

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON
C₆₀-FULLERIDEN,
UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON
KOHLENHYDRATEN IN FLÜSSIGEM AMMONIAK
UND UMSETZUNG VON HEPTAPNICTIDEN ($E = P, As$)
MIT ETHINEN UND GRUPPE-12-METALLKOMPLEXEN



DISSE

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Tobias Graßl

Regensburg 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus den Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Tobias Graßl

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom November 2011 bis Dezember 2015 am Institut für Anorganische Chemie an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch Juli 2016

Promotion 2016

Prüfungsausschuss

Vorsitz:	PD Dr. Rainer Müller
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. Oliver Tepner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank all jenen aussprechen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Überlassung der interessanten Themen, die Ratschläge, das Vertrauen und ganz besonders für die gewährte Freiheit, die viel mehr ermöglichte, als die hier dokumentierten Ergebnisse
- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Zweitbegutachtung der Arbeit
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die nette und unterhaltsame Zeit
- meinen ehemaligen Bürokollegen Martin und Hubert für die Einführung in die Geräte und die praktische Arbeit
- meinen späteren Laborkollegen Franzi, Tobi2 und Sepp für die unterhaltsame Stimmung im Büro und anderswo
- Michael Bodensteiner für die Streitbarkeit und Diskussionsbereitschaft bei allerlei kristallographischen Fragen
- Martina Andratschke für die Anfertigung der Pulverdiffraktogramme
- den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt für allerlei Hilfe bei Fragen rund um die Elektrobasteleien
- den Mitarbeitern der Feinmechanik und den Glasbläsern für die Reparatur und Anfertigung von Ausgefallenem
- Ute für die Motivation und die vielen Diskussionen, die so viel geholfen haben
- und besonders meinen Eltern, die mich bei dem Vorhaben unterstützt haben

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Apparative und analytische Methoden	5
2.1 Schutzgas-/Vakuumanlage	5
2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak und Einleitung von Acetylengas	7
2.3 Tantal-Schweißanlage	7
2.4 Isolierung von Einkristallen	9
2.5 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse	10
2.5.1 Gerätetechnik	10
2.5.2 Strukturlösung	14
2.6 Quantenchemische Rechnungen	15
2.6.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	15
2.6.2 Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	16
3 Darstellung und Strukturchemie von Alkalimetallfullerid-Ammoniakaten	19
3.1 Einführung	19
3.2 Synthese und Ausgangsverbindungen	21
3.3 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$ (1)	23
3.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	23
3.3.2 Strukturbeschreibung	24
3.4 $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 14 \text{NH}_3$ (2)	31
3.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	31
3.4.2 Strukturbeschreibung	32
3.5 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 [\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3\text{O})] \text{C}_{60} \cdot 4.3 \text{NH}_3$ (3)	38
3.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	38
3.5.2 Strukturbeschreibung	41
3.6 $[\text{K}(2.2.2\text{-crypt})]_2 [\text{K}(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 4 \text{NH}_3$ (4)	46
3.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	46
3.6.2 Strukturbeschreibung	48

3.7	[Rb ₂ (NH ₃) ₉][Rb ₂ ([18]Krone-6)(NH ₃) ₄] C ₆₀ · 2 NH ₃ (5)	53
3.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	53
3.7.2	Strukturbeschreibung	54
3.8	Zusammenfassung	62
4	Strukturchemie und Reaktivität von Kohlenhydraten	65
4.1	Einführung	65
4.2	Synthese und Ausgangsverbindungen	70
4.3	β -Cyclodextrin · 35.5 NH ₃ (6)	71
4.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	71
4.3.2	Strukturbeschreibung	73
4.4	β -Cyclodextrin · 26.25 NH ₃ (7)	77
4.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	77
4.4.2	Strukturbeschreibung	78
4.5	β -Cyclodextrin · 25.5 NH ₃ (8)	83
4.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	83
4.5.2	Strukturbeschreibung	84
4.6	β -Cyclodextrin · 0.5 <i>p</i> -Cymol · 19.3 NH ₃ (9)	88
4.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	88
4.6.2	Strukturbeschreibung	90
4.7	β -Cyclodextrin · 0.79 (1R)-(+)-Campher · 22.5 NH ₃ (10)	94
4.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	94
4.7.2	Strukturbeschreibung	96
4.8	RbH ₃ C-N-N=O (11)	100
4.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	100
4.8.2	Strukturbeschreibung	103
4.8.3	Quantenchemische Untersuchungen	104
4.9	Rb ₂ O ₂ · RbNO ₂ · 3 NH ₃ (12)	110
4.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	110
4.9.2	Strukturbeschreibung	111
4.10	Rb ₂ O ₂ · 2 NH ₃ (13)	116
4.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	116
4.10.2	Strukturbeschreibung	117
4.11	Zusammenfassung	120
5	Untersuchung der Umsetzungsprodukte von Heptapnictiden mit Acetylen	123
5.1	Einführung	123

5.2	Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen	127
5.3	$[K([18]Krone-6)(NH_3)_2] P_3C_2H_2 \cdot 2NH_3$ (14)	129
5.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	129
5.3.2	Strukturbeschreibung	130
5.4	$[Cs([18]Krone-6)(NH_3)_2] P_3C_2H_2$ (15)	134
5.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	134
5.4.2	Strukturbeschreibung	135
5.4.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	137
5.5	$[Rb([18]Krone-6)]_2 As_3C_2H_2$ (16a)/(16b)	144
5.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	144
5.5.2	Strukturbeschreibung	147
5.5.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	149
5.6	$[K([18]Krone-6)]_2 P_7-C_2H(Ph)_2 \cdot 3NH_3$ (17)	154
5.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	154
5.6.2	Strukturbeschreibung	155
5.6.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	158
5.7	$[Cs([18]Krone-6)]_2 As_7-C_2H(Ph)_2 \cdot 6NH_3$ (18)	162
5.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	162
5.7.2	Strukturbeschreibung	163
5.7.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	166
5.8	$[K([18]Krone-6)]_2 KP_7 \cdot Ph-C\equiv C-Ph \cdot 2.5NH_3$ (19)	170
5.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	170
5.8.2	Strukturbeschreibung	171
5.9	$[Rb([18]Krone-6)]_3 As_7 \cdot 2Ph-C\equiv C-Ph \cdot 4NH_3$ (20)	174
5.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	174
5.9.2	Strukturbeschreibung	175
5.10	$[Rb([18]Krone-6)]_6 As_7 \cdot As_{11} \cdot 1/3C_2Ph_2 \cdot 13.3NH_3$ (21)	178
5.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	178
5.10.2	Strukturbeschreibung	180
5.11	Zusammenfassung	182
6	Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit Polypnictidliganden	185
6.1	Einführung	185
6.2	Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen	188
6.3	$[Cs([18]Krone-6)]_4 As_{14} \cdot 10.5NH_3$ (22)	190
6.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	190
6.3.2	Strukturbeschreibung	191

6.4	[Rb(DB[18]Krone-6)] ₂ [Rb ₂ (NH ₃) ₇] [Zn(As ₇) ₂] · 7 NH ₃ (23)	195
6.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	195
6.4.2	Strukturbeschreibung	196
6.4.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	199
6.5	Cs ₂ [Cs(DB[18]Krone-6)] ₂ [Zn(As ₇) ₂] · 11.5 NH ₃ (24)	202
6.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	202
6.5.2	Strukturbeschreibung	203
6.6	Cs ₄ [Zn(As ₇) ₂] · 6 NH ₃ (25)	207
6.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	207
6.6.2	Strukturbeschreibung	208
6.7	[K([18]Krone-6)] ₂ [Zn ₃ (NH ₂) ₄ (Ph) ₄] · 3.5 NH ₃ (26)	211
6.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	211
6.7.2	Strukturbeschreibung	212
6.7.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	213
6.8	[Cs([18]Krone-6)] ₄ [Cd(P ₇) ₂] · 12.5 NH ₃ (27)	216
6.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	216
6.8.2	Strukturbeschreibung	217
6.8.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	219
6.9	[Rb([18]Krone-6)] ₃ [Cd(Ph) ₂ P ₇ Cd(Ph) ₂] · 11 NH ₃ (28)	221
6.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	221
6.9.2	Strukturbeschreibung	222
6.9.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	224
6.10	[Na(NH ₃) ₅] ₂ [Na ₂ (NH ₃) ₉][Cd(As ₇) ₂] · 4 NH ₃ (29)	227
6.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	227
6.10.2	Strukturbeschreibung	228
6.10.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	230
6.11	K _{2.17} Rb _{1.83} [Ni(CN) ₂ (μ , $\eta^{2:2}$ -As ₂)Ni(CN) ₂] · [18]Krone-6 · 4 NH ₃ (30)	232
6.11.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	232
6.11.2	Strukturbeschreibung	233
6.11.3	Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation	236
6.12	Zusammenfassung	241
7	Nebenverbindungen	245
7.1	Einführung, Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen	245
7.2	[Cs([18]Krone-6)] ₃ As ₇ · 6 NH ₃ (31)	248
7.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	248
7.2.2	Strukturbeschreibung	249

7.3	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})][\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})]\text{As}_7 \cdot 7\text{NH}_3$ (32)	251
7.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	251
7.3.2	Strukturbeschreibung	252
7.4	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ (33)	254
7.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	254
7.4.2	Strukturbeschreibung	255
7.5	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ (34)	257
7.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	257
7.5.2	Strukturbeschreibung	258
7.6	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_{11} \cdot 17\text{NH}_3$ (35)	260
7.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	260
7.6.2	Strukturbeschreibung	261
7.7	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_6\text{As}_7 \cdot \text{As}_{11} \cdot 15.5\text{NH}_3$ (36)	263
7.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	263
7.7.2	Strukturbeschreibung	264
7.8	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)]_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ (37)	266
7.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	266
7.8.2	Strukturbeschreibung	267
7.9	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (38)	270
7.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	270
7.9.2	Strukturbeschreibung	271
7.10	$(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (39)	273
7.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	273
7.10.2	Strukturbeschreibung	274
7.11	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (40)	275
7.11.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	275
7.11.2	Strukturbeschreibung	276
7.12	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (41)	278
7.12.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	278
7.12.2	Strukturbeschreibung	279
7.13	$\{[\text{Pd}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2\}_2[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ (42)	280
7.13.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	280
7.13.2	Strukturbeschreibung	281
7.14	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Br} \cdot 5\text{NH}_3$ (43)	283
7.14.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	283
7.14.2	Strukturbeschreibung	284

7.15 [Rb([18]Krone-6)] Cl · 5 NH ₃ (44)	285
7.15.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	285
7.15.2 Strukturbeschreibung	286
7.16 [Cs([18]Krone-6)] Cl · 2 NH ₃ (45)	287
7.16.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	287
7.16.2 Strukturbeschreibung	288
7.17 [K([18]Krone-6)(NH ₃) ₂] ₂ C ₁₄ H ₁₀ · [18]Krone-6 · 2 C ₁₄ H ₁₀ (46)	289
7.17.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	289
7.17.2 Strukturbeschreibung	290
8 Zusammenfassung und Ausblick	293
Literaturverzeichnis	297
Abbildungsverzeichnis	304
Tabellenverzeichnis	312
Verzeichnis der Verbindungen	317
Inhalt des beigefügten Datenträgers	319

1 Einleitung

Bei der Darstellung von Festkörpern ist einerseits die Route über die Hochtemperatursynthese beschreibbar, andererseits kann auch der Weg über die Lösung eingeschlagen werden. Dabei sind bei der Entscheidung für die eine oder andere Methode stets verschiedene Punkte gegeneinander abzuwegen. So bietet die Hochtemperatursynthese in der Regel höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und lässt beispielsweise bei den Alkalimetallfulleriden negative Oxidationsstufen zu, da keine weiteren reduzierbaren Spezies im System vorhanden sind.^[1] Ein Nachteil ist allerdings, dass durch die meist hohen Temperaturen die Bildung der thermodynamisch stabilen Produkte begünstigt wird. Gerade bei der Suche nach höherenergetischen Teilchen kann dies zum Nachteil gereichen. Die Reaktion in einem Lösungsmittel bietet dagegen meist kinetisch kontrollierte Bedingungen und ferner ist der Einsatz von Edukten möglich, deren thermische Stabilität nur gering ist. Die aus Lösung erhaltenen Festkörper zeigen allerdings oft einen gewissen Gehalt an Lösungsmittel im Kristallgitter. Dies führt nicht selten zu intrinsischer Thermolabilität, was die Analysierbarkeit derartiger Verbindungen verkompliziert.

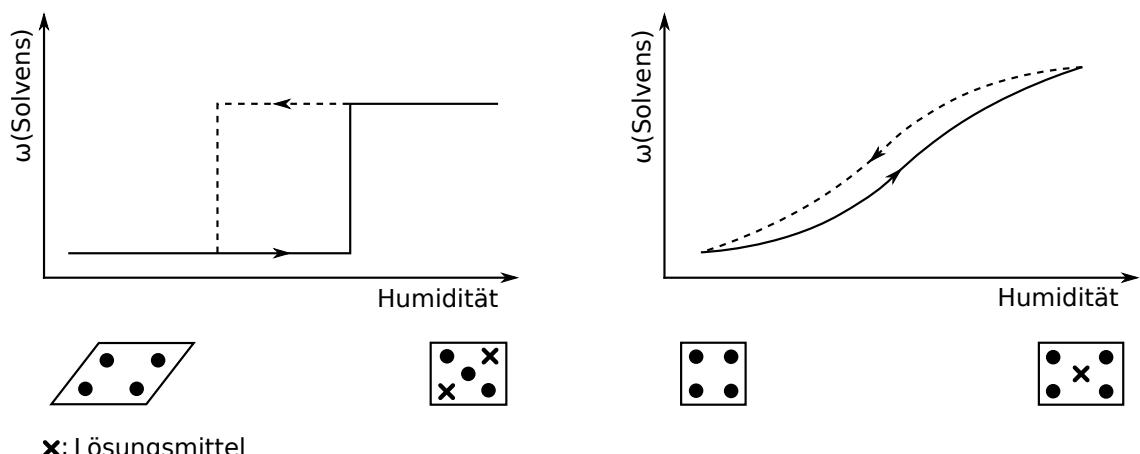


Abbildung 1.1 – Stöchiometrische und nichtstöchiometrische Solvate. der Massenanteil des Lösungsmittels im Festkörper ist als $\omega(\text{Solvans})$ angegeben.

Bei den gebildeten Solvaten werden stöchiometrische und nicht-stöchiometrische Solvate unterschieden.^[2–5] Charakteristisch für die Ersteren ist dabei, dass sie ausschließlich definierte Mengen an Lösungsmitteln beinhalten können, was meistens zu einer vollständi-

gen Änderung der Zellmetrik führt. Der Einbau der Lösungsmittelmoleküle erfolgt hierbei sprunghaft und ist je nach Lösungsmittel mit einer mehr oder weniger starken Hysterese versehen (siehe hierzu Abbildung 1.1 links). Bei nicht-stöchiometrischen Solvaten ist dieses Sprungverhalten nicht anzutreffen, da bei diesen der Lösungsmittelanteil von der Humidität des Lösungsmittels bei der Kristallisation abhängt. Die Zellmetrik ändert sich bei diesen Solvaten nur gering und eine Hysterese ist nicht stark ausgeprägt (siehe hierzu Abbildung 1.1 rechts). Nicht-stöchiometrische Solvate werden vor allem von Schicht- und Kanalstrukturen gebildet. So sind die Schichtsilikate in Tonmineralien ein typisches Beispiel dafür.^[6] Weiterhin können Cyclodextrinstrukturen, in denen die Kohlenhydratringe zu Säulen gestapelt sind, zu dieser Klasse der Solvate gezählt werden, da in deren Inneren die Lösungsmittel leicht von stärker bindenden Molekülen verdrängt werden können.

An das Lösungsmittel sind bei Reaktionen unterschiedliche Anforderungen zu stellen. Es sollte chemisch inert gegenüber den Reaktanden sein, diese bereitwillig lösen und ferner einen ausgedehnten Flüssigkeitsbereich aufweisen, um einen möglichst ausgedehnten Spielraum beim vorherrschenden Temperaturregime zu haben. Für alle in dieser Arbeit untersuchten chemischen Systeme wurde flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel gewählt. Zum einen lösen sich darin sowohl polare als auch mäßig unpolare Substanzen (Dielektrizitätskonstante 16.90 bei 25 °C),^[6] andererseits weist es eine ausgeprägte kinetische Hemmung gegenüber der Reduktion durch Alkalimetalle auf, wodurch diese in flüssigen Ammoniak unter Bildung einer blauen Elektridlösung löslich sind. Abbildung 1.2 zeigt kondensiertes Ammoniak mit verschiedenen darin gelösten Substanzen. Aus diesem Grund ist flüssiges Ammoniak prädestiniert für chemische Untersuchungen an polyanionischen Verbindungen, was direkt auf die initialen Arbeiten von Joannis und Zintl zurückgeht.^[7-12] Die neben den Kohlenhydratesolvaten in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von polyanionischen Spezies betreffen einerseits die Darstellung der Alkalimetallfulleride des C₆₀-Fullerens und andererseits die Umsetzungen der Heptapnictidtrianionen der Elemente Phosphor und Arsen mit Acetylen und Diphenylacetylen bzw. mit Metallkomplexen der Elemente Zink, Cadmium und Nickel.

Bei der Darstellung der Fulleride stand die Erwartung im Vordergrund, bei den niedrigen Kristallisationstemperaturen die Fehlordnung des sphärischen C₆₀-Balls weitestgehend zu unterdrücken. Durch die Ausordnung eröffnet sich die Möglichkeit der topologischen Analyse des Fulleridaniions und die Untersuchung auf gegebenenfalls vorliegende Verzerrung der Bälle in negativen Oxidationsstufen. Allerdings kann die lösungsvermittelte Synthese keine Oxidationsstufen jenseits von -5 hervorbringen.^[1]

Die Chemie mit Acetylen profitiert in hohem Maße von flüssigem Ammoniak, da es sich außerordentlich gut löst und somit in ausreichender Menge für die Umsetzung mit Heptapnictiden zur Verfügung steht. Dabei ist sowohl das Acetylenmolekül selbst, wie auch das

Acetylid- und Hydrogenacetylidion löslich.^[13–15] Das Augenmerk lag dabei einerseits in der Fortführung und Erweiterung der Acetylenchemie in flüssigem Ammoniak, als auch andererseits im das Aufgreifen und Erweitern der Umsetzungen von ungesättigten Verbindungen in Analogie zu den Arbeiten von Sevov und Goicoechea.^[16–26] Eine detaillierte Einführung in dieses Thema ist in Kapitel 5.1 zu finden.

Als Lewis-Base ist das Ammoniakmolekül grundsätzlich als Ligand in Metallkomplexen geeignet. Durch die hohe Konzentration, in der es beim Einsatz als Lösungsmittel vorliegt, ist der Erhalt von Metallkomplexen mit Zintlionen als Ligand nicht trivial. Dennoch sollte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Komplexe mit Polypnictidliganden des Phosphors und des Arsens erhalten werden können. Dies gelang für die Metalle Zink, Cadmium und Nickel, wobei allesamt in der Oxidationsstufe +2 im Komplex vorliegen. Detaillierte Hintergründe dazu sind in Kapitel 6 nachzulesen.

