14)	0,022*
N2	0,38775(10)	-0,0843(3)	0,43181(11)	0,0209(5)
H4	0,3823(14)	-0,006(3)	0,4533(12)	0,025*
H5	0,4165(9)	-0,128(4)	0,4549(11)	0,025*
H6	0,3627(10)	-0,160(3)	0,4222(14)	0,025*
N3	0,17233(9)	1,1697(3)	0,41515(10)	0,0181(5)
H7	0,1872(12)	1,253(3)	0,4035(13)	0,022*
H8	0,1942(11)	1,136(4)	0,4468(7)	0,022*
H9	0,1434(8)	1,208(4)	0,4222(14)	0,022*
N4	0,16879(9)	0,8186(3)	0,44252(10)	0,0182(5)
H10	0,1941(10)	0,775(4)	0,4303(13)	0,022*
H11	0,1515(12)	0,743(3)	0,4551(13)	0,022*
H12	0,1842(13)	0,884(3)	0,4702(10)	0,022*
N5	0,32703(10)	0,6403(3)	0,08421(10)	0,0188(5)
H13	0,3030(10)	0,612(4)	0,0531(7)	0,023*
H14	0,3129(13)	0,726(3)	0,0955(14)	0,023*
H15	0,3551(9)	0,681(4)	0,0761(14)	0,023*
N6	0,33194(9)	0,2877(3)	0,06013(10)	0,0185(5)
H16	0,3181(13)	0,355(3)	0,0326(10)	0,022*
H17	0,3052(9)	0,254(4)	0,0723(13)	0,022*
H18	0,3501(11)	0,218(3)	0,0459(13)	0,022*
N7	0,08192(10)	0,7301(3)	0,08436(10)	0,0196(5)
H19	0,0842(13)	0,708(4)	0,0511(6)	0,023*
H20	0,0577(10)	0,808(3)	0,0788(14)	0,023*
H21	0,1113(8)	0,779(4)	0,1043(12)	0,023*
N8	0,11178(10)	0,3903(3)	0,06602(11)	0,0215(5)
H22	0,1186(14)	0,471(3)	0,0462(13)	0,026*
H23	0,1371(10)	0,315(3)	0,0739(14)	0,026*
H24	0,0816(8)	0,353(4)	0,0431(11)	0,026*
C1	0,43759(10)	0,1098(3)	0,39219(11)	0,0169(5)
H110	0,470347	0,072548	0,419849	0,020*

Anhang

C2	0,39735(11)	-0,0253(4)	0,38066(11)	0,0194(6)
H210	0,363361	0,013758	0,355482	0,023*
C3	0,41710(14)	-0,1661(4)	0,35481(14)	0,0296(7)
H310	0,448603	-0,212073	0,381253	0,036*
H320	0,389453	-0,249206	0,345522	0,036*
C4	0,43122(17)	-0,1185(5)	0,30400(14)	0,0394(9)
H41	0,44517	-0,212059	0,289406	0,047*
H42	0,399192	-0,081067	0,276171	0,047*
C5	0,47235(15)	0,0129(5)	0,31687(14)	0,0338(8)
H51	0,480492	0,045593	0,283465	0,041*
H52	0,505242	-0,026717	0,342861	0,041*
C6	0,45167(14)	0,1557(4)	0,34101(12)	0,0271(6)
H61	0,419995	0,198819	0,314036	0,033*
H62	0,478868	0,240218	0,349715	0,033*
C7	0,15752(11)	1,0376(3)	0,37429(11)	0,0174(5)
H71	0,190123	0,998036	0,366599	0,021*
C8	0,13160(10)	0,8996(3)	0,39509(10)	0,0156(5)
H81	0,101006	0,94145	0,406109	0,019*
C9	0,11162(13)	0,7737(4)	0,35152(12)	0,0238(6)
H91	0,142037	0,724524	0,342792	0,029*
H92	0,093135	0,689174	0,365462	0,029*
C10	0,07426(15)	0,8438(4)	0,30040(13)	0,0342(8)
H101	0,062817	0,759725	0,272632	0,041*
H102	0,04257	0,886906	0,308267	0,041*
C11	0,10207(18)	0,9758(5)	0,27936(13)	0,0393(9)
H111	0,077728	1,022.285	0,246215	0,047*
H112	0,132917	0,931741	0,270083	0,047*
C12	0,12020(14)	1,1050(4)	0,32238(12)	0,0290(7)
H121	0,138342	1,190.486	0,30843	0,035*
H122	0,089067	1,152.210	0,330256	0,035*
C13	0,34275(11)	0,5126(3)	0,12635(11)	0,0177(5)
H131	0,310612	0,473152	0,135041	0,021*
C14	0,36909(10)	0,3734(3)	0,10629(11)	0,0162(5)
H141	0,39912	0,415387	0,094323	0,019*
C15	0,39051(13)	0,2524(4)	0,15144(12)	0,0264(6)
H151	0,360814	0,20477	0,161905	0,032*
H152	0,408783	0,165956	0,138118	0,032*
C16	0,42870(15)	0,3298(5)	0,20060(13)	0,0337(8)
H161	0,44177	0,249333	0,229346	0,040*
H162	0,459348	0,373134	0,190756	0,040*
C17	0,40112(16)	0,4632(5)	0,22131(13)	0,0354(8)
H171	0,42615	0,514118	0,253092	0,043*
H172	0,371424	0,419176	0,232668	0,043*
C18	0,38054(13)	0,5862(4)	0,17706(12)	0,0280(7)
H181	0,410664	0,63505	0,167687	0,034*
H182	0,36203	0,671483	0,190664	0,034*
C19	0,06414(11)	0,5855(4)	0,10757(11)	0,0176(5)

## Anhang

H191	0,030625	0,546267	0,081581	0,021*	
C20	0,10490(11)	0,4516(4)	0,11820(11)	0,0199(6)	
H201	0,139469	0,492782	0,141527	0,024*	
C21	0,08751(14)	0,3121(4)	0,14658(14)	0,0295(7)	
H211	0,05526	0,264001	0,122009	0,035*	
H212	0,115492	0,229911	0,155122	0,035*	
C22	0,07643(17)	0,3644(5)	0,19854(14)	0,0389(9)	
H221	0,064075	0,272129	0,215272	0,047*	
H222	0,109315	0,404683	0,224386	0,047*	
C23	0,03480(16)	0,4941(5)	0,18677(14)	0,0346(8)	
H231	0,028465	0,528701	0,220869	0,041*	
H232	0,00127	0,452002	0,162615	0,041*	
C24	0,05294(14)	0,6350(4)	0,16005(12)	0,0269(7)	
H241	0,085318	0,680626	0,185207	0,032*	
H242	0,025322	0,718286	0,152083	0,032*	
O5A	0,29435(14)	-0,1310(4)	0,27756(12)	0,0364(7)	0,797(2)
H33A	0,303(2)	-0,214(3)	0,2955(17)	0,055*	0,797(2)
H34A	0,288(2)	-0,152(6)	0,2449(5)	0,055*	0,797(2)
O6A	0,24440(14)	0,1165(4)	0,29507(12)	0,0365(7)	0,797(2)
H37A	0,231(2)	0,177(5)	0,2698(16)	0,055*	0,797(2)
H35A	0,2604(19)	0,159(5)	0,3241(15)	0,055*	0,797(2)
H36A	0,251(2)	0,025(4)	0,2894(18)	0,055*	0,797(2)
O7A	0,2545(2)	0,3103(7)	0,22428(16)	0,0812(18)	0,797(2)
H39A	0,242903	0,402043	0,224193	0,122*	0,797(2)
H38A	0,250626	0,286995	0,192193	0,122*	0,797(2)
O8A	0,20799(17)	0,5922(5)	0,22463(14)	0,0566(11)	0,797(2)
H40A	0,237737	0,606013	0,220909	0,085*	0,797(2)
H41A	0,201616	0,674249	0,239481	0,085*	0,797(2)
O5B	0,2550(6)	-0,1523(17)	0,2717(5)	0,0364(7)	0,203(2)
H33B	0,252(6)	-0,247(6)	0,280(7)	0,055*	0,203(2)
H34B	0,228(3)	-0,112(15)	0,276(6)	0,055*	0,203(2)
O6B	0,2830(5)	0,1480(17)	0,2885(5)	0,0365(7)	0,203(2)
H37B	0,257103	0,19853	0,269826	0,055*	0,1014(12)
H35B	0,305855	0,153033	0,27251	0,055*	0,203(2)
H36B	0,273694	0,053379	0,287321	0,037*	0,203(2)
O7B	0,2125(10)	0,298(3)	0,2224(7)	0,0812(18)	0,203(2)
H37C	0,222876	0,257005	0,252822	0,122*	0,1014(12)
H38B	0,226025	0,246573	0,202505	0,122*	0,203(2)
H39B	0,206407	0,393283	0,226567	0,122*	0,203(2)
O8B	0,2601(7)	0,577(2)	0,2102(6)	0,0566(11)	0,203(2)
H40B	0,278545	0,602637	0,240867	0,085*	0,203(2)
H41B	0,256506	0,655282	0,189973	0,085*	0,203(2)

Tabelle 138: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0205(3)	0,0261(5)	0,0192(3)	-0,0041(3)	0,0045(2)	0,0001(3)
Cl2	0,0177(4)	0,0194(5)	0,0337(5)	0	0,0025(4)	0
Cl3	0,0181(4)	0,0212(6)	0,0353(5)	0	0,0026(4)	0
Cl4	0,0200(3)	0,0278(5)	0,0200(3)	0,0043(3)	0,0043(2)	-0,0003(3)
Rh1	0,01214(11)	0,0135(3)	0,01135(10)	-0,00068(7)	0,00253(8)	0,00017(7)
Rh2	0,01264(11)	0,0143(3)	0,01147(10)	0,00093(7)	0,00354(8)	-0,00045(7)
Cl5	0,0215(3)	0,0288(5)	0,0152(3)	0,0011(3)	0,0081(2)	0,0022(3)
Cl6	0,0154(3)	0,0139(4)	0,0189(3)	0,0002(2)	0,0040(2)	0,0003(2)
Cl7	0,0181(3)	0,0146(4)	0,0247(3)	0,0000(2)	0,0066(3)	0,0031(3)
Cl8	0,0147(3)	0,0187(4)	0,0159(3)	-0,0024(2)	0,0011(2)	-0,0005(2)
Cl9	0,0164(3)	0,0232(4)	0,0178(3)	-0,0022(2)	-0,0010(2)	0,0012(3)
Cl10	0,0165(3)	0,0191(4)	0,0146(3)	0,0019(2)	0,0058(2)	0,0010(3)
Cl11	0,0224(3)	0,0254(5)	0,0179(3)	-0,0007(3)	0,0106(2)	-0,0025(3)
Cl12	0,0148(3)	0,0200(5)	0,0179(3)	0,0019(2)	0,0020(2)	0,0012(3)
Cl13	0,0167(3)	0,0149(4)	0,0234(3)	0,0002(2)	0,0070(2)	-0,0012(3)
Cl14	0,0158(3)	0,0211(5)	0,0135(3)	-0,0014(3)	0,0054(2)	-0,0013(3)
Cl15	0,0179(3)	0,0151(4)	0,0252(3)	-0,0003(3)	0,0079(3)	-0,0026(3)
Cl16	0,0172(3)	0,0263(5)	0,0157(3)	0,0031(3)	0,0003(2)	-0,0018(3)
O1	0,0275(12)	0,0258(13)	0,0399(14)	-0,0012(10)	0,0120(10)	-0,0010(11)
O2	0,0298(12)	0,0293(13)	0,0397(14)	0,0067(10)	0,0179(10)	0,0045(11)
O3	0,0336(13)	0,0314(14)	0,0416(14)	-0,0057(11)	0,0201(11)	-0,0047(11)
O4	0,0278(12)	0,0284(14)	0,0403(14)	0,0014(10)	0,0127(10)	0,0009(11)
N1	0,0182(11)	0,0173(12)	0,0214(11)	-0,0001(9)	0,0076(9)	-0,0009(9)
N2	0,0188(11)	0,0193(13)	0,0236(12)	-0,0041(10)	0,0046(9)	0,0004(10)
N3	0,0158(10)	0,0174(12)	0,0194(11)	-0,0012(9)	0,0028(9)	0,0005(9)
N4	0,0180(11)	0,0168(12)	0,0172(11)	0,0011(9)	0,0013(9)	0,0025(9)
N5	0,0181(11)	0,0192(12)	0,0175(11)	0,0047(9)	0,0027(9)	0,0011(9)
N6	0,0176(11)	0,0173(12)	0,0194(11)	-0,0005(9)	0,0035(9)	-0,0009(9)
N7	0,0206(11)	0,0193(12)	0,0208(12)	-0,0001(9)	0,0092(10)	0,0012(10)
N8	0,0200(11)	0,0196(13)	0,0237(12)	0,0050(10)	0,0048(10)	-0,0008(10)
C1	0,0157(12)	0,0176(13)	0,0186(12)	0,0009(10)	0,0069(10)	0,0007(10)
C2	0,0174(12)	0,0206(14)	0,0183(12)	-0,0011(10)	0,0022(10)	0,0000(11)
C3	0,0375(18)	0,0210(15)	0,0288(16)	-0,0009(13)	0,0075(14)	-0,0069(13)
C4	0,059(2)	0,036(2)	0,0252(16)	0,0075(18)	0,0154(16)	-0,0081(15)
C5	0,044(2)	0,035(2)	0,0288(16)	0,0102(16)	0,0220(15)	0,0040(14)
C6	0,0377(17)	0,0257(16)	0,0230(15)	0,0036(13)	0,0168(13)	0,0041(12)
C7	0,0187(12)	0,0178(13)	0,0153(12)	-0,0023(10)	0,0043(10)	-0,0006(10)
C8	0,0164(12)	0,0166(13)	0,0126(11)	-0,0002(10)	0,0025(9)	0,0004(10)
C9	0,0334(15)	0,0195(14)	0,0176(13)	-0,0072(12)	0,0062(11)	-0,0028(11)
C10	0,046(2)	0,0303(18)	0,0171(14)	-0,0166(15)	-0,0048(13)	-0,0008(12)
C11	0,064(2)	0,0316(19)	0,0148(14)	-0,0188(18)	0,0002(15)	0,0010(13)
C12	0,0393(17)	0,0227(16)	0,0174(13)	-0,0082(13)	-0,0033(12)	0,0042(12)
C13	0,0182(12)	0,0187(13)	0,0155(12)	0,0033(10)	0,0039(10)	0,0019(10)
C14	0,0160(12)	0,0185(13)	0,0132(12)	0,0010(10)	0,0028(9)	-0,0011(10)

## Anhang

C15	0,0372(17)	0,0226(15)	0,0183(13)	0,0069(13)	0,0066(12)	0,0030(12)
C16	0,0424(19)	0,0360(19)	0,0157(14)	0,0175(16)	-0,0026(13)	0,0011(13)
C17	0,053(2)	0,0337(19)	0,0146(13)	0,0150(17)	0,0017(13)	-0,0007(13)
C18	0,0338(16)	0,0268(16)	0,0172(13)	0,0080(13)	-0,0020(12)	-0,0030(12)
C19	0,0170(12)	0,0186(13)	0,0181(12)	0,0001(10)	0,0065(10)	0,0018(10)
C20	0,0189(13)	0,0211(14)	0,0170(12)	0,0018(11)	0,0013(10)	0,0009(11)
C21	0,0363(17)	0,0227(16)	0,0290(16)	0,0046(13)	0,0089(13)	0,0091(13)
C22	0,053(2)	0,038(2)	0,0256(16)	-0,0015(17)	0,0115(16)	0,0128(15)
C23	0,047(2)	0,037(2)	0,0273(16)	-0,0078(16)	0,0217(15)	0,0012(15)
C24	0,0376(17)	0,0267(16)	0,0218(14)	-0,0017(13)	0,0170(13)	-0,0006(12)
O5A	0,0451(18)	0,0388(19)	0,0224(14)	-0,0017(16)	0,0054(14)	0,0015(13)
O6A	0,0433(18)	0,0356(18)	0,0244(14)	0,0031(15)	0,0002(13)	-0,0095(13)
O7A	0,132(5)	0,068(3)	0,0250(18)	0,001(4)	-0,006(3)	-0,0162(19)
O8A	0,072(3)	0,047(2)	0,0373(19)	-0,005(2)	-0,0041(17)	0,0083(18)
O5B	0,0451(18)	0,0388(19)	0,0224(14)	-0,0017(16)	0,0054(14)	0,0015(13)
O6B	0,0433(18)	0,0356(18)	0,0244(14)	0,0031(15)	0,0002(13)	-0,0095(13)
O7B	0,132(5)	0,068(3)	0,0250(18)	0,001(4)	-0,006(3)	-0,0162(19)
O8B	0,072(3)	0,047(2)	0,0373(19)	-0,005(2)	-0,0041(17)	0,0083(18)

Tabelle 139: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	0	0,50328(12)	0,75	0,0493(3)	
C12	1,02968(10)	-0,01669(11)	0,61783(5)	0,0658(3)	
Rh1	0	0,5	0,5	0,03781(12)	
C13	-0,11717(8)	0,68124(8)	0,49225(4)	0,0454(2)	
C14	0,12381(8)	0,59759(8)	0,58057(4)	0,0440(2)	
C15	-0,11126(8)	0,41785(8)	0,57813(4)	0,0440(2)	
N1	-0,0852(3)	0,7030(3)	0,64564(16)	0,0486(8)	
H1	-0,030(3)	0,764(3)	0,647(2)	0,073*	
H2	-0,064(4)	0,644(3)	0,6756(15)	0,073*	
H3	-0,093(4)	0,668(4)	0,6057(10)	0,073*	
C1	-0,1950(3)	0,7576(3)	0,66284(18)	0,0429(9)	
H1A	-0,213537	0,830127	0,634197	0,052*	
C2	-0,1791(4)	0,8068(4)	0,7308(2)	0,0538(10)	
H2A	-0,161537	0,736821	0,760525	0,065*	
H2B	-0,113766	0,865469	0,735348	0,065*	
C3	-0,2867(4)	0,8721(4)	0,7471(2)	0,0617(12)	
H3A	-0,299110	0,946999	0,720197	0,074*	
H3B	-0,276179	0,899566	0,791835	0,074*	
C4	-0,3926(4)	0,7889(4)	0,7375(2)	0,0571(11)	
H4A	-0,383155	0,719567	0,769018	0,069*	
C5	-0,4027(4)	0,7317(5)	0,6704(2)	0,0641(12)	
H5A	-0,465818	0,67021	0,667148	0,077*	
H5B	-0,423217	0,798236	0,63911	0,077*	
C6	-0,2931(4)	0,6680(4)	0,6535(2)	0,0566(11)	

Anhang

H6A	-0,277146	0,594199	0,680837	0,068*	
H6B	-0,302801	0,639972	0,608851	0,068*	
C7	-0,500000	0,8626(6)	0,75	0,0681(18)	
H7A	-0,520024	0,917192	0,713009	0,082*	0,5
H7B	-0,479976	0,917194	0,78699	0,082*	0,5
N2	0,8732(3)	0,1454(3)	0,51042(17)	0,0473(8)	
H4	0,862(4)	0,2271(15)	0,521(2)	0,071*	
H5	0,923(3)	0,105(4)	0,5395(16)	0,071*	
H6	0,907(3)	0,143(4)	0,4731(12)	0,071*	
C8	0,2366(4)	0,3043(4)	0,70710(18)	0,0511(10)	
H8A	0,215456	0,29597	0,751521	0,061*	
C9	0,3005(4)	0,1854(4)	0,6903(2)	0,0612(12)	
H9A	0,245086	0,115805	0,685182	0,073*	
H9B	0,358308	0,164488	0,725795	0,073*	
C10	0,3611(4)	0,1982(3)	0,6288(2)	0,0523(10)	
H10A	0,405507	0,121561	0,622589	0,063*	
H10B	0,302519	0,206694	0,592234	0,063*	
C11	0,4416(4)	0,3099(4)	0,6306(2)	0,0511(10)	
H11A	0,502377	0,297794	0,66652	0,061*	
C12	0,3733(4)	0,4270(4)	0,6442(2)	0,0583(11)	
H12A	0,426436	0,498771	0,648166	0,070*	
H12B	0,316231	0,443023	0,607628	0,070*	
C13	0,3116(4)	0,4188(4)	0,7037(2)	0,0572(11)	
H13A	0,263162	0,493698	0,706305	0,069*	
H13B	0,369247	0,419256	0,741005	0,069*	
C14	0,5017(4)	0,3302(4)	0,5693(2)	0,0589(11)	
H14A	0,443092	0,358015	0,535557	0,071*	
H14B	0,557451	0,398904	0,577175	0,071*	
C15	0,7613(4)	0,0740(4)	0,5010(2)	0,0562(11)	
H15A	0,777326	-0,008520	0,481945	0,067*	
C16	0,7143(4)	0,0507(4)	0,5648(2)	0,0646(13)	
H16A	0,657209	-0,017249	0,559727	0,078*	
H16B	0,777904	0,022345	0,59556	0,078*	
C17	0,6583(4)	0,1640(4)	0,5921(2)	0,0558(11)	
H17A	0,717379	0,228118	0,60345	0,067*	
H17B	0,623943	0,139972	0,631216	0,067*	
C18	0,5650(4)	0,2184(4)	0,5442(2)	0,0531(10)	
H18A	0,507307	0,151687	0,532675	0,064*	
C19	0,6204(4)	0,2547(4)	0,4840(2)	0,0557(11)	
H19A	0,561415	0,29117	0,452905	0,067*	
H19B	0,679752	0,318811	0,494739	0,067*	
C20	0,6749(4)	0,1437(4)	0,4543(2)	0,0616(12)	
H20A	0,71467	0,17265	0,417807	0,074*	
H20B	0,613735	0,085385	0,43794	0,074*	
N3	0,1270(3)	0,3174(3)	0,66330(16)	0,0474(8)	
H7	0,081(3)	0,249(3)	0,665(2)	0,071*	
H8	0,083(3)	0,383(3)	0,675(2)	0,071*	

## Anhang

H9	0,148(4)	0,322(4)	0,6228(9)	0,071*	
O1	0	0,1280(5)	0,75	0,130(3)	
H10	0,001(6)	0,081(5)	0,719(2)	0,028(19)*	0,5

Tabelle 140: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0689(9)	0,0393(7)	0,0387(6)	0	-0,0006(6)	0
C12	0,0558(7)	0,0772(8)	0,0630(7)	-0,0050(6)	-0,0013(5)	0,0297(6)
Rh1	0,0403(2)	0,0345(2)	0,0376(2)	0,00218(19)	-0,00146(16)	0,00877(18)
C13	0,0494(6)	0,0406(5)	0,0450(5)	0,0088(4)	-0,0019(4)	0,0094(4)
C14	0,0440(5)	0,0420(5)	0,0445(5)	-0,0008(4)	-0,0035(4)	0,0081(4)
C15	0,0494(6)	0,0410(5)	0,0417(5)	-0,0013(4)	0,0042(4)	0,0078(4)
N1	0,052(2)	0,049(2)	0,0441(19)	0,0051(16)	0,0024(18)	0,0089(16)
C1	0,047(2)	0,0354(19)	0,047(2)	0,0029(17)	0,0039(18)	0,0069(16)
C2	0,051(3)	0,049(2)	0,061(3)	-0,0123(19)	0,006(2)	-0,010(2)
C3	0,068(3)	0,049(2)	0,068(3)	-0,010(2)	0,010(2)	-0,014(2)
C4	0,055(3)	0,053(3)	0,064(3)	0,008(2)	0,005(2)	-0,003(2)
C5	0,046(3)	0,077(3)	0,069(3)	-0,018(2)	0,000(2)	-0,010(2)
C6	0,061(3)	0,054(2)	0,054(3)	-0,014(2)	0,006(2)	-0,012(2)
C7	0,068(5)	0,048(4)	0,088(5)	0	0,008(4)	0
N2	0,046(2)	0,0385(18)	0,058(2)	0,0012(16)	0,0056(17)	0,0093(16)
C8	0,053(3)	0,057(2)	0,041(2)	0,010(2)	-0,0048(19)	0,0073(18)
C9	0,054(3)	0,048(2)	0,078(3)	0,002(2)	-0,010(2)	0,022(2)
C10	0,057(3)	0,037(2)	0,060(3)	0,0107(19)	-0,008(2)	-0,0012(18)
C11	0,047(2)	0,049(2)	0,056(2)	0,0030(19)	-0,0046(19)	0,0018(19)
C12	0,052(3)	0,040(2)	0,082(3)	-0,002(2)	0,006(2)	-0,004(2)
C13	0,053(3)	0,057(3)	0,058(3)	-0,001(2)	-0,010(2)	-0,013(2)
C14	0,058(3)	0,049(2)	0,069(3)	0,005(2)	0,001(2)	0,011(2)
C15	0,048(3)	0,037(2)	0,084(3)	-0,0056(19)	0,010(2)	-0,003(2)
C16	0,046(3)	0,050(2)	0,099(4)	0,004(2)	0,012(2)	0,031(2)
C17	0,055(3)	0,053(2)	0,060(3)	0,007(2)	0,011(2)	0,022(2)
C18	0,047(3)	0,047(2)	0,064(3)	0,0008(19)	-0,002(2)	0,007(2)
C19	0,048(3)	0,064(3)	0,054(3)	0,004(2)	-0,002(2)	0,015(2)
C20	0,048(3)	0,070(3)	0,066(3)	-0,006(2)	-0,003(2)	-0,007(2)
N3	0,047(2)	0,0439(19)	0,050(2)	0,0025(15)	-0,0024(17)	0,0064(16)
O1	0,145(6)	0,041(3)	0,216(9)	0	0,076(6)	0

Tabelle 141: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 7.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	-0,01872(6)	0,24209(6)	0,36088(5)	0,03713(14)	
C12	0,31915(6)	1,14322(5)	1,59405(5)	0,03632(14)	
C13A	0,2374(3)	0,8029(2)	1,42603(17)	0,0373(6)	0,918(17)

## Anhang

C13B	0,271(4)	0,833(4)	1,450(4)	0,066(6)	0,082(17)
C14B	0,2867(13)	1,0148(11)	1,2181(9)	0,059(3)	0,226(17)
C14A	0,2551(5)	1,0031(2)	1,2194(2)	0,0555(8)	0,774(17)
Rh1	0,5	0,5	1.500.000	0,01847(7)	
C15	0,70290(5)	0,48704(4)	1,56970(4)	0,02595(11)	
C16	0,44896(5)	0,53894(4)	1,65967(4)	0,02505(11)	
C17	0,56200(5)	0,69253(4)	1,54196(4)	0,02369(11)	
N1A	0,3130(8)	-0,2352(6)	-0,3566(5)	0,0315(9)	0,707(4)
H1A	0,309947	-0,220677	-0,414699	0,047*	0,707(4)
H2A	0,237961	-0,232032	-0,339854	0,047*	0,707(4)
H3A	0,331669	-0,304644	-0,366724	0,047*	0,707(4)
N1B	0,302(2)	-0,2574(16)	-0,3794(14)	0,0315(9)	0,293(4)
H1B	0,310066	-0,239668	-0,434500	0,047*	0,293(4)
H2B	0,220484	-0,278500	-0,382940	0,047*	0,293(4)
H3B	0,343336	-0,314678	-0,378749	0,047*	0,293(4)
C1A	0,4107(4)	-0,1497(3)	-0,2719(3)	0,0309(8)	0,707(4)
H11A	0,493579	-0,164237	-0,285772	0,037*	0,707(4)
C2A	0,4043(5)	-0,1623(4)	-0,1708(3)	0,0346(9)	0,707(4)
H21A	0,397944	-0,242524	-0,180327	0,042*	0,707(4)
H22A	0,482381	-0,121614	-0,120155	0,042*	0,707(4)
C3A	0,2956(3)	-0,1186(3)	-0,1290(2)	0,0289(8)	0,707(4)
H31A	0,302763	-0,121403	-0,060193	0,035*	0,707(4)
H32A	0,217519	-0,168229	-0,173194	0,035*	0,707(4)
C4A	0,2887(4)	0,0012(3)	-0,1226(3)	0,0221(7)	0,707(4)
H41A	0,365219	0,050669	-0,073276	0,027*	0,707(4)
C5A	0,2891(3)	0,0099(3)	-0,2262(3)	0,0292(8)	0,707(4)
H51A	0,211338	-0,034477	-0,275290	0,035*	0,707(4)
H52A	0,291323	0,089042	-0,219604	0,035*	0,707(4)
C6A	0,3992(4)	-0,0316(3)	-0,2675(3)	0,0368(9)	0,707(4)
H61A	0,476293	0,020109	-0,223865	0,044*	0,707(4)
H62A	0,390856	-0,030093	-0,336823	0,044*	0,707(4)
C7A	0,1777(4)	0,0390(4)	-0,0806(4)	0,0265(9)	0,707(4)
H7AA	0,10096	-0,008323	-0,129280	0,032*	0,707(4)
H7AB	0,181769	0,026362	-0,015921	0,032*	0,707(4)
C1B	0,3558(10)	-0,1581(8)	-0,2848(7)	0,0309(8)	0,293(4)
H1BB	0,447334	-0,146707	-0,279549	0,037*	0,293(4)
C2B	0,3386(10)	-0,1784(7)	-0,1894(6)	0,0256(18)	0,293(4)
H2BA	0,372727	-0,245866	-0,187697	0,031*	0,293(4)
H2BB	0,248985	-0,192296	-0,191086	0,031*	0,293(4)
C3B	0,4039(9)	-0,0781(7)	-0,0936(6)	0,035(2)	0,293(4)
H3BA	0,494657	-0,070296	-0,087772	0,042*	0,293(4)
H3BB	0,386378	-0,091804	-0,033157	0,042*	0,293(4)
C4B	0,3619(11)	0,0315(7)	-0,0946(6)	0,032(2)	0,293(4)
H4BA	0,420252	0,093405	-0,036577	0,038*	0,293(4)
C5B	0,3805(9)	0,0492(7)	-0,1918(6)	0,035(2)	0,293(4)
H5BA	0,34732	0,116676	-0,194706	0,042*	0,293(4)
H5BB	0,470398	0,06253	-0,189339	0,042*	0,293(4)

