

**Untersuchungen zu Polyhalogeniden,  
Polyinterhalogeniden und Halogen-  
Einschlussverbindungen mit  
Methylxanthenen und Methylxanthinium-  
Kationen als strukturdirigierende  
Bausteine**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Maik Niklas Wyshusek**

aus Solingen

Düsseldorf, Juli 2025

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. Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

Tag der mündlichen Prüfung: 09.10.2025

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1 Chemie der Methylxanthine .....	1
1.1.1 Coffein.....	1
1.1.2 Theophyllin .....	2
1.1.3 Theobromin .....	3
1.2 Chemie der Polyhalogenid-Anionen.....	3
1.3 Chemie der Polyinterhalogenid-Anionen .....	4
1.3.1 Historie der heteroatomaren Trihalogenid-Anionen.....	5
1.3.2 Historie der heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen und höheren heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen.....	6
1.4 Intermolekulare Wechselwirkungen .....	7
2. Motivation.....	9
3. Eigene Ergebnisse .....	10
3.1 Eigene Ergebnisse I: Synthese und Charakterisierung von Methylxanthinium-Salzen mit heteroatomaren Trihalogenid-Anionen .....	10
3.1.1 Herstellung und Charakterisierung von Coffeinium-dibromidoiodat ( $C_8H_{11}N_4O_2$ )IBr <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) .....	10
3.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Theophyllinium-dichloridoiodat ( $C_7H_9N_4O_2$ )ICl <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) .....	17
3.1.3 Herstellung und Charakterisierung von Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat ( $C_7H_9N_4O_2$ )IBr <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> ) .....	24
3.1.4 Herstellung und Charakterisierung von Theobrominium-dibromidoiodat ( $C_7H_9N_4O_2$ )IBr <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) .....	33
3.1.5 Strukturvergleich der Methylxanthinium-trihalogenid-Salze.....	42
3.2 Eigene Ergebnisse II: Synthese und Charakterisierung von Methylxanthinium-Salzen mit heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen .....	49
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Theophyllinium-tribromidodiiodat ( $C_7H_9N_4O_2$ )I <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ( <b>5</b> ).....	49

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von Theobrominium-tribromidiodat (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )I <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ( <b>6</b> ).....	58
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von Theophyllinium-tetrachloridiodat- monohydrat (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )ICl <sub>4</sub> • H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> ).....	66
3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Theobrominium-tetrachloridiodat (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )ICl <sub>4</sub> ( <b>8</b> ) .....	74
3.2.5 Strukturvergleich der Methylxanthinium-pentahalogenid-Salze.....	80
3.3 Eigene Ergebnisse III.....	84
3.3.1 Synthese und Charakterisierung von Theophyllin—Iod (2/1) (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ( <b>9</b> ).....	84
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von Coffeinium-bromidochloridiodat (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )IBrCl ( <b>10</b> ).....	93
3.3.3 Synthese und Charakterisierung der nicht stöchiometrischen Verbindung im System Theobromin/ICl/I <sub>2</sub> /[ICl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4,3I<sub>4,7</sub></sub> ( <b>11</b> ).....	98
3.3.4 Synthese von weiteren Methylxanthinium-Salzen mit höheren Polyhalogenid- Anionen.....	101
4 Zusammenfassung.....	104
5 Summary.....	107
6 Experimenteller Teil.....	110
6.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	110
6.2 Chemikalien.....	110
6.3 Analytik.....	111
6.3.1 Fotografie und Mikroskopie.....	111
6.3.2 Schwingungsspektroskopie.....	111
6.3.3 Einkristallstrukturanalyse.....	111
6.4 Synthesevorschriften.....	113
6.4.1 Synthese von Coffeinium-dibromidiodat ( <b>1</b> ).....	114
6.4.2 Synthese von Theophyllinium-dichloridiodat ( <b>2</b> ).....	115
6.4.3 Synthese von Theophyllinium-dibromidiodat-monohydrat ( <b>3</b> ).....	116
6.4.4 Synthese von Theobrominium-dibromidiodat ( <b>4</b> ).....	117

6.4.5	Synthese von Theophyllinium-tribromidodiiodat (5)	118
6.4.6	Synthese von Theobrominium-tribromidodiiodat (6)	119
6.4.7	Synthese von Theophyllinium-tetrachloridoiodat-monohydrat (7)	120
6.4.8	Synthese von Theobrominium-tetrachloridoiodat (8)	121
6.4.9	Synthese von Theophyllin-Iod (2/1) (9)	122
6.4.10	Synthese von Coffeinium-bromidochloridoiodat (10)	123
6.3.1	Synthese der nicht stöchiometrischen Verbindung im System Theobromin/ICl/I <sub>2</sub> /[ICl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4,3</sub> I <sub>4,7</sub> (11)	124
7	Literaturverzeichnis	125
8	Anhang	132
8.1	Abkürzungsverzeichnis	132
8.2	Abbildungsverzeichnis	133
8.3	Tabellenverzeichnis	137
8.4	Kristallografische Daten	140

# 1. Einleitung

## 1.1 Chemie der Methylxanthine

Zur Stoffgruppe der Methylxanthine gehören natürlich vorkommende chemische Verbindungen aus der Gruppe der Alkaloide, welche sich chemisch vom Xanthin (Systematischer Name: 2,6-Dihydroxypurin) ableiten ( $R_1, R_2, R_3 = H$ ). Die vier wichtigsten Methylxanthine sind in Abbildung 1 anhand ihrer Strukturformeln und einer Tabelle, die das Substitutionsschema den Trivialnamen zuordnet, dargestellt.

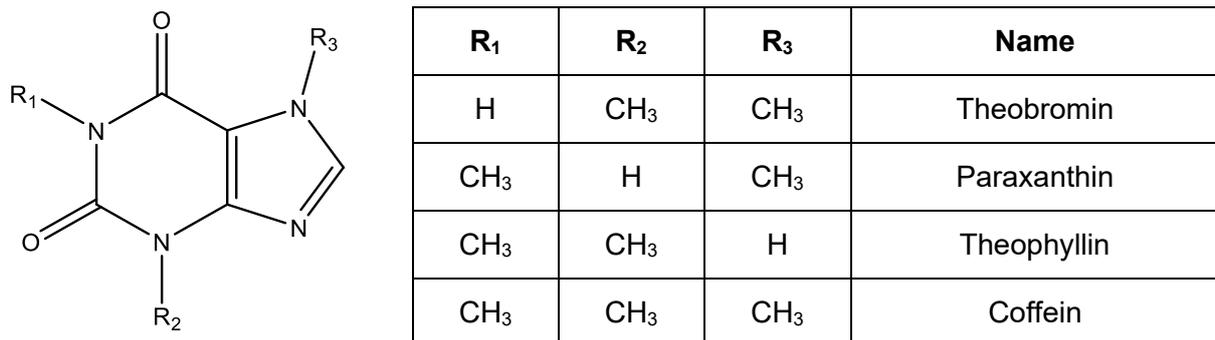


Abbildung 1: Strukturformeln natürlich vorkommender Methylxanthine.

Alle oben gezeigten Methylxanthine sind natürlich vorkommende Verbindungen, welche mit Ausnahme des Paraxanthins aus Pflanzen isoliert werden können. Diese wurden aufgrund ihrer Wirkung auf das menschliche Atemwegssystem bereits vor langer Zeit und bis heute medizinisch eingesetzt.<sup>[1-6]</sup> Daher sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Methylxanthine von großem Interesse.

Aus chemischer Sicht stellen diese Verbindungen schwache Stickstoff-Basen dar, welche durch starke bis mittelstarke Säuren protoniert werden können. Die dadurch erhaltenen Methylxanthinium-Salze stellen einen Schwerpunkt der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen und Strukturen dar. Aus der Sicht des sogenannten Crystal-Engineering<sup>[7-9]</sup> agieren die Methylxanthinium-Kationen als bifunktionale N–H-Wasserstoffbrückenbindungsdonoren mit zusätzlichen begrenzten Akzeptor-Eigenschaften aufgrund der Carbonyl-Gruppen.

### 1.1.1 Coffein

Coffein ist durch das Vorkommen in alltäglichen Lebensmitteln wie z.B. Energy-Drinks, Cola-Getränken, oder Kaffeebohnen bekannt und ist der wohl prominenteste Vertreter der Verbindungsklasse der Methylxanthine.<sup>[10, 11]</sup> Es ist das weltweit am meisten konsumierte Alkaloid, wodurch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Coffeins von hohem Interesse sind.<sup>[12]</sup> Trotz der einfachen Verfügbarkeit und des hohen Konsums von Coffein sind

## Einleitung

bisher nur wenige Verbindungen mit Coffein bekannt. Es sind sowohl Salze, als auch Cokristalle und Komplexe mit Coffein bekannt.<sup>[13-18]</sup> Der erste Vertreter der Substanzklasse der Coffeinium-Salze wurde erst 1978 von Mercer und Trotter synthetisiert und charakterisiert.<sup>[19]</sup> Hierbei handelte es sich um das Coffeinium-hydrochlorid-dihydrat. Kurze Zeit später wurde dann auch mit Coffeinium-triiodid-monohydrat das erste Coffeinium-Polyhalogenid-Salz erfolgreich hergestellt, welches eine der Anregungen zur Erstellung der vorliegenden Arbeit darstellt.<sup>[20, 21]</sup> Ein Cokristall dieser Verbindung mit reinem Coffein wurde 2018 synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[22]</sup> Diese beiden Verbindungen stellen bis heute die einzigen beiden Verbindungen aus der Klasse der *N*-protonierten Coffeinium-Salze mit Polyhalogenid-Anionen dar. Eine Handvoll weiterer Coffeinium-Salze mit einfachen Säure-Anionen, wie zum Beispiel Coffeinium-perchlorat-monohydrat, sind bekannt.<sup>[23-27]</sup> Auch Coffeinium-Salze mit Halogenidometallat-Anionen sind bereits in die Literatur eingegangen.<sup>[25, 28]</sup>

### 1.1.2 Theophyllin

Theophyllin wurde erstmals von Kossel im Jahr 1888 aus Teeblättern isoliert und beschrieben.<sup>[29, 30]</sup> Es wird aufgrund der Auswirkungen auf das menschliche Atemwegssystem bereits seit langer Zeit als Medikament gegen Asthma und andere Atemwegserkrankungen verwendet.<sup>[31-33]</sup> In aktuellen Studien wurde der Einsatz in der SARS-CoV-2-Therapie untersucht.<sup>[34-36]</sup>

Auch von Theophyllin sind bereits verschiedene Arten von Verbindungen, wie z.B. Komplexe, Cokristalle oder Salze bekannt.<sup>[37-45]</sup> Mit Theophyllinium-chlorid wurde 1978 das erste Theophyllinium-Salz synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[46]</sup> Eine spätere Arbeit, welche die Synthese von Theophyllinium-Salzen beschreibt, wurde im Jahr 1989 von Moreno *et al.* veröffentlicht.<sup>[28]</sup> Hier wurde die Synthese von Theophyllinium-tetrabromidopalladat(II) beschrieben, welches kurze Zeit später von Salas *et al.* detailliert untersucht wurde.<sup>[47]</sup> Diese Forschungsgruppe hatte sich bereits zuvor mit der Synthese von Theophyllinium-Verbindungen beschäftigt und neben dem genannten Salz auch Theophyllinium-tetrachloridopalladat(II) und Komplexe von Cd<sup>II</sup> und Hg<sup>II</sup> mit Theophyllin als Ligand synthetisiert und strukturell untersucht.<sup>[48]</sup> In den letzten Jahren wurden weitere Salze von Theophyllin synthetisiert und charakterisiert.<sup>[49, 50]</sup> Im Jahr 2020 wurde die Kristallstruktur von Theophyllinium-aquatrichloridozinkat veröffentlicht und aufgrund des interessanten dreidimensionalen supramolekularen Netzwerks mit Hilfe einer Hirshfeld-Analyse genauer untersucht.<sup>[51]</sup> Auch der Einschluss von *Zundel*-artigen Ionen (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) wurde 2021 in der Struktur eines komplexen Tetrachlorido-oxido-molybdat-Salzes nachgewiesen und genauer charakterisiert.<sup>[52]</sup> Der gegenüber dem Coffein geringere Methylierungsgrad führt zu einer

deutlich stärkeren Neigung, Wasserstoffbrückenbindungen – mit benachbarten Molekülen der gleichen Spezies oder im Falle der Protonierung mit Gegenionen – zu erzeugen.

### 1.1.3 Theobromin

Theobromin wurde erstmals von A. Woskresensky im Jahr 1841 aus Kakaobohnen isoliert und beschrieben.<sup>[53]</sup> Heutzutage ist es aufgrund der Anwesenheit in Schokolade hauptsächlich für die hohe Toxizität gegenüber Kleintieren bekannt.

Auch von Theobromin sind bereits verschiedenste Verbindungen bekannt<sup>[54-60]</sup>, jedoch nur wenige Theobrominium-Salze.<sup>[61-63]</sup> Aufgrund des Methylierungsgrades ist erwartbar, dass es in Analogie zu Theophyllin wasserstoffbrückenbindungsbestimmte Strukturen bilden kann.

## 1.2 Chemie der Polyhalogenid-Anionen

Verbindungen, welche Polyhalogenid-Anionen beinhalten, sind bereits in Vielzahl bekannt, jedoch sind diese immer noch Gegenstand aktueller Forschung und es werden stetig neue Polyhalogenid-Anionen gefunden.<sup>[64-69]</sup> Dabei sind es manchmal noch unbekannte geometrische Konfigurationen und oft auch völlig neue Spezies. Die meisten homoatomaren Spezies, die eine einfache Kombination der Basiseinheiten  $I_2$ ,  $I^-$ , und  $[I_3]^-$  darstellen, sind von Iod bekannt.<sup>[70-76]</sup> Hierbei reicht die Skala der Polyhalogenid-Anionen vom einfachen  $[I_3]^-$  bis zum  $[I_{29}]^{3-}$ .<sup>[77, 78]</sup> Die Tendenz zur Bildung von Polyhalogeniden sinkt, je niedriger die Ordnungszahl des jeweiligen Halogens ist mit Ausnahme von Astat.<sup>[79]</sup> Das erste und einfachste Polyhalogenid, das Triiodid, wurde bereits 1819 von Pelletier und Caventou aufgrund seiner charakteristischen Farbe entdeckt.<sup>[77]</sup> Seitdem wurden eine Vielzahl an Polyhalogeniden mit zum Teil sehr unterschiedlichen Topologien synthetisiert und auf ihre strukturellen Eigenschaften untersucht.<sup>[80-83]</sup>

Nachfolgend wird zunächst auf die Bindungssituation von Polyhalogenid-Anionen im Allgemeinen eingegangen, ergänzend wird der Begriff der Polyinterhalogene erklärt und schlussendlich spezifisch auf Trihalogenide, Pentahalogenide und höhere Polyhalogenide eingegangen.

Polyhalogenid-Anionen sind grundsätzlich aus den drei einfachen Baueinheiten  $X^-$ ,  $X_2$  und  $[X_3]^-$  aufgebaut und erfüllen die generelle Formel  $X_{2m-n}^{n-}$  ( $n = 1-5$ ,  $m = \text{Ganzzahl}$ ), wobei  $X^-$  und  $[X_3]^-$  meist das Zentrum des Polyhalogen-Anions bilden und als Lewis-Base fungieren ( $X = F, Cl, Br, I$ ). Dies resultiert in einer Verlängerung der  $X-X$  Bindung, was auch mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie durch eine Verschiebung der entsprechenden Bande bzw. Linie zu niedrigeren Wellenzahlen erkennbar ist.<sup>[84]</sup> Das  $[X_3]^-$  Anion nimmt hier eine besondere Stellung ein, da es sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch sein kann.<sup>[85, 86]</sup> Das

## Einleitung

Trihalogenid-Anion kann in einer symmetrischen Geometrie als Spezies mit 3-Zentren-4-Elektronenbindung beschrieben werden, welche isoelektronisch zu beispielsweise  $\text{XeF}_2$  ist, während es in einer asymmetrischen Geometrie eher durch einen Donor-Akzeptor bzw. Charge-Transfer Komplex beschrieben werden kann.<sup>[87-89]</sup>

Auf Basis von theoretischen Rechnungen<sup>[90]</sup> und Strukturdaten der Cambridge Structural Database (CSD) wurden diese Bindungskonzepte von Aragoni *et al.* belegt.<sup>[87]</sup> Das Konzept der Halogenbindung, welches erst vor wenigen Jahren von der IUPAC definiert wurde, wird zudem häufig verwendet, um die Bindungssituation in Polyhalogenid-Anionen zu beschreiben.<sup>[91, 92]</sup>

### 1.3 Chemie der Polyinterhalogenid-Anionen

Während die Synthese von homoatomaren Polyhalogenid-Anionen, wie bereits zuvor bestätigt, eine große Vielfalt an Spezies, sowie unterschiedlichen Topologien aufweist, ist die Anzahl an möglichen heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen um ein Vielfaches größer.<sup>[65]</sup> Seit Anfang der 2000er Jahre ist die Anzahl experimenteller Funde solcher Anionen signifikant angestiegen.<sup>[93, 94]</sup> Trotzdem werden stetig vollkommen neue Polyinterhalogenid-Anionen, aber auch solche mit neuen Topologien experimentell gefunden und publiziert.<sup>[95-97]</sup> Vor wenigen Jahren wurde von Riedel *et al.* ein Übersichtsartikel zu neuen Anionen im Bereich der Polyhalogenid-Anionen und insbesondere auch im Bereich der Polyinterhalogenid-Anionen veröffentlicht, welcher das steigende Interesse verdeutlicht.<sup>[9]</sup> Die Herstellung solcher Polyinterhalogenid-Anionen gestaltet sich allerdings oft schwierig, da bereits einfache Reaktionen mit kommerziell erhältlichen Substanzen, wie z.B.  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICl}_3$  oder auch  $\text{IBr}$  teilweise nicht ausreichend erforscht sind. Auch die Handhabung von oft als Edukt eingesetzten Substanzen, wie z.B.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  oder auch  $\text{IF}_3$  erfordert häufig hohe Ansprüche an die Instrumentierung und Vorsichtsmaßnahmen. Besonders die gezielte Synthese von größeren Polyhalogenid-Anionen gestaltet sich schwierig, weshalb die Charakterisierung solcher Substanzen oft aus „Zufallsfunden“ resultiert. Polyinterhalogenid-Anionen können – nach allgemeiner Meinung – in zwei verschiedene Klassen unterteilt werden: klassische und nicht-klassische Polyinterhalogenide.<sup>[98]</sup> Bei klassischen Polyinterhalogeniden befindet sich das elektropositive Atom im Zentrum des Moleküls, während es von den elektronegativen Atomen umgeben ist. Beispiele hierfür sind  $[\text{ICl}_4]^-$ <sup>[99]</sup> und  $[\text{IF}_6]^-$ <sup>[100]</sup>. Bei nicht-klassischen Polyinterhalogeniden fungiert dementsprechend ein elektronegatives Atom als Zentral-Atom, wie z.B. bei  $[\text{I}_2\text{Cl}_3]^-$ .<sup>[101]</sup> Dies ist in Abbildung 2 mit Beispielen aus dieser Arbeit dargestellt.

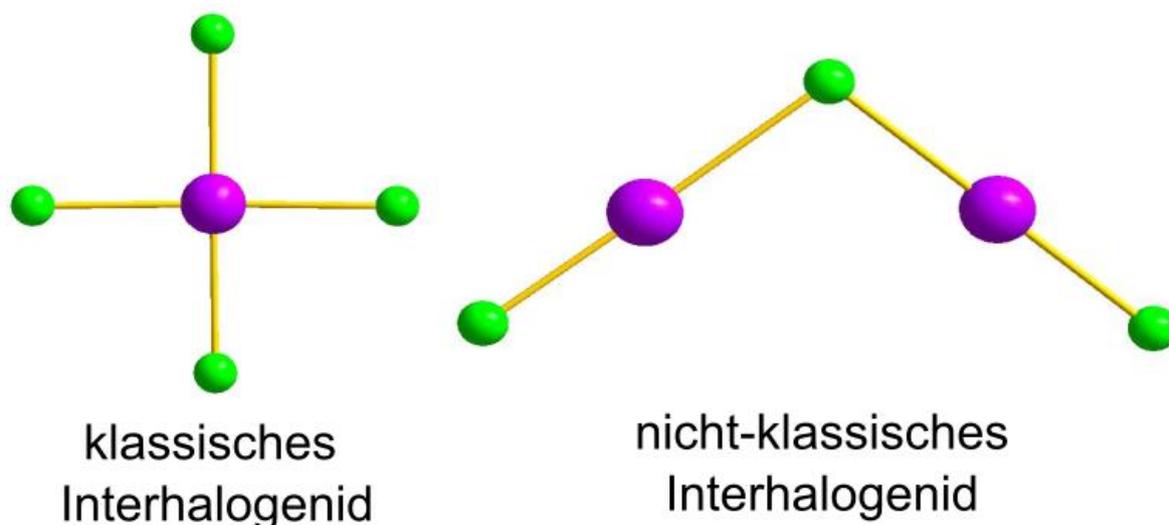


Abbildung 2: Darstellung von klassischen und nicht-klassischen Interhalogeniden an dem Beispiel von  $[\text{ICl}_4]^-$  (links) und  $[\text{I}_2\text{Cl}_3]^-$  (rechts).

### 1.3.1 Historie der heteroatomaren Trihalogenid-Anionen

Das erste beschriebene Trihalogenid-Anion wurde als Anion des Strychnin-triiodids bereits 1819 von Pelletier und Caventou erfolgreich synthetisiert.<sup>[77]</sup> Seitdem wurden weitere homoatomare Trihalogenid-Anionen mit  $[\text{Br}_3]^-$ ,  $[\text{Cl}_3]^-$  und  $[\text{F}_3]^-$  synthetisiert und beschrieben.<sup>[102-104]</sup> Hierbei ist anzumerken, dass die Anzahl der Verbindungen mit homoatomaren Trihalogenid-Anionen mit sinkender Ordnungszahl abnimmt und das  $[\text{F}_3]^-$ -Anion bisher nur spektroskopisch und noch nicht kristallografisch charakterisiert werden konnte.<sup>[104, 105]</sup> Dieser Trend trifft allerdings nur für die Atome der 17. Gruppe von Fluor bis Iod zu. Von Astat ist bisher noch kein homoatomares Trihalogenid-Anion bekannt. Auch heteroatomare Trihalogenid-Anionen, welche Astat beinhalten sind extrem selten.<sup>[106]</sup>

Die ersten heteroatomaren Trihalogenid-Anionen wurden 1866 von Tilden beschrieben.<sup>[107]</sup> 1923 wurden weitere Trihalogenid-Anionen von Chattaway und Hoyle untersucht und beschrieben.<sup>[108]</sup> Heteroatomare Trihalogenid-Anionen können in unterschiedlichen Anordnungen vorliegen. So kann zunächst zwischen einem klassischen heteroatomaren Trihalogenid-Anion, in welchem das schwerere (elektropositivere) Atom als Zentralatom fungiert, und einem nichtklassischen heteroatomaren Trihalogenid-Anion, in welchem sich das leichtere Atom im Zentrum befindet, unterschieden werden. Wenn nun der Fakt hinzugezogen wird, dass die Struktur dieser heteroatomaren Trihalogenid-Anionen, bis auf die Ausnahme eines Trihalogenid-Anions bestehend aus drei unterschiedlichen Atomsorten, immer die Formel  $[\text{A}_2\text{B}]^-$  bzw.  $[\text{B}_2\text{A}]^-$  besitzt, lassen sich folgende vier Möglichkeiten formulieren:  $[\text{A}-\text{A}-\text{B}]^-$ ,  $[\text{A}-\text{B}-\text{A}]^-$ ,  $[\text{B}-\text{B}-\text{A}]^-$  und  $[\text{B}-\text{A}-\text{B}]^-$  (A = schwereres Atom; B = leichteres Atom). Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Struktur  $[\text{A}-\text{A}-\text{B}]^-$  sowohl im Vakuum, als

## Einleitung

auch in Lösung gegenüber der  $[A-B-A]^-$ -Struktur energetisch bevorzugt ist, während  $[B-A-B]^-$  stark bevorzugt vor  $[B-B-A]^-$  ist.<sup>[85]</sup> Eine CCDC-Datenbankrecherche<sup>[109]</sup> ergibt, dass bisher noch keine Struktur mit einem Trihalogenid-Anion der Form  $[B-B-A]^-$  im Festkörper bekannt ist. In Tabelle 1 sind alle bisher bekannten Trihalogenid-Anionen dargestellt.

Tabelle 1: Literaturbekannte Trihalogenid-Anionen mit unterschiedlichen Konfigurationen (A = schwereres Atom; B = leichteres Atom).

$[A-A-B]^-$	$[A-B-A]^-$	$[B-B-A]^-$	$[B-A-B]^-$
$[Cl_2F]^-$ <sup>[104]</sup>	$[I_2Br]^-$ <sup>[110]</sup>	$[ClF_2]^-$ <sup>[104]</sup>	$[ICl_2]^-$ <sup>[111]</sup>
$[Br_2Cl]^-$ <sup>[112]</sup>	$[I_2Cl]^-$ <sup>[113]</sup>	$[BrF_2]^-$ <sup>[114]</sup>	$[IBr_2]^-$ <sup>[115]</sup>
$[ClI_2]^-$ <sup>[112, 116]</sup>	$[Br_2Cl]^-$ <sup>[112]</sup>	$[IF_2]^-$ <sup>[114]</sup>	$[IF_2]^-$ <sup>[117]</sup>
$[BrI_2]^-$ <sup>[116]</sup>			$[ClF_2]^-$ <sup>[118]</sup>
			$[BrF_2]^-$ <sup>[118]</sup>
			$[BrCl_2]^-$ <sup>[119]</sup>

Einen Sonderfall der heteroatomaren Trihalogenid-Anionen stellen solche dar, die aus drei verschiedenen Halogenen bestehen. Bisher ist von diesen Verbindungen lediglich das  $[BrICl]^-$  kristallografisch bekannt, von welchem erstmals im Jahr 1938 berichtet wurde.<sup>[120]</sup> Seitdem wurden in mehreren Veröffentlichungen von einem  $[BrICl]^-$  Anion in einem BEDT-TTF Halbleiter-Netzwerk berichtet.<sup>[121-124]</sup> Jedoch sind die Anionen in allen Fällen kristallografisch fehlgeordnet.

### 1.3.2 Historie der heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen und höheren heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen

Im Vergleich zu den heteroatomaren Trihalogenid-Anionen ist bei heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen nicht nur die Konfiguration dieser, sondern auch die Geometrie unterschiedlich, wodurch sich eine Vielzahl an weiteren Möglichkeiten ergibt. Grundsätzlich sind die häufigsten Geometrien von Pentahalogenid-Anionen die quadratisch planare Anordnung mit einer  $D_{4h}$ -Symmetrie, sowie die gewinkelte Anordnung mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie, welche bereits in Abbildung 2 als Beispiel für klassische und nichtklassische Polyinterhalogenid-Anionen dargestellt wurden. Die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen begann erst signifikant später als bei den Trihalogenid-Anionen. Das erste heteroatomare Pentahalogenid wurde mit  $[IF_4]^-$  von Moissan im Jahr 1896 spektroskopisch beschrieben, und erst deutlich später durch

strukturelle Untersuchungen eindeutig bestätigt.<sup>[125]</sup> Weitere heteroatomare Pentahalogenid-Anionen, wie  $[\text{ICl}_4]^-$  und  $[\text{IBr}_4]^-$  wurden erst wesentlich später strukturell charakterisiert.<sup>[99, 126]</sup>

In den letzten zwei Jahrzehnten ist die Forschung an höheren und komplexeren heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen stark vorangeschritten.<sup>[97, 126-129]</sup> Im Bezug auf die strukturelle Untersuchung durch Einkristallstrukturanalyse gestaltet sich die genaue Charakterisierung dieser aufgrund von Fehlordnungsproblemen oft als schwierig. Auch die Synthese von Verbindungen mit diesen Ionen ist wegen der Instabilität der Verbindungen nicht einfach.

### 1.4 Intermolekulare Wechselwirkungen

Die wohl prominenteste intermolekulare Wechselwirkung in der Chemie stellt die Wasserstoffbrückenbindung dar. Ihr Einfluss auf den grundlegenden Aufbau vieler Kristalle hat eine signifikante Bedeutung und ist in der Charakterisierung von Kristallstrukturen nahezu unerlässlich.<sup>[130]</sup> Aufgrund der räumlichen Vorzugsrichtung, sowie der hohen Selektivität kann diese im Rahmen des Konzepts des Crystal-Engineerings sogar als kontrollierendes und lenkendes Werkzeug verwendet werden.<sup>[131-133]</sup> Das Konzept der Wasserstoffbrückenbindung beschreibt grundsätzlich eine  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  Wechselwirkung (D = Donor, A = Akzeptor), bei der es aufgrund von Elektronegativitätsdifferenzen zu einer Verschiebung der Elektronen kommt. Die Stärke dieser Wechselwirkungen kann zwischen ca. 2 kJ/mol<sup>[134]</sup> und 161,5 kJ/mol<sup>[135, 136]</sup> stark variieren, wodurch eine Stärkenklassifizierung der verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen oft sinnvoll ist. Dazu wurden verschiedene Konzepte, welche die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen charakterisieren, entwickelt. Eines dieser Konzepte ist die Methode nach Jeffrey, in welcher die Wasserstoffbrückenbindungen je nach Bindungsabstand, sowie  $-\text{winkel}$  in stark, mittelstark oder schwach eingeordnet werden.<sup>[137]</sup> Eine weitere Methode ist die Einordnung nach Brown, welche auf der Berechnung von Bindungsvalenzen basiert.<sup>[138, 139]</sup> Dazu werden Teilvalenzen über folgende Formel berechnet:

$$\nu = e^{\frac{(r_0-r)}{B}}$$

$r_0$  = Standard-einfachbindungslänge;  $r$  = Bindungslänge;  $B$  = bindungsspezifische Konstante;  $\nu$  = Bindungsvalenz

Hierbei wird sich mit der Standard-einfachbindungslänge, sowie der bindungsspezifischen Konstante auf durch empirische Analyse bestimmte Literaturwerte, welche regelmäßig aktualisiert werden, bezogen.<sup>[138, 140]</sup>

Eine wichtige Methode zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungssystemen stellt die Graph-Set-Analyse nach Etter dar, mit welcher auch komplizierte

## Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungssysteme beschrieben werden können.<sup>[141]</sup> Dazu wird ein Graph-Set mit der Formel  $G_d^a(r)$  (G = Deskriptor des Musters; a = Anzahl der Akzeptoren; d = Anzahl der Donoren; r = Anzahl der beteiligten Atome in der jeweiligen Wiederholungseinheit) definiert.

Eine weitere wichtige intermolekulare Wechselwirkung ist die Halogenbindung, welche erst 2013 von der IUPAC definiert wurde.<sup>[91]</sup> Diese ist grundsätzlich als Wechselwirkung zwischen einer elektrophilen Region, welche mit einem Halogen assoziiert ist, und einer nucleophilen Region in einer anderen, oder auch derselben molekularen Einheit definiert.<sup>[142]</sup> Somit kann eine typische Halogenbindung als R–X···Y Wechselwirkung beschrieben werden, wobei R–X den Halogenbindungs-Donor darstellt, X ein Halogen-Atom mit einer elektrophilen Region und R eine Gruppe, welche kovalent an X gebunden ist. Y ist in diesem Fall dann der Halogenbindungsakzeptor. Hierbei zeigt das Halogenatom ein positives elektrostatisches Potenzial, welches auch  $\sigma$ -hole genannt wird und eine negative Potenzialfläche.<sup>[143-146]</sup> Rund um das  $\sigma$ -hole befindet sich ein ringförmiges negatives elektrostatisches Potenzial aufgrund der drei restlichen Elektronenpaare. Halogenbindungen sind stark richtungsorientiert mit Bindungswinkeln von etwa 180°, wenn das Halogen X als Elektronenakzeptor fungiert, und Bindungswinkeln von 90-120°, wenn X als Elektronendonator fungiert. Die Stärke von Halogenbindungen variiert zwischen 10 kJ/mol und 200 kJ/mol.<sup>[85, 147, 148]</sup> Ein wichtiges Kriterium zur Definition einer Halogenbindung ist, dass die Distanz zwischen X und Y innerhalb der Summe der van-der-Waals Radien der beiden beteiligten Atome liegen sollte.<sup>[91]</sup> Das Konzept der Halogenbindung ist seit der IUPAC Definition in den Bereichen der Chemie<sup>[149]</sup>, Biochemie<sup>[150]</sup>, Materialwissenschaften<sup>[151]</sup> und auch Quantenchemie<sup>[152, 153]</sup> von großem Interesse.

### 2. Motivation

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von neuen polyhalogeniden und interhalogeniden Substanzen basierend auf der Umsetzung von Methylxanthinen mit Halogenen in Halogenwasserstoffsäuren. Hierbei werde Ich mich auf die drei populärsten Methylxanthine Coffein, Theophyllin und Theobromin konzentrieren. Bei der Auswahl der Halogene wird der Fokus auf die Verwendung von Polyinterhalogeniden gelegt, da bereits viele Verbindungen mit reinsortigen Polyhalogeniden literaturbekannt sind. Hier wird auf den Ergebnissen meiner Master-Arbeit aufgebaut werden und die Verbindungsklassen der Methylxanthinium-trihalogenide und -pentahalogenide sollen erweitert werden. Hierbei steht besonders die Analyse der Bindungsverhältnisse, sowie Struktur motive dieser Verbindungen im Vordergrund. Dazu sollen insbesondere die Kristallstrukturanalyse, aber auch verschiedene spektroskopische Messmethoden verwendet und die resultierenden Ergebnisse ausführlich analysiert werden. Bereits in vorhergehenden Projekten der Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass Methylxanthine einen hervorragenden „building block“ für die Herstellung verschiedenster Substanzklassen darstellen. So konnten zuvor bereits Komplexverbindungen, salzartige Verbindungen und auch Einschlussverbindungen erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden.<sup>[49, 52, 154]</sup> Auch auf dem Forschungsfeld der Halogenverbindungen, insbesondere iodhaltiger Verbindungen, ist die Arbeitsgruppe bereits lange erfolgreich.<sup>[21, 22, 72, 73, 155, 156]</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

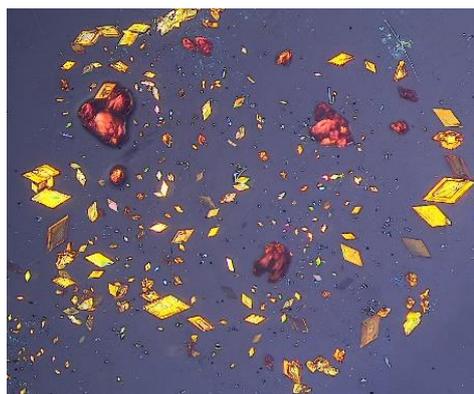
Im Rahmen dieser Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung von 11 neuen Verbindungen berichtet, welche aus verschiedenen Umsetzungen von Methylxanthinen mit halogenhaltigen Substanzen resultieren. Anschließend sollen mögliche strukturgebende Motive der Methylxanthinium-Kationen herausgearbeitet werden. Hiermit wird gezeigt, dass Methylxanthine einen Baustein zur Erstellung von Polyhalogenid-Salzen darstellen, die oft ähnliche strukturelle Eigenschaften besitzen. In einer Erweiterung des bisherigen Stands der Forschung sollen insbesondere die bisher wenig erforschten Polyinterhalogenide weitergehend charakterisiert werden.

#### 3.1 Eigene Ergebnisse I: Synthese und Charakterisierung von Methylxanthinium-Salzen mit heteroatomaren Trihalogenid-Anionen

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Methylxanthinium-Salze beschrieben, welche Trihalogenid-Anionen beinhalten. Hierbei wird vor allem auf die heteroatomaren Spezies der Trihalogenid-Anionen abgezielt. Bereits in vorhergehenden Untersuchungen konnten einige Verbindungen dieser Klasse erfolgreich in unserer Gruppe hergestellt werden. Folgende verwandte Verbindungen sind bereits zuvor synthetisiert und charakterisiert worden: Coffeinium-dichloridoiodat (**I**)<sup>[157]</sup>, Ditheobrominium-dichloridoiodat-chlorid (**II**)<sup>[157]</sup>, Theophyllinium-triiodid-monohydrat (**III**)<sup>[156]</sup>, Coffeinium-Triiodid–Coffein (1/1) (**IV**)<sup>[22]</sup>.

##### 3.1.1 Herstellung und Charakterisierung von Coffeinium-dibromidoiodat ( $C_8H_{11}N_4O_2$ )IBr<sub>2</sub> (**1**)

Zur Synthese von **1** wird zuvor synthetisiertes Coffeinium-chlorid in einer Lösung aus Iodmonobromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst. Der Einsatz von gelöstem Iodmonobromid hat den Vorteil, dass die Oxidationsanfälligkeit der Methylxanthine reduziert wird. Des Weiteren wird die Nebenreaktion einer Iodierung am organischen Edukt überwiegend unterbunden. Das verschlossene Pillenglas wird



anschließend in den Kühlschrank gestellt. Nach mehreren Tagen haben sich orange, rautenförmige Kristalle gebildet. Diese sind in Abbildung 3 unter einem Mikroskop mit Polarisationsfilter dargestellt.

3.1.1.1 IR-Spektroskopie von **1**

Die Anwesenheit des Coffeinium-Kations wird mithilfe eines Infrarot-Spektrums überprüft. Durch die Infrarot-Spektroskopie kann auch auf eventuell vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden. Das IR-Spektrum von **1** und dem als Edukt eingesetzten Coffeinium-chlorid ist in Abbildung 4 dargestellt.

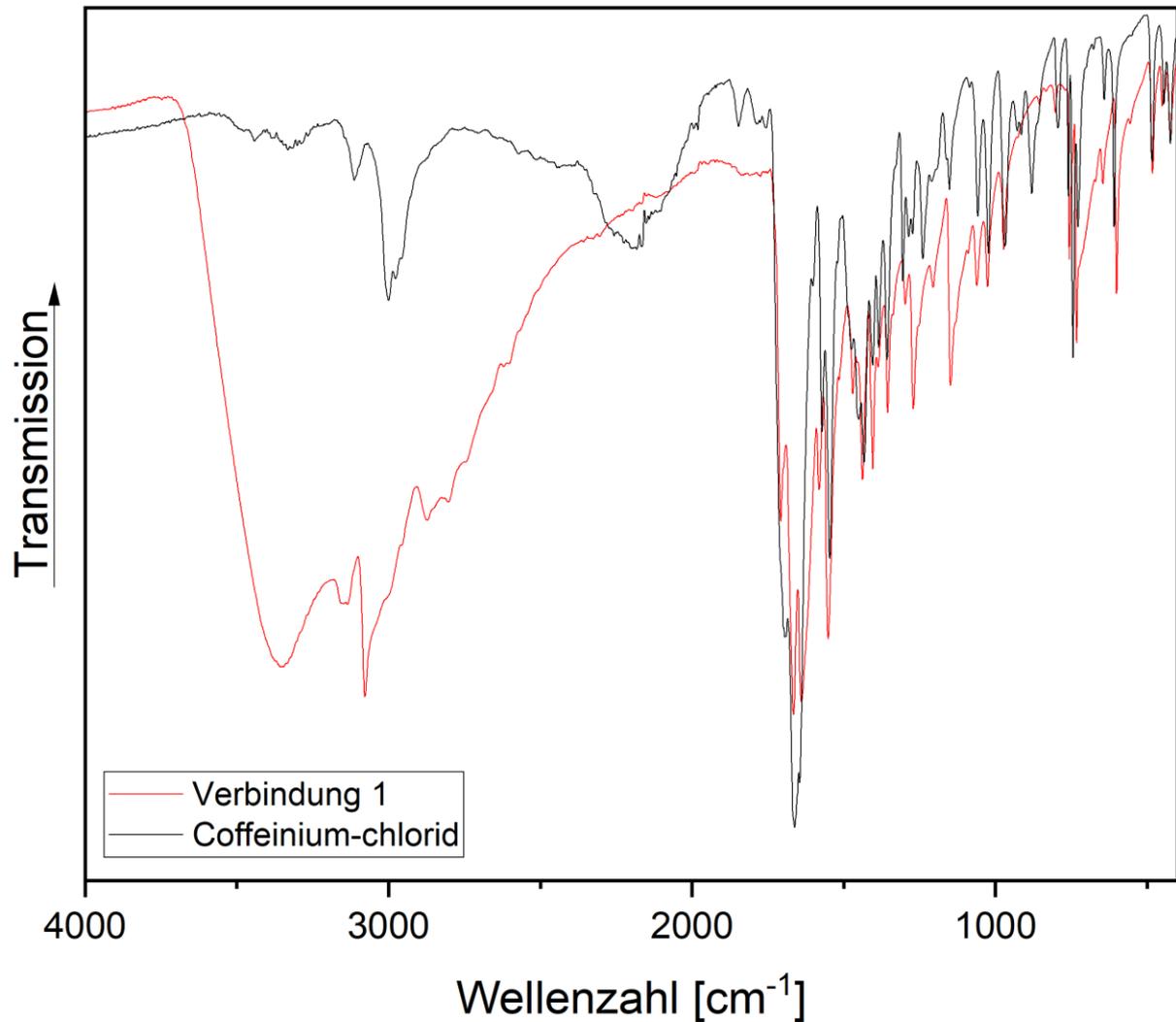


Abbildung 4: Infrarotspektrum von **1** (rot) und Coffeinium-chlorid (schwarz) im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt eine breite Bande im Bereich von 3600 cm<sup>-1</sup> bis ca. 2200 cm<sup>-1</sup>. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Probe nicht getrocknet wurde und somit ein breiter Wasserbauch mit einem Maximum bei 3347 cm<sup>-1</sup> zu erkennen ist. Hierbei sollte gesagt sein, dass sich die vollständige Entfernung von restlichem Lösungsmittel der polyhalogenidhaltigen Substanzen schwierig darstellt, da diese nach kurzer Zeit an der Luft zu amorphem farblosem Pulver zerfallen. Trocknung im Vakuumtrockenschrank führt zu demselben Ergebnis. Außerdem überlagert diese breite Bande eine weitere breite Bande im Bereich von 3200 cm<sup>-1</sup>

## Eigene Ergebnisse

bis ca.  $2200\text{ cm}^{-1}$ , welche typisch für wasserstoffbrückegebundene N—H-Gruppen ist und der  $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{X}^-$  Streckschwingung ( $\nu_{\text{NH}}$ ) zugeordnet werden kann.<sup>[158]</sup> Die Bande bei  $3148\text{ cm}^{-1}$  kann der N—H-Valenzschwingung des sekundären Aminiums des Imidazolyl-Fragments zugeordnet werden, was eindeutig für die Anwesenheit von protoniertem Coffein spricht.<sup>[159]</sup> Die Banden der C—H-Streckschwingung der Methylgruppen, welche im Eduktspektrum bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2953\text{ cm}^{-1}$  zu sehen sind, werden im Produktspektrum durch den breiten Wasserbauch überlagert.<sup>[159]</sup> Die starken Banden bei  $1664\text{ cm}^{-1}$  und  $1634\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für alle Methylxanthine und können den beiden Carbonylgruppen ( $\nu_{\text{CO}}$ ) zugeordnet werden. Bei Methylxanthinium-Salzen fungieren diese Carbonylgruppen oft als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor, was eine geringe Verschiebung der zugehörigen Banden zufolge hat und hier beobachtet wird. Da die Carbonylgruppen in dieser Verbindung nicht als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor dienen, sind die Verschiebungen relativ klein. Im Fingerprint-Bereich des hier gezeigten IR-Spektrums sind weitere charakteristische Banden des Coffeinium-Kations zu erkennen, welche zum Teil deutliche Verschiebungen gegenüber dem Eduktspektrum von Coffeinium-chlorid aufweisen. Besonders auffällig ist hier die Bande bei  $1270\text{ cm}^{-1}$ , welche im Vergleich zum Eduktspektrum um  $30\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Diese kann der *In-Plane*-Deformationsschwingung des protonierten Stickstoffatoms zugeordnet werden. Diese Bande ist in einem Vergleichsspektrum von reinem Coffein nicht aufzufinden. In Tabelle 2 sind relevante Banden des Coffeinium-Kations zusammengefasst.

Tabelle 2: IR-Banden von **1** und Coffeinium-chlorid.

	<b>Coffeinium- dibromidoiodat (1) [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Coffeinium-chlorid [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
<b><math>\nu(\text{O—H})^a</math></b>	3347	
<b><math>\nu(\text{N—H})</math></b>	3148	3112
<b><math>\nu(\text{C—H})</math></b>	3000, 2953	3005, 2978, 2954
<b><math>\nu(\text{C}=\text{O})</math></b>	1664	1694
<b><math>\nu(\text{C}=\text{O})</math></b>	1634	1661
<b><math>\nu(\text{C—C})</math></b>	1579	1571
<b><math>\nu(\text{C}=\text{N})</math></b>	1551	1547
<b><math>\delta(\text{N—H})</math></b>	1148	1151
<b><math>\gamma(\text{N—H})</math></b>	732	755

3.1.1.2 Raman-Spektroskopie von **1**

Insbesondere zur Charakterisierung des Polyhalogenid-Anions wurde ein Raman-Spektrum von **1** aufgenommen und zusammen mit dem Vergleichsspektrum von Coffeinium-chlorid in Abbildung 5 dargestellt.

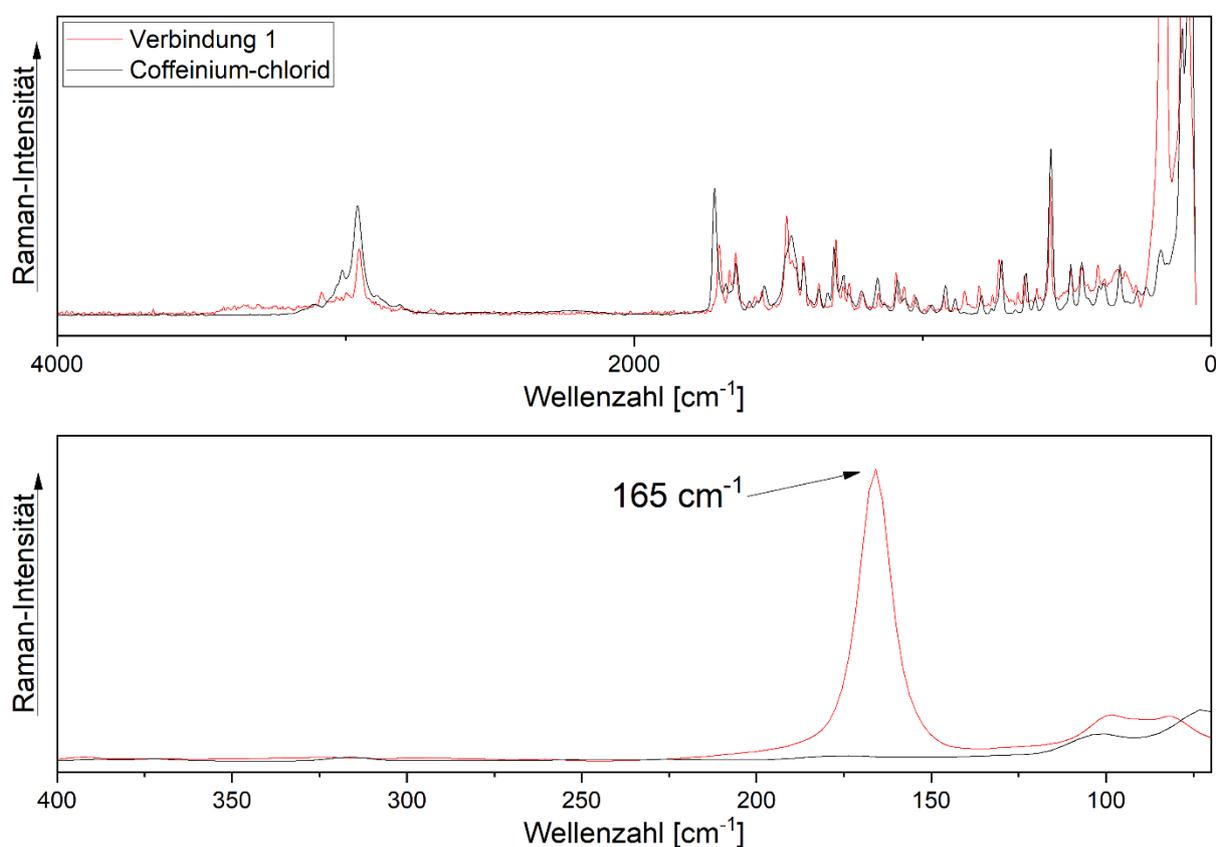


Abbildung 5: Raman-Spektrum von **1** (rot) und dem als Edukt eingesetzten Coffeinium-chlorid (schwarz) im Bereich von 4000 – 70  $\text{cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von 400 – 70  $\text{cm}^{-1}$  (unten).

Das Ramanspektrum weist im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 400  $\text{cm}^{-1}$  die charakteristischen Linien des Coffeinium-Kations auf, was bereits durch die IR-Spektroskopie bestätigt wird. Diese sind in Tabelle 3 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 3: Raman-Linien von **1** und Coffeinium-chlorid.

	<b>Coffeinium-dibromidoiodat (<b>1</b>) [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Coffeinium-chlorid [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
<b>v(C–H)</b>	2989, 2942	3012, 2954
<b>v(C2=O)</b>	1706	1720
<b>v(C6=O)</b>	1646	1646

## Eigene Ergebnisse

$\nu(\text{C}-\text{C})$	1577	1600
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1554	1546
$\gamma(\text{N}-\text{H})$	734	725
$\nu(\text{I}-\text{Br})$	165	

Dibromidoiodat-Anionen zeigen typischerweise eine intensive Linie zwischen  $170\text{ cm}^{-1}$  und  $150\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[160]</sup> Dies stimmt mit der hier gefundenen Linie bei  $165\text{ cm}^{-1}$  gut überein und bestätigt somit die Anwesenheit des Dibromidoiodat-Anions in dieser Verbindung.

### 3.1.1.3 Fern-IR-Spektroskopie von **1**

Zur weiteren Charakterisierung des Anions wurde ein Fern-IR-Spektrum von **1** aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 6 dem Raman-Spektrum von **1** gegenübergestellt.

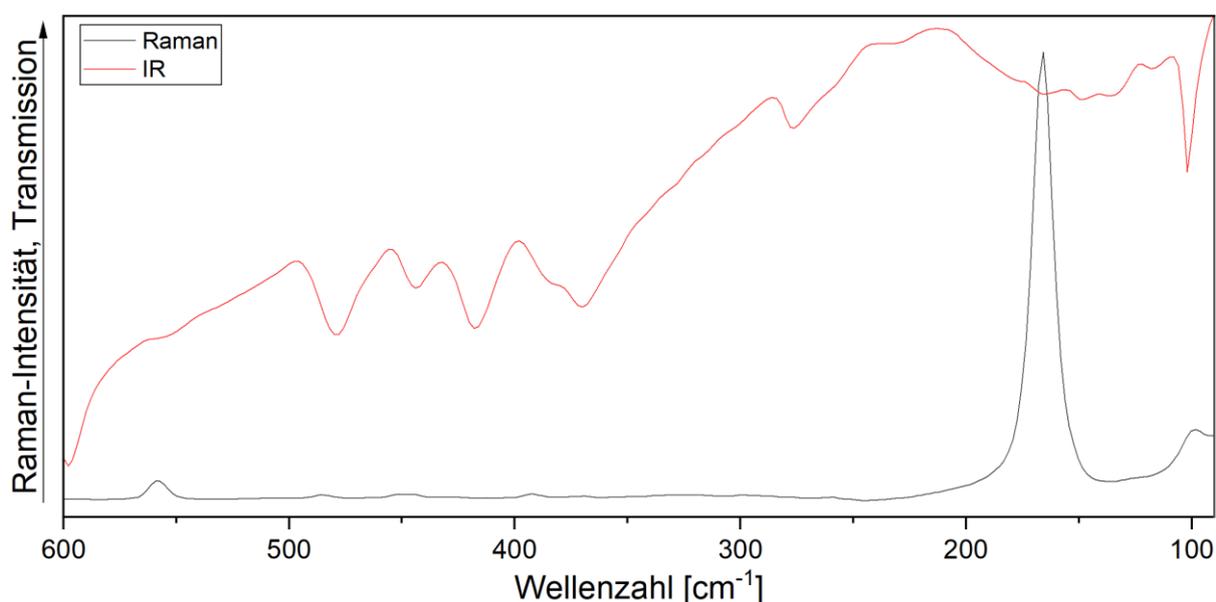


Abbildung 6: Fern-IR-Spektrum von **1** (rot) und Raman-Spektrum von **1** (schwarz) im Bereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $90\text{ cm}^{-1}$ .

Im Fern-IR von **1** sind zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  und  $300\text{ cm}^{-1}$  einige Banden des Coffeinium-Kations zu erkennen, welche zum Teil auch im Raman-Spektrum wiedergefunden werden können. Die charakteristischen Signale des Dibromidoiodat-Anions sind im Fern-IR-Spektrum nicht zu sehen, jedoch im Raman-Spektrum. Daher handelt es sich bei der Linie bei  $165\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum von **1** um die symmetrische Streckschwingung des Dibromidoiodat-Anions, welche nach den Auswahlregeln nicht infrarot-aktiv ist.

## Eigene Ergebnisse

### 3.1.1.4 Kristallstrukturanalyse von **1**

Nachdem **1** durch Schwingungsspektroskopie charakterisiert worden war, folgte als nächstes eine Kristallstrukturanalyse. Dazu wurde ein geeigneter Kristall mithilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und an einem Glasfaden durch perfluoriertes Öl angebracht. Die darauffolgende Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXT.<sup>[161, 162]</sup> Die Methylgruppen werden als starre Gruppen behandelt und die dazugehörigen Wasserstoffatome werden mithilfe des AFIX 137 Befehls<sup>[162]</sup> generiert und deren Lage optimiert. Die erhaltenen Gitterparameter, Messbedingungen und weitere Ergebnisse können Tabelle 4 entnommen werden.<sup>[163]</sup>

Tabelle 4: Mess- und Strukturparameter von **1**.

Verbindungsnummer	<b>1</b>	
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse [g/mol]	481,91	
Kristallfarbe	orange	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterparameter	a = 9,9577(4) Å	β = 95,297(3)°
	b = 12,1811(4) Å	
	c = 11,0517(4) Å	
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1334,80(8)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8,38	
2θ <sub>max</sub> [°]	55,00	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,40	
Temperatur [K]	120(1)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Gemessene Reflexe	11450	
Unabhängige Reflexe	3007	
Reflexe / Restraints / Parameter	2358 / 0 / 157	
Goof <sup>[a]</sup>	1,047	
Vollständigkeit bis 50° (2θ)	97,8 %	
R <sub>int</sub>	0,0466	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0718 wR <sub>2</sub> = 0,1353	
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0,1017 wR <sub>2</sub> = 0,1469	
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2,76; -1,78	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

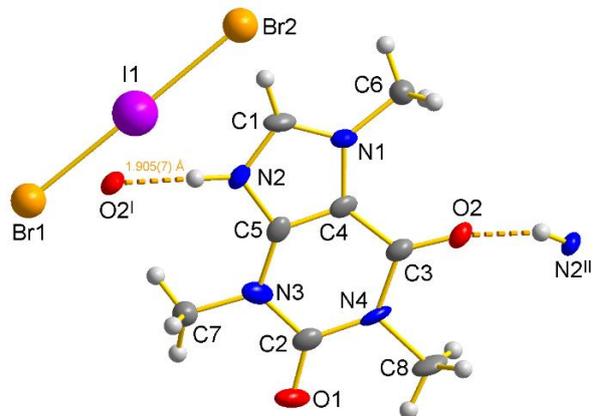
**[a]**  $Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$   $m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$

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

## Eigene Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur dieser Verbindung besteht aus einem Coffeinium-Kation, sowie einem Dibromidoiodat-Anion. Diese ist in Abbildung 7 dargestellt.

Je ein Theophyllinium-Kation bildet zwei symmetrieäquivalente N—H···O Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche einen Akzeptor—H-Abstand von 1,905(7) Å aufweisen. Diese Wasserstoffbrückenbindung lässt sich mit einer nach Brown berechneten Bindungswalenz ( $r_0 = 1,361$ ;  $B = 0,37$ ) von 0,23 als mäßig bis stark charakterisieren.<sup>[138-140]</sup>



Somit bilden die Coffeinium-Kation eine kettenförmige Struktur aus, welche in Abbildung 7: Gewählte asymmetrische Abbildung 8 dargestellt ist. Hierbei ist ein Einheit von **1**. Symmetriecodierung: typisches „Zick-Zack-Motiv“ zu erkennen. (I)  $-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$ ; (II)  $1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$ . Das Coffeinium-Kation weist zwei  $1/2+z$ .

Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren durch die Carbonyl-Funktionalitäten auf, jedoch nur einen Wasserstoffbrückenbindungsdonor. Die Bildung einer Coffeinium-Kette ist daher typisch für Strukturen, die eine protonierte Form von Coffein enthalten.<sup>[157]</sup> Die Anionen befinden sich zwischen benachbarten Ketten.

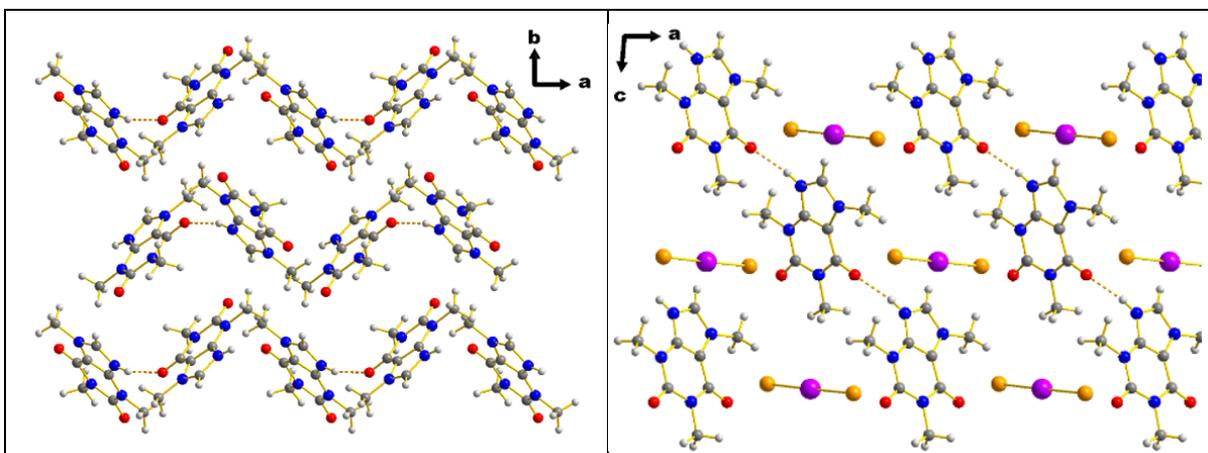


Abbildung 8: Festkörperstruktur von **1** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen *c*-Achse unter Ausblendung der Dibromidoiodat-Anionen aus Gründen der Übersichtlichkeit (links) und entgegen der kristallografischen *b*-Achse (rechts).

Die Bindungslängen und -winkel im Kation sind alle im normalen Bereich. Das Dibromidoiodat-Anion ist nahezu symmetrisch mit I—Br-Bindungslängen von 2,699(1) Å und 2,681(1) Å und einem Br1—I1—Br2 Bindungswinkel von 179,25(5)°. Diese Bindungslängen sind mit literaturbekannten Verbindungen zu vergleichen. Die Kristallstruktur des CsI<sub>2</sub><sup>[164]</sup> weist

## Eigene Ergebnisse

I–Br-Bindungslängen von 2,78 Å und 2,62 Å mit einem Bindungswinkel von 178° auf, während die Kristallstruktur von  $\text{KIBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[165]</sup> durch die Lage auf einem Inversionszentrum zwei kristallografisch unabhängige symmetrische Dibromidoiodat-Anionen mit Bindungslängen von 2,710(6) Å und 2,709(6) Å aufzeigt.