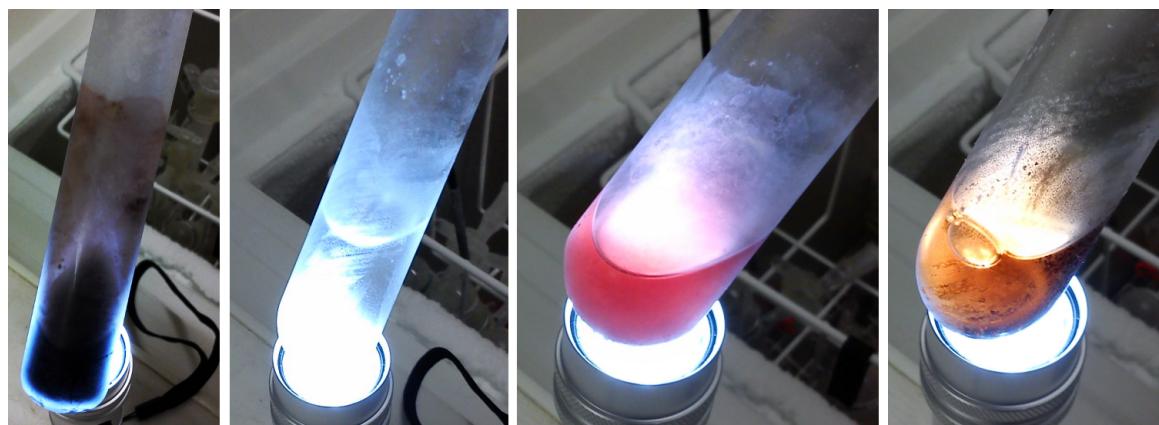


Abbildung 1.2 – Flüssiges Ammoniak und verschiedene darin gelöste Substanzen

2 Apparative und analytische Methoden

Kapitelübersicht

2.1	Schutzgas-/Vakuumanlage	5
2.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak und Einleitung von Acetylen gas	7
2.3	Tantal-Schweißanlage	7
2.4	Isolierung von Einkristallen	9
2.5	Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse	10
2.6	Quantenchemische Rechnungen	15

2.1 Schutzgas-/Vakuumanlage

Beim Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen sind diese stets vor atmosphärischen Einflüssen zu schützen und inertes Arbeiten ist daher unabdingbar. Besonders Alkalimetalle sowie hochreduzierte polyanionische Spezies der Hauptgruppenelemente sind diesbezüglich besonders empfindlich. Neben der Verwendung eines Handschuhkastens der Firma M. Braun bietet eine mit drei Abgriffen versehene Schutzgasanlage die nötige Flexibilität zur Handhabung unterschiedlichster Medien und Substanzen. Abbildung 2.1 zeigt die schematische Darstellung der Anlage.

Zur Entfernung von Fremdgasverunreinigungen und zur Trocknung des Argonstromes (Linde, 4.6) durchströmt das Gas zunächst eine mit Blaugel (Kieselgel mit CoCl_2 -Indikator, VWR International) und nachfolgend eine mit Kaliumhydroxidschuppen (VWR International) beschickte Säule. Nachgeschaltet folgen zwei weitere Säulen mit einerseits Molekulsieb (3 Å, 2 mm Korngröße, Riedel de Haën) andererseits mit Sicapent®-Füllung (Phosphor-pentoxid auf Träger mit Indikator). Zur Entfernung von Sauerstoff- und Stickstoffspuren wird der getrocknete Gasstrom durch ein mit Titanschwammgranulat gefülltes Quarzrohr geleitet. Dieses wird durch einen Ofen auf etwa 750 °C geheizt, die Fremdgasbestandteile werden unter Bildung von Titannitrid und -oxid dem Argon entzogen. Zum Überdruckschutz wird ein mit Quecksilber gefülltes Steigrohr verwendet. Nach dem Passieren des Titanschwamms erfolgt die Einleitung des Gasstroms in eine Schutzgas-/Vakuumapparatur, welche ihrerseits über eine Flanschverbindung an eine Drehschieberpumpe (Labovac PK

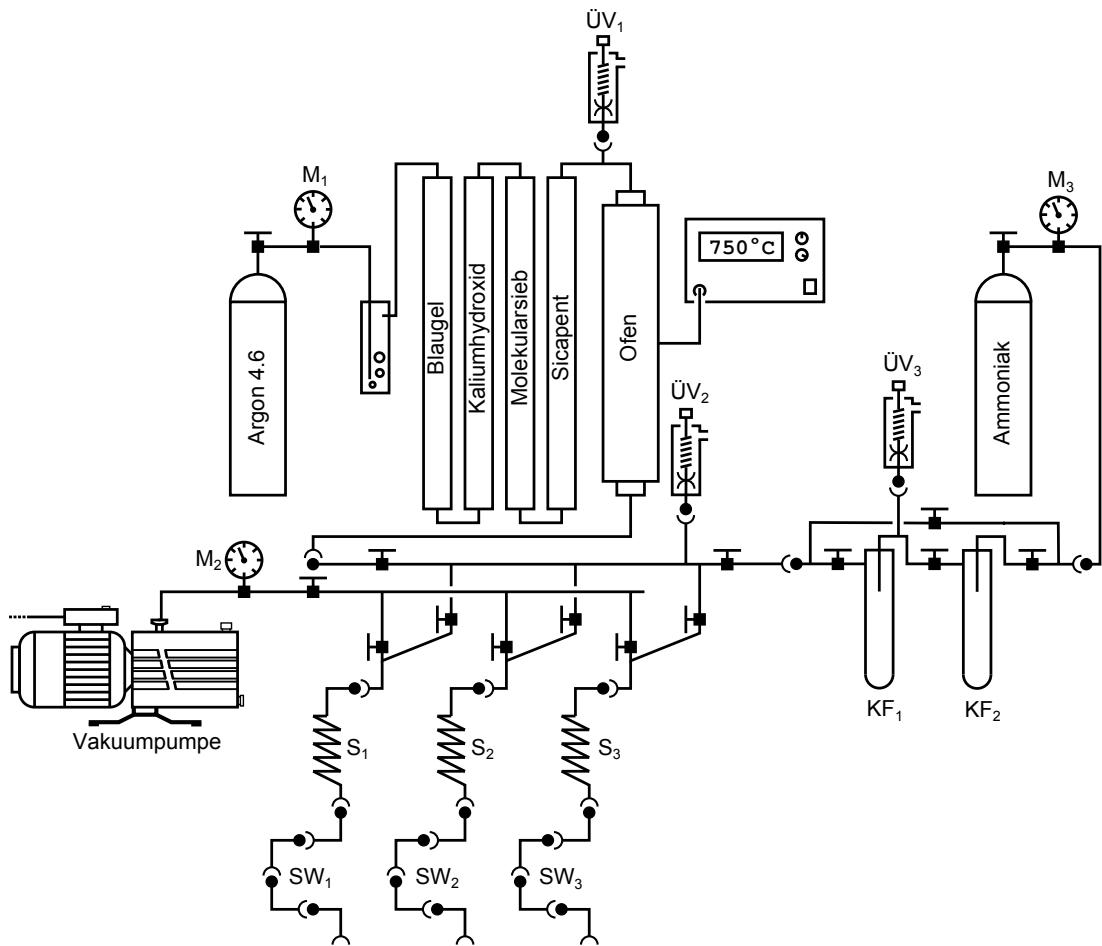


Abbildung 2.1 – Schutzgas-/Vakuumapparatur

4 D, Fa. Saskia Hochvakuum- und Labortechnik GmbH, Ilmenau) zur Evakuierung ange- schlossen ist. Die Überwachung des Systemdrucks erfolgt über ein elektronisches Manometer (Thermovac TM 20, Leybold Vakuum GmbH, Köln). Verdampftes Lösungsmittel kann über Kühlfallen ausgefroren werden, um eine Kontamination der Pumpe und im Be- sonderen des Pumpenöls zu unterbinden. Um eine starre Befestigung der Schlenkrohre zu vermeiden, sind die Abgriffe der Apparatur durch drei bis vier ineinander gesteckte 90°- Normschliffwinkelstücke beweglich gestaltet, was das flexiblere Arbeiten mit befestigten Schlenkgefäßen ermöglicht.

2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak und Einleitung von Acetylenas

Um mit Ammoniak als Lösungsmittel arbeiten und ihn in flüssiger Form speichern und von Wasserresten befreien zu können, muss dieser zunächst kondensiert werden. Abbildung 2.1 zeigt rechts die dafür notwendigen apparativen Voraussetzungen. Dabei wird das Ammoniak in die Kühlfalle (KF_1) kondensiert, die als Vorratsgefäß dient. Die Kühlfalle ist mit Kaliumwürfeln als Trocknungsmittel beschickt. Die durch Auflösung des Kaliums entstehende Elektridlösung stellt durch die typisch blaue Farbe gleichzeitig einen sicheren Indikator für das Vorhandensein von Kalium dar, da sich ein vollständiger Kaliumverbrauch durch ein Entfärben der Lösung darstellt. Die Kühlfalle wird mit einem Ethanol-Trockeneisbad bei -78°C gekühlt. Das Quecksilbersteigrohr, das über den Anschluss (ÜV_3) mit der Anlage verbunden ist, gleicht eventuell auftretende Überdrücke aus. Die Apparatur ist mit der Inertgas-/Vakuumanlage über die Argonlinie verbunden. Auf diese Weise kann das Ammoniak in die angeschlossenen Reaktionsgefäße kondensiert werden, die ebenfalls in einem Ethanol-Trockeneisbad gekühlt werden. Der umgekehrte Vorgang der Rückkondensation des Ammoniaks aus den Reaktionsansätzen in das Vorratsgefäß ist ebenfalls möglich, wodurch sich das entfernte Ammoniak erneut nutzen lässt.

Für die Aufbewahrung der Ansätze stehen Gefriertruhen zur Verfügung, die die Lagerung bei -36°C (Bosch economy) und bei -76°C (C340 Premium, New Brunswick Scientific GmbH, Nürtingen) ermöglichen. Die Temperatur der Kühlgeräte wird durch eine mikrocontrollergesteuerte Temperaturüberwachung kontrolliert, die bei Überschreiten eines festgelegten Temperaturgrenzwertes automatisch eine Alarmierungsfunktion auslöst.

Für die Durchführung der Experimente mit gasförmigen Acetylenen wurde dieses ebenfalls, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, in die bereits bestehende Schutzgasanlage eingekoppelt. Die Trocknung des Acetylenas erfolgt mit einer Trockenstrecke, die analog zu der Strecke der Schutzgasapparatur mit Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Sicapent befüllt ist. Zur Einleitung von Acetylenen in die Reaktionsansätze wird zunächst die Anlage evakuiert und anschließend der Hahn des Reaktionskolbens geöffnet. Anschließend wird durch gleichzeitiges Öffnen des Acetylenflaschenhauptventils und des Anlagenkoppelhahns (AKH) die Schutzgasanlage mit Acetylen geflutet, wobei dieses sich durch Schütteln des Reaktionskolbens bereitwillig in Ammoniak löst.

2.3 Tantal-Schweißanlage

Die Darstellung von Festkörperphasen, in diesem Falle A_3E_7 ($A = \text{Li-Cs}$, $E = \text{P-As}$), stellt aufgrund der recht hohen Temperaturen erhöhte Anforderungen an das Ampullenmaterial

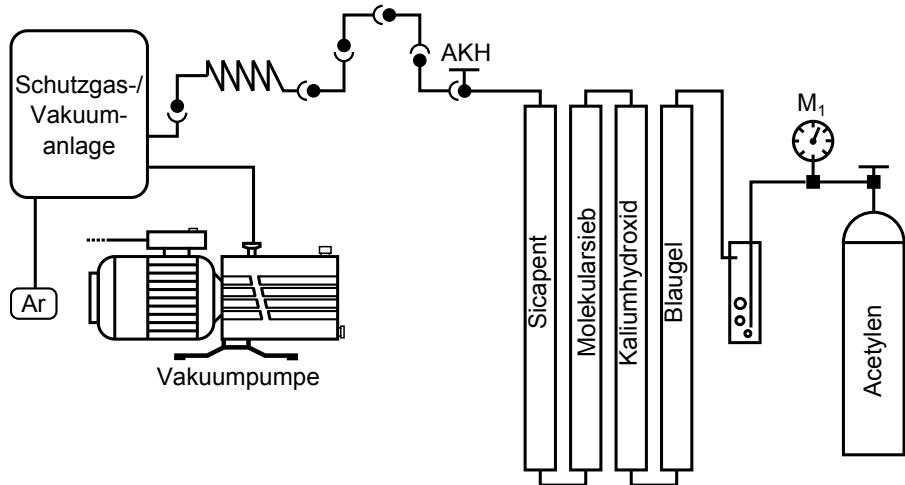


Abbildung 2.2 – Erweiterung zur Arbeit mit Acetylen gas

bezüglich der Inertheit gegenüber stark reduzierenden Bedingungen, speziell durch die leichteren Alkalimetalle. Als in der Praxis erprobte Methode stellt der Einsatz von verschweißten Tantalampullen einen geeigneten Lösungsansatz des Problems dar.

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Apparatur, die für das Verschließen der 16 mm × 60 mm großen Tantalampullen verwendet wurde. In einem Glasmantel, der über einen Norm-schliffhahn an eine Schutzgas-/Vakuumapparatur angeschlossen wird, befindet sich ein Kupferblock, der am unteren Ende durch Kühlwasser gekühlt wird. Die eigentliche Tantalampulle wird in eine Messinghülse eingesetzt und mittels Madenschraube arretiert, um einen geringeren elektrischen wie thermischen Widerstand zum Kupferblock zu garantieren und desweiteren zu ermöglichen, auch bereits gekürzte Ampullen einpassen zu können. Über einen Kugelschliff wird am oberen Ende der Apparatur die Schweißelektrode über einen isolierten PVC-Griff eingeführt. Sowohl der Kupferblock als auch die Wolframelektrode werden mit einer Stromquelle verbunden.

Das eigentliche Schweißen erfolgt unter leicht verminderter Argondruck, wobei ein zu geringer Druck aufgrund des Fehlens einer ausreichenden Menge ionisierbaren Gases Probleme bereitet. Die Zündung der Lichtbogen erfolgt unter Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung im Kilovoltbereich. Nach Stabilisierung des initialen elektrisch gestützten Plasmas wird durch Umschaltung auf Gleichspannung und gleichzeitiger Erhöhung der Stromstärke ein stabiler Lichtbogen aufgebaut. Durch den Bogenkanal aus thermisch gestütztem Plasma kann die Spannung auf unter 100 V zurückgeregelt werden. Durch den Lichtbogen wird am Rand der Ampulle das Metall aufgeschmolzen und es entsteht eine gasdichte Schweißnaht. Das Öffnen der Tantalampullen erfolgt mittels Rohrschneider unter inertnen Bedingungen.

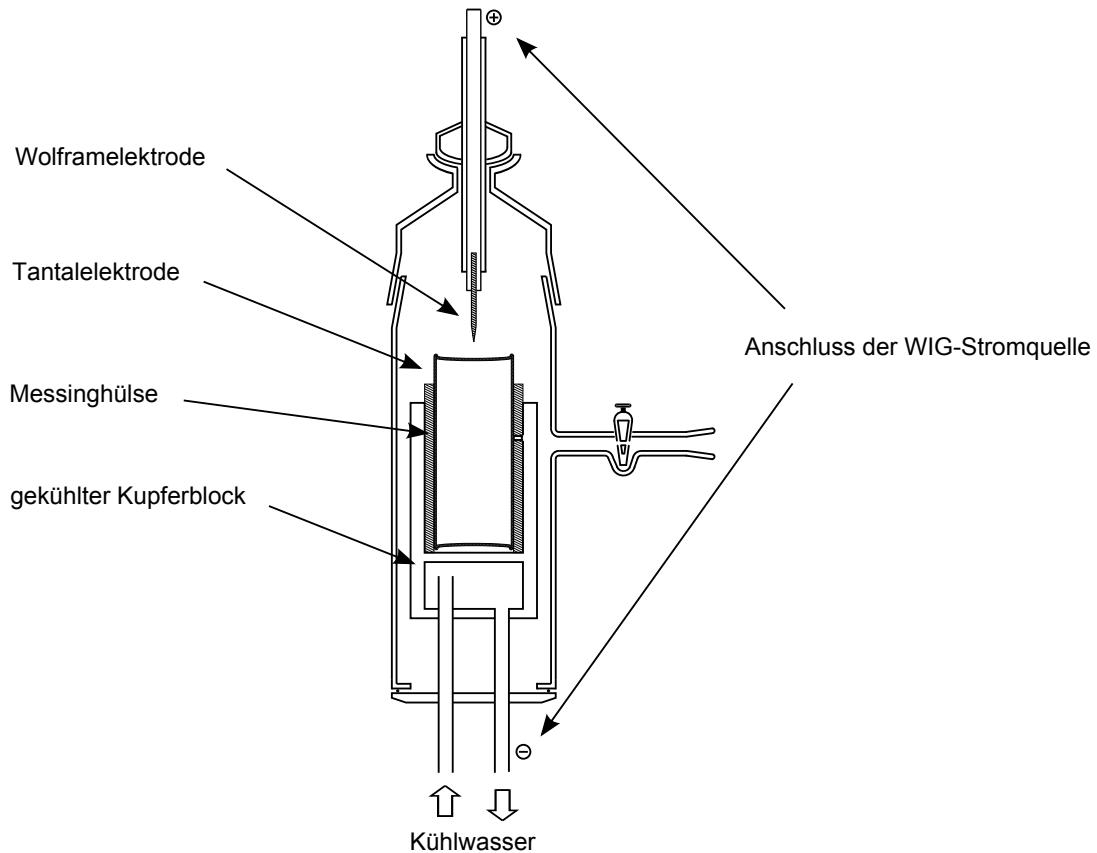


Abbildung 2.3 – Apparatur zum Wolfram-Inertgasschweißen von Tantalampullen

2.4 Isolierung von Einkristallen

An die Isolation von Ammoniakatkristallen, die sowohl empfindlich gegenüber atmosphärischen Bestandteilen als auch thermolabil sind, werden besondere Anforderungen gestellt. Hierbei wird eine auf Kottke und Stalke zurückgehende Technik verwendet.^[27,28] Dabei wird das kristalline Material in einer Vertiefung eines Objektträgers mit Hilfe eines Stickstoffstroms gekühlt, der desweiteren den Atmosphärenkontakt verhindert. Abbildung 2.4 zeigt die für die Präparation verwendete Apparatur. Die Kühlvorrichtung besteht aus einem abgeschlossenen Dewar-Gefäß, in dem der sich darin befindliche flüssige Stickstoff durch einen Heizwiderstand (R_H) verdunstet wird. Der so entstehende gasförmige Stickstoff entweicht durch das in der Abbildung links dargestellte doppelwandige Glasrohr, an dessen Ende sich der Objektträger befindet. Ein weiteres senkrecht nach außen geführtes Glasrohr dient dem Nachfüllen von flüssigem Stickstoff.

Durch Regelung der Spannung am Netzteil und damit der dissipierten Wärmemenge am Heizwiderstand kann die Menge des verdampften Stickstoffs und somit indirekt die Tem-

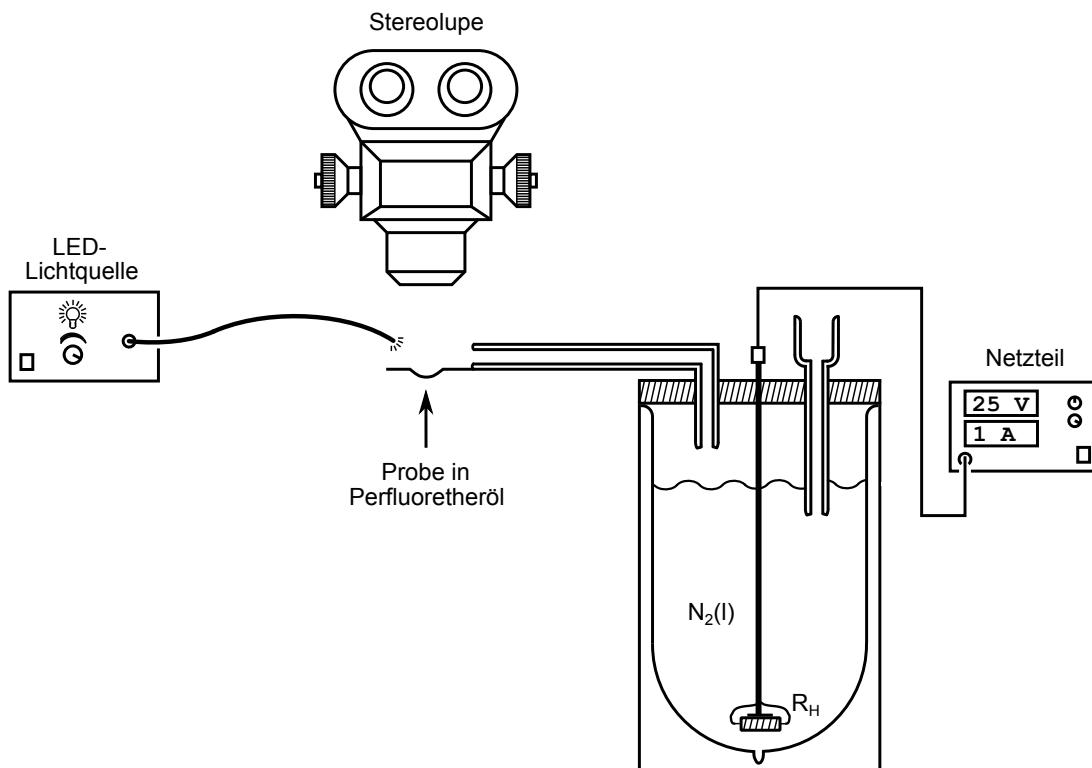


Abbildung 2.4 – Apparatur zur Präparation von Einkristallen

peratur am Objektträger reguliert werden. Als Schutzflüssigkeit zur Aufnahme der kristallinen Proben wird ein röntgen-amorphes Perfluorpolyetheröl (Galden® LS 230, Fa. Solvay Solexis, Italien) verwendet. Dieses Öl weist bei den tiefen Präparationstemperaturen eine ausreichend hohe Viskosität auf und befindet sich in der Mulde des Objektträgers.