## Anhang

C6B	0,3161(8)	-0,0512(6)	-0,2882(5)	0,0225(17)	0,293(4)
H6BA	0,22513	-0,058407	-0,295773	0,027*	0,293(4)
H6BB	0,336196	-0,038255	-0,348267	0,027*	0,293(4)
C7B	0,2346(11)	0,0389(8)	-0,0745(8)	0,028(2)	0,293(4)
H7BA	0,234874	0,023717	-0,011414	0,034*	0,293(4)
H7BB	0,176724	-0,023740	-0,130470	0,034*	0,293(4)
C8	0,1693(3)	0,1589(2)	-0,06155(19)	0,0366(6)	
H8C	0,157(3)	0,168(3)	-0,127(3)	0,047(9)*	
C9	0,2784(2)	0,2488(2)	0,0082(2)	0,0336(5)	
H9C	0,353683	0,235037	-0,018665	0,040*	
H9D	0,261532	0,322836	0,008507	0,040*	
C10	0,3023(2)	0,2510(2)	0,11651(19)	0,0346(5)	
H10C	0,37151	0,312608	0,159943	0,041*	
H10D	0,327035	0,17965	0,117299	0,041*	
C11	0,1873(2)	0,26745(19)	0,15955(17)	0,0274(5)	
H11C	0,169871	0,344186	0,167593	0,033*	
C12	0,0748(2)	0,1822(2)	0,09109(18)	0,0333(5)	
H12C	0,000469	0,200601	0,117905	0,040*	
H12D	0,086296	0,107001	0,090634	0,040*	
C13	0,0550(3)	0,1810(3)	-0,0174(2)	0,0436(7)	
H13C	0,035114	0,254016	-0,017609	0,052*	
H13D	-0,016735	0,122238	-0,061309	0,052*	
N2	0,2101(2)	0,25715(19)	0,26152(16)	0,0360(5)	
H4	0,143(2)	0,261(3)	0,291(2)	0,054*	
H5	0,236(3)	0,1920(17)	0,259(3)	0,054*	
H6	0,272(2)	0,311(2)	0,307(2)	0,054*	
N3	0,1885(2)	0,33806(18)	0,56255(15)	0,0310(4)	
H7	0,142(3)	0,326(3)	0,4997(12)	0,047*	
H8	0,251(2)	0,3946(19)	0,574(2)	0,047*	
H9	0,223(3)	0,2782(18)	0,566(2)	0,047*	
C14A	0,1152(3)	0,3736(2)	0,64080(19)	0,0285(6)	0,888(2)
H141	0,030928	0,325876	0,612728	0,034*	0,888(2)
C15A	0,1732(3)	0,3554(2)	0,7365(2)	0,0289(5)	0,888(2)
H151	0,258822	0,398334	0,764205	0,035*	0,888(2)
H152	0,177045	0,275047	0,720558	0,035*	0,888(2)
C16A	0,0953(3)	0,3941(2)	0,8150(2)	0,0297(5)	0,888(2)
H161	0,133874	0,383078	0,87795	0,036*	0,888(2)
H162	0,011496	0,347478	0,788306	0,036*	0,888(2)
C17A	0,0836(2)	0,5171(2)	0,84072(19)	0,0271(5)	0,888(2)
H171	0,023536	0,533856	0,885738	0,033*	0,888(2)
C18A	0,0280(2)	0,5346(2)	0,74243(19)	0,0295(5)	0,888(2)
H181	-0,058842	0,494418	0,7163	0,035*	0,888(2)
H182	0,026795	0,615331	0,758303	0,035*	0,888(2)
C19A	0,0997(3)	0,4935(2)	0,65946(19)	0,0270(5)	0,888(2)
H191	0,054446	0,498805	0,59569	0,032*	0,888(2)
H192	0,182306	0,54166	0,680363	0,032*	0,888(2)
C20A	0,2060(3)	0,5985(2)	0,8980(2)	0,0289(6)	0,888(2)

## Anhang

H201	0,189091	0,675791	0,914206	0,035*	0,888(2)
H202	0,263398	0,587723	0,851446	0,035*	0,888(2)
C14B	0,0865(14)	0,3500(18)	0,6195(15)	0,0285(6)	0,112(2)
H14B	0,015859	0,294009	0,56786	0,034*	0,112(2)
C15B	0,0946(19)	0,3109(14)	0,7117(13)	0,0289(5)	0,112(2)
H153	0,01291	0,304621	0,72953	0,035*	0,112(2)
H154	0,121494	0,237136	0,695451	0,035*	0,112(2)
C16B	0,1900(18)	0,4006(13)	0,7993(14)	0,0297(5)	0,112(2)
H163	0,199253	0,378188	0,859322	0,036*	0,112(2)
H164	0,271049	0,401905	0,7799	0,036*	0,112(2)
C17B	0,1615(18)	0,5187(13)	0,8308(12)	0,0271(5)	0,112(2)
H172	0,090949	0,520891	0,865489	0,033*	0,112(2)
C18B	0,1211(18)	0,5493(14)	0,7374(12)	0,0295(5)	0,112(2)
H183	0,084868	0,618349	0,758095	0,035*	0,112(2)
H184	0,195293	0,565747	0,712311	0,035*	0,112(2)
C19B	0,0273(18)	0,4585(14)	0,6511(13)	0,0270(5)	0,112(2)
H193	0,006074	0,482507	0,59251	0,032*	0,112(2)
H194	-0,049637	0,443721	0,673559	0,032*	0,112(2)
C20B	0,266(2)	0,6114(16)	0,9008(11)	0,0289(6)	0,112(2)
H203	0,344508	0,60445	0,877155	0,035*	0,112(2)
H204	0,245623	0,686274	0,908625	0,035*	0,112(2)
C21	0,2732(2)	0,5882(2)	0,99763(18)	0,0321(5)	
H211	0,298(3)	0,511(3)	0,979(2)	0,038(8)*	
C22	0,3944(3)	0,6712(3)	1,0460(2)	0,0463(7)	
H221	0,377047	0,748011	1,058.732	0,056*	
H222	0,449796	0,65626	0,997889	0,056*	
C23	0,4610(2)	0,6647(3)	1,1466(2)	0,0427(6)	
H231	0,485295	0,590234	1,133.826	0,051*	
H232	0,537243	0,72227	1,176.796	0,051*	
C24	0,3754(2)	0,6838(2)	1,21940(17)	0,0267(4)	
H241	0,353515	0,759931	1,232.376	0,032*	
C25	0,2571(2)	0,5979(2)	1,17333(18)	0,0356(6)	
H251	0,201604	0,611858	1,221.412	0,043*	
H252	0,276938	0,521947	1,160.998	0,043*	
C26	0,1914(2)	0,6046(3)	1,07309(19)	0,0394(6)	
H261	0,11563	0,546487	1,042.979	0,047*	
H262	0,165602	0,678582	1,086.816	0,047*	
N4	0,43641(19)	0,67816(18)	1,31863(15)	0,0288(4)	
H10	0,455(3)	0,6098(14)	1,314(2)	0,043*	
H11	0,5070(18)	0,730(2)	1,348(2)	0,043*	
H12	0,386(2)	0,697(3)	1,3622(19)	0,043*	
O1	0,3804(2)	1,00074(19)	1,41434(16)	0,0428(4)	
H13	0,346(3)	1,009(3)	1,357(2)	0,064*	
H14	0,339(3)	0,936(2)	1,413(3)	0,064*	
H15	0,362(4)	1,051(3)	1,467(2)	0,064*	
O2	0,0172(3)	0,9222(3)	1,4339(5)	0,146(2)	
O3	0,0293(3)	0,9937(3)	1,2995(4)	0,1314(17)	

Tabelle 142: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 7.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0337(3)	0,0441(3)	0,0324(3)	0,0105(3)	0,0038(2)	0,0134(3)
C12	0,0426(3)	0,0293(3)	0,0397(3)	0,0056(2)	0,0094(3)	0,0162(2)
C13A	0,0485(9)	0,0334(8)	0,0396(7)	0,0190(6)	0,0175(6)	0,0184(6)
C13B	0,060(10)	0,054(11)	0,089(14)	-0,001(11)	-0,003(12)	0,045(10)
C14B	0,080(5)	0,072(5)	0,065(4)	0,044(4)	0,055(5)	0,048(4)
C14A	0,0703(16)	0,0352(7)	0,0460(11)	0,0058(9)	-0,0179(9)	0,0128(8)
Rh1	0,01949(11)	0,01633(11)	0,01734(11)	0,00258(8)	-0,00025(8)	0,00575(8)
C15	0,0217(2)	0,0248(2)	0,0281(3)	0,00497(19)	-0,00148(19)	0,0091(2)
C16	0,0309(3)	0,0227(2)	0,0207(2)	0,00565(19)	0,00488(19)	0,00719(19)
C17	0,0279(2)	0,0180(2)	0,0226(2)	0,00177(18)	0,00127(19)	0,00708(18)
N1A	0,040(2)	0,031(3)	0,031(3)	0,018(2)	0,019(2)	0,012(2)
N1B	0,040(2)	0,031(3)	0,031(3)	0,018(2)	0,019(2)	0,012(2)
C1A	0,036(2)	0,0294(14)	0,0332(16)	0,0149(19)	0,017(2)	0,0114(12)
C2A	0,040(2)	0,037(2)	0,035(2)	0,019(2)	0,014(2)	0,0165(16)
C3A	0,0398(19)	0,0278(16)	0,0244(15)	0,0111(14)	0,0099(14)	0,0136(13)
C4A	0,0212(17)	0,0196(15)	0,0235(16)	0,0020(14)	0,0047(15)	0,0060(12)
C5A	0,039(2)	0,0252(16)	0,0296(17)	0,0092(15)	0,0133(15)	0,0142(14)
C6A	0,046(3)	0,0313(18)	0,041(2)	0,0106(17)	0,0255(19)	0,0135(15)
C7A	0,029(2)	0,0229(17)	0,0284(19)	0,0049(19)	0,009(2)	0,0088(13)
C1B	0,036(2)	0,0294(14)	0,0332(16)	0,0149(19)	0,017(2)	0,0114(12)
C2B	0,028(4)	0,030(4)	0,032(4)	0,018(4)	0,012(4)	0,021(4)
C3B	0,047(5)	0,035(4)	0,028(4)	0,019(4)	0,011(4)	0,013(3)
C4B	0,051(7)	0,026(4)	0,020(4)	0,010(4)	0,013(4)	0,007(3)
C5B	0,048(6)	0,026(4)	0,033(4)	0,008(4)	0,020(4)	0,009(3)
C6B	0,029(4)	0,022(4)	0,027(4)	0,009(3)	0,013(3)	0,016(3)
C7B	0,034(6)	0,021(4)	0,026(4)	0,006(5)	0,004(6)	0,007(3)
C8	0,0557(16)	0,0293(12)	0,0243(11)	0,0022(11)	0,0079(11)	0,0113(10)
C9	0,0356(13)	0,0287(12)	0,0397(13)	0,0058(10)	0,0154(11)	0,0133(10)
C10	0,0254(11)	0,0351(13)	0,0354(13)	0,0011(9)	0,0009(10)	0,0074(10)
C11	0,0316(11)	0,0222(10)	0,0242(10)	0,0043(9)	0,0024(9)	0,0056(8)
C12	0,0286(12)	0,0383(13)	0,0288(12)	-0,0040(10)	0,0018(9)	0,0121(10)
C13	0,0386(14)	0,0535(17)	0,0304(13)	-0,0098(12)	-0,0060(11)	0,0173(12)
N2	0,0431(12)	0,0359(11)	0,0213(9)	0,0049(10)	0,0006(9)	0,0049(8)
N3	0,0356(11)	0,0326(11)	0,0250(9)	0,0074(8)	0,0059(8)	0,0109(8)
C14A	0,0335(14)	0,0297(15)	0,0194(13)	0,0056(11)	0,0055(11)	0,0057(11)
C15A	0,0340(14)	0,0282(13)	0,0265(13)	0,0086(11)	0,0063(11)	0,0117(11)
C16A	0,0310(13)	0,0339(13)	0,0247(12)	0,0007(10)	0,0064(10)	0,0127(10)
C17A	0,0259(12)	0,0335(13)	0,0223(11)	0,0054(10)	0,0067(10)	0,0101(10)
C18A	0,0304(13)	0,0361(14)	0,0246(12)	0,0137(11)	0,0066(10)	0,0118(10)
C19A	0,0299(13)	0,0312(13)	0,0228(11)	0,0100(11)	0,0057(10)	0,0123(10)
C20A	0,0308(14)	0,0310(13)	0,0264(12)	0,0019(12)	0,0076(11)	0,0129(10)
C14B	0,0335(14)	0,0297(15)	0,0194(13)	0,0056(11)	0,0055(11)	0,0057(11)
C15B	0,0340(14)	0,0282(13)	0,0265(13)	0,0086(11)	0,0063(11)	0,0117(11)
C16B	0,0310(13)	0,0339(13)	0,0247(12)	0,0007(10)	0,0064(10)	0,0127(10)

## Anhang

C17B	0,0259(12)	0,0335(13)	0,0223(11)	0,0054(10)	0,0067(10)	0,0101(10)
C18B	0,0304(13)	0,0361(14)	0,0246(12)	0,0137(11)	0,0066(10)	0,0118(10)
C19B	0,0299(13)	0,0312(13)	0,0228(11)	0,0100(11)	0,0057(10)	0,0123(10)
C20B	0,0308(14)	0,0310(13)	0,0264(12)	0,0019(12)	0,0076(11)	0,0129(10)
C21	0,0379(13)	0,0334(12)	0,0274(11)	0,0056(10)	0,0093(10)	0,0133(10)
C22	0,0397(15)	0,0658(19)	0,0335(14)	-0,0062(13)	0,0100(11)	0,0218(13)
C23	0,0295(13)	0,0636(18)	0,0345(13)	0,0011(12)	0,0073(11)	0,0193(13)
C24	0,0277(11)	0,0300(11)	0,0233(10)	0,0053(9)	0,0014(9)	0,0127(9)
C25	0,0287(12)	0,0503(15)	0,0269(12)	-0,0029(11)	0,0051(9)	0,0167(11)
C26	0,0284(12)	0,0603(17)	0,0285(12)	0,0021(11)	0,0029(10)	0,0186(12)
N4	0,0286(10)	0,0322(10)	0,0259(10)	0,0065(8)	0,0007(8)	0,0135(8)
O1	0,0443(11)	0,0496(12)	0,0390(11)	0,0150(9)	0,0110(9)	0,0194(9)
O2	0,062(2)	0,074(2)	0,267(6)	0,0290(17)	0,022(3)	0,022(3)
O3	0,070(2)	0,074(2)	0,205(5)	0,0087(17)	0,003(3)	0,009(3)

Tabelle 143: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **8**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	0,35635(6)	0,43067(2)	0,19593(2)	0,01993(11)	
C12	1,02048(7)	0,63462(3)	0,55988(2)	0,03460(15)	
C13	0,48031(7)	0,83257(3)	0,60012(3)	0,03710(16)	
Rh1	0,85047(2)	0,55489(2)	0,26403(2)	0,01404(4)	
C14	0,81771(6)	0,60887(2)	0,19275(2)	0,02201(11)	
C15	1,05329(5)	0,60381(2)	0,29562(2)	0,01854(11)	
C16	0,70398(6)	0,60805(2)	0,31158(2)	0,02107(11)	
C17	0,65146(5)	0,50795(2)	0,23421(2)	0,02060(11)	
C18	0,99208(6)	0,49898(2)	0,21722(2)	0,01845(11)	
C19	0,87254(5)	0,49577(2)	0,33262(2)	0,01766(10)	
Rh2	0,5	0,5	0,5	0,01337(5)	
C110	0,47720(5)	0,56371(2)	0,43560(2)	0,01740(10)	
C111	0,65565(5)	0,45031(2)	0,45317(2)	0,01828(11)	
C112	0,69379(5)	0,54628(2)	0,53901(2)	0,01850(11)	
Rh3	0	1.000.000	0,5	0,01336(5)	
C113	-0,04420(6)	0,95874(2)	0,42141(2)	0,01835(11)	
C114	-0,20862(5)	1,05079(2)	0,48557(2)	0,01908(11)	
C115	-0,13505(6)	0,93470(2)	0,53832(2)	0,01878(11)	
N1	0,7317(2)	0,48546(8)	0,12058(8)	0,0229(4)	
H1	0,783(2)	0,4890(11)	0,0929(6)	0,034*	
H2	0,775(3)	0,5035(9)	0,1469(7)	0,034*	
N2	0,49264(19)	0,41631(8)	0,09240(7)	0,0195(4)	
H3	0,454(2)	0,4187(11)	0,1226(5)	0,029*	
C1	0,5852(2)	0,50697(9)	0,10821(9)	0,0242(5)	
H1A	0,592388	0,542769	0,093251	0,029*	
H1B	0,535033	0,510413	0,139539	0,029*	
C2	0,5004(3)	0,47138(9)	0,07186(8)	0,0240(5)	
H2A	0,402849	0,485775	0,065599	0,029*	

## Anhang

H2B	0,545654	0,470504	0,039377	0,029*
C3	0,6408(2)	0,39479(9)	0,10070(8)	0,0202(5)
H3A	0,686164	0,393628	0,068251	0,024*
H3B	0,636965	0,358111	0,113897	0,024*
C4	0,7286(2)	0,42900(9)	0,13751(8)	0,0207(5)
H4A	0,688311	0,427221	0,170853	0,025*
H4B	0,827231	0,415081	0,141229	0,025*
C5	0,3968(3)	0,38167(10)	0,05794(9)	0,0292(6)
H5A	0,298181	0,39552	0,056937	0,035*
H5B	0,429252	0,383287	0,023378	0,035*
C6	0,3979(2)	0,32502(10)	0,07534(9)	0,0256(5)
C7	0,3337(3)	0,31038(12)	0,11879(10)	0,0358(6)
H7A	0,28133	0,33575	0,136372	0,043*
C8	0,3464(3)	0,25867(12)	0,13638(11)	0,0425(7)
H8A	0,303467	0,248908	0,166308	0,051*
C9	0,4204(3)	0,22142(12)	0,11095(11)	0,0392(7)
H9A	0,430589	0,186267	0,123616	0,047*
C10	0,4795(3)	0,23537(11)	0,06712(11)	0,0359(6)
H10A	0,527734	0,209365	0,048831	0,043*
C11	0,4695(3)	0,28696(11)	0,04925(10)	0,0302(6)
H11A	0,51183	0,296263	0,019074	0,036*
N3	0,5226(2)	0,48764(8)	0,34049(7)	0,0194(4)
H4	0,6039(15)	0,5023(9)	0,3301(9)	0,029*
H5	0,520(3)	0,4916(10)	0,3744(2)	0,029*
N4	0,26758(19)	0,42862(7)	0,30928(7)	0,0169(4)
H6	0,285(3)	0,4298(10)	0,2761(3)	0,025*
C12	0,3956(2)	0,51422(9)	0,31514(8)	0,0192(4)
H12A	0,405672	0,515244	0,278382	0,023*
H12B	0,390383	0,551265	0,327293	0,023*
C13	0,2596(2)	0,48543(8)	0,32544(8)	0,0177(4)
H13A	0,244736	0,487114	0,361857	0,021*
H13B	0,177654	0,502949	0,306922	0,021*
C14	0,3920(2)	0,40272(9)	0,33769(8)	0,0186(4)
H14A	0,397253	0,364967	0,327642	0,022*
H14B	0,378615	0,404045	0,37422	0,022*
C15	0,5295(2)	0,43026(9)	0,32729(9)	0,0207(5)
H15A	0,609707	0,413344	0,34731	0,025*
H15B	0,546846	0,426497	0,291215	0,025*
C16	0,1278(2)	0,40108(9)	0,31747(9)	0,0231(5)
H16A	0,114412	0,399647	0,353999	0,028*
H16B	0,048463	0,422034	0,301165	0,028*
C17	0,1227(2)	0,34582(9)	0,29655(9)	0,0213(5)
C18	0,0942(3)	0,33761(10)	0,24532(10)	0,0276(5)
H18A	0,078087	0,367032	0,223354	0,033*
C19	0,0894(3)	0,28642(11)	0,22627(10)	0,0334(6)
H19A	0,070255	0,280996	0,191148	0,040*
C20	0,1122(3)	0,24307(10)	0,25777(11)	0,0312(6)

## Anhang

H20A	0,108593	0,208108	0,244366	0,037*
C21	0,1400(3)	0,25100(10)	0,30867(10)	0,0286(5)
H21A	0,155525	0,221413	0,330481	0,034*
C22	0,1455(3)	0,30211(10)	0,32819(9)	0,0263(5)
H22A	0,16496	0,30733	0,363323	0,032*
N5	0,82369(19)	0,56128(7)	0,42790(7)	0,0176(4)
H7	0,816(3)	0,5561(10)	0,39402(19)	0,026*
H8	0,7524(18)	0,5412(8)	0,4394(9)	0,026*
N6	1,06299(19)	0,63147(7)	0,44490(7)	0,0165(4)
H9	1,060(3)	0,6335(10)	0,47891(17)	0,025*
C23	0,9630(2)	0,54119(9)	0,45019(8)	0,0194(5)
H23A	0,975505	0,503683	0,440284	0,023*
H23B	0,964372	0,542764	0,487368	0,023*
C24	1,0839(2)	0,57415(8)	0,43229(8)	0,0184(4)
H24A	1.175.502	0,561508	0,448592	0,022*
H24B	1.087.839	0,570104	0,395427	0,022*
C25	0,9232(2)	0,65073(8)	0,42116(8)	0,0174(4)
H25A	0,923201	0,647884	0,384073	0,021*
H25B	0,909491	0,688513	0,429855	0,021*
C26	0,8032(2)	0,61806(8)	0,43958(8)	0,0185(4)
H26A	0,799659	0,622666	0,476403	0,022*
H26B	0,711384	0,630458	0,423249	0,022*
C27	1,1869(2)	0,66443(9)	0,42902(9)	0,0226(5)
H27A	1.276.269	0,652249	0,447246	0,027*
H27B	1.196.821	0,659888	0,392488	0,027*
C28	1,1625(2)	0,72172(9)	0,44040(9)	0,0226(5)
C29	1,1826(3)	0,74059(12)	0,48913(11)	0,0394(7)
H29A	1.220.876	0,718154	0,515366	0,047*
C30	1,1460(4)	0,79297(14)	0,49930(14)	0,0577(10)
H30A	1.161.338	0,806371	0,532579	0,069*
C31	1,0879(3)	0,82549(12)	0,46176(14)	0,0483(8)
H31A	1.059.662	0,860615	0,469429	0,058*
C32	1,0709(3)	0,80725(11)	0,41373(13)	0,0429(7)
H32A	1.032.628	0,829826	0,387611	0,051*
C33	1,1096(3)	0,75579(10)	0,40293(10)	0,0310(6)
H33A	1.099.558	0,743582	0,369114	0,037*
N7	0,1028(2)	0,92184(8)	0,63111(7)	0,0184(4)
H10	0,067(3)	0,9346(10)	0,6008(5)	0,028*
H11	0,040(2)	0,9305(10)	0,6544(7)	0,028*
N8	0,31656(19)	0,86519(7)	0,69271(7)	0,0166(4)
H12	0,373(2)	0,8553(10)	0,6680(6)	0,025*
C34	0,1131(2)	0,86296(9)	0,62848(8)	0,0197(5)
H34A	0,175373	0,852729	0,601571	0,024*
H34B	0,017414	0,847667	0,62024	0,024*
C35	0,1738(2)	0,84133(9)	0,67848(8)	0,0187(4)
H35A	0,107771	0,849396	0,704868	0,022*
H35B	0,183067	0,802267	0,6762	0,022*

Anhang

C36	0,3077(2)	0,92458(9)	0,69287(8)	0,0186(4)	
H36A	0,404307	0,939549	0,699996	0,022*	
H36B	0,247865	0,936147	0,720022	0,022*	
C37	0,2456(2)	0,94563(9)	0,64340(8)	0,0202(5)	
H37A	0,237021	0,984738	0,64524	0,024*	
H37B	0,309593	0,93693	0,61655	0,024*	
C38	0,3778(2)	0,84771(9)	0,74412(8)	0,0227(5)	
H38A	0,47457	0,862929	0,750089	0,027*	
H38B	0,318085	0,862384	0,769989	0,027*	
C39	0,3869(2)	0,78887(10)	0,75056(8)	0,0228(5)	
C40	0,5069(3)	0,76162(11)	0,73778(9)	0,0274(5)	
H40A	0,581253	0,780075	0,722797	0,033*	
C41	0,5192(3)	0,70791(11)	0,74663(10)	0,0321(6)	
H41A	0,603021	0,689744	0,738376	0,039*	
C42	0,4117(3)	0,68039(11)	0,76725(10)	0,0338(6)	
H42A	0,420623	0,643277	0,77297	0,041*	
C43	0,2901(3)	0,70700(12)	0,77969(11)	0,0388(7)	
H43A	0,214774	0,688151	0,793694	0,047*	
C44	0,2788(3)	0,76119(10)	0,77163(10)	0,0313(6)	
H44A	0,196048	0,779522	0,780649	0,038*	
O1	0,7899(2)	0,80945(8)	0,56451(8)	0,0352(4)	
H13	0,817(4)	0,8369(8)	0,5509(12)	0,061(11)*	
H14	0,7139(17)	0,8155(12)	0,5776(10)	0,041(9)*	
O2	0,7815(2)	0,71091(9)	0,52645(8)	0,0492(6)	
H15	0,787(4)	0,7409(7)	0,5394(13)	0,074*	
H16	0,849(3)	0,6918(12)	0,5371(14)	0,074*	
O3	0,5480(3)	0,66636(9)	0,53696(10)	0,0569(7)	
H17	0,627(2)	0,6806(16)	0,5423(17)	0,085*	
H18	0,553(4)	0,63348(19)	0,5357(16)	0,085*	
H19	0,505(4)	0,6763(16)	0,5616(10)	0,079(15)*	
O4	0,4628(2)	0,71075(9)	0,61256(8)	0,0418(5)	
H20	0,459(4)	0,7432(3)	0,6073(13)	0,057(11)*	
H21	0,385(2)	0,7004(14)	0,6219(13)	0,069(13)*	
O5A	0,2061(15)	0,6961(10)	0,6435(3)	0,055(4)	0,65(6)
O5B	0,2282(15)	0,6715(16)	0,6467(5)	0,047(5)	0,35(6)
H22	0,164(4)	0,6745(13)	0,6240(12)	0,099(17)*	
H23	0,188(4)	0,6834(16)	0,6712(7)	0,080(15)*	