### 3.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Theophyllinium-dichloridoiodat ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2$ ) $\text{ICl}_2$ (**2**)

Zur Synthese von Theophyllinium-dichloridoiodat wird zuvor synthetisiertes Theophyllinium-chlorid-monohydrat mit einer Lösung aus Iodmonochlorid in konz. Salzsäure versetzt. Die resultierende Suspension wird bis zum vollständigen Auflösen erwärmt und anschließend verschlossen in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen Tagen sind gelbe Kristalle entstanden, welche die Form eines Kuboktaeders besitzen. Ein ausgewählter Kristall ist in Abbildung 9 dargestellt.

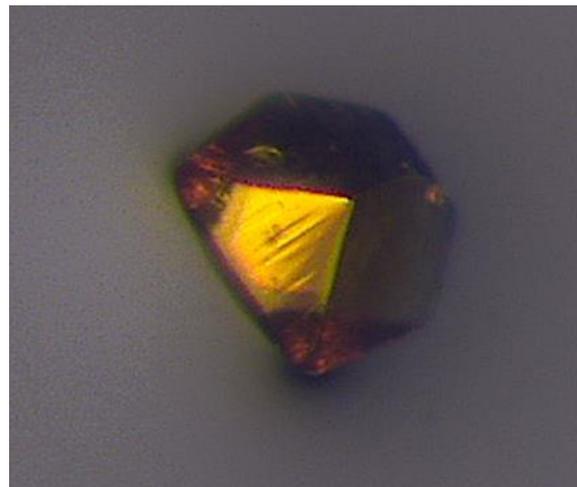


Abbildung 9: Ausgewählter Kristall von **2**.

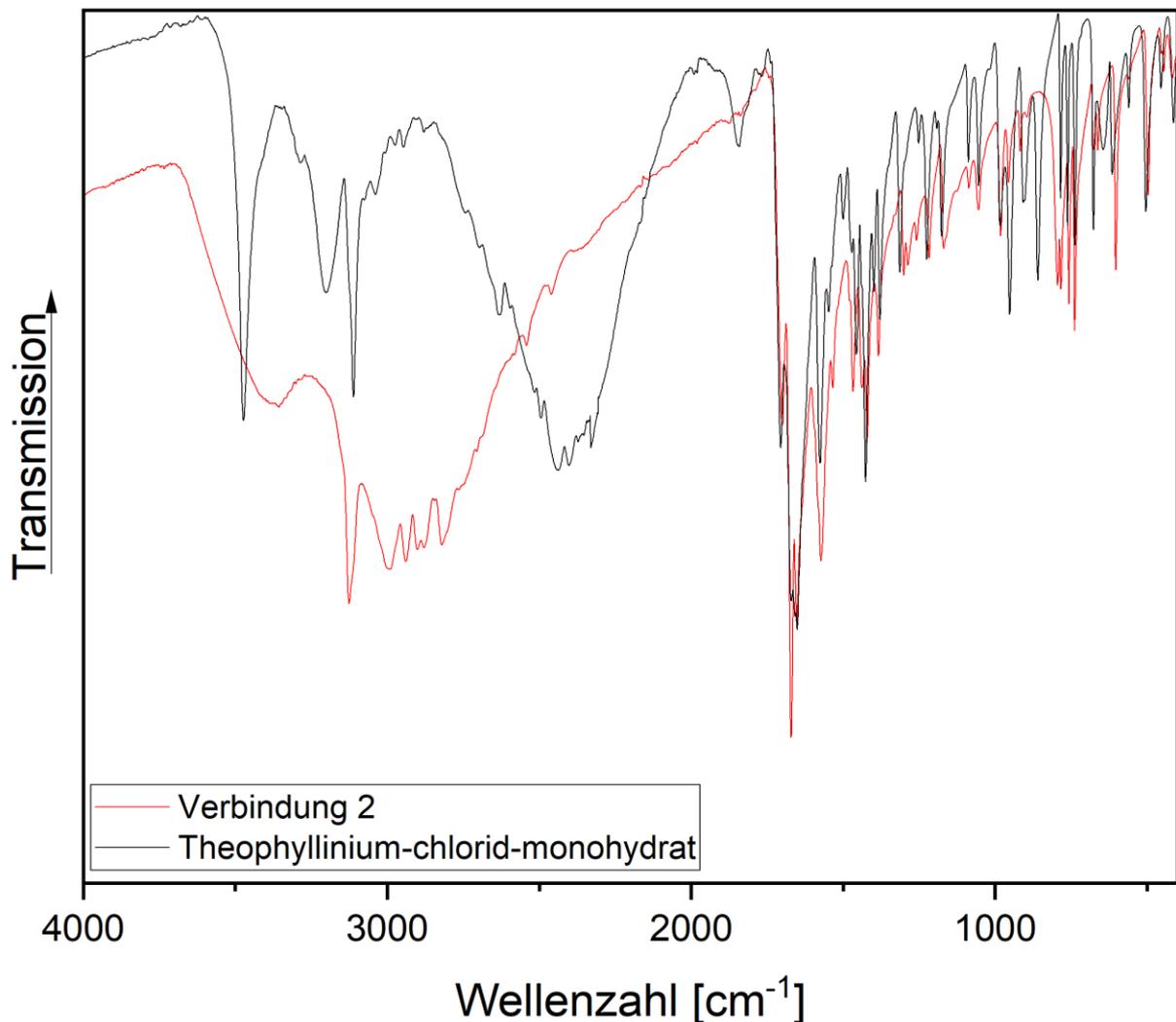
3.1.2.1 IR-Spektroskopie von **2**

Abbildung 10: IR-Spektrum von **2** (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Zur ersten Charakterisierung von **2** wurde ein IR-Spektrum der Substanz aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 10 dargestellt. Hier können zunächst die charakteristischen Banden des Methylxanthinium-Kations beobachtet werden. Die starke Bande bei 1671 cm<sup>-1</sup>, welche der Valenzschwingung der Carbonyl-Gruppe zugeordnet werden kann, sowie die Bande bei 3124 cm<sup>-1</sup>, welche der Valenzschwingung der Aminium-Gruppe zugeordnet werden kann, sind hier besonders charakteristisch. Diese sind auch im Eduktspektrum des Theophyllinium-chlorid-monohydrats zu sehen. Allerdings kann hier nicht wie bei **1** direkt auf die Protonierung des Methylxanthins geschlossen werden, da reines Theophyllin bereits eine N–H-Schwingungsbande aufweist. Aufgrund der bereits protonierten Form des Theophyllins im Edukt, sowie einer salzsauren Atmosphäre während der Reaktion kann aber trotzdem davon ausgegangen werden, dass Theophyllin in dieser Verbindung protoniert vorliegt. Auch

## Eigene Ergebnisse

die weiteren Banden im Fingerprint-Bereich stimmen mit den Banden des Edukts Theophyllinium-chlorid-monohydrat überein, wobei einzelne Banden im Bereich von  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$  leicht verschoben sind. Tabelle 5 fasst die wichtigsten charakteristischen Banden übersichtlich zusammen.

Tabelle 5: IR-Banden von **2** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theophyllinium- dichloridoiodat (2) [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Theophyllinium-chlorid- monohydrat [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
<b>v(O–H)</b>	3366	3472
<b>v(N–H)</b>	3124	3112
<b>v(C–H)</b>	2994, 2938	3039, 2973
<b>v(C2=O)</b>	1705	1699
<b>v(C6=O)</b>	1671	1672
<b>v(C–C)</b>	1571	1577
<b>v(C=N)</b>	1533	1546
<b><math>\gamma</math>(N–H)</b>	737	738

3.1.2.2 Raman-Spektroskopie von **2**

Zur weiteren Untersuchung wurde ein Raman-Spektrum von **2** aufgenommen. Hierbei soll insbesondere auf die Anwesenheit des Dibromidoiodat-Anions geschlossen werden. Das Raman-Spektrum ist in Abbildung 11 dargestellt.

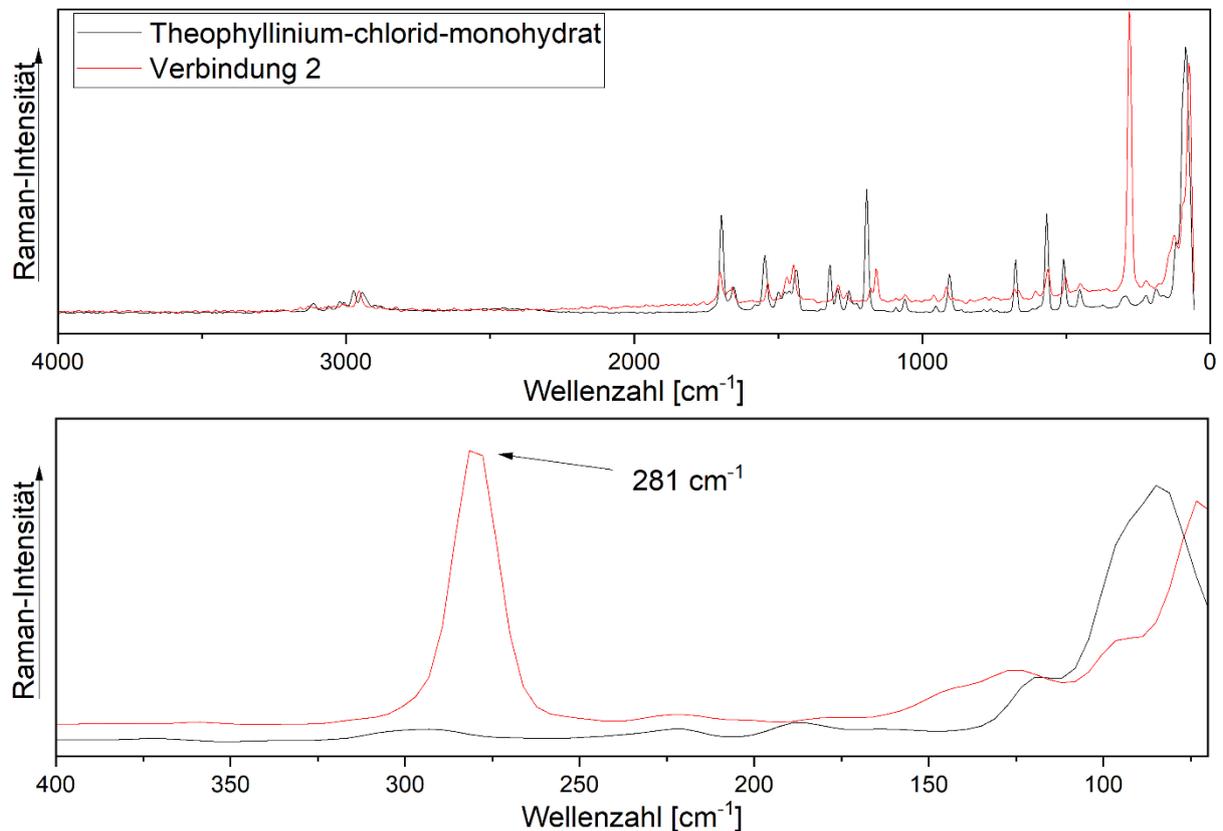


Abbildung 11: Raman-Spektrum von **2** (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (unten).

Das Raman-Spektrum im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 400  $\text{cm}^{-1}$  stimmt weitestgehend mit den Linien von Theophyllinium-chlorid-monohydrat überein. Relevante Linien sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Im Bereich von 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 100  $\text{cm}^{-1}$  des Raman-Spektrums von **2** ist lediglich eine starke Linie bei 281  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Lage dieser Linien stimmt mit den Linienlagen in literaturbekannten Verbindungen, welche Dichloridoiodat-Anionen beinhalten, sehr gut überein.<sup>[166]</sup>

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 6: Raman-Linien von **2** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	Theophyllinium- dichloridoiodat ( <b>2</b> ) [cm <sup>-1</sup> ]	Theophyllinium-chlorid- monohydrat [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{C-H})$	2950	2973, 2939
$\nu(\text{C=O})$	1704	1697
$\nu(\text{C6=O})$	1654	1650
$\nu(\text{C=N})$	1546	1538
$\nu(\text{N-H})$	674	678
$\nu(\text{I-Cl})$	281	

### 3.1.2.3 Kristallstrukturanalyse von **2**

Die Kristallstrukturanalyse wurde wie bereits in Kapitel 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. In Tabelle 7 sind die wesentlichen Daten dieser Analyse zusammengefasst.

Tabelle 7: Mess- und Strukturparameter von **2**.

Verbindungsnummer	<b>2</b>	
Empirische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse [g/mol]	378,98	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	<i>a</i> = 13,5224(2) Å	
	<i>b</i> = 12,5625(2) Å	
	<i>c</i> = 14,4226(2) Å	
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2450,04(6)	
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	8	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,04	
2 $\Theta_{\text{max}}$ [°]	55,7	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,06	
Temperatur [K]	293(1)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Gemessene Reflexe	23143	
Unabhängige Reflexe	5981	
Reflexe / Restraints / Parameter	2849 / 0 / 159	
<i>Goof</i> <sup>[a]</sup>	1,135	
Vollständigkeit bis 50° (2 $\Theta$ )	99,8 %	
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0493	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>[b, c]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0291 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0650	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0431 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0740	
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,86; -0,59	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

## Eigene Ergebnisse

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

Die asymmetrische Einheit von **2** besteht aus einem Theophyllinium-Kation und einem Dichloridoiodat-Anion. Jeweils ein Theophyllinium-Kation bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die N2—H2...O2 Wasserstoffbrückenbindung mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 2,799(2) Å und einem Bindungswinkel von 173,9(2)° verbrückt je zwei Theophyllinium-

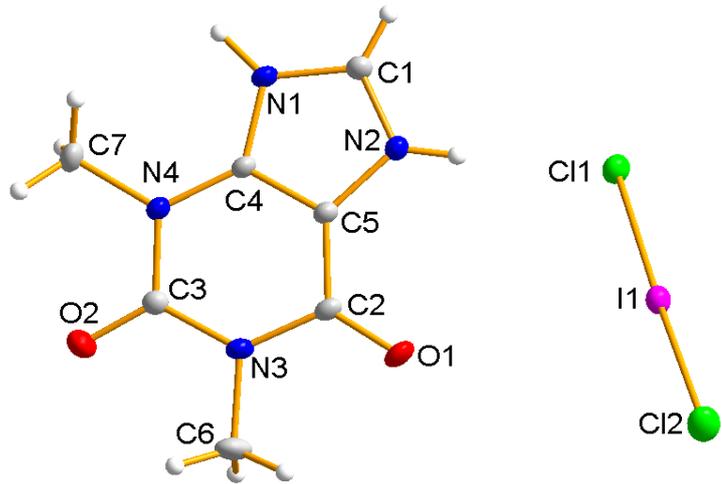


Abbildung 12: Gewählte asymmetrische Einheit von **2**.

Kationen. Diese kann als mäßig stark charakterisiert werden. Zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Theophyllinium-Kationen stehen gewinkelt zueinander, wodurch auch in dieser Struktur wasserstoffbrückengebundene Ketten auftreten (Abbildung 13), die entlang der kristallografischen *a*-Achse verlaufen. Nach der von M. C. Etter<sup>[141]</sup> eingeführten Nomenklatur für wasserstoffbrückengebundenen Systeme kann dieses Motiv als  $C_1^1(6)$  Graphensatz definiert werden.

## Eigene Ergebnisse

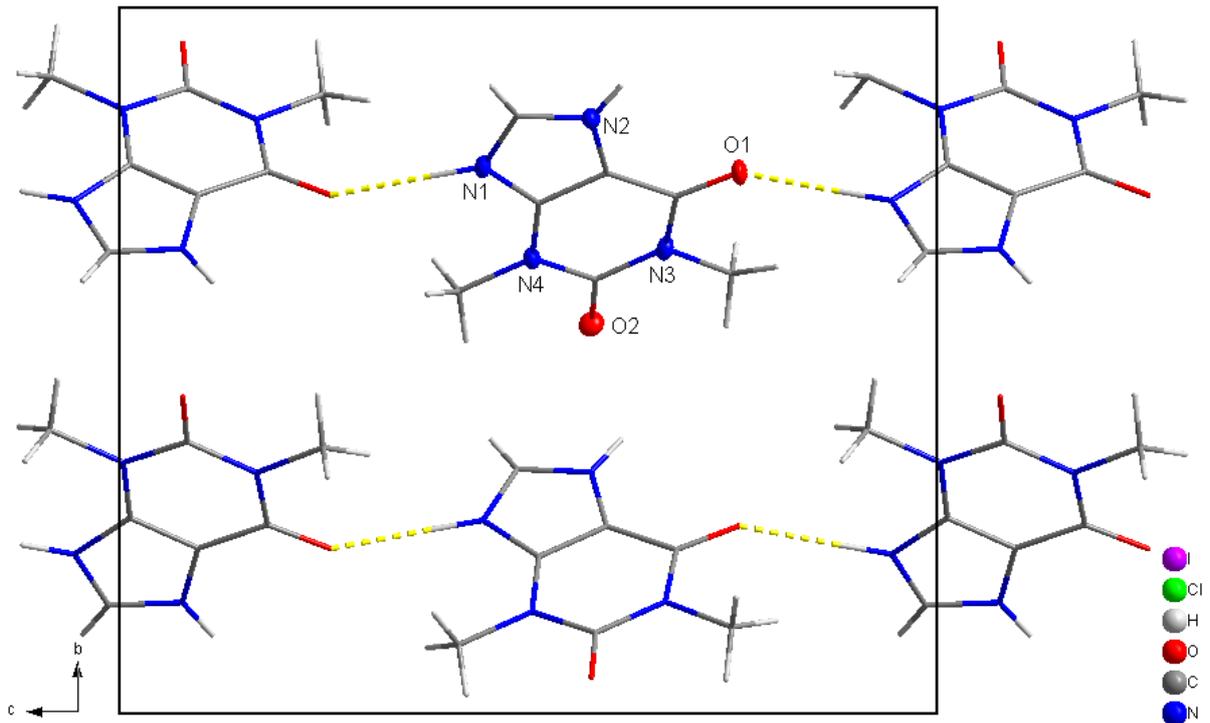


Abbildung 13: Kettenmotiv der Theophyllinium-Kationen in **2** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen *a*-Achse.

Der Winkel zwischen zwei miteinander verknüpften Theophyllinium-Kationen beträgt  $88,0(1)^\circ$ . Zur besseren Darstellung ist dies in Abbildung 14 aus Blickrichtung entlang der kristallografischen *c*-Achse abgebildet.

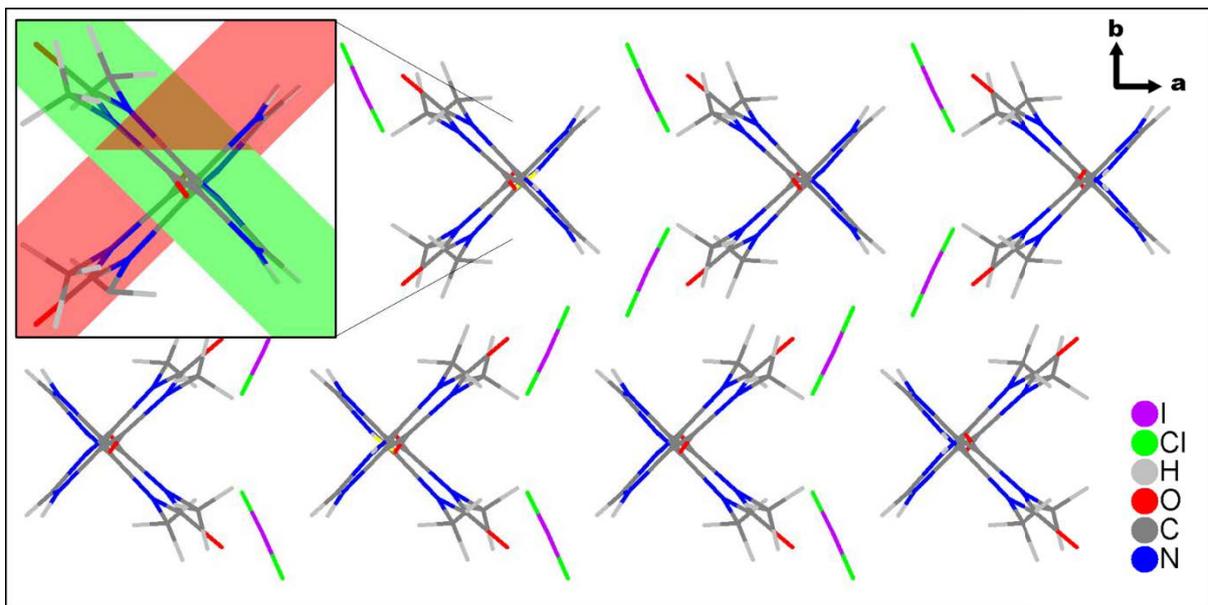
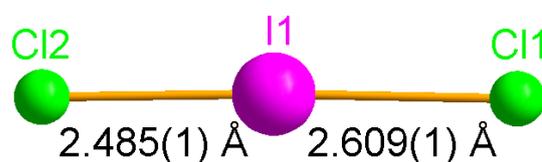


Abbildung 14: Festkörperstruktur von **2** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen *c*-Achse. Die zwei eingezeichneten Ebenen verlaufen durch jeweils ein nahezu planares Theophyllinium-Kation.

## Eigene Ergebnisse

Jeweils ein Dichloridoiodat-Anion ist durch eine N2—H3···Cl1 Wasserstoffbrückenbindung ‚side on‘ an ein Theophyllinium-Kation gebunden und befindet sich in den Lücken zwischen benachbarten Theophyllinium-Ketten. Der Donor-Wasserstoff-Abstand dieser Wasserstoffbrückenbindung beträgt 2,27(3) Å, wodurch sich eine berechnete Bindungswalenz von  $s = 0,24$  ergibt. ( $r_0 = 1,75$ ,  $B = 1,37$ ).<sup>[138-140]</sup> Dadurch kann diese Wasserstoffbrückenbindung als mäßig stark bis stark charakterisiert werden.

Das Dichloridoiodat-Anion weist mit einer I1—Cl1-Bindungslänge von 2,609 Å und einer I1—Cl2 Bindungslänge von 2,485 Å eine überraschend starke Asymmetrie auf. Dieses ist in Abbildung 15 dargestellt. Sowohl



symmetrische als auch asymmetrische Dichloridoiodat-Anionen sind bereits in verschiedenen Strukturen aufgefunden worden. Das hier gefundene Dichloridoiodat-Anion lässt sich mit dem in der Struktur von Piperazinium-bis(dichloridoiodat) vergleichen, welches mit I—Cl Bindungslängen von 2,47 Å und 2,69 Å eine minimal stärkere Asymmetrie aufweist.<sup>[24]</sup> Der Cl1—I1—Cl2 Bindungswinkel ist mit 178,1 ° nahezu optimal.

### 3.1.3 Herstellung und Charakterisierung von Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)IBr<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O (**3**)

Die Synthese von **3** erfolgt durch das Auflösen von Theophyllinium-chlorid-monohydrat in Bromwasserstoffsäure. Die entstandene Lösung wird mit Iodbromid versetzt und anschließend noch wenige Minuten gerührt. Das Schnappdeckelgefäß wird verschlossen und bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach einem Tag sind orangefarbene rautenförmige Kristalle entstanden, welche in Abbildung 16 dargestellt sind.



Abbildung 16: Kristalle von **3**.

3.1.3.1 IR-Spektroskopie von **3**

Zur ersten Charakterisierung des Produkts wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 17 dargestellt.

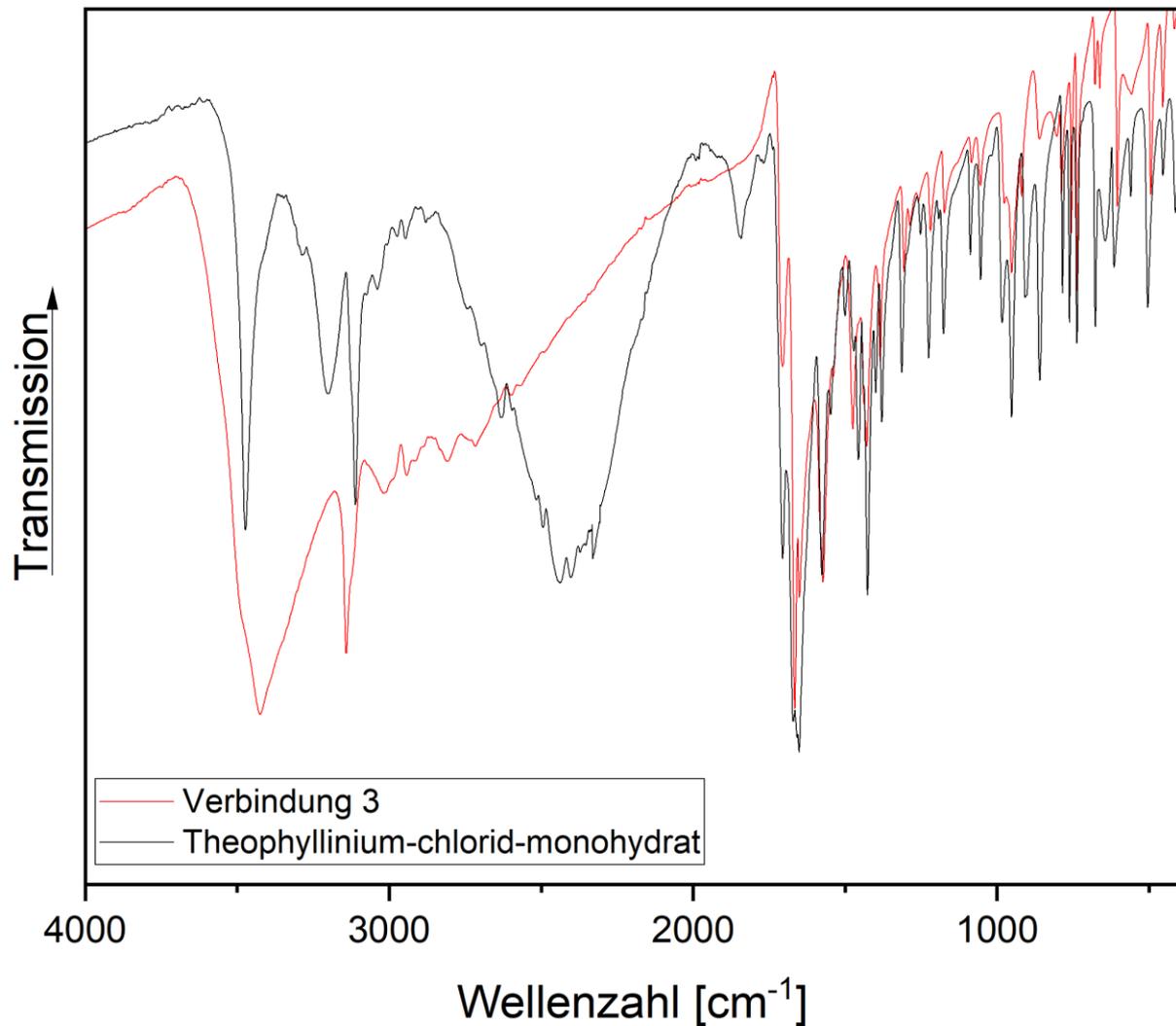


Abbildung 17: Infrarot-Spektrum von **3** (rot) und Theophyllin-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Auch hier lässt sich zunächst die Anwesenheit des Theophyllin-Kations durch die charakteristischen Banden der Carbonylgruppen, sowie der Methylgruppen bestätigen. Des Weiteren ist ein deutlicher Wasserbauch zwischen 3500 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die wesentlichen Banden von **2**, sowie von Theophyllin-chlorid-monohydrat sind in Tabelle 8 zugeordnet. Die Banden im Fingerprint-Bereich stimmen mit den Banden des Edukts überein.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 8: IR-Banden von **3** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theophyllinium- dibromidoiodat- monohydrat (3) [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Theophyllinium-chlorid- monohydrat [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(O–H)</b>	3426	3472
<b>v(N–H)</b>	3139	3112
<b>v(C–H)</b>	3011, 2940	3039, 2973
<b>v(C2=O)</b>	1703	1699
<b>v(C6=O)</b>	1664	1672
<b>v(C–C)</b>	1572	1577
<b>γ(N–H)</b>	729	738

3.1.3.2 Raman-Spektroskopie von **3**

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde auch hier ein Raman-Spektrum der Verbindung aufgenommen. Dieses soll die Anwesenheit des Theophyllinium-Kations, sowie des Dibromidoiodat-Anions bestätigen.

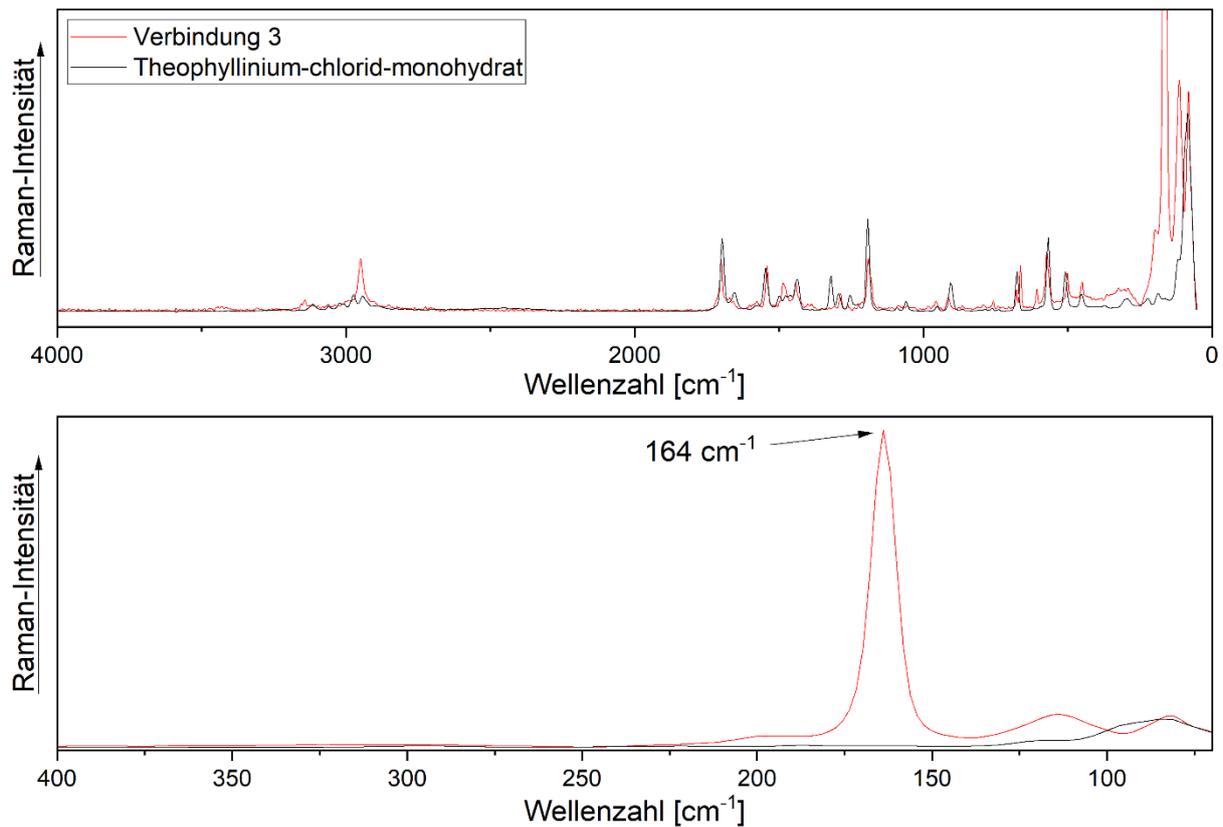


Abbildung 18: Raman-Spektrum von **3** (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  (unten).

Das Raman-Spektrum zeigt im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Linien des Kations. Im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  ist lediglich eine sehr starke Linie bei  $164\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese stimmt mit literaturbekannten Verbindungen, welche Dibromidoiodat-Anionen enthalten, überein.<sup>[160]</sup> Weitere Banden von **2** sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 9: Raman-Linien von **3** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	Theophyllinium- dibromidoiodat- monohydrat ( <b>3</b> ) [cm <sup>-1</sup> ]	Theophyllinium-chlorid- monohydrat [cm <sup>-1</sup> ]
<b>v(C–H)</b>	2948	2973, 2939
<b>v(C2=O)</b>	1699	1697
<b>v(C6=O)</b>	1658	1650
<b>v(C=N)</b>	1542	1538
<b>γ(N–H)</b>	674	678
<b>v(I–Br)</b>	164	

### 3.1.3.3 Fern-IR-Spektroskopie von **3**

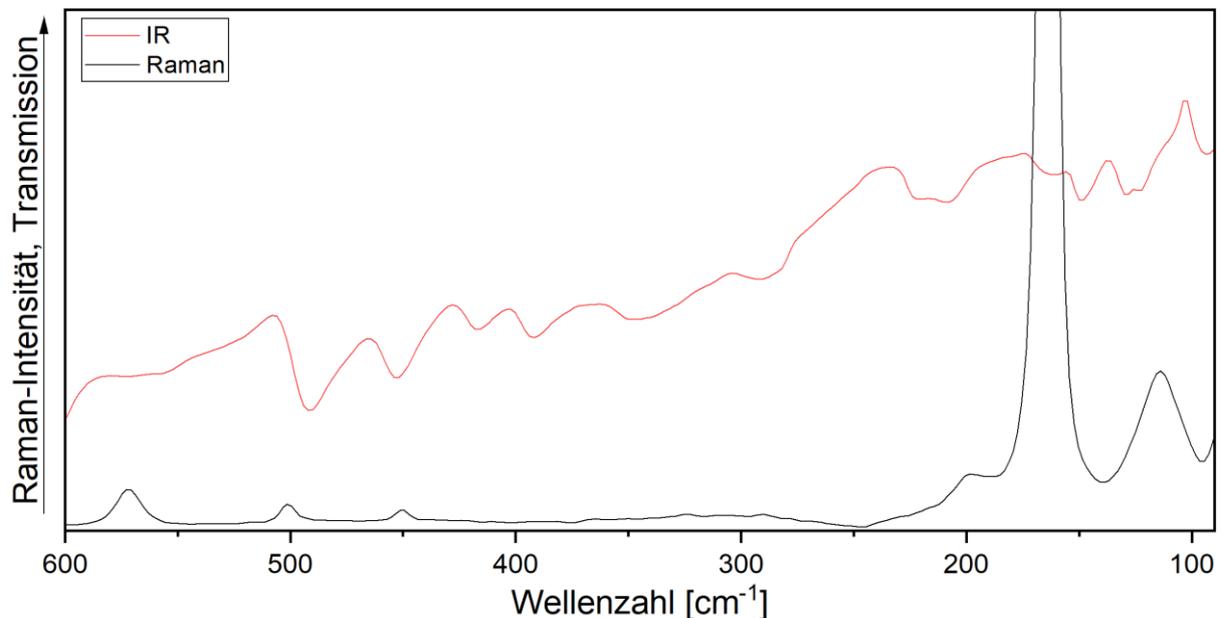


Abbildung 19: Fern-IR-Spektrum von **3** (rot) und Raman-Spektrum von **3** (schwarz) im Bereich von 600 cm<sup>-1</sup> bis 90 cm<sup>-1</sup>.

Im Fern-IR-Spektrum von **3** sind einzelne Banden des Kations zu erkennen, welche auch mit dem Raman-Spektrum von **3** übereinstimmen. Die charakteristische symmetrische Streckschwingung des Dibromidoiodat-Anions bei 164 cm<sup>-1</sup>, welche im Raman-Spektrum zu erkennen ist, ist nicht IR-aktiv, weshalb das Anion nicht über das Infrarot-Spektrum charakterisiert werden kann.

## Eigene Ergebnisse

### 3.1.3.4 Kristallstrukturanalyse von **3**

Die Kristallstrukturanalyse wurde wie bereits in Kapitel 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. In Tabelle 10 sind die wesentlichen Daten dieser Analyse zusammengefasst.

Tabelle 10: Mess- und Strukturparameter von **3**.

Verbindungsnummer	<b>3</b>	
Empirische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse [g/mol]	485,90	
Kristallfarbe	Orange	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterparameter	a = 9,9738(3) Å	β = 95,589(3)°
	b = 12,5919(4) Å	
	c = 10,8136(3) Å	
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1342,84(7)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8,34	
2θ <sub>max</sub> [°]	55,00	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,40	
Temperatur [K]	120(1)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Gemessene Reflexe	13310	
Unabhängige Reflexe	3037	
Reflexe / Restraints / Parameter	2684 / 0 / 168	
Goof <sup>[a]</sup>	1,054	
Vollständigkeit bis 50° (2θ)	98,5 %	
R <sub>int</sub>	0,0241	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0197 wR <sub>2</sub> = 0,0386	
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0258 wR <sub>2</sub> = 0,0397	
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,46; -0,49	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Xcalibur (CCD)	

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

## Eigene Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit von **3** besteht aus einem Theophyllinium-Kation, einem Dibromidoiodat-Anion und einem Wasser-Molekül. Diese ist in Abbildung 20 dargestellt.

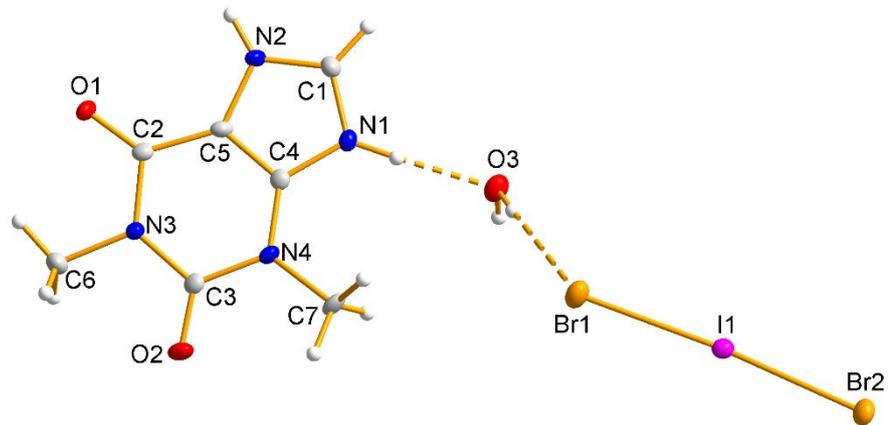


Abbildung 20: Gewählte asymmetrische Einheit von **3**.

Die Theophyllinium-Kationen in **3** bilden durch zwei symmetrieäquivalente N2–H3···O1 Wasserstoffbrückenbindungen ein Dimer aus, welches typisch für Methylxanthinium-Kationen und auch eines der prominentesten Motive in den Festkörperstrukturen des Theophyllins ist.<sup>[152, 157]</sup> Dieses ist in

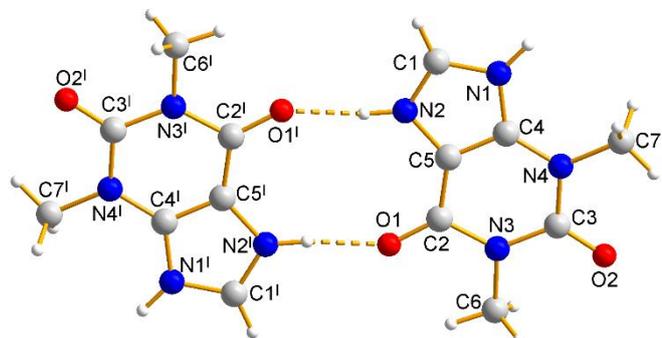


Abbildung 21 dargestellt und kann nach Symmetriecodierung: (I)  $2-x, 1-y, -z$ . Etter<sup>[141]</sup> als  $R_2^2(10)$  Ringmotiv beschrieben werden.

Das Wasser-Molekül in **3** verbrückt zudem jeweils ein Theophyllinium-Kation mit zwei Dibromidoiodat-Anionen durch insgesamt drei Wasserstoffbrückenbindungen, wobei das Wasser-Molekül sowohl als Wasserstoffbrückenbindungsdonor, als auch als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor fungiert. Dies ist in Abbildung 22 dargestellt. Das Wasser-Molekül bildet zwei nicht symmetrieäquivalente O–H···Br Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht beide in Abbildung 22 dargestellt sind.

## Eigene Ergebnisse

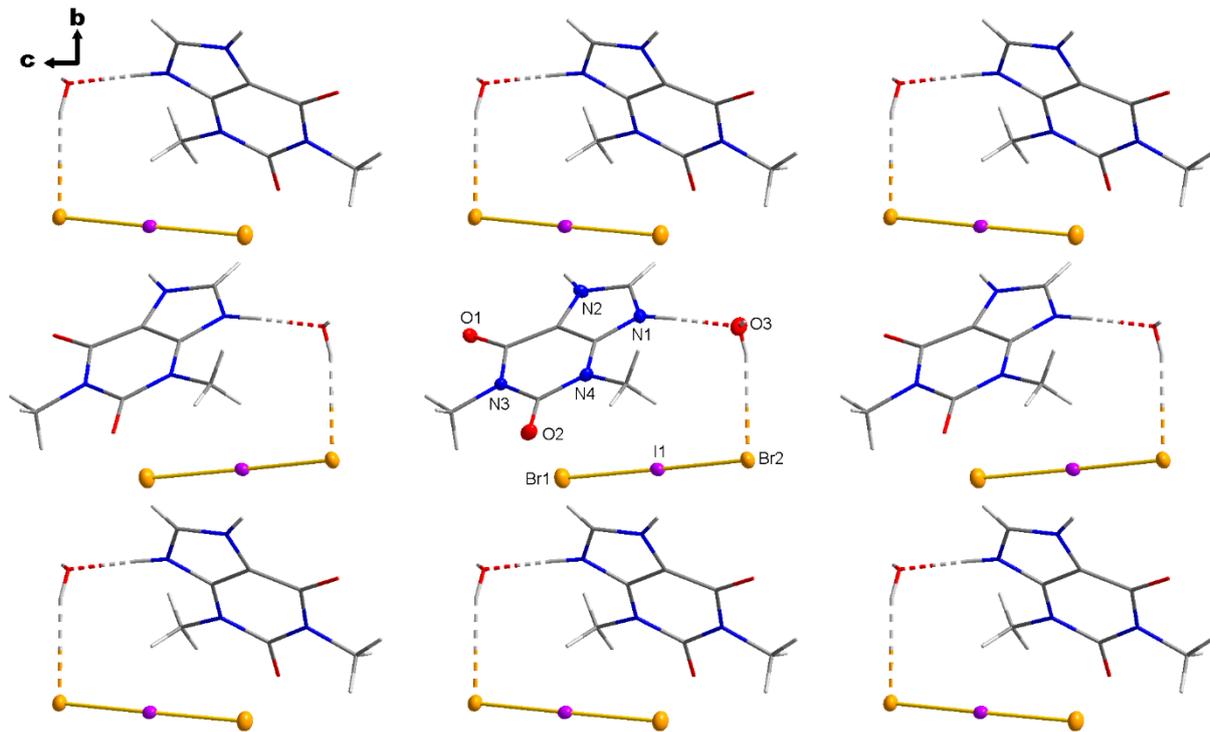


Abbildung 22: Festkörperstruktur von **3** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen *a*-Achse.

Wesentliche Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **3**. Symmetriecodierung: (I)  $2-x, 1-y, -z$ .

D—H $\cdots$ A	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
N1—H1 $\cdots$ O3	1,81(3)	2,71(1)	171(3)
O3—H7 $\cdots$ Br1	2,63(4)	3,40(1)	174(4)
O3—H6 $\cdots$ Br2	2,73(4)	3,47(1)	162(4)
N2—H3 $\cdots$ O1 <sup>I</sup>	1,89(1)	2,70(1)	152(1)

Anhand der Bindungslängen, sowie Bindungswinkel lassen sich die beiden N—H $\cdots$ O Wasserstoffbrückenbindungen als mittelstark charakterisieren.

### Eigene Ergebnisse

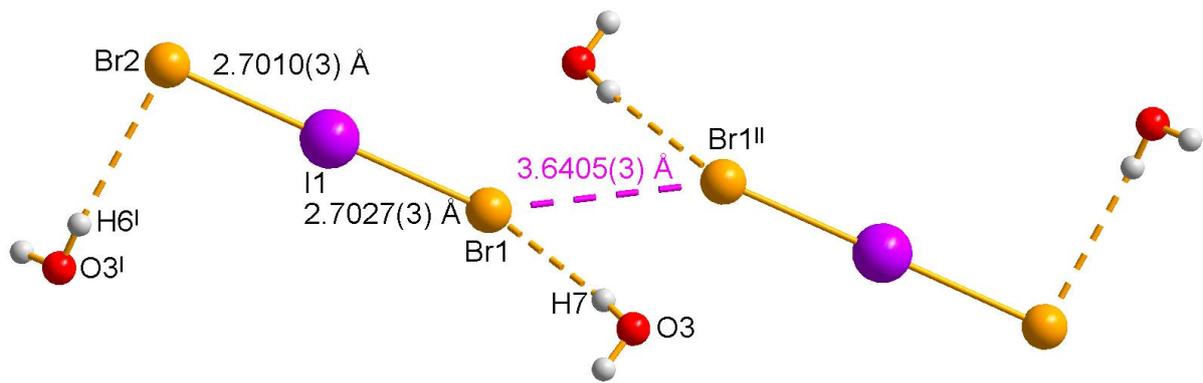
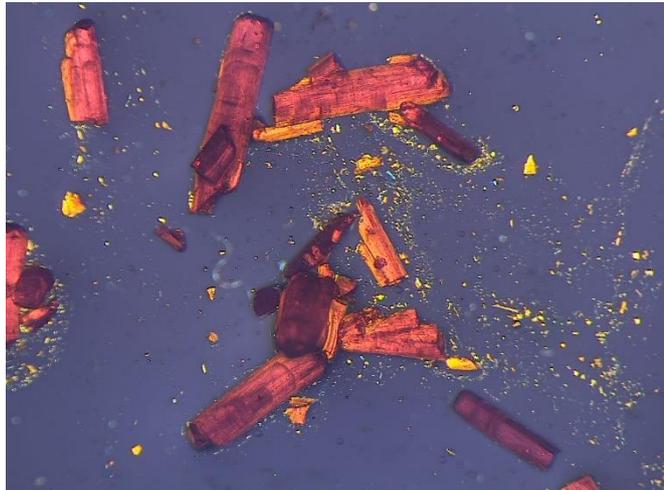


Abbildung 23: Darstellung von zwei benachbarten symmetrieäquivalenten Dibromidoiodat-Anionen und näherer Umgebung unter Angabe relevanter Abstände in **3**. Symmetriecodierung: (I)  $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (II)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

Das Dibromidoiodat-Anion ist nahezu symmetrisch mit Br–I-Abständen von 2,7010(3) Å und 2,7027(3) Å und einem Br–I–Br-Bindungswinkel von 174,0(1) °. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Brom-Atomen von zwei verschiedenen Dibromidoiodat-Anionen beträgt 3,6405(3) Å. Zur Einordnung dieser Wechselwirkung wird der doppelte Van-der-Waals Radius von Brom zur Hilfe genommen. Ein Review-Artikel von Hu *et al.*, welcher die kristallografischen van-der-Waals Radien relevanter Zeitschriftenartikel miteinander vergleicht und einen Mittelwert dieser bildet, gibt für Brom einen Van-der-Waals-Radius von 1,93(6) Å an.<sup>[167]</sup> Der doppelte Van-der-Waals-Radius von Brom ist dementsprechend 3,86(9) Å. Aufgrund dieser Parameter kann hier auf eine Halogen-Halogen-Interaktion zwischen zwei benachbarten Anionen geschlossen werden. Somit kann dieses Konstrukt auch als  $[I_2Br_4]^{2-}$  beschrieben werden. Wie bereits oben beschrieben bildet jedes Brom-Atom eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül aus und jedes Wasser-Molekül verbrückt dieses Konstrukt dann zu einem weiteren  $[I_2Br_4]^{2-}$ , sowie jeweils einem Theophyllinium-Kation.

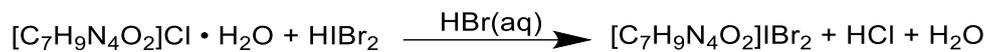
### 3.1.4 Herstellung und Charakterisierung von Theobrominium-dibromidoiodat ( $C_7H_9N_4O_2$ )IBr<sub>2</sub> (**4**)

Die Synthese von **4** erfolgt durch das Auflösen von Theobrominium-chlorid-monohydrat in Bromwasserstoffsäure. Anschließend wird die entstandene Lösung mit Iodbromid versetzt und wenige Minuten bis zur vollständigen Auflösung des Iodbromids gerührt. Das Schnappdeckelgefäß wird dann verschlossen und bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen



Tagen sind orangefarbene Kristalle **Abbildung 24: Kristalle von 4.**

entstanden, welche in **Abbildung 24** gezeigt sind. Besonders interessant ist hierbei, dass ein Chlorid-Salz von Theobromin als Edukt eingesetzt und mit einem Überschuss an Bromwasserstoffsäure versetzt wurde. Die dazugehörige Reaktionsgleichung lautet:



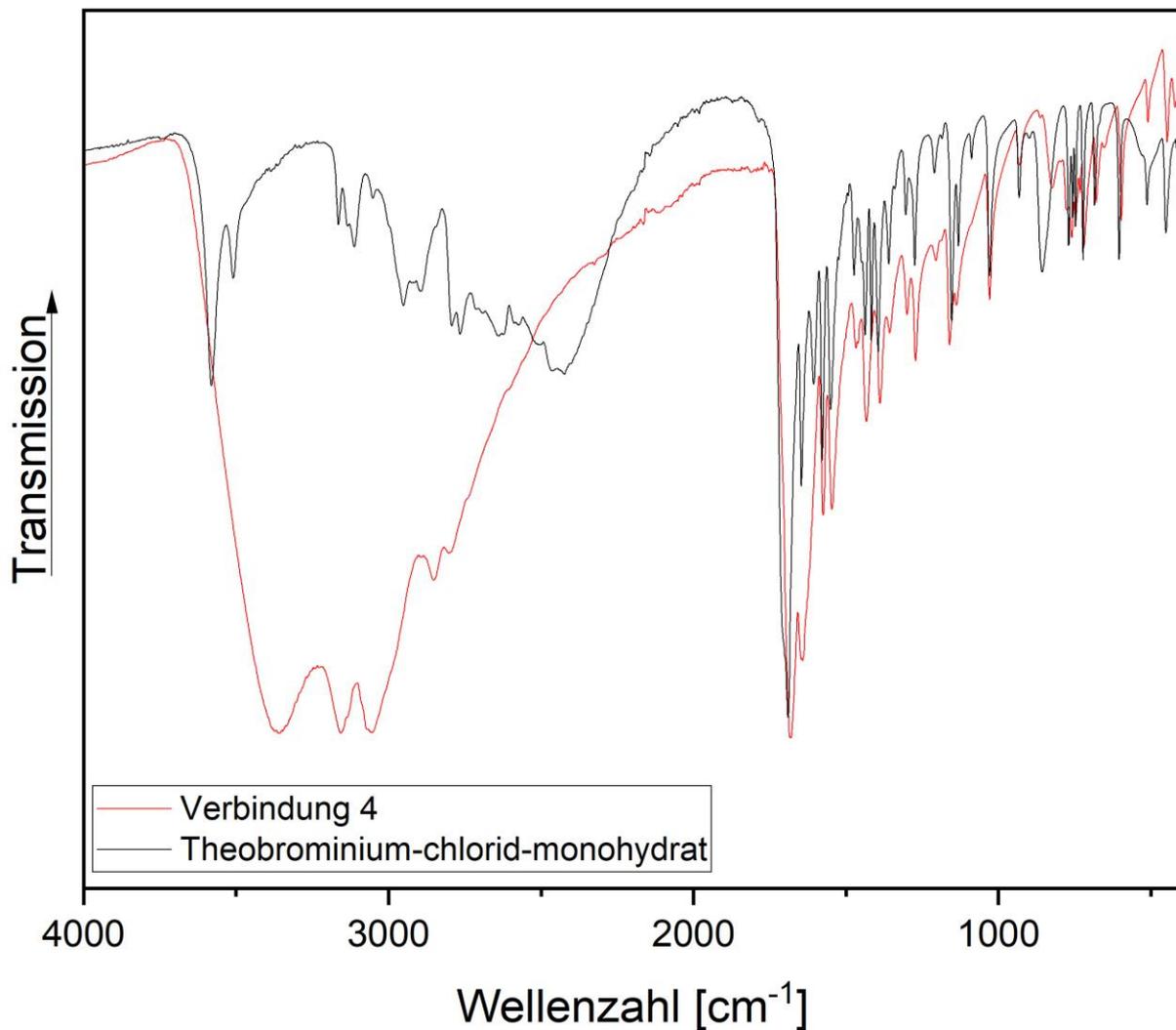
3.1.4.1 IR-Spektroskopie von **4**

Abbildung 25: Infrarot-Spektrum von **4** (rot) und Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz). im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Zur ersten Charakterisierung von **4** wurde ein Infrarot-Spektrum aufgenommen. Auch hier sind wieder die charakteristischen Banden des Methylxanthinium-Kations zu erkennen, welche auch im Eduktspektrum wiedergefunden werden können. Es ist ein deutlicher Wasserbauch im Bereich von 3500 cm<sup>-1</sup> bis 3000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, was durch die Probleme bei der Trocknung des Produkts erklärt werden kann. Die Banden im Fingerprint-Bereich stimmen mit den Banden des Edukts weitestgehend überein. Diese sind in Tabelle 12 zugeordnet.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 12: IR-Banden von **4** und Theobrominium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theobrominium- dibromidoiodat- monohydrat (4) [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Theobrominium-chlorid- monohydrat [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(O—H)</b>	3358	3580
<b>v(N—H)</b>	3157	3164
<b>v(C—H)</b>	3055	3049, 2954
<b>v(C2=O)</b>	1684	1691
<b>v(C6=O)</b>	1647	1647
<b>v(C—C)</b>	1574	1580
<b>γ(N—H)</b>	758	748

3.1.4.2 Raman-Spektroskopie von **4**

Zur weiteren Charakterisierung von **4** wurde ein Raman Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 26 dargestellt.

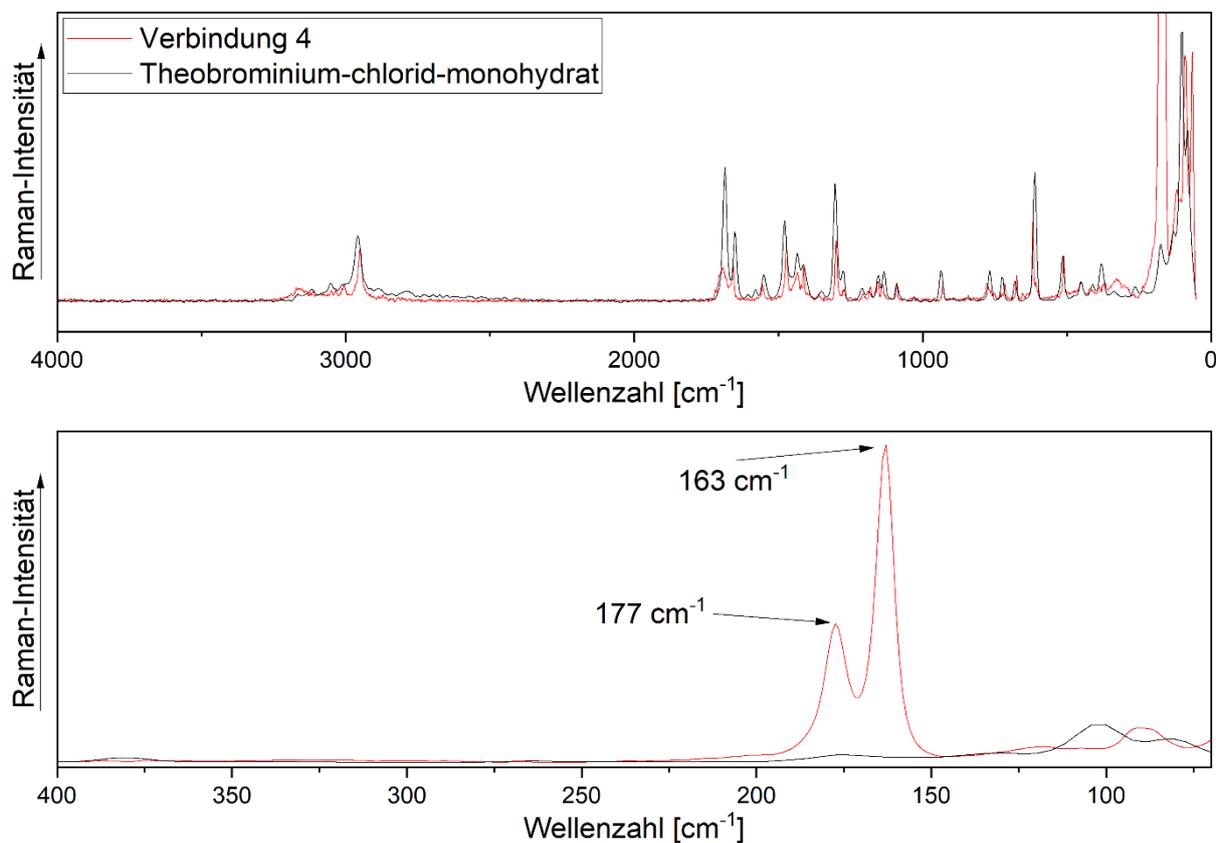
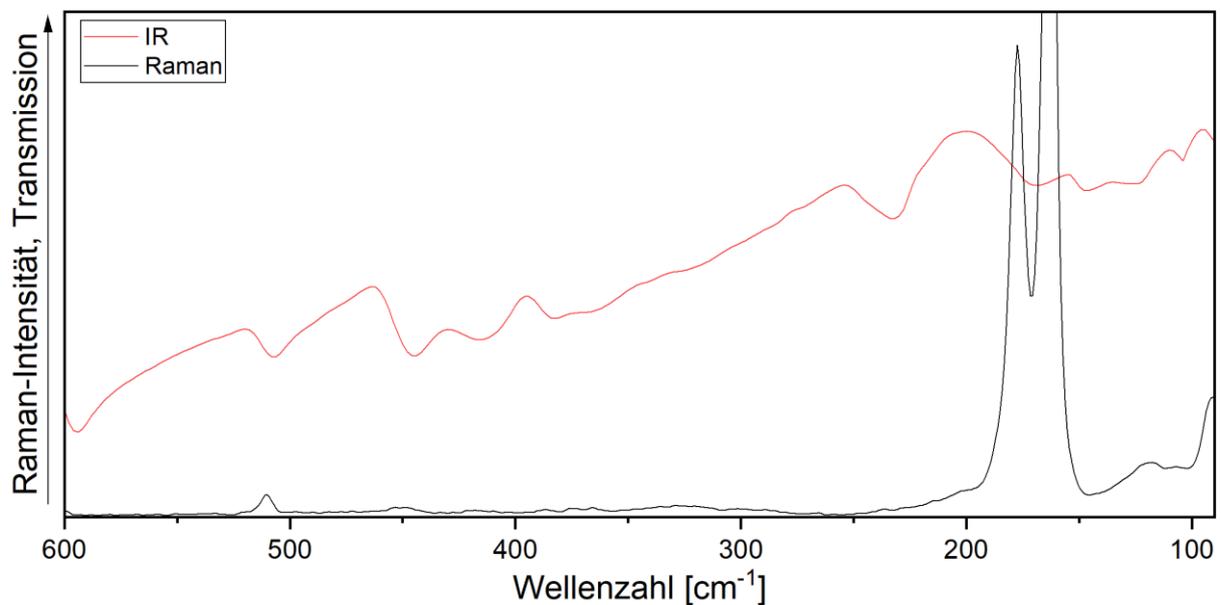


Abbildung 26: Raman-Spektrum von **4** (rot) und dem als Edukt eingesetzten Theobrominium-chlorid-Monohydrat (schwarz) im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  (oben) und  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  (unten).