Die Auswahl und Bearbeitung eines geeigneten Kristalls erfolgt mittels Präparationsbesteck aus Edelstahl oder Glas. Für die Betrachtung des kristallinen Materials dient ein Stereomikroskop (M. Hund GmbH, Wetzlar). Die Isolation und Befestigung des ausgewählten Einkristalls auf dem Goniometerkopf des Röntgendiffraktometers erfolgt mit Hilfe von MicroLoops™. Abbildung 2.5 zeigt die Befestigung des Kristalls auf dem Goniometerkopf.

2.5 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

2.5.1 Gerätetechnik

Die Einkristallstrukturanalysen wurden auf CCD-Röntgendiffraktometern der Firma Agilent Technologies (Oxford, UK) durchgeführt. Dies waren im Speziellen die Geräte GeminiUltra und SuperNova. Da sich die verwendete Konfiguration der Geräte (Röntgenquelle,

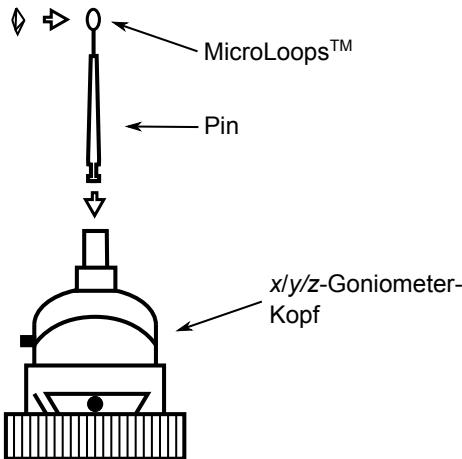


Abbildung 2.5 – Goniometerkopf mit Pin und montiertem Loop

Detektor und Kühleinrichtung) im Laufe der Anfertigung dieser Arbeit veränderte, wird hier nur auf allgemeingültige Aspekte eingegangen. Die spezifischen Konfigurationen können den kristallographischen Abschnitten bei den jeweiligen Strukturen entnommen werden.

Zur Kühlung der temperaturempfindlichen solvathaltigen Kristalle werden diese nach der Montage auf dem Goniometerkopf durch einen getrockneten und auf 123 K temperierten Stickstoffstrom gekühlt (Cryostream 700, Oxford Cryosystems, Oxford, UK). Um die Vereisung des Goniometerkopfes und das dadurch eventuell auftretende Einwachsen eines Eis-Kristalls in den Strahlengang zu verhindern, wird die Messstrategie so berechnet, dass durch signifikante Winkeländerung zwischen einzelnen Runs sich bildende Eisdentriten durch den gekühlten Stickstoffstrom weggeblasen werden.

Die Reflexerfassung erfolgt mit Hilfe eines CCD-Detektors. Dabei durchdringt der gebogene Röntgenstrahl zunächst eine Berylliumschicht, bevor er auf eine phosphoreszierende Schicht aus Gadoliniumoxysulfid trifft, die Röntgenquanten in sichtbares Licht umwandelt. Ein so konvertiertes Photon wird mittels einer Glasfaseroptik (Taper) auf einen CCD-Chip geleitet, wo es als definierte Ladungsmenge als latentes Bild gespeichert wird. Der Chip besteht im Wesentlichen aus einem Array von Photodioden. Werden diese mit Licht bestrahlt, kommt es aufgrund des inneren photoelektrischen Effekts zu einer Ladungstrennung. Um die Rekombination der Elektronen mit den Löchern bei Ausbleiben weiteren Strahlungseinfalls zu verhindern, wird an das Photoelement eine externe Spannung angelegt. Die erzeugten Elektronen werden durch diese Spannung allerdings nicht aus dem Sensorelement abgezogen, sondern sie sammeln sich in einem Potentialtopf, der die Ladungssakkumulation im Element ermöglicht. Das Auslesen der gesammelten Ladung erfolgt dann durch Anlegen einer Spannung, die den Elektronen das Überwinden der Potentialtopfbarriere erlaubt. Dieser Vorgang muss rechtzeitig erfolgen, das heißt, die Leerlaufspannung der Photodiode darf

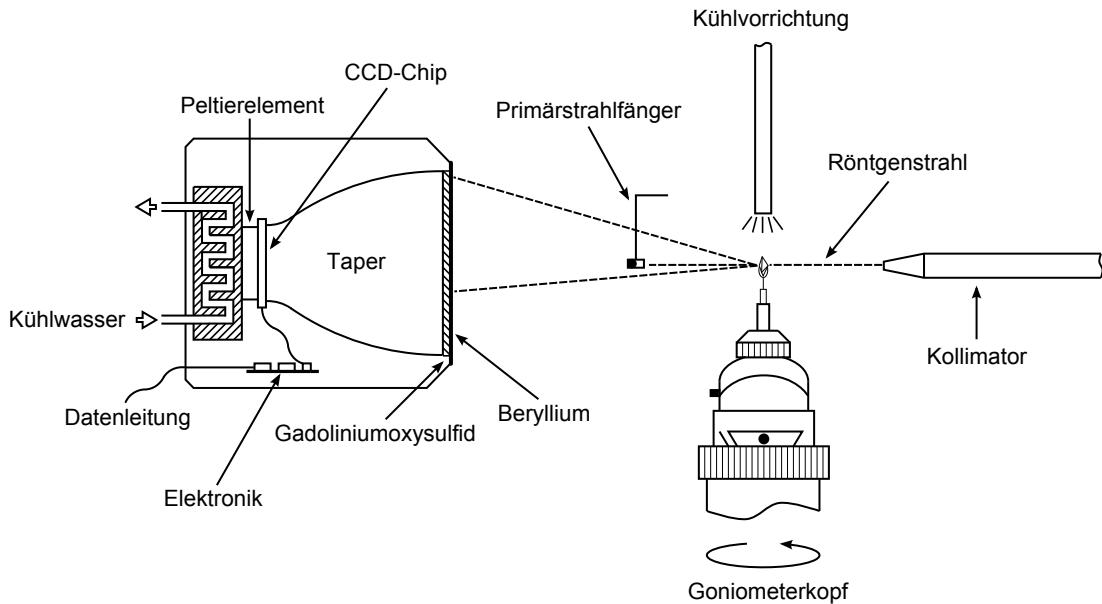


Abbildung 2.6 – Messanordnung am Röntgendiffraktometer

noch nicht erreicht sein, was dem Sättigungszustand der Diode entspricht. Beim zeilenweisen Auslesen wird dann das latente Bild mittels Elektronik in ein digitales Abbild des CCD-Chips »entwickelt«. Um das thermisch bedingte Rauschen im Chip auf ein Mindestmaß zu reduzieren, wird der CCD-Chip an der Rückseite durch ein Peltier-Element gekühlt. Das dafür notwendige Kältereservoir stammt aus einem Metallblock, dem ständig durch einen Kühlwasserkreislauf vom Peltier-Element zugeführte Wärme entzogen wird. Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung.

Die Datenerfassung erfolgt mit dem Softwarepaket **CrysAlis** der Firma Agilent auf einem Rechner mit dem Betriebssystem Microsoft Windows 7. Von den zu vermessenden Kristallen wurden vor der eigentlichen Messung einige Einzelbildaufnahmen zur Beurteilung der Streukraft aufgenommen, gefolgt von einem Kurzexperiment zur Ermittlung der Orientierungsmatrix. Die Messung erfolgte immer mit korrelierten, d. h. zur Untergrundverbesserung und Ausfilterung zufälliger Lumineszenzeignisse zweimal nacheinander aufgenommenen Bildern.

Durch die in Abbildung 2.7 dargestellte Anordnung der Bildplatte in der Ewaldkonstruktion lässt sich durch die Kenntnis der Wellenlänge der Röntgenstrahlung auf den Umfang der Ewaldkugel schließen. Da der auf der Bildplatte punktförmig beobachtbare Reflex durch einen die Ewaldkugel durchdringenden, an den jeweiligen Netzebenen reflektierten Röntgenstrahl verursacht wird, kann dadurch der Streuvektor d^* berechnet werden, der seinen Fuß im Ursprung 0_R des reziproken Gitters hat. Die Spitze des Streuvektors endet wegen der Ganzzahligkeit der Miller-Indizes stets auf einem Gitterpunkt des reziproken Gitters. Durch

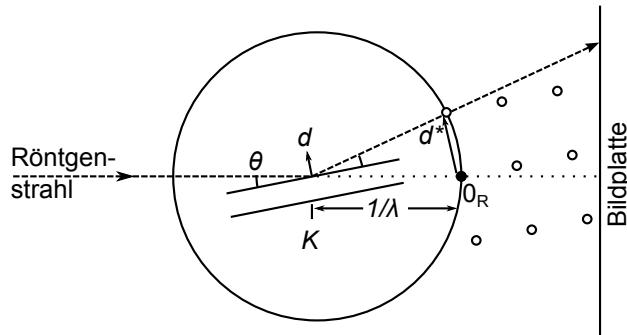


Abbildung 2.7 – Die Bildplatte in der Ewaldkonstruktion (nach W. Massa^[29])

das Drehen des Kristalls und des realen Gitters in K kommt es zu einer entsprechenden Drehung des reziproken Gitters in 0_R , wodurch die einzelnen Gitterpunkte nacheinander auf der Ewaldkugel zu liegen kommen und einen Reflex auf der Bildplatte erzeugen. Durch die bei der Orientierungsmessung erhaltenen Streuvektoren d^* lässt sich somit ein Teil des reziproken Gitters erzeugen. Durch die Indizierung der gefundenen Reflexe und der daraus berechneten Streuvektoren im reziproken Raum kann durch Differenzvektorbildung nach reziproken Basisvektoren gesucht werden, die durch Umrechnung mit den Gleichungen 2.1 in reale Basisvektoren transformiert werden können.

$$a^* = \frac{b \times c}{V}, \quad b^* = \frac{c \times a}{V}, \quad c^* = \frac{a \times b}{V} \quad (2.1)$$

Durch nachfolgende Analyse der Zellmetrik und Delaunay-Reduktion zu einer reduzierten Zelle wird sodann die konventionelle Zelle ermittelt und die dazugehörige Orientierungsmatrix berechnet.^[29] Die weitere Datenverarbeitung, im Besonderen die Reflexsuche, die Indizierung, sowie die Integration und die Korrektur der Reflexintensitäten erfolgt ebenfalls mit dem **CrysAlis**-Programmpaket. Für die Visualisierung des reziproken Raumes wurde das Modul **EwaldPro** aus **CrysAlis** verwendet. Der durch den Kristall hindurchtretende Röntgenstrahl wird durch Absorption geschwächt. Deshalb kann es notwendig sein, eine Absorptionskorrektur durchzuführen um den Absorptionskoeffizienten μ zu bestimmen. Dieser ist gegeben durch

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

Die Absorptionskorrektur wird, falls nötig, möglichst mithilfe eines an die Kristallflächen angepassten Polyeders durchgeführt. Dafür stehen in 6°-Schritten aufgenommene Einzelbildserien zur Verfügung, die die Flächenanpassung ermöglichen. Da die erstmalige Indizierung der Daten vor der ersten Reflexintegration erfolgt, sind die daraus ermittelten Zellkonstanten noch ungenau. Durch die Integration der auf dem Bild aufgezeichneten Reflexprofile ist eine analytische Bestimmung der Raumlage der Reflexmaxima möglich und die Zellkonstan-

ten können dementsprechend verfeinert werden. Die Integration erfolgt durch Summation der in einer an die Reflexe angepassten Ellipse befindlichen Pixel. Dadurch liefert die Integration die absoluten Reflexintensitäten I_o , die über Gleichung 2.3 mit dem Strukturfaktor F_o verknüpft sind.

$$F_o^2 \cdot LP = I_o \quad (2.3)$$

Dabei beinhaltet der Proportionalitätsfaktor LP die Lorenz- und Polarisationskorrektur.

2.5.2 Strukturlösung

Zur Bestimmung der Raumgruppe und des Bravais-Gittertyps, sowie zur Qualitätsbestimmung der Datensätze wird das Programm **XPREP** 2005/2^[30] verwendet, das die Reflexdaten nach systematischen Auslöschen durchsucht. Die Programme **SHELXS-2013**,^[31,32] **SuperFlip**^[33] und **OLEX**^[34] wurden für die Strukturlösung verwendet, bei dem zur Lösung entweder Direkte oder »Charge-Flipping«-Methoden verwendet werden. Die Lösung der Cyclodextrin-Strukturen erfolgte mit **SHELXD-2013**^[31,32] mit der DualSpace-Methode. Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgt mit **SHELXL-2014**^[31,32] nach einem »least-squares«-Verfahren gegen F^2 . Als »Frontend« für **SHELXS** / **SHELXD** und **SHELXL** wird das Programm **OLEX**^[34] verwendet. Das Programm **PLATON**^[35] und dessen Zusatzprogramme **ADDSYM** und **TwinRotMat** werden zur Prüfung der Daten auf übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligung herangezogen. Die Visualisierung der gelösten Struktur erfolgte mit **Diamond**,^[36] die Anfertigung der technischen Zeichnungen mit **Inkscape**^[37] und die Anfertigung aller Diagramme mit **GnuPlot**.^[38]

Für die qualitative Beurteilung werden Zuverlässigkeitsfaktoren (R -Werte) und der Gütefaktor S (Goodness of fit, Goof) bemüht.^[29] Der interne R -Wert gibt die Übereinstimmung der Intensitätsdaten mehrfach gemessener oder symmetriäquivalenter Reflexe an.^[39] Er ist gegeben mit

$$R_{int}(I) = \frac{\sum_h |\bar{I}_h - I_{h,i}|}{\sum_h \sum_i I_{h,i}} \quad \text{mit} \quad \bar{I}_h = \frac{1}{n} \sum_i I_{h,i} \quad (2.4)$$

mit $I_{h,i}$ als der Intensität der symmetriäquivalenten Reflexe. Der konventionelle R -Wert ist gegeben durch

$$R_1 = \frac{\sum_{n=0}^N \left| |F_{o,n}| - |F_{c,n}| \right|}{\sum_{n=0}^N |F_{o,n}|} \quad (2.5)$$

mit F_o als der beobachteten und F_c als der berechneten Strukturamplitude. Bei Mitein-

beziehung der minimalisierten Fehlerquadratsummen ergibt sich der gewichtete wR_2 -Wert durch

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{n=0}^N w(F_{o,n}^2 - F_{c,n}^2)^2}{\sum_{n=0}^N wF_{o,n}^2}} \quad (2.6)$$

mit w als Gewichtungsfaktor. Der Gütefaktor S ist gegeben durch

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{n=0}^N w(F_{o,n}^2 - F_{c,n}^2)^2}{(N_R - N_P)}} \quad (2.7)$$

mit N_R als der Zahl der Reflexe und N_P der Zahl der Parameter. S erreicht bei vollständiger Richtigkeit des Modells den Wert 1 und kann allgemein Werte ≥ 1 und ≤ 1 annehmen. Nach Gl. 2.8 erfolgte die Berechnung der anisotropen Auslenkungsparameter.

$$f' = f \cdot e^{-2\pi(U_{11}h^2a^{*3} + U_{22}k^2b^{*3} + U_{33}l^2c^{*3} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})} \quad (2.8)$$

2.6 Quantenchemische Rechnungen

2.6.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm paket ORCA^[40] in der Version 3.0.1 auf einer Linux-Workstation¹ durchgeführt. Die Parallelisierung der Rechnungen erfolgte unter Zuhilfenahme von OpenMPI. Als Basissätze für die jeweiligen Atome wurden die def2-Basissätze verwendet. Die Rechnungen an Übergangsmetallfreien Teilchen erfolgten überwiegend mit def2-TZVP- bzw. def2-TZVPP-Basissätzen.^[41–47] Übergangsmetallhaltige Teilchen wurden zunächst mit def2-SVP-Basissätzen voroptimiert. Als Funktional für die DFT-Rechnungen kam das B3LYP-Hybridfunktional sowie das BP86-Funktional zum Einsatz.^[48–53] Es zeigte sich, dass die Verwendung des COSMO-Modells nur geringfügige bis vernachlässigbare Effekte für Teilchen zeigte, die eine geringe Tendenz zu einer Winkelverkipfung aufwiesen. Die Anwendung des COSMO-Modells war allerdings bei den quantenchemischen Rechnungen zu $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]^{4-}$ unerlässlich, da nur so die optimierte Struktur weitestgehend der in der Kristallstruktur gefundenen entsprach.

Auf Details zu den Rechnungen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da dies bei den jeweiligen Strukturen dargestellt wird.

¹ Debian GNU/Linux v7.8, Kernel 3.2.0-4- amd64, CPU: 8 × Intel® Xeon® E5-2603 @ 1.8 GHz, RAM: 16 GiB

2.6.2 Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)

Mit der Elektronenlokalisierungsfunktion^[54–68] steht eine Methode zur Verfügung, die die Lokalisation von gepaarten Elektronen in chemischen Systemen ermöglicht. Dabei korreliert die ELF recht stark mit der chemisch-intuitiven Vorstellung von Bindungselektronen und freien Elektronenpaaren.

Die Lokalisierung der Elektronen wird dabei durch die Paarwahrscheinlichkeitsverteilung für zwei Elektronen mit gleichem Spin ausgedrückt.^[54] $P(\vec{r}, s)$ gibt damit die Wahrscheinlichkeit an, an der Stelle \vec{r} im Abstand s ein Elektron gleichen Spins vorzufinden. Das Pauli-Prinzip fordert damit zwangsläufig:

$$P(\vec{r}, s = 0) = 0 \quad (2.9)$$

Bei der Entwicklung von $P(\vec{r}, s)$ als Potenzreihe

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 \cdot C(\vec{r}) + \dots \quad (2.10)$$

und der Eigenschaft, dass unter der Bedingung kleiner Abstände s erst die zweite Ableitung relevant ist, genügt die Analyse des Beitrags C . Innerhalb der Hartree-Fock-Theorie ergibt sich unter Berücksichtigung der Slater-Determinante als einfachste Form der Wellenform für C :

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (2.11)$$

Becke und Edgecombe^[69] führten einerseits das homogene Elektronengas als Referenzsystem ein (Gl. 2.12),

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) \sim \rho^{5/3} \quad (2.12)$$

andererseits schlugen sie eine Normierung auf den Wertemengenbereich [0:1] vor (Gl. 2.13), was die Vergleichbarkeit verschiedener Berechnungen erleichtert:

$$\text{ELF} = \eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right)^2} \quad (2.13)$$

Die ELF strebt damit gegen den Wert 1 für Bereiche, in denen die Wahrscheinlichkeit gepaarter Elektronen sehr hoch ist. Dies ist zum Beispiel für Bindungselektronen und freie Elektronenpaare der Fall. Für ein homogenes Elektronengas wird die ELF einen Wert von $\frac{1}{2}$ annehmen.