Tabelle 144: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 8.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0223(3)	0,0218(3)	0,0160(2)	0,0020(2)	0,0037(2)	0,0004(2)
Cl2	0,0321(3)	0,0521(4)	0,0198(3)	0,0045(3)	0,0032(2)	-0,0047(3)
Cl3	0,0315(3)	0,0469(4)	0,0339(3)	0,0071(3)	0,0095(3)	-0,0105(3)
Rh1	0,01326(8)	0,01650(9)	0,01244(8)	0,00112(6)	0,00151(6)	0,00003(6)
Cl4	0,0238(3)	0,0239(3)	0,0183(3)	0,0020(2)	0,0008(2)	0,0065(2)

## Anhang

C15	0,0177(3)	0,0200(3)	0,0178(2)	-0,0024(2)	0,00049(19)	-0,0002(2)
C16	0,0193(3)	0,0252(3)	0,0187(3)	0,0075(2)	0,0013(2)	-0,0038(2)
C17	0,0157(3)	0,0277(3)	0,0184(3)	-0,0039(2)	0,0012(2)	-0,0025(2)
C18	0,0187(3)	0,0200(3)	0,0172(2)	0,0014(2)	0,00530(19)	-0,0022(2)
C19	0,0178(3)	0,0197(3)	0,0157(2)	0,0033(2)	0,00318(19)	0,00216(19)
Rh2	0,01378(11)	0,01528(12)	0,01126(11)	0,00147(9)	0,00241(8)	0,00044(9)
C110	0,0174(2)	0,0195(3)	0,0155(2)	0,00184(19)	0,00284(19)	0,00376(19)
C111	0,0189(3)	0,0199(3)	0,0165(2)	0,0043(2)	0,00495(19)	-0,0006(2)
C112	0,0185(3)	0,0213(3)	0,0157(2)	-0,0018(2)	0,00109(19)	-0,0002(2)
Rh3	0,01548(11)	0,01409(11)	0,01066(11)	-0,00276(9)	0,00183(8)	-0,00064(8)
C113	0,0224(3)	0,0198(3)	0,0129(2)	-0,0031(2)	0,00137(19)	-0,00332(19)
C114	0,0184(3)	0,0207(3)	0,0181(2)	0,0012(2)	0,00090(19)	-0,0023(2)
C115	0,0219(3)	0,0193(3)	0,0154(2)	-0,0065(2)	0,00247(19)	0,0016(2)
N1	0,0226(10)	0,0228(10)	0,0238(11)	-0,0012(8)	0,0047(8)	0,0037(8)
N2	0,0180(9)	0,0262(10)	0,0143(9)	0,0053(8)	0,0001(7)	0,0004(8)
C1	0,0247(12)	0,0228(12)	0,0258(12)	0,0053(9)	0,0060(10)	0,0054(10)
C2	0,0273(13)	0,0277(13)	0,0172(11)	0,0106(10)	0,0025(9)	0,0047(9)
C3	0,0178(11)	0,0239(12)	0,0188(11)	0,0059(9)	0,0015(8)	0,0009(9)
C4	0,0198(11)	0,0212(12)	0,0210(11)	0,0023(9)	0,0013(9)	0,0043(9)
C5	0,0232(13)	0,0392(15)	0,0236(12)	0,0044(11)	-0,0090(10)	-0,0062(11)
C6	0,0192(12)	0,0324(14)	0,0244(12)	-0,0007(10)	-0,0043(9)	-0,0079(10)
C7	0,0325(15)	0,0420(17)	0,0336(15)	-0,0091(12)	0,0068(11)	-0,0159(12)
C8	0,0523(19)	0,0436(18)	0,0321(15)	-0,0231(14)	0,0060(13)	-0,0067(13)
C9	0,0418(17)	0,0321(15)	0,0418(17)	-0,0137(12)	-0,0109(13)	-0,0032(13)
C10	0,0264(14)	0,0312(15)	0,0492(17)	-0,0010(11)	-0,0044(12)	-0,0136(13)
C11	0,0231(13)	0,0401(15)	0,0272(13)	-0,0017(11)	0,0007(10)	-0,0092(11)
N3	0,0188(10)	0,0226(10)	0,0166(9)	0,0004(8)	0,0004(7)	-0,0021(8)
N4	0,0193(9)	0,0162(9)	0,0156(9)	-0,0003(7)	0,0042(7)	-0,0006(7)
C12	0,0203(11)	0,0178(11)	0,0192(11)	0,0012(9)	-0,0011(9)	0,0011(9)
C13	0,0216(11)	0,0148(10)	0,0169(11)	0,0034(8)	0,0034(8)	0,0001(8)
C14	0,0230(11)	0,0174(11)	0,0154(10)	0,0042(9)	0,0007(8)	0,0011(8)
C15	0,0202(11)	0,0195(11)	0,0220(11)	0,0041(9)	-0,0008(9)	-0,0030(9)
C16	0,0184(11)	0,0198(12)	0,0324(13)	-0,0007(9)	0,0120(9)	0,0007(10)
C17	0,0154(11)	0,0199(12)	0,0292(12)	-0,0014(9)	0,0071(9)	0,0015(9)
C18	0,0226(12)	0,0262(13)	0,0333(14)	-0,0005(10)	-0,0024(10)	0,0043(11)
C19	0,0309(14)	0,0333(15)	0,0347(15)	-0,0057(11)	-0,0057(11)	-0,0084(12)
C20	0,0243(13)	0,0216(13)	0,0481(16)	-0,0055(10)	0,0057(11)	-0,0091(11)
C21	0,0285(13)	0,0190(12)	0,0395(15)	-0,0016(10)	0,0114(11)	0,0019(11)
C22	0,0268(13)	0,0262(13)	0,0271(13)	-0,0015(10)	0,0099(10)	0,0032(10)
N5	0,0178(9)	0,0188(10)	0,0164(9)	-0,0010(7)	0,0030(7)	-0,0002(7)
N6	0,0166(9)	0,0168(9)	0,0161(9)	0,0016(7)	0,0006(7)	-0,0004(7)
C23	0,0217(11)	0,0190(11)	0,0174(11)	0,0037(9)	0,0001(9)	0,0034(9)
C24	0,0173(11)	0,0172(11)	0,0202(11)	0,0047(8)	-0,0017(8)	-0,0013(9)
C25	0,0167(11)	0,0155(11)	0,0197(11)	0,0023(8)	-0,0005(8)	0,0012(8)
C26	0,0165(11)	0,0171(11)	0,0219(11)	0,0017(8)	0,0023(8)	-0,0009(9)
C27	0,0173(11)	0,0222(12)	0,0285(12)	-0,0009(9)	0,0040(9)	-0,0029(10)
C28	0,0163(11)	0,0214(12)	0,0303(13)	-0,0046(9)	0,0037(9)	-0,0057(10)

## Anhang

C29	0,0473(17)	0,0377(16)	0,0325(15)	-0,0103(13)	-0,0022(13)	-0,0090(12)
C30	0,071(2)	0,051(2)	0,052(2)	-0,0203(18)	0,0176(18)	-0,0339(18)
C31	0,0436(18)	0,0239(15)	0,079(2)	-0,0075(13)	0,0178(17)	-0,0159(16)
C32	0,0353(16)	0,0238(14)	0,069(2)	-0,0060(12)	0,0022(14)	0,0028(14)
C33	0,0315(14)	0,0237(13)	0,0378(15)	-0,0071(11)	0,0026(11)	-0,0018(11)
N7	0,0187(10)	0,0224(10)	0,0138(9)	0,0029(8)	0,0001(7)	0,0011(8)
N8	0,0148(9)	0,0188(9)	0,0160(9)	0,0005(7)	0,0009(7)	-0,0009(7)
C34	0,0199(11)	0,0180(11)	0,0208(11)	-0,0011(9)	-0,0013(9)	-0,0039(9)
C35	0,0164(11)	0,0178(11)	0,0216(11)	-0,0022(8)	-0,0009(8)	-0,0010(9)
C36	0,0204(11)	0,0173(11)	0,0181(11)	-0,0023(9)	0,0011(8)	-0,0024(9)
C37	0,0225(12)	0,0196(11)	0,0188(11)	-0,0033(9)	0,0025(9)	0,0002(9)
C38	0,0204(12)	0,0293(13)	0,0178(11)	0,0045(9)	-0,0033(9)	0,0004(9)
C39	0,0217(12)	0,0300(13)	0,0162(11)	0,0079(10)	-0,0027(9)	0,0020(9)
C40	0,0219(12)	0,0378(15)	0,0226(12)	0,0076(10)	0,0021(9)	-0,0010(10)
C41	0,0304(14)	0,0371(15)	0,0286(13)	0,0167(11)	0,0003(11)	-0,0074(11)
C42	0,0416(16)	0,0276(14)	0,0315(14)	0,0114(12)	-0,0031(12)	0,0034(11)
C43	0,0331(15)	0,0388(16)	0,0458(17)	0,0080(12)	0,0116(12)	0,0156(13)
C44	0,0263(13)	0,0329(14)	0,0357(14)	0,0138(11)	0,0103(11)	0,0118(11)
O1	0,0303(11)	0,0275(11)	0,0489(12)	-0,0001(8)	0,0099(9)	-0,0015(9)
O2	0,0466(13)	0,0542(15)	0,0450(13)	0,0236(11)	-0,0098(10)	-0,0180(11)
O3	0,104(2)	0,0228(11)	0,0422(14)	0,0100(13)	-0,0046(15)	-0,0031(10)
O4	0,0426(13)	0,0350(13)	0,0482(13)	-0,0027(10)	0,0064(10)	-0,0020(10)
O5A	0,043(4)	0,080(8)	0,041(3)	-0,020(5)	0,005(2)	-0,011(3)
O5B	0,034(5)	0,064(13)	0,042(5)	-0,005(5)	-0,004(4)	-0,006(5)

Tabelle 145: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **9**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	0,88724(5)	0,80804(4)	0,80898(4)	0,02733(12)	
C12	1,16261(4)	0,66129(4)	0,70544(4)	0,02678(12)	
C13	1,19789(5)	0,71540(5)	0,37920(4)	0,03008(13)	
C14	0,74999(5)	0,63326(4)	0,18505(4)	0,03208(13)	
C15	1,03363(5)	0,87556(5)	1,15742(4)	0,03039(13)	
C16	1,39408(6)	1,05639(5)	1,10320(4)	0,03690(14)	
Rh1	0	0,5	1.000.000	0,01389(5)	
C17	-0,07236(4)	0,33756(4)	1,03485(3)	0,01861(10)	
C18	0,01834(4)	0,43452(4)	0,86402(3)	0,01995(10)	
C19	0,17523(4)	0,50459(4)	1,07246(3)	0,01928(10)	
Rh2	1.000.000	1.000.000	0,5	0,01638(6)	
C110	1,03741(4)	0,91724(4)	0,62563(3)	0,02381(11)	
C111	1,18343(4)	1,09284(5)	0,52897(4)	0,02705(12)	
C112	1,03007(4)	0,87924(4)	0,41037(3)	0,02281(11)	
N1	-0,19860(16)	0,25456(16)	0,82312(13)	0,0270(4)	
H1	-0,202(2)	0,260(2)	0,7641(5)	0,041*	
H2	-0,1476(17)	0,2236(19)	0,8382(19)	0,041*	
H3	-0,171(2)	0,3174(8)	0,8519(17)	0,041*	

## Anhang

N2	-0,80194(15)	0,13618(15)	0,74675(13)	0,0248(4)	
H4	-0,820(2)	0,123(2)	0,6862(3)	0,037*	
H5	-0,795(2)	0,2014(6)	0,7599(18)	0,037*	
H6	-0,8574(15)	0,0970(17)	0,7669(18)	0,037*	
C1	-0,30323(17)	0,19780(18)	0,84199(16)	0,0245(5)	
H11A	-0,307316	0,127016	0,842548	0,029*	0,548(8)
H12A	-0,305858	0,222983	0,902063	0,029*	0,548(8)
H11B	-0,292158	0,195322	0,907246	0,029*	0,452(8)
H12B	-0,324547	0,128726	0,813219	0,029*	0,452(8)
C2A	-0,3965(3)	0,2055(4)	0,7763(4)	0,0204(10)	0,548(8)
H2A	-0,403153	0,165703	0,718987	0,024*	0,548(8)
C2B	-0,3987(4)	0,2410(5)	0,8094(4)	0,0194(13)	0,452(8)
H2B	-0,390085	0,298891	0,852909	0,023*	0,452(8)
C3	-0,50149(17)	0,15938(18)	0,81104(16)	0,0243(5)	
H31A	-0,508041	0,089683	0,821371	0,029*	0,548(8)
H32A	-0,495077	0,196886	0,86871	0,029*	0,548(8)
H31B	-0,497314	0,1403	0,872289	0,029*	0,452(8)
H32B	-0,508728	0,100147	0,770778	0,029*	0,452(8)
C4A	-0,6018(3)	0,1624(4)	0,7446(4)	0,0207(11)	0,548(8)
H41A	-0,610830	0,119819	0,688257	0,025*	0,548(8)
C4B	-0,6041(4)	0,1955(5)	0,7803(4)	0,0176(12)	0,452(8)
H41B	-0,596125	0,254884	0,821768	0,021*	0,452(8)
C5	-0,69937(17)	0,11546(17)	0,78720(15)	0,0235(5)	
H51A	-0,713859	0,04261	0,782241	0,028*	0,548(8)
H52A	-0,677669	0,140329	0,851589	0,028*	0,548(8)
H51B	-0,695894	0,106807	0,850929	0,028*	0,452(8)
H52B	-0,699249	0,05263	0,756603	0,028*	0,452(8)
C6A	-0,5911(4)	0,2676(4)	0,7233(4)	0,0251(12)	0,548(8)
H61A	-0,656808	0,267632	0,678988	0,030*	0,548(8)
H62A	-0,585660	0,309428	0,778262	0,030*	0,548(8)
C6B	-0,6073(4)	0,2260(6)	0,6864(4)	0,0237(14)	0,452(8)
H61B	-0,669133	0,251246	0,666403	0,028*	0,452(8)
H62B	-0,616312	0,167807	0,644051	0,028*	0,452(8)
C7	-0,4966(2)	0,31090(19)	0,68788(16)	0,0287(5)	
H71A	-0,492547	0,3797	0,675783	0,034*	0,548(8)
H72A	-0,503515	0,271826	0,630895	0,034*	0,548(8)
H72B	-0,497982	0,331532	0,627352	0,034*	0,452(8)
H71B	-0,488944	0,369615	0,728979	0,034*	0,452(8)
C8A	-0,3894(4)	0,3114(4)	0,7577(4)	0,0238(11)	0,548(8)
H81A	-0,325910	0,340312	0,73319	0,029*	0,548(8)
H82A	-0,380805	0,352632	0,813972	0,029*	0,548(8)
C8B	-0,4059(4)	0,2744(6)	0,7169(5)	0,0252(14)	0,452(8)
H81B	-0,338498	0,327624	0,717066	0,030*	0,452(8)
H82B	-0,412367	0,217921	0,67375	0,030*	0,452(8)
N3	0,85956(15)	0,72941(15)	0,99829(13)	0,0238(4)	
H7	0,858(2)	0,6661(8)	1,0069(18)	0,036*	
H8	0,9154(15)	0,7694(17)	1,0416(13)	0,036*	

## Anhang

H9	0,876(2)	0,740(2)	0,9447(9)	0,036*
N4	0,25247(15)	0,58128(15)	0,88810(13)	0,0210(4)
H10	0,234(2)	0,6014(19)	0,8335(8)	0,032*
H11	0,1997(15)	0,585(2)	0,9153(16)	0,032*
H12	0,249(2)	0,5165(6)	0,8783(18)	0,032*
C9	0,75633(17)	0,74803(17)	0,99995(14)	0,0213(4)
H9C	0,755327	0,809868	0,973037	0,026*
H9D	0,752445	0,758339	1.062.841	0,026*
C10	0,65752(17)	0,66379(17)	0,95013(14)	0,0197(4)
H10C	0,66331	0,600155	0,972668	0,024*
C11	0,55849(17)	0,68315(17)	0,97174(14)	0,0216(4)
H11C	0,560642	0,7519	0,960959	0,026*
H11D	0,561773	0,677872	1.035.941	0,026*
C12	0,45164(17)	0,61159(17)	0,91682(14)	0,0202(4)
H12C	0,446683	0,543199	0,933067	0,024*
C13	0,36068(17)	0,64108(18)	0,94307(16)	0,0245(5)
H13C	0,363543	0,632573	1.006.754	0,029*
H13D	0,371391	0,712194	0,936343	0,029*
C14	0,44747(18)	0,6111(2)	0,81757(15)	0,0272(5)
H14C	0,451547	0,678039	0,799677	0,033*
H14D	0,378577	0,563608	0,782619	0,033*
C15	0,54213(19)	0,5811(2)	0,79847(15)	0,0315(6)
H15C	0,537348	0,51395	0,815965	0,038*
H15D	0,538588	0,578826	0,733662	0,038*
C16	0,64862(18)	0,6546(2)	0,84989(15)	0,0276(5)
H16C	0,65552	0,720577	0,828739	0,033*
H16D	0,708725	0,632917	0,837713	0,033*
N5	0,94509(18)	0,65023(17)	0,34073(15)	0,0330(5)
H13	1,0074(13)	0,651(2)	0,326(2)	0,049*
H14	0,960(3)	0,7152(7)	0,362(2)	0,049*
H15	0,8822(13)	0,628(2)	0,2979(15)	0,049*
N6	0,93002(17)	0,60804(16)	0,75992(13)	0,0260(4)
H16	0,9865(15)	0,616(2)	0,7340(17)	0,039*
H17	0,944(2)	0,5796(19)	0,8109(11)	0,039*
H18	0,928(2)	0,6705(9)	0,7732(19)	0,039*
C17	0,9378(2)	0,5937(2)	0,41820(17)	0,0328(6)
H17C	1.009.622	0,612952	0,460516	0,039*
H17D	0,917258	0,521984	0,397684	0,039*
C18	0,8560(2)	0,6117(2)	0,46646(17)	0,0347(6)
H18C	0,86765	0,684752	0,475355	0,042*
C19	0,8787(2)	0,5751(2)	0,55722(17)	0,0332(6)
H19C	0,953885	0,61129	0,58975	0,040*
H19D	0,871826	0,503662	0,548834	0,040*
C20	0,8024(2)	0,5895(2)	0,61330(16)	0,0366(6)
H20C	0,813458	0,662107	0,625587	0,044*
C21	0,82483(19)	0,5476(2)	0,70086(16)	0,0302(5)
H21C	0,766428	0,546001	0,731369	0,036*

Anhang

H21D	0,825477	0,47862	0,689281	0,036*
C22	0,6857(2)	0,5380(3)	0,56254(18)	0,0420(7)
H22C	0,672458	0,465371	0,554395	0,050*
H22D	0,636494	0,55109	0,59785	0,050*
C23	0,6619(2)	0,5746(3)	0,47238(19)	0,0440(7)
H23C	0,668597	0,64601	0,480732	0,053*
H23D	0,586745	0,538121	0,43988	0,053*
C24	0,7392(2)	0,5599(2)	0,41693(17)	0,0373(6)
H24C	0,727935	0,488024	0,403963	0,045*
H24D	0,723642	0,586986	0,359326	0,045*
N7	1,78756(15)	1,17529(15)	0,43303(12)	0,0223(4)
H19	1,8389(16)	1,1461(18)	0,4289(18)	0,033*
H20	1,795(2)	1,1981(19)	0,4909(6)	0,033*
H21	1,799(2)	1,2276(13)	0,4004(15)	0,033*
N8	1,17993(15)	1,04197(15)	0,31961(13)	0,0234(4)
H22	1,177(2)	1,0962(12)	0,2912(16)	0,035*
H23	1,172(2)	1,054(2)	0,3758(7)	0,035*
H24	1,1227(14)	0,9901(13)	0,2894(16)	0,035*
C25	1,67812(18)	1,10197(18)	0,39730(15)	0,0244(5)
H25C	1.675.867	1.038.998	0,423154	0,029*
H25D	1.665.598	1.088.090	0,331758	0,029*
C26	1,58796(18)	1,13727(18)	0,41772(16)	0,0263(5)
H26C	1.592.767	1.136.550	0,483213	0,032*
C27	1,47983(18)	1,06288(17)	0,36837(15)	0,0239(5)
H27C	1.474.435	0,997553	0,390424	0,029*
H27D	1.478.246	1.055.080	0,303993	0,029*
C28	1,38144(19)	1,09247(19)	0,37919(17)	0,0290(5)
H28C	1.377.216	1.089.358	0,442927	0,035*
C29	1,28121(18)	1,01662(18)	0,32153(16)	0,0257(5)
H29C	1.290.203	1.010.325	0,259755	0,031*
H29D	1.273.973	0,951283	0,344015	0,031*
C30	1,3934(2)	1,1973(2)	0,3587(2)	0,0411(7)
H30C	1.332.679	1.216.925	0,372224	0,049*
H30D	1.389.499	1.200.126	0,294165	0,049*
C31	1,49923(19)	1,27077(19)	0,4120(2)	0,0345(6)
H31C	1.500.327	1.273.222	0,476347	0,041*
H31D	1.504.718	1.337.900	0,394063	0,041*
C32	1,5957(2)	1,24132(19)	0,3964(2)	0,0348(6)
H32C	1.599.038	1.245.950	0,333231	0,042*
H32D	1.663.037	1.288.224	0,434371	0,042*
O1	1,15098(17)	0,99881(16)	1,02279(13)	0,0419(5)
H25	1,117(3)	0,967(2)	1,0570(19)	0,063*
H26	1,2155(7)	1,012(2)	1,0491(18)	0,040(9)*
O2	1,10940(14)	0,95209(14)	0,85925(12)	0,0304(4)
H27	1,149(2)	0,921(2)	0,846(2)	0,046*
H28	1,0458(8)	0,9160(19)	0,842(2)	0,046*
H29	1,119(3)	0,961(2)	0,9143(3)	0,046*

## Anhang

O3	1,23341(15)	0,86930(14)	0,81591(13)	0,0334(4)
H30	1,211(3)	0,8129(10)	0,7878(19)	0,051(10)*
H31	1,2849(16)	0,869(2)	0,8571(13)	0,037(8)*
O4	1,38979(15)	0,88850(15)	0,95842(14)	0,0374(4)
H32	1,4488(13)	0,906(2)	0,945(2)	0,056*
H33	1,392(3)	0,9335(19)	0,9959(18)	0,063(11)*

Tabelle 146: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 9.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0232(3)	0,0285(3)	0,0308(3)	0,0075(2)	0,0077(2)	0,0062(2)
C12	0,0232(3)	0,0323(3)	0,0252(3)	0,0085(2)	0,0062(2)	0,0051(2)
C13	0,0290(3)	0,0411(3)	0,0225(3)	0,0144(3)	0,0074(2)	-0,0021(2)
C14	0,0390(3)	0,0248(3)	0,0333(3)	0,0138(3)	0,0058(2)	-0,0007(2)
C15	0,0254(3)	0,0329(3)	0,0260(3)	0,0061(2)	-0,0022(2)	-0,0053(2)
C16	0,0392(4)	0,0317(3)	0,0399(3)	0,0085(3)	0,0129(3)	0,0055(3)
Rh1	0,00989(10)	0,01539(11)	0,01528(10)	0,00311(8)	0,00242(8)	-0,00086(8)
C17	0,0165(2)	0,0173(2)	0,0205(2)	0,00349(19)	0,00397(18)	0,00087(18)
C18	0,0169(2)	0,0216(3)	0,0197(2)	0,0027(2)	0,00659(18)	-0,00369(19)
C19	0,0120(2)	0,0229(3)	0,0217(2)	0,00553(19)	0,00163(18)	0,00157(19)
Rh2	0,01684(11)	0,02021(12)	0,01340(10)	0,00898(9)	0,00226(8)	0,00017(8)
C110	0,0281(3)	0,0314(3)	0,0181(2)	0,0171(2)	0,0066(2)	0,0066(2)
C111	0,0201(3)	0,0373(3)	0,0201(2)	0,0057(2)	0,0031(2)	-0,0028(2)
C112	0,0282(3)	0,0226(3)	0,0208(2)	0,0121(2)	0,0075(2)	-0,0004(2)
N1	0,0162(9)	0,0340(12)	0,0240(10)	0,0001(8)	0,0011(8)	0,0036(8)
N2	0,0174(9)	0,0247(11)	0,0284(10)	0,0049(8)	0,0007(8)	-0,0025(8)
C1	0,0162(11)	0,0267(12)	0,0305(12)	0,0045(9)	0,0078(9)	0,0061(9)
C2A	0,017(2)	0,019(2)	0,023(2)	0,0029(18)	0,0041(17)	-0,0017(19)
C2B	0,016(2)	0,023(3)	0,018(3)	0,006(2)	0,002(2)	-0,001(2)
C3	0,0158(10)	0,0259(12)	0,0284(12)	0,0036(9)	0,0025(9)	0,0068(9)
C4A	0,016(2)	0,025(3)	0,020(2)	0,0038(18)	0,0056(17)	-0,002(2)
C4B	0,014(2)	0,021(3)	0,016(3)	0,006(2)	0,0012(19)	-0,001(2)
C5	0,0182(11)	0,0240(12)	0,0282(11)	0,0072(9)	0,0042(9)	0,0041(9)
C6A	0,019(2)	0,030(3)	0,028(3)	0,011(2)	0,0045(19)	0,005(2)
C6B	0,016(3)	0,035(4)	0,018(3)	0,008(2)	0,000(2)	0,000(3)
C7	0,0322(13)	0,0280(13)	0,0288(12)	0,0111(11)	0,0095(10)	0,0100(10)
C8A	0,017(2)	0,021(3)	0,032(3)	0,0037(19)	0,006(2)	0,000(2)
C8B	0,016(3)	0,032(4)	0,027(3)	0,003(2)	0,008(2)	0,006(3)
N3	0,0148(9)	0,0257(10)	0,0280(10)	0,0050(8)	0,0020(7)	-0,0022(8)
N4	0,0144(9)	0,0247(10)	0,0245(9)	0,0060(8)	0,0060(7)	0,0021(8)
C9	0,0185(11)	0,0237(11)	0,0222(10)	0,0074(9)	0,0056(8)	0,0003(9)
C10	0,0160(10)	0,0232(11)	0,0190(10)	0,0052(9)	0,0040(8)	0,0017(8)
C11	0,0174(10)	0,0242(11)	0,0215(10)	0,0039(9)	0,0057(8)	-0,0026(9)
C12	0,0158(10)	0,0219(11)	0,0219(10)	0,0043(9)	0,0052(8)	-0,0001(8)
C13	0,0149(10)	0,0264(12)	0,0294(12)	0,0027(9)	0,0060(9)	-0,0040(9)
C14	0,0151(11)	0,0423(15)	0,0213(11)	0,0057(10)	0,0033(8)	0,0007(10)