Im Raman-Spektrum von **4** sind im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Linien des Theobrominium-Kations zu erkennen, welches auch schon durch das IR-Spektrum bestätigt wurde. Im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  sind zwei Linien bei  $177\text{ cm}^{-1}$  und  $162\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Diese können dem Dibromidoiodat-Anion zugeordnet werden. Durch die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Raman-Linien könnte vermutet werden, dass diese Verbindung zwei nicht symmetrieäquivalente  $[\text{IBr}_2]^-$ -Anionen enthält. Die weiteren Linien sind in Tabelle 13 zugeordnet.

Tabelle 13: Raman-Linien von **4** und Theobrominium-chlorid-monohydrat.

	Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat ( <b>4</b> ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Theobrominium-chlorid-monohydrat [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{C-H})$	2946	2958
$\nu(\text{C2=O})$	1688	1685
$\nu(\text{C6=O})$	1653	1650
$\nu(\text{C=N})$	1546	1550
$\gamma(\text{N-H})$	682	678
$\nu(\text{I-Br})$	177, 163	

3.1.4.3 Fern-IR-Spektroskopie von **4**Abbildung 27: Fern-IR-Spektrum von **4** (rot) und Raman-Spektrum von **4** (schwarz) im Bereich von  $600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $90 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Fern-IR-Spektrum von **4** ist in Abbildung 27 dem Raman-Spektrum von **4** gegenübergestellt. Zunächst lassen sich hier einige Banden dem Theobrominium-Kation zuordnen, welche auch im Raman-Spektrum zu erkennen sind. Die starken Linien des Dibromidoiodat-Anions, welche im Raman-Spektrum zu sehen sind, sind im Fern-IR-Spektrum nicht zu erkennen.

## Eigene Ergebnisse

### 3.1.4.4 Kristallstrukturanalyse von **4**

Die Kristallstrukturanalyse wurde wie bereits in Kapitel 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. In Tabelle 14 sind die wesentlichen Daten dieser Analyse zusammengefasst.

Tabelle 14: Mess- und Strukturparameter von **4**.

Verbindungsnummer	<b>4</b>	
Empirische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse [g/mol]	467,88	
Kristallfarbe	Orange	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 7,951(2) Å	α = 98,99(3)°
	b = 11,626(2) Å	β = 95,63(3)°
	c = 14,021(3) Å	γ = 91,25(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1273,1(5)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8,78	
2θ <sub>max</sub> [°]	55,00	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,44	
Temperatur [K]	293(1)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Gemessene Reflexe	41267	
Unabhängige Reflexe	5849	
Reflexe / Restraints / Parameter	5184 / 0 / 302	
Goof <sup>[a]</sup>	1,091	
R <sub>int</sub>	0,1059	
Vollständigkeit bis 50° (2θ)	99,9 %	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0300 wR <sub>2</sub> = 0,0697	
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0364 wR <sub>2</sub> = 0,0741	
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1,05; -1,30	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	

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

## Eigene Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit von **4** besteht aus zwei Theobrominium-Kationen und zwei Dibromidoiodat-Anionen. Diese ist in Abbildung 28 dargestellt.

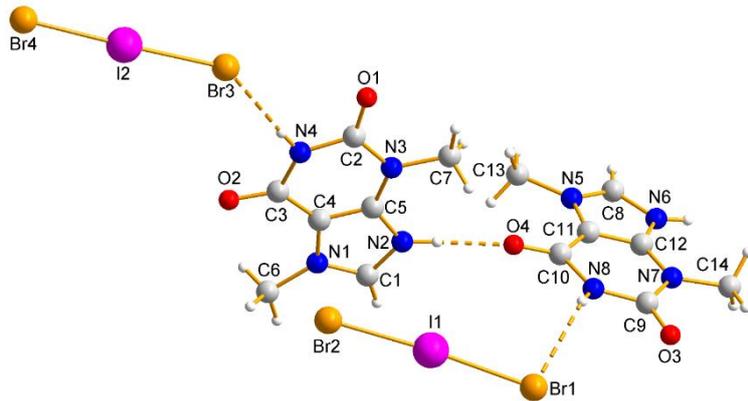


Abbildung 28: Gewählte asymmetrische Einheit von **4**.

Durch zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen (N—H···O) bilden die Theobrominium-Kationen eine

Kette entlang der kristallografischen *c*-Achse aus, welche nach Etter<sup>[141]</sup> als  $C_1^1(6)$  Kettenmotiv beschrieben werden kann. Dieses Motiv ist sowohl bei Theophyllinium- als auch bei Theobrominium-Kationen zu finden, allerdings deutlich seltener als das prominente Dimer-Motiv.<sup>[157]</sup> Abbildung 29 stellt die Verkettung grafisch dar. Die Dibromidoiodat-Anionen sind hierbei jeweils ‚side on‘ an ein Theobrominium-Kation via Wasserstoffbrückenbindung gebunden.

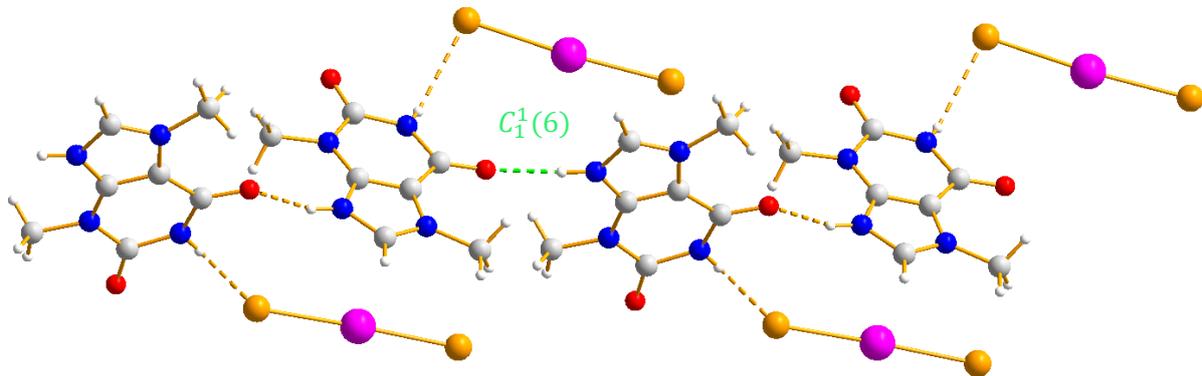


Abbildung 29: Kettenmotiv der Theobrominium-Kationen in **4**.

## Eigene Ergebnisse

Die jeweils aufeinanderfolgenden Kationen stehen in einem Winkel von  $85,9(1)^\circ$  aufeinander. Die Festkörperstruktur aus Blickrichtung entgegen der kristallografischen *c*-Achse, sowie die Ebenen, welche diesen Winkel aufspannen sind in Abbildung 30 dargestellt.

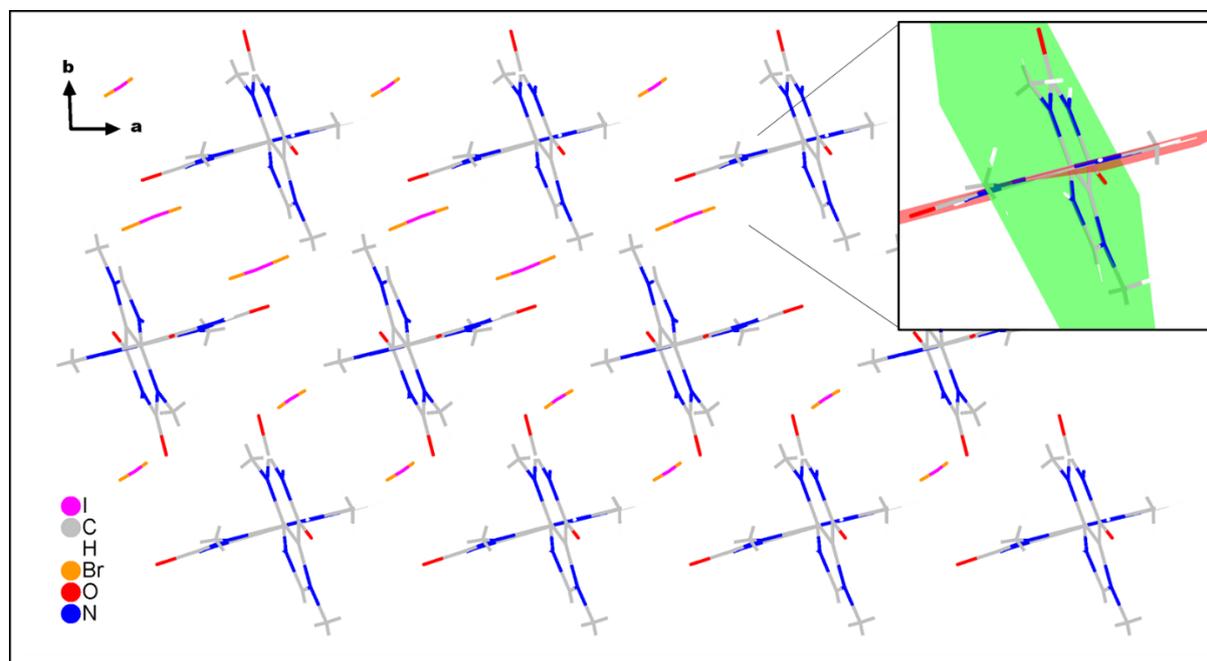


Abbildung 30: Festkörperstruktur von **4** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen *c*-Achse und Darstellung der Ebenen, welche durch zwei wasserstoffbrückengebundene Theobrominium-Kationen aufgespannt werden.

Wesentliche Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **4** sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungsängen und -winkel in **4**. Symmetriecodierung: (l) *x*, *y*,  $-1+z$ .

D—H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D—H···A [°]
N2—H2···O4	1,89(3)	2,75(4)	172(1)
N6—H6···O2 <sup>l</sup>	1,90(1)	2,73(1)	174(4)
N4—H7···Br3	2,57(5)	3,33(4)	173(5)
N8—H5···Br1	2,81(5)	3,41(3)	158(6)

Die beiden N—H···O Wasserstoffbrückenbindungen weisen sehr ähnliche Parameter auf und sind beide als mäßig stark zu charakterisieren. Die beiden N—H···Br Wasserstoffbrückenbindungen sind jedoch bezüglich der Stärke unterschiedlich einzuordnen. Die N8—H5···Br1 Wasserstoffbrückenbindung kann mit einem Bindungswinkel von  $158(6)^\circ$  und einem Wasserstoff-Akzeptor-Abstand von  $2,81(5) \text{ \AA}$  als schwach bis mäßig stark

## Eigene Ergebnisse

charakterisiert werden, während die N4–H7···Br3 Wasserstoffbrückenbindung mit einem entsprechenden Abstand von 2,57(5) Å eher als mittelstark charakterisiert werden kann.

Die zwei Dibromidoiodat-Anionen der asymmetrischen Einheit weisen bezüglich der Bindungscharakteristika signifikante Unterschiede auf. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Bindungslängen und –winkel der Dibromidoiodat-Anionen in **4**.

	···Br–I [Å]	–I–Br [Å]	Br–I–Br [°]
Br1–I1–Br2	2,723(1)	2,678(1)	175,67(2)
Br3–I2–Br4	2,708(1)	2,667(1)	177,22(2)

Ein interessantes Merkmal ist auch hier, dass das Br1–I1–Br2 Anion zu einem weiteren symmetrieäquivalenten Dibromidoiodat-Anion einen Br···Br Abstand von 3,598(1) Å aufweist. Wie bereits in **3** befindet sich dieser Abstand innerhalb des doppelten Van-der-Waals-Radius von Brom, weshalb auch dieses Konstrukt als  $[I_2Br_4]^{2-}$  Anion bezeichnet werden kann. Der I1–Br···Br Winkel ist hier 140,39(2)°.

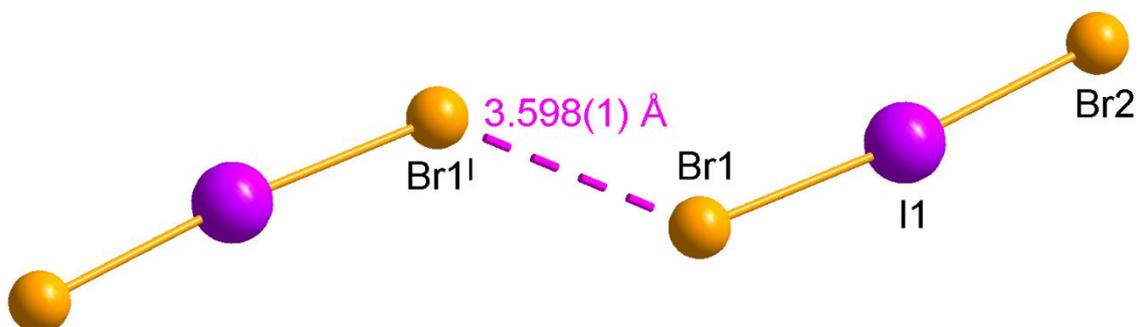


Abbildung 31: Darstellung von zwei benachbarten Dibromidoiodat-Anionen in **4** unter Angabe des Halogen-Halogen-Abstands. Symmetriecodierung: (I)  $-x, -y, 2-z$ .

Einen guten Vergleich stellt das  $[I_6]^{2-}$  Anion in der Verbindung des 1,8-diaminiumoctanbis(triiodid) dar.<sup>[73]</sup> Auch in dieser Verbindung sind die beiden Trihalogenid-Anionen nicht kristallographisch unabhängig. Der I···I Abstand beträgt hier 3,5017(2) Å und der I2–I3···I3' Winkel 163,36(2)°, wodurch diese Halogenbindung als etwas stärker im Vergleich zu der in **4** vorliegenden Halogenbindung eingeordnet werden kann. Auch die Asymmetrie der Trihalogenid-Anionen ist deutlich ausgeprägter. Im Vergleich zu **3** ist dieses Anion nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen mit einem weiteren Molekül verbunden.

### 3.1.5 Strukturvergleich der Methylxanthinium-trihalogenid-Salze

Insgesamt sind acht Methylxanthinium-Salze bekannt, welche Trihalogenid-Anionen beinhalten. Sechs dieser Verbindungen enthalten heteroatomare Polyhalogenid-Anionen. Eine weitere Verbindung, welche in diesen Vergleich berücksichtigt werden könnte, ist das Coffeinium-chloridobromidoiodat. Dieses wird aufgrund einer Sonderstellung hier nicht mit aufgeführt und in einem späteren Kapitel genauer analysiert. Im folgenden Abschnitt sollen die Verbindungen auf strukturelle Ähnlichkeiten überprüft werden. In Tabelle 15 sind dazu alle dieser Verbindungen unter Angabe relevanter Strukturparameter angegeben.

	I	1	2	3	II	4	III	IV
Name	Coffeinium-dichloridoiodat	Coffeinium-dibromidoiodat	Theophyllinium-dichloridoiodat	Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat	Ditheobrominium-dichloridoiodat-chlorid	Theobrominium-dibromidoiodat	Theophyllinium-triiodid	Coffeinium-triiodid-Coffein
Empirische Formel	$C_8H_{11}N_4O_2I_2Cl_2$	$C_8H_{11}N_4O_2IBr_2$	$C_7H_9N_4O_2I_2Cl_2$	$C_7H_{11}N_4O_3IBr_2$	$C_{14}H_{18}N_8O_2I_2Cl_3$	$C_7H_9N_4O_2IBr_2$	$C_7H_{11}N_4O_3I_3$	$C_{16}H_{21}N_8O_4I_3$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	393,01	481,91	378,98	485,90	595,61	467,88	579,90	770,11
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pbca$	$P2_1/n$	$Pbca$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	8,7620(4)	9,9577(4))	13,5224(2)	9,9738(3)	16,4546(6)	7,951(2)	9,2847(1)	14,7257(7)
b [Å]	10,7675(4)	12,1811(4)	12,5625(2)	12,5919(4)	10,9040(4)	11,626(2)	12,2214(2)	10,5712(5)
c [Å]	14,2585(7)	11,0517(4)	14,4226(2)	10,8136(3)	24,1872(8)	14,021(3)	13,4088(2)	16,7501(8)
α [°]	90	90	90	90	90	98,99(3)	76,2062(14)	90
β [°]	91,895(4)	95,297(3)	90	98,589(3)	90	95,63(3)	88,242(1)	14,408(2)
γ [°]	90	90	90	90	90	91,25(3)	89,4102(13)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1344,4(1)	1344,8(1)	2450,0(1)	1342,8(1)	4339,7(3)	1273,1(5)	1476,9(1)	2374,2(2)
Z	4	4	8	4	8	4	4	4
D <sub>calc.</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	1,92	2,39	2,05	2,40	1,82	2,44	2,60	2,15
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2,77	8,38	3,04	8,33	1,88	8,78	6,35	3,98
T [K]	118	120	118	120	120	293	100	290
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
2Θ <sub>max</sub> [°]	55,0	55,0	55,7	55,0	55,0	55,0	65,0	57,0
Gemessene Reflexe	21768	11450	135142	13310	21306	41267	64027	50390
Unabhängige Reflexe	3074	3007	16128	3037	4977	5849	10661	6007
Reflexe [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	2384	2358	10645	2684	4035	5184	9469	5051
Parameter	161	157	159	168	299	302	342	298
R <sub>int</sub>	0,0342	0,0466	0,0498	0,0241	0,0483	0,1059	0,0283	0,0309
R <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0286	0,0652	0,0453	0,0197	0,0374	0,0300	0,0197	0,0254
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0654	0,1352	0,1220	0,0397	0,0994	0,0741	0,0469	0,0661
S	1,052	1,047	1,027	1,054	1,119	1,091	1,052	1,095
Δρ <sub>min/max</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,45; -0,47	2,76; -1,78	3,90; -2,67	0,46; -0,49	1,02; -1,13	1,05; -1,30	2,26; -1,75	0,99; -0,88
Vollständigkeit bis 2Θ	0,998	0,978	1,000	0,985	0,998	1,000	0,988	1,000

Tabelle 15: Mess- und Strukturparameter bekannter Methylxanthinium-trihalogenid-Salze.

## Eigene Ergebnisse

Zunächst sollen lediglich die sechs Verbindungen, welche heteroatomare Trihalogenid-Spezies beinhalten, anhand ihrer Strukturparameter verglichen werden. Hierbei sei gesagt, dass bei dem Versuch der Synthese von Theobrominium-dichloridoiodat auf die verschiedensten Wege immer nur das oben angegebene Doppelsalz Ditheobrominium-dichloridoiodat-chlorid erhalten wurde. Auch bei dem Versuch der Synthese von Theophyllinium-dibromidoiodat wurde immer nur das Monohydrat erhalten. Daher ist die Vergleichbarkeit dieser beiden Verbindungen von vorneherein nur begrenzt.

**I**, **1** und **3** kristallisieren alle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit ähnlichen Strukturparametern, was auf eine strukturelle Analogie hindeutet. Diese soll im späteren Verlauf des Abschnitts noch einmal genauer unter Angabe der Wasserstoffbrückenbindungen untersucht werden. **4** und **III** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und weisen anhand der Gitterparameter eine Ähnlichkeit auf. **IV** ist bisher der einzige bekannte Cokristall eines Methylxanthinium-Trihalogenids.

Nachdem bisher nur auf die kristallografischen Parameter eingegangen wurde, soll nun die Verknüpfung der Moleküle im Kristall untersucht werden. Hierbei ist es besonders interessant, ob die Methylxanthinium-Kationen untereinander einheitliche Verknüpfungsmuster aufweisen. Dazu wird in Abbildung 32 die Verknüpfung der Methylxanthinium-Kationen in den sechs Kristallstrukturen mit heteroatomaren Trihalogenid-Anionen bildlich dargestellt.

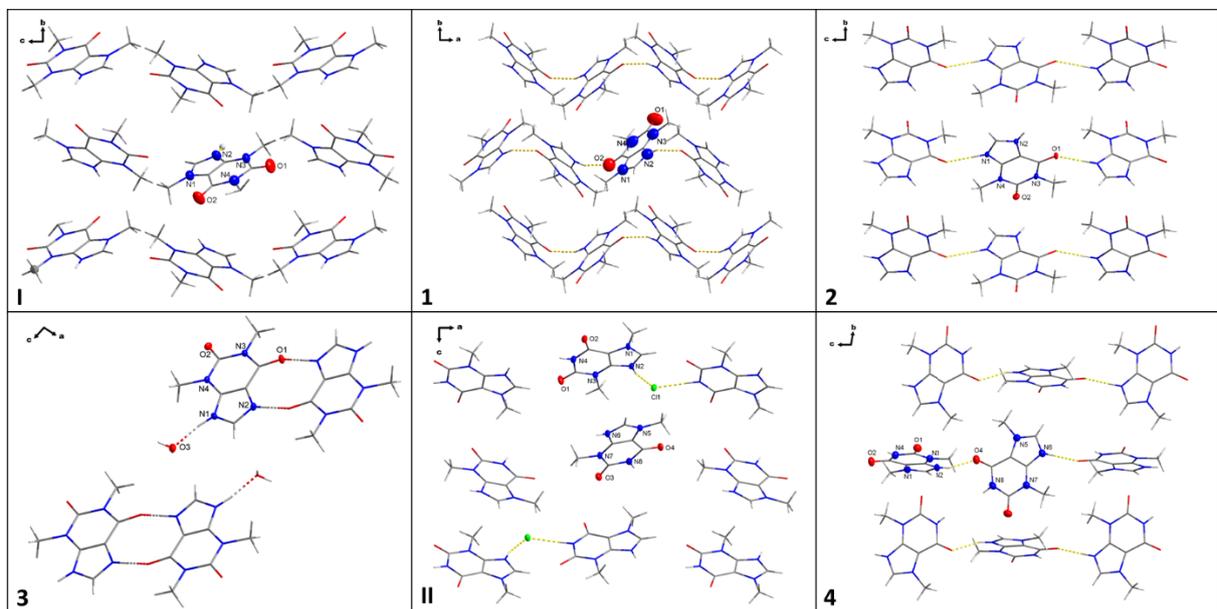


Abbildung 32: Darstellung der Verknüpfung der Methylxanthinium-Kationen in **1-4**, **I** und **II**.

Zunächst lässt sich erkennen, dass die planaren Methylxanthinium-Kationen nahezu immer gewinkelt zueinander stehen. Eine Ausnahme stellt hier Verbindung **3** dar, in welcher je zwei

## Eigene Ergebnisse

Theophyllinium-Kationen parallel zueinander stehen und durch zwei symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Dieses Dimer-Motiv ist typisch für Methylxanthinium-Kationen und wurde bereits in vorhergegangenen Arbeiten untersucht.<sup>[152, 157]</sup> Aufgrund der Beschaffenheit von Theophyllinium-, sowie Theobrominium-Kationen, welche durch die Carbonylgruppen zwei Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren, sowie durch die beiden N–H-Gruppen zwei Wasserstoffbrückenbindungsdonoren aufweisen, bilden diese oft Dimer-Motive aus, welche nach Etter als  $R_2^2(8)$  bzw.  $R_2^2(10)$ -Ringsysteme definiert werden können. Dies ist in Abbildung 33 genauer dargestellt.

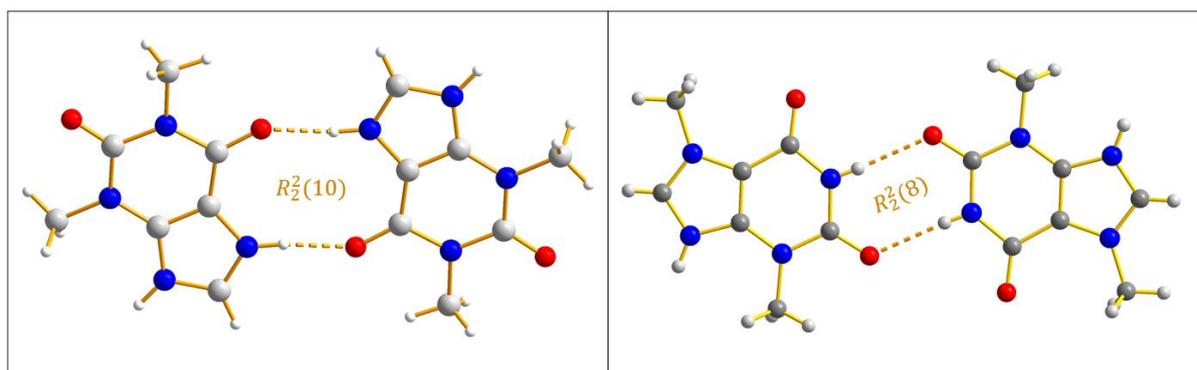


Abbildung 33: Darstellung der Etter-Symbolik eines Theophyllinium-Dimers (links) und Theobrominium-Dimers (rechts).

Jedoch bleibt **3** in der hier besprochenen Reihe von Methylxanthinium-Trihalogeniden die einzige Verbindung, welche dieses Dimer-Motiv aufweist. Durch die zusätzliche Methylgruppe des Coffeinium-Kations besitzt es lediglich einen Wasserstoffbrückenbindungsdonor, wodurch die Bildung solcher Dimer-Motive mit Coffeinium-Kationen nicht möglich ist. **1**, **2**, und **4** zeigen einfache N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen, durch welche die Methylxanthinium-Kationen kettenartige Motive ausbilden. In **II** sind die Methylxanthinium-Kationen über ein Chlorid-Anion, welches als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor dient, miteinander verbrückt, während in **I** keine Vernetzung der Coffeinium-Kationen zu erkennen ist. Die Trihalogenid-Anionen sind in Abbildung 32 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, jedoch sind diese in nahezu allen Verbindungen durch eine Wasserstoffbrückenbindung an jeweils ein Methylxanthinium-Kation gebunden. Eine Ausnahme ist hier **1**, in welcher keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen vorliegen. Eine Besonderheit an **3** ist außerdem, dass jeweils ein Wasser-Molekül als Brücke zwischen Kationen und Anionen dient. In Tabelle 17 sind die N–H···O und N–H···X (X = Cl, Br) Wasserstoffbrückenbindungslängen der sechs Methylxanthinium-Interhalogenid-Strukturen dargestellt. Hierbei werden Verknüpfungen über verbrückende Bausteine (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>) nicht berücksichtigt.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 17: N–H···O und N–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen in **1-4**, **I** und **II**.

	<b>I</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>II</b>	<b>4</b>
N–H···O (Å)	-	1,905(7)	1,864(30)	1,896(17)	-	1,897(3)
N–H···X (Å) (X=Cl, Br)	2,279(33)	-	2,272(33)	-	2,459(43)	2,815(54)

Zunächst können die N–H···O Wasserstoffbrückenbindungen in **1-4** anhand ihrer Bindungslängen als nahezu gleich stark charakterisiert werden. Die N–H···Cl Wasserstoffbrückenbindungen in **I** und **2** sind ebenfalls von gleicher Stärke, während die gleiche Wasserstoffbrückenbindung in **II** deutlich schwächer ist. Jedoch ist auffällig, dass alle Dichloridoiodat-Anionen eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kation ausbilden, während die Dibromidoiodat-Anionen seltener eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. In **I** bildet das Dibromidoiodat-Anion gar keine Wasserstoffbrückenbindung aus, in **3** lediglich über ein verbrückendes Wasser-Molekül und in **4** über eine vergleichsweise schwache Wasserstoffbrückenbindung mit einer Bindungslänge von 2,81(5) Å.

Mit Ausnahme von **3** orientieren sich in allen sechs Verbindungen zwei benachbarte Methylxanthinium-Kationen gewinkelt zueinander. In **3** sind stattdessen jeweils Methylxanthinium-Dimere gewinkelt zueinander ausgerichtet. Der Torsionswinkel ist hierbei in allen Verbindungen mit Ausnahme von **I** bei nahezu 90°. Die Torsionswinkel zwischen den Methylxanthinium-Kationen sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Torsionswinkel der Kationen in **1-4**, **I** und **II**.

	<b>I</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>II</b>	<b>4</b>
Torsionswinkel (°)	68,9(1)	85,7(3)	88,0(1)	83,83(1)	89,6(1)	85,9(1)

Auch die Beschaffenheit der Trihalogenid-Anionen ist hier von Interesse. Zur Charakterisierung der heteroatomaren Trihalogenid-Anionen werden die Bindungslängen der Anionen in Tabelle 19 dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 19: Angabe relevanter Bindungslängen der  $[X_2I]^-$  Anionen (X = Br, Cl) von **1-4**, **I** und **II**.

	<b>I</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>II</b>	<b>4</b>
X1–I1 [Å]	2,652(1)	2,704(2)	2,609(1)	2,703(1)	2,593(1)	2,723(1)
X2–I1 [Å]	2,464(1)	2,681(2)	2,485(1)	2,701(1)	2,524(1)	2,679(1)
X1–I1–X2 [°]	174,67(3)	179,72(6)	178,13(2)	174,01(1)	176,05(3)	175,67(2)
Differenz [Å]	0,188(2)	0,021(4)	0,124(2)	0,002(2)	0,069(2)	0,044(2)

Auch hier fällt sofort ein Unterschied zwischen den Dichloridoiodat-Anionen in **I**, **2** und **II** und den Dibromidoiodat-Anionen auf. Die Dichloridoiodat-Anionen scheinen bevorzugt eine Asymmetrie aufzuweisen, während die Dibromidoiodat-Anionen eher als symmetrisch oder nur leicht asymmetrisch charakterisiert werden können. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der unterschiedlichen Interhalogenide.

Literaturbekannte Verbindungen, welche asymmetrische Dichloridoiodat-Anionen beinhalten, weisen vergleichbare Bindungsabstände und -winkel auf. Beispiele hierfür sind das Hexadecyltrimethylammonium-Dichloridoiodat<sup>[168]</sup> mit I–Cl-Bindungsabständen von 2,65(1) Å und 2,54(1) Å und 2-(4-Iodo-1-methyl-1*H*-pyrazol-3-yl)-pyridinium-Dichloridoiodat<sup>[169]</sup> mit Bindungsabständen von 2,6308(13) Å und 2,4819(13) Å. Allerdings sind auch viele symmetrische Dichloridoiodat-Anionen in der CCDC Datenbank zu finden.<sup>[170, 171]</sup> Die Bindungswinkel der literaturbekannten Strukturen sind immer zwischen 175° und 180°.

Auch literaturbekannte Verbindungen, welche Dibromidoiodat-Anionen beinhalten, weisen vergleichbare Bindungsabstände und -winkel auf. Beispiele hierfür sind das 8-Pentafluorobenzyloxy-Quinolin-dibromidoiodat<sup>[172]</sup> mit I–Br-Bindungslängen von 2,715 Å und 2,745 Å und das Trimethylsulfid-dibromidoiodat<sup>[173]</sup> mit zwei symmetriebedingt exakt gleichen Bindungslängen von 2,7098(8) Å.

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Trihalogenid-Anionen ist die Raman-Spektroskopie. Hierbei ist besonders der Bereich zwischen 400 cm<sup>-1</sup> und 70 cm<sup>-1</sup> interessant, da hier die Linien der Anionen zu sehen sind. Zum Vergleich der Trihalogenid-Anionen in **1-4**, sowie **I** und **II** sind die Raman-Spektren dieser Verbindungen in Abbildung 34 gegeneinander aufgetragen.

## Eigene Ergebnisse

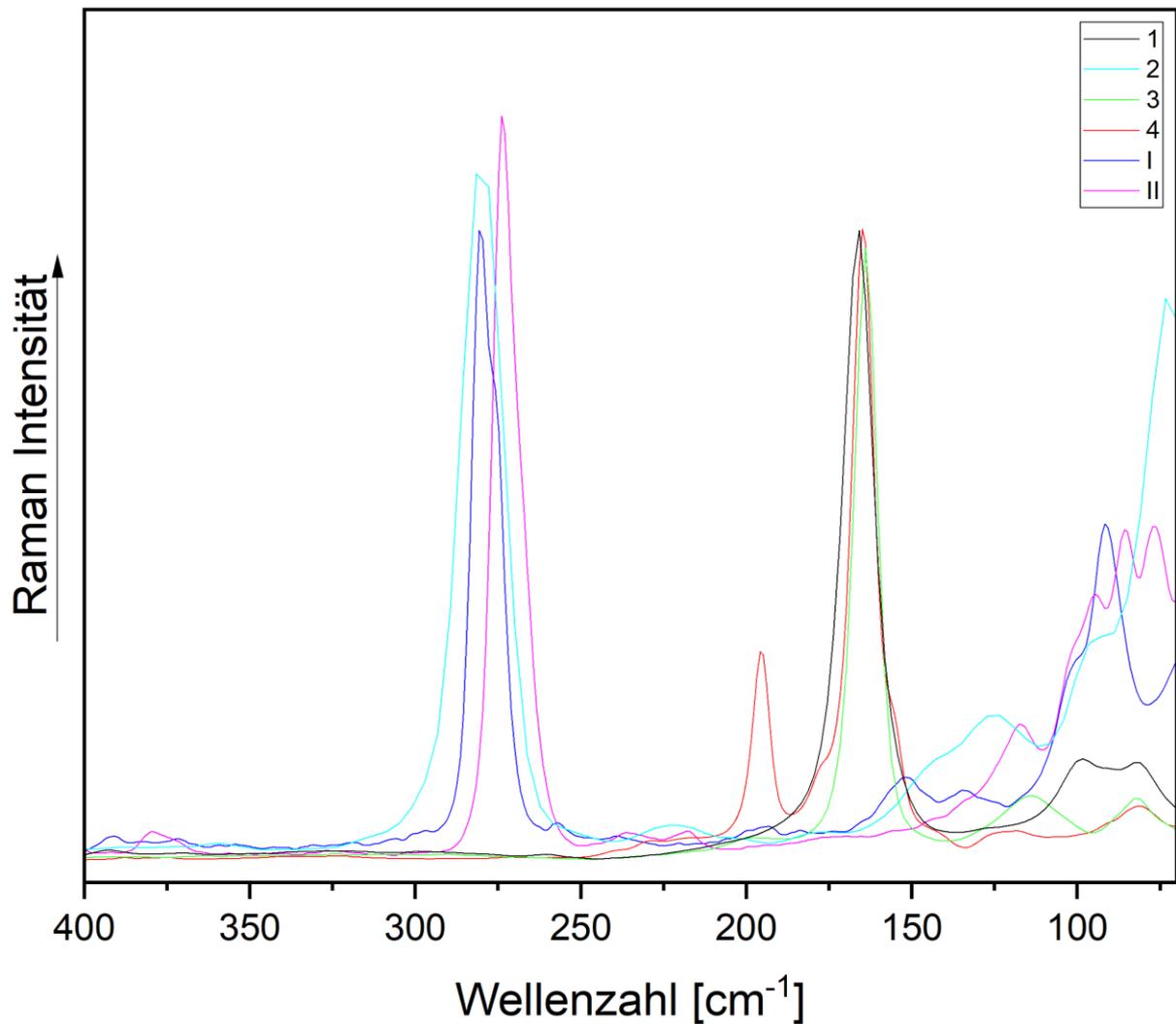


Abbildung 34: Raman-Spektren von **1-4**, sowie **I** und **II** im Bereich von 400 cm<sup>-1</sup> bis 70 cm<sup>-1</sup>.

Im Bereich von 50 cm<sup>-1</sup> bis 100 cm<sup>-1</sup> sind die Linien von Gitterschwingungen der Verbindungen zu sehen. Alle Verbindungen, welche Dichloridoiodat-Anionen beinhalten, zeigen lediglich eine sehr starke Linie bei 273 cm<sup>-1</sup> bis 281 cm<sup>-1</sup>, welche mit literaturbekannten Verbindungen übereinstimmt.<sup>[166]</sup> Die Raman-Spektren von **1**, **3** und **4** zeigen ein Signal bei ca. 170 cm<sup>-1</sup>, welches für Dibromidoiodat-Anionen mit D<sub>∞h</sub> Symmetrie erwartet ist.<sup>[160]</sup> Dies stimmt mit dem Daten aus der Kristallstrukturanalyse überein.

## 3.2 Eigene Ergebnisse II: Synthese und Charakterisierung von Methylxanthinium-Salzen mit heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen

Im folgenden Teil werden Methylxanthinium-Salze beschrieben, welche heteroatomare Pentahalogenid-Anionen beinhalten. Bisher bekannte Verbindungen dieser Art sind Theophyllinium-trichloridodiiodat (**V**) und Theobrominium-trichloridodiiodat (**VI**), welche im Rahmen meiner Masterarbeit erfolgreich synthetisiert und charakterisiert wurden.

### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Theophyllinium-tribromidodiiodat ( $C_7H_9N_4O_2$ ) $I_2Br_3$ (**5**)

Die Synthese von Theophyllinium-tribromidodiiodat erfolgt durch Auflösen von Theophyllinium-chlorid-monohydrat in einer Lösung aus Iodmonobromid in Bromwasserstoffsäure. Zu der entstandenen Lösung wird weiteres Iodmonobromid im Überschuss hinzugegeben. Nach wenigen Tagen im Kühlschrank bei 5 °C sind orangefarbene Kristalle entstanden. Ein ausgewählter Kristall ist in Abbildung 35 dargestellt.

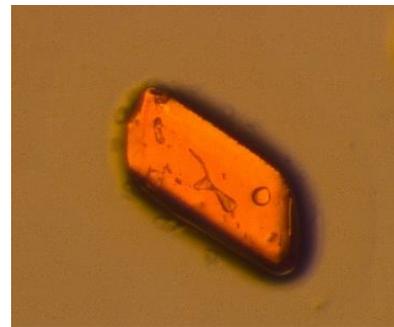


Abbildung 35: Ausgewählter Kristall von **5**.

3.2.1.1 IR-Spektroskopie von **5**

Zur ersten Charakterisierung von **5** wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 36 dargestellt.

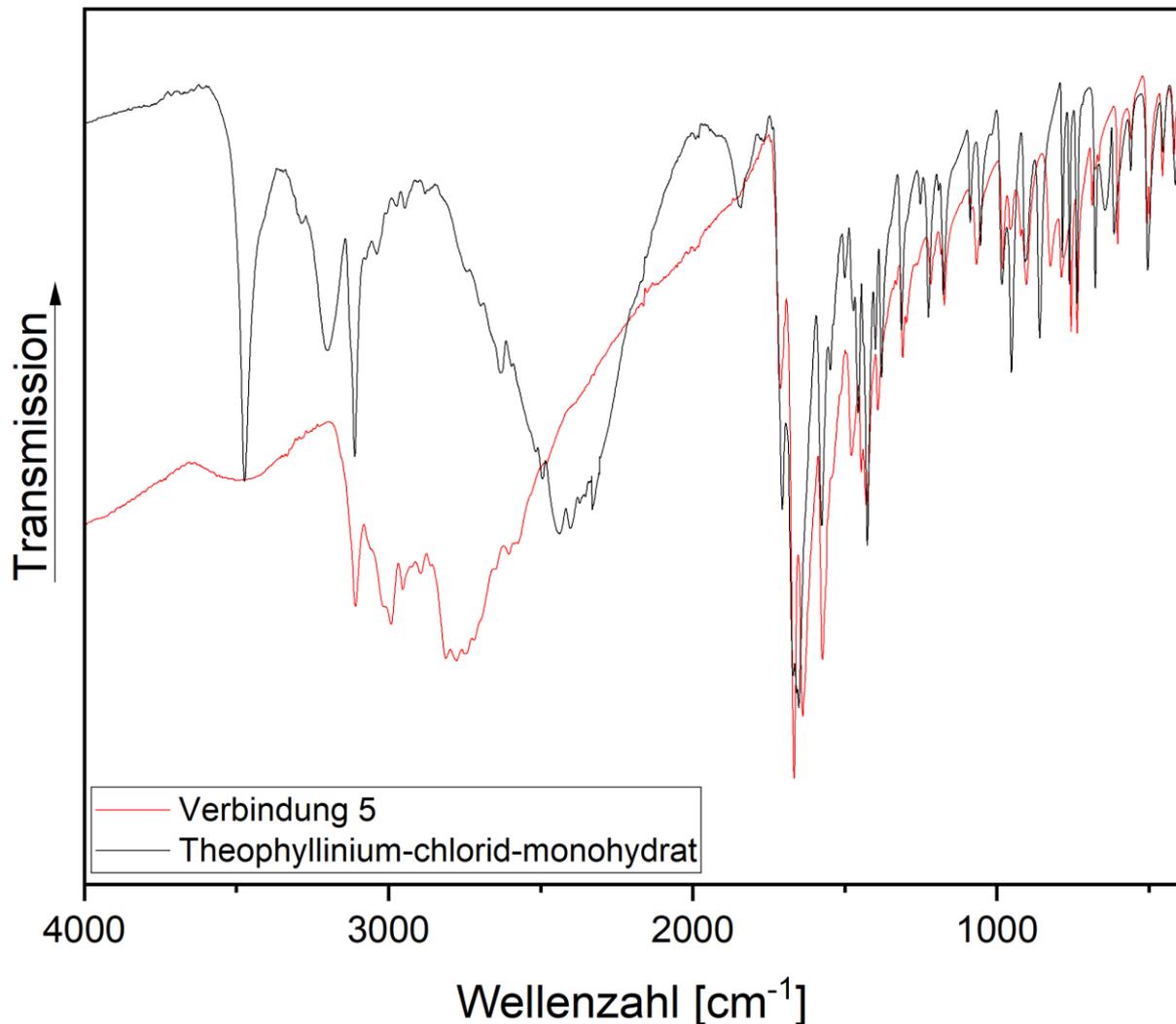


Abbildung 36: IR-Spektrum von **5** (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Es ist auch hier ein breiter Wasserbauch zu erkennen, welcher durch die üblichen Probleme zu erklären ist. Eine breite Bande, welche durch die N—H···O-Wasserstoffbrückenbindung hervorgerufen wird, ist bei 2777 cm<sup>-1</sup> zu sehen und im Vergleich zum Eduktspektrum von Theophyllinium-chlorid-monohydrat deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Banden der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen, sowie weitere Banden im Fingerprint-Bereich stimmen mit den Banden des Eduktspektrums überein. Eine Zuordnung der Banden ist Tabelle 20 zu entnehmen.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 20: IR-Banden von **5** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theophyllinium- tribromidodiiodat (5) [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Theophyllinium-chlorid- monohydrat [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(O—H)</b>	3474	3472
<b>v(N—H)</b>	3108	3112
<b>v(C—H)</b>	2992, 2954	3039, 2973
<b>v(C2=O)</b>	1710	1699
<b>v(C6=O)</b>	1671	1666
<b>v(C—C)</b>	1573	1577
<b>v(C=N)</b>	1540	1546
<b>γ(N—H)</b>	735	738

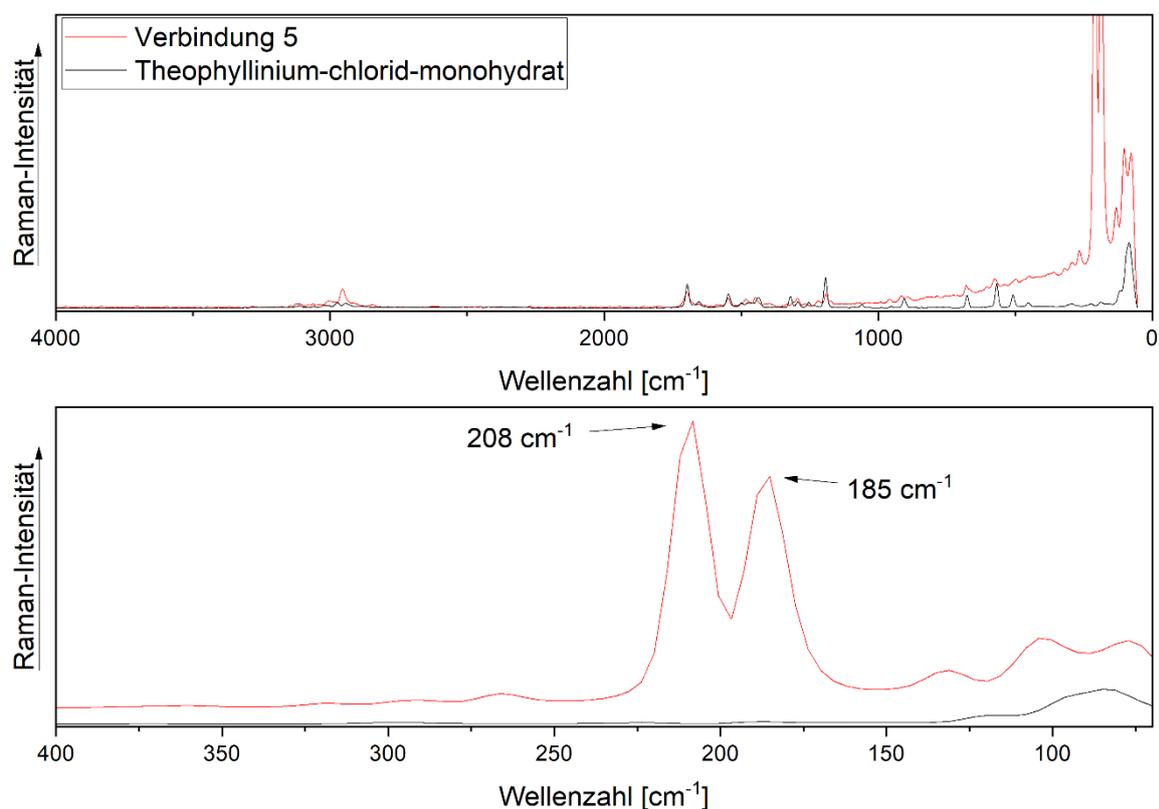
3.2.1.2 Raman-Spektroskopie von **5**

Abbildung 37: Raman-Spektrum von **5** (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (oben) und 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (unten).

Zur weiteren Charakterisierung von **5** wird ein Raman-Spektrum aufgenommen, welches zusammen mit einem Vergleichsspektrum des Edukts in Abbildung 37 dargestellt ist. Das Raman-Spektrum von **5** zeigt die typischen Linien des Theophyllinium-Kations zwischen 3500  $\text{cm}^{-1}$  und 400  $\text{cm}^{-1}$ . Diese sind in Tabelle 21 zugeordnet.

Tabelle 21: Raman-Linien von **5** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	Theophyllinium- tribromidodiiodat ( <b>5</b> ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Theophyllinium-chlorid- monohydrat [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{C-H})$	2958	2973, 2939
$\nu(\text{C2=O})$	1689	1697
$\nu(\text{C6=O})$	1646	1650
$\nu(\text{C=N})$	1538	1538
$\nu(\text{N-H})$	678	678

## Eigene Ergebnisse

Zwei sehr starke Linien bei  $208\text{ cm}^{-1}$  und  $185\text{ cm}^{-1}$  sind im Raman-Spektrum von **5** zu erkennen, welche dem Tribromidiodidat-Anion zugeordnet werden können. 2017 wurde das erste Raman-Spektrum eines Tribromidiodidat-Anions aufgenommen und analysiert, welches relativ breite Linien bei  $230\text{ cm}^{-1}$ ,  $214\text{ cm}^{-1}$  und  $193\text{ cm}^{-1}$  aufweist.<sup>[174]</sup> Die theoretische Berechnung der Raman-Spektren der Struktur von  $[\text{NMe}_4][\text{I}_2\text{Br}_3]$ <sup>[174]</sup> führte zu zwei Linien bei  $198\text{ cm}^{-1}$  und  $192\text{ cm}^{-1}$ , welche der symmetrischen und der asymmetrischen Streckschwingung des Anions entsprechen. Dies stimmt gut mit den hier gefundenen Linien für das Anion übereinstimmt.

### 3.2.1.3 Fern-IR-Spektroskopie von **5**

Zur weiteren Charakterisierung wurde auch noch ein Fern-IR-Spektrum von **5** aufgenommen, welches in Abbildung 38 dargestellt ist.

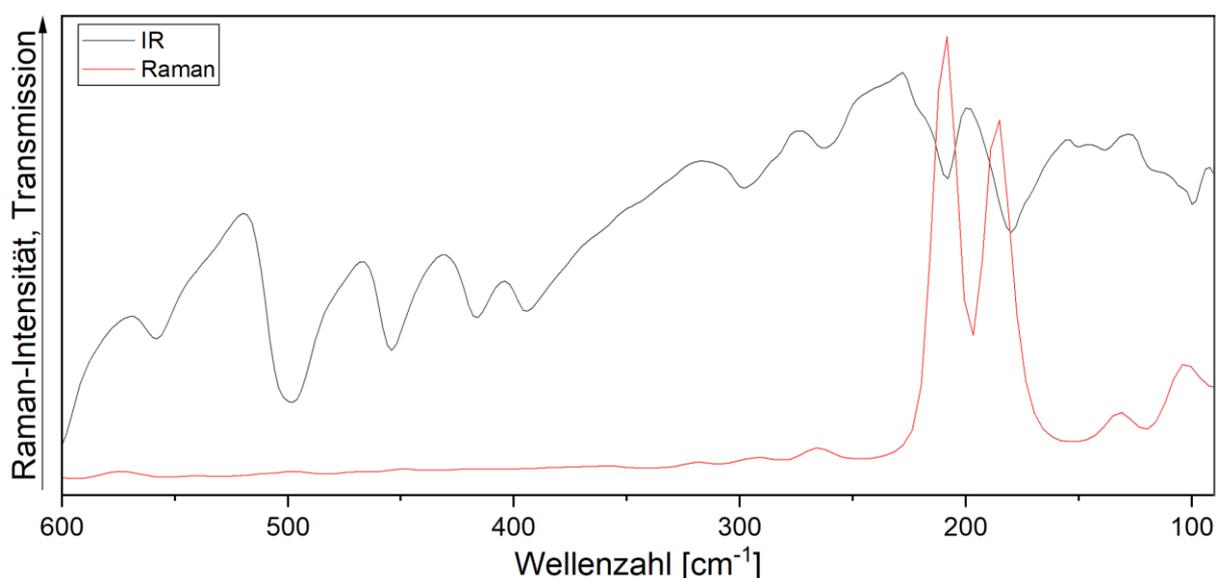


Abbildung 38: Fern-IR Spektrum (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) von **5** im Bereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $90\text{ cm}^{-1}$ .

Im Fern-IR-Spektrum von **5** sind einige Banden des Kations zu erkennen, welche auch mit den Linien im Raman-Spektrum übereinstimmen. Die zwei Linien des Raman-Spektrums bei  $208\text{ cm}^{-1}$  und  $185\text{ cm}^{-1}$  sind auch im Fern-IR-Spektrum von **5** wiederzufinden, jedoch mit einer wesentlich geringeren Intensität. Wie bereits zuvor erwähnt können diese der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung des Anions zugeordnet werden.

## Eigene Ergebnisse

### 3.2.1.4 Kristallstrukturanalyse von **5**

Die Kristallstrukturanalyse von **5** wurde wie bereits in Kapitel 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. Wesentliche Mess- und Strukturparameter sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Mess- und Strukturparameter von **5**.

Verbindungsnummer	<b>5</b>	
Empirische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse [g/mol]	674,71	
Kristallfarbe	Orange	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterparameter	a = 8,3658(3) Å	β = 98,172(3)°
	b = 10,9139(3) Å	
	c = 17,9279(4) Å	
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1620,26(8)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	11,28	
2θ <sub>max</sub> [°]	55,00	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,76	
Temperatur [K]	120(1)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Gemessene Reflexe	22953	
Unabhängige Reflexe	3702	
Reflexe / Restraints / Parameter	3702 / 0 / 178	
GoF <sup>[a]</sup>	1,075	
Vollständigkeit bis 50° (2θ)	99,98%	
R <sub>int</sub>	0,0407	
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0262 wR <sub>2</sub> = 0,0535	
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0338 wR <sub>2</sub> = 0,0559	
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,76; -0,87	
Diffraktometer	Oxford Diffraction XCalibur E	

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

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

Die asymmetrische Einheit von **5** besteht aus einem einfach protonierten Theophyllinium-Kation, sowie einem Tribromidiodat-Anion in allgemeinen Lagen. Die Einheit ist in Abbildung 39 dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

Die Festkörperstruktur von **5** kann als Schichtstruktur beschrieben werden, welche abwechselnd anorganische und organische Schichten entlang der *ac*-Ebene aufweist. Dies ist in Abbildung 40 dargestellt, wobei die anorganischen Schichten in rot und die organischen Schichten in blau dargestellt sind.

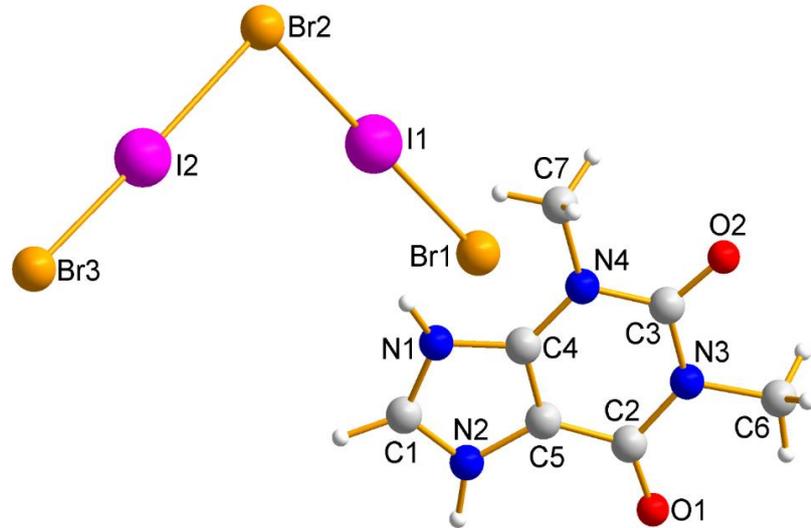


Abbildung 39: Gewählte asymmetrische Einheit von **5**.

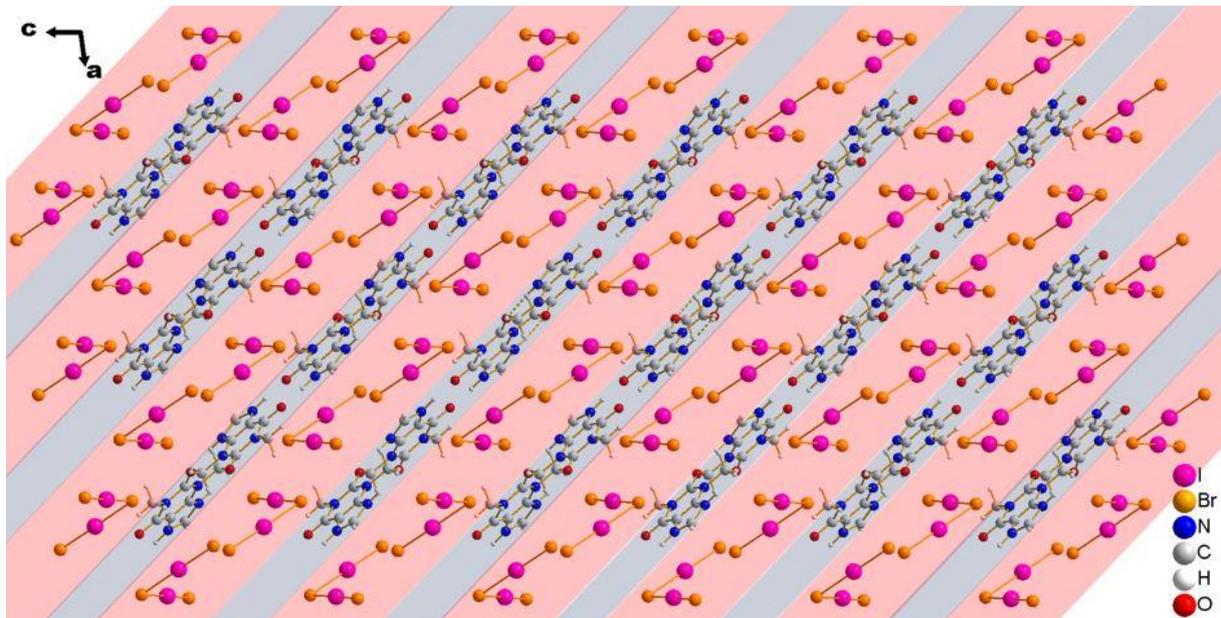


Abbildung 40: Kristallstruktur von **5** in der *ac*-Ebene unter Darstellung der organischen (blau) und anorganischen (rot) Schichten.

Zwischen den anorganischen Anionen und den organischen Kationen sind keine Wechselwirkungen zu erkennen. Jedoch bilden die Theophyllinium-Kationen durch zwei symmetrieäquivalente Wasserstoffbrückenbindungen das typische Dimer-Motiv aus, welches bereits in **3** und vorhergegangener Forschung beschrieben wurde.<sup>[152, 155]</sup> Jeweils ein Dimer ist durch zwei weitere symmetrieäquivalente Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei unterschiedlichen Dimeren verbunden. Das Dimer-Motiv kann zunächst als  $R_2^2(10)$ -Ringmotiv nach Etter beschrieben werden. Außerdem kann die N1–H1 $\cdots$ O2-Wasserstoffbrückenbindung als C(6) Graphensatz nach Etter charakterisiert

werden. Durch die Zusammensetzung dieser beiden Motive bildet sich ein Fischgrätmuster der Dimer-Einheiten parallel zur *bc*-Ebene aus. Dieses ist in Abbildung 41 dargestellt.

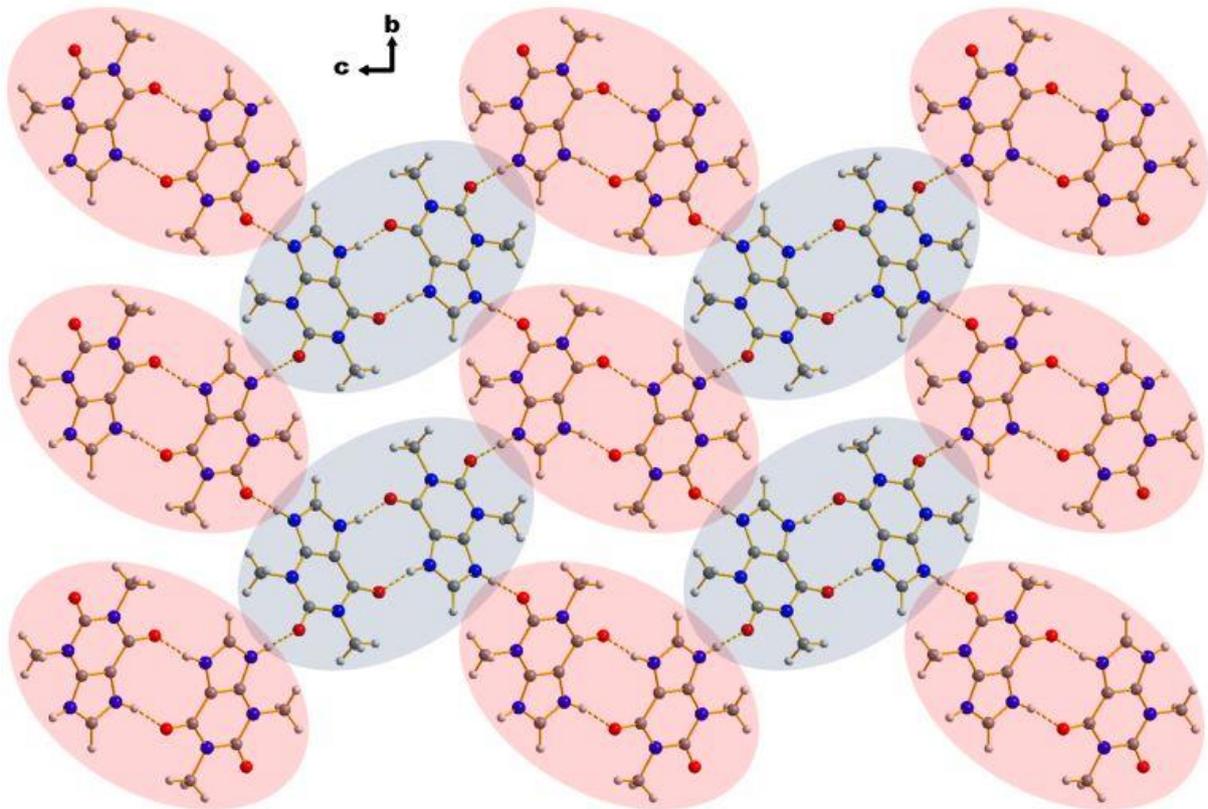


Abbildung 41: Festkörperstruktur von **5** in Blickrichtung entlang der kristallografischen *a*-Achse.