Diejenigen Punkte, an denen die ELF lokale Maxima aufweist, werden als Attraktoren bezeichnet. Ein ELF-Bassin stellt den Raumbereich dar, an dessen Raumpunkten man

nach Gradientenbildung der ELF und dem Folgen des Gradienten stets denselben Attraktor erreicht. Die Bassinpopulation gibt Aufschluss über die räumliche Verteilung von Elektronen in Teilchen, allerdings ist eine physikalische Bedeutung der Bassins nicht bekannt.^[56]

Da Bassins die topologische Struktur der ELF beschreiben, kategorisiert man diese einerseits in Kern- und andererseits in Valenzbassins, wobei letztere nach ihrer synaptischen Ordnung klassifiziert werden. Die Synaptizität bezeichnet dabei die Zahl derjenigen Kernbassins, mit denen das betrachtete Bassin in Kontakt steht. Monosynaptische Bassins korrelieren damit mit freien Elektronenpaaren, di- und trisynaptische Bassins stellen Zwei- oder Dreizentrenbindungen dar.

Die graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion erfolgt meist über ihre Isofläche. Dabei werden die von der Isofläche eingeschlossenen Raumbereiche als Lokalisationsdomänen bezeichnet. Bei niedrigen Werten von $\eta(\vec{r})$ verschmelzen angrenzende Lokalisationsdomänen zunehmend. Diese werden dann als reduzible Domänen bezeichnet. Bei einer sukzessiven Erhöhen von $\eta(\vec{r})$ kommt es zur Trennung (Bifurkation) von reduziblen Domänen hin zu irreduziblen Lokalisationsdomänen. Ebenso geläufig ist die Darstellung der ELF als Schnitt oder Linie durch den ELF-Raum (Abbildung 2.8). Dabei erfolgt die Wertedarstellung bei Flächenschnitten entweder über Isarithmen oder durch eine Heatmap-Darstellung, bei linearem Durchgang durch den ELF-Raum als x - y -Diagramm. Für quantitative Betrachtungen der Bindungssituation ist ferner die Population der ELF-Bassins von Bedeutung. Diese entspricht dem Elektronendichteintegral innerhalb des Raumbereichs, den ein Bassin Ω umschließt:

$$\bar{N}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \quad (2.14)$$

Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang auch die Varianz der Population σ^2 , der Lokalisierungsindex $LI(\Omega_A)$ des Bassins A sowie der Delokalisierungsindex $DI(\Omega_A, \Omega_B)$ zwischen den Bassins Ω_A und Ω_B .

$$\bar{N}(\Omega_A) - LI(\Omega_A) = \sigma^2 \quad (2.15)$$

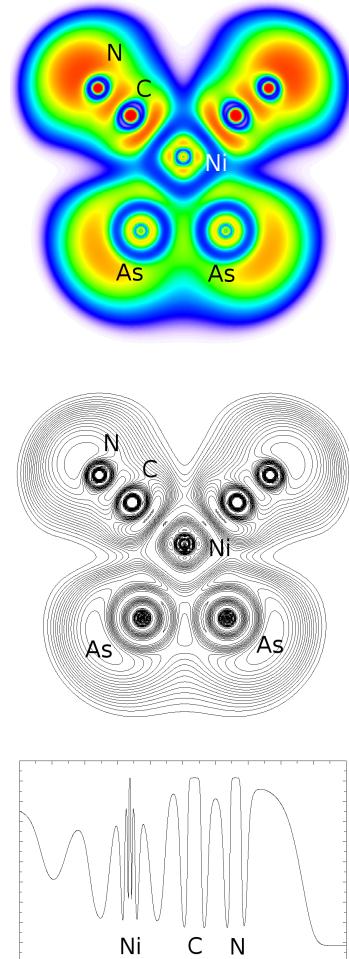


Abbildung 2.8 – Nichträumliche Darstellungsmethoden der ELF; oben: Heatmap, mitte: Isarithmenkarte, unten: x - y -Diagramm

$$2 \cdot \sigma^2 = \sum_{\Omega_A \neq \Omega_B} DI(\Omega_A, \Omega_B) \quad (2.16)$$

Alle Berechnungen zur Elektronenlokalisierungsfunktion wurden für diese Arbeit mit dem Programm **Multiwfn** durchgeführt.^[70] Das Programm kann unter anderem die Ergebnisse der DFT-Rechnungen im Molden-Format einlesen. Um das GBW-File aus **ORCA** in das Molden-Format zu konvertieren wurde das zum **ORCA**-Paket gehörige Programm **orca_2mkl** verwendet.

3 Darstellung und Strukturchemie von Alkalimetallfullerid-Ammoniakaten

Kapitelübersicht

3.1	Einführung	19
3.2	Synthese und Ausgangsverbindungen	21
3.3	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$ (1)	23
3.4	$[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 14 \text{NH}_3$ (2)	31
3.5	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 [\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3\text{O})] \text{C}_{60} \cdot 4.3 \text{NH}_3$ (3)	38
3.6	$[\text{K}(2.2.2\text{-crypt})]_2 [\text{K}(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 4 \text{NH}_3$ (4)	46
3.7	$[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Rb}_2([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 2 \text{NH}_3$ (5)	53
3.8	Zusammenfassung	62

3.1 Einführung

Die Darstellung und der erstmalige experimentelle Nachweis des C_{60} -Fulleren im Jahre 1985 durch Kroto, Curl und Smalley et al.^[71] und die darauffolgenden Darstellungen schwererer Fulleride ermöglichen einen ganz neuen Zugang zu makromolekularen Kohlenstoffverbindungen. Das kleinste Fullerene, das der IPR-Regel (isolated pentagon rule) gehorcht, ist das C_{60} -Fullerene, gefolgt vom C_{70} und C_{84} . Das C_{60} -Fullerene entspricht einem gekappten Ikosaeder mit der Punktgruppe I_h , dessen Kohlenstoffatome allesamt sp^2 hybridisiert sind. Beim C_{70} sind am Äquator zehn Kohlenstoffatome eingeschoben, wodurch sich die Punktgruppe zu D_{5h} erniedrigt.

Abgesehen von gewöhnlichen Funktionalisierungen mit organischen Resten oder der Fähigkeit Interkalationsverbindungen zu bilden,^[72] stellt das C_{60} -Fulleren ein interessantes Untersuchungsobjekt hinsichtlich seiner Redoxchemie dar. Das neutrale C_{60} ist geschlossen und zeigt ein fünffach entartetes HOMO, welches mit insgesamt 10 Elektronen besetzt ist. Das LUMO ist dreifach entartet (siehe Abbildung 3.1). Reduktionsexperimente zeigen die bereitwillige Aufnahme von Elektronen bis hin zur Oxidationsstufe -4 , wobei sich zwangsläufig die Frage nach strukturellen Konsequenzen der Reduktion aufdrängt.^[73] Zwar

wird die Ladung innerhalb des Balls aufgrund des sphärischen π -Systems stark delokalisiert, die Entartung der obersten besetzten Orbitale spielt dabei allerdings eine bedeutende Rolle.

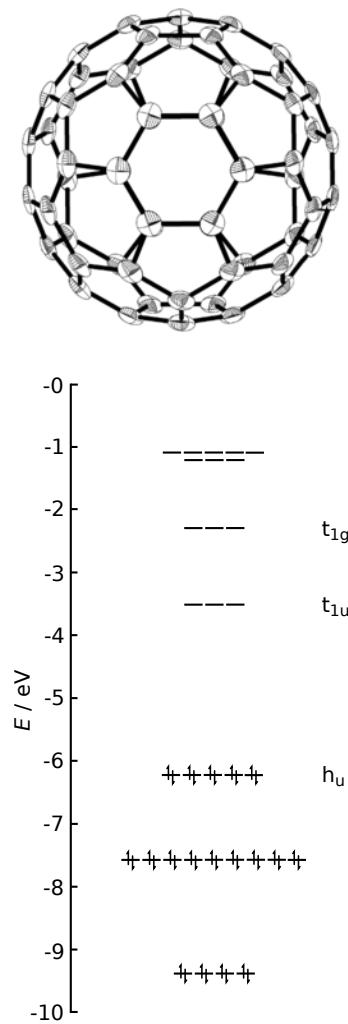


Abbildung 3.1 – C_{60} -Fulleren und das MO-Schema, welches die Orbitalentartung des HOMO und LUMO wiedergibt. Rechnung: DFT, def2-SVP, B3LYP

wird von Fässler et al. eine Disproportionierung des C_{60}^{3-} in C_{60}^{2-} und C_{60}^{4-} diskutiert, was sich an der unterschiedlichen koordinativen Umgebung im Festkörper darstellen kann.^[76] Erstaunlich ist ferner die Tatsache, dass bislang nur recht wenige Fulleridstrukturen mit dreifach negativ geladenem Anion mittels röntgenographischer Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden.^[76,83,84]

Ein viel diskutiertes Phänomen stellt die Jahn-Teller-Verzerrung des Kohlenstoffballs dar, als Folge dessen die Entartung der höchstbesetzten Orbitale aufgehoben wird.^[74-77] Dies ist für die Fulleridladung -1 bis -5 der Fall. Die Festkörperchemie stellt für die Erkenntniserweiterung dieses Aspekts mit der Einkristallstrukturanalys eine exzellente Methode zur Verfügung. Jedoch wird dieser direkte analytische Zugang zu strukturellen Details meist durch den Umstand zunichte gemacht, dass Fullerene sowie die reduzierten Fulleride im Festkörper ausgesprochen stark zu Fehlordnung neigen.^[78,79] Dadurch können gegebenenfalls auftretende Verzerrungen im Gerüst des Balls nur schwer oder gar nicht lokalisiert werden. Eine unmittelbare Methode, diesem Umstand zu begegnen, stellt die Tieftemperatursynthese des fulleridhaltigen Festkörpermaterials dar, um dadurch die Fehlordnung einzuschränken oder ganz zu unterdrücken.^[75,80,81] Auch der Einsatz von chelatisierten Alkalimetallkationen kann Fehlordnung verhindern, da die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion durch die freie Koordinationsstelle gerichteter erfolgen kann.^[82] Flüssiges Ammoniak stellt in dieser Beziehung ein vorteilhaftes Lösungsmittel dar, da es sich einerseits für direkte Reduktionsexperimente in Lösung eignet und weiterhin durch das tiefe Temperaturregime und die Lösungsfähigkeit für Chelatoren die Chance auf nicht-fehlgeordnete kristalline Festkörper erhöht.

Ein besonderes Interesse kommt den Trianionen des C_{60} -Fulleren zu, da das freie Elektron maßgeblich die Reaktivität dieses Teilchens beeinflusst. So sind verknüpfte C_{60} -Dimere bekannt, deren verknüpfende Bindung ihren Ursprung in den ungepaarten Elektronen der Einzelfulleridbälle hat. Ebenso

Die in dieser Arbeit diskutierten Fulleridverbindungen weisen eine Ladung von -3 bis -4 auf. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der Ladung der Fulleridanionen. Die höchste Ladung

Tabelle 3.1 – Ladung der Fulleridanionen in den entsprechenden Verbindungen

Ladung	Verbindung	#
-3	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$	(1)
	$[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 12 \text{NH}_3$	(2)
	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 [\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3\text{O})] \text{C}_{60} \cdot 4.3 \text{NH}_3$	(3)
	$[\text{K}(2.2.2\text{-crypt})]_2 [\text{K}(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 3 \text{NH}_3$	(4)
-4	$[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Rb}_2([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 2 \text{NH}_3$	(5)

des C_{60} -Fullerids wird in der Verbindung mit Rubidium als Kation beobachtet. Dies entspricht auch der Erwartung, dass die höchstgeladenen Anionen durch die elektropositivsten Alkalimetalle generiert werden können. Interessant ist hierbei die Tatsache, dass Festkörperstrukturen, die das Ion C_{60}^{n-} für $n < 4$ enthalten, recht häufig in den Datenbanken gefunden werden kann. Für $n = 4$ ist allerdings die Datenlage recht dünn – besonders bei nicht-binären Festkörperverbindungen. Fässler und Mitarbeiter berichteten im Jahr 2012 über drei das Tetraanion C_{60}^{4-} beinhaltende Verbindungen, namentlich $[\text{Rb}_6\text{DMF}_{14}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2] \text{C}_{60}$, $[\text{Rb}(\text{diaza-}[18]\text{Krone-6})]_4 \text{C}_{60} \cdot 4.1 \text{en}$ und $[\text{Rb}(\text{benzo-}[18]\text{Krone-6})]_4 \text{C}_{60}$.

3.2 Synthese und Ausgangsverbindungen

Die Synthese von Fulleriden geht klassischerweise den Weg der Hochtemperatursynthese. Dabei wird das Fullerene und die für den jeweiligen Reduktionsgrad benötigte Menge von elektropositiven Metallen in Duran- bzw. Quarzglasampullen eingeschmolzen und erhitzt. Dabei entstehen in der Regel polykristalline Fulleridverbindungen. Eine andere Methode für die Darstellung reduzierter Fulleride nutzt das ausgesprochen gute Solvatationsvermögen des flüssigen Ammoniaks gegenüber Alkalimetallen. Die je nach Verdünnung blauen bis bronzefarbenen Lösungen vermögen Fullerene zu reduzieren. Die dabei erhaltenen Lösungen sind in der Regel dunkelrot gefärbt. Über diese Methode sind Fulleride mit den Ladungen -1 bis -4 möglich. Höher geladene Fulleride sowie das neutrale Fullerene sind in Ammoniak nicht löslich.

Die konkrete Darstellung erfolgt über die Einwaage der Alkalimetalle (Li als handelsübliche Ware, Na und K durch Seigern gereinigt, Rb durch Reduktion von RbCl durch Ca dargestellt und nachfolgend durch Destillation gereinigt) und des C_{60} -Fullerens unter Intertgasatmosphäre im Handschukasten. Als Gefäße wurden sowohl einfache Schlenkrohre wie auch H-Rohre verwendet, falls die Zugabe von Übergangsmetallkomplexen zu der Fulle-

ridlösung durchgeführt werden sollte. Zur Chelatisierung der Alkalimetallkationen und zur Beeinflussung der strukturochemischen Beschaffenheit der Produktfestkörper wurden ferner Kronenether zugesetzt. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die Reaktionsansätze, die zu den erhaltenen Produkten geführt haben. Die Verbindungsabkürzungen sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Den Ansätzen wurden jeweils einige Milliliter getrocknetes Ammoniak durch Kondensation hinzugefügt und bei -36°C gelagert.

Tabelle 3.2 – Edukte und die zugehörigen Stöchiometrien zur Darstellung der jeweiligen Fulleridverbindungen

#	Edukte	Stöchiometrie
(1)	80 mg Fulleren C_{60} + 3 mg Li + 87 mg [18]Krone-6	1:4:3
(2)	80 mg Fulleren C_{60} + 9 mg Na + 74 mg [18]Krone-6	1:3½:2½
(3)	80 mg Fulleren C_{60} + 11 mg K + 74 mg [18]Krone-6 + 141 mg $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	1:2½:2½:2
(4)	80 mg Fulleren C_{60} + 13 mg K + 105 mg [2.2.2]crypt	1:3:2½
(5)	80 mg Fulleren C_{60} + 28 mg Rb + 74 mg [18]Krone-6	1:3:2½

3.3 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$ (1)

3.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$ (1) wurde entsprechend der in Tabelle 3.2 angegebenen Edukte und deren stöchiometrischem Verhältnis dargestellt. Der Ansatz wurde über mehrere Wochen hinweg bei einer Temperatur von -36°C gelagert. Zwischenzeitlich erfolgte eine kurze Lagerungsperiode bei -78°C , um die Kristallisation zu beschleunigen. Im Laufe der Zeit bildeten sich an der Wand des Schlenkgefäßes gut sichtbare schwarze Kristalle von leicht stäbchenartigem Habitus. Die Messung des Kristalls erfolgte auf einem Oxford Gemini Ultra mit Ruby-Detektor. Die Struktur konnte mithilfe des Programms **Superflip** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst werden. Die Verfeinerung erfolgte mit **ShelXL**. Mit dem Programm **Platon** wurde eine Analyse auf übersehene Symmetrie sowie auf das Vorliegen einer Verzwilligung durchgeführt, die allerdings negativ ausfiel. Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Das Ful-

Tabelle 3.3 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (1)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{N}_{20}\text{O}_6\text{Li}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1345.90
Kristallsystem	orthorhomatisch	Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Elementarzelle	$a = 26.7894(3) \text{\AA}$ $b = 12.94888(15) \text{\AA}$ $c = 20.0029(2) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	6938.86(13)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.288
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.682	$F(000)$	2850
Kristallgröße [mm]	$0.5 \times 0.3 \times 0.2$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(4)	Messgerät	Gemini Ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	$\text{Cu-K}_\alpha, 1.5418$	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.30 – 63.43
hkl -Bereich	$-31 \leq h \leq 30$ $-12 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 21$		
Refl. all / indep.	46595 / 5856	R_{int}	4.18 %
Daten / Restr. / Par.	5856 / 7 / 658	Compl. (63.43°)	98 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.82 %, 12.52 %	GooF S	1.034
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.35 %, 12.97 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.28 / -0.30

leridanion zeigt in der Verbindung (1) keine signifikante Fehlordnung, was sonst recht häufig

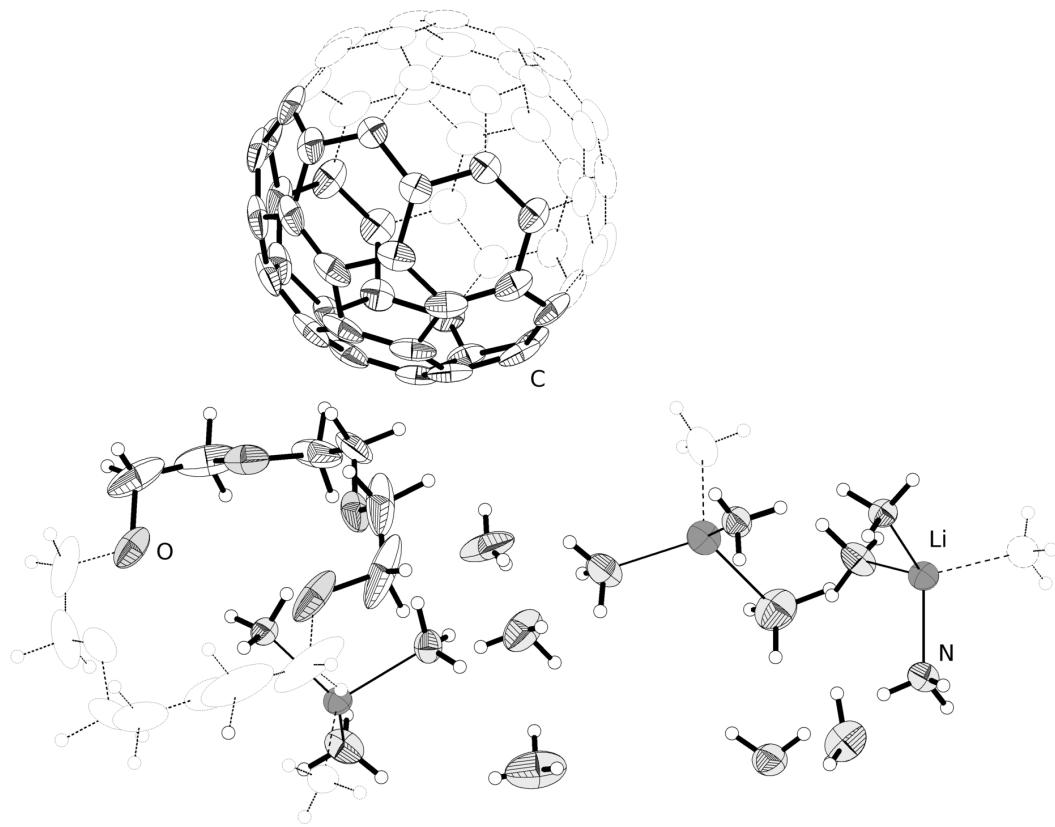


Abbildung 3.2 – Asymmetrische Einheit von (1). Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind gepunktet dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

bei den sphärischen Anionen der Fall ist. Bei der Strukturverfeinerung wurde siebenmal der Restraint DFIX mit einer Bindungslänge von 0.92 Å für N-H-Bindungen eingeführt. Dies betrifft die Bindungen N10–H10C, N14–H14B, N12–H12B, N12–H12A, N13–H13A, N13–H13C und H11–H11C. Als Constraint wurde für die Auslenkungsparameter der Atome H12A und H12B sowie für H11C und H11B EADP angewandt. Das Wasserstoffatom H13C am Stickstoffatom N13 wurde mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 versehen, da es durch Symmetrie nochmals an N13 gebunden erzeugt wird, das resultierende Ammoniakmolekül allerdings eine andere Orientierung aufweist.