## Anhang

C15	0,0206(12)	0,0499(16)	0,0202(11)	0,0070(11)	0,0055(9)	-0,0090(10)
C16	0,0184(11)	0,0423(15)	0,0220(11)	0,0085(10)	0,0071(9)	0,0001(10)
N5	0,0241(11)	0,0340(12)	0,0384(12)	0,0056(10)	0,0083(9)	-0,0009(10)
N6	0,0263(10)	0,0323(11)	0,0190(9)	0,0108(9)	0,0030(8)	0,0008(8)
C17	0,0253(13)	0,0383(15)	0,0329(13)	0,0080(11)	0,0063(10)	0,0016(11)
C18	0,0253(13)	0,0467(16)	0,0283(13)	0,0067(12)	0,0056(10)	-0,0020(11)
C19	0,0259(13)	0,0403(15)	0,0320(13)	0,0106(11)	0,0042(10)	0,0018(11)
C20	0,0266(13)	0,0563(18)	0,0248(12)	0,0112(12)	0,0046(10)	0,0024(12)
C21	0,0223(12)	0,0369(14)	0,0274(12)	0,0052(10)	0,0052(9)	-0,0052(10)
C22	0,0271(14)	0,063(2)	0,0326(14)	0,0105(13)	0,0062(11)	0,0060(13)
C23	0,0286(14)	0,066(2)	0,0364(15)	0,0163(14)	0,0040(11)	0,0065(14)
C24	0,0261(13)	0,0532(18)	0,0262(12)	0,0073(12)	0,0012(10)	-0,0020(12)
N7	0,0174(9)	0,0300(11)	0,0209(9)	0,0100(8)	0,0043(7)	0,0022(8)
N8	0,0156(9)	0,0300(11)	0,0221(9)	0,0048(8)	0,0028(7)	0,0021(8)
C25	0,0185(11)	0,0276(12)	0,0274(11)	0,0097(9)	0,0032(9)	0,0008(9)
C26	0,0201(11)	0,0284(13)	0,0306(12)	0,0088(10)	0,0055(9)	-0,0005(10)
C27	0,0193(11)	0,0250(12)	0,0274(11)	0,0089(9)	0,0033(9)	0,0000(9)
C28	0,0191(11)	0,0319(13)	0,0345(13)	0,0080(10)	0,0046(9)	-0,0031(10)
C29	0,0187(11)	0,0303(13)	0,0270(11)	0,0080(10)	0,0036(9)	-0,0009(9)
C30	0,0216(13)	0,0325(15)	0,0652(19)	0,0114(11)	-0,0006(12)	-0,0002(13)
C31	0,0195(12)	0,0227(13)	0,0580(17)	0,0079(10)	0,0022(11)	-0,0021(11)
C32	0,0202(12)	0,0284(14)	0,0538(17)	0,0079(10)	0,0038(11)	0,0055(12)
O1	0,0384(12)	0,0473(13)	0,0317(10)	0,0014(10)	0,0080(9)	0,0017(9)
O2	0,0242(9)	0,0351(10)	0,0315(9)	0,0082(8)	0,0075(7)	0,0015(8)
O3	0,0324(10)	0,0302(10)	0,0364(10)	0,0114(8)	0,0042(8)	-0,0009(8)
O4	0,0292(10)	0,0330(11)	0,0440(11)	0,0038(8)	0,0064(8)	-0,0037(9)

Tabelle 147: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **10**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Rh1	0,49919(2)	0,25734(2)	0,77823(2)	0,01690(4)
C11	0,36579(3)	0,14331(4)	0,83903(3)	0,02541(8)
C12	0,50054(3)	0,42920(4)	0,88947(3)	0,02476(8)
C13	0,62894(3)	0,13585(4)	0,87896(3)	0,02780(9)
C14	0,49238(3)	0,08546(4)	0,66656(3)	0,02538(8)
C15	0,36927(3)	0,38107(4)	0,67778(3)	0,02658(9)
C16	0,63273(3)	0,37038(4)	0,71580(3)	0,02582(9)
N1	0,50905(13)	0,18650(16)	0,04955(10)	0,0301(3)
H1	0,5139(18)	0,168(2)	-0,0072(6)	0,045*
N2	0,48922(13)	0,32088(17)	0,50931(10)	0,0321(3)
H2	0,4867(19)	0,339(2)	0,5667(5)	0,048*
C1	0,41500(16)	0,1922(2)	0,07586(13)	0,0391(4)
H1A	0,35248	0,17837	0,032268	0,047*
C2	0,40866(15)	0,2182(2)	0,16609(13)	0,0350(4)
H2A	0,342132	0,220314	0,184701	0,042*
C3	0,50105(12)	0,24139(15)	0,22990(11)	0,0217(3)

## Anhang

C4	0,59755(14)	0,23548(19)	0,19941(12)	0,0306(4)
H4A	0,661438	0,251657	0,240815	0,037*
C5	0,59933(15)	0,2058(2)	0,10832(12)	0,0335(4)
H5A	0,664632	0,199304	0,087827	0,040*
C6	0,58335(16)	0,3070(3)	0,48416(13)	0,0422(5)
H6A	0,645966	0,314184	0,528547	0,051*
C7	0,58939(15)	0,2821(2)	0,39354(13)	0,0379(4)
H7A	0,656028	0,273349	0,375689	0,045*
C8	0,49656(13)	0,27004(15)	0,32821(11)	0,0220(3)
C9	0,40054(15)	0,2853(2)	0,35801(13)	0,0331(4)
H9A	0,336352	0,27849	0,315509	0,040*
C10	0,39880(15)	0,3103(2)	0,44948(13)	0,0368(4)
H10A	0,333495	0,319997	0,469599	0,044*
O1	0,77769(11)	0,55023(17)	0,86624(11)	0,0456(4)
H3	0,8380(9)	0,561(3)	0,8539(18)	0,068*
H4	0,7428(18)	0,511(2)	0,8206(11)	0,068*
O2	0,72294(13)	0,43386(18)	1,00099(12)	0,0492(4)
H5	0,743(2)	0,482(3)	0,9609(15)	0,074*
H6	0,737(2)	0,472(3)	1,0521(10)	0,074*
H7	0,6604(8)	0,432(3)	0,9729(18)	0,074*
O3	0,75614(10)	0,52640(15)	1,15751(10)	0,0373(3)
H8	0,7032(11)	0,551(2)	1,1787(15)	0,056*
H9	0,7987(15)	0,480(2)	1,1945(13)	0,056*

Tabelle 148: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **10**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Rh1	0,01518(7)	0,01978(7)	0,01597(7)	-0,00005(4)	0,00344(4)	-0,00127(4)
Cl1	0,02319(18)	0,0318(2)	0,02272(19)	-0,00612(15)	0,00813(14)	-0,00065(15)
Cl2	0,02485(18)	0,02579(18)	0,02344(19)	0,00098(14)	0,00382(14)	-0,00702(14)
Cl3	0,02473(19)	0,0341(2)	0,02402(19)	0,00883(15)	0,00307(15)	0,00362(15)
Cl4	0,02729(19)	0,02554(18)	0,02484(19)	-0,00325(14)	0,00885(14)	-0,00724(14)
Cl5	0,02228(18)	0,0362(2)	0,02085(18)	0,00710(15)	0,00276(14)	0,00297(15)
Cl6	0,02258(18)	0,0324(2)	0,02353(19)	-0,00720(15)	0,00701(14)	-0,00095(15)
N1	0,0388(8)	0,0346(8)	0,0182(7)	0,0015(6)	0,0081(6)	0,0019(6)
N2	0,0395(8)	0,0399(8)	0,0187(7)	0,0021(7)	0,0102(6)	0,0010(6)
C1	0,0317(10)	0,0583(13)	0,0259(9)	-0,0078(9)	0,0017(7)	-0,0040(9)
C2	0,0240(8)	0,0553(12)	0,0265(9)	-0,0060(8)	0,0068(7)	-0,0037(8)
C3	0,0233(8)	0,0220(8)	0,0203(8)	0,0010(6)	0,0054(6)	0,0038(6)
C4	0,0239(8)	0,0457(10)	0,0224(9)	0,0034(7)	0,0046(7)	0,0043(7)
C5	0,0313(9)	0,0457(11)	0,0258(9)	0,0068(8)	0,0114(7)	0,0066(8)
C6	0,0312(10)	0,0695(14)	0,0249(9)	0,0063(10)	0,0024(7)	-0,0047(9)
C7	0,0253(9)	0,0637(13)	0,0248(9)	0,0051(9)	0,0047(7)	-0,0046(9)
C8	0,0245(8)	0,0211(7)	0,0214(8)	0,0008(6)	0,0067(6)	0,0032(6)
C9	0,0253(8)	0,0476(11)	0,0273(9)	-0,0016(8)	0,0069(7)	-0,0010(8)
C10	0,0298(9)	0,0532(12)	0,0306(10)	-0,0019(8)	0,0135(7)	-0,0019(8)

## Anhang

O1	0,0331(7)	0,0597(9)	0,0450(8)	-0,0172(7)	0,0097(6)	-0,0104(7)
O2	0,0378(8)	0,0617(10)	0,0438(9)	-0,0116(7)	-0,0039(7)	-0,0027(8)
O3	0,0268(7)	0,0473(8)	0,0377(8)	0,0136(6)	0,0056(5)	-0,0002(6)

Tabelle 149: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **II**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Rh1	0,95587(2)	0,25706(2)	0,38410(2)	0,01129(6)
C11	1,17430(6)	0,29515(3)	0,32959(4)	0,01747(11)
C12	0,97816(6)	0,39183(3)	0,46938(4)	0,01582(11)
C13	0,80356(6)	0,33508(3)	0,26134(4)	0,01648(11)
C14	0,92827(6)	0,12228(3)	0,29792(4)	0,01853(11)
C15	1,11425(6)	0,17968(4)	0,50547(4)	0,01928(12)
C16	0,73719(6)	0,22057(4)	0,43869(4)	0,01913(11)
N1	0,6860(2)	0,52316(15)	0,42805(14)	0,0246(4)
H1	0,7835(14)	0,509(2)	0,4451(19)	0,037*
C1	0,6440(3)	0,60516(19)	0,45280(18)	0,0281(6)
H1A	0,718434	0,64531	0,487452	0,034*
C2	0,4926(3)	0,63126(17)	0,42790(17)	0,0250(5)
H2A	0,461314	0,688869	0,446947	0,030*
C3	0,3850(2)	0,57370(15)	0,37501(15)	0,0161(4)
C4	0,4342(3)	0,48875(16)	0,35042(18)	0,0232(5)
H4A	0,363217	0,44791	0,314109	0,028*
C5	0,5864(3)	0,46440(17)	0,37907(18)	0,0260(5)
H5A	0,620423	0,405892	0,364028	0,031*
C6	-0,0445(3)	0,56887(15)	0,28985(16)	0,0192(5)
H6A	-0,125611	0,525858	0,271536	0,023*
C7	0,1042(3)	0,53911(15)	0,31888(15)	0,0177(4)
H7A	0,126802	0,475321	0,321432	0,021*
C8	0,2219(2)	0,60301(15)	0,34459(14)	0,0146(4)
C9	0,1845(3)	0,69598(15)	0,34123(15)	0,0170(4)
H9A	0,262839	0,740857	0,358457	0,020*
C10	0,0340(3)	0,72217(15)	0,31292(16)	0,0188(5)
H10A	0,007059	0,78533	0,311404	0,023*
N2	-0,0747(2)	0,65859(13)	0,28748(13)	0,0179(4)
H2	-0,1720(14)	0,6724(19)	0,2679(18)	0,027*
O1	0,9277(2)	0,05972(12)	0,61209(14)	0,0291(4)
H3	0,969(3)	0,088(2)	0,5761(17)	0,044*
H4	0,982(3)	0,0132(13)	0,626(2)	0,044*
O2	0,6496(2)	0,02387(13)	0,56043(15)	0,0356(5)
H6	0,633(4)	-0,0365(14)	0,586(2)	0,053*
H5	0,595(3)	0,0677(14)	0,594(2)	0,053*
H7	0,760(2)	0,040(2)	0,582(2)	0,053*
O3	0,5926(2)	-0,13317(12)	0,61178(14)	0,0306(4)
H9	0,5064(17)	-0,158(2)	0,600(2)	0,046*
H8	0,657(3)	-0,1750(16)	0,622(2)	0,046*

## Anhang

O4	0,4784(2)	0,14917(13)	0,60220(13)	0,0287(4)
H10	0,460(4)	0,155(2)	0,6531(9)	0,043*
H11	0,3917(17)	0,151(2)	0,5680(18)	0,043*

Tabelle 150: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 11.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Rh1	0,01023(9)	0,01151(9)	0,01183(9)	0,00002(6)	0,00182(6)	-0,00051(6)
Cl1	0,0151(3)	0,0167(2)	0,0225(3)	0,00065(19)	0,0083(2)	0,0011(2)
Cl2	0,0135(2)	0,0148(2)	0,0182(3)	0,00032(18)	0,00156(19)	-0,00502(19)
Cl3	0,0158(2)	0,0166(2)	0,0154(3)	0,00152(19)	0,00000(19)	0,00194(19)
Cl4	0,0195(3)	0,0145(2)	0,0199(3)	0,00208(19)	0,0009(2)	-0,00495(19)
Cl5	0,0149(3)	0,0233(3)	0,0184(3)	0,0015(2)	0,0011(2)	0,0063(2)
Cl6	0,0140(3)	0,0238(3)	0,0204(3)	-0,0044(2)	0,0057(2)	-0,0012(2)
N1	0,0140(10)	0,0370(12)	0,0230(11)	0,0076(9)	0,0047(8)	0,0090(9)
C1	0,0175(12)	0,0396(15)	0,0248(14)	0,0031(10)	-0,0002(10)	-0,0035(11)
C2	0,0193(12)	0,0276(13)	0,0260(13)	0,0027(10)	0,0011(10)	-0,0059(10)
C3	0,0147(11)	0,0199(10)	0,0146(11)	0,0012(8)	0,0052(8)	0,0051(8)
C4	0,0195(12)	0,0183(11)	0,0338(14)	0,0004(9)	0,0103(10)	0,0016(10)
C5	0,0242(13)	0,0218(12)	0,0358(15)	0,0052(10)	0,0142(11)	0,0047(10)
C6	0,0173(11)	0,0196(11)	0,0204(12)	-0,0028(9)	0,0039(9)	0,0012(9)
C7	0,0193(11)	0,0143(10)	0,0204(12)	0,0014(8)	0,0066(9)	0,0015(8)
C8	0,0132(10)	0,0177(10)	0,0130(11)	0,0010(8)	0,0033(8)	0,0013(8)
C9	0,0189(11)	0,0164(10)	0,0155(11)	-0,0023(8)	0,0036(9)	-0,0005(8)
C10	0,0209(12)	0,0166(10)	0,0190(12)	0,0023(9)	0,0047(9)	0,0024(9)
N2	0,0121(9)	0,0234(10)	0,0174(10)	0,0025(7)	0,0017(7)	0,0030(8)
O1	0,0261(10)	0,0237(9)	0,0385(11)	0,0012(7)	0,0091(8)	0,0101(8)
O2	0,0281(11)	0,0281(10)	0,0512(13)	-0,0005(8)	0,0105(9)	0,0024(9)
O3	0,0169(9)	0,0229(9)	0,0503(12)	0,0005(7)	0,0037(8)	0,0086(8)
O4	0,0251(10)	0,0370(10)	0,0240(10)	0,0056(8)	0,0059(8)	-0,0006(8)

Tabelle 151: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 12.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Rh1	0,23750(2)	0,14724(2)	-0,20970(2)	0,01223(5)	
Cl1	0,56028(7)	0,25998(5)	-0,21349(4)	0,01742(10)	
Cl2	0,37590(7)	0,06736(4)	-0,09079(3)	0,01662(10)	
Cl3	0,25386(7)	0,33019(4)	-0,07021(3)	0,01748(10)	
Cl4	0,09378(7)	0,22784(4)	-0,32881(4)	0,01810(10)	
Cl5	0,22763(7)	-0,03372(4)	-0,35321(4)	0,01805(10)	
Cl6	-0,08322(7)	0,03457(5)	-0,20660(4)	0,01838(10)	
N1	0,4529(2)	0,29461(17)	0,13332(13)	0,0177(3)	
H1	0,399(4)	0,259(2)	0,0660(4)	0,027*	
C1	0,4851(3)	0,2152(2)	0,18230(16)	0,0198(4)	

Anhang

H1A	0,453253	0,125291	0,143243	0,024*	
C2	0,5645(3)	0,26395(19)	0,28922(16)	0,0185(4)	
H2A	0,585976	0,207405	0,323931	0,022*	
C3	0,6138(3)	0,39705(18)	0,34724(15)	0,0145(4)	
C4	0,5740(3)	0,47460(19)	0,29176(15)	0,0156(4)	
H4A	0,601987	0,56471	0,328391	0,019*	
C5	0,4951(3)	0,42200(19)	0,18512(15)	0,0174(4)	
H5	0,470349	0,475687	0,14808	0,021*	
C6	0,7073(3)	0,45340(18)	0,46153(14)	0,0136(3)	
C7	0,6959(3)	0,37684(19)	0,52289(15)	0,0171(4)	
H7A	0,623883	0,286745	0,491189	0,020*	
C8	0,7888(3)	0,43136(19)	0,62935(15)	0,0165(4)	
H8A	0,781428	0,377842	0,669579	0,020*	
C9	0,8931(3)	0,56374(18)	0,67831(14)	0,0142(4)	
C10	0,9047(3)	0,64002(18)	0,61725(15)	0,0164(4)	
H10A	0,975355	0,730303	0,649215	0,020*	
C11	0,8140(3)	0,58538(18)	0,51034(15)	0,0163(4)	
H11A	0,824843	0,638593	0,46985	0,020*	
C12	1,1092(3)	0,8075(2)	0,95492(16)	0,0199(4)	
H12A	1.128.137	0,895973	0,993301	0,024*	
C13	1,0201(3)	0,75417(19)	0,84898(15)	0,0177(4)	
H13A	0,98023	0,80619	0,813862	0,021*	
C14	0,9882(3)	0,62285(18)	0,79279(15)	0,0141(3)	
C15	1,0512(3)	0,55069(19)	0,84798(15)	0,0166(4)	
H15A	1.030.331	0,461195	0,81263	0,020*	
C16	1,1435(3)	0,6098(2)	0,95374(16)	0,0187(4)	
H16A	1.188.948	0,561474	0,991072	0,022*	
N2	1,1693(3)	0,73521(17)	1,00395(13)	0,0185(3)	
H2	1,243(3)	0,776(2)	1,0681(7)	0,028*	
O1	-0,2377(3)	-0,11191(17)	-0,46647(13)	0,0301(4)	
H3	-0,215(4)	-0,133(3)	-0,5253(10)	0,045*	
H4	-0,1252(19)	-0,093(3)	-0,4272(19)	0,045*	
O2	-0,3505(3)	0,07348(19)	-0,40438(13)	0,0323(4)	
H6	-0,442(3)	0,066(3)	-0,3747(19)	0,048*	
H7	-0,246(3)	0,128(2)	-0,3617(19)	0,048*	
H5A	-0,275(10)	-0,049(5)	-0,446(5)	0,048*	0,5
H5B	-0,323(11)	0,005(5)	-0,434(5)	0,048*	0,5

Tabelle 152: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 12.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Rh1	0,01380(8)	0,01105(8)	0,01248(8)	0,00424(6)	0,00371(6)	0,00489(6)
Cl1	0,0158(2)	0,0197(2)	0,0190(2)	0,00478(18)	0,00637(17)	0,00994(18)
Cl2	0,0203(2)	0,0150(2)	0,0163(2)	0,00669(17)	0,00355(17)	0,00777(17)
Cl3	0,0227(2)	0,0149(2)	0,0150(2)	0,00844(18)	0,00449(18)	0,00392(17)
Cl4	0,0196(2)	0,0169(2)	0,0182(2)	0,00577(18)	0,00168(18)	0,00867(18)

## Anhang

C15	0,0227(2)	0,0150(2)	0,0166(2)	0,00775(18)	0,00597(18)	0,00434(18)
C16	0,0154(2)	0,0191(2)	0,0198(2)	0,00288(18)	0,00484(17)	0,00792(19)
N1	0,0146(8)	0,0216(9)	0,0141(7)	0,0051(7)	0,0021(6)	0,0043(7)
C1	0,0187(10)	0,0158(9)	0,0216(10)	0,0060(8)	0,0031(8)	0,0032(8)
C2	0,0204(10)	0,0160(9)	0,0200(9)	0,0069(8)	0,0037(8)	0,0078(8)
C3	0,0135(9)	0,0167(9)	0,0162(9)	0,0070(7)	0,0063(7)	0,0069(7)
C4	0,0141(9)	0,0148(9)	0,0185(9)	0,0056(7)	0,0046(7)	0,0060(8)
C5	0,0160(9)	0,0188(9)	0,0190(9)	0,0061(8)	0,0048(7)	0,0085(8)
C6	0,0122(9)	0,0151(9)	0,0158(9)	0,0058(7)	0,0048(7)	0,0069(7)
C7	0,0183(9)	0,0131(9)	0,0199(9)	0,0038(7)	0,0056(8)	0,0070(8)
C8	0,0180(9)	0,0159(9)	0,0183(9)	0,0050(7)	0,0066(7)	0,0092(8)
C9	0,0121(9)	0,0162(9)	0,0160(9)	0,0058(7)	0,0056(7)	0,0065(7)
C10	0,0170(9)	0,0126(9)	0,0173(9)	0,0028(7)	0,0032(7)	0,0048(7)
C11	0,0180(9)	0,0152(9)	0,0183(9)	0,0054(7)	0,0057(7)	0,0090(8)
C12	0,0232(10)	0,0155(9)	0,0202(9)	0,0045(8)	0,0087(8)	0,0053(8)
C13	0,0188(9)	0,0171(9)	0,0189(9)	0,0064(8)	0,0064(8)	0,0079(8)
C14	0,0114(8)	0,0165(9)	0,0157(9)	0,0042(7)	0,0054(7)	0,0070(7)
C15	0,0163(9)	0,0166(9)	0,0191(9)	0,0068(7)	0,0063(7)	0,0074(8)
C16	0,0183(10)	0,0209(10)	0,0198(9)	0,0067(8)	0,0056(8)	0,0106(8)
N2	0,0176(8)	0,0201(9)	0,0140(8)	0,0013(7)	0,0036(6)	0,0054(7)
O1	0,0364(10)	0,0261(9)	0,0220(8)	0,0095(7)	0,0006(7)	0,0051(7)
O2	0,0277(9)	0,0411(11)	0,0226(8)	0,0158(8)	0,0032(7)	0,0025(8)

Tabelle 153: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 13.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
C11	0,5	0,5	0	0,02858(11)
C12	0,00602(5)	0,32977(4)	0,14378(3)	0,02639(8)
Rh1	0	1.000.000	0,5	0,01065(4)
C13	-0,18473(4)	1,11342(3)	0,54742(3)	0,01718(7)
C14	-0,26488(4)	0,81964(3)	0,35922(3)	0,01663(7)
C15	-0,00682(4)	0,89094(3)	0,65453(3)	0,01556(7)
N1	0,41822(15)	0,93821(13)	0,73972(11)	0,0201(2)
H1	0,3164(14)	0,933(2)	0,6857(13)	0,040(6)*
C1	0,57598(18)	1,00062(14)	0,72790(13)	0,0191(3)
H1A	0,575451	1.037.638	0,661255	0,023*
C2	0,73966(17)	1,01102(14)	0,81295(12)	0,0164(3)
H2A	0,851942	1.055.206	0,80478	0,020*
C3	0,74026(17)	0,95679(13)	0,91071(12)	0,0144(2)
C4	0,57096(18)	0,89162(15)	0,91808(13)	0,0203(3)
H4A	0,566519	0,853023	0,983324	0,024*
C5	0,41132(18)	0,88330(15)	0,83130(13)	0,0220(3)
H5A	0,296599	0,838799	0,836271	0,026*
C6	0,91165(17)	0,96341(14)	1,00741(12)	0,0168(3)
H6A	0,902955	0,868357	1.009.003	0,020*
H6B	0,917521	1.010.728	1.086.423	0,020*

## Anhang

C7	0,4640(2)	0,40526(15)	0,27898(14)	0,0231(3)
H7A	0,400307	0,412446	0,201458	0,028*
N2	0,37298(15)	0,32828(12)	0,33431(11)	0,0195(2)
H2	0,2547(4)	0,2877(17)	0,2981(15)	0,032(5)*
C8	0,6505(2)	0,47371(15)	0,33563(15)	0,0251(3)
H8A	0,716353	0,527959	0,296944	0,030*
C9	0,74288(19)	0,46359(14)	0,44970(14)	0,0229(3)
C10	0,64302(19)	0,37896(15)	0,50135(14)	0,0224(3)
H10A	0,703493	0,367272	0,577588	0,027*
C11	0,45689(19)	0,31221(14)	0,44219(13)	0,0211(3)
H11A	0,388087	0,254968	0,477623	0,025*
C12	0,9462(2)	0,54211(16)	0,51600(16)	0,0308(4)
H12A	0,975936	0,563878	0,604042	0,037*
H12B	0,981646	0,629925	0,494234	0,037*
O1	0,32544(15)	0,70600(12)	0,07670(11)	0,0272(2)
H3	0,373(3)	0,6506(17)	0,060(2)	0,048(6)*
H4	0,241(2)	0,695(2)	0,0127(11)	0,049(6)*
O2	0,14988(16)	0,63232(12)	0,20515(10)	0,0269(2)
H5	0,206(3)	0,656(3)	0,1611(19)	0,065(8)*
H6	0,106(3)	0,5468(3)	0,185(2)	0,056(7)*
H7	0,062(2)	0,659(2)	0,195(2)	0,061(8)*
O3	-0,11026(14)	0,71438(11)	0,17155(10)	0,0247(2)
H8	-0,123(3)	0,752(2)	0,2317(12)	0,047(6)*
H9	-0,2140(12)	0,6591(15)	0,1263(14)	0,033(5)*

Tabelle 154: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 13.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0200(2)	0,0342(3)	0,0266(3)	0,0109(2)	0,00577(19)	-0,0005(2)
C12	0,02117(16)	0,02641(17)	0,02947(19)	0,00811(14)	0,00480(14)	0,01326(14)
Rh1	0,00849(6)	0,01284(7)	0,01064(7)	0,00371(5)	0,00347(5)	0,00404(5)
C13	0,01585(14)	0,02302(15)	0,01608(15)	0,01129(12)	0,00665(11)	0,00511(12)
C14	0,01269(13)	0,01684(14)	0,01547(15)	0,00187(11)	0,00318(11)	0,00272(11)
C15	0,01211(13)	0,02047(15)	0,01510(14)	0,00516(11)	0,00521(11)	0,00914(11)
N1	0,0124(5)	0,0252(6)	0,0193(6)	0,0073(5)	0,0013(4)	0,0063(5)
C1	0,0172(6)	0,0230(7)	0,0175(7)	0,0082(5)	0,0053(5)	0,0079(5)
C2	0,0133(6)	0,0184(6)	0,0174(6)	0,0059(5)	0,0055(5)	0,0050(5)
C3	0,0129(6)	0,0144(6)	0,0151(6)	0,0063(5)	0,0039(5)	0,0025(5)
C4	0,0158(6)	0,0252(7)	0,0213(7)	0,0070(5)	0,0074(5)	0,0107(6)
C5	0,0132(6)	0,0262(7)	0,0259(7)	0,0056(5)	0,0071(5)	0,0096(6)
C6	0,0125(6)	0,0207(6)	0,0166(6)	0,0068(5)	0,0033(5)	0,0068(5)
C7	0,0267(7)	0,0248(7)	0,0204(7)	0,0121(6)	0,0093(6)	0,0077(6)
N2	0,0121(5)	0,0198(6)	0,0219(6)	0,0036(4)	0,0044(4)	0,0017(5)
C8	0,0261(7)	0,0212(7)	0,0356(9)	0,0093(6)	0,0187(7)	0,0127(6)
C9	0,0157(6)	0,0169(6)	0,0347(8)	0,0062(5)	0,0090(6)	0,0036(6)
C10	0,0206(7)	0,0229(7)	0,0218(7)	0,0092(6)	0,0042(5)	0,0067(6)

## Anhang

C11	0,0207(7)	0,0207(7)	0,0236(7)	0,0063(5)	0,0112(6)	0,0071(6)
C12	0,0182(7)	0,0244(7)	0,0408(10)	0,0035(6)	0,0083(7)	-0,0007(7)
O1	0,0233(5)	0,0318(6)	0,0280(6)	0,0142(5)	0,0076(5)	0,0086(5)
O2	0,0285(6)	0,0264(6)	0,0254(6)	0,0108(5)	0,0092(5)	0,0068(5)
O3	0,0221(5)	0,0267(5)	0,0209(5)	0,0052(4)	0,0088(4)	0,0002(4)