Das Tribromidodiiodat-Anion ist aufgrund der bisher wenig erforschten Bindungscharakteristika von großem Interesse. Es ist in Abbildung 42 unter Angabe der Bindungslängen dargestellt.

Das Tribromidodiiodat-Anion weist eine gewinkelte Form auf, welche typisch für  $[X_5]^-$ -Anionen der Polyhalogenide ist. Der I1–Br2–I2-Winkel beträgt  $98,03(2)^\circ$ . Auffällig ist, dass der Abstand der Iod-Atome zu den terminalen Brom-Atomen mit einem Abstand von  $2,5691(5) \text{ \AA}$  und  $2,6121(6) \text{ \AA}$  deutlich geringer als der Abstand zu dem zentralen Brom-Atom mit  $2,8941(5) \text{ \AA}$  und  $2,7966(5) \text{ \AA}$  ist.

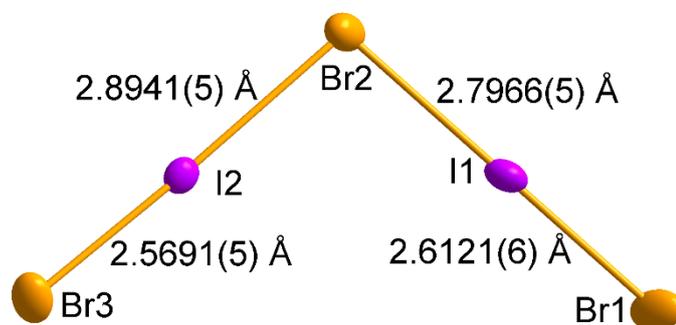


Abbildung 42: Darstellung des Tribromidodiiodat-Anions in **5** unter Angabe der Bindungslängen.

Auch dies scheint im Vergleich zu literaturbekanntem

## Eigene Ergebnisse

Verbindungen mit einem  $[X_2Y_3]^-$  Anion dieser Form häufig zu sein.<sup>[157, 174]</sup> Bei genauerer Betrachtung der Halogenidschicht können anhand der Abstände jenseits des doppelten Van-der-Waals Radius keine weiteren Halogenbindungen gefunden werden. Das Tribromidodiiodat-Anion ist unter Angabe von relevanten angrenzenden Pentahalogenid-Anionen in Abbildung 43 dargestellt.

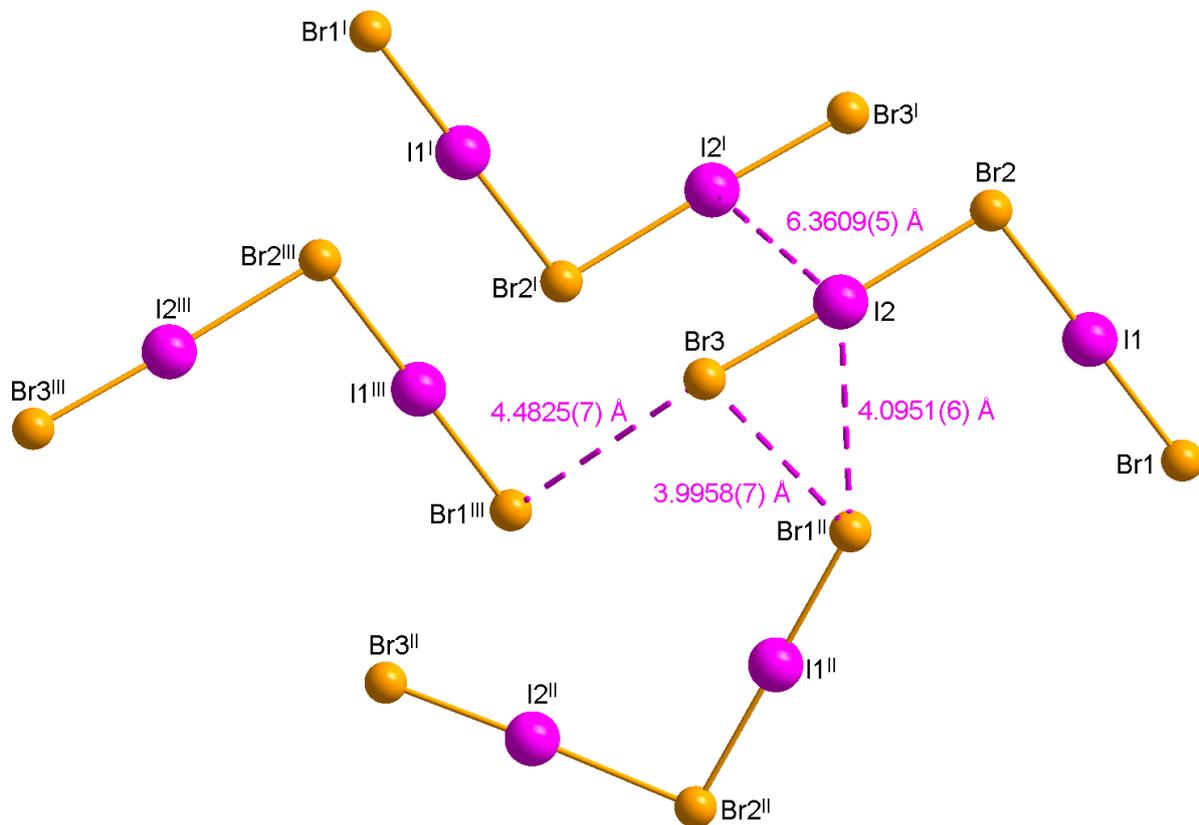


Abbildung 43: Darstellung der Halogenidschicht in **5**. Symmetriecodierung: (I)  $2-x, -y, 1-z$ ; (II)  $2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; (III)  $x, -1+y, z$ .

### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung von Theobrominium-tribromidodiiodat ( $(C_7H_9N_4O_2)_2I_2Br_3$ ) (**6**)

Die Synthese von Theobrominium-tribromidodiiodat erfolgt zunächst durch das Auflösen von Theobrominiumchlorid-monohydrat in einer Lösung aus Iodmonobromid in konz. Bromwasserstoffsäure. Anschließend wird weiteres Iodmonobromid hinzugefügt. Das verschlossene Pillenglas wird dann bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen



Tagen sind orangefarbene Kristalle entstanden. Diese sind in Abbildung 44 dargestellt. Aufgrund der nicht optimalen Qualität der Kristalle wurde zur Einkristallmessung ein kleiner, optisch einigermaßen einkristallin aussehender Kristall gewählt.

3.2.2.1 IR-Spektroskopie von **6**

Zur ersten Charakterisierung wurde ein IR-Spektrum von **6** aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 45 dargestellt.

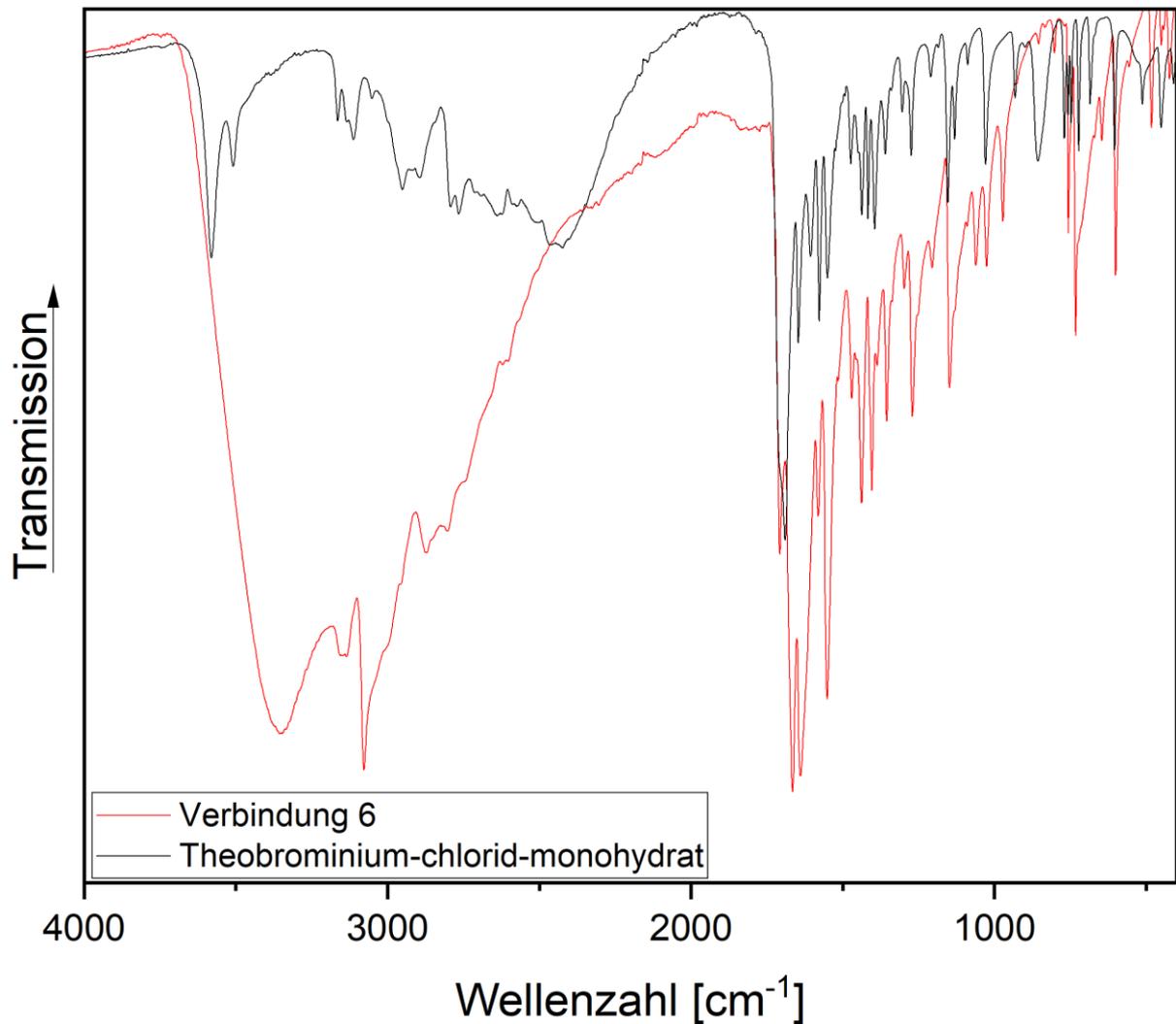


Abbildung 45: IR-Spektrum von **6** (rot) und dem Edukt Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Auch hier kann eine breite Bande zwischen 3500 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup> erkannt werden, die dem anhaftendem Lösungsmittel (Wasser) zugeordnet werden kann. Außerdem ist in **6** im Vergleich zum Edukt Theobrominium-chlorid-monohydrat keine scharfe Bande bei 3500 cm<sup>-1</sup> zu sehen, was darauf hindeutet, dass der Wasserbauch lediglich durch anhaftendes Lösungsmittel und nicht durch Kristallwasser hervorgerufen wird. Die weiteren Banden können dem Theobrominium-Kation zugeordnet werden und sind in Tabelle 23 aufgelistet.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 23: IR-Banden von **6** und Theobrominium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theobrominium- tribromidodiodat (6) [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Theobrominium-chlorid- monohydrat [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(O–H)</b>	3354	3580
<b>v(N–H)</b>	3152	3164
<b>v(C–H)</b>	3078	3049, 2954
<b>v(C2=O)</b>	1664	1691
<b>v(C6=O)</b>	1638	1647
<b>v(C–C)</b>	1580	1580
<b>γ(N–H)</b>	757	748

Bei der Zuordnung der IR-Banden von **6** im Vergleich zum Edukt fällt eine deutliche Verschiebung der Banden der C=O-Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen auf, was auf eine stärkere Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen hinweist.

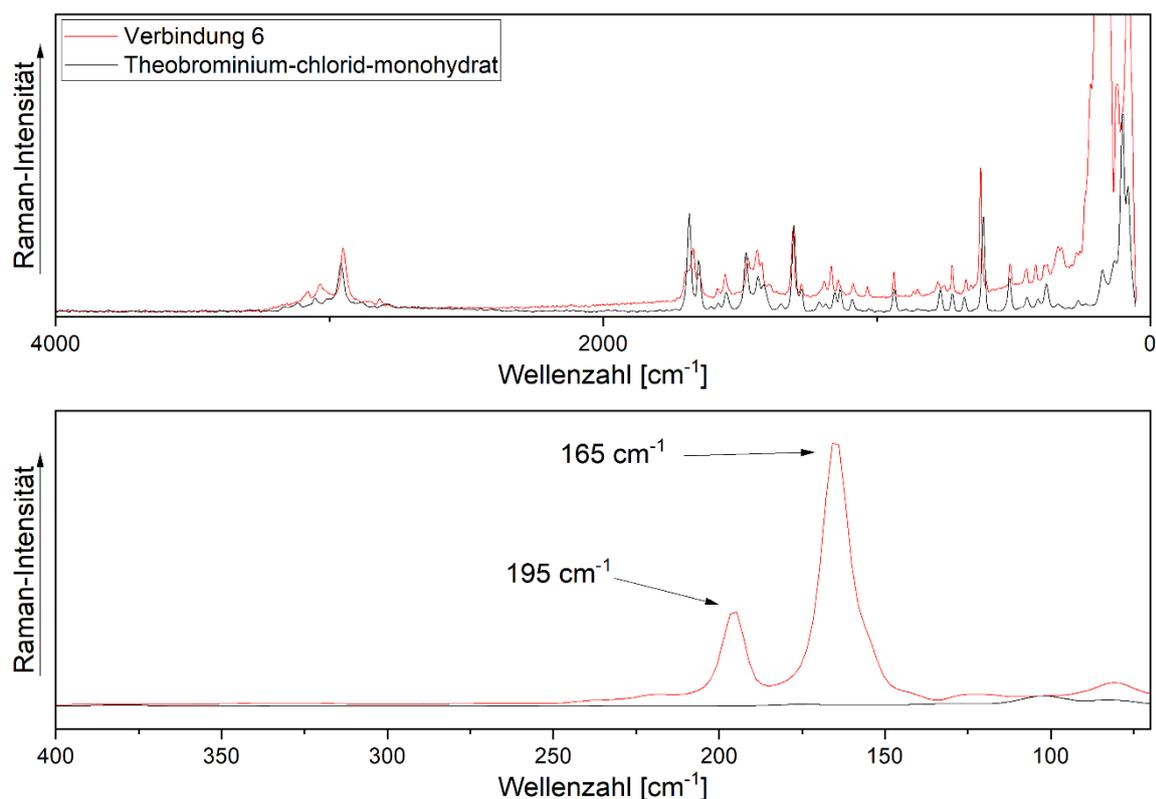
3.2.2.2 Raman-Spektroskopie von **6**

Abbildung 46: Raman-Spektrum von **6** (rot) und dem Edukt Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (oben) und 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (unten).

Zur Charakterisierung des Anions wurde auch von **6** ein Raman-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 46 dargestellt ist. Im Bereich von 3500  $\text{cm}^{-1}$  bis 400  $\text{cm}^{-1}$  sind die typischen Linien des Theobrominium-Kations zu erkennen, welche bereits im IR-Spektrum charakterisiert wurden. Diese sind in Tabelle 24 zugeordnet.

Tabelle 24: Raman-Linien von **6** und Theobrominium-chlorid-monohydrat.

	Theobrominium- tribromidiodat ( <b>6</b> ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Theobrominium-chlorid- monohydrat [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{C-H})$	2948	2958
$\nu(\text{C2=O})$	1670	1685
$\nu(\text{C6=O})$	1654	1650
$\nu(\text{C=N})$	1556	1550

## Eigene Ergebnisse

<b><math>\nu(\text{N-H})</math></b>	674	678
<b><math>\nu(\text{I-Br})</math></b>	195, 165	

Zwei Linien, welche der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung des Tribromidiodat-Anions zugeordnet werden können, sind bei  $195\text{ cm}^{-1}$  und  $165\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Anhand einer theoretischen Berechnung sollten die Linien des Tribromidiodat-Anions bei  $198\text{ cm}^{-1}$  und  $182\text{ cm}^{-1}$  zu finden sein.<sup>[174]</sup>

### 3.2.2.3 Kristallstrukturanalyse von **6**

Die Kristallstrukturanalyse wurde wie bereits in 3.1.1.4 beschrieben durchgeführt. Wesentliche Parameter sind in Tabelle 25 dargestellt.

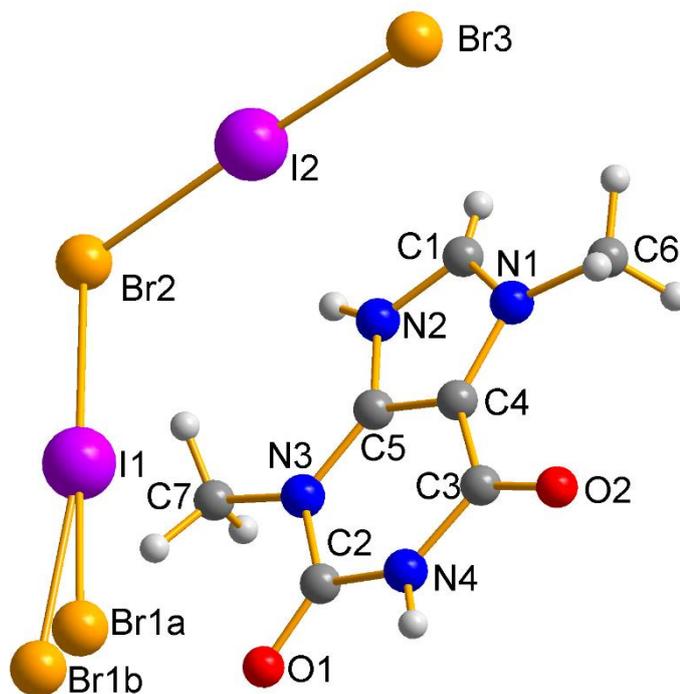
Tabelle 25: Mess- und Strukturparameter von **6**.

Verbindungsnummer	<b>6</b>	
Empirische Formel	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}_3\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2$	
Molare Masse [g/mol]	674,71	
Kristallfarbe	Orange	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterparameter	$a = 7,45910(10)\text{ \AA}$	$\beta = 101,730(2)^\circ$
	$b = 14,3999(3)\text{ \AA}$	
	$c = 14,4224(3)\text{ \AA}$	
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1516,76(5)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	12,05	
$2\theta_{\text{max}}$ [ $^\circ$ ]	50,48	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,95	
Temperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073	
Gemessene Reflexe	17943	
Unabhängige Reflexe	4758	
Reflexe / Restraints / Parameter	4758 / 0 / 180	
$\text{Goof}^{\text{[a]}}$	0,898	
Vollständigkeit bis $50^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0%	
$R_{\text{int}}$	0,0256	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0691$ $wR_2 = 0,1987$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0785$ $wR_2 = 0,2057$	
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	2,78; -4,53	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

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

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

Die asymmetrische Einheit von **6** besteht aus einem Theobrominium-Kation, sowie einem Tribromidiodat-Anion. Das Br1-Atom wurde hierbei aufgrund der breiten Elektronendichteverteilung mit einer Wahrscheinlichkeit von je 50% auf die Teillagen Br1a und Br1b aufgeteilt. Dies wird im späteren Verlauf der Analyse genauer diskutiert.



Auch in dieser Verbindung bilden die Theobrominium-Kationen Dimere aus, welche nach Etter als  $R_2^2(8)$ -Ringmotiv

definiert werden können. Dies ist in Abbildung 47: Gewählte asymmetrische Einheit von **6**. Abbildung 48 dargestellt.

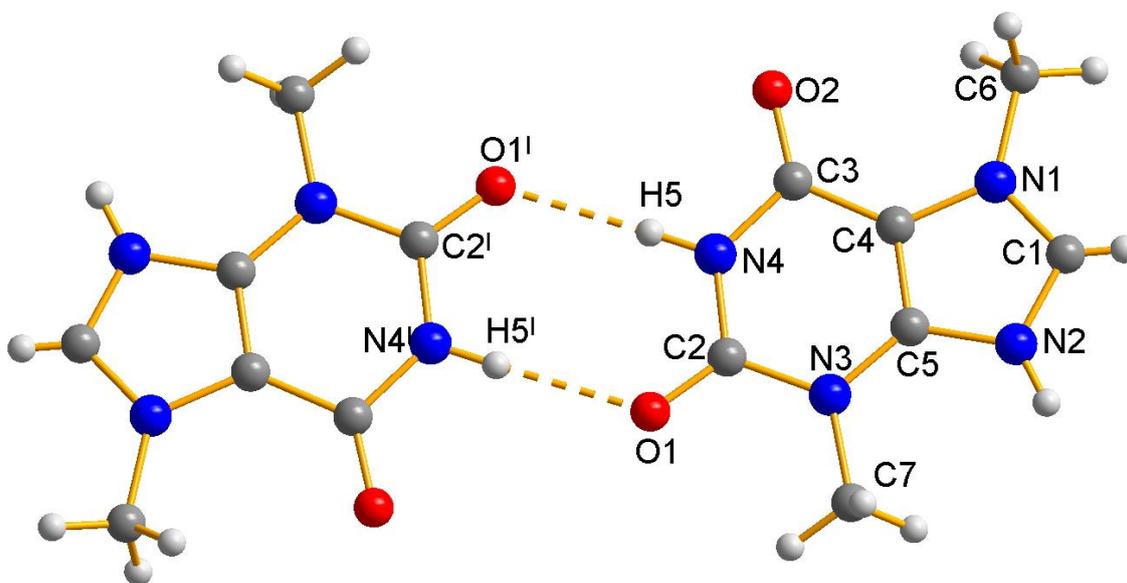


Abbildung 48: Dimer-Motiv der Theobrominium-Kationen in **6**. Symmetriecodierung: (I)  $2-x, 2-y, 1-z$ .

Das Tribromidiodat-Anion weist eine deutliche Asymmetrie anhand der Bindungslängen auf. Besonders die sehr lange Br2–I1-Bindungslänge von 2,934(2) Å fällt hier auf. Jeweils zwei Tribromidiodat-Anionen befinden sich gegenüber voneinander und bilden eine Art Parallelogramm. Durch die ‚Split-Lage‘ des Br1-Atoms können hier zwei mögliche Interaktionen zwischen I1 und Br1 definiert werden. Diese sind auf eine Halogen-Halogen-

## Eigene Ergebnisse

Interaktion mit dem gegenüberliegenden Anion zurückzuführen. Das Br1a Atom zeigt mit dem Sigma-Hole direkt auf das Br3<sup>I</sup> Atom mit einem Abstand von 3,605(8) Å, was das doppelten Van-der-Waals-Kriterium von zwei Brom-Atomen erfüllt, während das Br1b Atom in Richtung des I2<sup>I</sup> Atoms mit einem Abstand von 3,519(6) Å zeigt. Hier sind also zwei Halogen-Halogen-Interaktionen des Br1-Atoms möglich, was die breite Elektronendichteverteilung dieses Atoms erklärt. Das Tribromidiodat-Anion, sowie das nächstgelegene weitere Anion sind in Abbildung 49 dargestellt.

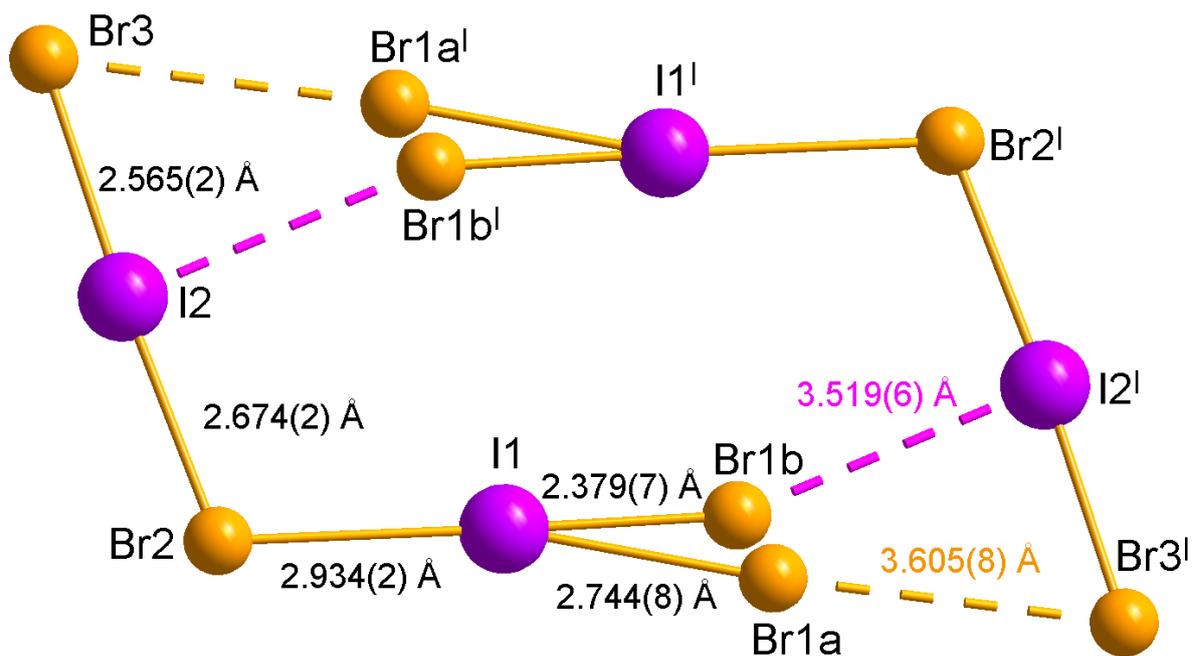


Abbildung 49: Wechselwirkungen zwischen Tribromidiodat-Anionen in **6**. Symmetriecodierung: (I)  $1-x, -y, 1-z$ .

Die Kationenstruktur dieser Verbindung stellt das typische Fischgrätzmuster der Theobrominium-Dimere dar, welche durch weitere Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft sind. Dies ist in Abbildung 50 dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

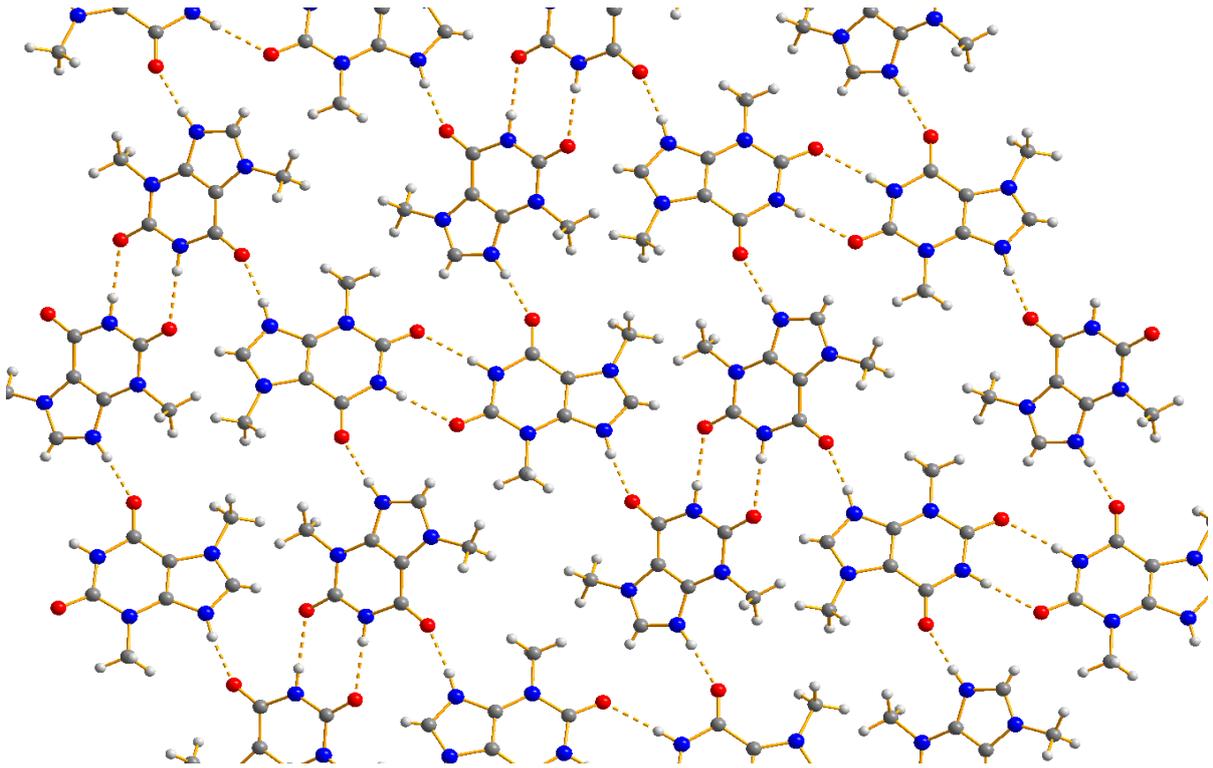


Abbildung 50: Kationenstruktur der Theobrominium-Kationen in **6**.

Durch die Kettenbildung der Theobrominium-Kationen bildet sich ein typisches Strukturmotiv dieser Verbindungsklasse, in welcher sich anorganische und organische Schichten entlang der kristallografischen *a*-Achse stapeln. Dies ist in Abbildung 51 dargestellt.

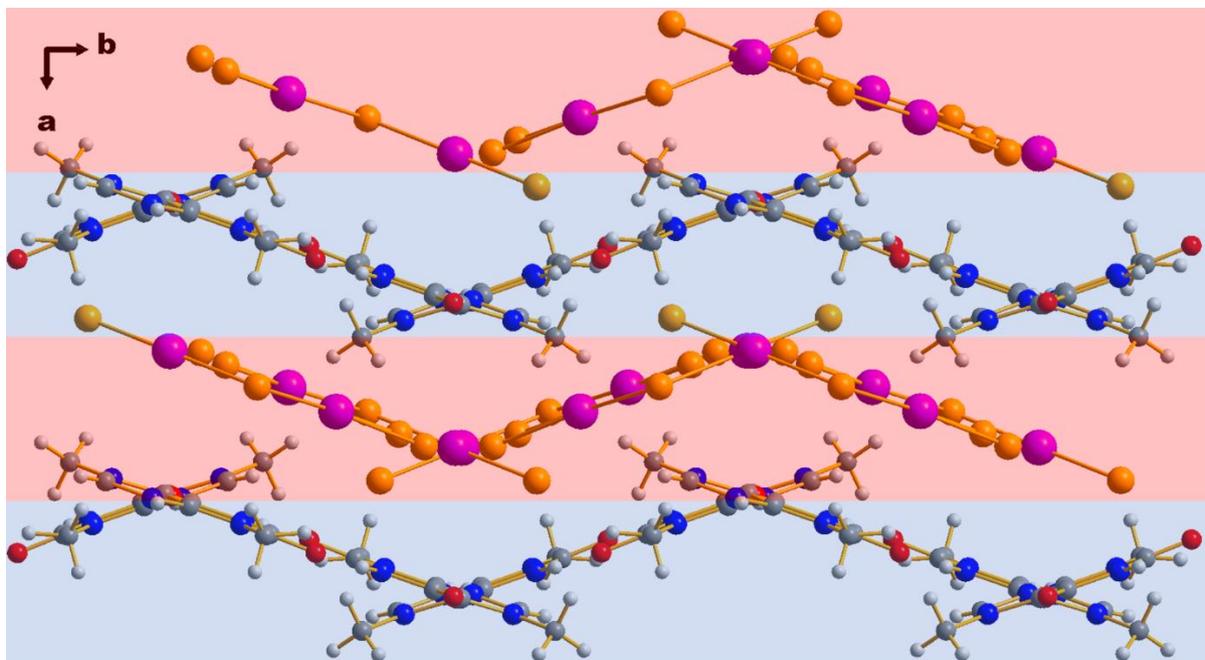
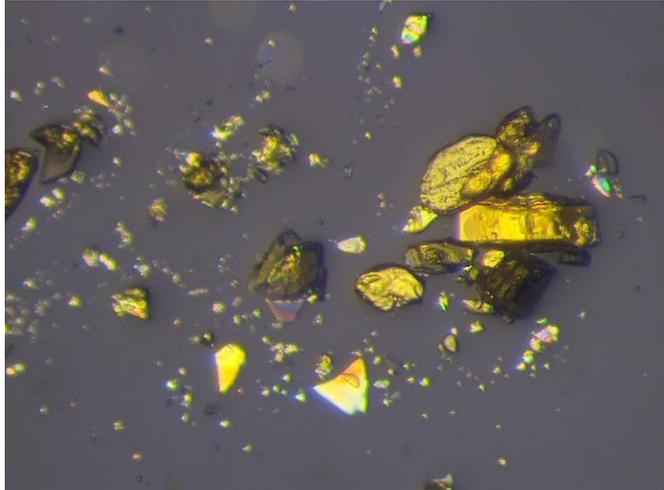


Abbildung 51: Festkörperstruktur von **6** parallel zur *ab*-Ebene.

Der Schichtabstand zwischen organischen und anorganischen Schichten liegt bei 3.43(2) Å.

### 3.2.3 Synthese und Charakterisierung von Theophyllinium-tetrachloridoiodat-monohydrat ( $C_7H_9N_4O_2$ ) $ICl_4 \cdot H_2O$ (7)

Zur Synthese von Theophyllinium-tetrachloridoiodat-monohydrat (7) wird zunächst eine Lösung von Iodtrichlorid in konz. Salzsäure erstellt. Theophylliniumchlorid-Monohydrat wird dann unter moderatem Erhitzen in einem Überschuss der resultierenden Säure gelöst und anschließend bei  $-18\text{ °C}$  für mehrere Tage in den Gefrierschrank gestellt. Nach einigen Tagen sind



plättchenförmige gelbe Kristalle Abbildung 52: Kristalle von 7.

entstanden, welche in Abbildung 52 dargestellt sind. Die Kristalle hatten zur Messung einer Einkristallstrukturanalyse keine optimale Qualität, weshalb mehrere Kristalle ausprobiert wurden und schlussendlich ein kleines Bruchstück verwendet wurde.

3.2.3.1 IR-Spektroskopie von **7**

Zur ersten Charakterisierung von **7** wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 53 dargestellt.

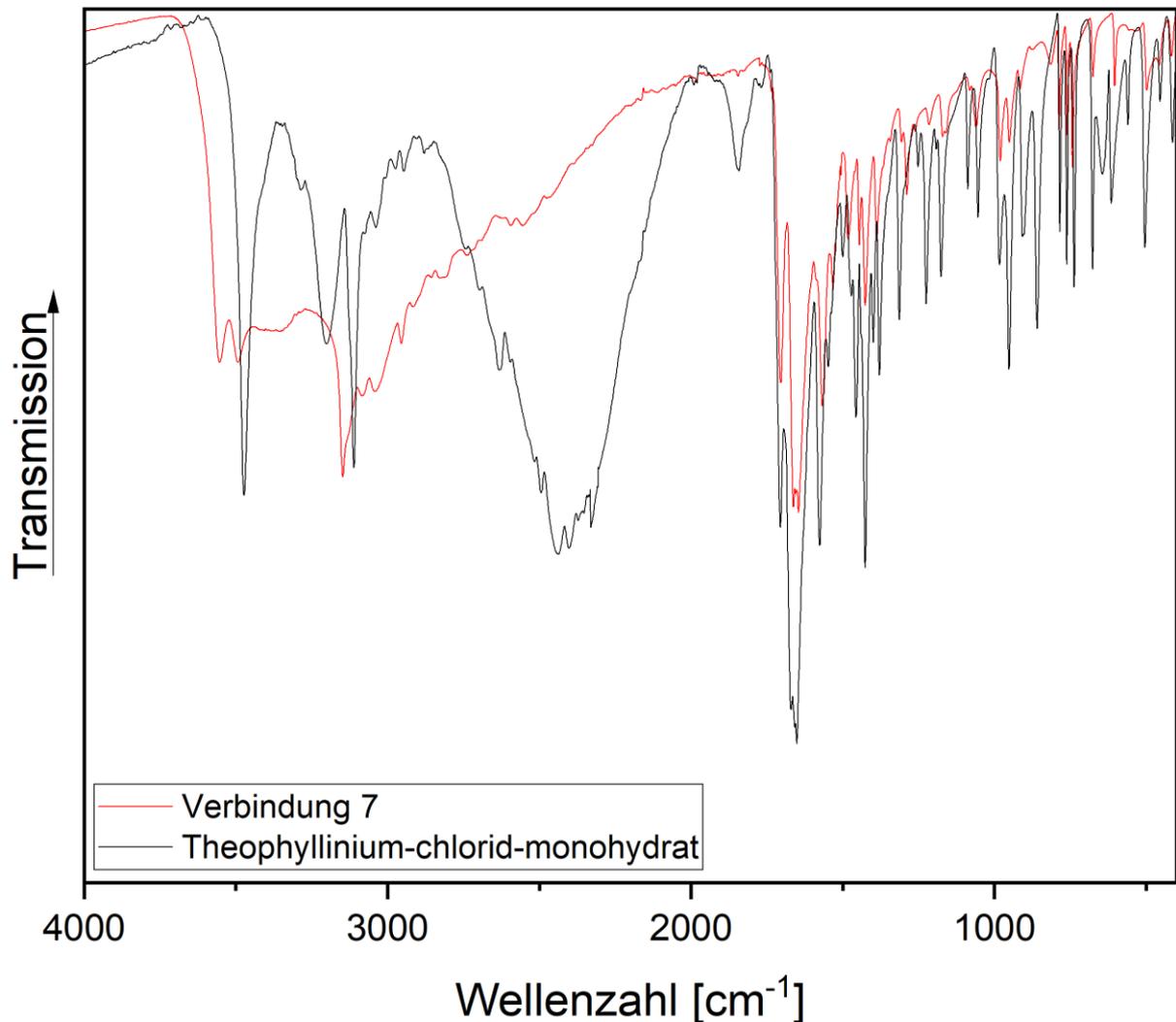


Abbildung 53: IR-Spektrum von **7** (rot) und dem als Edukt verwendeten Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 70 cm<sup>-1</sup>.

Zunächst ist ein deutlicher Wasserbauch zwischen 3500 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Außerdem ist ein Bandenpaar von symmetrischer und asymmetrischer O–H-Valenzschwingung zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass in dieser Verbindung Kristallwasser vorhanden ist. Die typischen Banden der C–H-Schwingungen, sowie C=O-Schwingungen sind mit leichten Verschiebungen ebenfalls zu sehen. Eine Zuordnung der Banden erfolgt in Tabelle 26.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 26: IR-Banden von **7** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theophyllinium- tetrachloridoiodat- monohydrat (7) [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Theophyllinium-chlorid- monohydrat [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(O—H)</b>	3492	3472
<b>v(N—H)</b>	3146	3112
<b>v(C—H)</b>	3044, 2952	3039, 2973
<b>v(C2=O)</b>	1703	1699
<b>v(C6=O)</b>	1661	1672
<b>v(C—C)</b>	1568	1577
<b>v(C=N)</b>	1531	1546
<b>γ(N—H)</b>	732	738

3.2.3.2 Raman-Spektroskopie von **7**

Zur weiteren Charakterisierung des Anions wurde auch hier ein Raman-Spektrum von **7** aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 54 dargestellt.

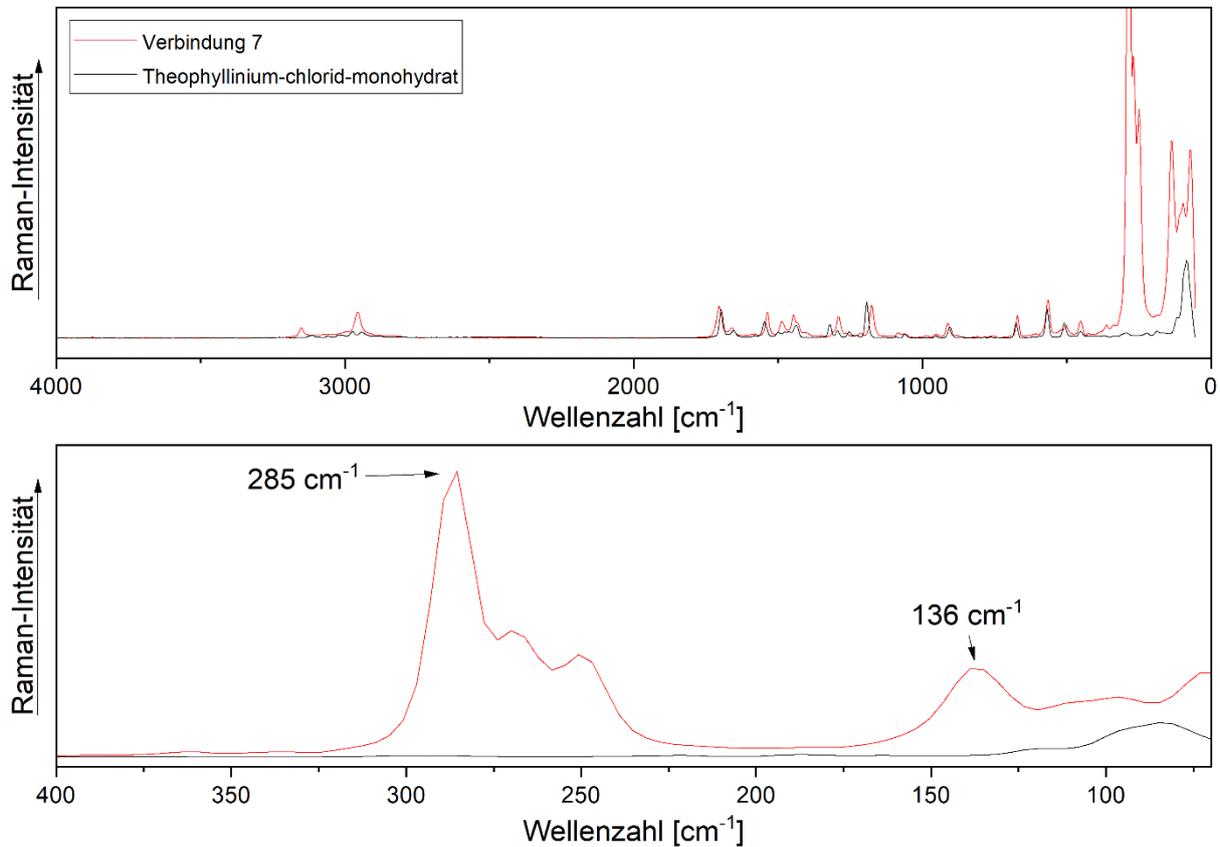


Abbildung 54: Raman-Spektrum von **7** (rot) und dem Edukt Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  (unten).

Im Bereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  stimmt das Raman-Spektrum von **7** gut mit dem Raman-Spektrum des Edukts überein. Eine Zuordnung relevanter Linien erfolgt in Tabelle 27.

Tabelle 27: Raman-Linien von **7** und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theophyllinium-tetrachloridoiodat-monohydrat (<b>7</b>) [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Theophyllinium-chlorid-monohydrat [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
<b>v(C–H)</b>	2954	2973, 2939
<b>v(C2=O)</b>	1704	1697
<b>v(C6=O)</b>	1654	1650
<b>v(C=N)</b>	1535	1538

## Eigene Ergebnisse

<b><math>\nu(\text{N-H})</math></b>	671	678
<b><math>\nu(\text{I-Cl})</math></b>	285	

Im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  sind die charakteristischen Linien des Anions zu erkennen. Diese stimmen gut mit literaturbekannten Raman-Spektren von  $[\text{ICl}_4]^-$  Anionen überein. Ein Tetrachloridoiodat-Anion mit  $D_{4h}$  Symmetrie zeigt insgesamt sechs Schwingungsmoden, wobei nur drei Raman-aktiv sind.<sup>[175]</sup> Die starke Linie bei  $285\text{ cm}^{-1}$  kann der symmetrischen Streckschwingung ( $A_{1g}$ ) der I-Cl Bindung zugeordnet werden. Die mittelschwache Linie bei  $136\text{ cm}^{-1}$  kann der Cl-I-Cl Deformationsschwingung ( $B_{1g}$ ) zugeordnet werden.

### 3.2.3.3 Kristallstrukturanalyse von 7

Ein Kristall von **7** wurde einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen. Wesentliche Mess- und Strukturparameter sind Tabelle 28 zu entnehmen.

Tabelle 28: Mess- und Strukturparameter von **7**.

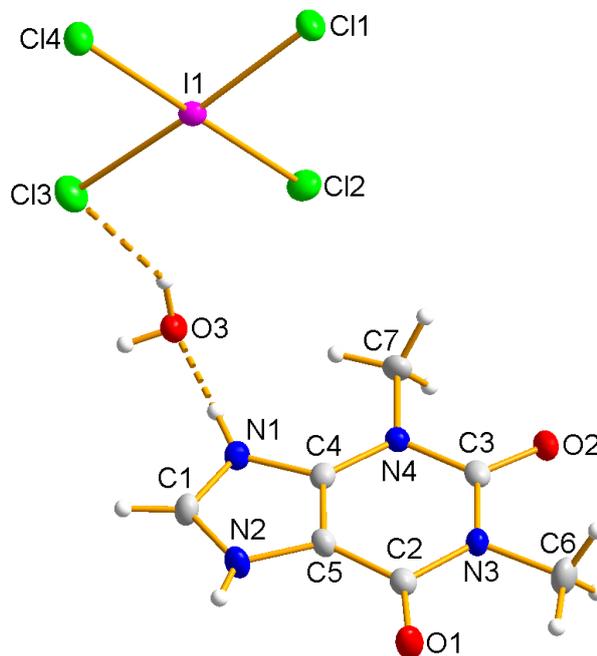
Verbindungsnummer	<b>7</b>	
Empirische Formel	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{IN}_4\text{O}_3$	
Molare Masse [g/mol]	467,90	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	$a = 15,0483(2)\text{ \AA}$	
	$b = 13,1142(2)\text{ \AA}$	
	$c = 15,4251(2)\text{ \AA}$	
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	3044,1(1)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	8	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	23,10	
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	135,4	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,04	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	1,54184	
Gemessene Reflexe	15226	
Unabhängige Reflexe	3080	
Reflexe / Restraints / Parameter	3080 / 0 / 1195	
$\text{Goof}^{\text{[a]}}$	1,416	
Vollständigkeit bis $50^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0%	
$R_{\text{int}}$	0,0498	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0233$ $wR_2 = 0,0589$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0250$ $wR_2 = 0,0594$	
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0,51; -0,64	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

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

## Eigene Ergebnisse

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

Die asymmetrische Einheit von **7** besteht aus einem Theophyllinium-Kation, einem Tetrachloridoiodat-Anion und einem Wasser-Molekül. Die Atome befinden sich alle in allgemeinen Lagen. Die Einheit ist in Abbildung 55 dargestellt.



Die Theophyllinium-Kationen bilden durch zwei symmetrieäquivalente Wasserstoffbrückenbindungen das typische Dimer-Motiv aus, welches nach Etter als  $R_2^2(10)$ -Ringmotiv beschrieben werden kann. Zusätzlich dazu fungiert das Wasser-Molekül gleichzeitig als Wasserstoffbrückenbindungsdonor und Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor,

Abbildung 55: Gewählte asymmetrische Einheit von **7**.

wodurch es jeweils zwei Theophyllinium-Dimere miteinander verbindet. Dadurch bildet sich insgesamt eine ringartige Struktur, welche aus sechs Theophyllinium-Kationen besteht. Dies ist in Abbildung 56 dargestellt.

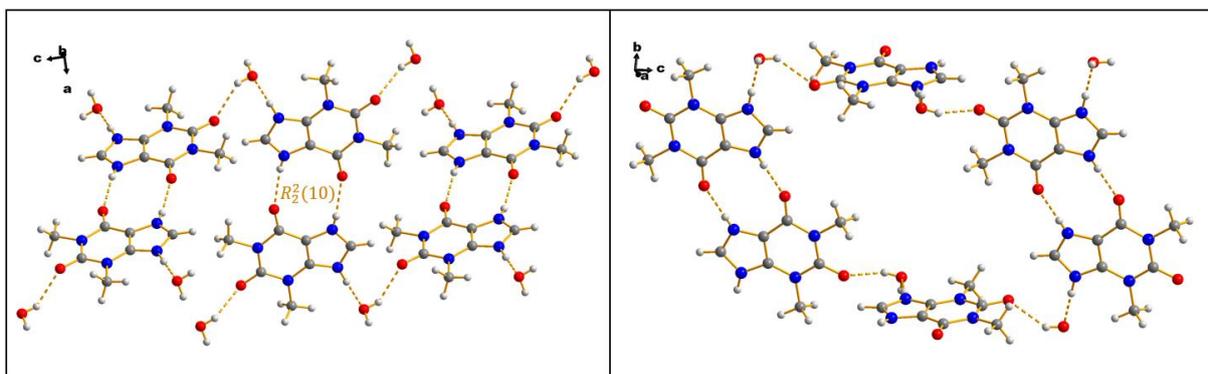


Abbildung 56: Darstellung des Ringmotivs nach Etter in **7** (links) und der Verknüpfung weiterer Theophyllinium-Kationen in **7** (rechts).

Das in Abbildung 56 dargestellte Sechsring-Motiv aus Theophyllinium-Kationen ist wiederum mit weiteren Theophyllinium-Sechsringen durch zwei Theophyllinium-Dimere so verknüpft, dass eine wabenartige Struktur zu erkennen ist. Diese ist vergleichbar mit der Anordnung der Theophyllinium-Kationen in Theophyllinium-Pentaoidid<sup>[155]</sup> und ist in Abbildung 57 dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

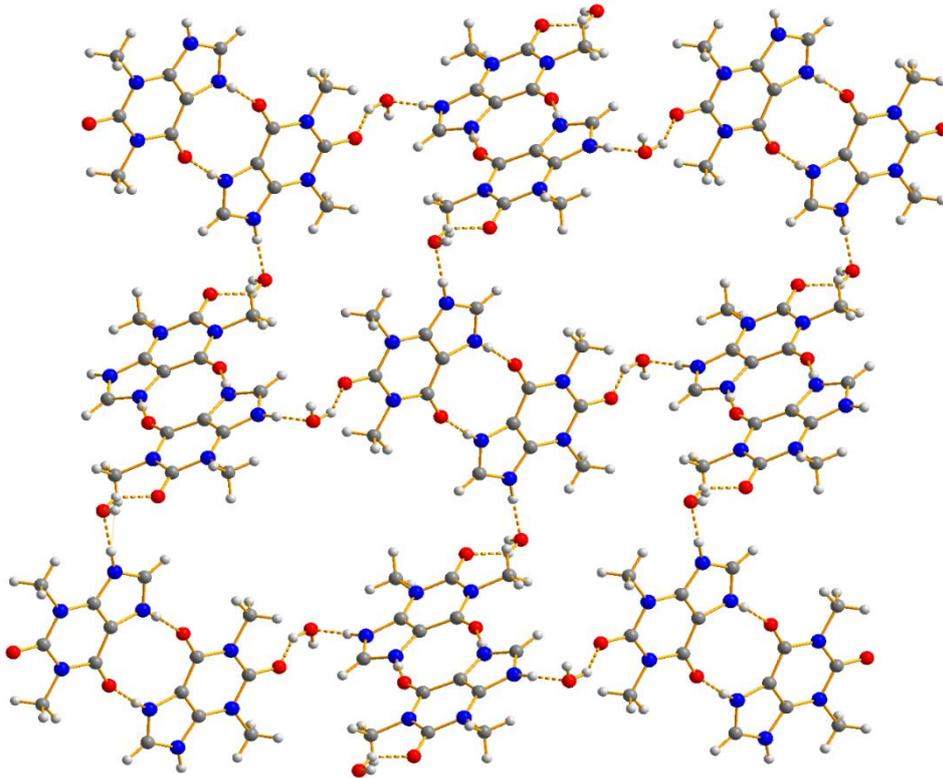


Abbildung 57: Übergeordnete Struktur der Theophyllinium-Kationen in **7**.

Jeweils zwei Tetrachloridoiodat-Anionen befinden sich in diesen Waben. Dies ist in Abbildung 58 dargestellt.

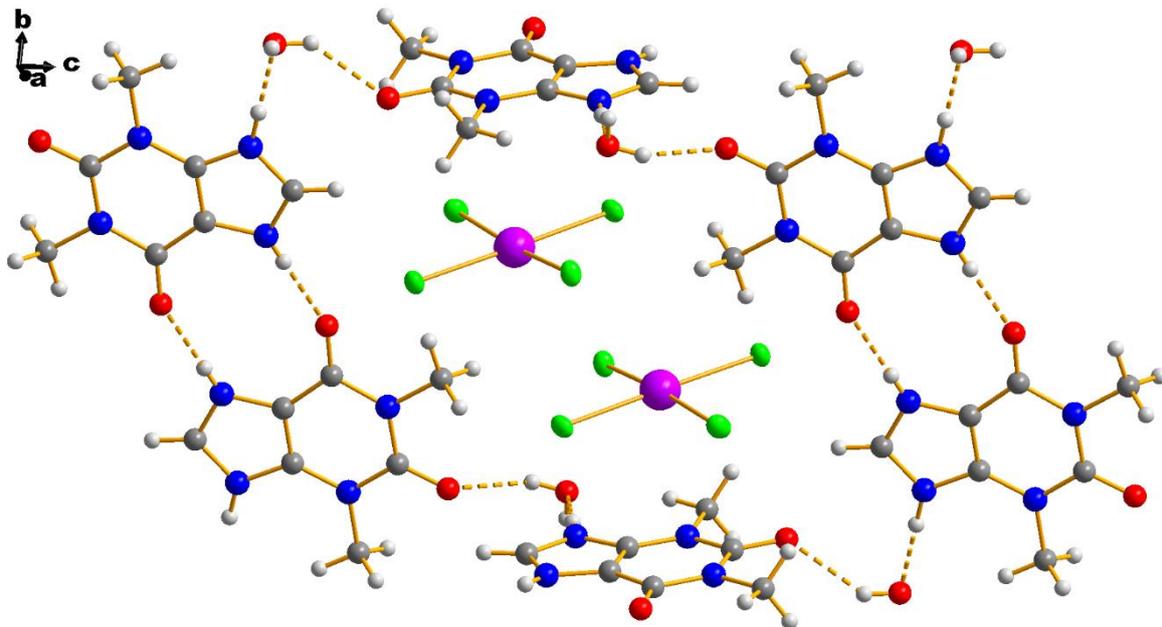


Abbildung 58: Darstellung der übergeordneten Struktur der Theophyllinium-Kationen in **7** unter Darstellung der Anionen.

## Eigene Ergebnisse

Relevante Wasserstoffbrückenbindungsparameter sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. Symmetriecodierung: (l)  $-x, 1-y, 1-z$ .

D—H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D—H···A [°]
N2—H3···O1 <sup>l</sup>	2,04(3)	2,76(1)	168(3)
N1—H1···O3	1,79(4)	2,70(1)	178(4)
O3—H6···O2	2,20(4)	2,85(1)	141(4)

Die beiden N—H···O-Wasserstoffbrückenbindungen in **7** können anhand ihrer oben angegebenen Bindungscharakteristika als mäßig stark charakterisiert werden. Die O3—H6···O2 kann aufgrund ihres Winkels von 141(4)°, sowie der Bindungslängen als schwach bis mäßig stark charakterisiert werden. Das Tetrachloridoiodat-Anion in **7** nimmt nicht an Wasserstoffbrückenbindungen teil. Die Bindungslängen, sowie die Geometrie des Anions sind in Abbildung 59 dargestellt. Das Anion weist eine leicht verzerrte  $D_{4h}$  Symmetrie mit Abweichungen in den Bindungslängen auf.

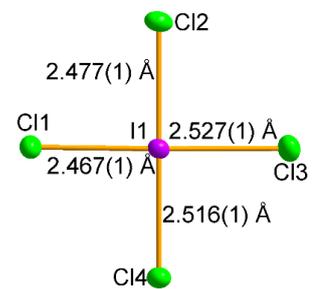


Abbildung 59: Tetrachloridoiodat-Anion in **7**.

### 3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Theobrominium-tetrachloridoiodat ( $C_7H_9N_4O_2$ )ICl<sub>4</sub> (**8**)

Zur Synthese von **8** wird Theobrominium-chlorid-monohydrat mit einer Lösung aus Iodtrichlorid in konz. Salzsäure versetzt und anschließend bis zur vollständigen Auflösung unter Rühren leicht erhitzt. Das verschlossene Pillenglas wird anschließend bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  in den Gefrierschrank gestellt. Nach einigen Tagen sind gelbe plättchenförmige Kristalle zu erkennen. Einige sind in Abbildung 60 dargestellt.

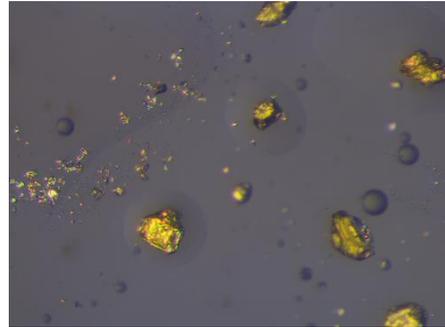


Abbildung 60: Kristalle von **8**.

#### 3.2.4.1 IR-Spektroskopie von **8**

Zur ersten Charakterisierung von **8** wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 61 dargestellt.

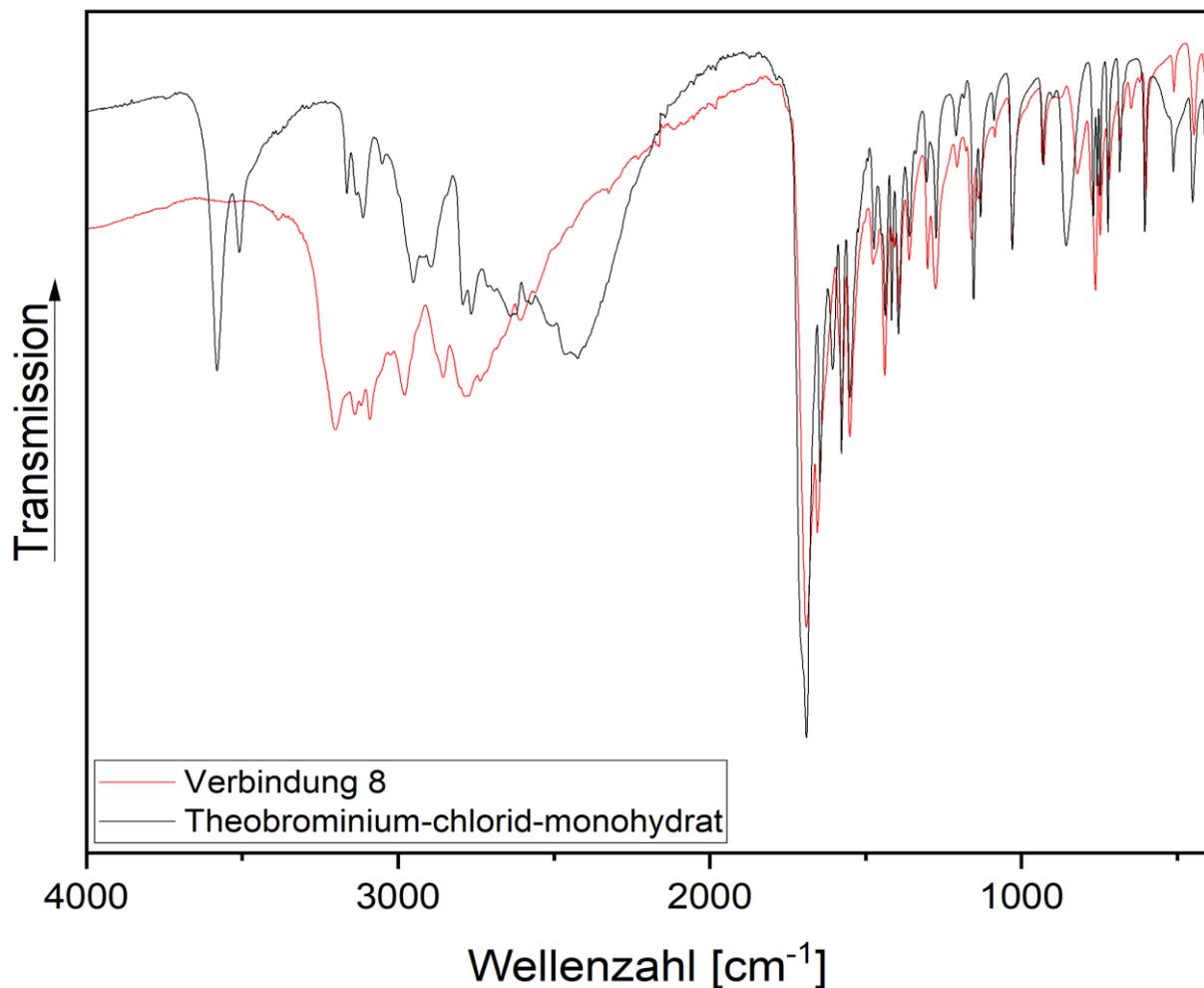


Abbildung 61: IR-Spektrum von **8** (rot) und Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$ .