3.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine C_{60}^{3-} -Fulleridhemisphäre, $\frac{1}{2} [Li(NH_3)_4]$ -Kationkomplexe, sowie vier Kristallammoniakmoleküle und $\frac{1}{2}$ Kronenethermolekül, welches cokristallisiert vorliegt (siehe hierzu Abbildung 3.2). Die asymmetrische Einheit ist achtmal, die Formeleinheit damit viermal in der Elementarzelle enthalten. Das Fulleridion zeigt keine

direkten Kohlenstoff-Lithium-Kontakte, da das Fulleridtrianion aufgrund seiner geringen Oberflächenladungsdichte von $0.019\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ bezüglich der Kernoberfläche beziehungsweise von $0.009\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ bezüglich der Van-der-Waals-Oberfläche die Ligandensphäre um die Lithiumkationen nicht stören kann. Eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome im Fulleridanion

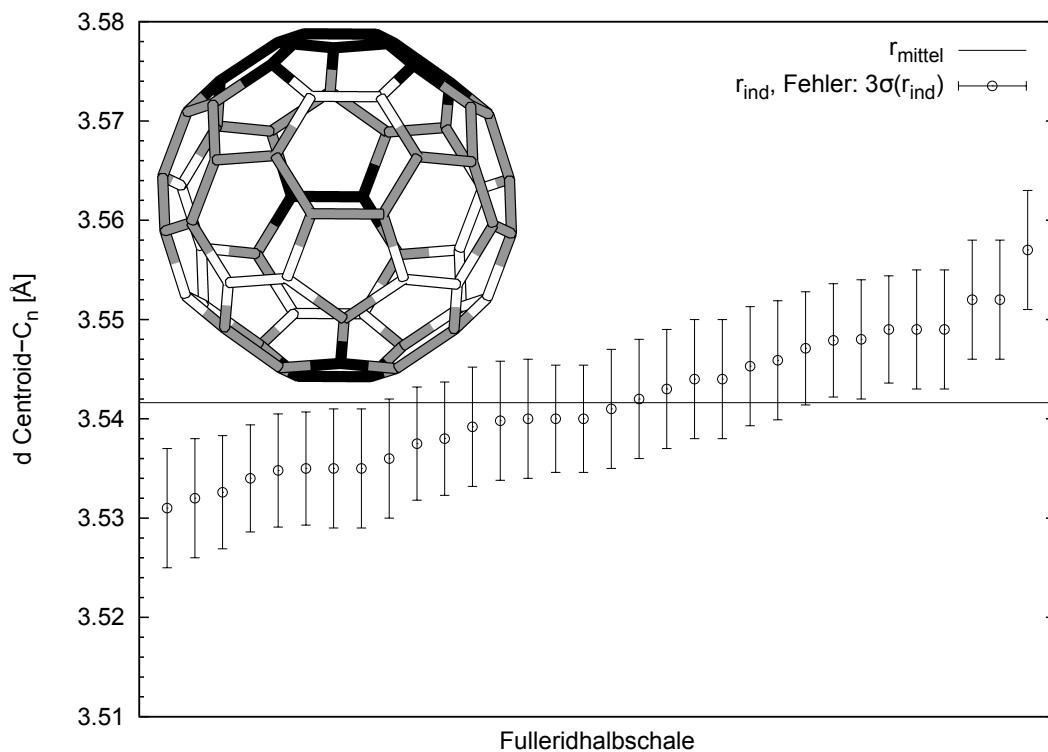


Abbildung 3.3 – Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände. Die Fehlerbalken haben den Wert der dreifachen Standardabweichung der individuellen Radien.
Farcode: weiß = negative Abweichung, schwarz = positive Abweichung

ist trotz des Fehlens stärkerer Ion-Dipol- und Ion-Ion-Wechselwirkungen nicht beobachtbar. Das C_{60}^{3-} hat einen mittleren Durchmesser von $7.084(4)\text{ \AA}$. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Durchmesser der Verbindung (2) (Kapitel 3.4) und weicht nur um 0.3 % ab. Zur Feststellung einer gegebenenfalls vorliegenden Jahn-Teller-Verzerrung wurden die einzelnen Abstände der Kohlenstoffatome zum Fulleridcentroid untersucht. Abbildung 3.3 zeigt die nach Länge sortierte Auftragung der Centroidabstände der individuellen Atome der C_{60}^{3-} -Hemisphäre. Eine Auslenkung eines Kohlenstoffatoms um mehr als $3\sigma(r_{\text{ind}})$ entlang seiner Verbindungsachse zum Centroid wird als signifikant angenommen. Die Farbcodierung in der Abbildung stellt eine negative Abweichung als weiß und eine positive Abweichung als schwarz eingefärbt dar. Es ist ein nicht-statistisch verteiltes Auslenkungsmuster erkennbar, wodurch eine ellipsoidale Verzerrung entlang der senkrechten Achse durch den Ball zustan-

de kommt. Allerdings wird die Ellipse durch die positive Abweichung zweier Atome in der Äquatorebene gebrochen. Hier ist allerdings zu beachten, dass das Zweite dieser Atome durch Symmetrie aus dem Ersten erzeugt wird und der Verzerrungsbruch auf diese Weise mehr Gewicht erhält. Allerdings trifft dieses Argument auch für die die Verzerrung untermauernden Atome zu. Der Vergleich des Histogramms mit den Arbeiten von Fässler et al. zeigt allerdings eine recht gute Übereinstimmung.^[76]

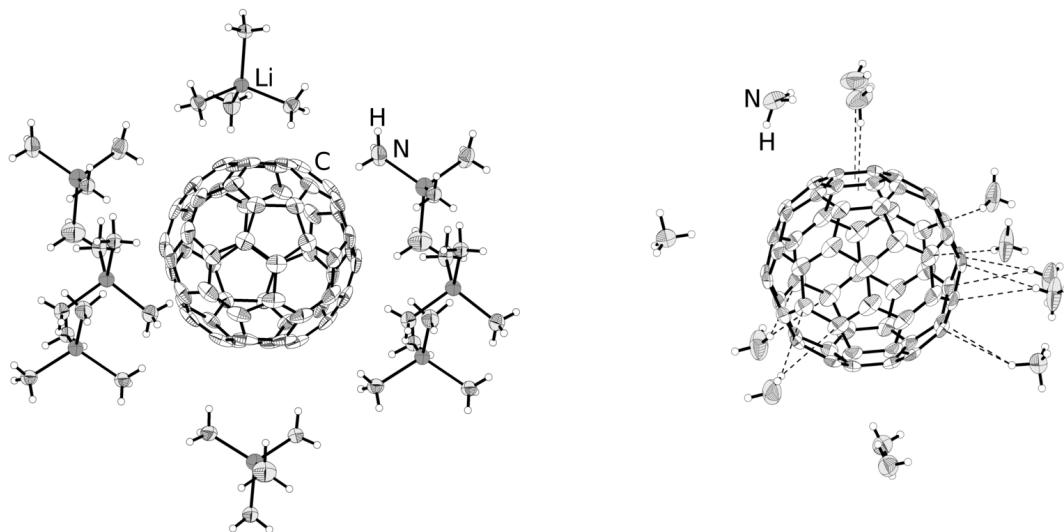


Abbildung 3.4 – Anion der Verbindung (2). Links: Umgebung des Anions durch Lithiumtetramminkomplexe; rechts: Ammoniakmoleküle in der 1. Koordinationssphäre; Ion-Dipol-Wechselwirkungen bis zu einer Länge von 3 Å zum Fullerid sind gestrichelt dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

Tabelle 3.4 – Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (1)

D	H	A	$d(H-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N10	H10B	Cent ¹	2.696(4)	155.4(3)
N4	H4A	Cent ²	2.647(6)	162.9(5)
N1	H1C	C12	2.778(4)	156.7(3)
N9	H9C	Cent ³	2.859(4)	149.4(4)
N6	H6B	Cent ⁴	2.884(5)	147.1(4)

¹ C17, C18

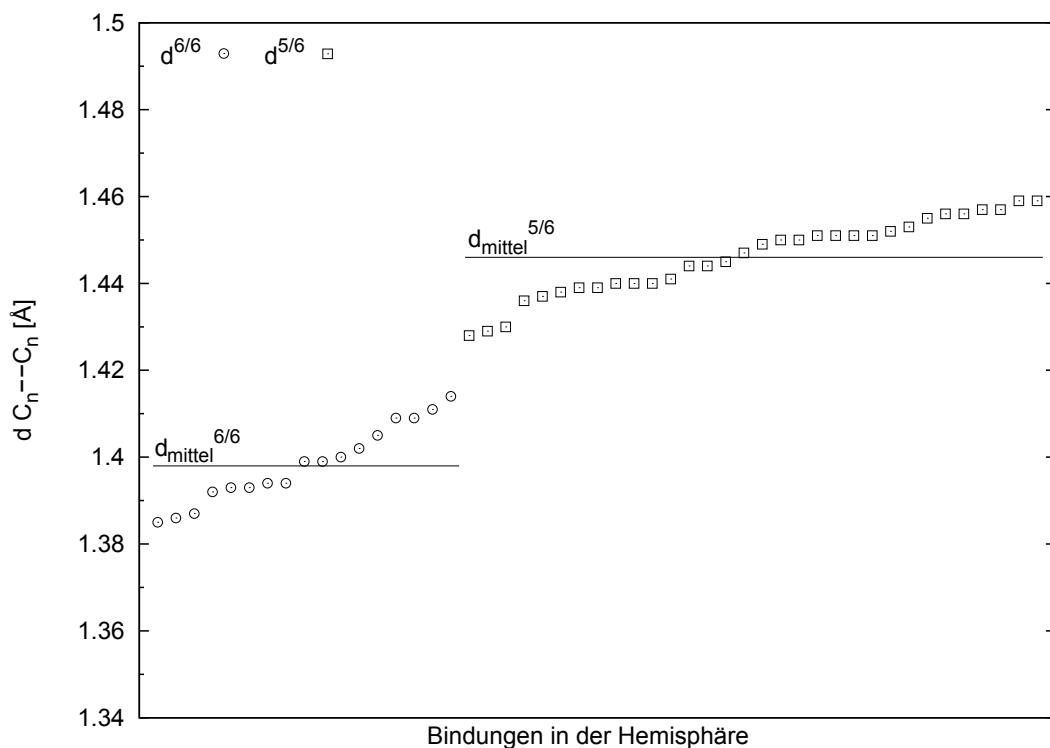
² C5, C6, C7, C8, C9, C10

³ C29, C3

⁴ C30, C30'

Das Anion zeigt Kontakte zu den umgebenden Ammoniakmolekülen. Die Kontakte zu den Liganden der Tetramminkomplexe sind dabei durch die Ion-Ion-Anziehung zwischen Alkalimetall und Fulleridball verursacht. Die Umgebung des C_{60}^{3-} durch Tetramminkomple-

xe ist in Abbildung 3.4 (links) dargestellt. Dieselbe Abbildung zeigt rechts die Umgebung des Anions durch Solvens-Ammoniak. Die eingezeichneten Bindungen gehorchen zwar dem Wasserstoffbrückenkriterium mit $d(D-A) = 3.6 \text{ \AA}$ und $\angle(D-H-A) \geq 120^\circ$, jedoch ist aufgrund der oben beschriebenen niedrigen Oberflächenladungsdichte des Fulleridballs eher eine Beschreibung als Ion-Dipolwechselwirkung angebracht. Ein gewisser Beitrag von $p\pi$ -H-Wechselwirkungen kann auch hier, wie bei allen Systemen mit ausgeprägten π -Systemen nicht ausgeschlossen werden. Tabelle 3.4 gibt eine Übersicht über die Kontakte des Anions zu den umgebenden Ammoniakmolekülen. Die Nomenklatur innerhalb der Tabelle orientiert sich trotz der oben genannten Feststellung an der Wasserstoffbrückennomenklatur. Das neutrale C_{60} -Molekül zeigt eine Bindungslängenalternanz für Bindungen, die zwischen



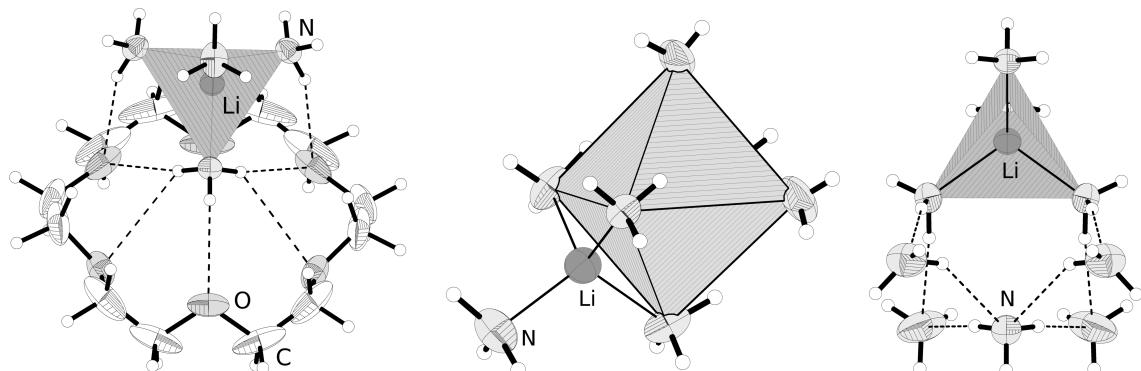


Abbildung 3.6 – Direkte Umgebung der Lithiumkationen; links: Tetramminkomplex des Kations Li1 mit den ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zum Kronenethermolekül; mitte: Tatramminkomplex des Li2, dessen Tetraeder eine gemeinsame Fläche zu einem benachbarten oktaederförmigen Ammoniakcluster aufweist; rechts: Tetramminkomplex des Li3 mit durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen Ammoniakmolekülen. Ellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ausgeprägt. Es ergibt sich eine durchschnittliche Länge von $\bar{d}_{6/6} = 1.398(3)$ Å und $\bar{d}_{5/6} = 1.446(3)$ Å. Die Differenz $\bar{\Delta}_{6/6,5/6} = 0.048(3)$ Å ist zwar bezüglich der Differenz im neutralen C₆₀-Molekül geringer, jedoch zeigt Abbildung 3.5, bis auf einen kleinen Sprung, den nahezu kontinuierlichen Übergang der Bindungslängen für die jeweiligen zwei Fälle.

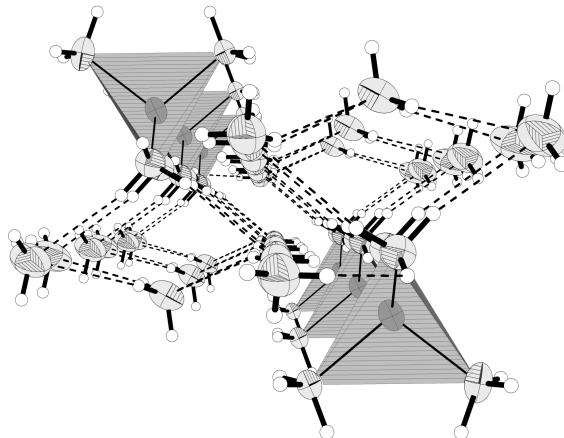


Abbildung 3.7 – Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. Ellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das in der Struktur vorliegende Kronenethermolekül zeigt keine koordinativen Wechselwirkungen zu den Lithiumkationen, da diese zu klein für einen Kronenetherkomplex sind und zudem die Stabilität der Tetramminkomplexe dominiert. Die leichte Fehlordnung im Kronenethermolekül konnte nicht sinnvoll aufgelöst werden, so dass diese sich in der leicht

gestreckten Form der Schwingungsellipsoide manifestiert. Der Durchmesser des Kronenethers beträgt 6.6425(19) Å gemessen an gegenüberliegenden Sauerstoffatomen. Somit zeigt sich ein geringfügig größerer Radius im Vergleich zu kationchelatisierender Spezies, die einen ungefähren Durchmesser von 5.46 Å aufweisen.

Die Lithiumtetramminkomplexe zeigen eine mittlere Li-N-Bindungslänge von 2.067(4) Å und entsprechen damit dem üblicherweise für diese Komplexe beobachtbaren Bindungslängen. Das Tetraedervolumen liegt zwischen 4.442(8) Å³ und 4.491(9) Å³. In Abbildung 3.6 sind die direkten Umgebungen der drei unabhängigen Lithiumtetramminkomplexe dargestellt. Links ist die Anbindung des Komplexes an das Kronenethermolekül mittels Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. Diese Wechselwirkung kann als Grund für die recht gering ausgeprägte Fehlordnung des Kronenethers angesehen werden. Der Tetramintetraeder des Kations Li₂ (mitte) ist auf solche Art benachbart zu drei Kristallammoniakmolekülen, dass diese ein Oktaeder aufspannen, das mit dem Tetraeder über eine gemeinsame Fläche verknüpft ist. Die beobachtbaren Wasserstoffbrückenbindungen zum Amminkomplex des Li₃ sind rechts dargestellt und weisen kein besonders herausragendes Strukturmerkmal auf.

Tabelle 3.5 – Wasserstoffbrückenbindungen in [Li(NH₃)₄]₃ C₆₀·[18]Krone-6 · 8 NH₃

D	H	A	d(D–H) [Å]	d(H–A) [Å]	d(D–A) [Å]	∠(D–H–A) [°]
N9	H9A	O4 ¹	0.97(4)	2.19(4)	3.162(3)	178(3)
N1	H1A	O1	0.88(4)	2.42(4)	3.227(3)	154(3)
N9	H9B	O2 ¹	0.92(2)	2.23(2)	3.1425(19)	170(2)
N1	H1B	O2 ²	0.90(3)	2.84(3)	3.410(2)	121.9(19)
N1	H1B	O3 ²	0.90(3)	2.30(3)	3.197(2)	170(2)
N2	H2B	O3	0.95(3)	2.43(3)	3.345(2)	161(3)
N8	H8B	N10 ³	0.95(5)	2.39(5)	3.324(3)	167(4)
N7	H7B	O4 ¹	1.01(6)	2.62(6)	3.580(4)	159(4)
N11	H11A	O2 ⁴	0.96(4)	2.45(4)	3.331(3)	152(3)
N5	H5B	N14 ¹	0.85(8)	2.71(6)	3.330(4)	131(4)
N5	H5B	N14 ⁴	0.85(8)	2.71(6)	3.330(4)	131(4)
N8	H8C	N11 ⁵	0.89(4)	2.60(4)	3.481(3)	170(3)
N14	H14B	N13	0.91(2)	2.43(4)	3.292(4)	160(8)
N4	H4C	N14 ⁴	1.00(4)	2.84(4)	3.537(4)	127(3)
N4	H4C	N13 ¹	1.00(4)	2.74(4)	3.455(4)	129(3)
N12	H12B	N10 ⁶	0.91(2)	2.59(3)	3.451(4)	159(5)
N11	H11C	N12	0.91(2)	2.54(4)	3.340(3)	148(5)
N10	H10C	N10 ²	0.814(13)	3.020(18)	3.591(8)	129.3(16)
N13	H13C	N4 ⁷	0.88(2)	2.91(4)	3.455(4)	122(4)
N13	H13C	N14 ²	0.88(2)	2.53(3)	3.292(4)	145(4)

¹ 1 – X, 1/2 + Y, 1 – Z ² +X, 1/2 – Y, +Z ³ 3/2 – X, 1 – Y, 1/2 + Z ⁴ 1 – X, 1 – Y, 1 – Z

⁵ 1 – X, 1 – Y, 2 – Z ⁶ –1/2 + X, +Y, 3/2 – Z ⁷ 1 – X, –1/2 + Y, 1 – Z

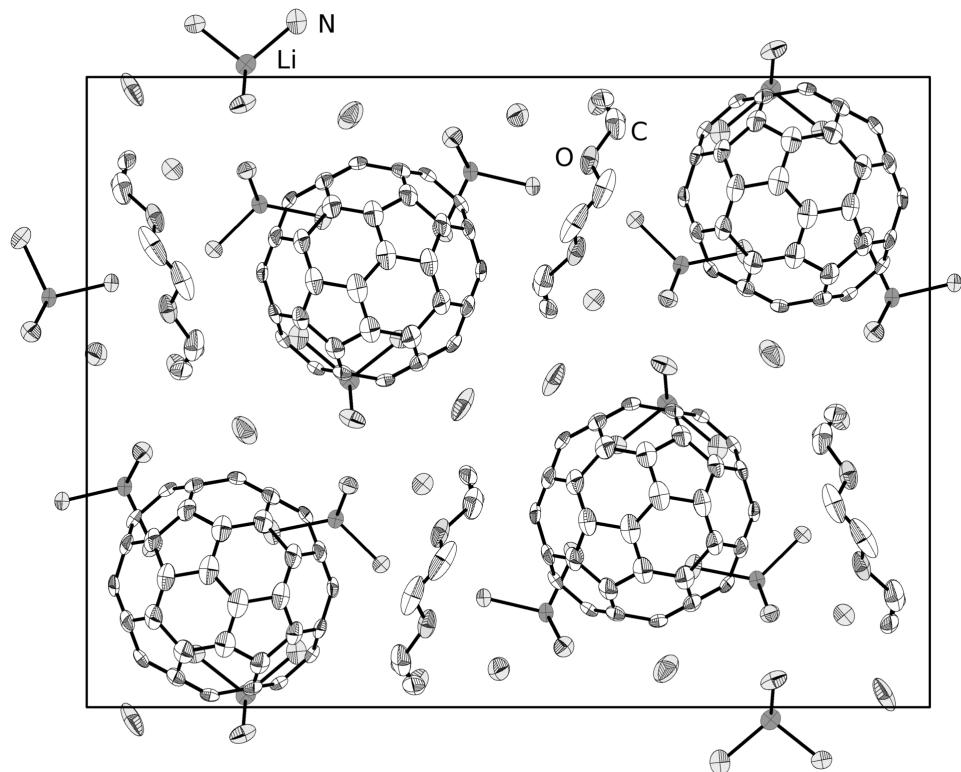


Abbildung 3.8 – Projektion der Struktur entlang der kristallographischen b -Achse. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

Durch das Vorliegen von zwanzig Ammoniakmolekülen in der Kristallstruktur von (1) und deren Neigung zur Ausbildung ausgedehnter Wasserstoffbrückenbindungen, sind diese auch hier zu beobachten. In Abbildung 3.7 ist ein Ausschnitt eines solchen Netzwerkes gezeigt, worin die Tetramminkomplexe des Kations Li_3 involviert sind. Tabelle 3.5 gibt eine Zusammenfassung der gefundenen H-Brücken, die dem Kriterium $d(D-A) \leq 3.6 \text{ \AA}$ und $\angle(D-H \cdots A) \geq 120^\circ$ entsprechen. Die mittlere Länge $d(H \cdots A)$ beträgt hierbei $2.57(4) \text{ \AA}$ und liegt damit im typischen Bereich für Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie in Ammoniakaten anzutreffen sind. Abbildung 3.8 zeigt die Projektion der Struktur entlang der kristallographischen b -Richtung. Die versetzte Anordnung der Fulleridenanionen ist auch in Verbindung (2) zu beobachten. (siehe hierzu Abbildung 3.13 in Kapitel 3.4).