Tabelle 155: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 14.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Rh1	0,38539(2)	0,13921(2)	0,36683(2)	0,01271(5)	
C11	0,30025(6)	0,20127(2)	0,20523(4)	0,02040(10)	
C12	0,14236(6)	0,07231(2)	0,30114(4)	0,02046(10)	
C13	0,57425(6)	0,08241(2)	0,27131(4)	0,02131(10)	
C14	0,62602(6)	0,20475(2)	0,43824(4)	0,02017(10)	
C15	0,19542(6)	0,19722(2)	0,45798(4)	0,01709(9)	
C16	0,47607(6)	0,08196(2)	0,53312(4)	0,01981(9)	
N1	0,1510(2)	0,69022(7)	0,67710(14)	0,0214(3)	
H1	0,140(3)	0,7272(4)	0,7020(19)	0,029(6)*	
C1	0,1026(3)	0,67651(9)	0,56564(17)	0,0206(4)	
H1A	0,046234	0,70621	0,512767	0,025*	
C2	0,1345(3)	0,61951(8)	0,52791(16)	0,0183(4)	
H2A	0,09809	0,609609	0,449284	0,022*	
C3	0,2205(2)	0,57623(8)	0,60545(15)	0,0163(3)	
C4	0,2669(3)	0,59225(9)	0,72073(17)	0,0239(4)	
H4A	0,323188	0,563555	0,775773	0,029*	
C5	0,2308(3)	0,64982(9)	0,75438(17)	0,0255(4)	
H5A	0,262595	0,660818	0,832693	0,031*	
C6	0,2645(2)	0,51499(8)	0,57078(15)	0,0171(4)	
H6A	0,309185	0,486529	0,629227	0,020*	
C7	0,2454(2)	0,49693(8)	0,46235(15)	0,0165(3)	
H7C	0,201995	0,525601	0,404039	0,020*	
C8	0,4050(3)	0,33544(8)	0,46589(16)	0,0200(4)	
H8A	0,465312	0,305895	0,517684	0,024*	
C9	0,3774(3)	0,39271(8)	0,50371(16)	0,0187(4)	
H9A	0,419818	0,40298	0,581704	0,022*	
C10	0,2869(2)	0,43593(8)	0,42727(15)	0,0152(3)	
C11	0,2310(3)	0,41940(8)	0,31222(15)	0,0177(4)	
H11A	0,17256	0,44813	0,257951	0,021*	
C12	0,2609(3)	0,36154(8)	0,27821(16)	0,0192(4)	
H12A	0,221592	0,349898	0,200658	0,023*	
N2	0,3463(2)	0,32154(7)	0,35544(14)	0,0195(3)	
H2	0,359(3)	0,2839(4)	0,334(2)	0,029*	
O1	0,1442(2)	0,80066(6)	0,77558(12)	0,0240(3)	
H3	0,0442(17)	0,8167(11)	0,751(2)	0,051(9)*	
H4	0,220(3)	0,8242(11)	0,758(3)	0,076*	
O2	0,1834(2)	-0,01010(8)	0,53436(19)	0,0418(4)	

## Anhang

H5	0,197(5)	0,0156(11)	0,486(2)	0,063*	
H6	0,285(2)	-0,0187(14)	0,573(2)	0,063*	
H7A	0,141(7)	-0,0434(11)	0,511(5)	0,063*	0,5
H7B	0,112(8)	-0,0756(10)	0,494(5)	0,063*	0,5
O3	0,0801(2)	-0,11020(7)	0,47140(13)	0,0258(3)	
H8	0,166(3)	-0,1340(11)	0,490(3)	0,061(10)*	
H9	-0,002(3)	-0,1248(14)	0,501(3)	0,066(10)*	

Tabelle 156: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 14.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Rh1	0,01517(7)	0,01121(7)	0,01144(7)	0,00038(5)	0,00194(5)	-0,00112(5)
C11	0,0304(2)	0,0182(2)	0,0128(2)	0,00502(17)	0,00494(17)	0,00141(16)
C12	0,0195(2)	0,0188(2)	0,0213(2)	-0,00382(16)	-0,00006(17)	-0,00441(17)
C13	0,0212(2)	0,0210(2)	0,0218(2)	0,00509(17)	0,00436(17)	-0,00596(17)
C14	0,0186(2)	0,0147(2)	0,0269(2)	-0,00296(16)	0,00376(17)	-0,00348(17)
C15	0,0209(2)	0,0157(2)	0,0158(2)	0,00205(16)	0,00651(16)	-0,00079(15)
C16	0,0258(2)	0,0161(2)	0,0164(2)	0,00232(17)	0,00158(17)	0,00265(16)
N1	0,0275(9)	0,0165(8)	0,0226(8)	-0,0015(6)	0,0109(7)	-0,0055(7)
C1	0,0248(10)	0,0168(9)	0,0217(9)	0,0004(7)	0,0085(8)	0,0022(7)
C2	0,0232(9)	0,0171(9)	0,0148(9)	-0,0014(7)	0,0045(7)	-0,0007(7)
C3	0,0179(8)	0,0161(8)	0,0158(8)	-0,0019(7)	0,0055(7)	-0,0013(7)
C4	0,0306(11)	0,0235(10)	0,0169(9)	0,0034(8)	0,0033(8)	0,0007(8)
C5	0,0332(11)	0,0266(10)	0,0166(9)	-0,0007(8)	0,0051(8)	-0,0054(8)
C6	0,0208(9)	0,0132(8)	0,0172(9)	0,0017(7)	0,0038(7)	0,0028(7)
C7	0,0192(9)	0,0127(8)	0,0170(9)	0,0008(7)	0,0025(7)	0,0023(7)
C8	0,0237(9)	0,0151(9)	0,0204(9)	0,0026(7)	0,0028(7)	0,0037(7)
C9	0,0220(9)	0,0170(9)	0,0162(9)	-0,0010(7)	0,0014(7)	-0,0002(7)
C10	0,0163(8)	0,0123(8)	0,0176(8)	-0,0013(6)	0,0051(7)	-0,0005(7)
C11	0,0209(9)	0,0161(9)	0,0156(8)	0,0003(7)	0,0027(7)	0,0021(7)
C12	0,0228(9)	0,0189(9)	0,0162(9)	-0,0015(7)	0,0043(7)	-0,0001(7)
N2	0,0263(8)	0,0121(7)	0,0213(8)	-0,0004(6)	0,0077(7)	-0,0017(6)
O1	0,0269(8)	0,0227(7)	0,0226(7)	0,0038(6)	0,0051(6)	-0,0031(6)
O2	0,0210(8)	0,0239(8)	0,0795(15)	-0,0007(7)	0,0081(8)	-0,0079(9)
O3	0,0209(7)	0,0246(8)	0,0308(8)	-0,0030(6)	0,0029(6)	0,0026(6)

Tabelle 157: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 15.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	0,15424(11)	0,65891(11)	0,29205(11)	0,0573(2)	
Rh1	0,5	0	0	0,02404(9)	
C12	0,71453(8)	-0,09220(9)	0,01146(9)	0,03810(17)	
C13	0,63694(8)	0,15313(8)	0,28443(8)	0,03624(17)	
C14	0,62828(8)	0,19934(8)	-0,00404(8)	0,03576(17)	

## Anhang

N1	0,9732(4)	0,2756(4)	0,3321(5)	0,0588(8)	
H1	0,8699(18)	0,227(5)	0,286(5)	0,088*	
C1	1,0565(5)	0,3550(4)	0,4916(5)	0,0523(9)	
H1A	1.009.355	0,357347	0,554019	0,063*	
C2	1,2245(5)	0,4384(4)	0,5652(5)	0,0533(9)	
H2A	1.289.213	0,499414	0,677804	0,064*	
C3	1,2880(3)	0,4257(3)	0,4642(4)	0,0336(6)	
C4	1,1851(4)	0,3373(4)	0,2991(4)	0,0534(9)	
H4A	1.225.516	0,328359	0,229879	0,064*	
C5	1,0291(5)	0,2639(5)	0,2347(6)	0,0658(11)	
H5A	0,96151	0,205419	0,122477	0,079*	
C6	1,4589(4)	0,5077(4)	0,5368(5)	0,0483(8)	
H6A	1.514.200	0,578632	0,648445	0,058*	
N2	0,4624(3)	0,1504(3)	0,4889(3)	0,0401(6)	
H2	0,556(2)	0,188(4)	0,504(5)	0,060*	
C7	0,3318(4)	0,0724(4)	0,3426(4)	0,0450(8)	
H7A	0,339583	0,054876	0,251876	0,054*	
C8	0,1850(4)	0,0176(4)	0,3260(4)	0,0422(7)	
H8A	0,093104	-0,036725	0,223776	0,051*	
C9	0,1733(4)	0,0432(3)	0,4619(4)	0,0342(6)	
C10	0,3147(4)	0,1224(4)	0,6107(4)	0,0428(7)	
H10A	0,311956	0,139036	0,703351	0,051*	
C11	0,4578(4)	0,1761(4)	0,6222(4)	0,0441(7)	
H11A	0,55188	0,230557	0,722695	0,053*	
C12	0,0152(4)	-0,0127(4)	0,4410(4)	0,0404(7)	
H12A	-0,071296	-0,071168	0,335267	0,048*	
O1	0,4297(5)	0,4261(4)	0,0350(6)	0,1043(13)	
H3	0,3332(19)	0,418(6)	0,003(7)	0,156*	
H4	0,458(6)	0,351(3)	0,010(8)	0,156*	
H5	0,497(11)	0,526(5)	0,037(11)	0,156*	0,5
O2	0,1479(5)	0,3988(5)	-0,0012(4)	0,1011(13)	
H6	0,097(7)	0,385(7)	-0,093(3)	0,152*	
H7	0,157(8)	0,459(6)	0,089(3)	0,152*	

Tabelle 158: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 15.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0482(5)	0,0613(6)	0,0422(4)	0,0082(4)	0,0175(4)	0,0202(4)
Rh1	0,01862(15)	0,02914(16)	0,02219(15)	0,00486(11)	0,01046(11)	0,01288(12)
Cl2	0,0282(4)	0,0444(4)	0,0433(4)	0,0160(3)	0,0197(3)	0,0226(3)
Cl3	0,0253(3)	0,0467(4)	0,0232(3)	-0,0004(3)	0,0120(3)	0,0122(3)
Cl4	0,0310(4)	0,0386(4)	0,0378(4)	0,0048(3)	0,0160(3)	0,0232(3)
N1	0,0328(16)	0,0513(18)	0,076(2)	0,0071(14)	0,0225(17)	0,0284(17)
C1	0,056(2)	0,055(2)	0,077(3)	0,0297(18)	0,048(2)	0,043(2)
C2	0,061(2)	0,051(2)	0,057(2)	0,0233(18)	0,0355(19)	0,0303(18)
C3	0,0251(14)	0,0323(14)	0,0435(16)	0,0089(11)	0,0176(12)	0,0204(13)

## Anhang

C4	0,0394(19)	0,051(2)	0,0488(19)	0,0102(16)	0,0138(16)	0,0206(17)
C5	0,043(2)	0,064(3)	0,069(3)	0,0113(19)	0,022(2)	0,027(2)
C6	0,0327(17)	0,0494(19)	0,059(2)	0,0103(15)	0,0221(15)	0,0282(17)
N2	0,0354(14)	0,0486(15)	0,0528(16)	0,0175(12)	0,0285(13)	0,0331(14)
C7	0,050(2)	0,055(2)	0,0436(17)	0,0182(16)	0,0333(16)	0,0285(16)
C8	0,0415(18)	0,0485(18)	0,0353(15)	0,0114(14)	0,0208(14)	0,0214(14)
C9	0,0357(16)	0,0373(15)	0,0407(15)	0,0142(13)	0,0242(13)	0,0243(13)
C10	0,0403(18)	0,056(2)	0,0415(17)	0,0168(15)	0,0242(15)	0,0301(16)
C11	0,0359(17)	0,0532(19)	0,0438(17)	0,0129(15)	0,0183(14)	0,0286(16)
C12	0,0347(16)	0,0479(18)	0,0408(16)	0,0097(14)	0,0208(14)	0,0249(15)
O1	0,135(4)	0,080(2)	0,135(3)	0,068(3)	0,078(3)	0,068(3)
O2	0,107(3)	0,127(3)	0,0597(19)	0,075(3)	0,036(2)	0,042(2)

Tabelle 159: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 16.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cl1	1,23294(9)	1,24276(10)	-0,02685(3)	0,03324(19)
Cl2	1,03321(7)	0,44646(9)	0,10902(3)	0,02706(16)
Cl3	0,71853(8)	0,25791(9)	0,00463(3)	0,02745(17)
Cl4	0,73292(9)	0,74278(10)	0,52682(3)	0,03336(19)
Cl5	0,53321(8)	-0,05352(9)	0,39096(3)	0,02710(16)
Cl6	0,21851(8)	-0,24223(9)	0,49536(3)	0,02756(17)
Fe1	0,57618(4)	0,96927(5)	0,21253(2)	0,02203(10)
Cl7	0,58222(9)	1,01146(10)	0,12458(3)	0,03198(19)
Cl8	0,36323(8)	0,94671(12)	0,24320(3)	0,0370(2)
Cl9	0,67210(10)	1,15247(10)	0,25119(4)	0,0355(2)
Cl10	0,70184(9)	0,77972(9)	0,22744(3)	0,03244(19)
Fe2	0,07626(4)	0,46926(5)	0,28745(2)	0,02207(10)
Cl11	0,17198(10)	0,65252(10)	0,24884(3)	0,0354(2)
Cl12	-0,13660(8)	0,44676(12)	0,25684(3)	0,0366(2)
Cl13	0,08228(9)	0,51143(10)	0,37543(3)	0,03198(19)
Cl14	0,20159(9)	0,27981(9)	0,27253(4)	0,03265(19)
N1	1,0355(3)	0,9987(4)	0,01541(11)	0,0311(7)
H1	1,085(4)	0,917(2)	0,0147(17)	0,047*
H2	0,966(3)	1,000(5)	-0,0099(11)	0,047*
H3	1,112(3)	1,053(4)	0,0073(17)	0,047*
C1	0,9709(3)	1,0352(4)	0,06856(12)	0,0247(7)
H1A	0,881464	0,985018	0,07205	0,030*
H1B	0,950977	1,136,593	0,069376	0,030*
C2	1,0654(3)	0,9973(3)	0,11703(12)	0,0215(7)
C3	1,0876(3)	0,8396(4)	0,12275(13)	0,0246(7)
H3A	1,130,642	0,804086	0,089371	0,030*
H3B	1,154,009	0,822797	0,152486	0,030*
C4	1,2093(3)	1,0657(4)	0,10996(14)	0,0321(8)
H4A	1,257,923	1,021,245	0,079982	0,048*
H4B	1,263,732	1,053,956	0,142953	0,048*

## Anhang

H4C	1.197.621	1.165.504	0,102443	0,048*
C5	0,9948(4)	1,0577(4)	0,16781(14)	0,0342(8)
H5A	0,994072	1.159.872	0,165761	0,051*
H5B	1.046.588	1.028.271	0,199807	0,051*
H5C	0,899232	1.023.120	0,169987	0,051*
N2	0,9574(3)	0,7571(3)	0,13342(11)	0,0284(6)
H4	0,980(4)	0,6639(11)	0,1345(16)	0,043*
H5	0,916(4)	0,786(4)	0,1647(9)	0,043*
H6	0,891(3)	0,767(5)	0,1069(11)	0,043*
N3	0,7216(3)	0,3463(3)	0,12896(11)	0,0245(6)
H7	0,8154(9)	0,363(4)	0,1275(15)	0,037*
H8	0,704(4)	0,292(3)	0,1584(10)	0,037*
H9	0,710(4)	0,290(3)	0,0995(10)	0,037*
C6	0,6481(3)	0,4839(4)	0,12474(13)	0,0243(7)
H6A	0,679155	0,531092	0,091515	0,029*
H6B	0,676953	0,542905	0,155441	0,029*
C7	0,4864(3)	0,4761(4)	0,12394(11)	0,0210(6)
C8	0,4252(3)	0,3970(4)	0,07593(13)	0,0234(7)
H8A	0,464027	0,301269	0,075757	0,028*
H8B	0,32361	0,388865	0,081021	0,028*
C9	0,4327(4)	0,6271(4)	0,12527(15)	0,0335(8)
H9A	0,476948	0,681002	0,096595	0,050*
H9B	0,455024	0,669168	0,160093	0,050*
H9C	0,331793	0,627329	0,119956	0,050*
C10	0,4316(4)	0,3974(4)	0,17410(14)	0,0348(9)
H10A	0,329921	0,400765	0,174464	0,052*
H10B	0,468054	0,441905	0,206657	0,052*
H10C	0,462365	0,299921	0,172852	0,052*
N4	0,4518(3)	0,4628(4)	0,02169(11)	0,0306(6)
H10	0,421(4)	0,5534(16)	0,0203(17)	0,046*
H11	0,5422(14)	0,447(5)	0,0114(14)	0,046*
H12	0,394(3)	0,415(4)	-0,0014(13)	0,046*
N5	0,5353(3)	0,4991(3)	0,48442(11)	0,0329(7)
H13	0,605(3)	0,557(4)	0,4961(16)	0,049*
H14	0,471(3)	0,496(5)	0,5116(11)	0,049*
H15	0,582(4)	0,415(2)	0,4856(18)	0,049*
C11	0,4708(3)	0,5356(4)	0,43118(12)	0,0248(7)
H11A	0,451246	0,63707	0,430289	0,030*
H11B	0,381219	0,485733	0,42754	0,030*
C12	0,5646(3)	0,4975(3)	0,38309(12)	0,0226(7)
C13	0,5878(3)	0,3400(4)	0,37726(13)	0,0262(7)
H13A	0,653922	0,3237	0,34754	0,031*
H13B	0,63134	0,304482	0,410638	0,031*
C14	0,4943(4)	0,5576(4)	0,33223(14)	0,0347(8)
H14A	0,545706	0,527584	0,300359	0,052*
H14B	0,49415	0,659836	0,334133	0,052*
H14C	0,398479	0,523611	0,329967	0,052*

## Anhang

C15	0,7095(3)	0,5656(4)	0,38988(14)	0,0325(8)
H15A	0,763211	0,55285	0,356883	0,049*
H15B	0,758483	0,521512	0,419959	0,049*
H15C	0,698429	0,665578	0,397082	0,049*
N6	0,4573(3)	0,2571(3)	0,36641(11)	0,0287(6)
H16	0,479(4)	0,1635(11)	0,3665(16)	0,043*
H17	0,396(3)	0,265(5)	0,3945(10)	0,043*
H18	0,421(4)	0,282(5)	0,3337(8)	0,043*
N7	0,2220(3)	-0,1537(3)	0,37118(11)	0,0220(6)
H19	0,205(4)	-0,212(3)	0,3999(10)	0,033*
H20	0,196(3)	-0,201(4)	0,3407(9)	0,033*
H21	0,3154(10)	-0,134(4)	0,3710(15)	0,033*
C16	0,1471(3)	-0,0165(4)	0,37520(13)	0,0238(7)
H16A	0,175312	0,042532	0,34448	0,029*
H16B	0,178128	0,031143	0,408405	0,029*
C17	-0,0135(3)	-0,0250(4)	0,37585(11)	0,0229(6)
C18	-0,0753(3)	-0,1030(4)	0,42436(13)	0,0243(7)
H18A	-0,176985	-0,110308	0,41918	0,029*
H18B	-0,037374	-0,199122	0,42476	0,029*
C19	-0,0672(4)	0,1264(4)	0,37494(15)	0,0330(8)
H19A	-0,045815	0,168949	0,340149	0,049*
H19B	-0,022019	0,179894	0,403622	0,049*
H19C	-0,167922	0,126721	0,38046	0,049*
C20	-0,0687(4)	-0,1029(4)	0,32588(14)	0,0346(8)
H20A	-0,032156	-0,058604	0,293379	0,052*
H20B	-0,170396	-0,098874	0,325354	0,052*
H20C	-0,038572	-0,200545	0,327177	0,052*
N8	-0,0480(3)	-0,0375(4)	0,47825(11)	0,0294(6)
H22	-0,074(4)	0,0550(13)	0,4776(16)	0,044*
H23	-0,107(3)	-0,081(4)	0,5018(12)	0,044*
H24	0,0449(11)	-0,047(5)	0,4863(14)	0,044*

Tabelle 160: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 16.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0421(5)	0,0319(5)	0,0257(4)	-0,0084(4)	-0,0038(3)	-0,0008(4)
Cl2	0,0251(3)	0,0265(4)	0,0295(4)	0,0009(3)	-0,0002(3)	0,0003(4)
Cl3	0,0297(4)	0,0294(4)	0,0233(3)	-0,0023(3)	0,0007(3)	-0,0025(3)
Cl4	0,0423(5)	0,0324(5)	0,0254(4)	-0,0087(4)	0,0033(3)	0,0007(4)
Cl5	0,0253(4)	0,0262(4)	0,0298(4)	0,0007(3)	0,0004(3)	0,0000(4)
Cl6	0,0296(4)	0,0296(4)	0,0235(3)	-0,0023(3)	-0,0005(3)	0,0026(3)
Fe1	0,0240(2)	0,0188(2)	0,0233(2)	-0,00178(19)	0,00040(16)	-0,00099(19)
Cl7	0,0357(4)	0,0366(5)	0,0237(4)	-0,0032(4)	0,0011(3)	0,0006(3)
Cl8	0,0293(4)	0,0446(6)	0,0372(4)	-0,0039(4)	0,0073(3)	0,0061(4)
Cl9	0,0479(5)	0,0260(5)	0,0326(4)	-0,0092(4)	-0,0046(4)	-0,0060(4)
Cl10	0,0376(5)	0,0247(4)	0,0349(4)	0,0058(3)	-0,0055(3)	-0,0013(4)

## Anhang

Fe2	0,0239(2)	0,0188(2)	0,0235(2)	-0,00144(19)	-0,00013(16)	0,00090(19)
Cl11	0,0478(5)	0,0255(4)	0,0328(4)	-0,0095(4)	0,0037(4)	0,0058(4)
Cl12	0,0278(4)	0,0444(6)	0,0374(4)	-0,0045(4)	-0,0071(3)	-0,0058(4)
Cl13	0,0358(4)	0,0365(5)	0,0236(4)	-0,0027(4)	-0,0014(3)	-0,0001(3)
Cl14	0,0380(5)	0,0241(4)	0,0359(4)	0,0051(3)	0,0051(3)	0,0014(4)
N1	0,0345(16)	0,0363(19)	0,0227(13)	-0,0017(13)	-0,0104(11)	0,0039(13)
C1	0,0194(15)	0,0250(18)	0,0296(16)	0,0006(13)	-0,0057(12)	0,0045(14)
C2	0,0208(14)	0,0231(17)	0,0206(14)	0,0005(12)	0,0003(11)	0,0013(12)
C3	0,0232(16)	0,0292(18)	0,0214(15)	0,0066(13)	-0,0029(12)	0,0048(13)
C4	0,0215(16)	0,046(2)	0,0291(16)	-0,0081(15)	-0,0087(13)	0,0087(16)
C5	0,042(2)	0,031(2)	0,0300(17)	-0,0022(16)	0,0081(15)	-0,0054(16)
N2	0,0379(16)	0,0234(16)	0,0241(13)	0,0007(13)	-0,0020(11)	0,0011(13)
N3	0,0246(14)	0,0229(15)	0,0261(14)	0,0000(11)	0,0018(11)	-0,0011(12)
C6	0,0265(15)	0,0185(17)	0,0280(15)	-0,0021(13)	-0,0024(12)	-0,0003(13)
C7	0,0177(13)	0,0254(17)	0,0199(13)	0,0004(13)	-0,0020(11)	-0,0012(13)
C8	0,0222(15)	0,0218(17)	0,0263(16)	-0,0002(12)	-0,0001(12)	-0,0014(13)
C9	0,0372(19)	0,025(2)	0,0378(19)	0,0093(15)	-0,0041(15)	-0,0082(15)
C10	0,0314(18)	0,046(2)	0,0272(17)	0,0025(16)	0,0065(14)	0,0051(15)
N4	0,0302(14)	0,0389(18)	0,0228(13)	0,0073(15)	-0,0035(11)	-0,0005(14)
N5	0,0475(19)	0,0299(18)	0,0213(13)	-0,0032(14)	0,0089(12)	-0,0055(12)
C11	0,0212(15)	0,0229(18)	0,0302(16)	0,0011(13)	0,0028(12)	-0,0067(14)
C12	0,0251(15)	0,0219(17)	0,0210(14)	-0,0004(12)	0,0030(11)	-0,0009(12)
C13	0,0292(17)	0,0266(18)	0,0227(15)	0,0058(14)	0,0005(13)	-0,0046(14)
C14	0,040(2)	0,033(2)	0,0314(17)	-0,0043(16)	-0,0110(15)	0,0036(16)
C15	0,0235(16)	0,045(2)	0,0287(16)	-0,0085(15)	0,0036(13)	-0,0091(16)
N6	0,0406(16)	0,0209(15)	0,0247(13)	0,0003(13)	-0,0006(12)	-0,0012(12)
N7	0,0166(12)	0,0257(15)	0,0237(13)	0,0007(11)	-0,0030(10)	0,0014(11)
C16	0,0228(14)	0,0204(17)	0,0283(15)	-0,0016(13)	0,0010(12)	-0,0001(13)
C17	0,0248(14)	0,0232(17)	0,0207(13)	0,0012(14)	0,0010(11)	0,0019(14)
C18	0,0244(16)	0,0235(17)	0,0250(15)	-0,0018(13)	0,0021(12)	0,0013(13)
C19	0,0360(19)	0,028(2)	0,0349(18)	0,0084(15)	0,0045(15)	0,0073(15)
C20	0,0320(19)	0,045(2)	0,0265(17)	0,0037(16)	-0,0106(14)	-0,0039(15)
N8	0,0325(14)	0,0326(16)	0,0231(12)	0,0058(15)	0,0035(11)	0,0009(14)

Tabelle 161: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 17.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cl1	0,91766(2)	0,30215(5)	0,61073(2)	0,01938(8)
Cl2	0,82126(2)	0,77491(5)	0,70367(2)	0,01747(7)
Cl3	0,66261(2)	0,24795(5)	0,60083(2)	0,01636(7)
Fe1	0,72686(2)	0,73446(3)	0,46622(2)	0,01097(6)
Cl4	0,70158(2)	1,00220(5)	0,39133(2)	0,01535(7)
Cl5	0,86342(2)	0,73526(4)	0,48071(2)	0,01422(7)
Cl6	0,69924(2)	0,50339(4)	0,37710(2)	0,01491(7)
Cl7	0,60251(2)	0,72633(5)	0,46979(2)	0,01639(7)
O1	0,75891(6)	0,92885(15)	0,55228(5)	0,01757(19)

## Anhang

H13	0,7282(8)	1,0209(18)	0,5514(9)	0,026*
H14	0,7765(9)	0,875(2)	0,5912(4)	0,026*
O2	0,75899(5)	0,51228(15)	0,54144(5)	0,0177(2)
H15	0,7269(7)	0,445(2)	0,5520(8)	0,026*
H16	0,8027(4)	0,463(2)	0,5596(8)	0,026*
N1	0,95568(6)	0,82717(19)	0,64240(6)	0,0165(2)
H1	0,9544(10)	0,9618(7)	0,6342(8)	0,025*
H2	0,9190(7)	0,796(3)	0,6607(8)	0,025*
H3	0,9367(10)	0,772(2)	0,5991(4)	0,025*
C1	1,03279(8)	0,73915(19)	0,68365(7)	0,0157(3)
H1A	1.028.368	0,590559	0,682106	0,019*
H1B	1.046.610	0,781095	0,732806	0,019*
C2	1,09834(7)	0,8002(2)	0,65838(6)	0,0132(2)
C3	1,07534(8)	0,7389(2)	0,58147(7)	0,0153(3)
H3A	1.058.837	0,596204	0,576406	0,018*
H3B	1.030.704	0,821333	0,553352	0,018*
C4	1,16926(8)	0,6816(2)	0,70352(7)	0,0225(3)
H4A	1.159.877	0,53718	0,694728	0,034*
H4B	1.179.010	0,709737	0,752738	0,034*
H4C	1.214.271	0,721839	0,691981	0,034*
C5	1,11463(8)	1,0266(2)	0,66908(7)	0,0181(3)
H5A	1.160.087	1.060.700	0,657297	0,027*
H5B	1.124.300	1.061.425	0,717807	0,027*
H5C	1.069.919	1.102.416	0,638966	0,027*
N2	1,13897(7)	0,76422(17)	0,55372(6)	0,0144(2)
H4	1,1235(10)	0,732(2)	0,5079(3)	0,022*
H5	1,1801(6)	0,681(2)	0,5721(8)	0,022*
H6	1,1563(9)	0,8927(10)	0,5554(9)	0,022*
N3	0,57735(7)	0,24214(17)	0,43951(6)	0,0157(2)
H7	0,5960(9)	0,3448(18)	0,4206(8)	0,024*
H8	0,5947(9)	0,1334(16)	0,4224(8)	0,024*
H9	0,5964(10)	0,245(2)	0,48684(17)	0,024*
C6	0,49157(8)	0,2463(2)	0,41318(7)	0,0158(3)
H6A	0,473969	0,373842	0,427642	0,019*
H6B	0,472361	0,133914	0,434296	0,019*
C7	0,45716(7)	0,22829(19)	0,33364(6)	0,0119(2)
C8	0,36978(8)	0,2404(2)	0,31779(7)	0,0156(3)
H8A	0,354716	0,132911	0,343908	0,019*
H8B	0,357588	0,371387	0,334467	0,019*
C9	0,47861(8)	0,0258(2)	0,31017(7)	0,0232(3)
H9A	0,456308	0,01641	0,259343	0,035*
H9B	0,458373	-0,083400	0,330917	0,035*
H9C	0,534919	0,014595	0,325206	0,035*
C10	0,48427(8)	0,4016(2)	0,29931(7)	0,0251(3)
H10A	0,46209	0,387014	0,24862	0,038*
H10B	0,54073	0,399647	0,314253	0,038*
H10C	0,467431	0,529615	0,312975	0,038*