## Eigene Ergebnisse

Bei dem Vergleich des IR-Spektrums von **8** mit dem Eduktspektrum von Theobrominium-chlorid-monohydrat fällt zunächst das Fehlen einer O—H Bande bei ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$  auf, was darauf schließen lässt, dass diese Verbindung kein Kristallwasser enthält. Die Bande der N—H-Streckschwingung, welche in **8** bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist, ist im Vergleich zum Eduktspektrum zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine geringere Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Die weiteren charakteristischen Banden des Kations stimmen gut mit dem Eduktspektrum überein. Diese sind in Tabelle 30 zugeordnet.

Tabelle 30: IR-Banden von **8** und Theobrominium-chlorid-monohydrat.

	<b>Theophyllinium- tetrachloridoiodat [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Theobrominium-chlorid- (8) monohydrat [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(O—H)</b>		3580
<b>v(N—H)</b>	3200	3164
<b>v(C—H)</b>	3087, 2976	3049, 2954
<b>v(C2=O)</b>	1690	1691
<b>v(C6=O)</b>	1654	1647
<b>v(C—C)</b>	1572	1580
<b>γ(N—H)</b>	762	748

3.2.4.2 Raman-Spektroskopie von **8**

Zur weiteren Charakterisierung von **8** wurde ein Raman Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 62 dargestellt.

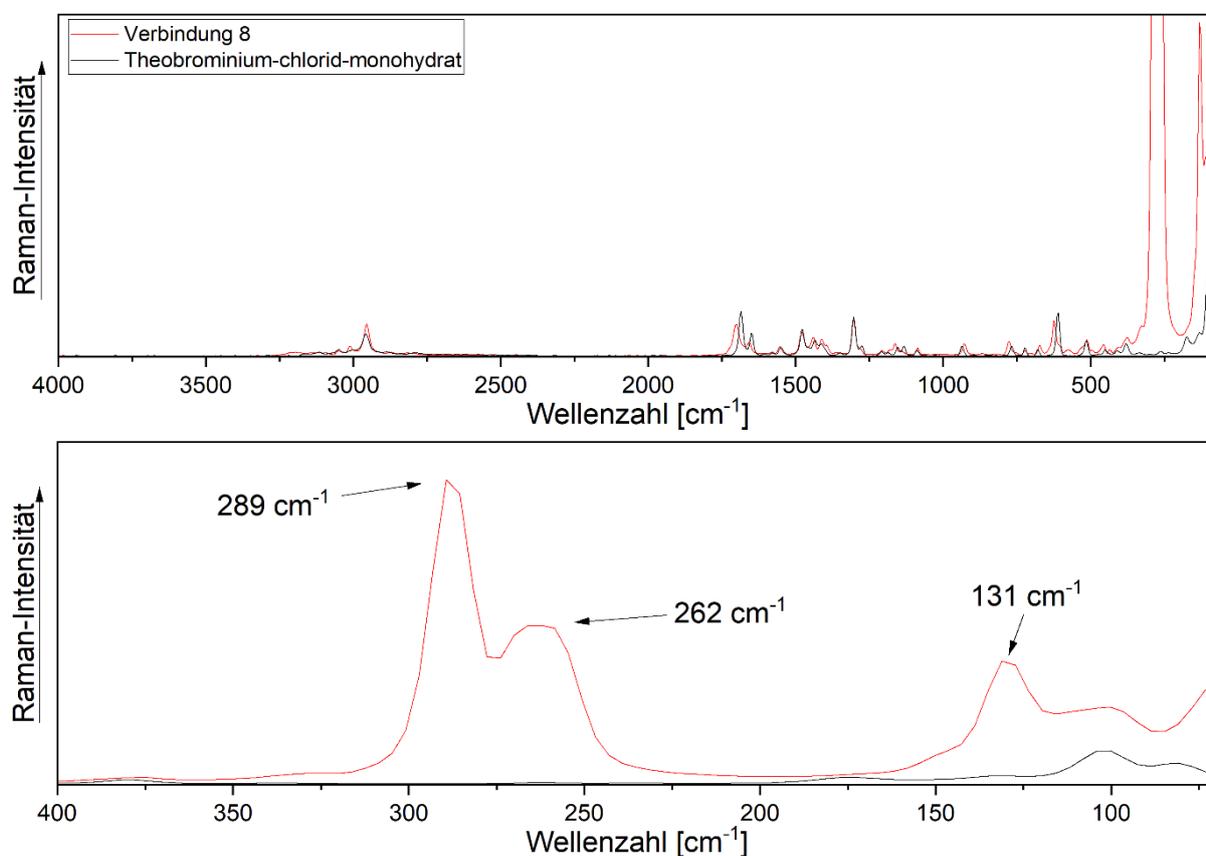


Abbildung 62: Raman-Spektrum von **8** (rot) und dem Edukt Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $70 \text{ cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von  $400 \text{ cm}^{-1}$  bis  $70 \text{ cm}^{-1}$  (unten).

Das Raman-Spektrum im Bereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  stimmt weitestgehend mit dem Spektrum des Edukts überein. Hier sind die charakteristischen Linien des Theobrominium-Kations zu finden, welche bereits in der Infrarot-Spektroskopie genauer charakterisiert wurden. Diese sind in Tabelle 31 zugeordnet.

Tabelle 31: Raman-Linien von **8** und Theobrominium-chlorid-monohydrat.

	Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat ( <b>4</b> ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Theobrominium-chlorid-monohydrat [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{C-H})$	2958	2958
$\nu(\text{C=O})$	1697	1685

## Eigene Ergebnisse

$\nu(\text{C}=\text{O})$	1643	1650
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1554	1550
$\nu(\text{N}-\text{H})$	671	678

Im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $70\text{ cm}^{-1}$  sind drei sehr starke Linien zu finden. Diese können eindeutig dem  $[\text{ICl}_4]^-$  Anion zugeordnet werden. Die sehr starke Linie bei  $289\text{ cm}^{-1}$  ist der symmetrischen I–Cl Streckschwingung ( $A_{1g}$ ) zuzuordnen. Die starke Bande bei  $131\text{ cm}^{-1}$  kann der Cl–I–Cl Deformationsschwingung ( $B_{1g}$ ) zugeordnet werden. Eine dritte Linie bei ca.  $262\text{ cm}^{-1}$  kann einer weiteren symmetrischen I–Cl Streckschwingung ( $B_{2g}$ ) zugeordnet werden.<sup>[175, 176]</sup>

### 3.4.2.3 Kristallstrukturanalyse von **8**

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte wie bereits in 3.1.1.4 beschrieben. Relevante Mess- und Strukturparameter sind in Tabelle 32 angegeben.

Tabelle 32: Mess- und Strukturparameter von **8**.

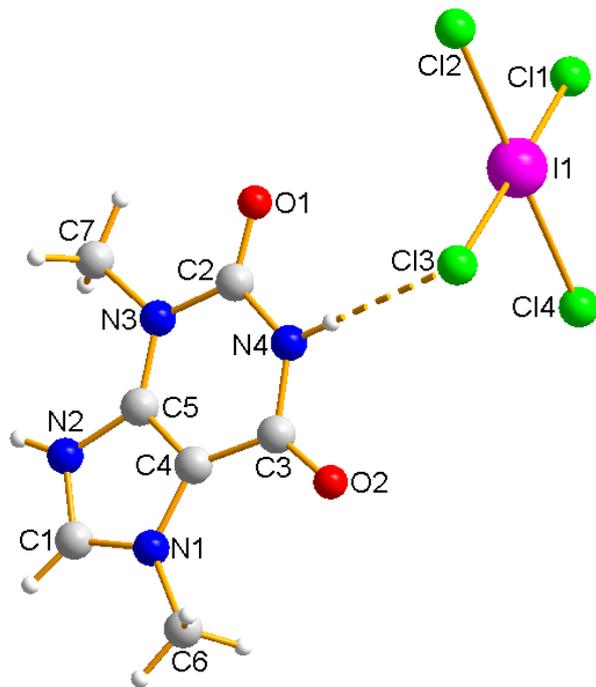
Verbindungsnummer	<b>8</b>	
Empirische Formel	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_4\text{IN}_4\text{O}_2$	
Molare Masse [g/mol]	449,88	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterparameter	$a = 8,9954(1)\text{ \AA}$	$\beta = 95,4040(1)^\circ$
	$b = 13,9649(2)\text{ \AA}$	
	$c = 11,7038(1)\text{ \AA}$	
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1463,7(3)	
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	23,938	
$2\theta_{\text{max}}$ [ $^\circ$ ]	134,98	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,04	
Temperatur [K]	104(2)	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	1,54184	
Gemessene Reflexe	21511	
Unabhängige Reflexe	2635	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	2635 / 0 / 178	
$\text{Goof}^{[a]}$	1,079	
Vollständigkeit bis $50^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0%	
$R_{\text{int}}$	0,0587	
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0328$ $wR_2 = 0,0919$	
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0329$ $wR_2 = 0,0920$	
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	1,49; -0,82	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

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

## Eigene Ergebnisse

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

Die asymmetrische Einheit von **8** besteht aus einem Theobrominium-Kation, sowie einem Tetrachloridoiodat-Anion. Alle Atome der asymmetrischen Einheit befinden sich in allgemeinen Lagen. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 63 dargestellt.



Die Theobrominium-Kationen bilden durch eine N–H···O-Wasserstoffbrückenbindung Ketten entlang der kristallografischen *a*-Achse aus, welche nach Etter als C(6) Motiv definiert werden können. Solche unendlichen linearen Ketten sind eines der beiden meist gefundenen Motive von Theophyllin-Bausteinen in Kristallstrukturen, was in einer umfangreichen Untersuchung verschiedener Theophyllin-Verbindungen gezeigt wurde.<sup>[152]</sup> Die Verkettung ist in Abbildung 64 dargestellt.

Abbildung 63: Gewählte asymmetrische Einheit von **8**.

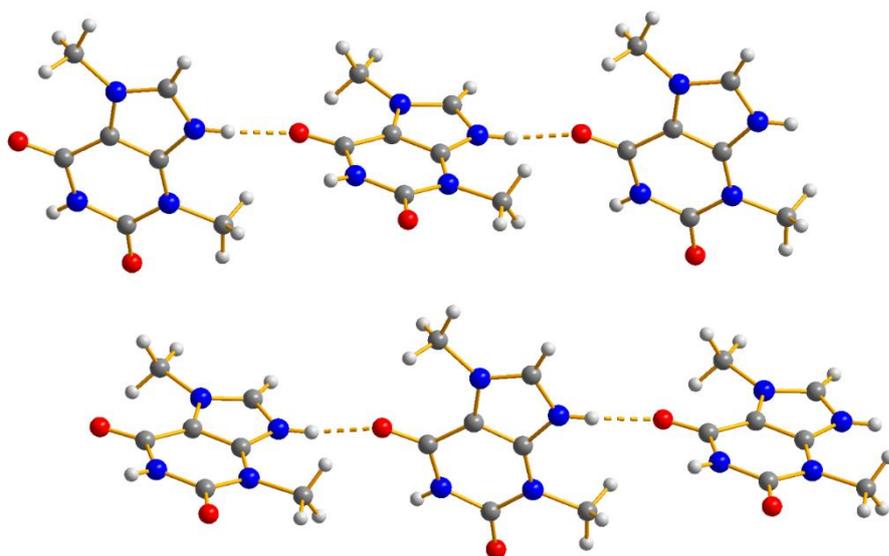


Abbildung 64: C(6) Kettenmotiv der Theobrominium-Kationen in **8**.

## Eigene Ergebnisse

Das Tetrachloridoiodat-Anion bildet eine N—H···Cl-Wasserstoffbrückenbindung zu einem Theobrominium-Kation aus. Der Donor-Akzeptor-Abstand dieser Wasserstoffbrückenbindung beträgt 3.294(3) Å und der Bindungswinkel 171(4)°. Anhand dieser Parameter kann diese Wasserstoffbrückenbindung als mäßig stark charakterisiert werden. Das Tetrachloridoiodat-Anion besitzt auch hier eine leicht verzerrte  $D_{4h}$  Symmetrie mit Abweichungen in den Bindungslängen. Dieses ist in Abbildung 65 dargestellt.

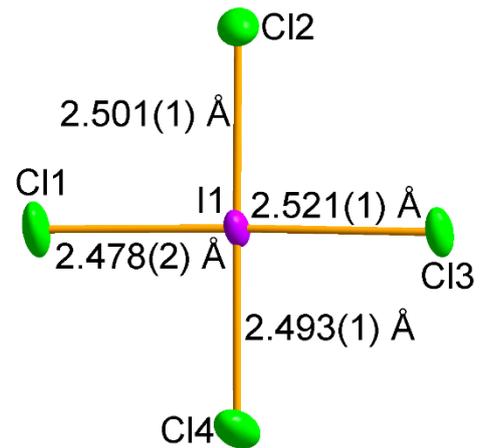


Abbildung 65: Tetrachloridoiodat-Anion in **8**.

Die Theobrominium-Kationen stehen innerhalb einer Kette gewinkelt mit einem Winkel von 86,78(7)° zueinander, wodurch sich zwischen zwei Theobrominium-Ketten rechteckige Lücken bilden, die jeweils von zwei Tetrachloridoiodat-Anionen besetzt werden. Dies kann als hexagonale Stabpackung identifiziert werden und ist in Abbildung 66 dargestellt.

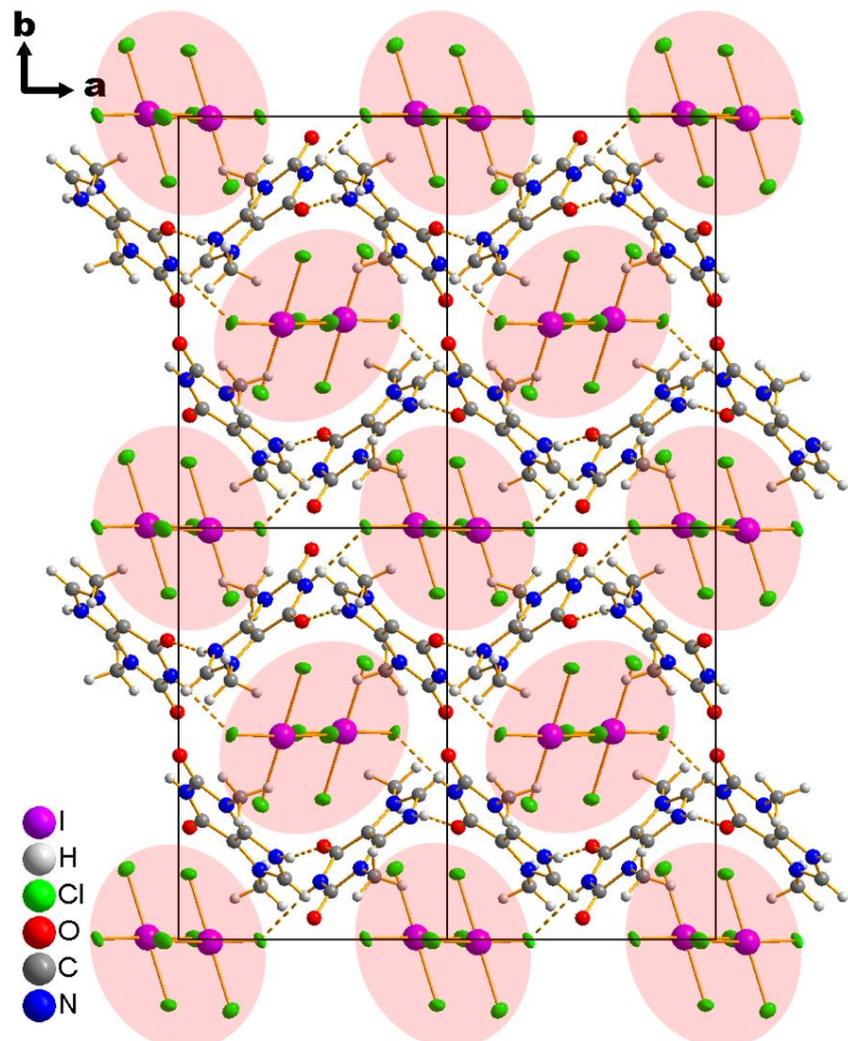


Abbildung 66: Festkörperstruktur von **8** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen  $c$ -Achse.

## 3.2.5 Strukturvergleich der Methylxanthinium-pentahalogenid-Salze

Die in diesem Kapitel dargestellten Strukturen der Methylxanthinium-Pentahalogenid-Salze lassen sich anhand der Geometrie der Anionen in zwei Kategorien aufteilen: V-förmige Pentahalogenid-Anionen und quadratisch planare Pentahalogenid-Anionen. Im Bereich der V-förmigen Pentahalogenid-Anionen wurden in vorhergegangenen Untersuchungen bereits zwei Verbindungen mit Theophyllinium-trichloridodiiodat (**V**) und Theobrominium-trichloridodiiodat (**VI**) synthetisiert, welche nun dem Vergleich dienen sollen und in der Betrachtung die Reihe erweitern. Eine wichtige Beobachtung sind die bisher fehlenden Coffeinium-Pentahalogenid-Salze. Trotz mehrerer Synthesversuche blieb die Herstellung dieser Substanzen ohne Erfolg. Es sind bisher vier Methylxanthinium-Salze mit V-förmigen Pentahalogeniden bekannt: Theophyllinium-trichloridodiiodat (**V**), Theobrominium-trichloridodiiodat (**VI**), Theophyllinium-tribromidodiiodat (**5**) und Theobrominium-tribromidodiiodat (**6**). Zum Vergleich der Kristallparameter sind zunächst die wesentlichen Parameter der Kristallstrukturanalysen dieser Verbindungen in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Mess- und Strukturparameter der Kristallstrukturanalysen von **5**, **6**, **V** und **VI**.

	<b>V</b>	<b>5</b>	<b>VI</b>	<b>6</b>
Name	Theophyllinium-trichloridodiiodat	Theophyllinium-tribromidodiiodat	Theobrominium-trichloridodiiodat	Theobrominium-tribromidodiiodat
Empirische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M [g · mol <sup>-1</sup> ]	541,33	674,71	541,33	674,71
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	8,409(2)	8,3658(3)	7,407(2)	7,45910(10)
<i>b</i> [Å]	10,811(2)	10,9139(3)	14,277(3)	14,3999(3)
<i>c</i> [Å]	17,685(4)	17,9279(4)	14,371(3)	14,4224(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90
$\beta$ [°]	97,75(3)	98,172(3)	101,86(3)	101,730(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1593,1(6)	1620,26(8)	1487,4(6)	1516,76(5)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> <sub>calc.</sub> [g · mol <sup>-1</sup> ]	2,26	2,76	2,42	2,95
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4,45	11,28	4,76	12,04
<i>T</i> [K]	293(1)	120(1)	173(1)	120(2)
$\lambda$ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
2 $\theta$ <sub>max</sub> [°]	54,99	55,00	55,00	50,48
Gemessene Reflexe	15304	22953	31401	17943

## Eigene Ergebnisse

Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3629	3702	3421	4758
Parameter	178	178	173	180
$R_{\text{int}}$	0,0689	0,0407	0,0559	0,0256
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0505	0,0262	0,0253	0,0691
$wR_2$ (alle Daten)	0,1150	0,0535	0,0587	0,1987
$S$	1,076	1,075	1,201	0,808
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	1,38; -1,37	0,76; -0,87	1,18; -1,18	2,78; -4,53
Diffraktometer	Oxford Diffraction Xcalibur E	Oxford Diffraction Xcalibur E	Oxford Diffraction Xcalibur E	Rigaku Synergy S
Vollständigkeit bis $2\theta$ [%]	99,7	100,0	99,9	100,0

Zunächst kann hier festgestellt werden, dass alle vier Substanzen in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisieren. Jeweils die beiden Theophyllinium-Salze, sowie die beiden Theobrominium-Salze weisen zudem nahezu gleiche Gitterparameter auf, allerdings sind die Gitterparameter im Vergleich von **5** und **V** zu **VI** und **6** signifikant unterschiedlich. Daher können die beiden Theophyllinium-Salze als isotyp beschrieben werden. Die beiden Theobrominium-Salze sind ebenfalls isotyp zueinander. Dies spricht für die These, dass die Kationen das strukturgebende Merkmal der Verbindungen bilden, während die Polyhalogenid-Anionen lediglich in den Lücken der ketten- oder wabenförmigen Muster der Kationen residieren. Aufgrund der leicht größeren Bromatome in den beiden Tribromidiodidat-Strukturen im Vergleich zu den Chloratomen in den Trichloridiodidat-Strukturen ist ein leicht höheres Volumen der Tribromidiodidat-Strukturen zu erwarten. Dieses ist sowohl bei den Theophyllinium-Salzen, als auch bei den Theobrominium-Salzen um ca.  $30 \text{ \AA}^3$  größer und entspricht somit den Erwartungen.

In allen vier Verbindungen bilden die Methylxanthinium-Kationen Dimer-Motive, welche in Abbildung 67 dargestellt sind.

## Eigene Ergebnisse

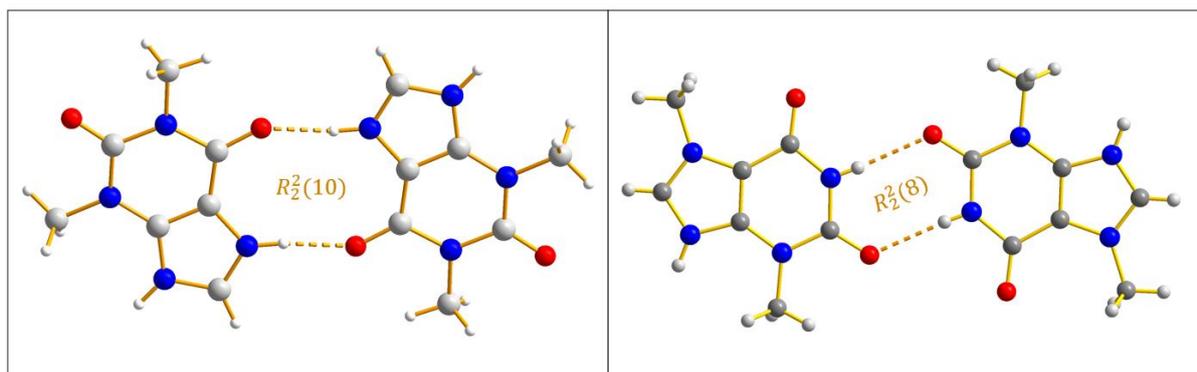


Abbildung 67: Dimer-Motive der Theophyllinium- und Theobrominium-Kationen in **5**, **6**, **V**, **VI**.

Durch die weitere Vernetzung der Methylxanthinium-Dimere sind in allen Strukturen dreidimensionale wabenförmige Strukturen zu erkennen, welche als Fischgrätmuster charakterisiert werden können. In allen vier Strukturen sind keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Anionen zu erkennen, d.h. die Anionen befinden sich in den Zwischenräumen der oben beschriebenen Struktur der Kationen. Da jedes Theophyllinium- und auch Theobrominium-Kation zwei Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und zwei Wasserstoffbrückenbindungsdonoren besitzt, bildet jedes Kation der Strukturen insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen aus, wobei jeweils zwei symmetrieäquivalent sind. Die Bindungslängen und -winkel dieser Wasserstoffbrückenbindungen sind zum Vergleich in Tabelle 34 eingetragen.

Tabelle 34: Bindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **V**, **5**, **VI** und **6**.

	<b>V</b>	<b>5</b>	<b>VI</b>	<b>6</b>
N—H···O (Å) (Dimer)	1,77(6)	1,72(5)	2,16(4)	2,05(1)
N—H···O (°) (Dimer)	165(6)	166(4)	175(4)	176,1(4)
N—H···O (Å) (Kette)	1,84(6)	1,76(4)	1,81(1)	1,807(6)
N—H···O (°) (Kette)	163(6)	175(3)	165,3(1)	165,0(4)

Hier kann festgestellt werden, dass die N—H···O-Wasserstoffbrückenbindung, welche die Methylxanthinium-Dimere miteinander kettenartig verknüpft, in allen vier Verbindungen

## Eigene Ergebnisse

nahezu identische Bindungslängen und -winkel aufweist. Die zweite Wasserstoffbrückenbindung, welche das charakteristische Dimer-Motiv in den Strukturen ausbildet, unterscheidet sich allerdings besonders anhand der Bindungslängen deutlich zwischen Theobrominium- und Theophyllinium-Kationen, was vermutlich auf die Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und -donoren im Kation selbst zurückzuführen ist.

Nachdem sich nun zunächst mit den Eigenschaften der Kationen in den hier beschriebenen Strukturen beschäftigt wurde, sollen nun auch noch die Anionen genauer charakterisiert werden. Dazu ist der Vergleich der Raman-Spektren, welche in Abbildung 68 gegeneinander aufgetragen sind, sinnvoll.

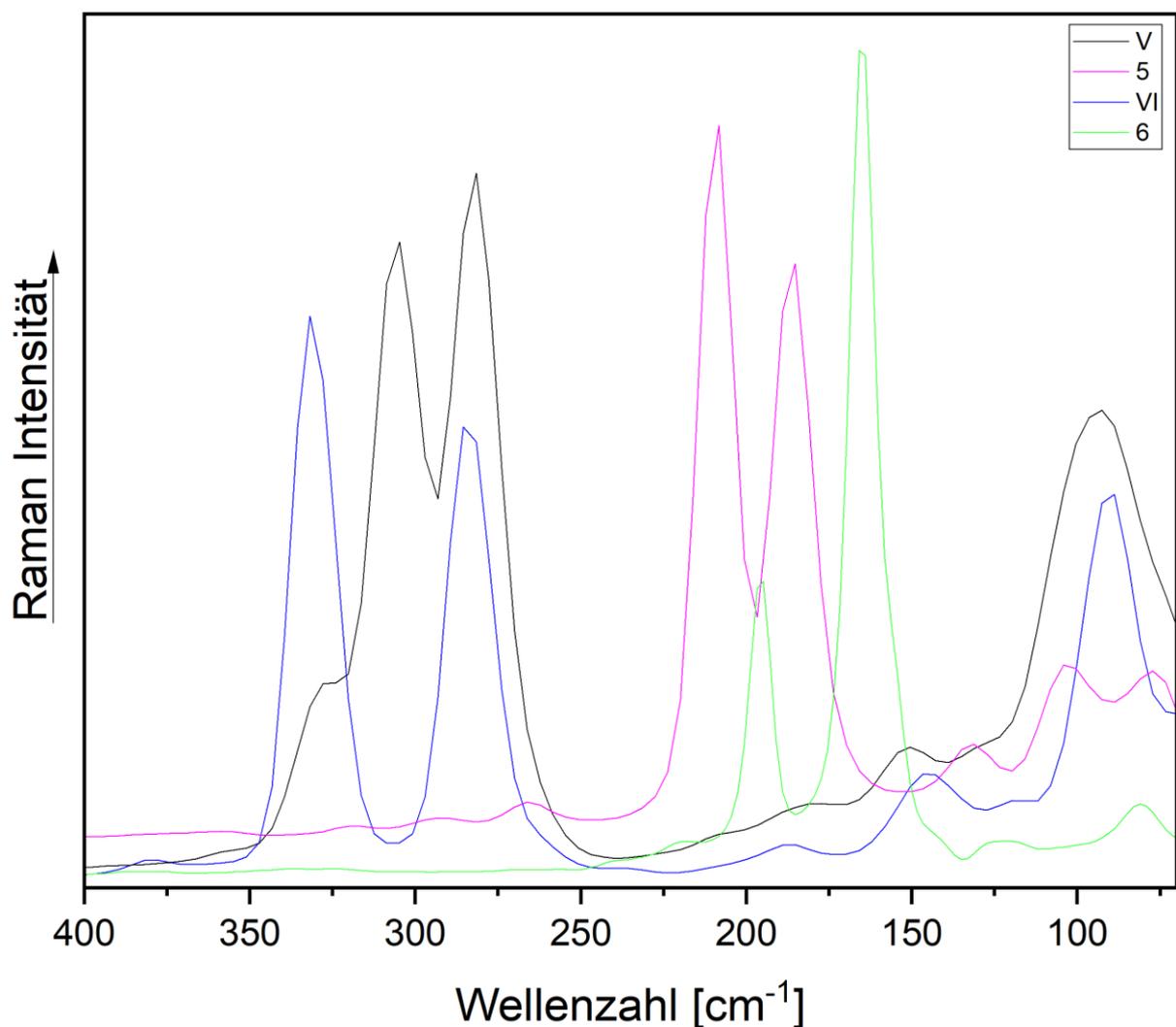


Abbildung 68: Raman-Spektren von **5**, **6**, **V** und **VI** im Bereich von 400 cm<sup>-1</sup> bis 70 cm<sup>-1</sup>.

Die beiden Trichloridiodat-Anionen weisen insgesamt drei charakteristische Linien in den Spektren auf. Die stärkste dieser Linien ist in beiden Strukturen bei 281 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Außerdem ist eine weitere mittelstarke Linie bei 92 cm<sup>-1</sup> bzw. 88 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die dritte

## Eigene Ergebnisse

charakteristische Linie ist in **VI** bei  $331\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu der Linie in **V** bei  $304\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Zwei literaturbekannte Verbindungen, welche  $[\text{I}_2\text{Cl}_3]^-$  Anionen beinhalten, wurden vor wenigen Jahren in der Dissertation von L. Mann<sup>[177]</sup> spektroskopisch charakterisiert und haben Linien bei  $324\text{ cm}^{-1}$  und  $306\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $308\text{ cm}^{-1}$  und  $298\text{ cm}^{-1}$  aufgezeigt. Dies stimmt sehr gut mit den hier gefundenen Ergebnissen überein. Die Linie bei  $92\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $88\text{ cm}^{-1}$  kann der I–Cl Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Salze mit Tribromidodiodat-Anionen weisen jeweils zwei sehr starke Linien bei  $208\text{ cm}^{-1}$  und  $185\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $196\text{ cm}^{-1}$  und  $165\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Linien können der symmetrischen und asymmetrischen Streckerschwingung des Anions zugeordnet werden. Eine theoretische Berechnung der Raman-Linien des  $[\text{I}_2\text{Br}_3]^-$  Anions führte zu zwei Linien bei  $198\text{ cm}^{-1}$  und  $182\text{ cm}^{-1}$ , was gut mit den hier gefundenen Linien übereinstimmt.<sup>[177]</sup>

### 3.3 Eigene Ergebnisse III

Auch die Synthese und der Einbau von höheren heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen, sowie die Synthese anderer Halogenid-Cokristalle, -Addukte, molekularer Additionsverbindungen und auch Salze wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Ergebnisse dieser Synthesen sind in diesem Kapitel beschrieben.

#### 3.3.1 Synthese und Charakterisierung von Theophyllin–Iod (2/1) $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{I}_2$ (**9**)

Zur Herstellung des Cokristalls von Theophyllin mit Iod wird reines Theophyllin in verdünnter Iodwasserstoffsäure mit Iod versetzt. Das verschlossene Pillenglas wird bei  $5\text{ °C}$  in den Kühlschrank gestellt. Nach einem Tag sind violette Kristalle entstanden.

3.3.1.1 IR-Spektroskopie von **9**

Zur ersten Charakterisierung von **9** wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 69 dargestellt.

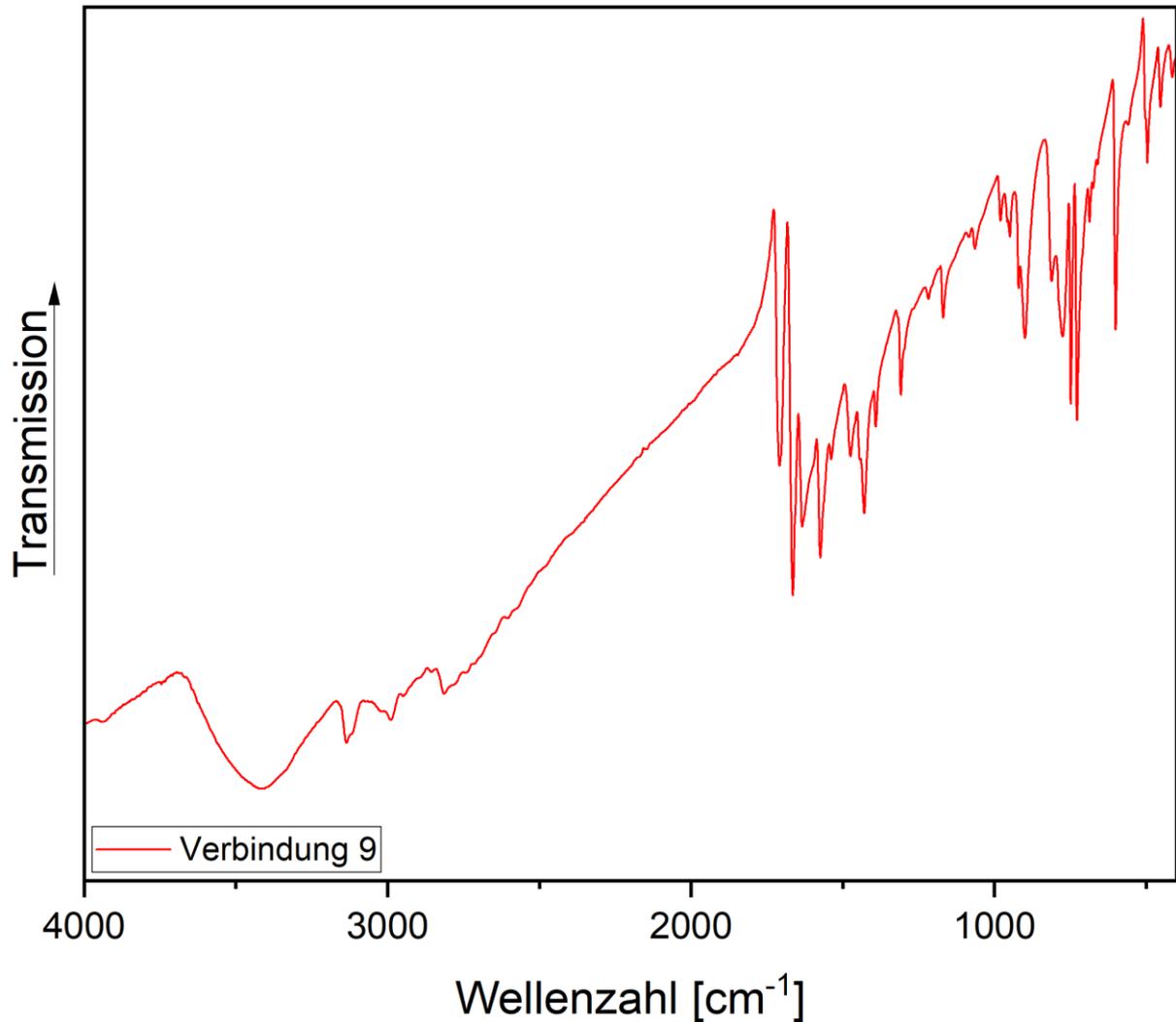


Abbildung 69: Infrarot-Spektrum von **9** im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Es können einzelne Banden charakteristischen Schwingungen zugeordnet werden. Ein leichter Wasserbauch ist bei 3413 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Auch einige charakteristische Schwingungen des Theophyllin-Moleküls sind zu erkennen. Besonders die starken Banden der C=O-Valenzschwingungen bei 1707 cm<sup>-1</sup> und 1664 cm<sup>-1</sup> sind hier eindeutig zuzuordnen. Auch weitere schwächere Banden des IR-Spektrums von **9** sind dem Theophyllin-Molekül zuzuordnen.

3.3.1.2 Raman-Spektroskopie von **9**

Zur weiteren Charakterisierung von **9** wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 70 dargestellt.

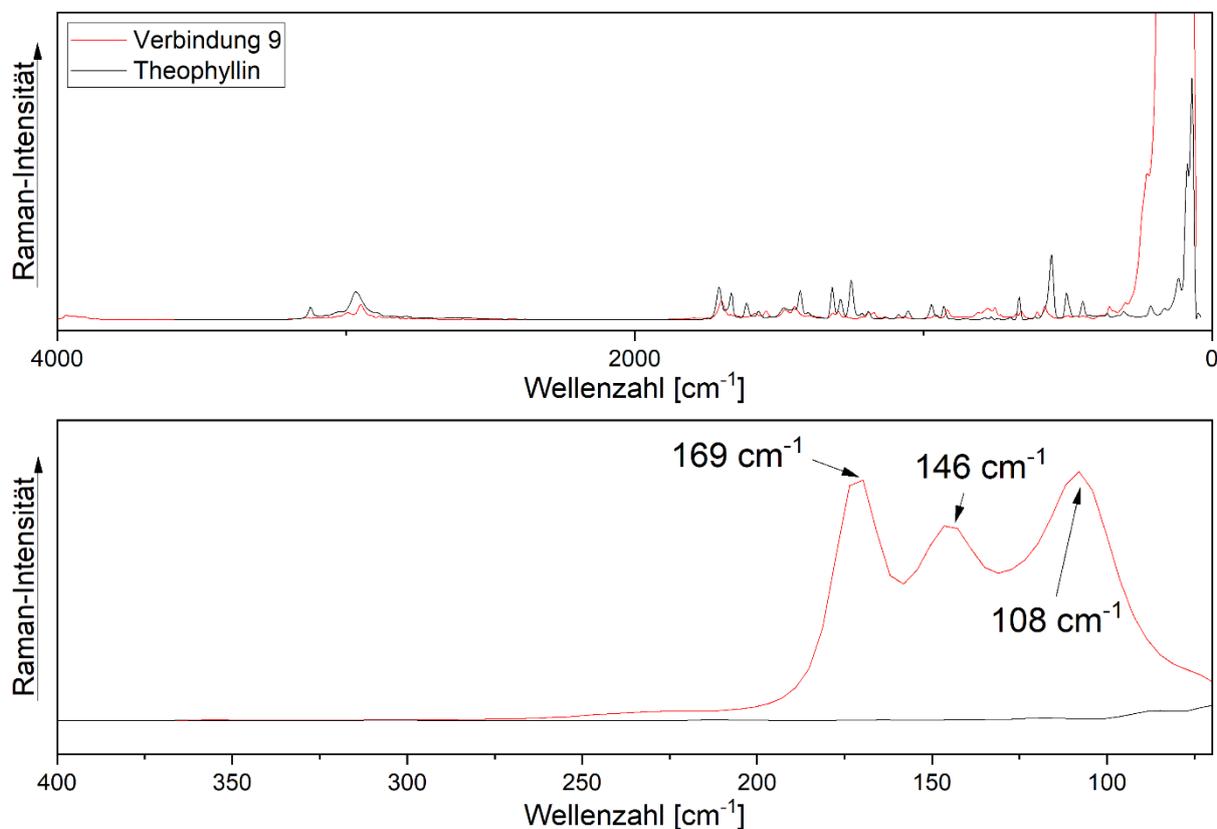


Abbildung 70: Raman-Spektrum von **9** (rot) und Theophyllin (schwarz) im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (unten).

Im Raman-Spektrum von **9** sind zwischen 4000  $\text{cm}^{-1}$  und 400  $\text{cm}^{-1}$  die typischen Linien des Theophyllins zu erkennen, welche auch im Eduktspektrum zu sehen sind. Diese sind in Tabelle 35 zugeordnet.

Tabelle 35: Zuordnung der Raman-Linien von **9** und Theophyllin.

	Theophyllin-Iod (2/1) ( <b>9</b> ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Theophyllin [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{C-H})$	2942	2958
$\nu(\text{C=O})$	1700	1708
$\nu(\text{C=N})$	1538	1565
$\gamma(\text{N-H})$	659	667
$\nu(\text{I-I})$	169, 146, 108	

## Eigene Ergebnisse

Besonders prägnant sind die Linien bei  $169\text{ cm}^{-1}$ ,  $146\text{ cm}^{-1}$  und  $108\text{ cm}^{-1}$ . Genauer ist die Linie bei  $169\text{ cm}^{-1}$  der Streckschwingung des  $\text{I}_2$ -Moleküls zuzuordnen.<sup>[178]</sup> Die Linie bei  $108\text{ cm}^{-1}$  ist der symmetrischen Streckschwingung von  $[\text{I}_3]^-$ -Anionen, welche vermutlich durch anhaftende Mutterlauge hervorgerufen wird.

### 3.3.1.3 Kristallstrukturanalyse von **9**

Zur genaueren Untersuchung der Struktur wurde eine Kristallstrukturanalyse von **9** durchgeführt. Relevante Messparameter sind Tabelle 36 zu entnehmen.

Tabelle 36: Mess- und Strukturparameter von **9**.

Verbindungsnummer	<b>9</b>	
Empirische Formel	$\text{C}_7\text{H}_8\text{IN}_4\text{O}_2$	
Molare Masse [g/mol]	307,07	
Kristallfarbe	violett	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterparameter	$a = 6,0794(1)\text{ \AA}$	$\beta = 99,973(2)^\circ$
	$b = 16,9054(3)\text{ \AA}$	
	$c = 9,2013(2)\text{ \AA}$	
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	931,37(3)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,41	
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	50,48	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,190	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0,71073	
Gemessene Reflexe	47987	
Unabhängige Reflexe	5084	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	6072 / 0 / 147	
$\text{Goof}^{\text{[a]}}$	1,04	
Vollständigkeit bis $50^\circ$ ( $2\theta$ )	100,0%	
$R_{\text{int}}$	0,0448	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0259$ $wR_2 = 0,0528$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0344$ $wR_2 = 0,0553$	
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	2,98; -0,89	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

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

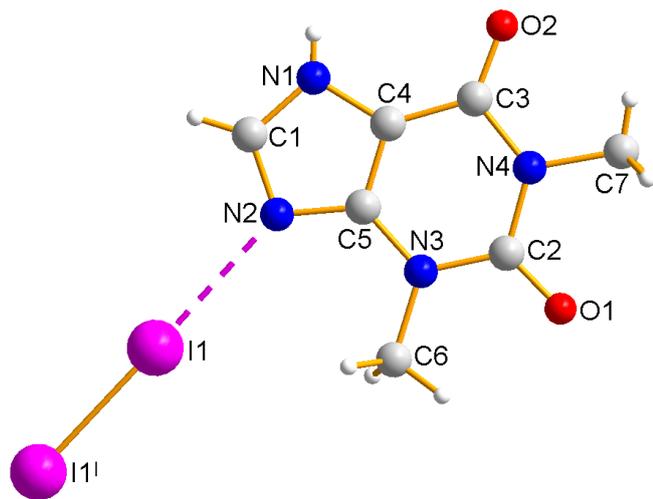
$$\text{[b]} wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum (wF_o^2)}} \quad w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2 + 2 \cdot (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2 \cdot F_o^2}{3} \quad \text{[c]} R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Die asymmetrische Einheit von **9** besteht aus einem Theophyllin-Molekül, sowie einem halben Iod-Molekül. Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Strukturen ist diese Verbindung somit kein Salz, sondern eine molekulare Additionsverbindung mit einem Halogen-Molekül. Genauer

## Eigene Ergebnisse

kann diese Verbindung als *N*-Donoraddukt von Iod beschrieben werden. Ähnliche *N*-Donoraddukte mit Iod sind bereits literaturbekannt.<sup>[179, 180]</sup>

Der N1—I1 Abstand liegt mit 2,889(1) Å deutlich innerhalb des Van-der-Waals-Kriteriums, wodurch diese intermolekulare Interaktion als Halogenbindung charakterisiert werden kann. Die Theophyllin-Moleküle bilden auch in dieser Struktur durch zwei



symmetrieäquivalente Wasserstoffbrückenbindungen das typische Dimer-

Abbildung 71: Gewählte asymmetrische Einheit von **9**. Symmetriecodierung: (I)  $-x, -y, 1-z$ .

Motiv aus, welches laut Etter als  $R_2^2(10)$ -Ringsystem beschrieben werden kann. Durch die Halogenbindung zum Iod-Molekül, welche aus Gründen der Symmetrie von jeweils einem Iod-Molekül zu zwei unterschiedlichen Theophyllin-Molekülen, die nicht derselben Dimer-Einheit angehören, ausgebildet wird, werden je zwei Theophyllin-Dimere miteinander verbunden. Dadurch bilden sich kettenartige Strukturen entlang der kristallografischen *b*-Achse, welche in Abbildung 72 dargestellt sind.

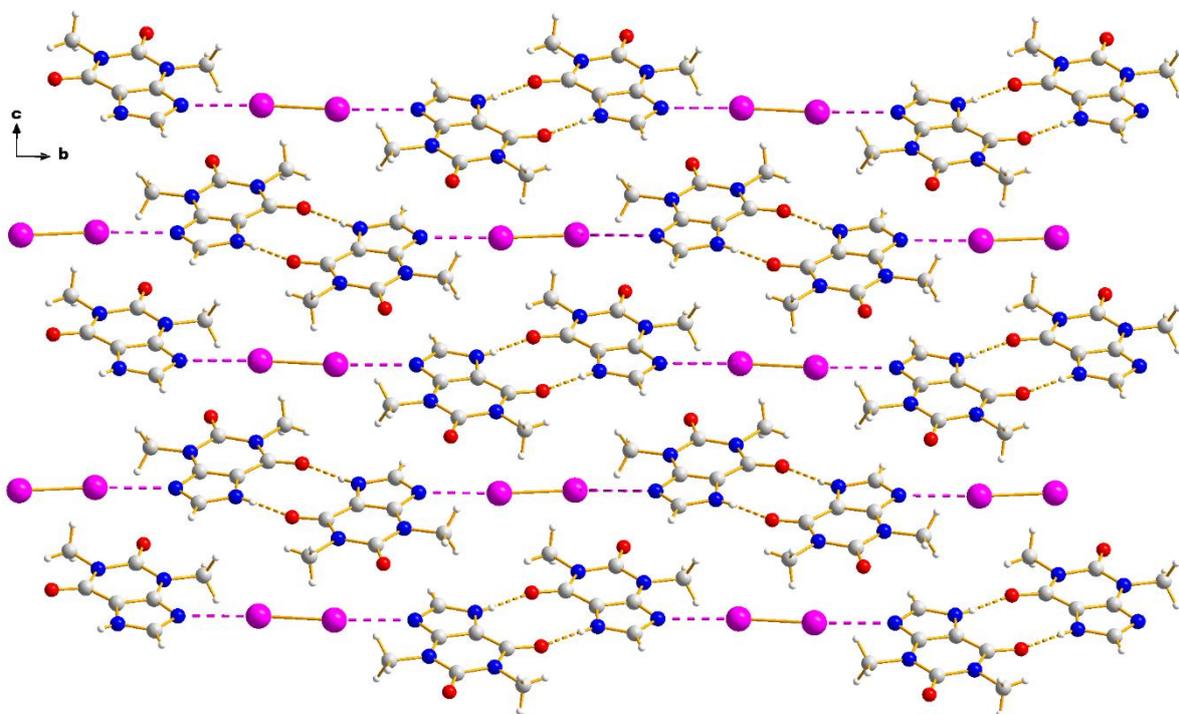
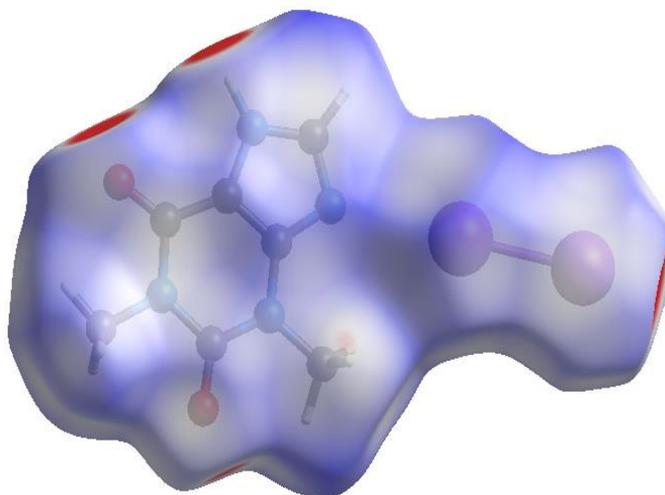


Abbildung 72: Festkörperstruktur von **9** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen *a*-Achse.

## 3.3.1.4 Theoretische Rechnung

Aufgrund der interessanten Bindungsverhältnisse liegt die Vermutung nahe, dass das Theophyllin-Dimermotiv eine große strukturgebende Rolle spielt. Daher wurden theoretische Rechnungen durchgeführt, welche diese Annahme genauer untersuchen sollen. Die fortführenden theoretischen Rechnungen wurden von Frau Irina Konovalova durchgeführt.

Zunächst wurde dazu die Hirshfeld-Oberfläche von **9** mit Hilfe von Crystal Explorer 17.5<sup>[181]</sup> erstellt. Diese ist in Abbildung 73 dargestellt. Die molekularen Hirshfeld-Oberflächen wurden mit einer hohen Oberflächenauflösung mit den dreidimensionalen  $d_{\text{norm}}$  Oberflächen, dargestellt durch eine feste Farbskala von 0,712 (rot) bis 2,622 (blau), aufgezeigt. Es sind fünf rote Punkte



in den  $d_{\text{norm}}$  Oberflächen zu erkennen, welche sich an den Atomen befinden, die an intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt sind. Diese Interaktionen sind in Tabelle 37 aufgelistet.

Tabelle 37: Geometrische Charakteristika und Symmetrieeoperationen der intermolekularen Wechselwirkungen in **9**.

Interaktion	Symmetrieeoperation	Geometrische Charakteristika	
		H...A [Å]	D—H...A [°]
N2—H1...O2	1-x, 1-y, 1-z	1,923	170
C1—H2...O1	1-x, 1-y, 1-z	2,4	156
C6—H3A...O1	1-x, 1-y, 1-z	2,675	142
C6—H3B...C1	-1+x, y, z	2,819	141
N1...I1	x, y, z	2,889	177
O2...C3	1-x, 1-y, 1-z	3,214	

## Eigene Ergebnisse

Die Fingerprint-Plots der Interaktionen sind in Abbildung 74 dargestellt.

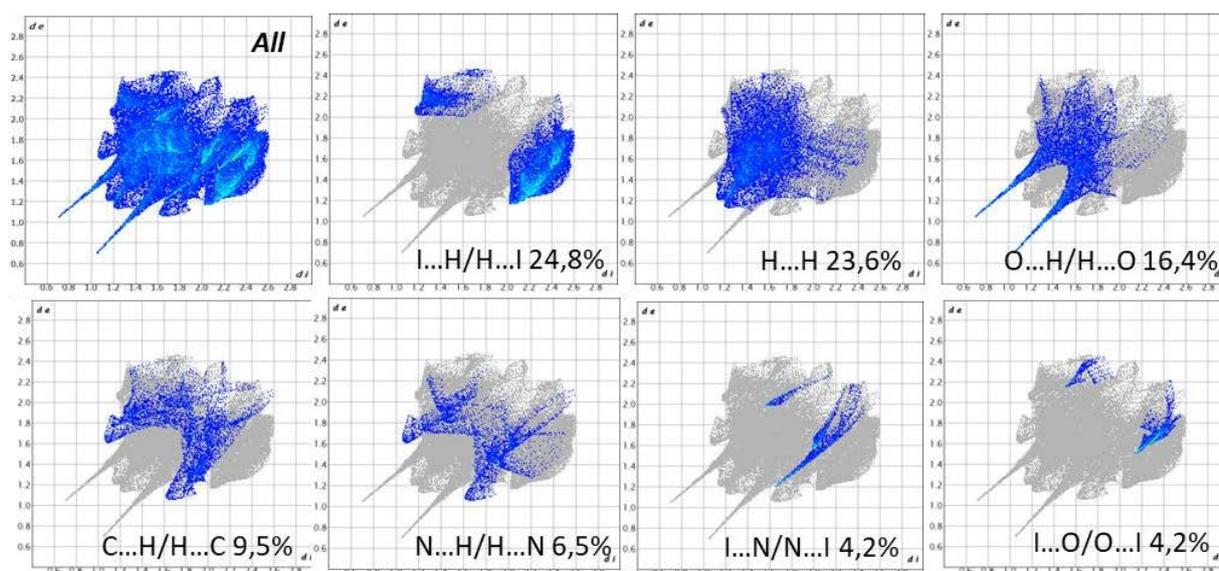


Abbildung 74: Fingerprint-plots von **9**.

Eine effektive Methode der Strukturanalyse ist die Untersuchung von paarweisen Interaktionsenergien unter Molekülen anstatt der Untersuchung von geometrischen Charakteristiken von intermolekularen Wechselwirkungen.<sup>[182]</sup> Dies enthüllt die stärkste Interaktion dieser Verbindung innerhalb des Theophyllin-Dimers mit einer berechneten

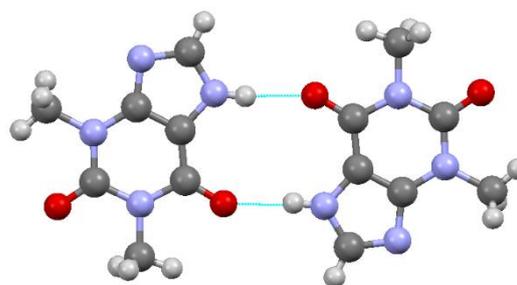


Abbildung 75: Dimer-Motiv in **9**.

Energie von 13 kcal/mol, welche doppelt so stark ist wie die stärkste Interaktionsenergie des einfachen Theophyllin-Moleküls mit einem benachbarten Molekül. Daher kann die Dimer-Einheit, welche durch N–H...O Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft ist, als eine Baueinheit dieser Struktur charakterisiert werden. Diese ist in Abbildung 75 dargestellt. Die berechneten Interaktionsenergien, sowie die Zuordnung dieser sind Tabelle 38 zu entnehmen. Die Interaktionsenergien wurde mit dem B97-D3/Def2-TZVP Dichtefunktional berechnet. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm ORCA 5.0 durchgeführt.<sup>[183]</sup>

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 38: Symmetrioperationen, Interaktionsenergie der Basis-Baueinheit mit benachbarten ( $E(\text{int})$ ) mit den höchsten Werten (mehr als 5 % gesamte Interaktionsenergie), Bindungstyp und Beitrag dieser Energie zur gesamten Interaktionsenergie (in %).

Dimer	Symmetrieoperation	$E(\text{int})$ [kcal/mol]	Beitrag zur ges. Interaktionsenergie [%]	Interaktion
Th_d1	$-1-x, 1-y, 1-z$	-13.4	9,9	$\text{C}\cdots\text{O}$ 3.21 Å, Dispersion
Th_d2	$1-x, 1-y, 1-z$	-13.4	9,9	$\text{C}\cdots\text{O}$ 3.21 Å, Dispersion
Th_d3	$x, y, z$	-9.9	7,3	$\text{I}\cdots\text{N}$ 2.89 Å, 177°
Th_d4	$x, 1+y, z$	-9.9	7,3	$\text{I}\cdots\text{N}$ 2.89 Å, 177°
Th_d5	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	-5.8	4,3	$\text{C4-H}\cdots\text{N1}$ 2.72 Å, 166°
Th_d6	$-x, -1/2+y, 3/2-z$	-5.8	4,3	$\text{C4-H}\cdots\text{N1}$ 2.72 Å, 166°
Th_d7	$-x, 1/2+y, 3/2-z$	-5.8	4,3	$\text{C4-H}\cdots\text{N1}$ 2.72 Å, 166°
Th_d8	$-x, 1/2+y, 1/2-z$	-5.8	4,3	$\text{C4-H}\cdots\text{N1}$ 2.72 Å, 166°
Th_d9	$-x, 1/2+y, 1/2-z$	-5.1	3,8	$\text{I}\cdots\text{N3}(\pi)$ 2.89 Å, 177°
Th_d10	$-x, 1/2+y, 3/2-z$	-5.1	3,8	$\text{I}\cdots\text{N3}(\pi)$ 2.89 Å, 177°

Der nächste Schritt der Analyse wurde dann die Konstruktion der ersten Koordinationssphäre des separierten Dimers. Dieser ist von insgesamt 14 benachbarten Dimeren mit einer gesamten Interaktionsenergie von -63,4 kcal/mol umgeben und bildet die stärksten Interaktionen mit zwei unterschiedlichen Dimeren. Die zwei

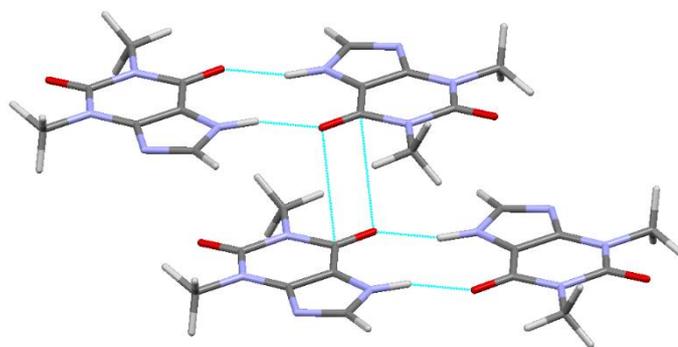


Abbildung 76: Gestapelte Dimere mit der stärksten Interaktion (Th\_d1 und Th\_d2).

stärksten Interaktionen der Basis-Baueinheit sind als  $\pi\cdots\pi$  Interaktionen zwischen Carbonylgruppen zu charakterisieren (Th\_d1 und Th\_d2) und sind in Abbildung 76 graphisch dargestellt. Die restlichen Interaktionsenergien der Basis-Baueinheit innerhalb dieser Säule betragen -26,8 kcal/mol. Jede dieser Säulen ist von 8 benachbarten Säulen umgeben: vier Theophyllin Säulen und vier Iod-Säulen (Abbildung 77c).

## Eigene Ergebnisse

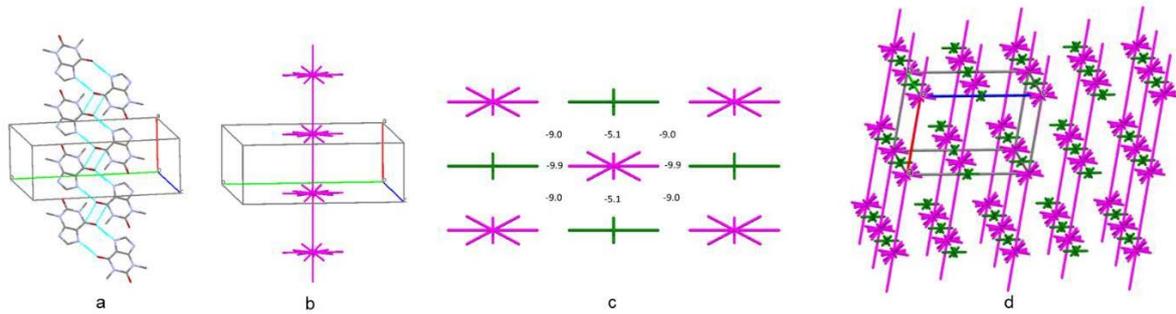


Abbildung 77: Säule entlang der kristallografischen *a*-Achse als ‚Basic Structural Motif‘ (BSM), dargestellt als Packungsmuster der Moleküle (a) und Energie-Vektor-Diagramme (b) und Packungsmuster der Säulen dargestellt als Energie-Vektor-Diagramme entlang der kristallografischen *c*-Achse (c) und kristallografischen *b*-Achse (d). Theophyllin-Moleküle sind in den Energie-Vektor-Diagrammen pink dargestellt und Iod-Moleküle grün.

Die Interaktionsenergien zwischen Säulen, welche durch schwächere I⋯N( $\pi$ ), und C–H⋯N Interaktionen verbunden sind, sind vergleichsweise ähnlich (Abbildung 77c). Aus diesem Grund kann diese Struktur anhand der theoretischen Rechnungen als säulenförmig beschrieben werden, wobei eine einzige Säule als Hauptstrukturmotiv der Kristallstruktur fungiert.