3.4 $[\text{Na}([\text{18}] \text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 14 \text{NH}_3$ (2)

3.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (2) erfolgte unter Einsatz der unter Abschnitt 3.2 angegebenen Edukte. Im Speziellen wurde der Ansatz für einige Wochen auf -78°C gekühlt, bevor er wieder bei -36°C gelagert wurde. Aus dem Schlenkrohr konnten zahlreiche schwarze Kristalle isoliert werden, die allesamt von eher unregelmäßiger Gestalt waren und an der Wand des Schlenkrohres aufgewachsen waren. Die Messung erfolgte auf einem Oxford Gemini Ultra (Ruby-Detektor). Die Struktur wurde mit `olex2.solve` in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst und mit `ShelXL` verfeinert. Die Prüfung auf übersehene Symmetrie und die Untersuchung auf gegebenenfalls vorliegende Verzwillingung mit Hilfe des Programms `Platon` verliefen negativ. Die Absorptionskorrektur erfolgte analytisch unter Zuhilfenahme eines durch Flächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells. Tabelle 3.6 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten.

Tabelle 3.6 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (2)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_{20}\text{O}_{18}\text{Na}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1923.18
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 13.1098(10) \text{ \AA}$ $b = 15.0487(9) \text{ \AA}$ $c = 15.8735(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 62.473(7)^\circ$ $\beta = 67.734(7)^\circ$ $\gamma = 66.703(7)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	2475.6(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	1, 1.290
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.851	$F(000)$	352
Kristallgröße [mm]	$0.3 \times 0.3 \times 0.15$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(4)	Messgerät	Gemini Ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	$\text{Cu-K}_\alpha, 1.5418$	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [°]	3.44 – 60.01
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 13$		
Refl. all / indep.	14726 / 7279	R_{int}	3.27 %
Daten / Restr. / Par.	7279 / 3 / 892	Compl. (60.01°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.45 %, 13.15 %	GooF S	1.099
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.22 %, 13.58 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.69 / -0.24

Alle in dieser Arbeit gemessenen Fulleride zeigen eine verhältnismäßig gering ausgeprägte Streukraft bei hohen Beugungswinkeln und bei gleichzeitig nicht besonders großen Zellkonstanten. Dieses Verhalten ist besonders bei Verbindungen ausgeprägt, in denen der Fulle-

ridball durch Rotation fehlgeordnet ist. Im Falle von (2) wurde der Datensatz bei einer Auflösung von 0.89 Å abgeschnitten, um eine Vollständigkeit der Daten von 99 % zu erreichen. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Constraint EADP für die Wasserstoffatome

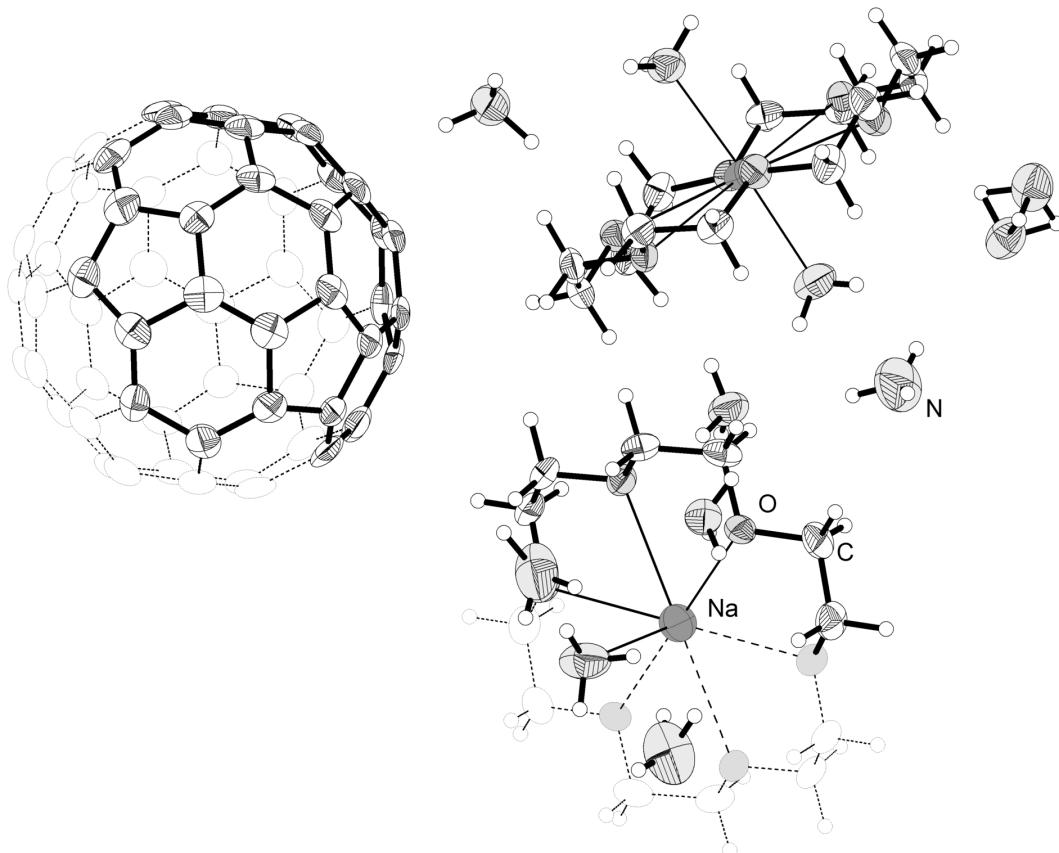


Abbildung 3.9 – Asymmetrische Einheit von (2). Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind gepunktet dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

H3A und H3C des Ammoniakmoleküls mit dem Stickstoffatom N3 und der Restraint DFIX für die N-H-Bindungslängen von N6–H6C, N5–H5C und N9–H9A eingeführt. Das Atom N10 zeigt Fehlordnung mit Besetzungs faktoren von 67 % für N10 und 33 % für N10A. Alle schwereren Atome konnten anisotrop verfeinert und alle Wasserstoffatome der Differenzfourierkarte entnommen werden.

3.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 3.9) beinhaltet ein halbes C_{60}^{3-} -Fulleridanion, eineinhalb $[Na([18]Krone-6)]^+$ -Kationen sowie zehn Ammoniakmoleküle. In der Elementarzelle liegt sie zweimal vor. Das Anion zeigt keine direkten Kontakte zu den Natriumkationen,

da diese von den sie einschließenden [18]Krone-6-Molekülen und je zwei Ammoniakmolekülen abgeschirmt werden. Ion-Dipol-Wechselwirkungen bestehen ausschließlich zu umgebenden Ammoniakmolekülen. Das C_{60}^{3-} besitzt einen mittleren Durchmesser von 7.086(6) Å und wird durch ein Inversionszentrum aus zwei Halbschalen erzeugt. Es ist trotz der fehlenden starken Ion-Ion-Wechselwirkungen keine Fehlordnung des Anions beobachtbar. Um

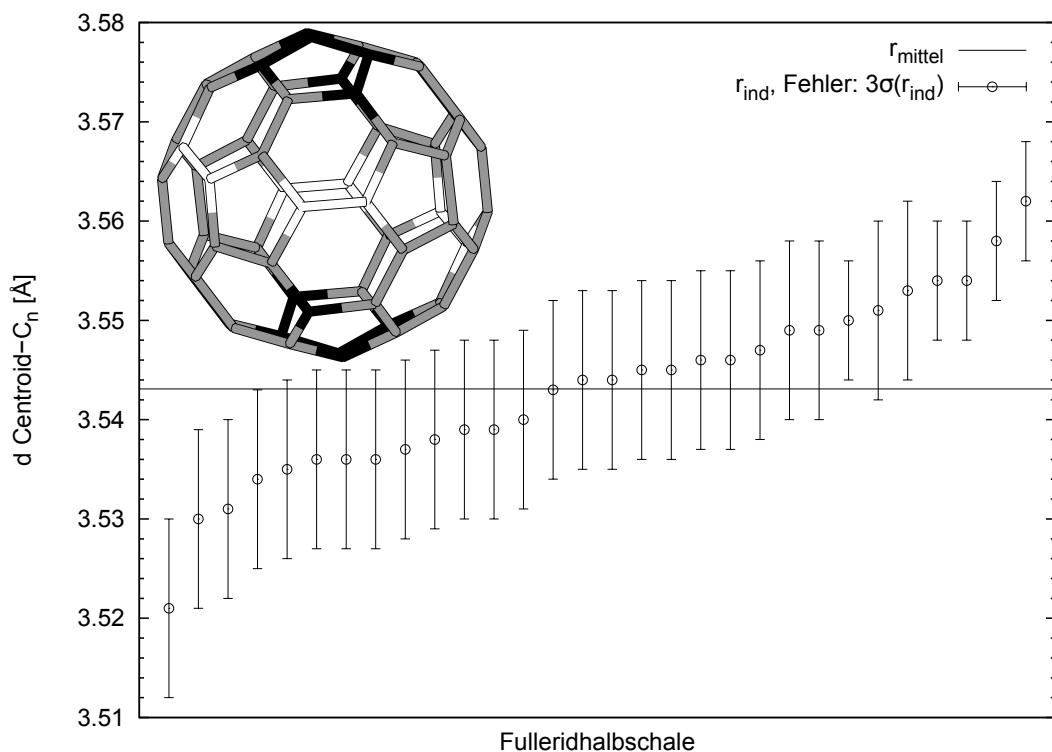


Abbildung 3.10 – Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände. Die Fehlerbalken haben den Wert der dreifachen Standardabweichung der individuellen Radien.
Farcode: weiß = negative Abweichung, schwarz = positive Abweichung

eine gegebenenfalls vorliegende Verzerrung des Fulleridanions feststellen zu können, wurden die jeweiligen Abstände der einzelnen Kohlenstoffatome zum Centroid des Balls untersucht. Abbildung 3.10 zeigt die sortierte Auftragung der individuellen Radienabstände aller dreißig C-Atome der C_{60}^{3-} -Hemisphäre. Eine signifikante Auslenkung eines Kohlenstoffatoms entlang seiner Verbindungsachse zum Centroid wird bei einer Abweichung vom Radienmittelwert um größer $3\sigma(r_{\text{ind}})$ angenommen. Die betreffenden Atome und ihre Position im Anion wurden in der Abbildung des Fulleridballs in Abbildung 3.10 kenntlich gemacht, wobei die weiße Farbe eine negative Abweichung des C-Centroid-Abstandes und die schwarze Einfärbung eine positive Abweichung darstellt. Es deutet sich eine ellipsoidale Verzerrung an, die auch deutlich über die $3\sigma(r_{\text{ind}})$ -Schwelle hinausgeht. Allerdings ist hierbei die Gene-

rierung des vollständigen Anions durch Inversion einer Hemisphäre zu beachten, wodurch ein nicht näher quantifizierbarer artifizieller Beitrag zur Verzerrung nicht auszuschließen ist. Vergleicht man das erhaltene Radienhistogramm mit den Untersuchungen, die Fässler et al. an Rubidium- und Cäsiumfulleriden durchgeführt haben,^[76] so stimmen die hier diskutierten Ergebnisse sehr gut mit diesen überein. Infolgedessen kann von einer tatsächlich experimentell beobachtbaren ellipsoidalen Verzerrung des C_{60}^{3-} -Anions ausgegangen werden.

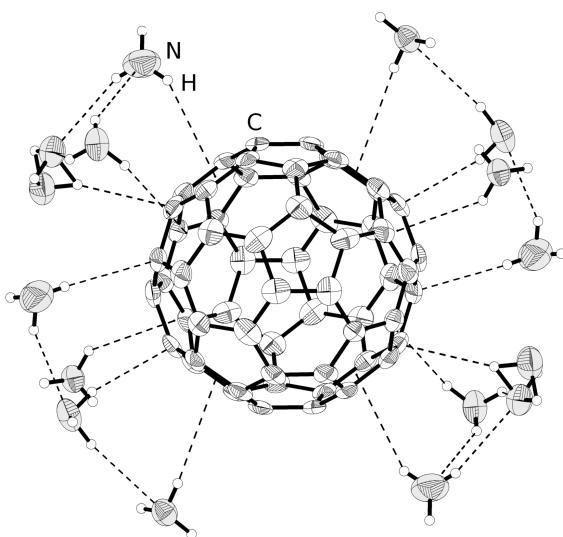


Abbildung 3.11 – C_{60}^{3-} -Anion mit den umgebenden Ammoniakmolekülen. Ellipsoide: 50 %

Die Tabelle folgt der H-Brücken-Nomenklatur. Da die Ammoniakmoleküle be-

Das Anion selbst zeigt direkte Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu den umgebenden Ammoniakmolekülen. Diese umgeben das Anion bevorzugt in der Äquatorebene. Abbildung 3.11 zeigt das Fullerid mit seiner ersten Koordinationssphäre. Die Bindungen der Ammoniakmoleküle an das C_{60}^{3-} sollten eher als Ion-Dipol-Wechselwirkung klassifiziert werden, da die Ladungsdichte an der Fulleridoberfläche recht gering ist. Zwar wird meist das H-Brückenkriterium mit $d(D-A) = 3.6 \text{ \AA}$ und $\angle(D-H-A) \geq 120^\circ$ eingehalten, allerdings kann dies auch auf den Einfluss einer $p\pi$ -H-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Tabelle 3.7 gibt eine Übersicht über die Kontakte des Fullerids zu den Ammoniakmolekülen.

Tabelle 3.7 – Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (2)

D	H	A	$d(H-A)$ [\text{\AA}]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N7	H7C	Cent ¹	3.039(3)	157.96(14)
N4	H4A	C6	2.597(2)	165.38(15)
N1	H1C	Cent ²	2.870(2)	140.64(15)
N9	H9C	C14	2.784(2)	172.80(16)
N10	H10B	C27	2.652(2)	161.02(11)
N2	H2B	Cent ³	3.059(3)	156.5(9)
N6	H6B	Cent ⁴	2.947(3)	142.00(10)

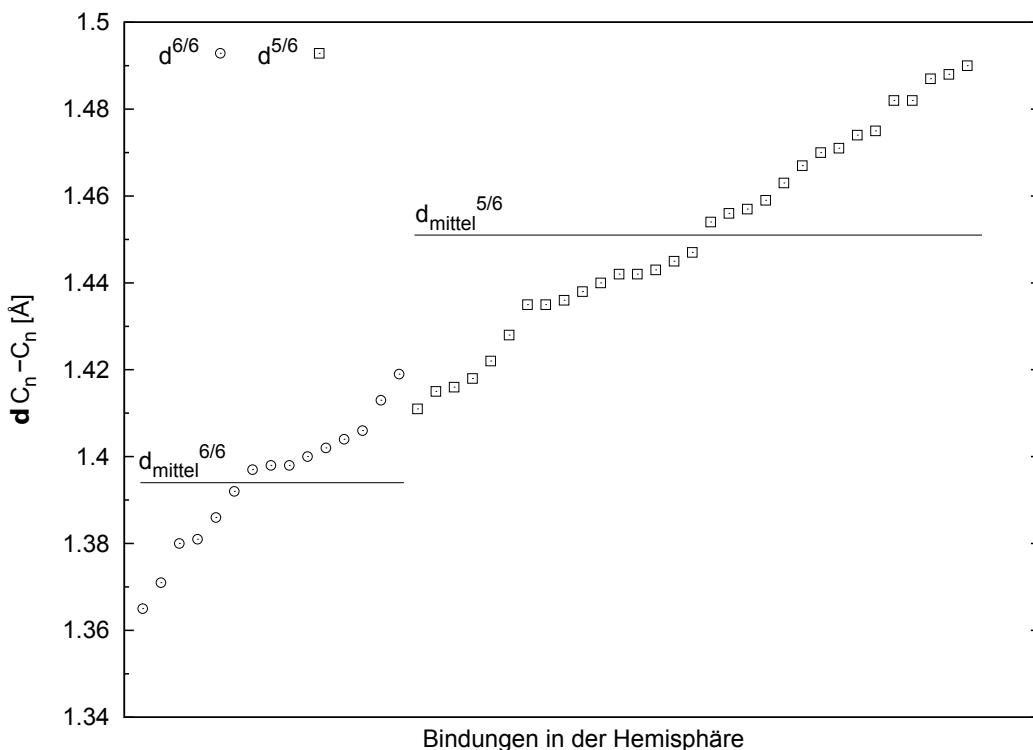
¹ C5, C6, C7, C21, C22, C23

² C6, C7, C8, C15, C16

³ C12, C13, C14, C26, C27

⁴ C25, C26, C27, C28, C29, C30

vorzugt mit einem Gebiet auf der Anionensphäre wechselwirken, das sich entlang eines Großkreises erstreckt, dieser aber nicht dem Äquator des Verzerrungsellipsoids entspricht, sondern dazu senkrecht steht, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass die beobachtbare Verzerrung im Fulleridball als Ursache die Wechselwirkung des Anions mit den Ammoniakdipolen hat.



tome des Kronenethers ausgelenkt sind. Die Kationen auf dem Inversionszentrum (Na_2) liegen definitionsgemäß genau auf der Ausgleichsebene. Die Bindungslängen $d(Na1-O)$ liegen im Bereich von $2.654(2)$ Å – $2.848(2)$ Å. Der Winkel $\angle(N1-Na1-N2)$ beträgt $168.69(14)$ °. Die Bindungslängen $d(Na2-O)$ liegen zwischen $2.7979(17)$ Å und $2.7989(18)$ Å. Der Winkel $\angle(N3-Na1-N3')$ genau 180 °. Abbildung 3.13 zeigt die Projektion der Struktur entlang