## Anhang

N4	0,32333(7)	0,2191(2)	0,24262(7)	0,0220(3)
H10	0,3324(11)	0,320(2)	0,2165(8)	0,033*
H11	0,2721(3)	0,225(3)	0,2360(10)	0,033*
H12	0,3335(10)	0,1019(15)	0,2246(9)	0,033*

Tabelle 162: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 17.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,02000(16)	0,01969(16)	0,01489(14)	0,00400(13)	0,00171(12)	0,00012(12)
Cl2	0,01216(15)	0,02524(17)	0,01558(15)	0,00104(12)	0,00560(12)	0,00210(11)
Cl3	0,01938(16)	0,01740(16)	0,01253(14)	-0,00118(11)	0,00589(12)	0,00082(10)
Fe1	0,01122(10)	0,01023(10)	0,01171(9)	0,00001(6)	0,00434(7)	0,00031(6)
Cl4	0,01443(15)	0,01252(14)	0,01931(15)	0,00131(11)	0,00621(11)	0,00457(11)
Cl5	0,01101(14)	0,01609(15)	0,01566(14)	0,00020(11)	0,00481(11)	0,00174(10)
Cl6	0,01530(15)	0,01336(15)	0,01597(14)	-0,00023(11)	0,00540(11)	-0,00353(10)
Cl7	0,01388(15)	0,01670(15)	0,02185(16)	0,00048(11)	0,01034(12)	0,00014(11)
O1	0,0193(5)	0,0181(5)	0,0144(4)	0,0019(4)	0,0047(4)	-0,0025(4)
O2	0,0141(5)	0,0199(5)	0,0201(5)	0,0026(4)	0,0074(4)	0,0090(4)
N1	0,0132(5)	0,0208(6)	0,0176(5)	-0,0014(5)	0,0082(4)	-0,0025(4)
C1	0,0160(7)	0,0168(6)	0,0163(6)	0,0006(5)	0,0082(5)	0,0015(5)
C2	0,0124(6)	0,0163(6)	0,0119(6)	0,0006(5)	0,0055(5)	-0,0002(5)
C3	0,0117(6)	0,0215(7)	0,0138(6)	-0,0026(5)	0,0061(5)	-0,0031(5)
C4	0,0195(7)	0,0313(8)	0,0161(6)	0,0089(6)	0,0054(5)	0,0042(6)
C5	0,0189(7)	0,0186(7)	0,0192(6)	-0,0037(5)	0,0098(5)	-0,0032(5)
N2	0,0137(5)	0,0185(6)	0,0123(5)	-0,0001(4)	0,0061(4)	-0,0012(4)
N3	0,0146(6)	0,0189(6)	0,0109(5)	0,0002(4)	0,0010(4)	-0,0013(4)
C6	0,0130(6)	0,0227(7)	0,0119(6)	0,0010(5)	0,0049(5)	-0,0011(5)
C7	0,0102(6)	0,0142(6)	0,0113(6)	0,0000(4)	0,0040(5)	-0,0003(4)
C8	0,0112(6)	0,0188(7)	0,0166(6)	0,0000(5)	0,0046(5)	-0,0012(5)
C9	0,0158(7)	0,0268(8)	0,0224(7)	0,0063(6)	0,0008(5)	-0,0102(6)
C10	0,0175(7)	0,0336(8)	0,0200(7)	-0,0086(6)	0,0013(5)	0,0107(6)
N4	0,0111(6)	0,0303(7)	0,0208(6)	-0,0006(5)	0,0009(5)	0,0025(5)

Tabelle 163: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 18.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cl1	0,12440(3)	0,60574(3)	0,17487(8)	0,04104(14)
Fe1	0,37126(2)	0,75	0,71643(5)	0,02516(11)
Cl2	0,43155(4)	0,75	1,01121(9)	0,03133(16)
Cl3	0,37109(3)	0,62440(2)	0,71443(6)	0,03234(12)
Cl4	0,25421(3)	0,75	0,86957(9)	0,03007(15)
Cl5	0,48883(4)	0,75	0,57277(9)	0,03153(16)
Cl6	0,30911(4)	0,75	0,42688(9)	0,03591(17)
N1	0,44781(9)	0,62251(9)	0,3081(2)	0,0282(3)

## Anhang

H1	0,4396(13)	0,6644(6)	0,257(3)	0,042*
H2	0,4293(12)	0,6228(12)	0,4214(12)	0,042*
H3	0,4978(3)	0,6183(12)	0,321(3)	0,042*
C1	0,41680(9)	0,56298(9)	0,2001(2)	0,0224(3)
H1A	0,432196	0,568512	0,073488	0,027*
C2	0,44938(11)	0,49534(10)	0,2728(3)	0,0323(4)
H2A	0,436863	0,490818	0,400071	0,039*
H2B	0,503574	0,496683	0,262402	0,039*
C3	0,41954(12)	0,43238(11)	0,1704(3)	0,0403(5)
H3A	0,436131	0,434559	0,04539	0,048*
H3B	0,439614	0,390053	0,22365	0,048*
C4	0,33465(12)	0,43000(10)	0,1760(3)	0,0365(5)
H4A	0,318134	0,422108	0,299492	0,044*
H4B	0,316865	0,391535	0,102218	0,044*
C5	0,30167(10)	0,49786(10)	0,1065(3)	0,0291(4)
H5A	0,247544	0,496276	0,118398	0,035*
H5B	0,31346	0,50279	-0,021133	0,035*
C6	0,33155(9)	0,56092(9)	0,2086(2)	0,0228(4)
H6A	0,316149	0,557375	0,335696	0,027*
N2	0,29753(9)	0,62510(9)	0,1287(2)	0,0293(3)
H4	0,2473(2)	0,6205(12)	0,129(3)	0,044*
H5	0,3070(13)	0,6643(7)	0,192(3)	0,044*
H6	0,3120(13)	0,6308(12)	0,0130(11)	0,044*
O1	0,1077(2)	0,75	0,3018(4)	0,0770(9)
H7	0,1207(19)	0,7141(12)	0,247(5)	0,116*
H8	0,115(3)	0,75	0,437(3)	0,116*
O2	0,11458(13)	0,75	0,6233(4)	0,0579(7)
H9	0,0804(18)	0,75	0,700(5)	0,087*
H10	0,1549(13)	0,75	0,679(6)	0,087*

Tabelle 164: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **18**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0245(2)	0,0475(3)	0,0511(3)	-0,0022(2)	0,0040(2)	-0,0070(2)
Fe1	0,0266(2)	0,0259(2)	0,02300(19)	0	0,00297(14)	0
Cl2	0,0316(3)	0,0373(4)	0,0250(3)	0	-0,0020(2)	0
Cl3	0,0402(3)	0,0249(2)	0,0319(2)	-0,00056(19)	0,00720(19)	0,00035(18)
Cl4	0,0247(3)	0,0351(4)	0,0305(3)	0	0,0027(2)	0
Cl5	0,0283(3)	0,0353(4)	0,0310(3)	0	0,0075(3)	0
Cl6	0,0428(4)	0,0396(4)	0,0253(3)	0	-0,0054(3)	0
N1	0,0234(8)	0,0280(8)	0,0333(9)	-0,0020(7)	-0,0033(6)	-0,0034(7)
C1	0,0194(8)	0,0247(9)	0,0232(8)	-0,0015(7)	-0,0001(6)	-0,0015(7)
C2	0,0263(9)	0,0290(10)	0,0415(11)	0,0018(8)	-0,0056(8)	0,0013(8)
C3	0,0354(11)	0,0267(10)	0,0588(14)	0,0054(8)	-0,0082(10)	-0,0049(9)
C4	0,0371(11)	0,0247(10)	0,0476(12)	-0,0054(8)	-0,0062(9)	0,0006(9)
C5	0,0253(9)	0,0295(10)	0,0327(10)	-0,0050(8)	-0,0047(8)	-0,0017(8)

## Anhang

C6	0,0207(8)	0,0250(9)	0,0227(8)	-0,0012(7)	0,0013(6)	0,0015(7)
N2	0,0218(7)	0,0268(8)	0,0392(9)	0,0007(7)	-0,0029(7)	0,0015(7)
O1	0,135(3)	0,0456(16)	0,0506(17)	0	-0,0105(19)	0
O2	0,0355(13)	0,090(2)	0,0483(15)	0	-0,0044(11)	0

Tabelle 165: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 19.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
C11	0,69799(3)	0,96583(9)	0,58003(5)	0,02671(16)
C12	0,61430(4)	0,44082(10)	0,60780(6)	0,03366(19)
C13	0,5	0	0,42159(7)	0,0424(3)
Fe1	0,5	0,5	0,08290(5)	0,03438(17)
C14	0,40078(5)	0,53887(15)	-0,01073(7)	0,0561(3)
C15	0,51653(5)	0,73242(13)	0,17784(8)	0,0539(3)
N1	0,70740(18)	0,8146(4)	0,3659(2)	0,0360(6)
H1	0,6785(18)	0,715(3)	0,366(3)	0,054*
H2	0,7588(4)	0,801(6)	0,365(3)	0,054*
H3	0,695(2)	0,861(5)	0,4258(14)	0,054*
C1	0,68323(16)	0,9338(4)	0,2835(2)	0,0265(6)
H1A	0,62666	0,929563	0,27779	0,032*
C2	0,71790(19)	0,8623(5)	0,1886(2)	0,0364(8)
H2A	0,773537	0,850683	0,196721	0,044*
H2B	0,696959	0,742828	0,174562	0,044*
C3	0,7011(2)	0,9846(6)	0,1034(2)	0,0467(9)
H3A	0,725595	0,93809	0,043032	0,056*
H3B	0,645635	0,988662	0,091894	0,056*
C4	0,7298(2)	1,1685(6)	0,1240(3)	0,0466(9)
H4A	0,717887	1,246,736	0,067426	0,056*
H4B	0,785637	1,165,283	0,131991	0,056*
C5	0,6937(2)	1,2437(5)	0,2169(2)	0,0384(8)
H5A	0,715395	1,362,532	0,230742	0,046*
H5B	0,63842	1,257,969	0,206424	0,046*
C6	0,70719(15)	1,1228(4)	0,3048(2)	0,0235(6)
H6A	0,76256	1,123,769	0,32107	0,028*
N2	0,66389(14)	1,1963(3)	0,3908(2)	0,0286(6)
H4	0,675(2)	1,138(5)	0,4479(15)	0,043*
H5	0,6128(4)	1,190(5)	0,381(3)	0,043*
H6	0,6824(18)	1,3085(18)	0,398(3)	0,043*
C7	0,46786(15)	0,0674(4)	0,7174(2)	0,0223(6)
H7A	0,418402	0,00234	0,714572	0,027*
C8	0,4696(2)	0,1798(5)	0,8105(2)	0,0403(8)
H8A	0,516334	0,252766	0,811171	0,048*
H8B	0,425438	0,261309	0,810809	0,048*
C9	0,4674(3)	0,0643(5)	0,9011(3)	0,0587(12)
H9A	0,470014	0,139976	0,960687	0,070*
H9B	0,418893	-0,002200	0,902952	0,070*

## Anhang

N3	0,47332(13)	0,1879(3)	0,6302(2)	0,0247(5)
H7	0,4672(19)	0,124(4)	0,5736(14)	0,037*
H8	0,4361(13)	0,272(3)	0,632(3)	0,037*
H9	0,5173(10)	0,251(4)	0,629(3)	0,037*
O1	0,59127(15)	0,5503(4)	0,3870(2)	0,0493(6)
H10	0,5554(17)	0,604(5)	0,361(3)	0,074*
H11	0,585(3)	0,540(7)	0,4473(7)	0,074*

Tabelle 166: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 19.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,0260(3)	0,0260(4)	0,0281(3)	-0,0016(3)	0,0018(3)	0,0019(3)
C12	0,0236(3)	0,0228(4)	0,0546(5)	0,0008(3)	0,0005(3)	-0,0045(3)
C13	0,0277(5)	0,0786(9)	0,0210(5)	-0,0163(5)	0	0
Fe1	0,0236(3)	0,0406(4)	0,0390(4)	-0,0069(2)	0	0
C14	0,0324(4)	0,0719(7)	0,0640(6)	0,0077(4)	-0,0156(4)	-0,0298(6)
C15	0,0505(5)	0,0506(6)	0,0607(6)	-0,0169(4)	-0,0177(4)	-0,0098(5)
N1	0,0579(18)	0,0173(14)	0,0327(16)	-0,0023(12)	-0,0002(14)	-0,0016(11)
C1	0,0248(13)	0,0276(16)	0,0272(16)	-0,0015(11)	-0,0029(11)	-0,0023(13)
C2	0,0388(17)	0,039(2)	0,0312(18)	0,0019(14)	-0,0008(14)	-0,0098(15)
C3	0,0438(18)	0,071(3)	0,0249(16)	0,0049(18)	0,0008(14)	-0,0059(18)
C4	0,052(2)	0,055(3)	0,032(2)	0,0125(18)	0,0075(16)	0,0170(18)
C5	0,0434(18)	0,038(2)	0,0337(19)	0,0112(15)	0,0039(15)	0,0125(15)
C6	0,0196(12)	0,0234(15)	0,0275(15)	0,0026(10)	0,0000(11)	0,0025(12)
N2	0,0331(13)	0,0214(14)	0,0313(15)	0,0032(10)	0,0045(12)	0,0016(11)
C7	0,0237(12)	0,0201(15)	0,0229(15)	0,0016(10)	0,0040(10)	0,0017(11)
C8	0,061(2)	0,0326(19)	0,0273(18)	0,0059(16)	0,0122(15)	-0,0061(15)
C9	0,106(4)	0,047(3)	0,0228(18)	-0,012(2)	0,0190(18)	-0,0110(17)
N3	0,0261(11)	0,0199(13)	0,0282(14)	0,0008(9)	-0,0023(10)	0,0034(10)
O1	0,0515(14)	0,0322(14)	0,0640(17)	0,0003(11)	-0,0150(14)	0,0115(13)

Tabelle 167: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 20.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
C11	0,18594(5)	0,59655(3)	0,56970(2)	0,02006(9)
Fe1	0,09856(3)	0,76869(2)	0,38138(2)	0,01957(7)
C12	-0,04744(7)	0,83756(3)	0,47656(3)	0,03217(11)
C13	-0,05666(6)	0,64186(3)	0,34597(2)	0,02552(10)
C14	0,40437(6)	0,73842(3)	0,41142(2)	0,02704(10)
C15	0,09678(6)	0,85780(3)	0,27665(2)	0,02816(10)
N1	0,2362(2)	0,48289(9)	0,41714(8)	0,0166(3)
H1	0,230(3)	0,5299(11)	0,4507(10)	0,025*
H2	0,112(2)	0,4751(13)	0,4004(11)	0,025*
C1	0,2980(2)	0,39977(10)	0,46227(8)	0,0169(3)

## Anhang

H1A	0,205249	0,388247	0,504903	0,020*
H1B	0,429095	0,409963	0,486126	0,020*
C2	0,3030(2)	0,31756(11)	0,40835(9)	0,0172(3)
H2A	0,34517	0,262492	0,438345	0,021*
H2B	0,170266	0,305756	0,386652	0,021*
C3	0,3875(2)	0,41994(11)	0,29889(9)	0,0183(3)
H3A	0,260753	0,410783	0,271102	0,022*
H3B	0,487452	0,432097	0,259121	0,022*
C4	0,3729(2)	0,50241(11)	0,35231(9)	0,0187(3)
H4A	0,503676	0,517436	0,374442	0,022*
H4B	0,325436	0,556263	0,32193	0,022*
N2	0,44038(19)	0,33377(9)	0,34274(7)	0,0149(3)
H3	0,559(2)	0,3418(13)	0,3654(10)	0,022*
C5	0,4416(3)	0,25332(11)	0,28633(9)	0,0204(3)
H5A	0,310863	0,247612	0,261009	0,024*
H5B	0,53686	0,2658	0,244825	0,024*
C6	0,4931(2)	0,16424(11)	0,32558(9)	0,0204(3)
C7	0,3470(3)	0,10406(12)	0,34794(10)	0,0258(4)
H7A	0,214241	0,118961	0,336973	0,031*
C8	0,3928(3)	0,02263(12)	0,38602(11)	0,0326(4)
H8A	0,291617	-0,017477	0,402094	0,039*
C9	0,5855(3)	-0,00027(13)	0,40063(11)	0,0344(5)
H9A	0,617427	-0,056305	0,426542	0,041*
C10	0,7317(3)	0,05844(14)	0,37750(12)	0,0361(5)
H10A	0,864494	0,042336	0,386993	0,043*
C11	0,6861(3)	0,14070(13)	0,34054(11)	0,0288(4)
H11A	0,78756	0,181133	0,325391	0,035*

Tabelle 168: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **20**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
C11	0,01436(19)	0,0253(2)	0,02053(18)	-0,00105(14)	0,00119(14)	-0,00471(15)
Fe1	0,01917(14)	0,02101(13)	0,01862(12)	0,00292(9)	0,00246(9)	0,00325(9)
C12	0,0351(3)	0,0324(2)	0,0294(2)	0,00494(19)	0,01112(19)	-0,00290(18)
C13	0,0260(2)	0,0230(2)	0,0274(2)	0,00069(16)	-0,00221(17)	0,00227(16)
C14	0,0213(2)	0,0354(2)	0,0244(2)	0,00369(17)	-0,00050(16)	0,00824(17)
C15	0,0257(2)	0,0324(2)	0,0264(2)	0,00277(17)	-0,00009(17)	0,01236(17)
N1	0,0135(7)	0,0180(7)	0,0183(6)	0,0025(5)	0,0012(5)	-0,0014(5)
C1	0,0163(8)	0,0192(7)	0,0153(7)	0,0027(6)	0,0019(6)	0,0005(6)
C2	0,0174(8)	0,0183(7)	0,0161(7)	-0,0014(6)	0,0037(6)	0,0011(6)
C3	0,0187(8)	0,0204(8)	0,0159(7)	0,0001(6)	0,0013(6)	0,0032(6)
C4	0,0172(8)	0,0184(7)	0,0207(7)	-0,0008(6)	0,0040(6)	0,0021(6)
N2	0,0134(7)	0,0174(6)	0,0139(6)	-0,0009(5)	0,0011(5)	-0,0017(5)
C5	0,0231(9)	0,0213(8)	0,0167(7)	-0,0008(6)	0,0021(6)	-0,0054(6)
C6	0,0239(9)	0,0206(8)	0,0166(7)	0,0008(6)	0,0018(6)	-0,0072(6)
C7	0,0249(10)	0,0233(8)	0,0291(9)	-0,0005(7)	0,0019(7)	-0,0060(7)

## Anhang

C8	0,0454(12)	0,0219(9)	0,0308(9)	−0,0055(8)	0,0062(8)	−0,0038(7)
C9	0,0548(14)	0,0220(9)	0,0262(9)	0,0075(9)	−0,0039(9)	−0,0027(7)
C10	0,0337(11)	0,0342(11)	0,0401(10)	0,0103(9)	−0,0077(9)	−0,0055(9)
C11	0,0254(10)	0,0272(9)	0,0340(9)	0,0001(7)	0,0008(8)	−0,0059(8)

Tabelle 169: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 21.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	0,88685(4)	0,47148(3)	0,73201(3)	0,02186(12)	
Fe1	−0,00283(3)	0,73321(2)	0,87712(2)	0,02379(8)	
C12	0,12785(6)	0,79629(5)	0,93685(4)	0,03770(17)	
C13	−0,00467(7)	0,60324(4)	0,90643(4)	0,03873(16)	
C14	−0,15705(6)	0,78476(5)	0,91621(5)	0,04332(19)	
C15	0,01294(8)	0,74592(4)	0,75743(4)	0,04248(18)	
Fe2	0,40897(3)	0,51738(2)	0,75995(2)	0,02597(9)	
C16	0,30344(5)	0,43137(4)	0,70027(4)	0,03053(14)	
C17	0,30858(6)	0,61370(4)	0,80903(5)	0,04204(18)	
C18	0,49331(6)	0,45275(4)	0,84945(4)	0,03415(15)	
C19	0,52841(6)	0,56589(5)	0,68158(4)	0,03964(17)	
Fe3	0,80139(3)	0,65667(2)	0,51000(2)	0,02882(9)	
C110	0,7631(10)	0,6770(8)	0,3914(8)	0,0372(12)	0,51(3)
C111	0,9714(8)	0,6926(6)	0,5319(14)	0,078(4)	0,51(3)
C112	0,6887(14)	0,7221(6)	0,5709(6)	0,0546(19)	0,51(3)
C114	0,7787(13)	0,6831(8)	0,3943(7)	0,0420(19)	0,49(3)
C115	0,9477(7)	0,7016(3)	0,5608(4)	0,0450(14)	0,49(3)
C116	0,6623(6)	0,7244(6)	0,5671(6)	0,0346(11)	0,49(3)
C113	0,78397(6)	0,52369(4)	0,52857(4)	0,03547(16)	
N1	0,32775(17)	0,88576(14)	0,85130(13)	0,0264(5)	
H1	0,2731(16)	0,9186(15)	0,8591(18)	0,040*	
C1	0,3447(2)	0,85394(16)	0,78477(15)	0,0271(5)	
H1A	0,2972	0,867282	0,745143	0,032*	
C2	0,4308(2)	0,80183(15)	0,77360(15)	0,0255(5)	
H2A	0,444095	0,779696	0,726028	0,031*	
C3	0,49868(19)	0,78155(14)	0,83225(13)	0,0195(5)	
C4	0,4780(2)	0,81596(16)	0,90101(14)	0,0261(5)	
H4A	0,523442	0,80329	0,941859	0,031*	
C5	0,3912(2)	0,86843(17)	0,90928(15)	0,0310(6)	
H5A	0,376243	0,892275	0,955943	0,037*	
C6	0,6912(2)	0,60543(16)	0,85767(15)	0,0292(6)	
H6A	0,704301	0,561843	0,891123	0,035*	
C7	0,6089(2)	0,66054(15)	0,87123(14)	0,0257(5)	
H7A	0,565134	0,65566	0,914217	0,031*	
C8	0,59046(19)	0,72377(14)	0,82109(13)	0,0204(5)	
C9	0,6573(2)	0,73000(15)	0,75936(14)	0,0233(5)	
H9A	0,646914	0,773045	0,72491	0,028*	
C10	0,7384(2)	0,67335(16)	0,74876(14)	0,0258(5)	

## Anhang

H10A	0,784361	0,67691	0,706706	0,031*
N2	0,75265(17)	0,61330(14)	0,79747(13)	0,0277(5)
H2	0,798(2)	0,5742(13)	0,7868(17)	0,042*
N3	1,07048(18)	0,52953(15)	0,62588(14)	0,0321(5)
H3	1,019(2)	0,519(2)	0,6577(14)	0,048*
C11	1,0741(2)	0,48532(17)	0,56481(17)	0,0320(6)
H11A	1,021249	0,443849	0,556475	0,038*
C12	1,1550(2)	0,49951(15)	0,51315(15)	0,0284(6)
H12A	1,157944	0,468392	0,46899	0,034*
C13	1,23221(19)	0,56036(14)	0,52704(14)	0,0221(5)
C14	1,2256(2)	0,60491(16)	0,59224(15)	0,0280(6)
H14A	1,277817	0,646239	0,602831	0,034*
C15	1,1424(2)	0,58837(17)	0,64133(16)	0,0324(6)
H15A	1,136381	0,618658	0,685815	0,039*
C16	1,5071(2)	0,59708(18)	0,44212(17)	0,0358(6)
H16A	1,580968	0,6037	0,456962	0,043*
C17	1,4273(2)	0,58716(17)	0,49454(16)	0,0308(6)
H17A	1,445505	0,587872	0,545424	0,037*
C18	1,32062(19)	0,57619(14)	0,47261(14)	0,0209(5)
C19	1,2977(2)	0,57885(18)	0,39786(15)	0,0326(6)
H19A	1,224408	0,573514	0,381272	0,039*
C20	1,3804(2)	0,58915(19)	0,34782(16)	0,0346(6)
H20A	1,364888	0,590303	0,296526	0,042*
N4	1,48234(17)	0,59750(13)	0,37162(12)	0,0261(5)
H4	1,5308(19)	0,5996(19)	0,3367(12)	0,039*

Tabelle 170: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **2I**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0184(2)	0,0262(3)	0,0210(3)	0,0005(2)	0,0008(2)	-0,0006(2)
Fe1	0,02932(19)	0,02224(16)	0,01982(18)	-0,00188(16)	-0,00220(15)	-0,00041(13)
Cl2	0,0328(4)	0,0512(4)	0,0291(4)	-0,0175(3)	-0,0021(3)	-0,0010(3)
Cl3	0,0555(4)	0,0240(3)	0,0366(4)	0,0019(3)	-0,0013(4)	0,0032(3)
Cl4	0,0304(3)	0,0410(4)	0,0585(5)	0,0039(3)	-0,0012(3)	-0,0143(4)
Cl5	0,0677(5)	0,0389(3)	0,0209(3)	-0,0022(4)	-0,0007(3)	0,0024(3)
Fe2	0,02296(18)	0,02771(17)	0,0272(2)	-0,00143(15)	-0,00019(15)	0,00050(15)
Cl6	0,0273(3)	0,0263(3)	0,0380(4)	-0,0009(3)	-0,0038(3)	-0,0021(3)
Cl7	0,0377(4)	0,0316(3)	0,0568(5)	0,0056(3)	0,0006(4)	-0,0098(3)
Cl8	0,0275(3)	0,0458(4)	0,0291(3)	0,0054(3)	-0,0005(3)	0,0044(3)
Cl9	0,0386(4)	0,0539(4)	0,0264(4)	-0,0188(3)	-0,0005(3)	0,0035(3)
Fe3	0,0299(2)	0,02656(18)	0,0300(2)	-0,00829(16)	-0,00906(16)	0,00722(15)
Cl10	0,0383(17)	0,049(2)	0,0245(17)	0,0013(13)	0,0074(11)	0,0086(13)
Cl11	0,036(2)	0,044(2)	0,153(9)	-0,0169(17)	-0,040(4)	0,028(4)
Cl12	0,088(5)	0,0522(18)	0,0238(13)	0,022(3)	0,004(3)	-0,0037(11)
Cl14	0,062(5)	0,041(2)	0,023(2)	0,020(3)	0,017(3)	0,0075(16)
Cl15	0,0319(19)	0,0293(10)	0,074(3)	-0,0066(10)	-0,0232(15)	-0,0009(13)