Zur genaueren Charakterisierung der I⋯N und C–H⋯N Wechselwirkungen wurde noch die Elektronendichteverteilung im Theophyllin-Iod-Theophyllin-Trimer in **9** berechnet. Die Berechnung der Energien erfolgte über die korrelierte Espinosa Gleichung.<sup>[184]</sup> Dies ist in Abbildung 78 dargestellt.

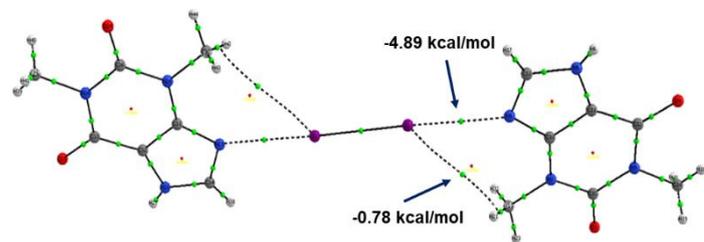


Abbildung 78: Molekulargraph der Elektronendichteverteilung der I⋯N und C4–H⋯N1 Interaktionen im Theophyllin-Iod-Theophyllin-Trimer in **9** berechnet über die korrelierte Espinosa-Gleichung.

Zudem wurde auch noch das elektrostatische Potenzial des Iod-Moleküls in **9** auf M06-2X/def2TZVP-Niveau der Theorie berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 79 dargestellt.

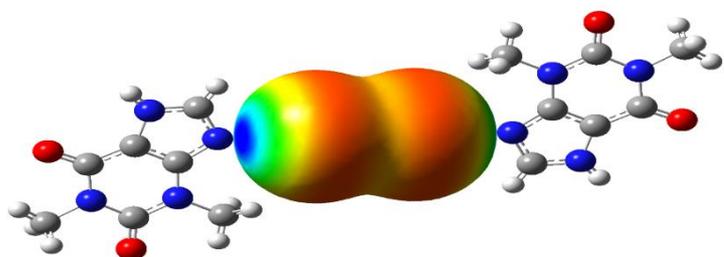


Abbildung 79: Elektrostatisches Potenzial des Iod-Moleküls in **9** berechnet über M06-2X/def2TZVP.

### 3.3.2 Synthese und Charakterisierung von Coffeinium-bromidochloridoiodat ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$ )IBrCl (**10**)

Zur Herstellung von Coffeinium-bromidochloridoiodat wird Coffeinium-chlorid in konz. Salzsäure vollständig unter moderatem Erhitzen gelöst. Dann wird Iodmonochlorid und Iodmonobromid hinzugegeben. Das verschlossene Pillenglas wird bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach mehreren Wochen sind orangefarbene Kristalle entstanden.

#### 3.3.2.1 Raman-Spektroskopie von **10**

Zur Charakterisierung von **10** wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 80 dargestellt.

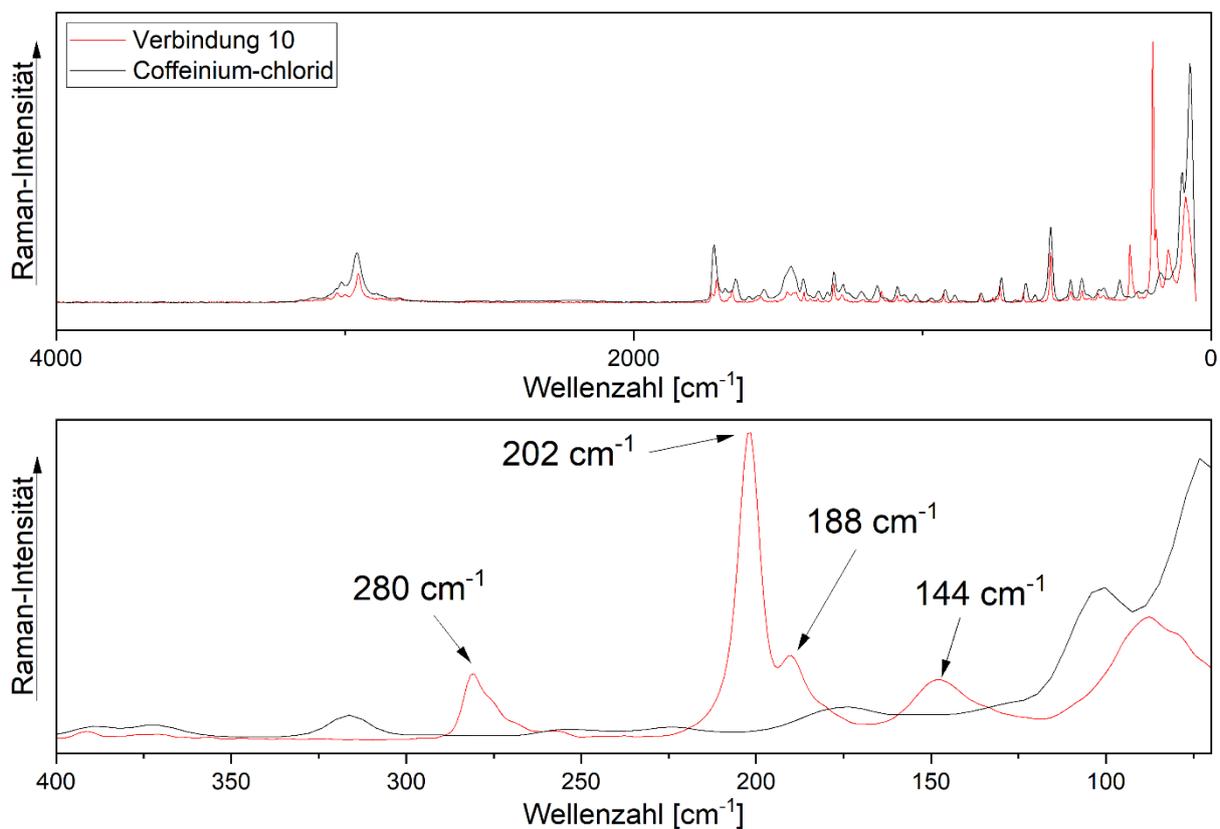


Abbildung 80: Raman-Spektrum von **10** (rot) und Coffeinium-chlorid (schwarz) im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (oben) und im Bereich von 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 70  $\text{cm}^{-1}$  (unten).

Im Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 400  $\text{cm}^{-1}$  sind die charakteristischen Banden des Coffeinium-Kations zu erkennen, welche auch im Eduktspektrum von Coffeinium-chlorid zu sehen sind. Diese sind in Tabelle 39 zugeordnet.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 39: Zugeordnete Raman-Linien von **1** und Coffeinium-chlorid.

	<b>Coffeinium- bromidochloridoiodat (1) [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Coffeinium-chlorid [cm<sup>-1</sup>]</b>
<b>v(C–H)</b>	3020, 2949	3012, 2954
<b>v(C2=O)</b>	1708	1720
<b>v(C6=O)</b>	1654	1646
<b>v(C–C)</b>	1598	1600
<b>v(C=N)</b>	1551	1546
<b>γ(N–H)</b>	732	725
<b>v(I–Cl)</b>	280	
<b>v(I–Br)</b>	202, 188	

Besonders interessant ist der Bereich zwischen 400 cm<sup>-1</sup> und 70 cm<sup>-1</sup>, in welchem die Raman-Linien des Anions zu finden sind. Eine starke Linie bei 280 cm<sup>-1</sup> kann der symmetrischen Streckschwingung der I–Cl-Bindung zugeordnet werden.<sup>[185]</sup> Zudem ist eine sehr starke Linie bei 202 cm<sup>-1</sup>, sowie eine deutlich schwächere Linie bei 188 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Diese können der symmetrischen Streckschwingung der I–Br-Bindung zugeordnet werden und sind im Vergleich zu ähnlichen Strukturen, die eine I–Br-Bindung beinhalten, zu höheren Wellenzahlen verschoben.<sup>[186, 187]</sup> Dies lässt eine erste Vermutung aufstellen, dass diese Verbindung drei verschiedene Halogene beinhaltet.

## Eigene Ergebnisse

### 3.3.2.2 Kristallstrukturanalyse von **10**

Zur weiteren Charakterisierung von **10** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die relevanten Mess- und Strukturparameter sind Tabelle 40 zu entnehmen.

Tabelle 40: Mess- und Strukturparameter von **10**.

Verbindungsnummer	<b>10</b>	
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BrClIN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse [g/mol]	437,37	
Kristallfarbe	Orange	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterparameter	a = 8,8263(3) Å	β = 92,284(3)°
	b = 10,6830(4) Å	
	c = 14,1788(4) Å	
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1335,88(8)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	24,18	
2θ <sub>max</sub> [°]	134,9	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,17	
Temperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	1,54184	
Gemessene Reflexe	11659	
Unabhängige Reflexe	2406	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	2406 / 0 / 161	
Goof <sup>[a]</sup>	1,075	
Vollständigkeit bis 50° (2θ)	99,8%	
R <sub>int</sub>	0,787	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] <sup>[b, c]</sup>	R <sub>1</sub> = 0,0590 wR <sub>2</sub> = 0,1393	
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0606 wR <sub>2</sub> = 0,1395	
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1,56; -1,37	
Diffraktometer	Rigaku Synergy S	

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

## Eigene Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit von **10** besteht aus einem Coffeinium-Kation und einem Bromidochloridoiodat-Anion. Sowohl die Brom-Lage, als auch die Chlor-Lage sind mit nur 85% besetzt und die restlichen 15% sind durch das jeweils andere Atom besetzt. Die Atome befinden sich alle in allgemeinen Lagen. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 81 dargestellt.

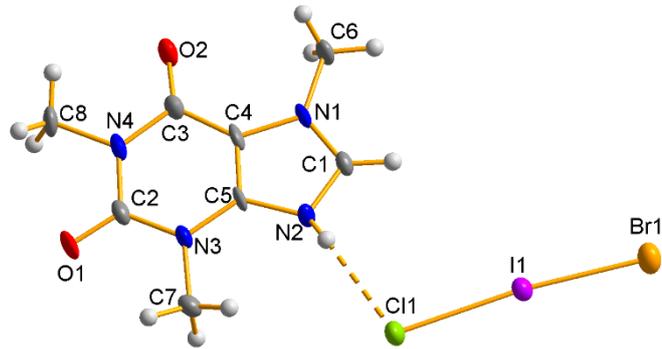


Abbildung 81: Gewählte asymmetrische Einheit von **10**.

Jeweils ein Coffeinium-Kation bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Anion aus. Ähnlich wie in der Struktur des Coffeinium-dichloridoiodat (**I**) ist diese Wasserstoffbrückenbindung die einzige starke intermolekulare Wechselwirkung dieser Struktur und es ist keine Vernetzung der Kationen durch Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen. Die Wasserstoffbrückenbindung zum Anion wird hierbei offensichtlich stark bevorzugt zu dem auf der bevorzugten Chlor-Atomlage ausgebildet, was mit den Ergebnissen aus Teil 1 dieser Arbeit im Einklang steht. Auch in dieser Struktur finden sich trotz fehlender Wasserstoffbrückenbindungen Coffeinium-Ketten entlang der kristallografischen *a*-Achse, während sich die Anionen in den resultierenden Lücken der Ketten befinden. Dies ist in Abbildung 82 dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

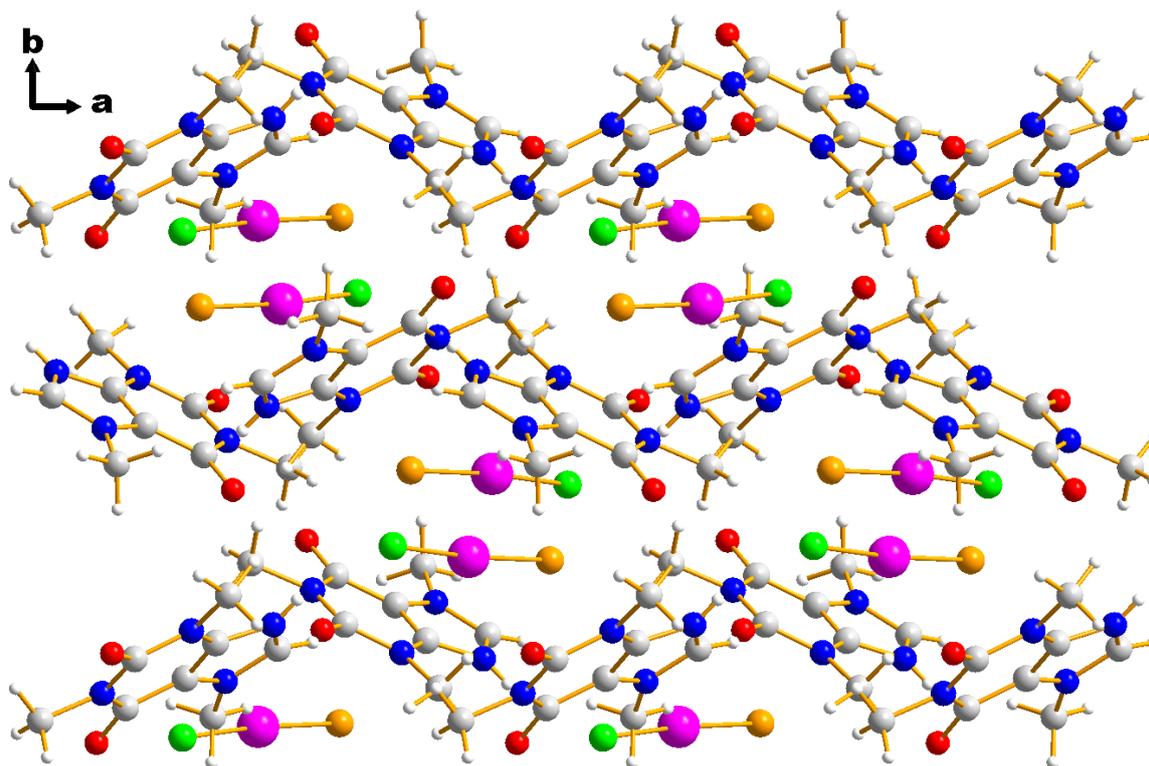


Abbildung 82: Festkörperstruktur von **10** in Blickrichtung entgegen der kristallografischen c-Achse.

Bei genauerer Betrachtung der Bindungslängen des Anions fällt auf, dass die I–Cl\* Bindungslänge länger ist als die I–Br\* Bindungslänge. Erwartungsgemäß sollte dies nicht der Fall sein. Auch im Vergleich zu den zuvor charakterisierten Verbindungen aus dem Unterkapitel

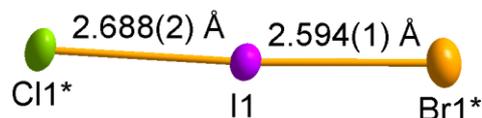


Abbildung 83: Darstellung des Anions in **10** unter Angabe der Bindungslängen.

Eigene Ergebnisse I ist die I–Cl\* Bindungslänge deutlich länger als die I–Cl Bindungslänge in vergleichbaren Strukturen, während die I–Br\* Bindungslänge deutlich kürzer als in den Vergleichsstrukturen ist. Die Bindungssituation ist jedoch sehr speziell. Sie ist vergleichbar mit der Bindungssituation der  $[I_3]^-$  Anionen im 1,8-Diaminiumoctan-bis(triiodid), bei welcher starke ladungsgestützte Wasserstoffbrückenbindungen das Anion verzerren.<sup>[73]</sup> Durch die bevorzugte Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen des Cl1\* Atoms kann dieser Fund erklärt werden. Die Bindungslängen des Anions sind Abbildung 83 zu entnehmen.

### 3.3.3 Synthese und Charakterisierung der nicht stöchiometrischen Verbindung im System Theobromin/ $\text{ICl}/\text{I}_2/[\text{ICl}_2]^-$ ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2$ ) $_2\text{Cl}_{4,3}\text{I}_{4,7}$ (**11**)

Zur Synthese von **11** wird Theobrominium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Dann wird gelöstes Iodmonochlorid in Salzsäure im Überschuss zugegeben und die entstandene Suspension wird unter leichtem Erwärmen bis zum vollständigen Auflösen gerührt. Anschließend wird Iod hinzugegeben und erneut gerührt. Das verschlossene Pillenglas wird bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach einigen Tagen sind gelbe Kristalle in dem Pillenglas zu sehen. Nach den ersten Versuchen der Kristallstrukturanalyse stellt sich heraus, dass der Großteil dieser Kristalle die bereits bekannte Verbindung Ditheobrominium-dichloridoiodat-chlorid (**II**) ist. Lediglich sehr wenige, extrem kleine Kristalle sind **11**. Aufgrund dessen konnten keine spektroskopischen Messungen dieser Struktur durchgeführt werden.

#### 3.3.3.1 Kristallstrukturanalyse von **11**

Zur Charakterisierung von **11** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Ausgewählte Mess- und Strukturparameter sind in Tabelle 41 dargestellt.

Tabelle 41: Mess- und Strukturparameter von **11**.

Verbindungsnummer	<b>11</b>	
Empirische Formel	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_{2,15}\text{I}_{2,35}\text{N}_4\text{O}_2$	
Molare Masse [g/mol]	555,61	
Kristallfarbe	Violett	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 7,4944(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 87,709(4)^\circ$
	$b = 13,8813(8) \text{ \AA}$	$\beta = 84,146(5)^\circ$
	$c = 14,3771(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 87,279(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]	1485,27(14)	
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	42,55	
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	67,5	
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,48	
Temperatur [K]	200(2)	
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	1,54184	
Gemessene Reflexe	20653	
Unabhängige Reflexe	5325	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	5325 / 0 / 320	
$\text{Goof}^{\text{[a]}}$	1,044	
Vollständigkeit bis 50° ( $2\theta$ )	99,6%	
$R_{\text{int}}$	0,1042	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[b, c]</sup>	$R_1 = 0,0813$ $wR_2 = 0,2233$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,1131$ $wR_2 = 0,2497$	
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	1,95; -1,59	
Diffraktometer	Oxford Diffraction XCalibur E	

## Eigene Ergebnisse

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

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

Die asymmetrische Einheit dieser Verbindung besteht aus zwei Theobrominium-Kationen, zwei Dichloridoiodat-Anionen, einem Iod-Atom, das durch Symmetrie einem Iod-Molekül angehört, und einem Halogen-Molekül, welches durch eine Fehlordnung des I1/Cl5-Atoms (0,7/0,3) entweder als Iod-Molekül oder als Iodchlorid-Molekül charakterisiert werden kann.

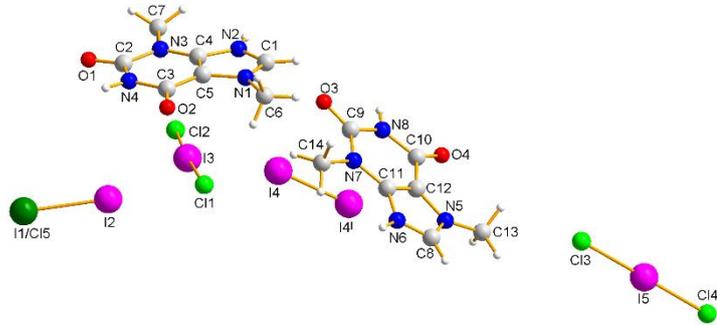


Abbildung 84: Gewählte asymmetrische Einheit von **11**. Symmetriecodierung: (l) 2-x, 1-y, 1-z.

Auch in dieser Verbindung lässt sich wieder das typische Dimer-Motiv der Theobrominium-Kationen erkennen, welches besonders häufig bei Methylxanthinium-Kationen mit V-förmigen Pentahalogenid-Anionen, aber auch bei anderen Verbindungen mit Theobromin gefunden wird. Dieses kann bei Theobrominium-Kationen nach Etter als als  $R_2^2(8)$ -Ringsystem charakterisiert werden, welches durch eine weitere

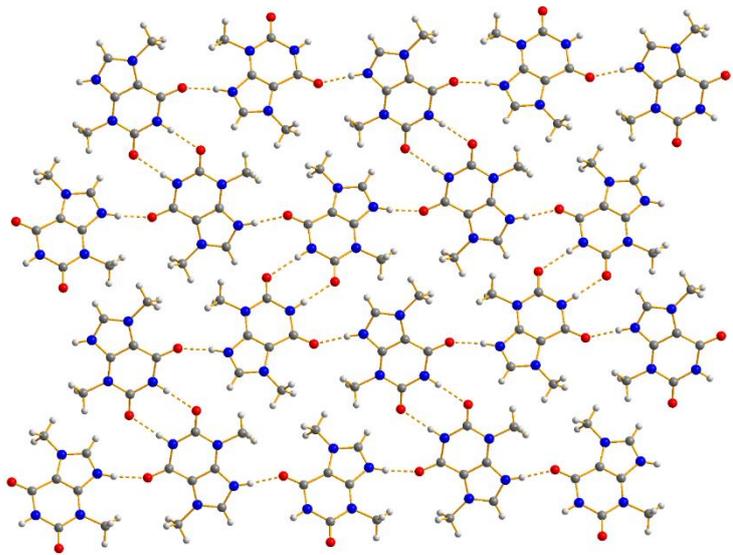


Abbildung 85: Netzwerk der Theobrominium-Kationen durch eine weitere in **11**.

Wasserstoffbrückenbindung als wabenförmiges Netzwerk charakterisiert werden kann. Dieses ist in Abbildung 85 dargestellt. Die Bindungsparameter dieser Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 42 dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

Tabelle 42: Bindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**.  
Symmetriecodierung: (l) 1-x, 1-y, 1-z.

D—H···A	H···A [Å]	D···A [Å]	D—H···A [°]
N2—H3···O4 <sup>l</sup>	1,81(1)	2,69(1)	172,8(7)
N8—H10···O3 <sup>l</sup>	1,98(1)	2,86(1)	174,2(7)

Auch in dieser Verbindung sind anorganische und organische Schichten entlang der kristallografischen *ac*-Ebene zu erkennen. Dies ist in Abbildung 86 zu sehen.

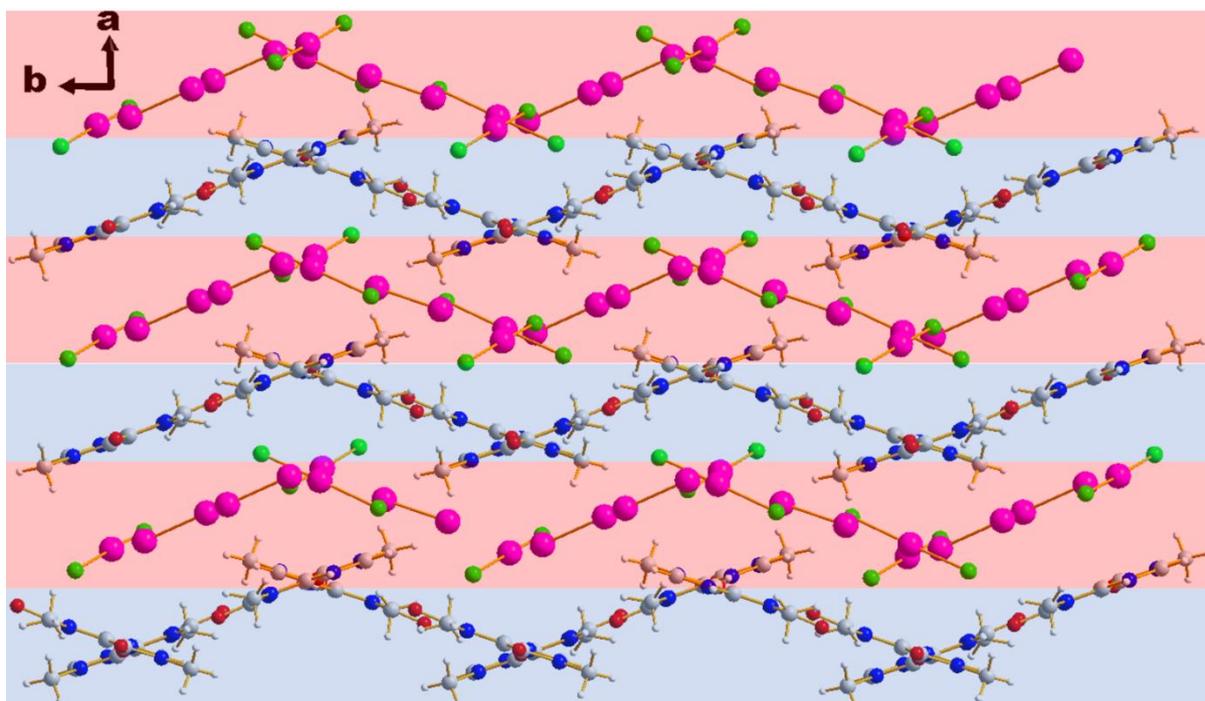


Abbildung 86: Schichtmotiv in **11** aus Blickrichtung entgegen der kristallografischen *c*-Achse.

Das Halogengerüst dieser Verbindung besteht formell aus einem Pentahalogenid-Anion, welches auch als ein Trihalogenid-Anion und ein Halogen-Molekül charakterisiert werden kann, und einem Iod-Molekül, welche über Halogen-Halogen-Interaktionen miteinander wechselwirken. Aufgrund dessen, dass sich das Iod-Molekül auf einem Inversionszentrum befindet, verbrückt das Iod-Molekül symmetriebedingt zwei Pentahalogenid-Anionen zu einem Zick-Zack-förmigen  $[X_{12}]^{2-}$ -Anion (X = Halogen). Dieses ist in Abbildung 87 unter Angabe der Bindungslängen dargestellt.

## Eigene Ergebnisse

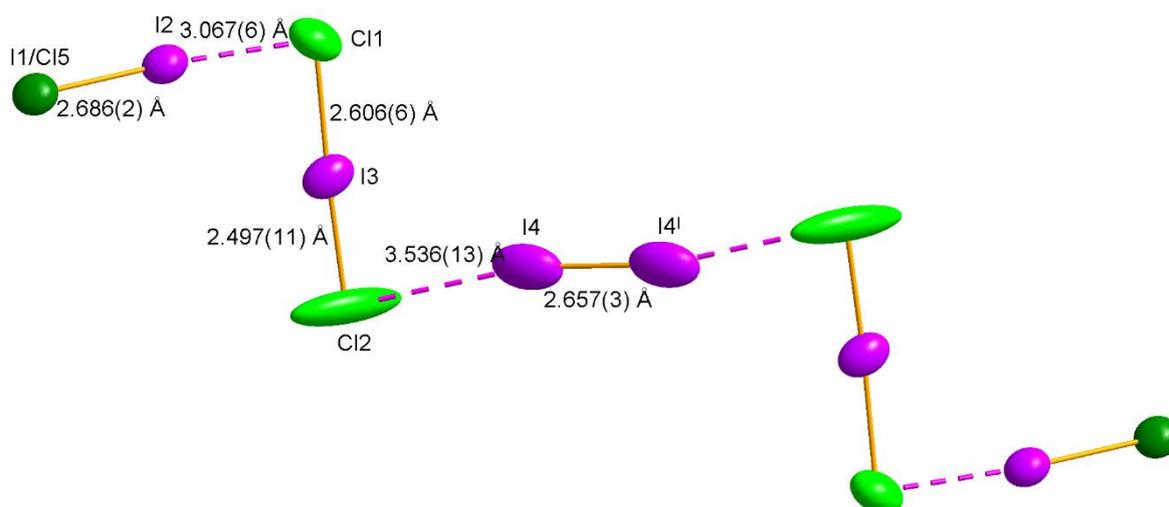


Abbildung 87: Darstellung des Anions in **11** unter Darstellung der Halogen-Halogen-Interaktionen und Bindungslängen. Symmetriecodierung: (I) 2-x, 1-y, 1-z.

Die Bindungslängen des Trihalogenid-Anions, sowie der beiden Halogen-Moleküle sind vergleichbar mit den jeweiligen literaturbekannten Spezies.<sup>[128, 176, 188]</sup>

### 3.3.4 Synthese von weiteren Methylxanthinium-Salzen mit höheren Polyhalogenid-Anionen

Auch die Synthese von weiteren Methylxanthinium-Salzen mit höheren heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen wurde im Verlauf dieser Arbeit mit einer Vielzahl von verschiedenen Synthesemethoden durchgeführt. Hierbei konnten erste Erfolge erzielt werden, welche jedoch in mehreren Fällen nicht zu einer eindeutigen Kristallstruktur geführt haben. Ein besonders häufig gefundenes Motiv ist ein Rechteck bestehend aus zehn Halogen-Atomen. Die Halogen-Atome sind innerhalb dieses Rechtecks oft stark fehlgeordnet, wodurch sich die Aufklärung dieser Strukturen mithilfe von Kristallstrukturanalyse schwierig gestaltet. Grundsätzlich sind viele unterschiedliche  $[X_{10}]^{2-}$  Anionen denkbar. Die Geometrie dieser unterschiedlichen Anionen ist ähnlich und eine Überlagerung mehrerer konstitutionell unterschiedlicher Anionen ist wahrscheinlich. Die jeweiligen gemessenen Kristalle zeigen unterschiedliche Fehlordnungsmotive. Abbildung 88 stellt ein Beispiel dieses oft gefundenen Motivs dar.

## Eigene Ergebnisse

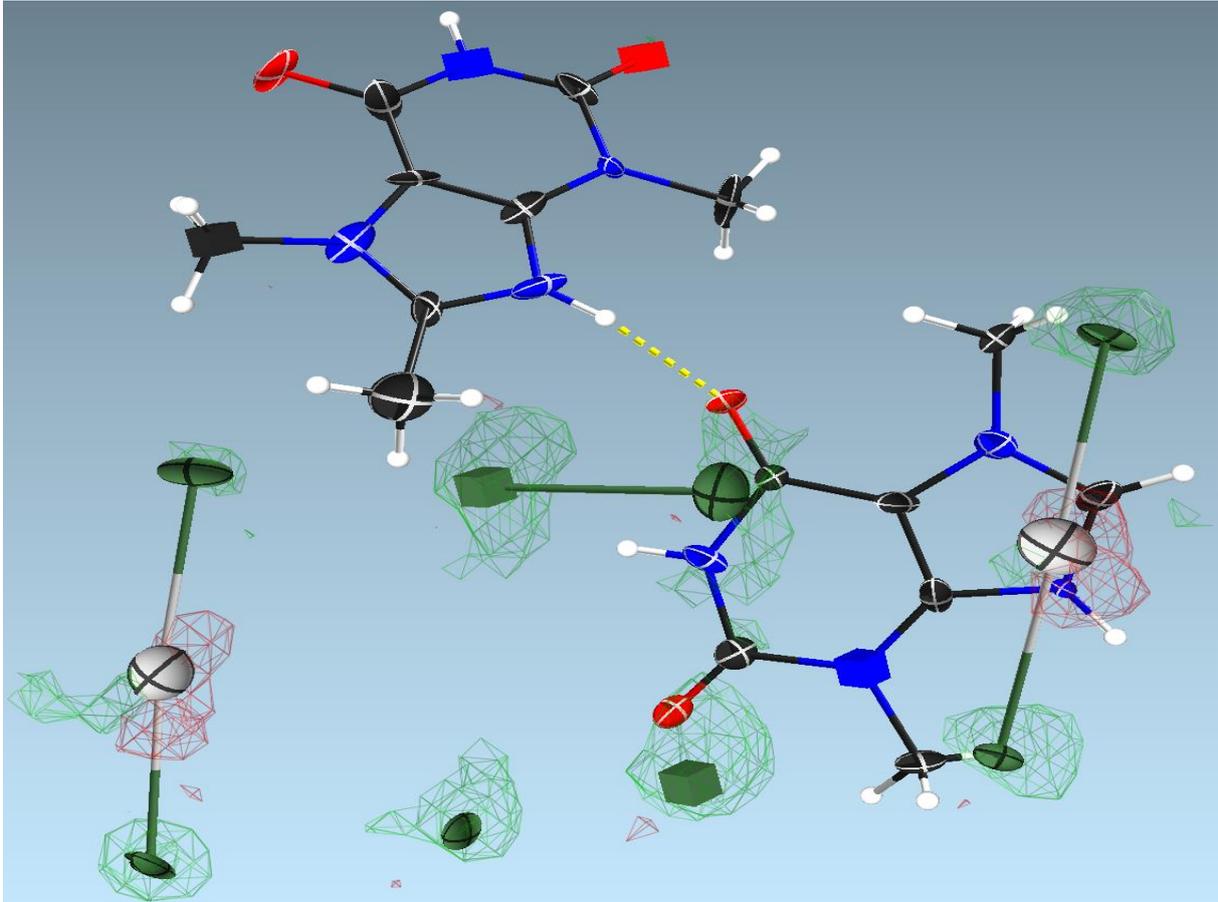


Abbildung 88: Darstellung des Halogen-Motivs bestehend aus zehn Halogen-Atomen am Beispiel eines Theobrominium-Salzes, welches mit einem Überschuss an Iodmonochlorid und Salzsäure umgesetzt wurde. Die grafische Darstellung erfolgt mit dem Programm ShelX.<sup>[161, 162, 189]</sup>

## Eigene Ergebnisse

Auch weitere Anordnungen höherer Polyhalogenid-Anionen konnten anhand der Kristallstrukturanalyse gefunden werden, jedoch aufgrund der Fehlordnungsproblematik nicht ausreichend charakterisiert werden. Ein weiteres Beispiel ist ein  $[X_8]^{2-}$ -Gebilde in U-Form, welches in Abbildung 89 dargestellt ist.

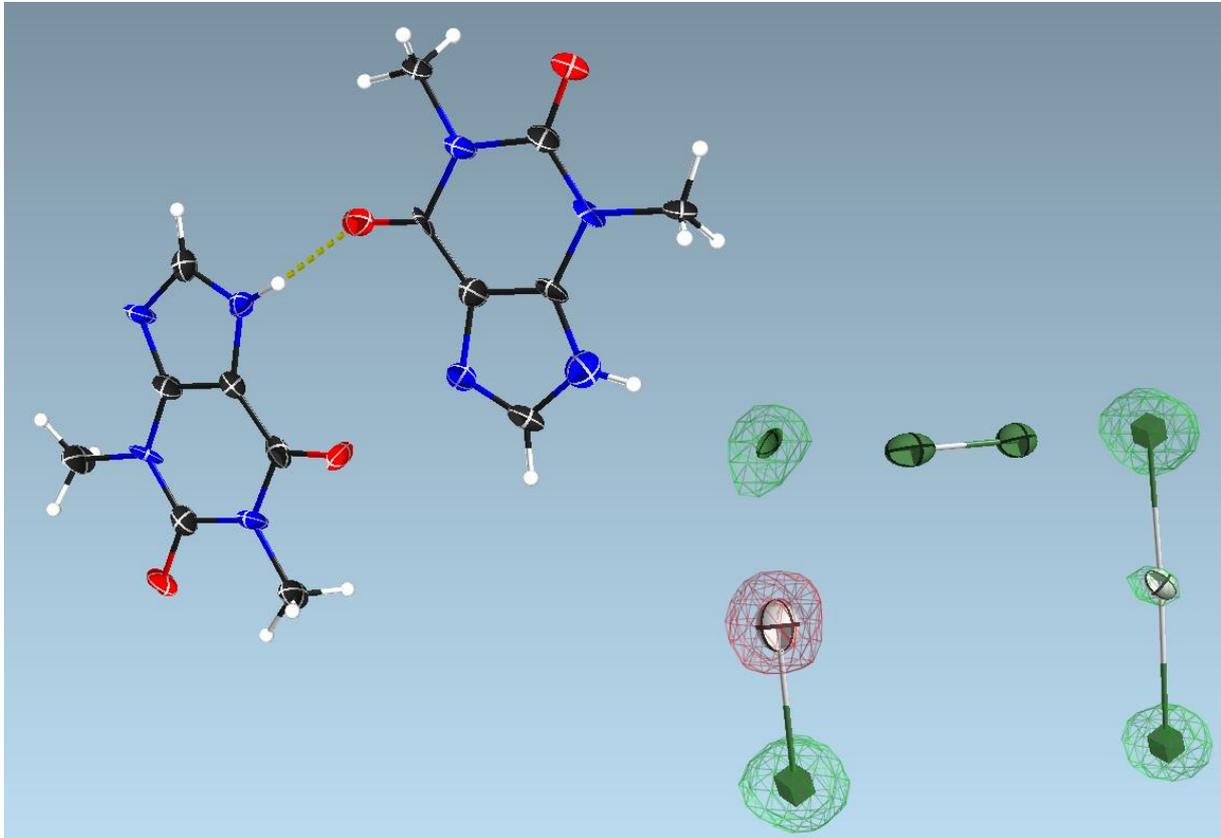


Abbildung 89: Darstellung des Halogen-Motivs bestehend aus acht Halogen-Atomen am Beispiel eines Theophyllinium-Salzes, welches mit einem Überschuss an Iodmonochlorid und Salzsäure umgesetzt wurde. Die grafische Darstellung erfolgt mit dem Programm ShelX.<sup>[161, 162, 189]</sup>

In dem formal einfacheren Fall des  $[X_8]^{2-}$  Anions tritt eine ähnliche Problematik auf. Auch hier können je nach unterschiedlichem Kristall mehrere Besetzungsfaktoren im Fehlordnungsmodell identifiziert werden. Die naheliegendste Lösung mit einem Fehlordnungsmodell das auch  $[Cl_3]^-$  beinhaltet ist chemisch nicht plausibel.

## 4 Zusammenfassung

Polyhalogenide sind durch ihre meist interessanten Bindungssituationen, sowie nahezu unendlichen Konfigurations- und Konformationsmöglichkeiten chemisch gesehen von großem Interesse. Dies zeigt auch die zunehmende Anzahl an Publikationen über Polyhalogenid-Anionen. Trotz dessen sind noch unzählige, teils einfache Polyhalogenid-Anionen strukturchemisch nicht charakterisiert oder sogar noch gar nicht bekannt. Methylxanthinium-Kationen sind chemisch gesehen bifunktionale N–H-Wasserstoffbrückenbindungsdonoren mit einer zusätzlichen begrenzten Akzeptor-Eigenschaft der Carbonyl-Gruppe. Durch diese Eigenschaft, sowie die nahezu planare Struktur eignen sich diese Kationen als exzellente Bausteine zur Herstellung von Polyhalogenidsalzen.

Im Verlauf dieser Arbeit konnten 11 verschiedene Verbindungen der Methylxanthine Coffein, Theophyllin und Theobromin mit Halogeniden erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Insbesondere die Aufklärung der strukturchemischen Eigenschaften war hier von großem Interesse. Dabei lag der Fokus auf der Synthese von Methylxanthinium-Salzen mit heteroatomaren Polyhalogenid-Anionen. Es konnten allerdings auch Hydrate und sogar ein Cokristall erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Auch die Existenz weiterer Methylxanthinium-Salze mit höheren Polyhalogenid-Anionen konnte bereits gezeigt, jedoch noch nicht mit Kristallstrukturdaten belegt werden.

Tabelle 43: Überblick der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen.

Nr.	Systematischer Name	Strukturierte Summenformel
1	Coffeinium-dibromidoiodat	$[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2]$
2	Theophyllinium-dichloridoiodat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_2]$
3	Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2][\text{H}_2\text{O}]$
4	Theobrominium-dibromidoiodat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2]$
5	Theophyllinium-tribromidodiiodat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{I}_2\text{Br}_3]$
6	Theobrominium-tribromidodiiodat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{I}_2\text{Br}_3]$
7	Theophyllinium-tetrachloridoiodat-monohydrat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_4][\text{H}_2\text{O}]$
8	Theobrominium-tetrachloridoiodat	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_4][\text{H}_2\text{O}]$
9	Theophyllin–Iod (2/1)	$[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_2[\text{I}_2]$
10	Coffeinium-bromidochloridoiodat	$[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2][\text{BrICl}]$
11	nicht stöchiometrische Verbindung im System Theobromin/ $\text{ICl}/\text{I}_2/[\text{ICl}_2]^-$	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]_2[\text{Cl}_{4,3}\text{I}_{4,7}]$

## Zusammenfassung

Bei den Verbindungen **1-4** handelt es sich um Methylxanthinium-trihalogenid-Salze mit heteroatomaren Trihalogenid-Anionen, welche zusammen mit den während meiner Master-Arbeit synthetisierten Verbindungen **I** und **II** eine vollständige Reihe der oben genannten Methylxanthinium-Salze mit  $[\text{Br}_2]^-$  und  $[\text{Cl}_2]^-$  abschließen. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass **3** und **II** nur als Hydrat bzw. Doppelsalz erhalten wurden, wodurch die Vergleichbarkeit dieser Verbindungen nur begrenzt gegeben ist. Trotzdem konnten Homöotypie-Beziehungen erkannt und auch strukturchemische Unterschiede innerhalb dieser Reihe diskutiert werden.

Bei Verbindungen **5-8** handelt es sich um Methylxanthinium-pentahalogenid-Salze mit heteroatomaren Pentahalogenid-Anionen. Diese können anhand der Struktur der Anionen in zwei verschiedene Kategorien eingeordnet werden. Die Anionen in **5** und **6** zeigen eine gewinkelte Struktur auf und sind somit vergleichbar mit **V** und **VI**, welche während meiner Master-Arbeit bereits erfolgreich synthetisiert und charakterisiert wurden. Auch hier konnte ein strukturchemischer Zusammenhang gefunden werden. Die Anionen in **7** und **8** sind dagegen quadratisch-planare Komplexe.

Bei dem strukturchemischen Vergleich von **1-4**, **I** und **II** fallen strukturelle Analogien auf, welche jedoch nicht auf alle Strukturen zutreffen. Besonders die Anordnung der Anionen ist hier von Interesse. Die Dichloridoiodat-Anionen der Strukturen bilden immer eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kation aus, während dies bei den Dibromidoiodat-Anionen nur in einem Fall beobachtet wird. Außerdem neigen die Dibromidoiodat-Anionen zur Ausbildung von Halogenbindungen zu weiteren Trihalogenid-Anionen, welche in **3** und **4** beobachtet werden können.

Durch die Anordnung der Theophyllinium- und Theobrominium-Kationen im Kristallgitter bildet sich bei **5**, **6**, **V** und **VI** ein strukturbestimmendes Motiv aus zwei meist symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen aus, welches als Dimer charakterisiert werden kann. Dieses ist für die beiden verschiedenen Kationen in Abbildung 90 dargestellt. Durch weitere Vernetzung der Dimere bildet sich dann ein wabenförmiges Netzwerk an Kationen.

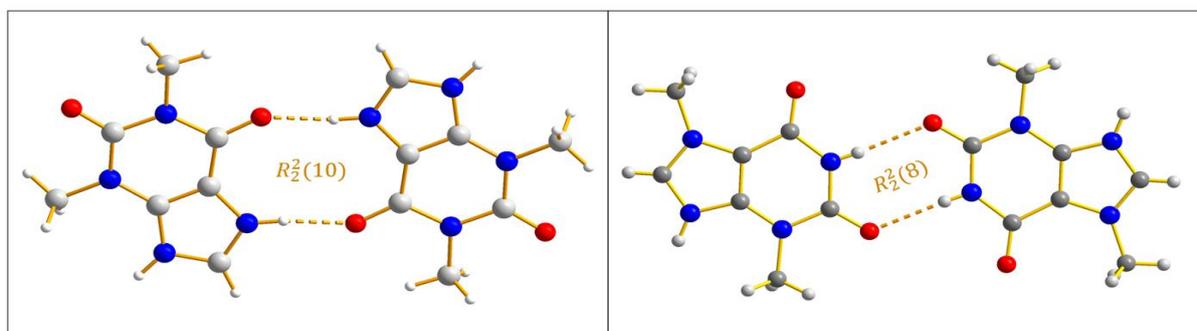


Abbildung 90: Strukturgebendes Dimer-Motiv der Theophyllinium- und Theobrominium-Kationen in **5**, **6**, **V** und **VI** unter Angabe der Etter-Symbolik.

## Zusammenfassung

Auch Infrarot- und Ramanspektroskopische Untersuchungen von **1-8** wurden erfolgreich durchgeführt und die Ergebnisse mit der Literatur verglichen. Besonders die spektroskopischen Eigenschaften der Pentahalogenid-Anionen in salzartigen Strukturen sind bisher nur wenig untersucht.

Die Synthese von **9** stellt die erste Verbindung eines Cokristalls von Methylxanthinen mit einem Iod-Molekül dar. Aufgrund der interessanten Bindungsverhältnisse wurde eine theoretische Rechnung durchgeführt, welche eine interessante Sichtweise auf die strukturgebenden Merkmale der Verbindung zeigt. Besonders wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass die Halogenbindung im Vergleich zu Strukturen ähnlicher Art in diesem Fall sehr stark ist.

**10** stellt eine Verbindung dar, welche ein heteroatomares Trihalogenid-Anion aus drei verschiedenen Halogenen beinhaltet. Diese sind nach ausgiebiger Literaturrecherche sehr selten und nahezu immer fehlgeordnet. Auch diese Struktur weist eine Fehlordnung von 15% auf, jedoch ist dies zum aktuellen Stand eine der am besten geordneten Strukturen mit dem [IClBr]<sup>-</sup>-Anion.

**11** beinhaltet ein interessantes gewinkeltes [X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> Anion (X = I, Cl) mit teilweise fehlgeordneten Atomen. Dieses Anion ist bisher noch nicht in der Literatur bekannt, kann allerdings aufgrund der Fehlordnungsproblematik nicht genau charakterisiert werden.

Anhand dieser Ergebnisse können Netzwerke bestehend aus Methylxanthinen, insbesondere in Form von Kationen, als exzellente Bausteine zur Inklusion von Polyhalogenid-Anionen charakterisiert werden. Während diese Arbeit hauptsächlich die Synthese von Methylxanthinium-Salzen mit Trihalogenid- und Pentahalogenid-Anionen beschreibt, konnte bereits gezeigt werden, dass auch die Synthese höherer Polyhalogenid-Anionen in solchen Netzwerken möglich ist. Die Synthese solcher Verbindungen, sowie die Aussicht auf die strukturelle Aufklärung einiger stark fehlgeordneter Verbindungen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend charakterisiert werden konnten, stellt eine Grundlage für weitergehende Forschung dar.

## 5 Summary

Polyhalides are of great interest from a chemical point of view due to their mostly interesting bonding situations and almost infinite configuration and conformation possibilities. This is also shown by the increasing number of publications on polyhalide anions. Despite this, countless polyhalide anions, some of them simple, are still crystallographically unknown or even completely unknown. From a chemical point of view, methylxanthinium cations are bifunctional N–H hydrogen bond donors with an additional limited acceptor property due to the carbonyl group. This property, as well as the almost planar structure, makes them an excellent building block for the synthesis of such salts.

In the course of this work, 11 different compounds of the methylxanthines caffeine, theophylline and theobromine were successfully synthesised and characterised with halides. The elucidation of the structural-chemical properties was of particular interest here. The focus was on the synthesis of methylxanthinium salts with heteroatomic polyhalide anions. However, hydrates and even a cocrystal were also successfully synthesised and characterised. The existence of other methylxanthinium salts with higher polyhalide anions has also been demonstrated, but has not yet been confirmed with crystal structure data.

Tabelle 44: Overview of all the structures described in this work.

<b>Nr.</b>	<b>Systematic Name</b>	<b>Structured sum formula</b>
<b>1</b>	Caffeinium-dibromidoiodate	$[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2]$
<b>2</b>	Theophyllinium-dichloridoiodate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_2]$
<b>3</b>	Theophyllinium-dibromidoiodate-monohydrate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2][\text{H}_2\text{O}]$
<b>4</b>	Theobrominium-dibromidoiodate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2]$
<b>5</b>	Theophyllinium-tribromidodiiodate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{I}_2\text{Br}_3]$
<b>6</b>	Theobrominium-tribromidodiiodate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{I}_2\text{Br}_3]$
<b>7</b>	Theophyllinium-tetrachloridoiodate-monohydrate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_4][\text{H}_2\text{O}]$
<b>8</b>	Theobrominium-tetrachloridoiodate	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_4][\text{H}_2\text{O}]$
<b>9</b>	Theophylline – Iodine (2/1)	$[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_2[\text{I}_2]$
<b>10</b>	Caffeinium-bromidochloridoiodate	$[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2][\text{BrICl}]$
<b>11</b>	Non-stoichiometric compound in the system theobromine/ $\text{ICl}/\text{I}_2/[\text{ICl}_2]^-$	$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{Cl}_{4,3 4,7}]$

## Summary

Compounds **1-4** are methylxanthinium trihalide salts with heteroatomic trihalide anions which, together with compounds **I** and **II**, which were synthesised during my Master's thesis, complete a full series of the above-mentioned methylxanthinium salts with  $[\text{IBr}_2]^-$  and  $[\text{ICl}_2]^-$ . However, it should be noted that **3** and **II** were only obtained as hydrate salt and double salt, respectively, which limits the comparability of these compounds. Nevertheless, homeotypic relationships could be established and differences in the chemical structure within this series could also be discussed.

Compounds **5-8** are methylxanthinium pentahalogenide salts with heteroatomic pentahalogenide anions. These can be classified into two different categories based on the structure of the anions. The anions in **5** and **6** show an angled structure and are therefore comparable to **V** and **VI**, which were already successfully synthesised and characterised during my Master's thesis. A relationship between the chemical structures could also be found here. The anions in **7** and **8** can be described as square planar.

The comparison of the chemical structures of **1-4**, **I** and **II** reveals structural analogies, although these do not apply to all structures. The arrangement of the anions is of particular interest here. The dichloridoiodate anions of the structures always form a hydrogen bond to a cation, whereas this is only observed in one case for the dibromidoiodate anions. In addition, the dibromidoiodate anions tend to form halogen bonds to other trihalide anions, which can be observed in **3** and **4**.

Due to the arrangement of the theophyllinium and theobrominium cations in the crystal lattice of **5**, **6**, **V** and **VI**, a structure-determining motif of two mostly symmetry-equivalent hydrogen bonds is formed, which can be characterised as a dimer and described with an Etter symbolism. This is shown for the two different anions in Figure 91, and a honeycomb network of cations is then formed by further cross-linking of the dimers.

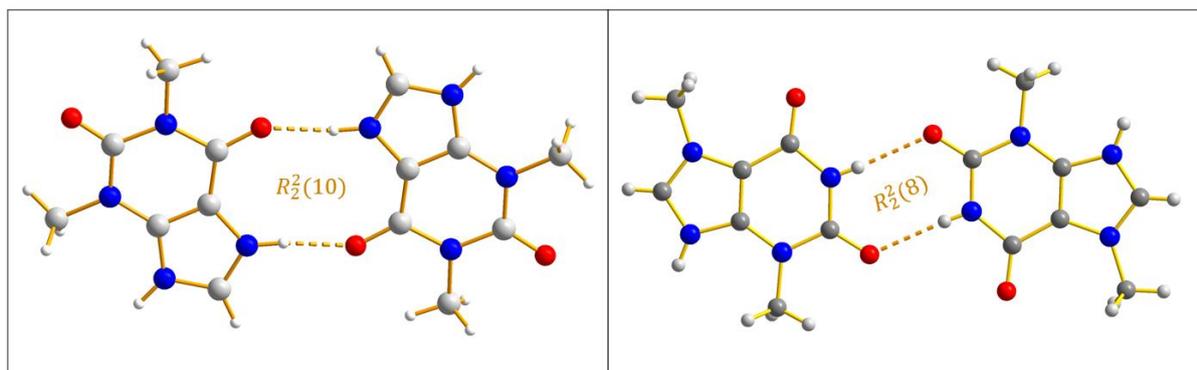


Abbildung 91: Dimer motif of theophyllinium and theophyllinium cations in **5**, **6**, **V** and **VI**, indicating the Etter symbolism.

## Summary

Infrared and Raman spectroscopic investigations of **1-8** were also successfully carried out and compared with the literature. In particular, the spectroscopic properties of pentahalide anions in salt-like structures have been little studied to date.

The synthesis of **9** represents the first cocrystal of methylxanthines with an iodine molecule. Due to the interesting binding ratios, a theoretical calculation was carried out, which shows an interesting view of the structural features of the compound.

**10** represents a compound containing a heteroatomic trihalide anion of three different halogens. According to extensive literature research, these are very rare and almost always disordered. This structure also shows a disordering of 15%, but this is currently one of the purest structures containing a  $[\text{IClBr}]^-$  anion.

**11** contains an interesting angled  $[\text{X}_{12}]^{2-}$  anion ( $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ ) with partially disordered atoms, which potentially represents a new anion.

Based on these results, networks consisting of methylxanthines, especially in the form of cations, can be characterised as excellent building blocks for the inclusion of polyhalide anions. While this work mainly describes the synthesis of methylxanthinium salts with trihalide and pentahalide anions, it has already been shown that the synthesis of higher polyhalide anions in such networks is also possible. The synthesis of such compounds, as well as the structural elucidation of the highly disordered compounds, which could not be sufficiently characterised in this work, represents a basis for further research.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Synthese und Kristallisation der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen erfolgt meist durch isothermales Verdampfen von wässrigen Lösungen im Abzug, sowie durch langsames Abkühlen von gesättigten Lösungen auf Temperaturen zwischen 5 °C und -25 °C. Hierbei eignet sich besonders die Synthese und Kristallisation in geschlossenen Pillengläsern, um messbare Einkristalle zu erlangen. Diese werden in allen Fällen aus halogensauren wässrigen Lösungen gezüchtet.

Die erhaltenen Kristalle werden in der Regel verschlossen in der Mutterlauge bei 5 °C im Kühlschrank gelagert. Bei der Entnahme der Kristalle aus dieser Mutterlauge zersetzen sich die Kristalle in den meisten Fällen nach wenigen Stunden zu einem farblosen Pulver. Zur trockenen Lagerung der Kristalle, z. B. zur Vorbereitung von Analysemethoden werden diese unter Stickstoff-Atmosphäre in ein Schraubdeckelglas überführt.

### 6.2 Chemikalien

Die zur Synthese der vorgestellten Verbindungen eingesetzten Chemikalien sind unter Angabe des Herstellers und der Reinheit in Tabelle 45 angegeben und wurden unverändert eingesetzt.

Tabelle 45: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.

Name	Strukturformel	Hersteller	Reinheit
Coffein	$C_8H_{10}N_4O_2$	Alfa Aesar	99 %
Theophyllin	$C_7H_8N_4O_2$	Sigma-Aldrich	>99 %
Theobromin	$C_7H_8N_4O_2$	BLDpharm	98 %
Salzsäure 37 %	HCl	VWR	
Bromwasserstoffsäure 48 %	HBr	ACROS Organics	
Iodwasserstoffsäure 57 %	HI	Thermo scientific	
Iodmonochlorid	ICl	ACROS Organics	98 %
Iodmonobromid	IBr	Alfa Aesar	98 %
Iodtrichlorid	$ICl_3$	Sigma Aldrich	>97 %
Iod	$I_2$	Sigma Aldrich	99 %

### 6.3 Analytik

#### 6.3.1 Fotografie und Mikroskopie

Zur Fotografie der kristallinen Materialien, sowie zur Auswahl geeigneter Einkristalle wird ein Mikroskop des Typs Leica M80 verwendet. Dieses ist mit einer Kamera des Typs Leica MC120 HD und einem Polarisationsfilter ausgestattet. Über die grafische Benutzeroberfläche „LAS“ der Firma Leica können geeignete Fotos der Verbindungen aufgenommen werden.<sup>[190]</sup>

#### 6.3.2 Schwingungsspektroskopie

Zur Messung von Infrarot-Spektren wird ein Spektrum Two FT-IR Spektrometer der Firma Perkin Elmer verwendet. Dieses ist mit UATR-Two-Zubehör und einem Diamantkristall der Firma Perkin Elmer ausgestattet. Als Strahlenteiler wurde Kaliumbromid (KBr) verwendet und für den Detektor wurde Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ ) benutzt. Alle Infrarot-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einer Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Der aufgenommene Wellenzahlbereich liegt zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $350 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Aufnahme von Raman-Spektren wird ein MultiRAM-Messgerät der Firma Bruker und die dazugehörige Software OPUS<sup>[191]</sup> verwendet. Als Strahlenquelle wurde ein Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd: YAG; 1064 nm Linie) eingesetzt. Die Auflösung der Spektren beträgt in den meisten Fällen  $8 \text{ cm}^{-1}$ , in wenigen Fällen wurde die Auflösung auf  $2 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Der aufgenommene Wellenzahlbereich liegt zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $70 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Aufnahme von Ferninfrarotspektren erfolgt durch ein Frontier FT-IR/FIR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer mit einem GladiATR-Aufsatz der Firma Pike. Die Auflösung der FIR-Spektren beträgt  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Für die Beschreibung der Schwingungsbanden und -linien werden folgende Abkürzen verwendet: vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittelstark; s = stark; vs = sehr stark; br = breit; sh = Schulter.

#### 6.3.3 Einkristallstrukturanalyse

Es werden zuerst geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse mithilfe eines Polarisationsmikroskops der Firma Leica ausgewählt. Bevor die Kristalle an einem Glasfaden oder CryoLoop™ am Goniometerkopf befestigt werden, müssen diese zuvor aus der Mutterlauge in Mineralöl oder alternativ Perfluoralkylether überführt werden. Zur Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente werden drei verschiedene Diffraktometer verwendet.

Ein STOE IPDS II Zweikreis-Diffraktometer, welches mit einer Stickstoff-Kühlanlage Oxford Cryostream der Serie 700 ausgestattet ist und eine monochromatisierte Molybdän-Kα-

## Experimenteller Teil

Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet, steht zur Verfügung. Die Datensammlung und -reduktion erfolgt mit der STOE IPDS II Software<sup>[192]</sup> und der Software XArea<sup>[193]</sup>. Die aufgenommenen Datensätze werden einer semiempirischen Absorptionskorrektur mit dem Programm XPREP<sup>[194]</sup> unterzogen oder alternativ wird über das Softwarepaket X-Red<sup>[195]</sup> und X-Shape<sup>[196]</sup> eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Außerdem werden weitere Datensätze auf einem Oxford XCalibur E Vierkreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie und Molybdän-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ cm}^{-1}$ ), welches mit einem Cryojet-XL Tieftemperaturzusatz der Firma Oxford Instruments ausgestattet ist, aufgenommen.

Die meisten Datensätze wurden mit einem Rigaku XtaLAB Synergy S Diffraktometer, welches zwei Mikrofokus-Röntgenquellen mit Molybdän-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ cm}^{-1}$ ) und Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54184 \text{ cm}^{-1}$ ) besitzt. Ausgestattet ist dieses mit einem HyPix6000 Photonen Hybrid-Detektor und einem Kühlsystem der Firma Oxford Cryosystems.

Die Datensammlung und -reduktion an den Geräten von Oxford bzw. Rigaku erfolgt mit Hilfe der Software CrysAlis<sup>Pro</sup><sup>[197]</sup>. Die Absorptionskorrektur erfolgt hier durch eine Multi-Scan-Korrektur mit dem Programm SCALE3 ABSPACK.

Die Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme über mehrere Zyklen bis zur Konvergenz. Dazu werden das Programmpaket SHELX<sup>[161, 162, 198]</sup> und die Benutzeroberfläche SHELXle<sup>[189]</sup> verwendet. In seltenen Fällen wird auch das Programm Olex2<sup>[199]</sup> verwendet.

Die Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme wird verwendet, um in einer Vielzahl von Rechenzyklen die Ortsparameter alle Nicht-Wasserstoffatome zu bestimmen. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgt dann mit Hilfe der isotropen Auslenkungsparameter. Die Methylgruppen werden als starre Gruppen behandelt und die AFIX 137 constraint-Vorschriften verwendet. Die Datensätze sämtlicher Strukturen werden durch die Programme checkCIF<sup>[200]</sup> und PubCIF<sup>[201]</sup> zur möglichen Publikation auf Vollständigkeit überprüft. Die Erstellung von Abbildungen erfolgt mit dem Programm Diamond<sup>[202]</sup>. In seltenen Fällen wird dazu auch das Programm Mercury<sup>[203]</sup> verwendet.