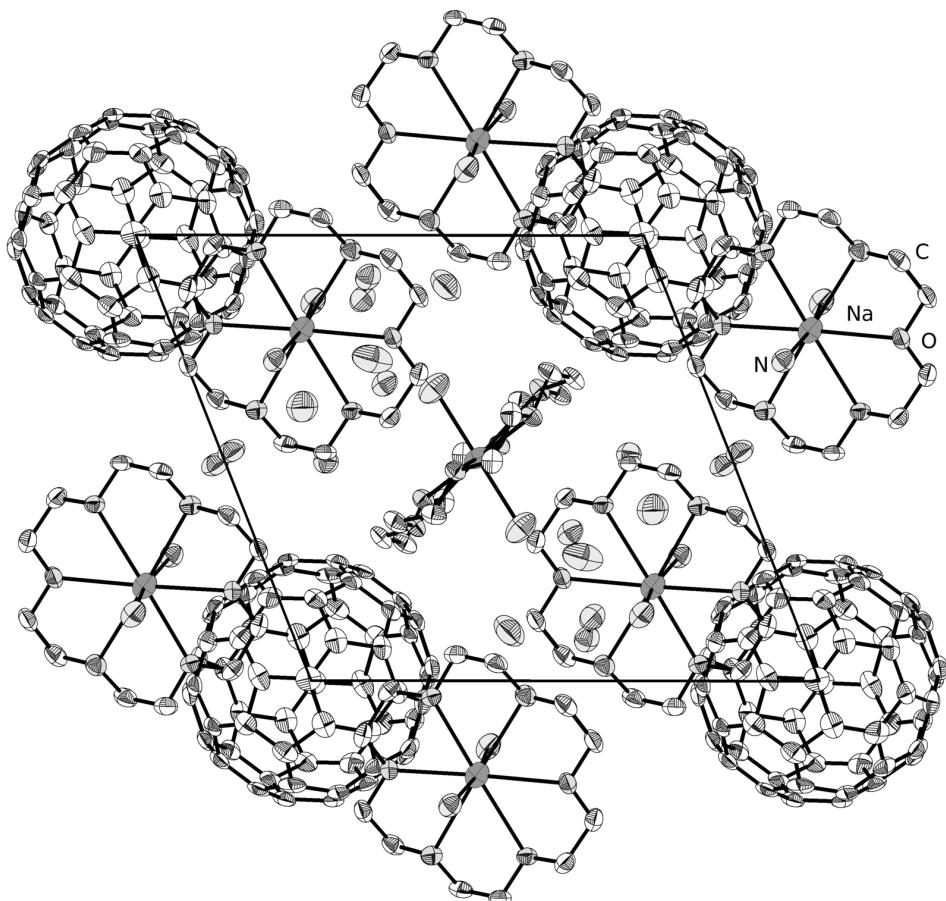


Abbildung 3.13 – Projektion der Struktur entlang der kristallographischen a -Richtung. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

der kristallographischen a -Achse. Die C_{60} -Anionen liegen auf den Zellkanten parallel zur a -Achse. Die Struktur von (2) beinhaltet zwölf Ammoniakmoleküle pro Formeleinheit des Fullerids. Von den Ammoniakmolekülen wechselwirken sieben Stück direkt mit dem Fullerid anion wie weiter oben bereits beschrieben. Die restlichen Ammoniakmoleküle sind in ein relativ dichtes Wasserstoffbrückennetzwerk der NH_3 -Moleküle eingebunden. Abbildung 3.14 zeigt einen Ausschnitt des Netzwerks. Durch die Analyse der Wasserstoffbrückenbindungs-winkel und -längen können 19 Bindungen identifiziert werden, die dem Auswahlkriterium

mit $d(D-A) \leq 3.6 \text{ \AA}$ und $\angle(D-H \cdots A) \geq 120^\circ$ entsprechen. Tabelle 3.8 listet die entsprechenden Bindungen auf. Die mittlere Länge $d(H-A)$ beträgt dabei $2.52(5) \text{ \AA}$, was durchaus typisch ist für derartig geformte Netzwerke.

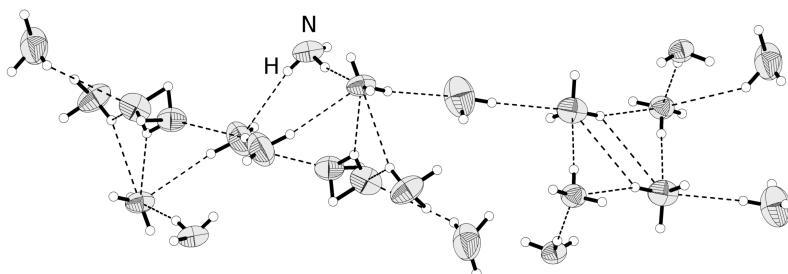


Abbildung 3.14 – H-Brückennetzwerk der Ammoniakmoleküle in (2)

In der Zusammenfassung zeigt sich, dass sich die vorliegende Struktur gut in das Bild der bereits bekannten nicht-binären Fulleridstrukturen einfügt. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass alle vorliegenden Kationen trotz des Kronenetherunterschusses (siehe hierzu Tabelle 3.2) in Kronenethern gebunden sind, obwohl auch die Amminkomplexe des Natriums von nicht vernachlässigbarer Stabilität sind.

Tabelle 3.8 – Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 14 \text{NH}_3$

D	H	A	$d(D-H)$ [\AA]	$d(H-A)$ [\AA]	$d(D-A)$ [\AA]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N5	H5A	O8	0.95(4)	2.31(4)	3.251(4)	168(3)
N7	H7A	N4 ¹	0.86(4)	2.33(4)	3.175(5)	167(3)
N5	H5B	O5	0.84(4)	2.35(4)	3.179(4)	169(4)
N7	H7B	O7	1.01(5)	2.37(5)	3.336(4)	160(3)
N1	H1A	N7 ²	0.93(5)	2.66(5)	3.581(4)	171(3)
N4	H4B	O4	1.00(6)	2.28(6)	3.278(4)	173(4)
N3	H3B	N8	1.09(7)	2.11(7)	3.195(5)	177(6)
N1	H1B	N4	0.81(5)	2.99(5)	3.513(5)	125(4)
N2	H2A	N5	0.89(6)	2.53(6)	3.366(5)	158(5)
N3	H3C	N5 ³	0.90(3)	2.46(3)	3.287(5)	152(3)
N9	H9A	N4 ¹	0.92(2)	2.54(6)	3.393(6)	154(11)
N2	H2C	N6 ⁴	0.80(8)	2.86(8)	3.554(6)	147(7)
N5	H5C	N9 ³	0.93(2)	2.38(3)	3.305(6)	173(9)
N4	H4C	N4 ⁵	1.06(10)	2.80(9)	3.516(8)	125(6)
N6	H6A	N10A	0.80(4)	2.60(5)	3.367(17)	160(4)
N6	H6C	N5	0.92(2)	2.43(3)	3.352(5)	173(9)
N8	H8A	N10 ⁶	1.01(3)	2.74(3)	3.417(11)	125(2)
N8	H8B	O6 ²	1.03(8)	2.44(8)	3.385(6)	151(6)
N8	H8C	N7	1.04(10)	2.66(10)	3.333(5)	122(7)

¹ $+X, +Y, -1 + Z$ ² $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$ ³ $-X, 1 - Y, 1 - Z$ ⁴ $-X, 2 - Y, 1 - Z$
⁵ $1 - X, 1 - Y, 2 - Z$ ⁶ $+X, -1 + Y, +Z$

3.5 $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]_2 [K([18]Krone-6)(NH_3)(PPh_3O)]$ $C_{60} \cdot 4.3 NH_3$ (3)

3.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (3) erfolgte entsprechend der unter Abschnitt 3.2 angegebenen Edukte. Der Ansatz für einige Wochen auf $-78^{\circ}C$ gekühlt, bevor er dauerhaft bei $-36^{\circ}C$ eingelagert wurde. Aus dem Schlenkrohr konnten einige anthrazitfarbene Kristalle isoliert werden, welche die Gestalt von gut ausgeprägten Stäbchen hatten und an der Wand des Schlenkrohres angewachsen waren. Die Messung erfolgte auf einer Agilent SuperNova (Atlas-Detektor) mit Microfocus-Kupferröntgenquelle. Die Struktur wurde mit **Superflip** in der Raumgrup-

Tabelle 3.9 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (3)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{114}H_{114.9}N_{9.3}O_{19}PK_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2067.31
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 14.4122(2) \text{ \AA}$ $b = 27.5418(4) \text{ \AA}$ $c = 25.2796(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 95.107(2)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	9994.6(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 1.374
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.993	$F(000)$	4352.0
Kristallgröße [mm]	$0.04 \times 0.04 \times 0.15$	Kristallfarbe	anthrazit
Temperatur [K]	123.0(4)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Cu-K α , 1.5418	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.80	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.21 – 65.08
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-29 \leq k \leq 32$ $-29 \leq l \leq 29$		
Refl. all / indep.	57447 / 16911	R_{int}	4.39 %
Daten / Restr. / Par.	16911 / 0 / 1456	Compl. (65.08°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	11.65 %, 29.16 %	GooF S	1.055
R_1, wR_2 (alle Daten)	12.54 %, 29.84 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	2.45 / -1.32
<i>bei minimaler Restelektronendichte am Fullerid:</i>			
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	8.33 %, 21.91 %	GooF S	1.142
R_1, wR_2 (alle Daten)	9.10 %, 22.42 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.91 / -0.70

pe $P2_1/n$ gelöst und mit **ShelXL** verfeinert. Die Prüfung auf übersehene Symmetrie und die Untersuchung auf gegebenenfalls vorliegende Verzwillingung mit Hilfe des Programms **Platon** verliefen negativ. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 3.9 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten.

Der überwiegende Teil der in der Struktur vorliegenden Molekülentitäten zeigen ausgeprägte Fehlordnungserscheinungen. Dies betrifft einerseits das Fulleridtrianion selbst, als auch zwei von drei [18]Krone-6-Molekülen, sowie ein darin sequestriertes Kaliumkation. Die Fehlordnung konnte für das Kation und die Kronenether aufgelöst werden, beim Fullerid konnte hingegen kein Fehlordnungmodell gefunden werden, das die Elektronendichte ausreichend gut beschrieb und dennoch auf geometrisch korrekten C₆₀-Sphären basierte. Um

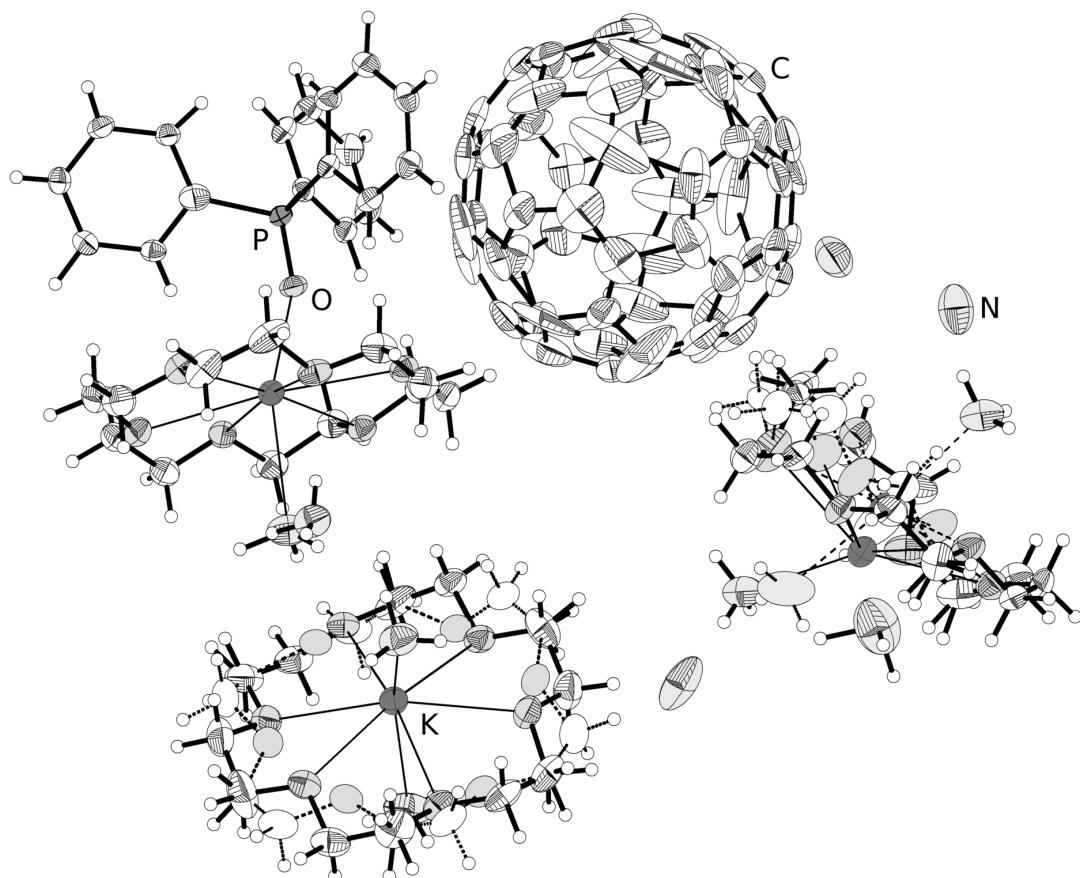


Abbildung 3.15 – Asymmetrische Einheit von (3). Fehlgeordnete Molekülteile sind gestrichelt dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

die Restelektronendichte am Anion weitestgehend senken zu können, wurde diese probehalber vollständig durch teils unterbesetzte Kohlenstoffatome beschrieben, wobei auf eine Beschränkung auf korrekte Geometrie und Atomzahl verzichtet wurde. Auf diese Weise konnte die Restelektronendichte auf $0.91/-0.70\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ gesenkt werden und ein Minimum der R-Werte erreicht werden. Siehe hierzu die letzten zwei Zeilen der Tabelle 3.9. Für die weitere Strukturbeschreibung wurde jedoch ein Modell verwendet, welches das Fullerid mit genau sechzig Kohlenstoffatomen in korrekter, wenn auch verzerrter Anordnung der Fünf- und

Sechsecke beschreibt. Dadurch verbleibt zwar am Fullerid anion, wie der Tabelle 3.9 zu entnehmen, eine höhere Restelektronendichte, die sich aber auf die verbleibenden Strukturbestandteile nicht nennenswert auswirkt. Als Constraint wurde EADP für folgende Atompaa-re verwendet: C1/C10, C26/C27, C21/C113, C61/C48, C92/C92B, C94/C94B, C96/C96B, C98/C98B, C100/C200, C102/C202, C111/C211, C113/C213, C210/C110, O8/O8B, O9/ O9B, O10/O10B, O11/O11B, O12/O12B und O13/O13B.

Die Wasserstoffatome an den Kronenthern und den Phenylgruppen des Triphenylphos-phanliganden wurden mittels Reitermodell geometrisch konstruiert. Die Wasserstoffatomko-ordinaten der Ammoniakmolekülen N6 und N7 konnten zwar aus der Differenzfourierkarte entnommen, aber nicht sinnvoll frei verfeinert werden. Infolgedessen wurden die Atomkoordinaten der Atome H6A, H6B, H6C, H7A, H7B und H7C fixiert und die isotropen Auslenkungsparameter für H6C und H7A bis H7B auf 0.17 festgelegt. An den Ammoniakmolekülen N8, N9 und N10 konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert oder konstruiert werden.

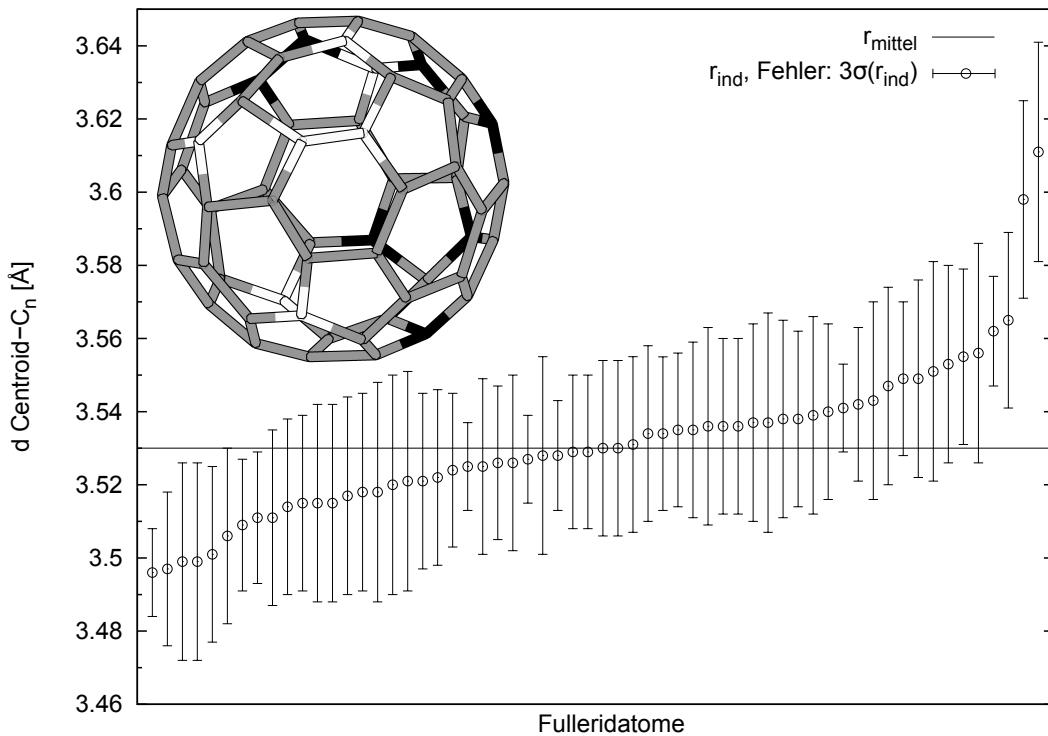


Abbildung 3.16 – Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände. Die Fehlerbalken haben den Wert der dreifachen Standardabweichung der individuellen Radien.
Farbcode: weiß = negative Abweichung, schwarz = positive Abweichung

3.5.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein C_{60} -Trianion, zwei $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]^{+}$ -Kationenkomplexe und einen $[K([18]Krone-6)(NH_3)(PPh_3O)]^{+}$ -Komplex. Desweiteren befinden sich 4.3 Kristallammoniakmoleküle in der asymmetrischen Einheit (siehe hierzu Abbildung 3.15). Die Formeleinheit liegt damit viermal in der Elementarzelle vor. Das Fulleridion weist einen mittleren Durchmesser von $7.06(2)$ Å auf. Dieser Wert liegt recht gut bei den mittleren Durchmessern in der Lithium- sowie der Natriumverbindung, allerdings ist der Fehler um eine Größenordnung höher. Dies ist durch die auftretende Fehlordnung des Fulleridballs bedingt, wodurch es zu einer leichten radialen Fehlpositionierung einiger Kohlenstoffatome kommt. Aufgrund der Tatsache, dass direkt nach der Strukturlösung 60

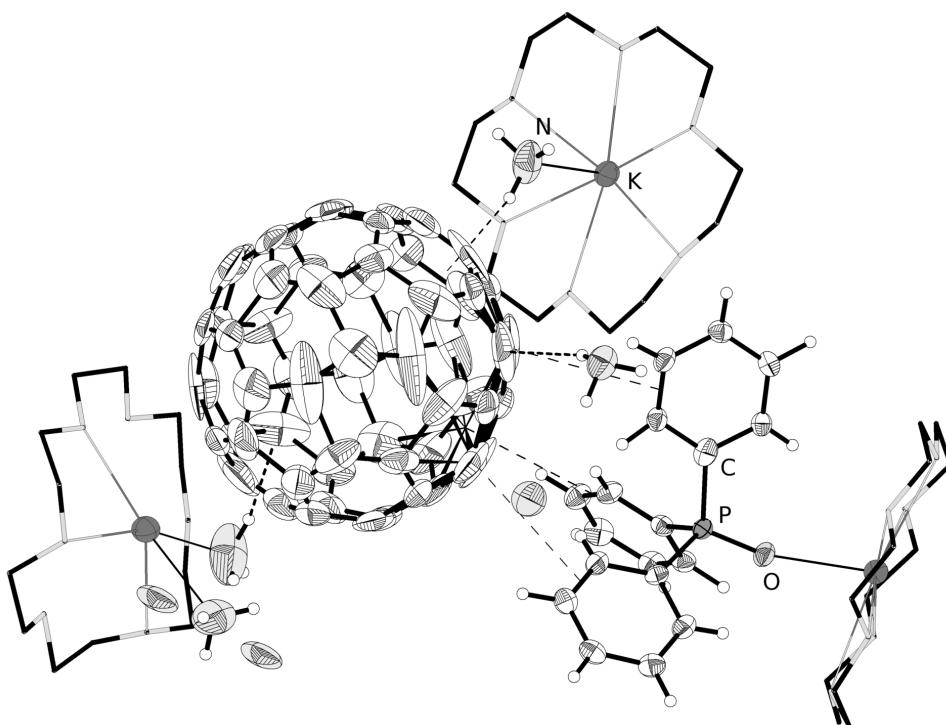


Abbildung 3.17 – Anion der Verbindung (3) und direkte Umgebung der mit dem Anion wechselseitwirkenden Teilchen. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

Elektronendichtepeaks auch geometrisch korrekt dem C_{60} -Anion zugeordnet werden konnten, scheint ein nicht unerheblicher Teil der Anionen geordnet vorzuliegen. Weil zusätzlich der Masseschwerpunkt des Anions nicht fehlordnet, soll an dieser Stelle eine mögliche Verzerrung des Fullerids betrachtet werden. Die Analyse der Abstände der individuellen Kohlenstoffatome zum Centroid des Fullerids ergab die in Abbildung 3.16 dargestellte Ver-

teilung der Abstände. Das Verteilungsmuster steht in gutem Einklang mit den Mustern bei (1) und (2). Aus dem Vorliegen von kürzeren und längeren Abständen zum Centroid kann allerdings in diesem Fall kein einfaches Verzerrungsmuster abgeleitet werden, da diejenigen Atome, deren Abweichung von Radienmittelwert größer $3\sigma(r_{\text{ind}})$ ist, mehr oder weniger beliebig auf der Späre verteilt sind. Eine Ableitung eines komplexeren Musters ist durch die Fehlordnungsproblematik nicht legitim und eine weiterführende Analyse wie die Untersuchung der Angleichung der Bindungslängenalternanz kann hier nicht erfolgen.