## Anhang

C116	0,037(2)	0,042(2)	0,0245(17)	0,0016(16)	0,0069(13)	-0,0052(13)
C113	0,0432(4)	0,0270(3)	0,0362(4)	-0,0104(3)	-0,0036(3)	0,0067(3)
N1	0,0192(10)	0,0316(11)	0,0283(12)	0,0062(9)	0,0052(9)	0,0029(9)
C1	0,0241(12)	0,0336(13)	0,0236(14)	0,0053(11)	-0,0034(10)	0,0041(11)
C2	0,0282(13)	0,0301(12)	0,0182(12)	0,0045(11)	-0,0014(10)	-0,0017(10)
C3	0,0180(11)	0,0216(10)	0,0188(12)	-0,0021(10)	0,0005(9)	0,0024(9)
C4	0,0234(13)	0,0355(13)	0,0193(12)	0,0065(11)	-0,0002(10)	-0,0012(10)
C5	0,0303(14)	0,0421(15)	0,0206(14)	0,0085(12)	0,0026(11)	-0,0027(11)
C6	0,0274(14)	0,0315(13)	0,0287(15)	0,0030(11)	-0,0071(11)	0,0024(11)
C7	0,0248(12)	0,0296(12)	0,0228(13)	0,0001(11)	-0,0029(10)	0,0010(10)
C8	0,0195(11)	0,0234(11)	0,0183(12)	-0,0002(10)	-0,0040(9)	-0,0032(9)
C9	0,0247(12)	0,0242(11)	0,0208(13)	-0,0001(10)	-0,0003(10)	-0,0038(10)
C10	0,0224(12)	0,0349(13)	0,0200(13)	0,0015(11)	-0,0009(10)	-0,0071(10)
N2	0,0224(11)	0,0284(11)	0,0323(13)	0,0064(9)	-0,0063(9)	-0,0075(10)
N3	0,0227(11)	0,0382(12)	0,0354(14)	0,0089(10)	0,0081(10)	0,0137(11)
C11	0,0223(12)	0,0312(13)	0,0425(17)	-0,0011(11)	0,0043(12)	0,0087(12)
C12	0,0255(13)	0,0300(13)	0,0297(15)	-0,0015(11)	0,0021(11)	0,0008(11)
C13	0,0200(11)	0,0222(11)	0,0241(13)	0,0028(10)	0,0026(10)	0,0035(10)
C14	0,0286(13)	0,0278(12)	0,0275(14)	0,0025(11)	0,0016(11)	0,0007(11)
C15	0,0310(14)	0,0388(15)	0,0273(15)	0,0087(13)	0,0064(11)	0,0009(12)
C16	0,0199(12)	0,0481(16)	0,0393(17)	-0,0045(13)	-0,0017(12)	-0,0031(13)
C17	0,0251(13)	0,0439(15)	0,0233(14)	-0,0051(12)	-0,0031(11)	-0,0037(11)
C18	0,0201(11)	0,0184(10)	0,0241(13)	0,0000(9)	0,0014(10)	-0,0008(9)
C19	0,0195(12)	0,0509(16)	0,0274(14)	-0,0047(12)	-0,0023(11)	0,0004(12)
C20	0,0267(14)	0,0536(17)	0,0236(14)	-0,0023(13)	0,0011(11)	-0,0001(12)
N4	0,0211(11)	0,0277(10)	0,0294(12)	-0,0008(9)	0,0078(9)	0,0008(9)

Tabelle 171: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 22.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Fe1	1,000000	0,76825(8)	0,75	0,01655(14)
C11	0,95097(2)	0,76302(10)	0,84461(3)	0,02150(16)
C12	1,05706(2)	0,93598(11)	0,80544(3)	0,02363(16)
C13	1,000000	0,44764(15)	0,75	0,0342(3)
Fe2	0,34158(2)	0,79443(6)	0,55847(2)	0,01829(12)
C14	0,38049(2)	0,76964(10)	0,47031(3)	0,02133(16)
C15	0,38861(2)	0,93948(12)	0,63121(3)	0,03051(18)
C16	0,32517(2)	0,50384(10)	0,59094(3)	0,02834(18)
C17	0,27689(2)	0,96914(10)	0,53965(3)	0,02652(17)
N1	0,83775(7)	0,7283(3)	0,81623(10)	0,0184(5)
H1	0,8635(6)	0,734(4)	0,8387(12)	0,028*
C1	0,83969(9)	0,6994(4)	0,75318(12)	0,0185(6)
H1A	0,869749	0,679327	0,735534	0,022*
C2	0,79790(9)	0,6989(4)	0,71395(12)	0,0164(5)
H2A	0,799198	0,677181	0,669205	0,020*
C3	0,75376(9)	0,7301(3)	0,73940(11)	0,0136(5)

## Anhang

C4	0,75384(9)	0,7577(4)	0,80574(12)	0,0177(5)
H4A	0,724347	0,77721	0,824911	0,021*
C5	0,79646(9)	0,7566(4)	0,84353(12)	0,0192(6)
H5A	0,796429	0,775922	0,888558	0,023*
C6	0,70838(8)	0,7347(3)	0,69780(11)	0,0131(5)
C7	0,70962(9)	0,7733(4)	0,63231(12)	0,0166(5)
H7A	0,739535	0,79996	0,615094	0,020*
C8	0,66828(9)	0,7734(4)	0,59228(12)	0,0171(5)
H8A	0,670089	0,797863	0,547768	0,021*
C9	0,62365(9)	0,7378(4)	0,61638(12)	0,0152(5)
C10	0,62196(9)	0,7023(4)	0,68200(12)	0,0174(5)
H10A	0,591922	0,679108	0,699341	0,021*
C11	0,66373(8)	0,7008(4)	0,72203(12)	0,0162(5)
H11A	0,661992	0,676286	0,766561	0,019*
C12	0,49404(9)	0,7667(4)	0,55232(13)	0,0231(6)
H12A	0,463006	0,78253	0,567598	0,028*
C13	0,53411(9)	0,7646(4)	0,59501(12)	0,0202(6)
H13A	0,530812	0,780577	0,639655	0,024*
C14	0,57954(8)	0,7387(4)	0,57222(12)	0,0157(5)
C15	0,58232(9)	0,7165(4)	0,50647(12)	0,0198(6)
H15A	0,612732	0,697652	0,489659	0,024*
C16	0,54143(9)	0,7214(4)	0,46535(12)	0,0212(6)
H16A	0,543551	0,70706	0,420414	0,025*
N2	0,49889(8)	0,7466(3)	0,48947(11)	0,0218(5)
H2	0,4736(6)	0,750(4)	0,4661(12)	0,033*

Tabelle 172: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 22.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Fe1	0,0131(3)	0,0237(3)	0,0128(2)	0	0,0002(2)	0
C11	0,0130(3)	0,0386(4)	0,0130(3)	0,0003(3)	0,0019(2)	0,0005(3)
C12	0,0191(3)	0,0356(4)	0,0162(3)	-0,0080(3)	0,0008(2)	-0,0031(3)
C13	0,0552(7)	0,0244(6)	0,0250(5)	0	0,0165(5)	0
Fe2	0,0162(2)	0,0247(3)	0,01434(19)	0,00050(15)	0,00385(15)	0,00026(15)
C14	0,0161(3)	0,0351(4)	0,0130(3)	0,0015(3)	0,0024(2)	0,0002(3)
C15	0,0262(3)	0,0439(5)	0,0215(3)	-0,0027(3)	0,0018(3)	-0,0108(3)
C16	0,0264(3)	0,0280(4)	0,0317(4)	0,0003(3)	0,0097(3)	0,0070(3)
C17	0,0206(3)	0,0312(4)	0,0283(3)	0,0055(3)	0,0061(3)	0,0036(3)
N1	0,0140(10)	0,0233(13)	0,0172(11)	-0,0001(9)	-0,0048(9)	0,0000(9)
C1	0,0135(12)	0,0225(16)	0,0195(12)	-0,0011(10)	0,0026(10)	-0,0007(11)
C2	0,0176(12)	0,0178(15)	0,0135(11)	-0,0012(10)	-0,0007(10)	0,0009(10)
C3	0,0137(11)	0,0133(13)	0,0134(11)	-0,0013(9)	-0,0009(10)	0,0012(9)
C4	0,0143(12)	0,0248(15)	0,0141(12)	-0,0004(10)	0,0004(10)	-0,0007(10)
C5	0,0194(13)	0,0219(15)	0,0162(12)	0,0001(10)	-0,0002(10)	-0,0011(10)
C6	0,0118(11)	0,0133(13)	0,0138(11)	0,0013(9)	-0,0022(9)	-0,0020(9)
C7	0,0114(11)	0,0233(15)	0,0153(12)	-0,0004(9)	0,0028(10)	0,0010(10)

## Anhang

C8	0,0157(12)	0,0241(15)	0,0114(11)	-0,0005(10)	0,0005(10)	0,0017(10)
C9	0,0126(12)	0,0179(14)	0,0148(12)	0,0008(9)	-0,0012(10)	-0,0002(10)
C10	0,0135(12)	0,0237(16)	0,0154(12)	0,0000(10)	0,0036(10)	-0,0016(10)
C11	0,0166(12)	0,0196(15)	0,0125(11)	-0,0003(10)	0,0011(10)	0,0017(10)
C12	0,0126(12)	0,0362(18)	0,0202(13)	0,0029(11)	0,0002(11)	-0,0027(12)
C13	0,0179(13)	0,0267(16)	0,0159(12)	0,0001(10)	0,0005(11)	-0,0005(11)
C14	0,0141(12)	0,0154(14)	0,0174(12)	0,0004(9)	-0,0004(10)	-0,0007(10)
C15	0,0159(12)	0,0276(17)	0,0162(12)	0,0002(10)	0,0026(10)	0,0000(11)
C16	0,0225(14)	0,0276(17)	0,0134(12)	-0,0016(11)	-0,0007(11)	-0,0013(11)
N2	0,0144(11)	0,0293(14)	0,0208(11)	0,0007(9)	-0,0057(9)	-0,0006(10)

Tabelle 173: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 23.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Fe1	0,25726(3)	0,54897(4)	0,33346(2)	0,03106(10)
C11	0,27605(6)	0,35806(9)	0,44319(4)	0,04499(15)
C12	0,31671(6)	0,38531(8)	0,23375(3)	0,03950(14)
C13	0,40952(7)	0,78288(10)	0,36782(4)	0,05045(17)
C14	0,04952(6)	0,66222(9)	0,28642(4)	0,04473(15)
N1	0,6447(2)	0,3737(3)	0,35337(13)	0,0411(5)
H1	0,575(2)	0,425(4)	0,3153(14)	0,062*
C1	0,6197(2)	0,2423(4)	0,40609(16)	0,0414(5)
H1A	0,528633	0,213595	0,404536	0,050*
C2	0,7284(2)	0,1487(3)	0,46289(14)	0,0368(5)
H2A	0,711909	0,05459	0,500074	0,044*
C3	0,8619(2)	0,1935(3)	0,46515(13)	0,0306(4)
C4	0,8823(2)	0,3318(3)	0,40914(14)	0,0359(5)
H4A	0,972389	0,364538	0,409787	0,043*
C5	0,7721(2)	0,4212(3)	0,35281(15)	0,0405(5)
H5A	0,785568	0,514464	0,314333	0,049*
C6	0,9817(2)	0,0870(3)	0,52321(14)	0,0386(5)
H6A	0,958497	0,043372	0,574222	0,046*
H6B	1,061311	0,173606	0,541811	0,046*

Tabelle 174: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 23.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Fe1	0,02938(17)	0,03219(17)	0,03538(17)	-0,00002(12)	0,01542(13)	0,00061(12)
C11	0,0472(3)	0,0467(3)	0,0449(3)	0,0047(3)	0,0196(3)	0,0125(2)
C12	0,0363(3)	0,0450(3)	0,0393(3)	0,0025(2)	0,0146(2)	-0,0078(2)
C13	0,0534(4)	0,0585(4)	0,0443(3)	-0,0256(3)	0,0221(3)	-0,0101(3)
C14	0,0360(3)	0,0425(3)	0,0597(4)	0,0106(2)	0,0205(3)	0,0090(3)
N1	0,0331(10)	0,0484(11)	0,0398(10)	0,0154(9)	0,0078(8)	0,0076(9)
C1	0,0312(11)	0,0454(13)	0,0513(13)	0,0038(10)	0,0179(10)	0,0013(11)

## Anhang

C2	0,0429(13)	0,0336(11)	0,0407(12)	0,0061(9)	0,0228(10)	0,0057(9)
C3	0,0339(11)	0,0297(10)	0,0289(10)	0,0088(8)	0,0103(8)	-0,0021(8)
C4	0,0288(11)	0,0385(12)	0,0418(12)	0,0022(9)	0,0128(9)	0,0033(9)
C5	0,0426(13)	0,0386(12)	0,0424(12)	0,0066(10)	0,0161(10)	0,0107(10)
C6	0,0410(12)	0,0417(12)	0,0312(10)	0,0155(10)	0,0079(9)	-0,0002(9)

Tabelle 175: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 24.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Fe1A	0,36041(3)	0,79305(2)	0,27970(2)	0,01403(6)	0,9734(5)
Cl1A	0,29032(6)	0,59318(4)	0,41706(3)	0,02670(10)	0,9734(5)
Cl2A	0,28024(13)	0,90441(13)	0,41125(10)	0,01692(15)	0,9734(5)
Cl3A	0,45242(7)	0,71825(4)	0,12666(4)	0,01827(11)	0,9734(5)
O1A	0,11248(14)	0,83435(13)	0,25563(10)	0,0218(3)	0,9734(5)
H3A	0,026(2)	0,848(2)	0,3056(14)	0,046(7)*	0,9734(5)
H4A	0,078(3)	0,8042(19)	0,2151(14)	0,034(6)*	0,9734(5)
O2A	0,61903(16)	0,78729(13)	0,28225(11)	0,0223(3)	0,9734(5)
H5A	0,657(3)	0,8199(19)	0,3195(15)	0,039(6)*	0,9734(5)
H6A	0,702(2)	0,772(2)	0,2313(13)	0,045(7)*	0,9734(5)
O3A	0,41208(14)	0,98572(11)	0,15396(9)	0,0180(2)	0,9734(5)
H7A	0,355(2)	0,9932(19)	0,1072(12)	0,026(5)*	0,9734(5)
H8A	0,5157(11)	0,992(2)	0,1127(15)	0,039*	0,9734(5)
Fe1B	0,8593(9)	0,7956(7)	0,2786(6)	0,01403(6)	0,0266(5)
Cl1B	0,785(2)	0,5938(12)	0,4168(11)	0,02670(10)	0,0266(5)
Cl2B	0,801(7)	0,908(7)	0,409(5)	0,02010(18)	0,0266(5)
Cl3B	0,951(3)	0,7164(18)	0,1291(14)	0,01827(11)	0,0266(5)
O1B	0,610(4)	0,836(5)	0,256(5)	0,0223(3)	0,0266(5)
H3B	0,526847	0,846291	0,30554	0,034*	0,0266(5)
H4B	0,578121	0,802321	0,2153	0,034*	0,0266(5)
O2B	1,117(3)	0,778(5)	0,288(4)	0,0218(3)	0,0266(5)
H5B	1,157685	0,819134	0,319323	0,033*	0,0266(5)
H6B	1,201490	0,773004	0,229533	0,033*	0,0266(5)
O3B	0,911(5)	0,985(2)	0,148(2)	0,0180(2)	0,0266(5)
H7B	0,853631	0,994135	0,108063	0,027*	0,0266(5)
H8B	1,014497	0,992485	0,113573	0,027*	0,0266(5)
Cl4A	0,77568(13)	0,90767(16)	0,40825(12)	0,02010(18)	0,9734(5)
Cl5A	0,96605(6)	0,75359(4)	0,09913(4)	0,02065(10)	0,9734(5)
Cl4B	0,305(6)	0,910(5)	0,416(4)	0,01692(15)	0,0266(5)
Cl5B	0,468(3)	0,750(2)	0,101(2)	0,02065(10)	0,0266(5)
O4A	0,74955(19)	1,00723(15)	0,01287(11)	0,0246(3)	0,9734(5)
H9A	0,814(2)	0,9421(13)	0,0334(18)	0,042(6)*	0,9734(5)
H10A	0,811(2)	1,0726(12)	-0,0093(17)	0,037(6)*	0,9734(5)
O4B	0,761(8)	0,991(7)	-0,022(5)	0,0246(3)	0,0266(5)
H9B	0,697554	1,056754	-0,042267	0,037*	0,0266(5)
H10B	0,700792	0,925266	0,000003	0,037*	0,0266(5)
N1A	0,0147(3)	0,2181(2)	1,36012(17)	0,0415(6)	0,878(2)

## Anhang

H1A	-0,043(4)	0,160(2)	1,4237(15)	0,073(10)*	0,878(2)
N2A	0,4965(3)	0,78488(18)	0,63739(14)	0,0238(5)	0,878(2)
H2A	0,558(3)	0,8389(19)	0,5730(11)	0,044(7)*	0,878(2)
C1A	0,0380(3)	0,1898(2)	1,2654(2)	0,0373(6)	0,878(2)
H11	0,002709	0,107757	1,269962	0,045*	0,878(2)
C2A	0,1128(3)	0,27915(18)	1,16141(17)	0,0242(4)	0,878(2)
H21	0,12961	0,259403	1,093724	0,029*	0,878(2)
C3A	0,1639(2)	0,39928(16)	1,15572(13)	0,0160(4)	0,878(2)
C4A	0,1392(3)	0,4239(2)	1,25742(16)	0,0253(4)	0,878(2)
H41	0,174662	0,504308	1,256058	0,030*	0,878(2)
C5A	0,0635(4)	0,3311(2)	1,35914(17)	0,0397(7)	0,878(2)
H51	0,045739	0,347135	1,428585	0,048*	0,878(2)
C6A	0,2441(2)	0,50133(15)	1,04835(13)	0,0167(4)	0,878(2)
H61	0,295425	0,572835	1,052616	0,020*	0,878(2)
C7A	0,2498(2)	0,50033(15)	0,94564(13)	0,0156(3)	0,878(2)
H71	0,19754	0,429715	0,94062	0,019*	0,878(2)
C8A	0,4727(3)	0,80997(19)	0,73394(17)	0,0228(4)	0,878(2)
H81	0,512315	0,889524	0,73168	0,027*	0,878(2)
C9A	0,3905(3)	0,72023(19)	0,83673(15)	0,0192(4)	0,878(2)
H91	0,373171	0,73776	0,905478	0,023*	0,878(2)
C10A	0,3329(2)	0,60318(17)	0,83929(13)	0,0147(4)	0,878(2)
C11A	0,3586(3)	0,58220(18)	0,73611(16)	0,0203(4)	0,878(2)
H111	0,318538	0,504469	0,735075	0,024*	0,878(2)
C12A	0,4422(3)	0,6748(2)	0,63592(16)	0,0244(5)	0,878(2)
H121	0,461426	0,660479	0,565613	0,029*	0,878(2)
N1B	0,0030(17)	0,2536(12)	1,3779(7)	0,0415(6)	0,122(2)
H1B	-0,053901	0,216248	1,449680	0,050*	0,122(2)
N2B	0,480(3)	0,7491(18)	0,6297(9)	0,0238(5)	0,122(2)
H2B	0,532775	0,785537	0,556987	0,029*	0,122(2)
C1B	0,0037(16)	0,1896(12)	1,3081(9)	0,0373(6)	0,122(2)
H12	-0,047036	0,105746	1,337778	0,045*	0,122(2)
C2B	0,0773(17)	0,2441(11)	1,1940(8)	0,0242(4)	0,122(2)
H22	0,077693	0,198453	1,144075	0,029*	0,122(2)
C3B	0,1513(12)	0,3660(9)	1,1511(7)	0,0160(4)	0,122(2)
C4B	0,151(2)	0,4291(11)	1,2269(7)	0,0253(4)	0,122(2)
H42	0,20272	0,512241	1,199804	0,030*	0,122(2)
C5B	0,075(3)	0,3708(13)	1,3409(7)	0,0397(7)	0,122(2)
H52	0,073077	0,413385	1,393257	0,048*	0,122(2)
C6B	0,2132(15)	0,4373(11)	1,0275(7)	0,0167(4)	0,122(2)
H62	0,203624	0,393611	0,978256	0,020*	0,122(2)
C7B	0,2807(15)	0,5560(11)	0,9779(7)	0,0156(3)	0,122(2)
H72	0,287171	0,60002	1,027633	0,019*	0,122(2)
C8B	0,489(2)	0,8080(12)	0,6965(11)	0,0228(4)	0,122(2)
H82	0,542975	0,890667	0,667157	0,027*	0,122(2)
C9B	0,4259(18)	0,7490(12)	0,8116(10)	0,0192(4)	0,122(2)
H92	0,435863	0,79076	0,862196	0,023*	0,122(2)
C10B	0,3471(18)	0,6280(12)	0,8546(7)	0,0147(4)	0,122(2)

## Anhang

C11B	0,3331(16)	0,5714(11)	0,7767(10)	0,0203(4)	0,122(2)
H112	0,277711	0,489655	0,802764	0,024*	0,122(2)
C12B	0,400(2)	0,6351(15)	0,6621(9)	0,0244(5)	0,122(2)
H122	0,39247	0,596781	0,608647	0,029*	0,122(2)

Tabelle 176: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 24.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Fe1A	0,01369(11)	0,01622(11)	0,01380(11)	-0,00147(8)	-0,00269(8)	-0,00733(8)
C11A	0,0375(2)	0,01804(19)	0,02060(18)	-0,00566(16)	-0,00132(16)	-0,00513(15)
C12A	0,0185(4)	0,0198(2)	0,0137(2)	-0,0045(3)	-0,0007(2)	-0,00860(15)
C13A	0,0192(2)	0,0210(3)	0,0187(2)	0,00120(18)	-0,00484(18)	-0,01228(17)
O1A	0,0133(5)	0,0360(7)	0,0227(7)	0,0003(5)	-0,0033(4)	-0,0193(5)
O2A	0,0149(5)	0,0359(8)	0,0229(7)	-0,0003(5)	-0,0049(5)	-0,0180(6)
O3A	0,0190(5)	0,0199(5)	0,0148(5)	-0,0018(4)	-0,0024(4)	-0,0067(4)
Fe1B	0,01369(11)	0,01622(11)	0,01380(11)	-0,00147(8)	-0,00269(8)	-0,00733(8)
C11B	0,0375(2)	0,01804(19)	0,02060(18)	-0,00566(16)	-0,00132(16)	-0,00513(15)
C12B	0,0170(5)	0,02656(19)	0,01811(17)	-0,0046(3)	0,0000(3)	-0,01139(14)
C13B	0,0192(2)	0,0210(3)	0,0187(2)	0,00120(18)	-0,00484(18)	-0,01228(17)
O1B	0,0149(5)	0,0359(8)	0,0229(7)	-0,0003(5)	-0,0049(5)	-0,0180(6)
O2B	0,0133(5)	0,0360(7)	0,0227(7)	0,0003(5)	-0,0033(4)	-0,0193(5)
O3B	0,0190(5)	0,0199(5)	0,0148(5)	-0,0018(4)	-0,0024(4)	-0,0067(4)
C14A	0,0170(5)	0,02656(19)	0,01811(17)	-0,0046(3)	0,0000(3)	-0,01139(14)
C15A	0,01771(19)	0,0243(2)	0,0259(2)	0,00191(17)	-0,00773(18)	-0,01481(17)
C14B	0,0185(4)	0,0198(2)	0,0137(2)	-0,0045(3)	-0,0007(2)	-0,00860(15)
C15B	0,01771(19)	0,0243(2)	0,0259(2)	0,00191(17)	-0,00773(18)	-0,01481(17)
O4A	0,0188(6)	0,0237(7)	0,0243(7)	-0,0027(5)	-0,0054(6)	0,0006(6)
O4B	0,0188(6)	0,0237(7)	0,0243(7)	-0,0027(5)	-0,0054(6)	0,0006(6)
N1A	0,0255(9)	0,0409(12)	0,0261(9)	0,0035(8)	0,0052(7)	0,0156(9)
N2A	0,0243(8)	0,0214(11)	0,0162(7)	-0,0013(8)	0,0003(6)	0,0008(7)
C1A	0,0277(11)	0,0242(9)	0,0445(15)	-0,0107(8)	-0,0098(10)	0,0105(11)
C2A	0,0273(10)	0,0163(11)	0,0265(10)	-0,0065(7)	-0,0097(8)	-0,0002(8)
C3A	0,0149(7)	0,0147(9)	0,0147(7)	0,0005(6)	-0,0022(5)	-0,0023(6)
C4A	0,0304(9)	0,0276(9)	0,0170(10)	0,0061(7)	-0,0051(9)	-0,0095(8)
C5A	0,0412(12)	0,0482(17)	0,0134(8)	0,0197(13)	-0,0024(9)	-0,0019(9)
C6A	0,0159(8)	0,0140(8)	0,0189(8)	-0,0025(6)	-0,0023(6)	-0,0052(6)
C7A	0,0158(8)	0,0123(8)	0,0173(8)	-0,0029(6)	-0,0025(6)	-0,0038(6)
C8A	0,0240(9)	0,0184(8)	0,0212(11)	-0,0061(6)	-0,0038(9)	-0,0007(8)
C9A	0,0233(10)	0,0164(10)	0,0150(9)	-0,0054(7)	-0,0025(7)	-0,0023(7)
C10A	0,0135(7)	0,0131(8)	0,0155(7)	-0,0004(6)	-0,0026(6)	-0,0033(6)
C11A	0,0249(9)	0,0182(8)	0,0179(11)	0,0027(7)	-0,0071(8)	-0,0060(8)
C12A	0,0297(12)	0,0243(13)	0,0148(9)	0,0055(9)	-0,0050(8)	-0,0041(8)
N1B	0,0255(9)	0,0409(12)	0,0261(9)	0,0035(8)	0,0052(7)	0,0156(9)
N2B	0,0243(8)	0,0214(11)	0,0162(7)	-0,0013(8)	0,0003(6)	0,0008(7)
C1B	0,0277(11)	0,0242(9)	0,0445(15)	-0,0107(8)	-0,0098(10)	0,0105(11)
C2B	0,0273(10)	0,0163(11)	0,0265(10)	-0,0065(7)	-0,0097(8)	-0,0002(8)

## Anhang

C3B	0,0149(7)	0,0147(9)	0,0147(7)	0,0005(6)	-0,0022(5)	-0,0023(6)
C4B	0,0304(9)	0,0276(9)	0,0170(10)	0,0061(7)	-0,0051(9)	-0,0095(8)
C5B	0,0412(12)	0,0482(17)	0,0134(8)	0,0197(13)	-0,0024(9)	-0,0019(9)
C6B	0,0159(8)	0,0140(8)	0,0189(8)	-0,0025(6)	-0,0023(6)	-0,0052(6)
C7B	0,0158(8)	0,0123(8)	0,0173(8)	-0,0029(6)	-0,0025(6)	-0,0038(6)
C8B	0,0240(9)	0,0184(8)	0,0212(11)	-0,0061(6)	-0,0038(9)	-0,0007(8)
C9B	0,0233(10)	0,0164(10)	0,0150(9)	-0,0054(7)	-0,0025(7)	-0,0023(7)
C10B	0,0135(7)	0,0131(8)	0,0155(7)	-0,0004(6)	-0,0026(6)	-0,0033(6)
C11B	0,0249(9)	0,0182(8)	0,0179(11)	0,0027(7)	-0,0071(8)	-0,0060(8)
C12B	0,0297(12)	0,0243(13)	0,0148(9)	0,0055(9)	-0,0050(8)	-0,0041(8)

Tabelle 177: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 25.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Fe1	0,72871(4)	0,64271(3)	0,33996(2)	0,02223(8)
C11	-0,25443(6)	0,23822(6)	0,05404(4)	0,02573(10)
C12	0,97247(6)	0,66016(6)	0,21434(4)	0,02754(11)
C13	0,49344(7)	0,66026(6)	0,22561(5)	0,03020(11)
C14	0,67415(8)	0,87336(7)	0,40634(5)	0,03894(13)
C15	0,77419(10)	0,39839(8)	0,48099(6)	0,05447(18)
N1	0,3322(2)	0,36215(19)	0,14451(14)	0,0213(3)
H1	0,456(3)	0,345(3)	0,128(2)	0,032*
H2	0,294(3)	0,478(3)	0,130(2)	0,032*
N2	0,1442(2)	0,0232(2)	0,14895(16)	0,0256(3)
H3	0,161(3)	-0,077(3)	0,141(2)	0,038*
H4	0,031(4)	0,079(3)	0,119(2)	0,038*
C1	0,2398(3)	0,3111(2)	0,05485(16)	0,0228(4)
H11	0,280852	0,372815	-0,026017	0,027*
H12	0,101836	0,35008	0,060991	0,027*
C2	0,2839(3)	0,1154(2)	0,07026(17)	0,0246(4)
H21	0,28605	0,094718	-0,008948	0,030*
H22	0,410697	0,065446	0,104784	0,030*
C3	0,1489(3)	0,0116(2)	0,27809(18)	0,0302(4)
H31	0,269584	-0,063046	0,311525	0,036*
H32	0,046099	-0,046144	0,320647	0,036*
C4	0,1281(3)	0,1891(2)	0,30076(18)	0,0282(4)
H41	0,02379	0,271363	0,251632	0,034*
H42	0,091571	0,176193	0,385507	0,034*
C5	0,3016(3)	0,2709(2)	0,27429(17)	0,0271(4)
H51	0,291972	0,356955	0,32026	0,033*
H52	0,413362	0,177625	0,302886	0,033*