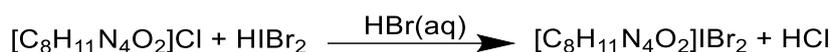
## 6.4 Synthesevorschriften

Zur Synthese der hier vorgestellten Verbindungen werden zunächst einige Edukte hergestellt. Die Methylxanthine werden aufgrund besserer Löslichkeitseigenschaften in nahezu allen Fällen als Halogenidsalze eingesetzt. Dazu werden die Methylxanthine Coffein, Theophyllin und Theobromin in der jeweiligen Halogensäure vollständig unter Rühren aufgelöst und anschließend zum isothermalen Verdampfen im Abzug stehen gelassen. Hierbei entstehen Coffeinium-chlorid, Coffeinium-bromid, Theophyllinium-chlorid-monohydrat, Theophyllinium-bromid-monohydrat, Theobrominium-chlorid-monohydrat und Theobrominium-bromid-monohydrat. Die Kristallisation dieser Verbindung erfolgt innerhalb weniger Tage bis zu einigen Wochen je nach Methylxanthin und Halogensäure. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die Kristallisation der Bromid-Salze, sowie der Coffeinium-Salze deutlich länger dauert. Zudem werden durch Auflösen von Polyinterhalogenen in Halogensäuren die entsprechenden Polyinterhalogensäure hergestellt.

### 6.4.1 Synthese von Coffeinium-dibromidoiodat (**1**)

Zur Synthese von **1** wird 0,20 g (1 mmol) Coffein in einem Pillenglas vorgelegt. Anschließend wird dieses durch leichtes Erwärmen unter ständigem Rühren in einer Lösung aus Iodmonobromid in Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Das Pillenglas wird dann verschlossen und bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen Stunden entstehen orangefarbene stäbchenförmige Kristalle.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2]$

**Molare Masse:** 481,91 g/mol

#### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 3351$  (s), 3148 (m), 3078 (s), 2871 (w), 2803 (w), 1707 (m), 1665 (vs), 1645 (vs), 1580 (m), 1558 (s), 1470 (w), 1438 (m), 1404 (m), 1387 (w), 1355 (m), 1297 (w), 1270 (m), 1205 (w), 1148 (m), 1061 (w), 1026 (w), 972 (w), 788 (w), 756 (w), 732 (m), 646 (w), 601 (m), 482 (w), 450 (w), 423 (w).

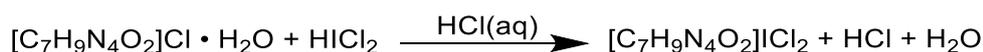
#### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3079$  (w), 3027 (w), 2989 (w), 2942 (s), 1706 (s), 1668 (m), 1646 (s), 1577 (w), 1554 (w), 1469 (s), 1448 (w), 1413 (m), 1361 (m), 1299 (s), 1272 (w), 1251 (m), 1203 (m), 1149 (m), 1093 (m), 1062 (m), 1027 (w), 968 (w), 929 (m), 854 (m), 804 (m), 734 (m), 671 (w), 644 (m), 603 (w), 551 (s), 489 (m), 447 (m), 391 (m), 320 (w), 302 (w), 258 (w), 165 (vs).

### 6.4.2 Synthese von Theophyllinium-dichloridoiodat (**2**)

Zur Synthese von **2** wird 0,26 g (1,1 mmol) Theophyllinium-chlorid-monohydrat in einer Kristallisierschale vorgelegt und durch Rühren in ca. 5 ml Salzsäure aufgelöst. Anschließend wird 0,2 g (1,2 mmol) Iodmonochlorid hinzugegeben. Die Kristallisierschale wird offen im Abzug zum isothermalen Verdampfen stehen gelassen. Nach 7 Tagen sind gelbe plättchenförmige Kristalle zu erkennen.

**Reaktionsgleichung:**



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_2]$

**Molare Masse:** 378,98 g/mol

**IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:**

$\nu = 3369$  (m), 3126 (s), 2991 (m), 2939 (m), 2900 (w), 2878 (w), 2820 (m), 2541 (sh), 2460 (sh), 1699 (m), 1671 (vs), 1662 (s), 1573 (s), 1534 (w), 1468 (m), 1427 (w), 1384 (m), 1301 (w), 1287 (w), 1258 (w), 1217 (w), 1170 (m), 1086 (w), 1054 (w), 981 (m), 954 (w), 918 (w), 912 (w), 784 (m), 758 (m), 738 (m), 680 (m), 663 (m), 603 (m), 557 (w), 497 (m), 450 (w), 406 (w).

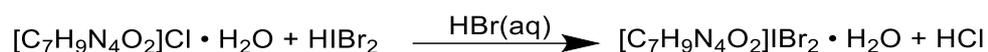
**Raman-Spektroskopie:**

$\nu = 3135$  (w), 2996 (w), 2946 (m), 1697 (s), 1654 (m), 1531 (m), 1469 (w), 1446 (m), 1288 (m), 1257 (w), 1176 (w), 1157 (m), 1056 (w), 960 (w), 917 (m), 682 (w), 609 (w), 559 (m), 497 (m), 451 (w), 281 (vs), 223 (w), 123 (w), 73 (vs).

### 6.4.3 Synthese von Theophyllinium-dibromidoiodat-monohydrat (**3**)

Zur Synthese von **3** wird 0,23 g (1 mmol) Theophyllinium-bromid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Anschließend wird dieses unter ständigem Rühren in einer Lösung aus Iodmonobromid in Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Das Pillenglas wird verschlossen und bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach einem Tag sind orangefarbene Kristalle in der Lösung zu erkennen.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2][\text{H}_2\text{O}]$

**Molare Masse:** 485,90 g/mol

#### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 3429$  (sbr), 3141 (s), 3019 (m), 2943 (w), 2810 (w), 2714 (w), 2598 (w), 1706 (m), 1665 (vs), 1648 (m), 1572 (s), 1474 (m), 1427 (m), 1384 (m), 1304 (m), 1285 (w), 1256 (w), 1217 (w), 1173 (w), 1083 (w), 10534 (w), 951 (m), 918 (w), 861 (w), 803 (w), 788 (m), 755 (m), 736 (m), 677 (w), 663 (w), 604 (m), 559 (w), 494 (m), 456 (w), 413 (w).

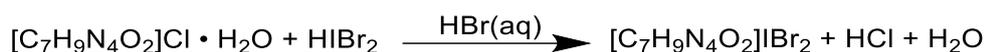
#### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3141$  (w), 2946 (s), 1689 (s), 1673 (w), 1577 (w), 1540 (s), 1479 (m), 1446 (m), 1388 (w), 1282 (m), 1189 (s), 1087 (w), 914 (m), 755 (w), 667 (m), 661 (s), 607 (m), 563 (s), 499 (m), 449 (m), 322 (w), 287 (w), 194 (s), 164 (vs), 115 (s), 81 (s).

#### 6.4.4 Synthese von Theobrominium-dibromidoiodat (**4**)

Zur Synthese von **4** wird 0,2 g (1 mmol) Theobrominium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Dann wird unter ständigem Rühren eine Lösung aus Iodmonobromid in Bromwasserstoffsäure hinzugegeben und bis zum vollständigen Auflösen weiter gerührt. Das Pillenglas wird verschlossen und bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen Tagen sind orangefarbene Kristalle in der Lösung zu erkennen.

##### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{IBr}_2]$

**Molare Masse:** 467,88 g/mol

##### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 3357$  (sbr), 3159 (s), 3052 (s), 2852 (m), 2793 (sh), 1685 (vs), 1640 (s), 1573 (m), 1542 (m), 1468 (w), 1434 (m), 1388 (m), 1354 (w), 1301 (w), 1270 (m), 1204 (w), 1160 (m), 1135 (w), 1026 (m), 936 (w), 820 (w), 757 (m), 725 (w), 718 (m), 679 (m), 601 (m), 508 (w), 447 (m), 420 (w).

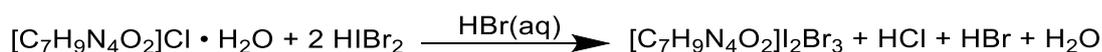
##### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3169$  (w), 3108 (w), 3051 (w), 3007 (w), 2950 (s), 1696 (m), 1654 (m), 1550 (m), 1469 (s), 1430 (m), 1407 (m), 1361 (w), 1300 (s), 1272 (w), 1199 (w), 1183 (w), 1149 (m), 1133 (m), 1091 (m), 929 (m), 836 (w), 775 (m), 717 (m), 674 (m), 617 (s), 513 (m), 447 (m), 316 (w), 377 (w), 330 (m), 177 (vs), 163 (vs), 90 (s), 64 (s).

### 6.4.5 Synthese von Theophyllinium-tribromidodiiodat (5)

Zur Synthese von **5** wird 0,2 g (1 mmol) Theophyllinium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Das Edukt wird dann in einem Überschuss einer Lösung aus Iodmonobromid in Bromwasserstoffsäure gelöst und anschließend weiteres Iodmonobromid hinzugefügt. Das verschlossene Pillenglas wird bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen Tagen sind orangefarbene Kristalle zu erkennen.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{I}_2\text{Br}_3]$

**Molare Masse:** 674,71 g/mol

#### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 3106$  (m), 2991 (m), 2954 (w), 2889 (w), 2812 (m), 2603 (w), 1715 (m), 1666 (s), 1637 (s), 1571 (s), 1474 (m), 1429 (m), 1391 (m), 1309 (m), 1214 (m), 1174 (m), 1064 (m), 978 (m), 951 (w), 900 (m), 825 (m), 784 (m), 756 (m), 735 (m), 688 (m), 604 (m), 556 (w), 497 (m), 457 (m), 407 (w).

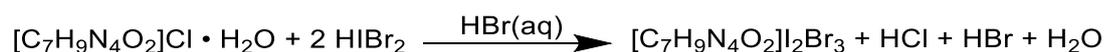
#### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3112$  (w), 3004 (w), 2950 (s), 1689 (s), 1650 (w), 1581 (w), 1550 (m), 1481 (m), 1450 (m), 1396 (w), 1295 (m), 1253 (w), 1222 (w), 1187 (s), 921 (m), 674 (m), 578 (m), 493 (w), 262 (m), 208 (vs), 185 (vs), 135 (m), 100 (s), 77 (s).

### 6.4.6 Synthese von Theobrominium-tribromidiodidat (**6**)

Zur Synthese von **6** wird 0,21 g (1 mmol) Theobrominium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt und in einem Überschuss einer Lösung aus Iodmonobromid in Bromwasserstoffsäure gelöst. Anschließend wird weiteres Iodmonobromid hinzugefügt. Das verschlossene Pillenglas wird bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen Tagen sind orangefarbene Kristalle zu erkennen.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{I}_2\text{Br}_3]$

**Molare Masse:** 674,71 g/mol

#### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 3350$  (sbr), 3150 (w), 3078 (s), 2876 (w), 2803 (sh), 1707 (s), 1667 (s), 1640 (s), 1580 (m), 1552 (s), 1470 (m), 1437 (m), 1404 (m), 1386 (w), 1354 (m), 1298 (w), 1269 (m), 1204 (w), 1147 (m), 1059 (w), 1024 (m), 973 (m), 803 (w), 756 (m), 732 (m), 645 (w), 601 (m), 556 (w), 483 (m), 449 (w), 424 (w).

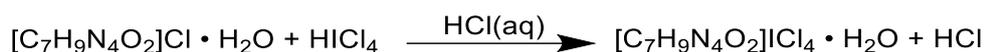
#### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3081$  (w), 3029 (m), 2948 (s), 2819 (w), 1670 (s), 1654 (m), 1577 (w), 1552 (m), 1473 (m), 1434 (m), 1419 (w), 1384 (w), 1299 (s), 1274 (w), 1187 (w), 1164 (m), 1135 (w), 1085 (w), 1035 (w), 935 (m), 863 (w), 848 (w), 773 (w), 750 (w), 723 (m), 674 (w), 651 (w), 620 (s), 509 (m), 451 (w), 418 (w), 383 (w), 333 (w), 271 (w), 195 (vs), 165 (vs).

### 6.4.7 Synthese von Theophyllinium-tetrachloridoiodat-monohydrat (**7**)

Zur Synthese von **7** wird zunächst 0,2 g (1 mmol) Theophyllinium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Dann wird Iodtrichlorid in konz. Salzsäure gelöst und ebenfalls in dasselbe Pillenglas gegeben. Die entstandene Mischung wird bis zum vollständigen Auflösen gerührt, das Pillenglas verschlossen und anschließend bei -18 °C in den Gefrierschrank gegeben. Nach mehreren Wochen sind hellgelbe Kristalle zu erkennen.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_4][\text{H}_2\text{O}]$

**Molare Masse:** 467,90 g/mol

#### IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$\nu = 3352$  (m), 3492 (m), 3147 (s), 3081 (w), 3036 (w), 2953 (w), 2914 (w), 2819 (w), 2739 (w), 2593 (w), 2560 (w), 1703 (s), 1661 (s), 1646 (s), 1568 (m), 1532 (w), 1481 (w), 1446 (w), 1425 (m), 1386 (m), 1306 (w), 1289 (m), 1258 (w), 1215 (w), 1170 (m), 1060 (m), 1060 (m), 980 (m), 950 (m), 917 (w), 822 (w), 780 (m), 758 (m), 741 (m), 674 (w), 604 (w), 496 (w), 448 (w), 414 (w).

#### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3147$  (m), 2954 (m), 1700 (s), 1658 (m), 1535 (m), 1488 (m), 1442 (m), 1427 (w), 1288 (m), 1172 (s), 1076 (w), 952 (w), 914 (w), 671 (m), (566 (s), 501 (m), 447 (m), 362 (w), 285 (vs), 270 (s), 250 (s), 135 (s), 96 (m), 69 (s).

### 6.4.8 Synthese von Theobrominium-tetrachloridoiodat (**8**)

Zur Synthese von **8** wird zunächst 0,2 g (1 mmol) Theobrominium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Dann wird Iodtrichlorid in konz. Salzsäure gelöst und ebenfalls in dasselbe Pillenglas gegeben. Die entstandene Mischung wird bis zum vollständigen Auflösen gerührt, das Pillenglas verschlossen und anschließend bei -18 °C in den Gefrierschrank gegeben. Nach mehreren Wochen sind hellgelbe Kristalle zu erkennen.

**Reaktionsgleichung:**



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2][\text{ICl}_4]$

**Molare Masse:** 449,88 g/mol

**IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:**

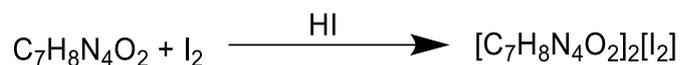
$\nu = 3205$  (m), 3143 (w), 3118 (w), 3088 (m), 2981 (m), 2854 (m), 2783 (m), 2735 (w), 2610 (w), 1693 (s), 1653 (s), 1638 (m), 1572 (m), 1549 (s), 1473 (m), 1440 (s), 1391 (m), 1358 (m), 1301 (m), 1273 (m), 1205 (w), 1163 (m), 1128 (w), 1085 (w), 1030 (m), 932 (m), 816 (m), 762 (s), 747 (m), 719 (m), 687 (w), 645 (w), 606 (m), 509 (m), 445 (m), 409 (w).

**Raman-Spektroskopie:**

$\nu = 3008$  (w), 2954 (s), 1697 (s), 1654 (m), 1550 (m), 1473 (s), 1442 (m), 1407 (m), 1396 (w), 1303 (s), 1203 (w), 1160 (w), 1087 (w), 925 (w), 779 (m), 728 (w), 671 (w), 620 (s), 574 (w), 509 (m), 455 (m), 374 (m), 289 (vs), 262 (vs), 131 (vs), 104 (m), 73 (s).

### 6.4.9 Synthese von Theophyllin—Iod (2/1) (9)

Zur Synthese des Cokristalls von Theophyllin mit Iod wird reines 0,56 g (3 mmol) Theophyllin in verdünnter Iodwasserstoffsäure mit Iod versetzt. Das verschlossene Pillenglas wird bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach einem Tag sind violette Kristalle entstanden.

**Reaktionsgleichung:****Chemische Formel:**  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_2[\text{I}_2]$ **Molare Masse:** 614,14 g/mol**IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]:**

$\nu = 3414$  (m), 3137 (w), 2989 (w), 2815 (w), 1707 (s), 1664 (s), 1631 (m), 1575 (m), 1537 (w), 1473 (w), 1429 (m), 1389 (w), 1308 (m), 1218 (w), 1168 (w), 1064 (w), 982 (w), 948 (w), 920 (w), 901 (m), 812 (w), 774 (m), 748 (s), 728 (s), 686 (w), 601 (s), 556 (w), 496 (m), 451 (w), 413 (w).

**Raman-Spektroskopie:**

$\nu = 2985$  (w), 2942 (s), 1704 (s), 1577 (w), 1542 (m), 1473 (m), 1438 (m), 1384 (w), 1311 (w), 1299 (m), 1207 (w), 1168 (w), 1064 (w), 952 (w), 914 (m), 813 (w), 775 (m), 752 (m), 682 (w), 655 (m), 601 (m), 578 (s), 493 (w), 435 (w), 354 (s), 297 (w), 169 (vs), 146 (vs), 108 (vs).

#### 6.4.10 Synthese von Coffeinium-bromidochloridoiodat (**10**)

Zur Synthese von **10** wird 0,25 g (1,1 mmol) Coffeinium-chlorid in konz. Salzsäure vollständig unter moderatem Erhitzen gelöst. Dann wird Iodmonochlorid und Iodmonobromid hinzugegeben. Das verschlossene Pillenglas wird verschlossen und bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach mehreren Wochen sind orangefarbene Kristalle entstanden.

##### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:**  $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2][\text{BrCl}]\text{I}$

**Molare Masse:** 437,37 g/mol

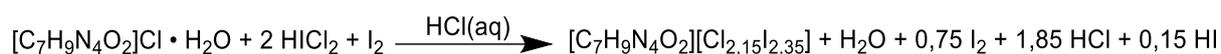
##### Raman-Spektroskopie:

$\nu = 3024$  (m), 2994 (w), 2951 (s), 2813 (w), 1728 (m), 1708 (s), 1666 (w), 1658 (m), 1555 (m), 1467 (m), 1438 (m), 1407 (m), 1387 (w), 1361 (w), 1299 (s), 1274 (m), 1199 (w), 1142 (m), 1086 (m), 1037 (w), 975 (w), 926 (m), 860 (w), 798 (m), 755 (w), 732 (m), 632 (m), 556 (s), 478 (m), 447 (m), 390 (m), 368 (w), 280 (vs), 202 (vs), 188 (s), 144 (s), 86 (s).

### 6.3.1 Synthese der nicht stöchiometrischen Verbindung im System Theobromin/ICl/I<sub>2</sub>/[ICl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4,3</sub>I<sub>4,7</sub> (**11**)

Zur Synthese von **11** wird 0,22 g (1 mmol) Theobrominium-chlorid-monohydrat in einem Pillenglas vorgelegt. Dann wird eine Lösung aus Iodmonochlorid in Salzsäure im Überschuss zugegeben und die entstandene Suspension wird unter leichtem Erwärmen bis zum vollständigen Auflösen gerührt. Anschließend wird Iod hinzugegeben und erneut gerührt. Das verschlossene Pillenglas wird bei 5 °C in den Kühlschrank gestellt. Nach einigen Tagen sind gelbe Kristalle in dem Pillenglas zu sehen. Nach den ersten Versuchen der Kristallstrukturanalyse stellt sich heraus, dass der Großteil dieser Kristalle die bereits bekannte Verbindung Ditheobrominium-dichloridoiodat-chlorid (**II**) ist. Lediglich sehr wenige dieser Kristalle sind **11**. Aufgrund dessen konnten keine spektroskopischen Messungen dieser Struktur durchgeführt werden.

#### Reaktionsgleichung:



**Chemische Formel:** [C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>][Cl<sub>2,15</sub>I<sub>2,35</sub>]

**Molare Masse:** 555,61 g/mol

## 7 Literaturverzeichnis

- (1) F. L. Eldridge; D. E. Millhorn; T. G. Waldrop; J. P. Kiley, *Respir. Physiol.* **1983**, *53*, 239-261.
- (2) A. Baratloo; A. Rouhipour; M. M. Forouzanfar; S. Safari; M. Amiri; A. Negida, *Anesth. Pain Med.* **2016**, *6*, e33193.
- (3) M. Weinberger, *J. Allergy Clin. Immunol.* **1984**, *73*, 525-540.
- (4) A. H. Morice; L. McGarvey; I. D. Pavord; B. Higgins; K. F. Chung; S. S. Birring, *J. Thorac. Dis.* **2017**, *9*, 1864-1872.
- (5) N. L. Benowitz; P. Jacob, 3rd; H. Mayan; C. Denaro, *Clin. Pharmacol. Ther.* **1995**, *58*, 684-691.
- (6) G. Faudone; S. Arifi; D. Merk, *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 7156-7178.
- (7) G. R. Desiraju; G. W. Parshall, *Mater. Sci. Monogr.* **1989**, *54*, 312-326.
- (8) D. Braga; G. R. Desiraju; J. S. Miller; A. G. Orpen; S. L. Price, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 500-509.
- (9) G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 5-15.
- (10) T. B. Kruger; M. J. Dixon; D. Smilek, *Curr. Res. Behav. Sci.* **2024**, *7*, 100152.
- (11) J. J. Barone; H. R. Roberts, *Food Chem. Toxicol.* **1996**, *34*, 119-129.
- (12) *Römpf Online, Coffein*. Thieme Verlag, 2016.
- (13) A. Chandramohan; R. Bharathikannan; J. Chandrasekaran; P. Maadeswaran; R. Renganathan; V. Kandavelu, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 5409-5415.
- (14) O. S. Panteleieva; A. V. Shtemenko; G. A. Senchyk; V. V. Ponomarova; B. Galmés; A. Frontera; E. B. Rusanov; K. V. Domasevitch, *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *537*, 120945.
- (15) O. S. Panteleieva; A. V. Shtemenko; K. V. Domasevitch, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *94*, 119-122.
- (16) K. Koczyńska; C. J. Kingsbury; E. Pidcock; A. A. Moldovan; I. D. Madura, *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 5159-5170.
- (17) G. Francescato; M. Leitao; G. Orsini; A. Petronilho, *ChemMedChem* **2024**, *19*, e202400118.
- (18) M. O. Dar; R. H. Mir; R. Mohiuddin; M. H. Masoodi; F. A. Sofi, *J. Inorg. Biochem.* **2023**, *246*, 112290.
- (19) A. Mercer; J. Trotter, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 450-453.
- (20) F. H. Herbststein; M. Kaftory; M. Kapon; W. Saenger, *Z. Kristallogr.* **1981**, *154*, 11-30.
- (21) G. J. Reiss; M. A. Majewski; J. Merkelbach. Higher symmetry at lower temperatures: reinvestigation of the historic compound caffeine triiodide monohydrate. In *26<sup>th</sup> Annual Conference of the German Crystallographic Society*, Essen, Germany, 2018.
- (22) J. Merkelbach; M. A. Majewski; G. J. Reiss, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2018**, *233*, 941-944.
- (23) U. Flörke; H. M. Siddiqi. *CCDC 1553493: Experimental Crystal Structure Determination* **2018**.
- (24) U. Flörke; H. M. Siddiqi. *CCDC 1553495: Experimental Crystal Structure Determination* **2018**.
- (25) A. Garcia-Raso; J. J. Fiol; A. Tasada; M. J. Prieto; V. Moreno; I. Mata; E. Molins; T. Bunic; A. Golobic; I. Turel. *CCDC 242820: Experimental Crystal Structure Determination* **2006**.
- (26) W.-D. Wang; H. Wang; W.-J. Feng; Z.-M. Jin; M.-L. Hu, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2006**, *221*, 375-376.
- (27) C. V. Jerin; S. Athimoolam, *Acta Crystallogr. E* **2011**, *67*, o2290.
- (28) M. I. Moreno-Vida; E. Colacio-Rodriguez; M. N. Moreno-Carretero; J. M. Salas-Peregrin; M. Simard; A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 201-207.
- (29) A. Kossel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 2164-2167.
- (30) A. Kossel, *Biol. Chem.* **1889**, *13*, 298-308.

## Literaturverzeichnis

- (31) Z. M. Sofian; F. Benaouda; J. T. Wang; Y. Lu; D. J. Barlow; P. G. Royall; D. B. Farag; K. M. Rahman; K. T. Al-Jamal; B. Forbes; S. A. Jones, *Adv. Ther.* **2020**, *3*, 2000153.
- (32) M. Weinberger; L. Hendeles, *N. Engl. J. Med.* **1996**, *334*, 1380-1388.
- (33) C. G. Persson, *J. Allergy Clin. Immunol.* **1986**, *78*, 780-787.
- (34) C. Zhou; C. Gao; Y. Xie; M. Xu, *Lancet Infect. Dis.* **2020**, *20*, 510.
- (35) L. M. Montano; B. Sommer; J. C. Gomez-Verjan; G. S. Morales-Paoli; G. L. Ramirez-Salinas; H. Solis-Chagoyan; Z. A. Sanchez-Florentino; E. Calixto; G. E. Perez-Figueroa; R. Carter; R. Jaimez-Melgoza; B. S. Romero-Martinez; E. Flores-Soto, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 4167.
- (36) K. Sawalha; F. J. Habash; S. Vallurupalli; H. Paydak, *Clin. Pract.* **2021**, *11*, 332-336.
- (37) A. T. Gordon; O. O. Abosedo; S. Ntsimango; E. C. Hosten; N. Myeza; A. v. Eyk; L. Harmse; A. S. Ogunlaja, *Polyhedron* **2022**, *214*, 115649.
- (38) A. H. Ismail; H. K. Al-Bairmani; Z. S. Abbas; A. M. Rheima, *Nano Biomed. Eng.* **2020**, *12*, 139-147.
- (39) L. Jin; C. Liu; F.-Z. Yang; D.-Y. Wu; Z.-Q. Tian, *Electrochim. Acta* **2019**, *304*, 168-174.
- (40) J. Lu; S. Rohani, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 1269-1275.
- (41) J. Lu; S. Rohani, *J. Pharm. Sci.* **2010**, *99*, 4042-4047.
- (42) S. Zhang; H. Chen; Å. C. Rasmuson, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 4125-4135.
- (43) A. R. Buist; A. R. Kennedy; C. Manzie, *Acta Crystallogr. C* **2014**, *70*, 220-224.
- (44) H. E. L. Hamdani; M. E. L. Amane; A. Bouymajane, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1244*, 130899.
- (45) B. Sarma; B. Saikia, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4753-4765.
- (46) C. H. Koo; H. S. Shin; S. S. Oh, *J. Kor. Chem. Soc.* **1978**, *22*, 86-94.
- (47) E. C. J. M. Salas, M. N. Moreno, J. Ruiz, T. Debaerdemaeker, J. Via, M. I. Arriortua, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1989**, *19*, 755-763.
- (48) E. Colacio-Rodriguez; J. M. Salas-Peregrin, *Thermochim. Acta* **1984**, *74*, 45-54.
- (49) G. J. Reiss; M. Wyshusek; J. C. Rheinländer; I. S. Konovalova, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2024**, *239*, 813-816.
- (50) E. Spoletti; R. Albarran Velo; C. Phelan; C. Williams; M. Lusi, *Cryst. Growth Des.* **2024**, *25*, 330-339.
- (51) H. El Hamdani; M. El Amane; M. Saadi; L. El Ammari, *Acta Crystallogr. E* **2020**, *76*, 506-509.
- (52) M. Wyshusek; G. J. Reiss; W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 575-581.
- (53) A. Woskresensky, *Ann. Chem. Pharm.* **1842**, *41*, 125-127.
- (54) M. Goldyn; D. Larowska; W. Nowak; E. Bartoszak-Adamska, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 7373-7388.
- (55) J. Kaur; G. S. Sodhi, *J. Inorg. Biochem.* **1992**, *48*, 305-310.
- (56) H. A. Mohamed; B. R. Lake; T. Laing; R. M. Phillips; C. E. Willans, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7563-7569.
- (57) M. T. Bilkan, *J. Mol. Liq.* **2017**, *238*, 523-532.
- (58) C. M. Mikulski; M. K. Kurlan; M. Bayne; M. Gaul; N. M. Karayannis, *J. Coord. Chem.* **1988**, *17*, 267-275.
- (59) E. H. Crowston; D. M. L. Goodgame; P. B. Hayman; A. M. Z. Slawin; D. J. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *122*, 161-168.
- (60) F. Fischer; G. Scholz; L. Batzdorf; M. Wilke; F. Emmerling, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 824-829.
- (61) M. Goldyn; A. Komasa; M. Pawlaczyk; A. Lewandowska; E. Bartoszak-Adamska, *Acta Crystallogr. C* **2021**, *77*, 713-724.
- (62) M. K. F. H. Herbstein, *Phil. Trans. R. Soc.* **1979**, *A291*, 199-218.
- (63) P. Sanphui; A. Nangia, *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 1249-1264.

## Literaturverzeichnis

- (64) Z. Wang; X. Cao; H. Yang; Z. Kuang; P. Yang; G. Zhang; Y. Zhang; L. Xu; D. Zhang; S. Li; C. Miao; N. Wang; W. Huang; J. Wang, *Adv. Mater.* **2024**, *36*, e2401916.
- (65) K. Sonnenberg; P. Prohm; N. Schwarze; C. Müller; H. Beckers; S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9136-9140.
- (66) R. McClish; G. Meloni, *ChemistryOpen* **2024**, *13*, e202300266.
- (67) N. A. Korobeynikov; A. N. Usoltsev; A. S. Novikov; P. A. Abramov; M. N. Sokolov; S. A. Adonin, *Molecules* **2022**, *27*, 5355.
- (68) Y. Yin; A. Aslandukova; N. Jena; F. Trybel; I. A. Abrikosov; B. Winkler; S. Khandarkhaeva; T. Fedotenko; E. Bykova; D. Laniel; M. Bykov; A. Aslandukov; F. I. Akbar; K. Glazyrin; G. Garbarino; C. Giacobbe; E. L. Bright; Z. Jia; L. Dubrovinsky; N. Dubrovinskaia, *JACS Au* **2023**, *3*, 1634-1641.
- (69) T. Vent-Schmidt; F. Brosi; J. Metzger; T. Schloder; X. Wang; L. Andrews; C. Müller; H. Beckers; S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 8279-8283.
- (70) A. J. Blake; W.-S. Li; V. Lippolis; M. Schröder; F. A. Devillanova; R. O. Gould; S. Parsons; C. Radek, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 195-206.
- (71) P. H. Svensson; L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649-1684.
- (72) G. J. Reiss, *Z. Naturforsch. B* **2015**, *70*, 735-739.
- (73) M. van Megen; G. J. Reiss, *Inorganics* **2013**, *1*, 3-13.
- (74) S. Madhu; H. A. Evans; V. V. Doan-Nguyen; J. G. Labram; G. Wu; M. L. Chabinyk; R. Seshadri; F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 8032-8035.
- (75) R. A. Howie; J. L. Wardell, *Acta Crystallogr. C* **2003**, *59*, m184-m186.
- (76) P. H. Svensson; M. Gorlov; L. Kloo, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11464-11466.
- (77) J. B. C. J. Pelletier, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, *10*, 142-176.
- (78) K. F. Tebbe; R. Buchem, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1345-1346.
- (79) A. S. Novikov, *Compounds* **2022**, *3*, 27-36.
- (80) F. W. Parrett; N. J. Taylor, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2458-2461.
- (81) H. Haller; S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1281-1291.
- (82) M. Müller; M. Albrecht; V. Gossen; T. Peters; A. Hoffmann; G. Raabe; A. Valkonen; K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12446-12453.
- (83) I. D. Gorokh; S. A. Adonin; M. N. Sokolov; P. A. Abramov; I. V. Korolkov; E. Y. Semitut; V. P. Fedin, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *469*, 583-587.
- (84) T. Surles; L. A. Quarterman; H. H. Hyman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 668-670.
- (85) G. A. Landrum; N. Goldberg; R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3605-3613.
- (86) D. Li; T. Xia; W. Feng; L. Cheng, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 32852-32860.
- (87) M. C. Aragoni; M. Arca; F. A. Devillanova; A. Garau; F. Isaia; V. Lippolis; A. Mancini, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2007**, *2007*, 17416.
- (88) B. Braida; P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13045-13052.
- (89) G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446-448.
- (90) J. Hempelmann; P. C. Müller; L. Reitz; R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 20162-20171.
- (91) G. R. Desiraju; P. S. Ho; L. Kloo; A. C. Legon; R. Marquardt; P. Metrangolo; P. Politzer; G. Resnati; K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711-1713.
- (92) P. R. Varadwaj; A. Varadwaj; H. M. Marques; K. Yamashita, *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 5494-5525.
- (93) P. Prohm; N. Schwarze; C. Müller; S. Steinhauer; H. Beckers; S. M. Rupf; S. Riedel, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4843-4846.
- (94) B. N. Koch; T. Graubner; F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2024**, *650*, e202400085.

## Literaturverzeichnis

- (95) M. C. Aragoni; E. Podda; M. Arca; A. Pintus; V. Lippolis; C. Caltagirone; R. H. Bartz; E. J. Lenardão; G. Perin; R. F. Schumacher; S. J. Coles; J. B. Orton, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 21921-21929.
- (96) M. Mobs; T. Graubner; A. J. Karttunen; F. Kraus, *Chemistry* **2023**, *29*, e202301876.
- (97) D. Hausmann; R. Koppe; S. Wolf; P. W. Roesky; C. Feldmann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16526-16532.
- (98) K. Sonnenberg; L. Mann; F. A. Redeker; B. Schmidt; S. Riedel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 5464–5493.
- (99) S. Kanemasa; H. Matsuda; A. Kamimura; T. Kakinami, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1057-1064.
- (100) D. A. Dixon; D. J. Grant; K. O. Christe; K. A. Peterson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5485-5494.
- (101) Y. Murata; L. Hughes; H. J. Shine, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1968**, *4*, 573-576.
- (102) H. J. Riebe; H. L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *574*, 191-198.
- (103) F. A. Redeker; H. Beckers; S. Riedel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12958-12961.
- (104) B. S. Ault; L. Andrews, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2024-2028.
- (105) L. Andrews; X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 23378-23385.
- (106) N. Guo; D. C. Sergentu; D. Teze; J. Champion; G. Montavon; N. Galland; R. Maurice, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 15595-15598.
- (107) W. A. Tilden, *Chem. Soc.* **1866**, *19*, 145-147.
- (108) F. D. Chattaway; G. Hoyle, *J. Chem. Soc. Trans.* **1923**, *123*, 654-662.
- (109) C. R. Groom; I. J. Bruno; M. P. Lightfoot; S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B* **2016**, *72*, 171-179.
- (110) M. S. Chernov'yants; I. V. Burykin; V. V. Kostrub; E. B. Tsupak; Z. A. Starikova; J. A. Kirsanova, *J. Mol. Struct.* **2012**, *1010*, 98-103.
- (111) R. Minkwitz; M. Berkei, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 39-42.
- (112) L. Meazza; J. Martí-Rujas; G. Terraneo; C. Castiglioni; A. Milani; T. Pilati; P. Metrangolo; G. Resnati, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4427-4435.
- (113) A. Deshmukh; B. Gore; H. V. Thulasiram; V. P. Swamy, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88311-88315.
- (114) J. H. Miller; L. Andrews, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 988-992.
- (115) A. S. Gardberg; S. Yang; B. M. Hoffman; J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1778-1781.
- (116) G. V. Shilov; O. N. Kazheva; O. A. D'yachenko; M. S. Chernov'yants; S. S. Simonyan; V. E. Gol'eva; A. I. Pyshech, *Zhurnal Fizicheskoy Khimii* **2002**, *76*, 1436-1443.
- (117) X. Zhang; K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *623*, 491-500.
- (118) K. O. Christe; W. W. Wilson; G. W. Drake; M. A. Petrie; J. A. Boatz, *J. Fluor. Chem.* **1998**, *88*, 185-189.
- (119) F. Zobi; O. Blacque; G. Steyl; B. Spingler; R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4963-4970.
- (120) C. R. Mooney, *Z. Kristallogr.* **1938**, *98*, 324-333.
- (121) M. Watanabe; Y. Noda; H. Taniguchi, *J. Low Temp. Phys.* **2006**, *142*, 163-166.
- (122) E. T. J.; H. H. Wang; P. C. W. Leung; P. R. Rust; J. D. Cook; P. L. Jackson; K. C. Carlson; J. M. Williams; M.-H. Whangbo; E. L. Venturini; S. J. E.; L. J. Azevedo; J. R. Ferraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *109*, 695-702.
- (123) P. C. W. Leung; T. J. Emge; A. J. Schultz; M. A. Beno; K. D. Carlson; H. H. Wang; M. A. Firestone; J. M. Williams, *Solid State Commun.* **1986**, *57*, 93-97.
- (124) E. Laukhina; J. Vidal-Gancedo; S. Khasanov; V. Tkacheva; L. Zorina; R. Shibaeva; J. Singleton; R. Wojciechowski; J. Ulanski; V. Laukhin; J. Veciana; C. Rovira, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1205-1210.
- (125) H. Moissan, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1896**, *123*, 26-28.

## Literaturverzeichnis

- (126) R. Babu; G. Bhargavi; M. V. Rajasekharan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 4689-4698.
- (127) B. Burgenmeister; K. Sonnenberg; S. Riedel; I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11312-11322.
- (128) M. Wolff; A. Okrut; C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11683-11694.
- (129) S. I. Ivlev; A. J. Karttunen; R. V. Ostvald; F. Kraus, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12040-12043.
- (130) J. Bernstein; R. E. Davis; L. Shimoni; N. L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 34, 1555-1573.
- (131) C. B. Aakeröy; K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397-407.
- (132) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565-573.
- (133) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 49-76.
- (134) M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* **2000**, 801-809.
- (135) J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91-124.
- (136) J. W. Larson; T. B. McMahon, *Inorg. Chem.* **2002**, 23, 2029-2033.
- (137) G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*; Oxford University Press, 1997.
- (138) I. D. Brown; D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **1985**, 41, 244-247.
- (139) I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*; Oxford University Press USA - OSO, 2016.
- (140) I. D. Brown. *Accumulated table of bond valence parameters.*  
[https://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters.](https://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters)
- (141) M. C. Etter; J. C. MacDonald; J. Bernstein, *Acta Crystallogr. B* **1990**, 46, 256-262.
- (142) P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1077-1184.
- (143) A. Docker; C. H. Guthrie; H. Kuhn; P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, 60, 21973-21978.
- (144) P. Politzer; J. S. Murray, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 278-294.
- (145) T. Clark, *Faraday Discuss.* **2017**, 203, 9-27.
- (146) P. Politzer; J. S. Murray; T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11178-11789.
- (147) P. Metrangolo; F. Meyer; T. Pilati; G. Resnati; G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6114-6127.
- (148) J. P. M. Lommerse; A. J. Stone; R. Taylor; F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3108-3116.
- (149) L. C. Gilday; S. W. Robinson; T. A. Barendt; M. J. Langton; B. R. Mullaney; P. D. Beer, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7118-7195.
- (150) M. Erdelyi, *Biochemistry* **2017**, 56, 2759-2761.
- (151) M. Saccone; L. Catalano, *J. Phys. Chem. B* **2019**, 123, 9281-9290.
- (152) I. S. Konovalova; S. V. Shishkina; M. Wyshusek; M. Patzer; G. J. Reiss, *RSC Adv.* **2024**, 14, 29774-29788.
- (153) M. Michalczyk; B. Kizior; W. Zierkiewicz; S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 2907-2915.
- (154) G. J. Reiss; M. Wyshusek, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2021**, 236, 989-992.
- (155) G. J. Reiss, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2019**, 234, 737-739.
- (156) G. J. Reiss; M. Wyshusek; J. C. Rheinländer, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2022**, 237, 1017-1020.
- (157) M. Wyshusek. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Master-Arbeit, 2021.
- (158) D. Cook; Z. R. Regnier, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 2895-2897.
- (159) M. Hesse; H. Meier; B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*; Thieme, 2005.

## Literaturverzeichnis

- (160) R. Wojciechowski; J. Ulanski; S. Lefrant; E. Faulques; E. Laukhina; V. Tkacheva, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7634-7640.
- (161) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- (162) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- (163) K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*; Wiley, 2009.
- (164) J. E. Davies; E. K. Nunn, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1374a.
- (165) S. Soled; G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*, 2556-2559.
- (166) L. Bedrač; J. Iskra, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1243-1248.
- (167) S.-Z. Hu; Z.-H. Zhou; Z.-X. Xie; B. E. Robertson, *Z. Kristallogr. - N. Cryst. Struct.* **2014**, *229*, 517-523.
- (168) G. Bandoli; D. A. Clemente; M. Nicolini, *J. Chem. Crystallogr.* **1978**, *8*, 279-293.
- (169) W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, o4045.
- (170) M. R. Caira; J. F. de Wet, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 709-711.
- (171) F. C. March; G. Ferguson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1381-1384.
- (172) M. Giese; M. Albrecht; C. Bohnen; T. Repenko; A. Valkonen; K. Rissanen, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1873-1880.
- (173) L. Kloo; J. Rosdahl; P. H. Svensson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1203-1209.
- (174) L. Mann; P. Voßnacker; C. Müller; S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 244-249.
- (175) W. B. Person; G. R. Anderson; J. N. Fordemwalt; H. Stammreich; R. Forneris, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 908-914.
- (176) D. Hausmann; A. Eich; C. Feldmann, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1166*, 159-163.
- (177) L. Mann. Freie Universität Berlin, Dissertation, 2018.
- (178) A. Spadoni; M. Falconieri; M. Lanchi; R. Liberatore; M. Marrocco; G. S. Sau; P. Tarquini, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1326-1334.
- (179) A. V. Pomogaeva; A. S. Lisovenko; A. Y. Timoshkin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2024**, *94*, S40-S46.
- (180) E. I. Davydova; A. N. Antonova; A. V. Shevchenko; D. y. V. Spiridonova; A. S. Zavgorodnii; D. A. Doinikov; E. I. Kondrashkina; M. A. Kryukova; A. V. Pomogaeva; A. Y. Timoshkin, *Inorg. Chim. Acta* **2025**, *579*, 122564.
- (181) *Crystal Explorer 17.5*; Turner, M. A. S. M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Gromwood, D. J., Spackman, P. R., Jay-alitaka, D.: Univ. West. Aus-Tralia, Perth, WA, Aust., **2017**.
- (182) O. V. Shishkin; R. I. Zubatyuk; S. V. Shishkina; V. V. Dyakonenko; V. V. Medviediev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6773-6786.
- (183) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 73-78.
- (184) E. Espinosa; E. Molins; C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170-173.
- (185) K. Sasaki; I. Kuwano; K. Aida, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 485-489.
- (186) R. Rafaeloff; J. Shamir, *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **1974**, *30*, 1305-1309.
- (187) T. J. Marks; D. W. Kalina, *Highly conductive halogenated low-dimensional materials. In Extended Linear Chain Compounds: Volume 1.*; Boston, MA: Springer US, 1982, 197-331.
- (188) C. Walbaum. Unviersität zu Köln, Dissertation, 2009.
- (189) C. B. Hubschle; G. M. Sheldrick; B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- (190) *LEICA application suite*; Leica Microsystems: **2015**.
- (191) *OPUS. 6.5*; Bruker Corp.: Billerica, MA, USA, **2009**.
- (192) *IPDS Software*; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, **2000**.

## Literaturverzeichnis

- (193) *X-Area*; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, **2009**.
- (194) *XPREP*; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, **1997**.
- (195) *X-Red*; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, **2001**.
- (196) *X-Shape*; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, **1996**.
- (197) *CrysAlisPro*; Oxford Diffraction: **2009**.
- (198) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, 3-8.
- (199) O. V. Dolomanov; L. J. Bourhis; R. J. Gildea; J. A. K. Howard; H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- (200) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- (201) S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 920-925.
- (202) *DIAMOND*; K. Brandenburg, Crystal Impact GbR: Bonn, **2012**.
- (203) C. F. Macrae; I. Sovago; S. J. Cottrell; P. T. A. Galek; P. McCabe; E. Pidcock; M. Platings; G. P. Shields; J. S. Stevens; M. Towler; P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, 226-235.

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

ATR	Attenuated total reflection
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CSD	Cambridge Structural Database
FIR	Ferninfrarot
ggf.	gegebenenfalls
GooF	Goodness of fit
IR	Infrarot

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln natürlich vorkommender Methylxanthine.....	1
Abbildung 2: Darstellung von klassischen und nicht-klassischen Interhalogeniden an dem Beispiel von $[ICl_4]^-$ (links) und $[I_2Cl_3]^-$ (rechts). .....	5
Abbildung 3: Kristalle von <b>1</b> .....	10
Abbildung 4: Infrarotspektrum von <b>1</b> (rot) und Coffeinium-chlorid (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ .....	11
Abbildung 5: Raman-Spektrum von <b>1</b> (rot) und dem als Edukt eingesetzten Coffeinium-chlorid (schwarz) im Bereich von $4000 - 70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und im Bereich von $400 - 70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	13
Abbildung 6: Fern-IR-Spektrum von <b>1</b> (rot) und Raman-Spektrum von <b>1</b> (schwarz) im Bereich von $600\text{ cm}^{-1}$ bis $90\text{ cm}^{-1}$ .....	14
Abbildung 7: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>1</b> . Symmetriecodierung: (I) $-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$ ; (II) $1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$ . .....	16
Abbildung 8: Festkörperstruktur von <b>1</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen c-Achse unter Ausblendung der Dibromidoiodat-Anionen aus Gründen der Übersichtlichkeit (links) und entgegen der kristallografischen b-Achse (rechts). .....	16
Abbildung 9: Ausgewählter Kristall von <b>2</b> . .....	17
Abbildung 10: IR-Spektrum von <b>2</b> (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ . .....	18
Abbildung 11: Raman-Spektrum von <b>2</b> (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	20
Abbildung 12: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>2</b> . .....	22
Abbildung 13: Kettenmotiv der Theophyllinium-Kationen in <b>2</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen a-Achse. ....	23
Abbildung 14: Festkörperstruktur von <b>2</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen c-Achse. Die zwei eingezeichneten Ebenen verlaufen durch jeweils ein nahezu planares Theophyllinium-Kation. ....	23
Abbildung 15: Dichloridoiodat-Anion in <b>2</b> . .....	24
Abbildung 16: Kristalle von <b>3</b> .....	24
Abbildung 17: Infrarot-Spektrum von <b>3</b> (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ . .....	25
Abbildung 18: Raman-Spektrum von <b>3</b> (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	27
Abbildung 19: Fern-IR-Spektrum von <b>3</b> (rot) und Raman-Spektrum von <b>3</b> (schwarz) im Bereich von $600\text{ cm}^{-1}$ bis $90\text{ cm}^{-1}$ . .....	28
Abbildung 20: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>3</b> . .....	30
Abbildung 21: Dimer-Motiv der Kationen in <b>3</b> . Symmetriecodierung: (I) $2-x, 1-y, -z$ . .....	30
Abbildung 22: Festkörperstruktur von <b>3</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen a-Achse. ....	31

## Anhang

Abbildung 23: Darstellung von zwei benachbarten symmetrieäquivalenten Dibromidoiodat-Anionen und näherer Umgebung unter Angabe relevanter Abstände in <b>3</b> . Symmetriecodierung: (I) $-1/2+x$ , $1/2-y$ , $1/2+z$ ; (II) $1-x$ , $1-y$ , $1-z$ .	32
Abbildung 24: Kristalle von <b>4</b> .	33
Abbildung 25: Infrarot-Spektrum von <b>4</b> (rot) und Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz). im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ .	34
Abbildung 26: Raman-Spektrum von <b>4</b> (rot) und dem als Edukt eingesetzten Theobrominium-chlorid-Monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ (oben) und $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten).	36
Abbildung 27: Fern-IR-Spektrum von <b>4</b> (rot) und Raman-Spektrum von <b>4</b> (schwarz) im Bereich von $600\text{ cm}^{-1}$ bis $90\text{ cm}^{-1}$ .	37
Abbildung 28: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>4</b> .	39
Abbildung 29: Kettenmotiv der Theobrominium-Kationen in <b>4</b> .	39
Abbildung 30: Festkörperstruktur von <b>4</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen c-Achse und Darstellung der Ebenen, welche durch zwei wasserstoffbrückengebundene Theobrominium-Kationen aufgespannt werden.	40
Abbildung 31: Darstellung von zwei benachbarten Dibromidoiodat-Anionen in <b>4</b> unter Angabe des Halogen-Halogen-Abstands. Symmetriecodierung: (I) $-x$ , $-y$ , $2-z$ .	41
Abbildung 32: Darstellung der Verknüpfung der Methylxanthinium-Kationen in <b>1-4</b> , <b>I</b> und <b>II</b> .	44
Abbildung 33: Darstellung der Etter-Symbolik eines Theophyllinium-Dimers (links) und Theobrominium-Dimers (rechts).	45
Abbildung 34: Raman-Spektren von <b>1-4</b> , sowie <b>I</b> und <b>II</b> im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ .	48
Abbildung 35: Ausgewählter Kristall von <b>5</b> .	49
Abbildung 36: IR-Spektrum von <b>5</b> (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ .	50
Abbildung 37: Raman-Spektrum von <b>5</b> (rot) und Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten).	52
Abbildung 38: Fern-IR Spektrum (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) von <b>5</b> im Bereich von $600\text{ cm}^{-1}$ bis $90\text{ cm}^{-1}$ .	53
Abbildung 39: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>5</b> .	55
Abbildung 40: Kristallstruktur von <b>5</b> in der ac-Ebene unter Darstellung der organischen (blau) und anorganischen (rot) Schichten.	55
Abbildung 41: Festkörperstruktur von <b>5</b> in Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.	56
Abbildung 42: Darstellung des Tribromidiodat-Anions in <b>5</b> unter Angabe der Bindungslängen.	56
Abbildung 43: Darstellung der Halogenidschicht in <b>5</b> . Symmetriecodierung: (I) $2-x$ , $-y$ , $1-z$ ; (II) $2-x$ , $-1/2+y$ , $3/2-z$ ; (III) $x$ , $-1+y$ , $z$ .	57
Abbildung 44: Kristalle von <b>6</b> .	58
Abbildung 45: IR-Spektrum von <b>6</b> (rot) und dem Edukt Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ .	59

## Anhang

Abbildung 46: Raman-Spektrum von <b>6</b> (rot) und dem Edukt Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	61
Abbildung 47: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>6</b> . .....	63
Abbildung 48: Dimer-Motiv der Theobrominium-Kationen in <b>6</b> . Symmetriecodierung: (I) $2-x, 2-y, 1-z$ . .....	63
Abbildung 49: Wechselwirkungen zwischen Tribromidiodat-Anionen in <b>6</b> . Symmetriecodierung: (I) $1-x, -y, 1-z$ . .....	64
Abbildung 50: Kationenstruktur der Theobrominium-Kationen in <b>6</b> . .....	65
Abbildung 51: Festkörperstruktur von <b>6</b> parallel zur <i>ab</i> -Ebene. .....	65
Abbildung 52: Kristalle von <b>7</b> . .....	66
Abbildung 53: IR-Spektrum von <b>7</b> (rot) und dem als Edukt verwendeten Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ . .....	67
Abbildung 54: Raman-Spektrum von <b>7</b> (rot) und dem Edukt Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	69
Abbildung 55: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>7</b> . .....	71
Abbildung 56: Darstellung des Ringmotivs nach Etter in <b>7</b> (links) und der Verknüpfung weiterer Theophyllinium-Kationen in <b>7</b> (rechts). .....	71
Abbildung 57: Übergeordnete Struktur der Theophyllinium-Kationen in <b>7</b> . .....	72
Abbildung 58: Darstellung der übergeordneten Struktur der Theophyllinium-Kationen in <b>7</b> unter Darstellung der Anionen. .....	72
Abbildung 59: Tetrachloridoiodat-Anion in <b>7</b> . .....	73
Abbildung 60: Kristalle von <b>8</b> . .....	74
Abbildung 61: IR-Spektrum von <b>8</b> (rot) und Theobrominium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ . .....	74
Abbildung 62: Raman-Spektrum von <b>8</b> (rot) und dem Edukt Theophyllinium-chlorid-monohydrat (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	76
Abbildung 63: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>8</b> . .....	78
Abbildung 64: C(6) Kettenmotiv der Theobrominium-Kationen in <b>8</b> . .....	78
Abbildung 65: Tetrachloridoiodat-Anion in <b>8</b> . .....	79
Abbildung 66: Festkörperstruktur von <b>8</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen <i>c</i> -Achse. .....	79
Abbildung 67: Dimer-Motive der Theophyllinium- und Theobrominium-Kationen in <b>5, 6, V, VI</b> . .....	82
Abbildung 68: Raman-Spektren von <b>5, 6, V</b> und <b>VI</b> im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ . .....	83
Abbildung 69: Infrarot-Spektrum von <b>9</b> im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $400\text{ cm}^{-1}$ . .....	85
Abbildung 70: Raman-Spektrum von <b>9</b> (rot) und Theophyllin (schwarz) im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (oben) und im Bereich von $400\text{ cm}^{-1}$ bis $70\text{ cm}^{-1}$ (unten). .....	86
Abbildung 71: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>9</b> . Symmetriecodierung: (I) $-x, -y, 1-z$ . .....	88
Abbildung 72: Festkörperstruktur von <b>9</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen <i>a</i> -Achse. .....	88
Abbildung 73: Hirshfeld-Oberfläche von <b>9</b> über $d_{\text{norm}}$ . .....	89
Abbildung 74: Fingerprint-plots von <b>9</b> . .....	90

## Anhang

Abbildung 75: Dimer-Motiv in <b>9</b> .....	90
Abbildung 76: Gestapelte Dimere mit der stärksten Interaktion (Th_d1 und Th_d2). .....	91
Abbildung 77: Säule entlang der kristallografischen a-Achse als ‚Basic Structural Motif‘ (BSM), dargestellt als Packungsmuster der Moleküle (a) und Energie-Vektor-Diagramme (b) und Packungsmuster der Säulen dargestellt als Energie-Vektor-Diagramme entlang der kristallografischen c-Achse (c) und kristallografischen b-Achse (d). Theophyllin-Moleküle sind in den Energie-Vektor-Diagrammen pink dargestellt und Iod-Moleküle grün.....	92
Abbildung 78: Molekulargraph der Elektronendichteverteilung der I··N und C4–H··N1 Interaktionen im Theophyllin-Iod-Theophyllin-Trimer in <b>9</b> berechnet über die korrelierte Espinosa-Gleichung. ....	92
Abbildung 79: Elektrostatisches Potenzial des Iod-Moleküls in <b>9</b> berechnet über M06-2X/def2TZVP.....	92
Abbildung 80: Raman-Spektrum von <b>10</b> (rot) und Coffeinium-chlorid (schwarz) im Bereich von 4000 cm <sup>-1</sup> bis 70 cm <sup>-1</sup> (oben) und im Bereich von 400 cm <sup>-1</sup> bis 70 cm <sup>-1</sup> (unten).....	93
Abbildung 81: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>10</b> .....	96
Abbildung 82: Festkörperstruktur von <b>10</b> in Blickrichtung entgegen der kristallografischen c-Achse. ....	97
Abbildung 83: Darstellung des Anions in <b>10</b> unter Angabe der Bindungslängen. ....	97
Abbildung 84: Gewählte asymmetrische Einheit von <b>11</b> . Symmetriecodierung: (I) 2-x, 1-y, 1-z.....	99
Abbildung 85: Netzwerk der Theobrominium-Kationen in <b>11</b> .....	99
Abbildung 86: Schichtmotiv in <b>11</b> aus Blickrichtung entgegen der kristallografischen c-Achse.....	100
Abbildung 87: Darstellung des Anions in <b>11</b> unter Darstellung der Halogen-Halogen-Interaktionen und Bindungslängen. Symmetriecodierung: (I) 2-x, 1-y, 1-z. ....	101
Abbildung 88: Darstellung des Halogen-Motivs bestehend aus zehn Halogen-Atomen am Beispiel eines Theobrominium-Salzes, welches mit einem Überschuss an Iodmonochlorid und Salzsäure umgesetzt wurde. Die grafische Darstellung erfolgt mit dem Programm ShelX. <sup>[161, 162, 189]</sup> .....	102
Abbildung 89: Darstellung des Halogen-Motivs bestehend aus acht Halogen-Atomen am Beispiel eines Theophyllinium-Salzes, welches mit einem Überschuss an Iodmonochlorid und Salzsäure umgesetzt wurde. Die grafische Darstellung erfolgt mit dem Programm ShelX. <sup>[161, 162, 189]</sup> .....	103
Abbildung 90: Strukturebendes Dimer-Motiv der Theophyllinium- und Theobrominium Kationen in <b>5</b> , <b>6</b> , <b>V</b> und <b>VI</b> unter Angabe der Etter-Symbolik.....	105
Abbildung 91: Dimer motif of theophyllinium and theophyllinium cations in <b>5</b> , <b>6</b> , <b>V</b> and <b>VI</b> , indicating the Etter symbolism. ....	108

## 8.3 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Literaturbekannte Trihalogenid-Anionen mit unterschiedlichen Konfigurationen (A = schwereres Atom; B = leichteres Atom).</i> .....	6
<i>Tabelle 2: IR-Banden von 1 und Coffeinium-chlorid.</i> .....	12
<i>Tabelle 3: Raman-Linien von 1 und Coffeinium-chlorid.</i> .....	13
<i>Tabelle 4: Mess- und Strukturparameter von 1.</i> .....	15
<i>Tabelle 5: IR-Banden von 2 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	19
<i>Tabelle 6: Raman-Linien von 2 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	21
<i>Tabelle 7: Mess- und Strukturparameter von 2.</i> .....	21
<i>Tabelle 8: IR-Banden von 3 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	26
<i>Tabelle 9: Raman-Linien von 3 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	28
<i>Tabelle 10: Mess- und Strukturparameter von 3.</i> .....	29
<i>Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von 3. Symmetriecodierung: (I) 2-x, 1-y, -z.</i> .....	31
<i>Tabelle 12: IR-Banden von 4 und Theobrominium-chlorid-monohydrat.</i> .....	35
<i>Tabelle 13: Raman-Linien von 4 und Theobrominium-chlorid-monohydrat.</i> .....	37
<i>Tabelle 14: Mess- und Strukturparameter von 4.</i> .....	38
<i>Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungslängen und -winkel in 4. Symmetriecodierung: (I) x, y, -1+z.</i> .....	40
<i>Tabelle 16: Bindungslängen und -winkel der Dibromidoiodat-Anionen in 4.</i> .....	41
<i>Tabelle 17: N-H...O und N-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen in 1-4, I und II.</i> .....	46
<i>Tabelle 18: Torsionswinkel der Kationen in 1-4, I und II.</i> .....	46
<i>Tabelle 19: Angabe relevanter Bindungslängen der [X<sub>2</sub>I]<sup>-</sup> Anionen (X = Br, Cl) von 1-4, I und II.</i> .....	47
<i>Tabelle 20: IR-Banden von 5 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	51
<i>Tabelle 21: Raman-Linien von 5 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	52
<i>Tabelle 22: Mess- und Strukturparameter von 5.</i> .....	54
<i>Tabelle 23: IR-Banden von 6 und Theobrominium-chlorid-monohydrat.</i> .....	60
<i>Tabelle 24: Raman-Linien von 6 und Theobrominium-chlorid-monohydrat.</i> .....	61
<i>Tabelle 25: Mess- und Strukturparameter von 6.</i> .....	62
<i>Tabelle 26: IR-Banden von 7 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	68
<i>Tabelle 27: Raman-Linien von 7 und Theophyllinium-chlorid-monohydrat.</i> .....	69
<i>Tabelle 28: Mess- und Strukturparameter von 7.</i> .....	70
<i>Tabelle 29: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in 7. Symmetriecodierung: (I) -x, 1-y, 1-z.</i> .....	73
<i>Tabelle 30: IR-Banden von 8 und Theobrominium-chlorid-monohydrat.</i> .....	75
<i>Tabelle 31: Raman-Linien von 8 und Theobrominium-chlorid-monohydrat.</i> .....	76
<i>Tabelle 32: Mess- und Strukturparameter von 8.</i> .....	77
<i>Tabelle 33: Mess- und Strukturparameter der Kristallstrukturanalysen von 5, 6, V und VI.</i> .....	80
<i>Tabelle 34: Bindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in V, 5, VI und 6.</i> .....	82
<i>Tabelle 35: Zuordnung der Raman-Linien von 9 und Theophyllin.</i> .....	86

## Anhang

Tabelle 36: Mess- und Strukturparameter von <b>9</b> .....	87
Tabelle 37: Geometrische Charakteristika und Symmetrioperationen der intermolekularen Wechselwirkungen in <b>9</b> .....	89
Tabelle 38: Symmetrioperationen, Interaktionsenergie der Basis-Baueinheit mit benachbarten ( $E(int)$ ) mit den höchsten Werten (mehr als 5 % gesamte Interaktionsenergie), Bindungstyp und Beitrag dieser Energie zur gesamten Interaktionsenergie (in %). .....	91
Tabelle 39: Zugeordnete Raman-Linien von <b>1</b> und Coffeinium-chlorid. ....	94
Tabelle 40: Mess- und Strukturparameter von <b>10</b> .....	95
Tabelle 41: Mess- und Strukturparameter von <b>11</b> .....	98
Tabelle 42: Bindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in <b>11</b> . Symmetriecodierung: (l) 1-x, 1-y, 1-z. ....	100
Tabelle 43: Überblick der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen. ....	104
Tabelle 44: Overview of all the structures described in this work. ....	107
Tabelle 45: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.....	110
Tabelle 46: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>1</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	140
Tabelle 47: Atomauslenkungsparameter von <b>1</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	141
Tabelle 48: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>2</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	141
Tabelle 49: Atomauslenkungsparameter von <b>2</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	142
Tabelle 50: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>3</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	143
Tabelle 51: Atomauslenkungsparameter von <b>3</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	144
Tabelle 52: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>4</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	144
Tabelle 53: Atomauslenkungsparameter von <b>4</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	146
Tabelle 54: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>5</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	147
Tabelle 55: Atomauslenkungsparameter von <b>5</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	148
Tabelle 56: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>6</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	148
Tabelle 57: Atomauslenkungsparameter von <b>6</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	149
Tabelle 58: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>7</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	150
Tabelle 59: Atomauslenkungsparameter von <b>7</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	151
Tabelle 60: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>8</b> in $\text{\AA}^2$ . [1] für alle H-Atome [2] $U_{iso}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{ij}$ -Tensors. ....	151
Tabelle 61: Atomauslenkungsparameter von <b>8</b> in $\text{\AA}^2$ . ....	152

## Anhang

<i>Tabelle 62: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>9</b> in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome</i>	
<i>[2] <math>U_{iso}</math>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen <math>U^{ij}</math>-Tensors. ....</i>	<i>153</i>
<i>Tabelle 63: Atomauslenkungsparameter von <b>9</b> in Å<sup>2</sup>. ....</i>	<i>154</i>
<i>Tabelle 64: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>10</b> in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome</i>	
<i>[2] <math>U_{iso}</math>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen <math>U^{ij}</math>-Tensors. ....</i>	<i>154</i>
<i>Tabelle 65: Atomauslenkungsparameter von <b>10</b> in Å<sup>2</sup>. ....</i>	<i>155</i>
<i>Tabelle 66: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>11</b> in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome</i>	
<i>[2] <math>U_{iso}</math>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen <math>U^{ij}</math>-Tensors. ....</i>	<i>156</i>
<i>Tabelle 67: Atomauslenkungsparameter von <b>11</b> in Å<sup>2</sup>. ....</i>	<i>157</i>

## 8.4 Kristallografische Daten

Tabelle 46: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **1** in Å<sup>2</sup>.  
 [1] für alle H-Atome [2]  $U_{\text{iso}}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}^2$
Br1	0,21963(11)	0,36252(8)	0,30427(10)	0,0288(3)
Br2	0,59545(11)	0,68112(9)	0,34134(11)	0,0336(3)
C1	0,3739(10)	0,8084(8)	0,507(1)	0,026(2)
C2	0,2915(10)	0,5925(8)	0,8205(9)	0,025(2)
C3	0,4665(10)	0,7414(8)	0,8198(9)	0,025(2)
C4	0,4174(10)	0,7518(8)	0,6945(9)	0,022(2)
C5	0,3121(10)	0,6941(8)	0,6433(9)	0,023(2)
C6	0,572(1)	0,8971(8)	0,6202(10)	0,026(2)
C7	0,1431(11)	0,5456(9)	0,6358(11)	0,033(2)
C8	0,4377(12)	0,6408(9)	1,0055(9)	0,033(3)
H1A	0,65038	0,85811	0,65953	0,038
H1B	0,55114	0,96031	0,67002	0,038
H1C	0,59216	0,92244	0,53974	0,038
H2	0,37762	0,84727	0,43282	0,031
H3	0,22037	0,7064	0,47405	0,028
H4A	0,16487	0,53066	0,55266	0,049
H4B	0,05743	0,58548	0,63332	0,049
H4C	0,13517	0,47603	0,67916	0,049
H5A	0,53258	0,61838	101.689	0,05
H5B	0,38131	0,58343	103.696	0,05
H5C	0,4258	0,70947	104.938	0,05
I1	0,40739(6)	0,52290(5)	0,32411(6)	0,0213(2)
N1	0,4569(8)	0,8235(6)	0,6076(7)	0,0220(18)
N2	0,2852(8)	0,7305(7)	0,5269(7)	0,0229(18)
N3	0,2503(9)	0,6120(6)	0,6988(8)	0,027(2)
N4	0,3978(9)	0,6573(7)	0,8749(7)	0,026(2)
O1	0,2370(8)	0,5225(6)	0,8769(7)	0,0353(19)
O2	0,5528(7)	0,7967(6)	0,8760(6)	0,0271(16)

## Anhang

Tabelle 47: Atomauslenkungsparameter von **1** in Å<sup>2</sup>.

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	0,0275(6)	-0,0024(4)	0,0037(5)	0,0023(4)	0,0006()	0,0005()
Br2	0,0402(7)	-0,0044(4)	0,0136(5)	0,0009(5)	0,0006()	0,0006()
C1	0,027(6)	0,006(4)	0,016(5)	0,007(4)	0,0060()	0,0050()
C2	0,023(5)	0,009(4)	0,011(4)	0,001(4)	0,0050()	0,0050()
C3	0,018(5)	0,006(4)	0,008(4)	0,000(4)	0,0060()	0,0050()
C4	0,018(5)	0,007(4)	0,010(4)	-0,003(4)	0,0050()	0,0040()
C5	0,020(5)	0,009(4)	0,004(4)	-0,005(4)	0,0050()	0,0050()
C6	0,025(5)	-0,008(4)	0,010(4)	0,003(4)	0,0050()	0,0050()
C7	0,036(6)	-0,005(4)	0,004(5)	0,003(5)	0,0060()	0,0060()
C8	0,020(6)	0,010(5)	0,011(5)	0,012(4)	0,007()	0,006()
I1	0,0178(3)	0,0035(2)	0,0083(2)	0,0015(2)	0,0003()	0,0003()
N1	0,020(4)	0,001(3)	0,008(4)	0,003(3)	0,0040()	0,0040()
N2	0,013(4)	0,003(3)	-0,003(3)	0,001(3)	0,0040()	0,0040()
N3	0,035(5)	0,002(3)	0,017(4)	-0,001(4)	0,0050()	0,0040()
N4	0,011(4)	0,010(4)	0,013(4)	0,004(3)	0,0050()	0,0040()
O1	0,032(4)	-0,003(3)	0,024(4)	0,004(3)	0,0050()	0,0040()
O2	0,016(4)	0,002(3)	-0,002(3)	-0,002(3)	0,0040()	0,0040()

Tabelle 48: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **2** in Å<sup>2</sup>.  
[1] für alle H-Atome [2] U<sub>iso</sub>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>iso</sub> <sup>1</sup> /U <sub>eq</sub> <sup>2</sup>
C1	0,45859(11)	0,65382(12)	0,48717(9)	0,0161(2)
C2	0,33168(10)	0,76755(11)	0,68197(8)	0,0144(2)
C3	0,22707(10)	0,88512(11)	0,58324(9)	0,0148(2)
C4	0,34778(10)	0,77733(10)	0,51379(8)	0,0134(2)
C5	0,37549(10)	0,73471(11)	0,59687(8)	0,0140(2)
C6	0,20056(14)	0,87700(16)	0,74971(11)	0,0254(3)
C7	0,25426(14)	0,90197(13)	0,41562(10)	0,0216(3)
Cl1	0,55209(3)	0,49296(3)	0,70658(2)	0,0199(1)
Cl2	0,62312(4)	0,65602(4)	1,02297(3)	0,0261(1)
H1	0,390(2)	0,738(2)	0,3845(18)	0,027(7)
H2	0,5017(17)	0,6125(19)	0,4559(16)	0,019(5)

Anhang

H3	0,4733(19)	0,613(2)	0,6143(17)	0,024(6)
H4A	0,18349	0,95073	0,74264	0,038
H4B	0,24032	0,86816	0,80431	0,038
H4C	0,1413	0,83544	0,75549	0,038
H5A	0,31266	0,90679	0,378	0,032
H5B	0,22719	0,97184	0,42474	0,032
H5C	0,2063	0,85782	0,38513	0,032
I1	0,58758(2)	0,57945(2)	0,86765(2)	0,0167(0)
N1	0,39916(9)	0,72611(10)	0,44537(7)	0,0150(2)
N2	0,44533(9)	0,6577(1)	0,57750(8)	0,0149(2)
N3	0,25641(9)	0,84136(10)	0,66826(7)	0,0158(2)
N4	0,27954(9)	0,85555(10)	0,50529(7)	0,0149(2)
O1	0,35462(9)	0,73386(10)	0,75903(7)	0,0200(2)
O2	0,15844(9)	0,94804(10)	0,57813(8)	0,0201(2)

Tabelle 49: Atomauslenkungsparameter von **2** in Å<sup>2</sup>.

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>
C1	0,0128(4)	0,0024(4)	0,0004(4)	-0,0013(4)	0,0005()	0,0005()
C2	0,0094(3)	-0,0015(4)	0,0001(3)	-0,0008(3)	0,0005()	0,0005()
C3	0,0133(4)	0,0004(4)	-0,0003(3)	-0,0016(3)	0,0004()	0,0005()
C4	0,0092(3)	0,0006(3)	-0,0001(3)	-0,0001(3)	0,0004()	0,0005()
C5	0,0099(3)	0,0015(4)	0,0003(3)	-0,0001(3)	0,0004()	0,0004()
C6	0,0154(5)	0,0060(6)	0,0043(5)	-0,0061(5)	0,0007()	0,0009()
C7	0,0146(4)	0,0069(5)	-0,0030(5)	0,0033(4)	0,0007()	0,0006()
Cl1	0,0156(1)	0,0024(1)	-0,0033(1)	0,0002(1)	0,00014(0)	0,00014(0)
Cl2	0,0220(1)	0,0020(1)	-0,0082(1)	-0,0051(1)	0,00019(0)	0,00017(0)
I1	0,01711(3)	0,00155(3)	-0,00282(2)	0,00037(3)	0,00003(0)	0,00003(0)
N1	0,0094(3)	0,0012(3)	0,0007(3)	-0,0011(3)	0,0004()	0,0004()
N2	0,0119(3)	0,0022(3)	-0,0011(3)	0,0002(3)	0,0004()	0,0004()
N3	0,0104(3)	0,0018(4)	0,0012(3)	-0,0021(3)	0,0004()	0,0005()
N4	0,0101(3)	0,0025(3)	-0,0004(3)	0,0007(3)	0,0004()	0,0004()
O1	0,0088(3)	0,0002(4)	-0,0010(3)	0,0011(3)	0,0005()	0,0005()
O2	0,0218(4)	0,0044(4)	-0,0005(3)	-0,0026(4)	0,0004()	0,0005()

## Anhang

Tabelle 50: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **3** in Å<sup>2</sup>.  
 [1] für alle H-Atome [2]  $U_{\text{iso}}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Br1	0,47078(2)	0,41793(2)	0,63196(2)	0,0226(1)
Br2	0,29436(3)	0,38067(2)	1,07804(2)	0,0206(1)
C1	0,9399(2)	0,47796(18)	0,2943(2)	0,0147(5)
C2	0,8388(2)	0,35194(18)	-0,0025(2)	0,0127(5)
C3	0,6572(2)	0,24416(18)	0,0741(2)	0,0129(5)
C4	0,7884(2)	0,36365(18)	0,2105(2)	0,0120(5)
C5	0,8622(2)	0,39372(18)	0,1210(2)	0,0129(5)
C6	0,7110(2)	0,2179(2)	-0,1355(2)	0,0199(5)
C7	0,5950(2)	0,2753(2)	0,2850(2)	0,0165(5)
H1	0,813(3)	0,411(2)	0,395(3)	0,022(8)
H2	0,99192	0,52343	0,35313	0,018
H3	101.785	0,49955	0,13985	0,017
H4A	0,76451	0,25009	-0,19469	0,03
H4B	0,73759	0,14343	-0,12177	0,03
H4C	0,61444	0,22179	-0,16971	0,03
H5A	0,51665	0,2326	0,24887	0,025
H5B	0,56353	0,34316	0,31447	0,025
H5C	0,64639	0,23688	0,35549	0,025
H6	0,803(3)	0,336(3)	0,575(3)	0,031(10)
H7	0,715(4)	0,403(3)	0,570(3)	0,039(11)
I1	0,39604(2)	0,39985(2)	0,86120(2)	0,0143(0)
N1	0,83774(19)	0,41539(15)	0,3187(2)	0,0137(4)
N2	0,95688(18)	0,46660(15)	0,17683(19)	0,0139(4)
N3	0,73573(18)	0,27556(15)	-0,01608(18)	0,0121(4)
N4	0,68216(18)	0,29491(15)	0,18974(18)	0,0129(4)
O1	0,89922(16)	0,37533(13)	-0,08975(16)	0,0166(4)
O2	0,57009(15)	0,17658(13)	0,05170(16)	0,0184(4)
O3	0,7886(2)	0,39414(17)	0,55682(18)	0,0205(4)

## Anhang

Tabelle 51: Atomauslenkungsparameter von **3** in Å<sup>2</sup>.

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	0,01904(15)	0,00044(10)	0,00698(10)	0,00196(11)	0,00013(0)	0,00015(0)
Br2	0,01543(14)	0,00154(10)	0,00489(10)	0,00233(10)	0,00013(0)	0,00014(0)
C1	0,0142(13)	0,0002(9)	0,0020(9)	-0,0014(9)	0,0012()	0,0012()
C2	0,0158(13)	0,0005(8)	0,0030(9)	0,0014(9)	0,0011()	0,0011()
C3	0,0126(12)	0,0017(9)	0,0014(9)	0,0028(9)	0,0011()	0,0011()
C4	0,0124(12)	0,0032(9)	0,0009(9)	0,0014(9)	0,0011()	0,0011()
C5	0,0178(13)	-0,0013(8)	0,0042(9)	-0,0005(9)	0,0011()	0,0011()
C6	0,0170(13)	-0,0061(10)	0,0034(10)	-0,0048(10)	0,0013()	0,0013()
C7	0,0170(13)	-0,0012(9)	0,0067(9)	0,0049(10)	0,0011()	0,0013()
I1	0,01583(9)	0,00037(5)	0,00132(6)	0,00124(6)	0,00008(0)	0,00008(0)
N1	0,0115(11)	0,0010(8)	0,0037(8)	0,0003(8)	0,0010()	0,0010()
N2	0,0170(11)	-0,0035(7)	0,0059(8)	-0,0023(8)	0,0010()	0,0010()
N3	0,0118(10)	-0,0017(7)	0,0032(8)	0,0005(8)	0,0009()	0,0010()
N4	0,0136(11)	-0,0015(7)	0,0044(8)	0,0023(8)	0,0009()	0,0010()
O1	0,0161(9)	-0,0034(7)	0,0101(7)	-0,0015(7)	0,0008()	0,0009()
O2	0,0204(10)	-0,0068(7)	0,0019(7)	0,0029(7)	0,0008()	0,0009()
O3	0,0203(10)	0,0039(8)	0,0068(8)	0,0023(8)	0,0010()	0,0011()

Tabelle 52: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **4** in Å<sup>2</sup>.  
[1] für alle H-Atome [2] U<sub>iso</sub>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>iso</sub> <sup>1</sup> /U <sub>eq</sub> <sup>2</sup>
Br1	0,19413(6)	0,03524(4)	0,95322(3)	0,0404(1)
Br2	0,41122(6)	0,09218(4)	0,61009(3)	0,0439(1)
Br3	0,75259(9)	0,57230(5)	0,46326(4)	0,0647(2)
Br4	0,85203(6)	0,61616(4)	0,09689(3)	0,0422(1)
C1	0,8154(4)	0,0953(3)	0,7910(3)	0,0305(7)
C10	0,6218(5)	0,2370(3)	1,0999(3)	0,0286(7)
C11	0,7420(4)	0,2612(3)	1,1835(2)	0,0264(7)
C12	0,6977(4)	0,2554(3)	1,2748(2)	0,0252(6)
C13	1,0146(5)	0,3078(3)	1,1150(3)	0,0338(8)
C14	0,4978(5)	0,2285(4)	1,3938(3)	0,0358(8)
C2	0,7074(5)	0,4483(3)	0,7086(3)	0,0300(7)

## Anhang

C3	0,8112(4)	0,2753(3)	0,6035(2)	0,0289(7)
C4	0,8076(4)	0,2181(3)	0,6868(2)	0,0271(7)
C5	0,7525(4)	0,2729(3)	0,7704(2)	0,0260(6)
C6	0,9001(5)	0,0129(3)	0,6283(3)	0,0345(8)
C7	0,6440(5)	0,4387(3)	0,8766(3)	0,0355(8)
C8	0,9685(5)	0,3012(3)	1,2871(3)	0,0287(7)
C9	0,4164(4)	0,1961(3)	1,2167(3)	0,0277(7)
H10	0,408(8)	0,189(5)	1,090(4)	0,06(2)
H1A	0,81523	-0,00179	0,57386	0,052
H1B	0,91594	-0,05694	0,6562	0,052
H1C	100.471	0,03696	0,60721	0,052
H2	0,83071	0,02838	0,81912	0,037
H3	0,73157	0,21024	0,89363	0,034
H4A	0,60339	0,51465	0,87069	0,053
H4B	0,73745	0,44563	0,9263	0,053
H4C	0,55484	0,39117	0,89361	0,053
H5	0,763(6)	0,427(4)	0,585(4)	0,044(14)
H6A	1,01174	0,23713	106.905	0,051
H6B	1,12939	0,32858	114.092	0,051
H6C	0,96856	0,36925	108.316	0,051
H7	107.936	0,32075	131.329	0,034
H8	0,84573	0,28087	140.018	0,032
H9A	0,37813	0,21547	139.384	0,054
H9B	0,53179	0,30293	143.160	0,054
H9C	0,55669	0,16833	142.138	0,054
I1	0,31328(3)	0,06931(2)	0,78379(2)	0,0311(1)
I2	0,79473(3)	0,59305(2)	0,27730(2)	0,0297(1)
N1	0,8456(4)	0,1059(3)	0,7018(2)	0,0274(6)
N2	0,7588(4)	0,1964(3)	0,8352(2)	0,0280(6)
N3	0,6997(4)	0,3845(3)	0,7838(2)	0,0293(6)
N4	0,7557(4)	0,3868(3)	0,6226(2)	0,0323(7)
N5	0,9138(4)	0,2903(2)	1,1941(2)	0,0266(6)
N6	0,8395(4)	0,2796(2)	1,3384(2)	0,0268(6)
N7	0,5386(4)	0,2265(3)	1,2936(2)	0,0266(6)
N8	0,4649(5)	0,2052(3)	1,1252(2)	0,0303(6)
O1	0,6758(4)	0,5511(2)	0,7164(2)	0,0391(6)
O2	0,8557(4)	0,2332(2)	0,52423(18)	0,0359(6)

## Anhang

O3	0,2735(3)	0,1641(2)	1,22653(19)	0,0322(5)
O4	0,6431(4)	0,2432(2)	1,01538(18)	0,0348(6)

Tabelle 53: Atomauslenkungsparameter von **4** in Å<sup>2</sup>.

	<b>U<sup>11</sup></b>	<b>U<sup>22</sup></b>	<b>U<sup>33</sup></b>	<b>U<sup>12</sup></b>	<b>U<sup>13</sup></b>	<b>U<sup>23</sup></b>
Br1	0,0366(2)	-0,0017(2)	0,00803(17)	0,00393(16)	0,0002()	0,0002()
Br2	0,0357(2)	-0,0016(2)	0,00771(17)	0,00324(18)	0,0002()	0,0003()
Br3	0,0432(3)	0,0306(3)	0,0378(3)	0,0241(2)	0,0005()	0,0003()
Br4	0,02919(19)	0,00042(18)	0,01091(17)	0,00452(16)	0,0002()	0,0002()
C1	0,0309(17)	-0,0014(13)	0,0021(14)	0,0108(14)	0,0017()	0,0018()
C10	0,0275(16)	0,0058(13)	0,0095(14)	0,0071(13)	0,0018()	0,0016()
C11	0,0264(16)	0,0044(12)	0,0084(13)	0,0056(12)	0,0017()	0,0015()
C12	0,0239(15)	0,0055(12)	0,0061(13)	0,0054(12)	0,0016()	0,0015()
C13	0,0315(18)	0,0046(15)	0,0145(15)	0,0123(15)	0,0019()	0,0020()
C14	0,0254(17)	0,0030(16)	0,0107(15)	0,0066(15)	0,0019	0,0020()
C2	0,0281(17)	-0,0027(13)	0,0000(14)	0,0063(13)	0,0018()	0,0017()
C3	0,0230(16)	-0,0040(13)	-0,0008(13)	0,0070(13)	0,0017()	0,0018()
C4	0,0252(16)	-0,0028(13)	0,0015(13)	0,0084(13)	0,0016()	0,0016()
C5	0,0249(15)	-0,0026(12)	0,0024(13)	0,0076(12)	0,0016()	0,0016()
C6	0,0288(18)	0,0047(15)	0,0048(15)	0,0027(15)	0,0020()	0,0019()
C7	0,0295(18)	0,0055(16)	0,0093(16)	0,0051(15)	0,0020()	0,0020()
C8	0,0301(17)	0,0042(13)	0,0057(14)	0,0058(13)	0,0017()	0,0017()
C9	0,0286(16)	0,0063(13)	0,0071(14)	0,0049(13)	0,0017()	0,0016()
I1	0,03398(13)	0,00319(8)	0,00306(9)	0,00101(9)	0,00012(0)	0,00012(0)
I2	0,03081(12)	0,00367(8)	0,00754(9)	0,00648(9)	0,00013(0)	0,00012(0)
N1	0,0258(14)	-0,0011(11)	0,0004(11)	0,0034(11)	0,0014()	0,0014()
N2	0,0241(14)	-0,0006(11)	0,0062(12)	0,0081(11)	0,0015()	0,0015()
N3	0,0259(14)	0,0000(12)	0,0036(12)	0,0064(11)	0,0015()	0,0015()
N4	0,0286(15)	-0,0021(13)	0,0031(13)	0,0122(13)	0,0017()	0,0016()
N5	0,0241(13)	0,0048(11)	0,0089(11)	0,0061(11)	0,0015()	0,0014()
N6	0,0253(13)	0,0044(11)	0,0057(11)	0,0062(11)	0,0014()	0,0014()
N7	0,0242(14)	0,0045(11)	0,0094(11)	0,0049(11)	0,0014()	0,0014()
N8	0,0255(15)	0,0011(13)	0,0065(14)	0,0033(12)	0,0017()	0,0016()
O1	0,0387(15)	0,0031(12)	0,0029(13)	0,0087(11)	0,0017()	0,0013()
O2	0,0241(12)	0,0008(12)	0,0054(11)	0,0087(11)	0,0015()	0,0015()

## Anhang

O3	0,0356(13)	0,0012(10)	0,0075(11)	0,0077(10)	0,0013()	0,0013()
O4	0,0225(12)	0,0041(12)	0,0080(11)	0,0098(11)	0,0015()	0,0015()

Tabelle 54: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **5** in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome [2]  $U_{\text{iso}}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
Br1	1,01379(6)	0,57618(5)	0,72784(3)	0,0386(1)
Br2	0,69797(5)	0,31856(4)	0,49443(2)	0,0309(1)
Br3	0,67616(6)	-0,12567(4)	0,63299(3)	0,0350(1)
C1	0,8281(4)	0,3517(3)	0,84612(19)	0,0124(7)
C2	0,8187(4)	0,6501(3)	0,92917(18)	0,0107(7)
C3	0,6012(4)	0,7249(3)	0,83134(18)	0,0106(7)
C4	0,6966(4)	0,5246(3)	0,82404(18)	0,0105(7)
C5	0,8035(4)	0,5384(3)	0,88792(18)	0,0104(7)
C6	0,7101(5)	0,8589(3)	0,9341(2)	0,0194(8)
C7	0,4843(4)	0,6004(3)	0,72368(19)	0,0171(8)
H1	0,639(5)	0,371(4)	0,760(2)	0,025(11)
H2	0,861(4)	0,259(3)	0,8470(19)	0,008(8)
H3	0,966(6)	0,405(4)	0,942(3)	0,040(13)
H4A	0,73879	0,92208	0,90127	0,029
H4B	0,78637	0,85796	0,97952	0,029
H4C	0,6039	0,87446	0,94639	0,029
H5A	0,48958	0,67101	0,69222	0,026
H5B	0,37661	0,59168	0,73564	0,026
H5C	0,51266	0,52858	0,69753	0,026
I1	0,86255(3)	0,45170(2)	0,61482(2)	0,0237(1)
I2	0,68916(3)	0,08476(2)	0,56991(2)	0,0208(1)
N1	0,7111(3)	0,4074(3)	0,79841(16)	0,0115(6)
N2	0,8859(3)	0,4283(3)	0,90017(16)	0,0120(6)
N3	0,7119(3)	0,7391(2)	0,89611(15)	0,0108(6)
N4	0,5975(3)	0,6154(2)	0,79343(15)	0,0104(6)
O1	0,9114(3)	0,6705(2)	0,98698(13)	0,0149(5)
O2	0,5095(3)	0,8087(2)	0,80879(13)	0,0147(5)

## Anhang

Tabelle 55: Atomauslenkungsparameter von **5** in Å<sup>2</sup>.

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	0,0316(2)	-0,0204(2)	0,0033(2)	0,0114(2)	0,0003()	0,0003()
Br2	0,0251(2)	0,0073(2)	0,0070(2)	0,0011(2)	0,0003()	0,0002()
Br3	0,0375(3)	-0,0072(2)	0,0203(2)	0,00192(19)	0,0003()	0,0002()
C1	0,0133(17)	0,0002(14)	-0,0014(13)	0,0004(13)	0,0017()	0,0018()
C2	0,0111(16)	-0,0016(13)	0,0003(13)	0,0005(13)	0,0016()	0,0017()
C3	0,0121(16)	-0,0018(13)	-0,0005(13)	0,0023(13)	0,0016()	0,0017()
C4	0,0102(16)	-0,0020(13)	0,0020(13)	-0,0014(13)	0,0016()	0,0017()
C5	0,0098(16)	0,0003(13)	-0,0015(13)	0,0010(13)	0,0016()	0,0017()
C6	0,023(2)	0,0035(15)	-0,0058(16)	-0,0050(15)	0,0020()	0,0019()
C7	0,0142(17)	0,0015(15)	-0,0071(15)	-0,0001(14)	0,0019	0,0019()
I1	0,02275(14)	0,00187(10)	0,00742(11)	0,01020(11)	0,00014(0)	0,00016(0)
I2	0,01932(13)	-0,0007(1)	0,00756(10)	-0,0037(1)	0,00014(0)	0,00015(0)
N1	0,0105(14)	-0,0008(12)	-0,0018(12)	-0,0004(12)	0,0015()	0,0015()
N2	0,0119(14)	0,0044(11)	-0,0036(12)	0,0011(11)	0,0015()	0,0015()
N3	0,0107(14)	0,0013(11)	-0,0023(11)	-0,0014(11)	0,0014()	0,0014()
N4	0,0104(14)	0,0008(11)	-0,0025(11)	-0,0007(11)	0,0014()	0,0014()
O1	0,0120(12)	0,0005(10)	-0,0036(10)	-0,0009(10)	0,0013()	0,0013()
O2	0,0137(12)	0,004(1)	-0,0039(10)	0,002(1)	0,0013()	0,0013()

Tabelle 56: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **6** in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome [2] U<sub>iso</sub>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>iso</sub> <sup>1</sup> /U <sub>eq</sub> <sup>2</sup>
Br1a	0,3823(6)	-0,1482(5)	0,4635(4)	0,0370(15)
Br1b	0,3396(7)	-0,1912(6)	0,4399(3)	0,0383(14)
Br2	0,5436(2)	0,09435(11)	0,21517(13)	0,0559(4)
Br3	0,7767(2)	0,38426(10)	0,42455(11)	0,0469(3)
C1	0,7780(11)	0,6457(5)	0,7026(5)	0,0129(13)
C2	0,9586(9)	0,9267(5)	0,6193(5)	0,0100(12)
C3	0,8519(10)	0,7921(5)	0,5125(5)	0,0105(12)
C4	0,822(1)	0,7466(5)	0,5954(5)	0,0098(12)
C5	0,8629(9)	0,7886(5)	0,6824(5)	0,0083(11)
C6	0,7121(12)	0,5848(6)	0,5383(5)	0,0180(15)

Anhang

C7	0,9631(12)	0,9184(6)	0,7918(5)	0,0159(14)
H1A	0,63236	0,61253	0,48278	0,027
H1B	0,64562	0,5356	0,56397	0,027
H1C	0,82076	0,55844	0,51972	0,027
H2	0,761(15)	0,603(8)	0,729(8)	0,01(2)
H3	0,85336	0,73445	0,81069	0,013
H4A	0,95376	0,98618	0,78642	0,024
H4B	1,08706	0,90132	0,82445	0,024
H4C	0,87426	0,89542	0,82786	0,024
H5	0,92856	0,91508	0,48293	0,014
I1	0,45898(10)	-0,04104(6)	0,35214(5)	0,0359(2)
I2	0,66490(7)	0,24433(4)	0,31841(5)	0,0239(2)
N1	0,7686(9)	0,6565(4)	0,6107(4)	0,0110(11)
N2	0,8361(9)	0,7252(4)	0,7492(4)	0,0108(11)
N3	0,9247(9)	0,8772(4)	0,6971(4)	0,0105(11)
N4	0,9146(9)	0,8819(4)	0,5322(4)	0,0113(11)
O1	1,0215(8)	1,0055(4)	0,6267(4)	0,014(1)
O2	0,8288(9)	0,7588(4)	0,4326(4)	0,0163(11)

Tabelle 57: Atomauslenkungsparameter von **6** in Å<sup>2</sup>.

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	0,0376(18)	0,0100(15)	0,0151(13)	0,0210(19)	0,0014()	0,0030()
Br2	0,072(1)	-0,0006(6)	0,0006(7)	-0,0074(7)	0,0007()	0,0008()
Br3	0,0511(8)	0,0053(6)	0,0141(6)	-0,0058(6)	0,0008()	0,0007()
C1	0,009(3)	0,000(3)	0,005(2)	0,005(2)	0,0030()	0,0030()
C2	0,007(3)	0,000(2)	0,003(2)	0,001(2)	0,0030()	0,0030()
C3	0,006(3)	-0,003(2)	0,005(2)	-0,001(2)	0,0030()	0,0030()
C4	0,005(3)	-0,002(2)	0,003(2)	0,002(2)	0,0030()	0,0030()
C5	0,005(3)	0,001(2)	0,005(2)	0,001(2)	0,0030()	0,0030()
C6	0,010(3)	-0,008(3)	0,005(3)	-0,003(3)	0,0040()	0,0030()
C7	0,008(3)	-0,004(3)	0,004(3)	-0,005(3)	0,0040()	0,0030()
I1	0,0189(3)	0,0232(3)	0,0044(2)	-0,0043(3)	0,0003()	0,0005()
I2	0,0359(4)	0,00597(19)	0,0069(2)	0,0051(2)	0,0003()	0,0003()
N1	0,006(2)	-0,001(2)	0,006(2)	0,000(2)	0,0030()	0,0030()
N2	0,005(2)	0,000(2)	0,003(2)	0,002(2)	0,0030()	0,0030()

## Anhang

N3	0,006(2)	-0,002(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,0030()	0,0030()
N4	0,006(3)	-0,001(2)	0,005(2)	0,002(2)	0,0030()	0,0030()
O1	0,012(2)	-0,002(2)	0,007(2)	0,0007(19)	0,0030()	0,0020()
O2	0,006(2)	-0,005(2)	0,006(2)	-0,0016(19)	0,0030()	0,0030()

Tabelle 58: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **7** in Å<sup>2</sup>.  
 [1] für alle H-Atome [2]  $U_{\text{iso}}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
C1	0,16765(19)	0,3479(2)	0,40072(17)	0,0205(6)
C2	0,09570(19)	0,4338(2)	0,60973(17)	0,0193(6)
C3	0,20231(17)	0,3226(2)	0,68924(17)	0,0177(5)
C4	0,20082(17)	0,3213(2)	0,53655(16)	0,0164(5)
C5	0,13443(18)	0,3909(2)	0,53353(17)	0,0172(5)
C6	0,1010(2)	0,4323(3)	0,76868(19)	0,0291(7)
C7	0,30744(18)	0,2085(2)	0,61626(18)	0,0215(6)
Cl1	0,33457(5)	0,51182(6)	0,48414(4)	0,0263(2)
Cl2	0,50312(5)	0,69233(5)	0,48072(4)	0,0262(2)
Cl3	0,51093(5)	0,69276(5)	0,71070(5)	0,0291(2)
Cl4	0,34724(5)	0,49812(5)	0,71391(4)	0,0251(2)
H1	0,265(3)	0,251(3)	0,435(3)	0,050(11)
H2	0,169(2)	0,346(2)	0,338(2)	0,019(8)
H3	0,080(2)	0,438(3)	0,428(2)	0,013(8)
H4A	0,05001	0,47735	0,75883	0,044
H4B	0,14795	0,47009	0,79879	0,044
H4C	0,08247	0,37415	0,80423	0,044
H5A	0,32137	0,18483	0,55756	0,032
H5B	0,28725	0,15078	0,65146	0,032
H5C	0,36074	0,23835	0,64251	0,032
H6	0,331(3)	0,154(3)	0,351(3)	0,038(11)
H7	0,397(3)	0,191(4)	0,388(3)	0,057(14)
I1	0,42670(2)	0,59461(2)	0,59617(2)	0,0163(1)
N1	0,22122(16)	0,29395(18)	0,45358(14)	0,0182(5)
N2	0,11539(18)	0,40694(18)	0,44733(15)	0,0194(5)
N3	0,13477(15)	0,39539(17)	0,68502(14)	0,0183(5)
N4	0,23671(14)	0,28610(17)	0,61212(14)	0,0162(4)

## Anhang

O1	0,03573(14)	0,49708(16)	0,61230(13)	0,0260(5)
O2	0,23024(12)	0,29120(15)	0,75850(12)	0,0214(4)
O3	0,34792(15)	0,16364(17)	0,39837(13)	0,0232(4)

Tabelle 59: Atomauslenkungsparameter von **7** in Å<sup>2</sup>.

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>
C1	0,0147(14)	0,0011(11)	0,0017(11)	0,0002(10)	0,0015()	0,0014()
C2	0,0184(14)	-0,0019(12)	-0,0015(11)	-0,0003(11)	0,0013()	0,0014()
C3	0,0173(13)	-0,0061(10)	-0,0018(10)	0,0016(10)	0,0012()	0,0012()
C4	0,0161(12)	-0,0038(10)	0,0012(10)	-0,0001(10)	0,0013()	0,0012()
C5	0,0155(13)	-0,0009(10)	-0,0029(10)	0,0012(10)	0,0013()	0,0013()
C6	0,0183(15)	0,0064(14)	0,0039(13)	-0,0045(12)	0,0017()	0,0017()
C7	0,0212(13)	0,0035(11)	-0,001(1)	0,0044(11)	0,0013	0,0015()
Cl1	0,0220(3)	-0,0080(3)	-0,0025(3)	0,0010(3)	0,0003()	0,0004()
Cl2	0,0287(4)	-0,0030(3)	0,0034(3)	0,0073(3)	0,0003()	0,0003()
Cl3	0,0282(4)	-0,0068(3)	-0,0062(3)	-0,0013(3)	0,0004()	0,0003()
Cl4	0,0215(3)	-0,0061(3)	0,0007(3)	0,0031(2)	0,0003()	0,0003()
I1	0,0197(1)	0,00125(6)	-0,00016(6)	0,00187(6)	0,00011(0)	0,00011(0)
N1	0,0166(11)	0,0005(9)	0,0000(9)	-0,0016(9)	0,0011()	0,0011()
N2	0,0162(12)	0,0038(10)	-0,0044(10)	0,0026(9)	0,0013()	0,0012()
N3	0,0130(11)	0,0003(9)	0,0000(9)	0,0003(8)	0,0011()	0,0012()
N4	0,0153(10)	-0,0004(9)	-0,0008(8)	0,0004(8)	0,0011()	0,0011()
O1	0,0203(10)	0,0111(9)	-0,0019(8)	-0,0064(8)	0,0011()	0,0011()
O2	0,0157(9)	-0,0019(8)	-0,0012(8)	0,0059(8)	0,0010()	0,0010()
O3	0,0191(11)	-0,0002(9)	-0,0010(8)	-0,0034(8)	0,0011()	0,0012()

Tabelle 60: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **8** in Å<sup>2</sup>.  
 [1] für alle H-Atome [2] U<sub>iso</sub>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>iso</sub> <sup>1</sup> /U <sub>eq</sub> <sup>2</sup>
C1	0,1051(4)	0,6482(3)	0,2660(3)	0,0151(7)
C2	0,4331(3)	0,8823(2)	0,2081(3)	0,0135(7)
C3	0,4123(4)	0,7893(3)	0,3880(3)	0,0135(7)
C4	0,2935(4)	0,7394(2)	0,3250(3)	0,0129(6)

Anhang

C5	0,2549(3)	0,7598(2)	0,2118(3)	0,0119(6)
C6	0,1945(4)	0,6299(3)	0,4733(3)	0,0197(7)
C7	0,2708(4)	0,8459(3)	0,0296(3)	0,0180(7)
Cl1	0,43943(17)	0,50222(7)	0,31629(14)	0,0428(4)
Cl2	0,69471(11)	0,67187(7)	0,22414(8)	0,0307(2)
Cl3	0,80273(12)	0,50178(6)	0,01849(10)	0,0250(3)
Cl4	0,53724(11)	0,34071(7)	0,10565(10)	0,0355(3)
H1	0,027(4)	0,604(3)	0,261(3)	0,017(10)
H2	0,086(6)	0,699(4)	0,113(5)	0,033(13)
H3	0,532(4)	0,892(3)	0,356(3)	0,013(9)
H4A	0,115	0,58187	0,47303	0,03
H4B	0,17528	0,68152	0,5267	0,03
H4C	0,29079	0,59988	0,49769	0,03
H5A	0,33446	0,89488	-0,00064	0,027
H5B	0,16726	0,8686	0,02396	0,027
H5C	0,27641	0,78683	-0,01507	0,027
I1	0,61554(2)	0,50586(2)	0,16577(2)	0,0159(1)
N1	0,1981(3)	0,6695(2)	0,3570(2)	0,0131(6)
N2	0,1373(3)	0,7010(2)	0,1760(2)	0,0144(6)
N3	0,3220(3)	0,8267(2)	0,1505(2)	0,0128(6)
N4	0,4713(3)	0,8592(2)	0,3224(2)	0,0139(6)
O1	0,4952(2)	0,94728(17)	0,16184(19)	0,0171(5)
O2	0,4585(3)	0,77326(19)	0,48773(19)	0,0189(5)

Tabelle 61: Atomauslenkungsparameter von **8** in Å<sup>2</sup>.

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>
C1	0,0127(15)	-0,0018(13)	-0,0028(12)	-0,0027(13)	0,0015()	0,0017()
C2	0,0111(15)	0,0060(13)	0,0030(12)	-0,0021(13)	0,0014()	0,0017()
C3	0,0099(15)	0,0030(12)	-0,0007(11)	-0,0022(12)	0,0014()	0,0017()
C4	0,0093(15)	0,0009(13)	-0,0013(11)	0,0023(12)	0,0014()	0,0016()
C5	0,0091(15)	0,0020(12)	-0,0012(11)	-0,0014(12)	0,0014()	0,0016()
C6	0,0097(15)	-0,0015(15)	0,0009(13)	0,0042(14)	0,0018()	0,0019()
C7	0,0080(15)	0,0006(14)	-0,0009(12)	0,0009(13)	0,0016	0,0019()
Cl1	0,0520(9)	0,0068(4)	0,0381(7)	0,0085(4)	0,0008()	0,0007()
Cl2	0,0260(5)	-0,0077(4)	0,0035(4)	-0,0059(4)	0,0005()	0,0005()

## Anhang

Cl3	0,0270(6)	0,0089(3)	0,0115(4)	0,0112(3)	0,0005()	0,0006()
Cl4	0,0559(6)	-0,0004(4)	0,0148(5)	0,0011(4)	0,0005()	0,0005()
I1	0,0185(2)	0,00325(6)	0,0049(1)	0,00498(7)	0,00018(0)	0,00019(0)
N1	0,0082(13)	0,0006(11)	-0,0024(10)	0,0019(10)	0,0013()	0,0014()
N2	0,0109(13)	-0,0018(11)	-0,0057(10)	-0,0006(11)	0,0013()	0,0015()
N3	0,0068(12)	0,0005(11)	-0,0025(10)	0,0006(10)	0,0013()	0,0014()
N4	0,0115(13)	-0,0012(11)	-0,0042(10)	-0,0031(11)	0,0012()	0,0015()
O1	0,0162(11)	-0,0001(9)	0,0040(9)	0,0005(9)	0,0011()	0,0012()
O2	0,0115(11)	-0,0028(11)	-0,0082(8)	0,0003(10)	0,0011()	0,0014()

Tabelle 62: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **9** in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome [2]  $U_{\text{iso}}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
C1	-0,0152(3)	0,29513(8)	0,55185(19)	0,0161(2)
C2	0,5254(2)	0,33502(8)	0,28825(16)	0,0136(2)
C3	0,2979(2)	0,43902(8)	0,38618(16)	0,0130(2)
C4	0,1914(2)	0,37489(8)	0,44606(16)	0,0127(2)
C5	0,2494(2)	0,29714(8)	0,42859(16)	0,0130(2)
C6	0,4769(3)	0,19390(8)	0,33525(19)	0,0186(3)
C7	0,5893(3)	0,47367(9)	0,2427(2)	0,0179(3)
H1	-0,032(5)	0,4067(18)	0,546(4)	0,037(8)
H2	-0,116(4)	0,2803(14)	0,608(3)	0,019(6)
H3A	0,35951	0,16806	0,26477	0,028
H3B	0,49303	0,16684	0,4307	0,028
H3C	0,61851	0,19135	0,29824	0,028
H4A	0,558(6)	0,519(2)	0,272(4)	0,047(9)
H4B	0,741(5)	0,4673(17)	0,271(3)	0,032(7)
H4C	0,554(5)	0,4671(19)	0,139(4)	0,043(9)
I1	0,03539(2)	0,07892(2)	0,49311(2)	0,0161(0)
N1	0,0195(2)	0,37218(7)	0,52633(15)	0,0143(2)
N2	0,1219(2)	0,24697(7)	0,49426(15)	0,0156(2)
N3	0,4167(2)	0,27673(7)	0,35323(15)	0,0137(2)
N4	0,4677(2)	0,41369(7)	0,31249(14)	0,0132(2)
O1	0,6689(2)	0,31938(7)	0,21430(14)	0,0182(2)

## Anhang

O2	0,2535(2)	0,51012(6)	0,39503(14)	0,0167(2)
----	-----------	------------	-------------	-----------

Tabelle 63: Atomauslenkungsparameter von **9** in Å<sup>2</sup>.

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>
C1	0,0225(6)	-0,0009(4)	0,0111(5)	0,0009(4)	0,0005()	0,0005()
C2	0,0165(6)	0,0011(4)	0,0073(4)	-0,0005(4)	0,0005()	0,0005()
C3	0,0168(6)	0,0005(4)	0,0069(4)	-0,0003(4)	0,0005()	0,0004()
C4	0,0178(6)	0,0005(4)	0,0080(4)	-0,0004(4)	0,0005()	0,0004()
C5	0,0172(6)	0,0006(4)	0,0072(4)	0,0002(4)	0,0005()	0,0004()
C6	0,0252(7)	0,0039(4)	0,0114(6)	-0,0005(5)	0,0006()	0,0005()
C7	0,0243(7)	-0,0018(4)	0,0127(5)	0,0014(5)	0,0006	0,0005()
I1	0,01984(4)	0,00250(3)	0,00721(3)	0,00112(3)	0,00004(0)	0,00004(0)
N1	0,0200(6)	0,0007(3)	0,0101(4)	-0,0001(4)	0,0004()	0,0004()
N2	0,0214(6)	-0,0004(4)	0,0103(4)	0,0007(4)	0,0005()	0,0004()
N3	0,0189(5)	0,0016(3)	0,0096(4)	0,0000(3)	0,0005()	0,0004()
N4	0,0175(5)	0,0003(3)	0,0088(4)	0,0005(3)	0,0004()	0,0004()
O1	0,0238(5)	0,0020(4)	0,0142(4)	-0,0009(4)	0,0005()	0,0004()
O2	0,0236(5)	0,0023(3)	0,0104(4)	0,0002(3)	0,0005()	0,0004()
C1	0,0225(6)	-0,0009(4)	0,0111(5)	0,0009(4)	0,0005()	0,0005()
C2	0,0165(6)	0,0011(4)	0,0073(4)	-0,0005(4)	0,0005()	0,0005()

Tabelle 64: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **10** in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome [2] U<sub>iso</sub>-Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>iso</sub> <sup>1</sup> /U <sub>eq</sub> <sup>2</sup>
Br1	-0,16567(11)	0,91119(10)	0,93898(7)	0,0346(3)
Br2	0,20766(18)	0,93925(18)	0,65833(10)	0,0305(4)
C1	0,4817(8)	0,7369(7)	0,8114(5)	0,0202(15)
C2	0,8221(8)	0,7158(7)	0,5833(5)	0,0199(16)
C3	0,8432(8)	0,6193(8)	0,7436(5)	0,0216(16)
C4	0,7017(8)	0,6773(7)	0,7584(5)	0,0184(15)
C5	0,6289(8)	0,7476(7)	0,6909(4)	0,0174(15)
C6	0,6358(9)	0,6015(8)	0,9221(5)	0,0249(17)
C7	0,5985(9)	0,8416(8)	0,5312(5)	0,0245(17)

Anhang

C8	1,0458(9)	0,5944(8)	0,6317(6)	0,029(2)
Cl1	0,20766(18)	0,93925(18)	0,65833(10)	0,0305(4)
Cl2	-0,16567(11)	0,91119(10)	0,93898(7)	0,0346(3)
H1A	0,63853	0,5117	0,90829	0,037
H1B	0,555	0,61869	0,96573	0,037
H1C	0,7335	0,62757	0,951	0,037
H2	0,39853	0,7486	0,85096	0,024
H3	0,435(9)	0,833(9)	0,712(5)	0,01(2)
H4A	0,66809	0,88035	0,48766	0,037
H4B	0,5386	0,90677	0,56097	0,037
H4C	0,53049	0,78401	0,49628	0,037
H5A	1,10488	0,65749	0,59901	0,044
H5B	1,02926	0,5216	0,59053	0,044
H5C	1,10119	0,56855	0,68971	0,044
I1	0,02802(5)	0,91795(5)	0,80618(3)	0,0225(2)
N1	0,6064(7)	0,6717(6)	0,8337(4)	0,0195(13)
N2	0,4925(8)	0,7837(7)	0,7235(4)	0,0196(13)
N3	0,6863(7)	0,7718(6)	0,6046(4)	0,0206(13)
N4	0,8987(7)	0,6479(7)	0,6555(4)	0,0226(14)
O1	0,8752(6)	0,7267(6)	0,5065(3)	0,0292(13)
O2	0,9122(6)	0,5501(6)	0,8004(4)	0,0284(13)

Tabelle 65: Atomauslenkungsparameter von **10** in Å<sup>2</sup>.

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	0,0340(5)	0,0017(4)	0,0121(4)	0,0042(4)	0,0005()	0,0006()
Br2	0,0202(7)	0,0074(7)	0,0063(6)	-0,0001(7)	0,0008()	0,0011()
C1	0,016(3)	-0,002(3)	0,008(3)	-0,002(3)	0,0030()	0,0040()
C2	0,016(3)	-0,006(3)	0,008(3)	-0,004(3)	0,0040()	0,0040()
C3	0,018(3)	-0,001(3)	0,007(3)	0,002(3)	0,0040()	0,0040()
C4	0,014(3)	-0,007(3)	0,012(3)	-0,006(3)	0,0040()	0,0040()
C5	0,012(3)	-0,005(3)	0,011(3)	-0,002(3)	0,0030()	0,0040()
C6	0,018(3)	0,003(3)	0,011(3)	0,008(3)	0,004	0,0050()
C7	0,016(3)	-0,002(3)	0,002(3)	0,001(3)	0,0040()	0,0050()
C8	0,029(4)	0,004(3)	0,017(3)	0,002(4)	0,0040()	0,0050()
Cl1	0,0202(7)	0,0074(7)	0,0063(6)	-0,0001(7)	0,0008()	0,0011()

Anhang

Cl2	0,0340(5)	0,0017(4)	0,0121(4)	0,0042(4)	0,0005()	0,0006()
I1	0,0195(3)	0,0017(1)	0,0043(2)	0,0000(2)	0,0003()	0,0003()
N1	0,012(3)	-0,004(3)	0,010(2)	0,000(3)	0,0030()	0,0030()
N2	0,018(3)	0,007(3)	0,008(2)	0,005(3)	0,0030()	0,0030()
N3	0,014(3)	0,000(3)	0,008(2)	0,002(3)	0,0030()	0,0040()
N4	0,018(3)	-0,003(3)	0,012(2)	-0,002(3)	0,0030()	0,0040()
O1	0,017(2)	-0,005(3)	0,015(2)	0,003(2)	0,0030()	0,0040()
O2	0,023(3)	0,002(3)	0,013(2)	0,006(3)	0,0030()	0,0030()

Tabelle 66: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **11** in Å<sup>2</sup>. [1] für alle H-Atome [2]  $U_{\text{iso}}$ -Werte werden definiert durch ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{iso}}^1/U_{\text{eq}}^2$
C1	0,2389(17)	0,3691(9)	0,7868(8)	0,031(3)
C10	0,6250(18)	0,7113(11)	0,5184(9)	0,040(3)
C11	0,6209(16)	0,7093(10)	0,6875(7)	0,032(3)
C12	0,6552(16)	0,7550(9)	0,6060(8)	0,032(3)
C13	0,756(2)	0,9211(10)	0,5532(9)	0,045(3)
C14	0,531(2)	0,5709(12)	0,7943(9)	0,049(4)
C2	0,4458(18)	0,0756(11)	0,8806(9)	0,039(3)
C3	0,3412(17)	0,2146(11)	0,9796(8)	0,036(3)
C4	0,3363(17)	0,2191(9)	0,8108(7)	0,031(3)
C5	0,3013(17)	0,2632(10)	0,8956(8)	0,033(3)
C6	0,191(2)	0,4302(13)	0,9496(9)	0,052(4)
C7	0,422(3)	0,0844(12)	0,7088(10)	0,063(5)
C8	0,7018(18)	0,8508(10)	0,7136(8)	0,036(3)
C9	0,5311(18)	0,5685(10)	0,6224(8)	0,036(3)
Cl1	0,7023(7)	0,3615(4)	0,9463(4)	0,0821(14)
Cl2	0,8892(13)	0,1849(10)	0,6451(7)	0,232(8)
Cl3	0,7388(6)	1,1163(3)	0,4156(3)	0,0668(11)
Cl4	0,9897(6)	1,4055(3)	0,2284(3)	0,0636(10)
Cl5	0,97976(18)	0,02654(12)	1,14169(10)	0,0627(4)
H10	0,54748	0,58649	0,48572	0,046
H1A	0,29102	0,43561	0,98787	0,077
H1B	0,08454	0,41038	0,98954	0,077
H1C	0,16548	0,49283	0,91873	0,077

Anhang

H2	0,20234	0,42762	0,75639	0,037
H3	0,30455	0,27942	0,68145	0,041
H4A	0,33762	0,11617	0,66849	0,094
H4B	0,39945	0,01547	0,71594	0,094
H4C	0,54539	0,0927	0,68033	0,094
H5	0,4291	0,08607	101.501	0,041
H6A	0,86271	0,89889	0,5133	0,068
H6B	0,78215	0,9796	0,58423	0,068
H6C	0,6566	0,93521	0,51468	0,068
H7	0,73135	0,90598	0,74487	0,043
H8	0,64207	0,76001	0,81731	0,044
H9A	0,40422	0,58103	0,81737	0,073
H9B	0,60594	0,59999	0,83668	0,073
H9C	0,56125	0,50157	0,79141	0,073
I1	0,97976(18)	0,02654(12)	1,14169(10)	0,0627(4)
I2	0,84484(15)	0,18501(9)	1,05578(8)	0,0633(4)
I3	0,80489(15)	0,26828(11)	0,79496(8)	0,0730(4)
I4	0,9503(2)	0,42087(15)	0,54896(13)	0,1104(7)
I5	0,86169(12)	1,26073(7)	0,32358(6)	0,0463(3)
N1	0,2412(13)	0,3568(8)	0,8773(7)	0,032(2)
N2	0,2955(14)	0,2875(8)	0,7422(7)	0,034(2)
N3	0,3992(15)	0,1276(9)	0,8006(7)	0,037(2)
N4	0,4080(14)	0,1210(8)	0,9646(7)	0,034(2)
N5	0,7070(15)	0,8475(8)	0,6220(7)	0,035(2)
N6	0,6530(15)	0,7720(8)	0,7565(7)	0,037(2)
N7	0,5641(14)	0,6167(8)	0,6992(7)	0,036(2)
N8	0,5657(16)	0,6183(8)	0,5354(7)	0,038(2)
O1	0,5118(13)	-0,0061(7)	0,8758(6)	0,043(2)
O2	0,3251(13)	0,2482(7)	1,0585(5)	0,041(2)
O3	0,4676(13)	0,4895(7)	0,6269(6)	0,044(2)
O4	0,6522(13)	0,7471(7)	0,4418(6)	0,043(2)

Tabelle 67: Atomauslenkungsparameter von 11 in Å<sup>2</sup>.

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>
C1	0,031(6)	0,001(5)	-0,011(5)	0,001(5)	0,0060()	0,0060()

## Anhang

C10	0,035(7)	0,003(6)	0,001(5)	-0,001(6)	0,0070()	0,0080()
C11	0,011(5)	0,000(6)	-0,002(4)	-0,009(5)	0,0060()	0,0080()
C12	0,032(6)	0,000(5)	-0,006(5)	-0,002(5)	0,0060()	0,0070()
C13	0,035(7)	-0,005(7)	0,002(6)	-0,001(5)	0,0090()	0,0070()
C14	0,026(6)	-0,015(8)	-0,007(6)	-0,006(6)	0,0090()	0,0100()
C2	0,033(7)	-0,004(6)	-0,012(6)	0,003(6)	0,0070()	0,0090()
C3	0,028(6)	-0,006(6)	-0,003(5)	0,001(5)	0,0060()	0,0080()
C4	0,015(5)	-0,002(5)	-0,009(5)	0,001(5)	0,0070()	0,0070()
C5	0,024(6)	0,003(6)	-0,004(5)	-0,003(5)	0,0060()	0,0080()
C6	0,025(7)	0,003(8)	-0,004(6)	-0,009(6)	0,0100()	0,0100()
C7	0,036(8)	0,019(9)	-0,010(8)	-0,012(6)	0,0140()	0,0090()
C8	0,027(6)	0,006(6)	-0,013(5)	-0,011(5)	0,0080()	0,0070()
C9	0,028(6)	-0,001(6)	-0,005(5)	0,000(5)	0,0070()	0,0080()
CI1	0,113(4)	-0,010(2)	-0,006(3)	-0,028(3)	0,0030()	0,0030()
CI2	0,179(8)	-0,174(10)	0,120(7)	-0,204(11)	0,0070()	0,0170()
CI3	0,075(3)	-0,009(2)	-0,013(2)	0,012(2)	0,0020()	0,0030()
CI4	0,079(3)	0,0026(18)	-0,006(2)	0,0063(19)	0,0020()	0,0020()
CI5	0,0649(9)	-0,0166(7)	-0,0189(6)	-0,0101(7)	0,0008()	0,0010()
I1	0,0649(9)	-0,0166(7)	-0,0189(6)	-0,0101(7)	0,0008()	0,0010()
I2	0,0574(6)	-0,0158(5)	-0,0081(5)	-0,0119(5)	0,0006()	0,0008()
I3	0,0659(7)	-0,0274(6)	-0,0042(5)	-0,0112(6)	0,0006()	0,0011()
I4	0,1328(14)	0,0260(9)	-0,0320(9)	-0,0575(1)	0,0009()	0,0016()
I5	0,0508(5)	0,0060(4)	-0,0087(4)	-0,0062(4)	0,0005	0,0006()
N1	0,033(5)	0,003(4)	0,002(4)	-0,002(4)	0,0050()	0,0060()
N2	0,030(5)	0,007(5)	-0,004(4)	-0,009(4)	0,0060()	0,0060()
N3	0,023(5)	-0,004(5)	-0,006(4)	0,004(4)	0,0060()	0,0070()
N4	0,021(5)	0,001(5)	-0,007(4)	-0,001(4)	0,0060()	0,0060()
N5	0,026(5)	0,000(5)	-0,004(4)	-0,008(4)	0,0060()	0,0060()
N6	0,027(5)	-0,003(5)	-0,008(5)	0,001(4)	0,0060()	0,0060()
N7	0,027(5)	-0,006(5)	-0,007(4)	-0,010(4)	0,0060()	0,0070()
N8	0,027(5)	-0,004(5)	-0,007(5)	-0,007(4)	0,0070()	0,0060()
O1	0,040(5)	0,008(4)	-0,009(4)	-0,002(4)	0,0060()	0,0050()
O2	0,019(4)	0,004(5)	0,000(4)	-0,003(4)	0,0060()	0,0060()
O3	0,036(5)	-0,001(5)	-0,004(4)	-0,003(4)	0,0060()	0,0060()
O4	0,025(5)	0,005(5)	-0,010(4)	-0,003(4)	0,0060()	0,0050()

## Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Integration in den Arbeitskreis, die Betreuung bei Fragestellungen und den Freiraum bei praktischen Tätigkeiten bedanken.

Herrn Jun.-Prof. M. Suta danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur und die Hilfe bei komplizierten Fragestellungen, sowie interessanten Gesprächen.

Prof. L. Daumann danke ich für die Möglichkeit der Verlängerung meines Arbeitsvertrages, sowie die Aufnahme in den Arbeitskreis.

Mein besonderer Dank gilt Dr. G. J. Reiß für den Vorschlag des interessanten Themas, der Betreuung bei Fragestellungen, einen intensiven Einblick in die Messung und Auswertung von kristallographischen Daten, sowie die Möglichkeit und Hilfestellung bei vielen Publikationen.

Das ZIM (Zentrum für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) stellte die Computerinfrastruktur.

Bei Frau I. Konovalova möchte ich mich für die Durchführung von quantenchemischen Rechnungen bedanken.

Dem gesamten ehemaligen ACII Arbeitskreis möchte ich für die tolle Arbeitsatmosphäre danken.

Dem gesamten AK Suta möchte ich für die interessanten Gespräche, sowie dem täglichen Gang zur Mensa und der Organisation der „letzten Freitage“ danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch meinen Freunden, meiner Familie und natürlich meinen Eltern. Besonders Pierluca Hölk hat mich ständig dazu motiviert weiterzuarbeiten.

## **Eidesstaatliche Erklärung**

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

Düsseldorf, den 16.07.2025

---

Maik Wyshusek