Tabelle 178: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 25.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Fe1	0,02143(14)	0,02368(13)	0,01952(14)	-0,00259(10)	0,00033(10)	-0,00446(10)
C11	0,0190(2)	0,0259(2)	0,0305(2)	-0,00373(16)	-0,00073(18)	-0,00556(18)
C12	0,0243(2)	0,0264(2)	0,0322(3)	-0,00771(17)	0,00681(19)	-0,00865(18)
C13	0,0251(2)	0,0346(2)	0,0357(3)	-0,00760(18)	-0,0031(2)	-0,0156(2)
C14	0,0391(3)	0,0428(3)	0,0405(3)	0,0014(2)	-0,0061(2)	-0,0256(2)
C15	0,0534(4)	0,0433(3)	0,0394(3)	0,0071(3)	0,0126(3)	0,0150(2)
N1	0,0208(8)	0,0180(7)	0,0262(8)	-0,0052(6)	0,0011(6)	-0,0074(6)
N2	0,0225(8)	0,0165(7)	0,0381(10)	-0,0041(6)	-0,0048(7)	-0,0070(7)
C1	0,0269(10)	0,0217(8)	0,0203(9)	-0,0074(7)	-0,0021(7)	-0,0043(7)
C2	0,0260(10)	0,0234(8)	0,0276(10)	-0,0069(7)	0,0031(8)	-0,0116(7)
C3	0,0312(11)	0,0246(9)	0,0303(11)	-0,0095(8)	0,0019(8)	0,0014(8)
C4	0,0304(11)	0,0301(9)	0,0230(10)	-0,0062(8)	0,0054(8)	-0,0072(8)
C5	0,0317(11)	0,0281(9)	0,0222(9)	-0,0074(8)	-0,0038(8)	-0,0063(7)

Tabelle 179: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 26.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Fe1	1.000.000	0,5	1.000.000	0,0290(3)	
N1	0,95762(19)	0,6541(2)	0,8256(2)	0,0295(6)	
C1	0,9753(2)	0,5983(2)	0,8911(2)	0,0275(7)	
N2	0,7715(3)	0,4751(3)	1.000.000	0,0383(10)	
C2	0,8564(4)	0,4803(3)	1.000.000	0,0305(10)	
Fe2	0,5	0,5	0,5	0,0113(2)	
N3	0,5	0,5	0,7412(4)	0,0313(12)	
C3	0,5	0,5	0,6513(4)	0,0157(10)	
N4	0,7030(2)	0,6079(2)	0,5	0,0195(7)	
C4	0,6273(3)	0,5676(3)	0,5	0,0150(7)	
N5	0,79911(18)	0,68213(18)	0,68111(18)	0,0217(5)	
H1	0,797(2)	0,644(2)	0,6235(15)	0,033*	
H2	0,8576(12)	0,671(2)	0,713(2)	0,033*	
C6	0,7873(2)	0,7886(2)	0,6526(2)	0,0248(6)	
H6A	0,725212	0,797534	0,612017	0,030*	
H6B	0,84387	0,809795	0,608321	0,030*	
C5	0,7165(2)	0,6479(2)	0,7504(2)	0,0265(6)	
H5A	0,727215	0,577458	0,769912	0,032*	
H5B	0,652381	0,652703	0,712622	0,032*	
O1	0,5654(6)	0,5194(8)	0,9385(6)	0,031(2)	0,25
H3	0,5	0,5	1.000.000	0,047*	
H4	0,557(9)	0,514(17)	0,8746(19)	0,047*	0,25
H5	0,624(3)	0,513(10)	0,959(9)	0,047*	0,25

## Anhang

Tabelle 180: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 26.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Fe1	0,0354(5)	0,0397(5)	0,0118(4)	0,0035(4)	0	0
N1	0,0248(13)	0,0413(15)	0,0224(13)	-0,0008(11)	-0,0021(11)	-0,0006(12)
C1	0,0243(14)	0,0405(17)	0,0178(14)	0,0018(13)	-0,0002(12)	-0,0044(14)
N2	0,048(3)	0,033(2)	0,035(2)	-0,0059(19)	0	0
C2	0,048(3)	0,030(2)	0,0140(19)	0,002(2)	0	0
Fe2	0,0120(3)	0,0120(3)	0,0101(5)	0	0	0
N3	0,0395(19)	0,0395(19)	0,015(2)	0	0	0
C3	0,0145(15)	0,0145(15)	0,018(3)	0	0	0
N4	0,0186(16)	0,0266(17)	0,0132(15)	-0,0036(13)	0	0
C4	0,0185(18)	0,0180(17)	0,0086(16)	0,0019(15)	0	0
N5	0,0235(12)	0,0254(12)	0,0162(12)	-0,0029(10)	-0,0026(10)	-0,0032(10)
C6	0,0306(15)	0,0254(14)	0,0185(13)	-0,0035(12)	0,0000(12)	0,0017(12)
C5	0,0306(16)	0,0239(15)	0,0249(14)	-0,0101(13)	0,0056(13)	-0,0029(12)
O1	0,016(4)	0,063(6)	0,015(4)	-0,007(4)	0,001(3)	0,000(4)

Tabelle 181: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 27.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
C11	0,26879(3)	0,50119(6)	0,15033(4)	0,01987(14)	
In1	0,5	0,5	0,5	0,01244(8)	
C12	0,41304(3)	0,72754(7)	0,38540(3)	0,02109(12)	
C13	0,43580(3)	0,24323(6)	0,39090(3)	0,01693(12)	
C14	0,39549(3)	0,46141(8)	0,54099(3)	0,02149(12)	
N1	0,09818(13)	0,4924(2)	0,46940(14)	0,0193(4)	
H1	0,0554(17)	0,547(4)	0,4640(17)	0,029*	
H2	0,0907(15)	0,375(4)	0,4689(15)	0,029*	
H3	0,1435(19)	0,519(3)	0,519(2)	0,029*	
C1	0,10409(13)	0,5432(3)	0,39137(14)	0,0219(4)	
H101	0,103769	0,67847	0,386222	0,026*	
H102	0,056987	0,494446	0,337365	0,026*	
C2	0,17971(13)	0,4676(3)	0,39939(14)	0,0191(4)	
H21	0,182234	0,333524	0,40927	0,023*	
H22	0,226977	0,5242	0,450552	0,023*	
C3	0,18155(14)	0,5072(2)	0,31635(15)	0,0190(5)	
H31	0,132888	0,455795	0,264908	0,023*	
H32	0,181493	0,641504	0,308042	0,023*	
N2	0,25406(11)	0,4257(3)	0,32170(13)	0,0217(4)	
H4	0,2572(16)	0,450(4)	0,2742(18)	0,033*	
H5	0,300(2)	0,479(3)	0,365(2)	0,033*	
H6	0,2568(15)	0,311(4)	0,3321(15)	0,033*	
O1	0,44666(18)	0,6114(4)	0,24362(18)	0,0213(6)	0,5
H7	0,455(3)	0,641(7)	0,2929(12)	0,043(12)*	0,5
H8	0,4007(12)	0,581(7)	0,205(2)	0,043(12)*	0,5

## Anhang

O2	0,55420(18)	0,4201(4)	0,25695(19)	0,0205(6)	0,5
H9	0,6005(12)	0,460(7)	0,288(3)	0,058(15)*	0,5
H10	0,546(3)	0,392(8)	0,2076(13)	0,058(15)*	0,5
H11A	0,5	0,550(12)	0,25	0,087*	0,5
H11B	0,5	0,479(11)	0,25	0,087*	0,5

Tabelle 182: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 27.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0155(3)	0,0269(3)	0,0168(3)	-0,00093(17)	0,0080(2)	0,00040(16)
In1	0,01185(13)	0,01227(13)	0,01230(13)	-0,00010(6)	0,00556(10)	-0,00019(6)
Cl2	0,0242(3)	0,0179(3)	0,0159(2)	0,00585(19)	0,0065(2)	0,00373(18)
Cl3	0,0163(2)	0,0159(2)	0,0161(2)	-0,00113(18)	0,00643(19)	-0,00408(17)
Cl4	0,0162(3)	0,0319(3)	0,0197(3)	-0,0037(2)	0,0117(2)	-0,0049(2)
N1	0,0178(10)	0,0226(11)	0,0208(10)	0,0025(7)	0,0123(9)	0,0017(7)
C1	0,0220(11)	0,0267(11)	0,0189(11)	0,0089(9)	0,0119(9)	0,0068(9)
C2	0,0160(10)	0,0254(11)	0,0169(10)	0,0032(8)	0,0092(9)	0,0029(8)
C3	0,0199(12)	0,0185(12)	0,0194(11)	0,0040(7)	0,0107(10)	0,0022(7)
N2	0,0204(9)	0,0278(11)	0,0201(9)	-0,0006(8)	0,0126(8)	-0,0003(8)
O1	0,0188(15)	0,0288(17)	0,0137(14)	0,0012(13)	0,0064(12)	-0,0035(12)
O2	0,0168(15)	0,0295(18)	0,0154(14)	0,0007(13)	0,0085(12)	-0,0014(13)

Tabelle 183: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von 28.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Cl1	0,26709(4)	0,5	0,73707(9)	0,02294(16)	
Cl2	0,42814(4)	0,73476(8)	0,56809(7)	0,02611(13)	
Cl3	0,40029(5)	0,5	0,22255(9)	0,0310(2)	
Ir1	0,5	0,5	0,5	0,01138(5)	
N1	0,2566(2)	0,5634(6)	0,3659(4)	0,0243(9)	0,5
H1	0,299208	0,499747	0,362577	0,052(10)*	0,5
H2	0,255694	0,544961	0,466376	0,052(10)*	0,5
H3	0,262087	0,688153	0,35089	0,052(10)*	0,5
C1	0,1795(2)	0,493(5)	0,2312(5)	0,0189(14)	0,5
H101	0,133935	0,56968	0,230234	0,023*	0,5
H102	0,170606	0,361911	0,256263	0,023*	0,5
C2	0,1786(2)	0,5	0,0612(4)	0,0358(9)	
H21	0,207463	0,614591	0,053172	0,043*	0,5
H22	0,208841	0,390281	0,048567	0,043*	0,5
C3	0,0982(2)	0,5	-0,0747(4)	0,0453(12)	
H31	0,068922	0,612038	-0,063059	0,054*	0,5
H32	0,068922	0,387962	-0,063059	0,054*	0,5
N2	0,09420(17)	0,5	-0,2430(3)	0,0210(5)	
H4	0,0670(19)	0,399(2)	-0,292(5)	0,104(14)*	

## Anhang

H5	0,141(2)	0,5	-0,250(8)	0,104(14)*	
O1	0,4459(2)	0,5920(6)	0,8983(4)	0,0282(7)	0,5
H6	0,399(2)	0,557(8)	0,874(7)	0,042*	0,5
H8	0,5	0,5	1.000.000	0,09(3)*	
H7	0,451(4)	0,611(9)	0,809(5)	0,038(17)*	0,5

Tabelle 184: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **28**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cl1	0,0171(3)	0,0347(4)	0,0171(3)	0	0,0074(3)	0
Cl2	0,0349(3)	0,0213(3)	0,0325(3)	0,0102(2)	0,0243(3)	0,0036(2)
Cl3	0,0140(3)	0,0663(6)	0,0100(3)	0	0,0025(3)	0
Ir1	0,01097(8)	0,01293(8)	0,01023(8)	0	0,00451(6)	0
N1	0,0198(17)	0,038(2)	0,0132(16)	0,0042(14)	0,0053(14)	0,0019(13)
C1	0,0218(15)	0,020(4)	0,0171(14)	-0,002(7)	0,0103(12)	-0,001(7)
C2	0,0155(16)	0,076(3)	0,0157(16)	0	0,0062(13)	0
C3	0,0239(18)	0,099(4)	0,0149(16)	0	0,0103(14)	0
N2	0,0189(13)	0,0266(14)	0,0152(12)	0	0,0052(10)	0
O1	0,0191(15)	0,049(2)	0,0180(15)	0,0014(15)	0,0091(13)	0,0035(15)

Tabelle 185: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **29**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Br1	0,26787(2)	0,49973(4)	0,15000(2)	0,02582(9)	
In1	0,5	0,5	0,5	0,01311(7)	
Br2	0,41596(2)	0,73594(4)	0,38344(2)	0,02956(9)	
Br3	0,43354(2)	0,23952(4)	0,38764(2)	0,02141(8)	
Br4	0,39053(2)	0,47095(5)	0,54092(2)	0,03123(10)	
N1	0,09797(17)	0,4921(4)	0,46593(17)	0,0234(6)	
H1	0,0560(12)	0,546(4)	0,462(2)	0,035*	
H2	0,093(2)	0,3743(9)	0,469(2)	0,035*	
H3	0,1379(14)	0,527(4)	0,5154(11)	0,035*	
C1	0,1036(2)	0,5331(4)	0,38996(19)	0,0272(8)	
H101	0,098701	0,662582	0,380146	0,033*	
H102	0,060586	0,475163	0,340219	0,033*	
C2	0,17870(19)	0,4711(4)	0,39899(18)	0,0246(7)	
H21	0,184752	0,342583	0,411387	0,030*	
H22	0,221669	0,533319	0,447	0,030*	
C3	0,1822(2)	0,5060(4)	0,31955(19)	0,0232(7)	
H31	0,137138	0,450748	0,270927	0,028*	
H32	0,17964	0,635239	0,309347	0,028*	
N2	0,25360(18)	0,4346(4)	0,32561(17)	0,0309(7)	
H4	0,254(2)	0,457(5)	0,2775(13)	0,046*	
H5	0,2952(14)	0,491(4)	0,3660(18)	0,046*	

## Anhang

H6	0,260(2)	0,3178(12)	0,337(2)	0,046*	
O1	0,4481(3)	0,6043(6)	0,2430(3)	0,0268(10)	0,5
H7	0,448(2)	0,628(8)	0,2875(14)	0,034(15)*	0,5
H8	0,4032(12)	0,575(8)	0,209(3)	0,034(15)*	0,5
O2	0,5525(3)	0,4184(6)	0,2582(3)	0,0252(10)	0,5
H9	0,5972(12)	0,457(7)	0,284(4)	0,038(16)*	0,5
H10	0,552(2)	0,395(9)	0,2135(14)	0,038(16)*	0,5
H11A	0,481(3)	0,521(6)	0,247(10)	0,057*	0,25
H11B	0,519(3)	0,500(8)	0,255(9)	0,057*	0,25

Tabelle 186: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **29**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Br1	0,01664(16)	0,0438(2)	0,01711(14)	0,00073(14)	0,00844(13)	-0,00077(12)
In1	0,01318(15)	0,01324(14)	0,01256(12)	0,00030(11)	0,00614(11)	0,00002(10)
Br2	0,0357(2)	0,01952(17)	0,01856(15)	0,00319(14)	0,00219(14)	0,00431(11)
Br3	0,02179(17)	0,01895(16)	0,01770(14)	0,00005(12)	0,00541(12)	-0,00519(11)
Br4	0,01759(17)	0,0605(2)	0,01974(14)	-0,00907(16)	0,01239(13)	-0,00961(14)
N1	0,0206(15)	0,0272(15)	0,0227(13)	-0,0021(12)	0,0110(12)	0,0018(11)
C1	0,033(2)	0,0296(18)	0,0230(15)	0,0112(15)	0,0164(15)	0,0061(13)
C2	0,0190(17)	0,0350(19)	0,0176(14)	-0,0003(14)	0,0075(13)	0,0037(12)
C3	0,0321(19)	0,0197(16)	0,0209(14)	0,0046(14)	0,0156(14)	0,0017(11)
N2	0,0240(17)	0,0510(19)	0,0200(13)	-0,0098(15)	0,0126(13)	-0,0016(13)
O1	0,022(3)	0,039(3)	0,019(2)	0,001(2)	0,010(2)	-0,003(2)
O2	0,022(3)	0,033(3)	0,020(2)	0,000(2)	0,011(2)	-0,0036(19)

Tabelle 187: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **30**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Br1	0,26742(5)	0,23968(4)	0,46556(4)	0,02150(8)	
Ir1	0,5	0	0	0,00857(5)	
Br2	0,33077(4)	-0,08347(3)	-0,13421(3)	0,01381(7)	
Br3	0,42823(4)	-0,28925(3)	0,20695(3)	0,01480(7)	
Br4	0,18173(4)	0,05972(3)	0,15203(3)	0,01493(7)	
N1	0,2981(5)	0,8582(3)	0,4865(4)	0,0265(7)	
H1	0,438(6)	0,849(5)	0,465(5)	0,040*	
H2	0,297(6)	0,962(6)	0,484(5)	0,040*	
H3	0,267(6)	0,861(5)	0,419(5)	0,040*	
C1	0,1798(4)	0,7277(4)	0,6407(4)	0,0187(6)	
H11	0,040596	0,748433	0,668753	0,022*	
H12	0,226069	0,729777	0,719745	0,022*	
C2	0,1942(5)	0,5603(4)	0,6424(4)	0,0180(6)	
H21	0,148267	0,557859	0,563325	0,022*	
H22	0,333055	0,538722	0,615374	0,022*	

## Anhang

C3	0,0713(5)	0,4289(4)	0,8008(4)	0,0206(7)	
H31	0,111287	0,437186	0,880322	0,025*	
H32	-0,068529	0,447199	0,824382	0,025*	
N2	0,0922(4)	0,2625(3)	0,8098(3)	0,0174(5)	
H4	0,215(6)	0,226(5)	0,826(4)	0,026*	
H5	-0,012(6)	0,192(5)	0,896(5)	0,026*	
H6	0,091(6)	0,258(5)	0,736(5)	0,026*	
O1	0,3583(3)	0,4050(3)	0,1018(3)	0,0223(5)	
H7	0,348(7)	0,324(2)	0,086(4)	0,061(11)*	
H8	0,356(6)	0,375(6)	0,1914(18)	0,061(11)*	
H9	0,506(9)	0,457(15)	0,043(12)	0,091*	0,5

Tabelle 188: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **30**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Br1	0,03170(18)	0,01722(15)	0,01415(16)	0,00382(12)	-0,00679(14)	-0,00711(12)
Ir1	0,00792(8)	0,00897(8)	0,00825(8)	0,00035(5)	-0,00218(6)	-0,00388(6)
Br2	0,01312(14)	0,01673(14)	0,01409(15)	0,00062(10)	-0,00587(11)	-0,00820(11)
Br3	0,01957(15)	0,01009(13)	0,01169(15)	-0,00032(10)	-0,00461(12)	-0,00283(11)
Br4	0,01075(13)	0,01864(14)	0,01625(15)	0,00233(10)	-0,00263(11)	-0,01038(12)
N1	0,0441(19)	0,0134(14)	0,0188(16)	0,0003(12)	-0,0094(14)	-0,0059(12)
C1	0,0181(15)	0,0182(15)	0,0169(16)	0,0014(11)	-0,0028(13)	-0,0080(13)
C2	0,0213(15)	0,0150(15)	0,0156(16)	0,0016(11)	-0,0049(13)	-0,0064(12)
C3	0,0211(16)	0,0133(14)	0,0206(17)	0,0016(11)	0,0006(13)	-0,0081(12)
N2	0,0206(14)	0,0164(13)	0,0140(14)	0,0016(10)	-0,0049(12)	-0,0068(11)
O1	0,0262(12)	0,0200(12)	0,0203(13)	0,0016(9)	-0,0056(10)	-0,0109(10)

Tabelle 189: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **31a**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Br1	0,26733(2)	0,49629(3)	0,14917(2)	0,02845(9)	
Fe1	0,5	0,5	0,5	0,01693(12)	
Br2	0,42039(2)	0,73210(3)	0,38858(2)	0,02674(8)	
Br3	0,43326(2)	0,24876(3)	0,39144(2)	0,02300(8)	
Br4	0,39457(2)	0,47939(4)	0,53983(2)	0,02713(8)	
N1	0,09599(13)	0,4927(3)	0,46403(17)	0,0254(5)	
H1	0,0534(10)	0,543(4)	0,461(2)	0,038*	
H2	0,0952(16)	0,3737(9)	0,4732(18)	0,038*	
H3	0,1368(12)	0,529(4)	0,5133(10)	0,038*	
C1	0,10030(16)	0,5273(3)	0,38686(19)	0,0281(6)	
H101	0,091744	0,655974	0,372999	0,034*	
H102	0,058996	0,459994	0,339341	0,034*	
C2	0,17772(14)	0,4726(3)	0,39778(18)	0,0249(6)	
H21	0,218948	0,543863	0,443483	0,030*	

## Anhang

H22	0,187424	0,345159	0,413954	0,030*	
C3	0,17959(16)	0,5012(3)	0,3178(2)	0,0250(6)	
H31	0,136812	0,434143	0,271674	0,030*	
H32	0,171816	0,629508	0,302992	0,030*	
N2	0,25387(14)	0,4415(4)	0,32571(18)	0,0333(5)	
H4	0,252(2)	0,464(4)	0,2762(11)	0,050*	
H5	0,2941(13)	0,504(3)	0,3666(17)	0,050*	
H6	0,2588(19)	0,3217(9)	0,335(2)	0,050*	
O1	0,4478(2)	0,6063(5)	0,2442(3)	0,0295(8)	0,5
H7	0,444(2)	0,591(11)	0,2873(14)	0,08(2)*	0,5
H8	0,4069(17)	0,557(7)	0,208(3)	0,08(2)*	0,5
O2	0,5519(2)	0,4160(5)	0,2559(3)	0,0278(8)	0,5
H9	0,5936(14)	0,466(6)	0,289(3)	0,042(14)*	0,5
H10	0,553(2)	0,427(8)	0,2111(12)	0,042(14)*	0,5
H11A	0,4982(19)	0,561(11)	0,256(4)	0,063*	0,25
H11B	0,503(2)	0,479(9)	0,245(4)	0,063*	0,25

Tabelle 190: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **31a**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Br1	0,01933(13)	0,04382(16)	0,02242(17)	0,00073(10)	0,01066(12)	0,00013(11)
Fe1	0,0165(2)	0,0162(2)	0,0177(3)	0,00031(16)	0,0083(2)	-0,00007(17)
Br2	0,02803(14)	0,02193(12)	0,02227(17)	0,00275(9)	0,00669(12)	0,00521(9)
Br3	0,02128(13)	0,02155(13)	0,02204(17)	0,00016(8)	0,00781(11)	-0,00558(9)
Br4	0,01874(13)	0,04362(16)	0,02316(17)	-0,00410(10)	0,01359(12)	-0,00488(11)
N1	0,0219(11)	0,0300(11)	0,0259(14)	0,0010(9)	0,0133(10)	0,0014(9)
C1	0,0299(14)	0,0315(12)	0,0258(17)	0,0097(11)	0,0160(13)	0,0046(11)
C2	0,0206(12)	0,0355(13)	0,0191(15)	0,0000(10)	0,0105(11)	0,0017(10)
C3	0,0290(13)	0,0226(12)	0,0259(16)	0,0021(9)	0,0158(12)	0,0005(10)
N2	0,0255(12)	0,0534(14)	0,0252(15)	-0,0040(11)	0,0160(11)	-0,0010(12)
O1	0,0248(17)	0,037(2)	0,026(2)	0,0026(16)	0,0128(17)	-0,0045(18)
O2	0,0249(17)	0,038(2)	0,022(2)	0,0004(16)	0,0128(17)	-0,0053(17)

Tabelle 191: Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] von **31b**.

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
Br1	0,26654(3)	0,5	0,73395(7)	0,04673(18)	
Br2	0,42831(2)	0,74217(5)	0,57598(5)	0,04123(15)	
Br3	0,39316(3)	0,5	0,21016(6)	0,04476(18)	
Fe1	0,5	0,5	0,5	0,0293(2)	
N1	0,2532(4)	0,5489(10)	0,3534(7)	0,050(3)	0,5
H1	0,2902	0,475849	0,354767	0,08(2)*	0,5
H2	0,250762	0,542373	0,448177	0,08(2)*	0,5
H3	0,26384	0,661401	0,336523	0,08(2)*	0,5

## Anhang

C1	0,1779(4)	0,494(8)	0,2211(7)	0,039(2)	0,5
H101	0,137769	0,572105	0,222188	0,047*	0,5
H102	0,166151	0,372044	0,241991	0,047*	0,5
C2	0,1764(3)	0,5	0,0571(7)	0,0501(15)	
H21	0,203274	0,607538	0,049522	0,060*	0,5
H22	0,204525	0,396976	0,045194	0,060*	0,5
C3	0,0990(3)	0,5	-0,0770(7)	0,0520(15)	
H31	0,071594	0,394715	-0,066797	0,062*	0,5
H32	0,071595	0,605285	-0,066797	0,062*	0,5
N2	0,0966(3)	0,5	-0,2381(6)	0,0442(11)	
H4	0,072(3)	0,403(2)	-0,294(8)	0,18(3)*	
H5	0,143(3)	0,5	-0,238(14)	0,18(3)*	
O1	0,4475(3)	0,5915(9)	0,9076(7)	0,0477(13)	0,5
H6	0,403(3)	0,563(12)	0,895(12)	0,072*	0,5
H8	0,5	0,5	1,000000	0,21(9)*	
H7	0,441(5)	0,590(13)	0,811(5)	0,07(3)*	0,5

Tabelle 192: Atomauslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **31b**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Br1	0,0309(3)	0,0761(4)	0,0349(3)	0	0,0159(2)	0
Br2	0,0402(2)	0,0457(2)	0,0474(3)	0,00519(14)	0,02804(19)	-0,00371(15)
Br3	0,0288(2)	0,0783(4)	0,0251(3)	0	0,0098(2)	0
Fe1	0,0278(4)	0,0349(5)	0,0285(5)	0	0,0153(4)	0
N1	0,042(3)	0,084(8)	0,026(3)	0,003(3)	0,016(2)	0,000(3)
C1	0,042(3)	0,046(6)	0,034(3)	0,006(12)	0,021(2)	-0,005(13)
C2	0,030(2)	0,094(5)	0,030(3)	0	0,016(2)	0
C3	0,042(3)	0,084(4)	0,034(3)	0	0,020(2)	0
N2	0,040(2)	0,062(3)	0,032(2)	0	0,0167(19)	0
O1	0,041(3)	0,068(4)	0,038(3)	0,002(3)	0,021(2)	0,008(3)

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die umfassende Betreuung meiner Dissertation und den großzügigen Freiraum während der Erstellung bedanken. Besonders möchte ich mich für seine Unterstützung bei der Bewältigung anspruchsvoller und komplexer Fälle im Bereich der Einkristallstrukturanalyse sowie für die Möglichkeit, eigenständig Einkristallröntgenbeugungsexperimente durchzuführen, bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Ganter für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ich danke dem CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) für die Aufnahme der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten.

Das ZIM (Zentrum für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) stellte die Computerinfrastruktur und Unterstützung für quantenchemische Rechnungen zur Verfügung.

Vielen Dank auch an Herrn Herrmann und Frau Skierkowska für die technische Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und die Durchführung diverser analytischer Messungen. Ein besonderer Dank gebührt Frau Hammes und Herrn Schloots für die Durchführung von IR- und Ramanmessungen.

Mein Dank für die unermüdliche Unterstützung gilt darüber hinaus Herrn Maik Wyshusek, Herrn René Schloots und Herrn Marten Lichte, welche mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Die interessanten Gespräche und die angenehme Arbeitsatmosphäre haben auch die längsten Arbeitstage zu schönen Erinnerungen gemacht.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Jun.-Prof. Dr. Markus Suta und seiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und die Organisation der „Letzten Freitage im Monat“ durch die das soziale Miteinander nachhaltig gestärkt wurde.

Allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der ACII danke ich für die entspannte und lehrreiche Arbeitsatmosphäre.

### **Eidesstattliche Erklärung**

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

Düsseldorf, den 19.03.2024

Ann-Kathrin Scherer