Abbildung 3.17 zeigt die Umgebung des Anions mit den mit ihm wechselwirkenden Teilchen. Die Ammoniakmoleküle haben einen maximalen Abstand von 3.6 Å, da bis zu diesen Wechselwirkungen angenommen werden können. Bei den Ammoniakmolekülen, an denen

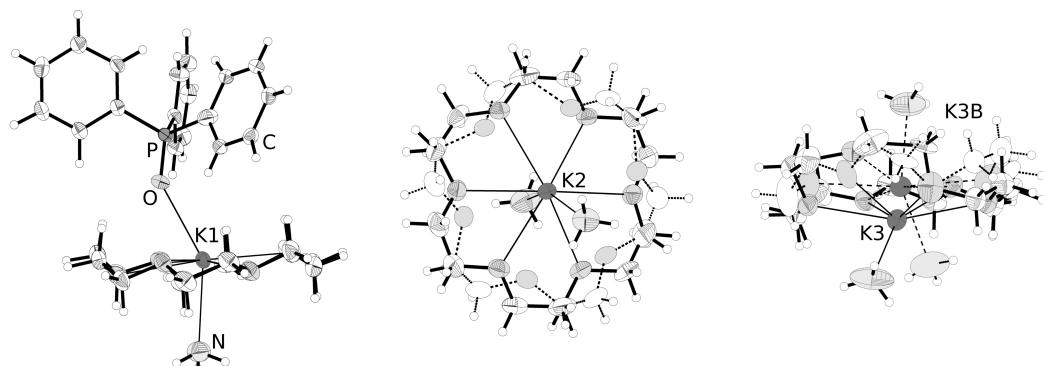


Abbildung 3.18 – . Der fehlordnende Teil ist durch gestrichelte Bindungen dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

keine Wasserstoffatome in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden konnten, können die Bindungen zwar nicht näher quantifiziert, dennoch aber als schwache Ion-Dipolwechselwirkungen qualifiziert werden. Bemerkenswert ist die Anordnung des Triphenylphosphinoxidmoleküls, die auf eine in diesem Falle ausgeprägte $p\pi$ -Wechselwirkung schließen lässt. In der Gesamtheit betrachtet zeigt das Anion in (3) deutlich weniger Ion-Dipolwechselwirkungen als (1) und (2). Durch die primäre Einbettung in eine Kronenethermatrix und die dadurch sehr geringen dispersiven Wechselwirkungen zu diesen kann dies als ein Grund für die stärkere Fehlordnung gesehen werden. Tabelle 3.10 gibt eine Übersicht über die Bindungslängen der jeweiligen Ammoniakmoleküle zum Fulleridanion.

Alle in der Verbindung vorhandenen Kationen liegen als Chelatkomplexe mit [18]Krone-6-Molekülen vor (siehe Abbildung 3.18). Dabei kommt es bei den Kationenkomplexen von K2 und K3 zu Fehlordnung.

Das Kation K1 liegt als $[K([18]Krone-6)(NH_3)(PPh_3O)]^+$ vor. Der PPh_3O -Ligand hat seinen Ursprung in dessen reduzierter Form im Metallkomplex $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$, dessen Anwesenheit im Ansatz auf der Überlegung beruhte, die labilen PPh_3 -Fragmente gegen Ful-

Tabelle 3.10 – Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (3)

D	H	A	$d(\text{H}-\text{A})$ [Å]	$\angle(\text{D}-\text{H}-\text{A})$ [°]
N3	H3A	Cent ¹	2.557(7)	153.15(5)
N6	H6C	C50	2.680(9)	164.01(4)
N5B	H5BA	C13	2.502(1)	155.17(2)

¹ C19, C21

leridanionen als Ligand ersetzen zu können. Das Oxidationsprodukt des Triphenylphosphans kann nur durch Undichtigkeiten im Schlenkgefäß während der Lagerung erklärt werden, da die Einwaage der Edukte und die Kondensation von Ammoniak unter strengen Sauerstoffausschluss erfolgten.

Tabelle 3.11 – Bindungslängen, Abstände und Winkel im Kationenkomplex von K1 in (3)

Atom 1	Atom 2	$d(1-2)$ [Å]	
P1	O1	1.486(4)	
K1	P1	2.796(4)	
K1	N1	2.884(6)	
mPln ¹	K1	0.188(2)	
Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\angle(1-2-3)$ [°]
C61	P1	O1	110.9(3)
P1	O1	K1	145.1(2)
O1	K1	N1	147.84(16)
mPln ¹	K1	O1	153.95(9)

¹ Ausgleichsebene durch O2, O3, O4, O5, O6 und O7

Tablelle 3.11 gibt eine Übersicht über einige Längen und Winkel innerhalb des Kationenkomplexes von K1. Deutlich zu erkennen ist, wie auch in Abbildung 3.18 links gezeigt, die starke Nichtlinearität der Koordination von PPh_3O an das Kaliumkation von $145.1(2)^\circ$. Die Verkippung der Phenylreste ist verhältnismäßig gering ausgeprägt, was sich mit der π -Interaktion zum Fulleridkäfig erklären lässt.

Das Kation K2 liegt als $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ vor. Der Kronenetherring zeigt eines von mehreren möglichen typischen Fehlordnungsmustern, in dem der Ring soweit gedreht wird, dass ein Kohlenstoffatom einer Ethyleneinheit auf seinem unmittelbar benachbarten C-Atom zu liegen kommt (siehe Abbildung 3.18 mitte). Die Besetzungs faktoren ergeben sich zu 0.820(4) und 0.180(4). Der Abstand der Centroide der Ausgleichsflächen durch die Sauerstoffatome der beiden Komponenten beträgt 0.173(12) Å. Das Kaliumkation ist um 0.385(3) Å aus der Ebene des höher besetzten Teils ausgelenkt. Die an das Kalium koordinierenden Ammoniakmoleküle besitzen Bindungslängen von $d(\text{K2-N2}) = 2.873(6)$ Å

und $d(K2-N3) = 2.829(7)$ Å. Der Winkel $\angle(N2-K2-N3)$ beträgt $153.11(19)^\circ$.

Auch das Kation K3 liegt als $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]^+$ -Einheit vor. Wie bei K2 ist auch hier der Kronenether fehlgeordnet, jedoch nicht durch Rotation. Aufgrund der gleichzeitigen Fehlordnung des Kations folgen Teile des Kronenethers dieser Auslenkung. Die Besetzungsfaktoren betragen 0.715(5) und 0.285(5). Insgesamt liegt etwa $\frac{1}{3}$ des Kronenethers zusammenhängend nicht fehlgeordnet vor und der Rest folgt den zwei Kationenpositionen. Durch dieses Fehlordnungsmuster kommt es zu einer recht starken Deformierung des Ringes. Die zwei Kationenpositionen liegen $1.045(6)$ Å voneinander entfernt. Die Bindungslänge $d(K3B-N4)$ beträgt $2.748(10)$ Å. Der Abstand zu K3 wäre mit $3.755(8)$ Å zu lang und kann daher als nicht existent angesehen werden. Es kommt auch zu keiner Positionsfehlordnung des N4, da ein dem Kation nachfolgendes Ammoniakmolekül ins Ringinnere gezogen werden würde. N5 zeigt Lagefehlordnung an der gegenüberliegenden Seite des Kronenethers. Die Bindungslängen zum Kation betragen hier $d(K3-N5) = 2.804(12)$ Å und $d(K3B-N5B) = 2.75(3)$ Å.

Tabelle 3.12 – Wasserstoffbrückenbindungen in
 $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]_2 [K([18]Krone-6)(NH_3)(PPh_3O)] C_{60} \cdot 4.3 NH_3$ (3)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N5	H5A	N7 ¹	0.91	2.72	3.575(17)	157.9
N1	H1A	N10 ²	1.11(9)	2.52(9)	3.518(11)	149(6)
N1	H1B	N6	0.87(9)	2.71(9)	3.250(9)	121(7)
N1	H1C	O12	0.90(9)	2.56(9)	3.456(8)	171(7)
N1	H1C	O12B	0.90(9)	2.43(10)	3.32(3)	170(7)
N2	H2A	N6	0.91	2.43	3.171(8)	138.4
N6	H6A	O5	0.901(6)	2.322(4)	3.213(7)	169.8(4)
N6	H6B	N10 ²	0.984(6)	2.526(8)	3.480(10)	163.1(4)
N7	H7A	O18 ¹	1.202(10)	2.106(6)	3.271(12)	162.3(5)

¹ $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$ ² $1/2 - X, 1/2 + Y$

Tabelle 3.12 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die in der Struktur auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen mit $d(D-A) \leq 3.6$ Å und $\angle(D-H \cdots A) \geq 120^\circ$. Im Gegensatz zu den Verbindung (1) und (2) tritt in (3) kein ausgeprägtes Wasserstoffbrücken-Netzwerk auf. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass an den Atomen N8, N9 und N10 keine Wasserstoffatome lokalisiert werden konnten, und sie damit in die Analyse der H-Brücken nicht eingegangen sind.

In Abbildung 3.19 ist die Projektion der Elementarzelle entlang der kristallographischen a-Achse dargestellt. Gut zu erkennen ist die große separierende Wirkung des Triphenylphosphinoxid-Liganden, wodurch die Packungsdichte der Fulleridionen signifikant erniedrigt wird.

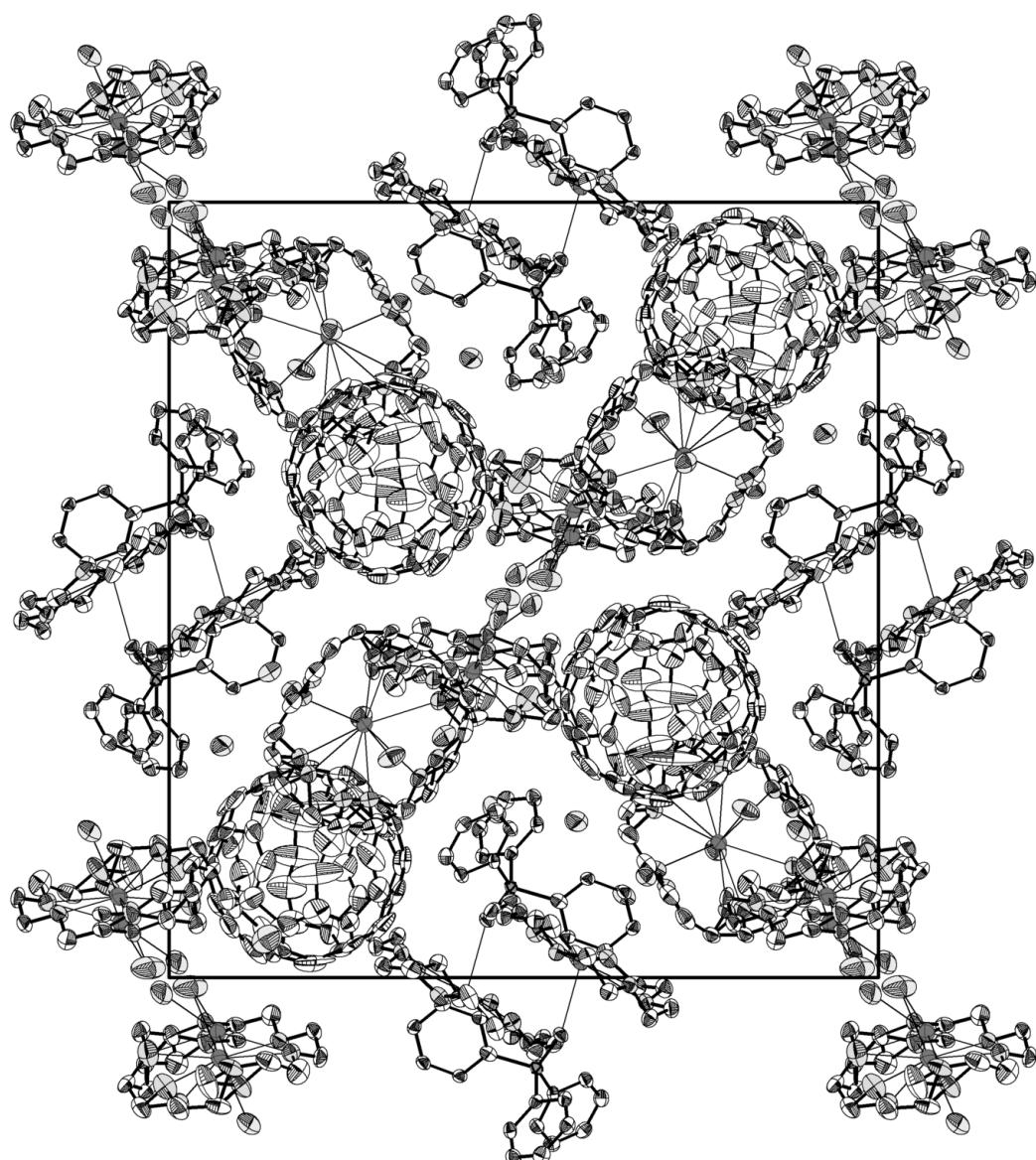


Abbildung 3.19 – Projektion der Struktur entlang der kristallographischen a -Richtung. Die Wassstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

3.6 $[K(2.2.2\text{-crypt})]_2[K(NH_3)_4]C_{60} \cdot 4 NH_3$ (4)

3.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (4) erfolgte entsprechend der unter Abschnitt 3.2 angegebenen Edukte. Der Ansatz wurde für einige Wochen auf -78°C gekühlt, bevor er dauerhaft bei -36°C eingelagert wurde. Aus dem Schlenkrohr konnten einige anthrazitfarbene Kristalle isoliert werden, welche die Gestalt von gut ausgeprägten Stäbchen hatten und an der Wand des Schlenkrohres angewachsen waren. Die Messung erfolgte auf einer Agilent Gemini Ultra (Atlas-Detektor) mit Sealed-Tube-Kupferröntgenquelle. Die Struktur wurde mit **ShelXT** in

Tabelle 3.13 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (4)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{96}H_{96}N_{12}O_{12}K_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1727.14
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Elementarzelle	$a = 25.4337(6) \text{ \AA}$ $b = 28.1789(6) \text{ \AA}$ $c = 22.9284(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	16432.7(6)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	8, 1.396
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	2.075	$F(000)$	7272.0
Kristallgröße [mm]	$0.02 \times 0.03 \times 0.10$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(4)	Messgerät	Gemini Ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Cu-K α , 1.5418	Röhrenspannung [kV]	40
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.26 – 55.58
<i>hkl</i> -Bereich	$-26 \leq h \leq 25$ $-27 \leq k \leq 28$ $-23 \leq l \leq 23$		
Refl. all / indep.	125542 / 9615	R_{int}	15.3 %
Daten / Restr. / Par.	9615 / 0 / 1204	Compl. (55.58°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	9.64 %, 25.33 %	GooF S	1.090
R_1, wR_2 (alle Daten)	14.63 %, 28.29 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.04 / -0.75

der Raumgruppe *Pnma* gelöst und mit **ShelXL** verfeinert. Die Prüfung auf übersehene Symmetrie und die Untersuchung auf gegebenenfalls vorliegende Verzwillingung mit Hilfe des Programms **Platon** verliefen negativ. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 3.13 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten.

Die aus dem Ansatz erhaltenen Kristalle waren in ihrer Streukraft zu hohen Beugungswinkeln recht stark limitiert. Bei dem für die Strukturbestimmung verwendeten Exemplar waren die Daten zumindest bei einer Auflösung von 0.97 \AA noch vollständig. Jedoch sank $F^2/\sigma(F^2)$ bei 1.16 \AA schon auf deutlich unter 5.0 und war bei 0.97 \AA Auflösung nur noch bei

1.9. Der interne R -Wert stieg aufgrund der schwachen Daten bei hohen Beugungswinkeln deshalb sehr an und lag zwischen 1.01 \AA und 0.97 \AA bei 58.7 %.

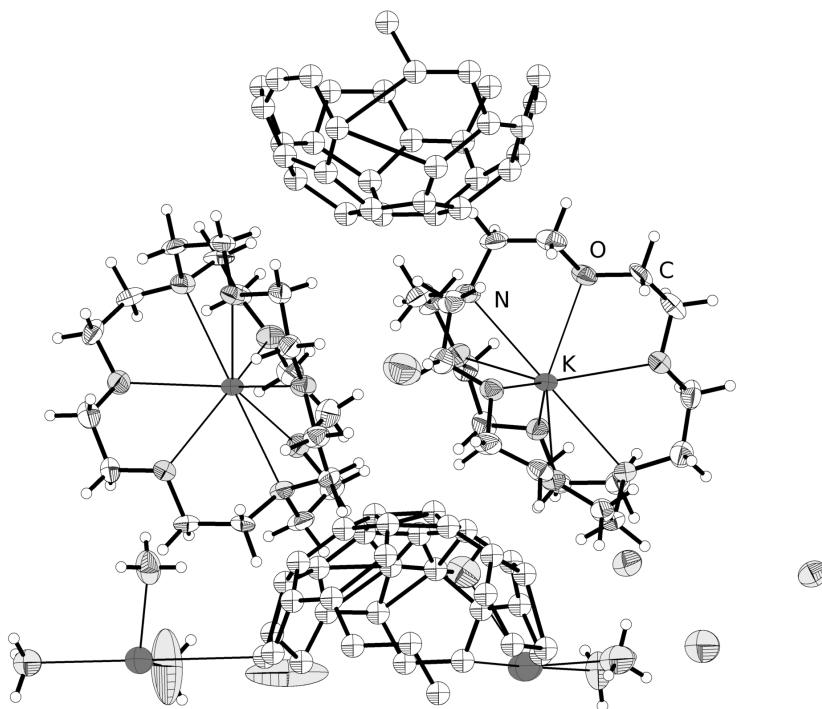


Abbildung 3.20 – Asymmetrische Einheit von (4). Fehlgeordnete Molekülteile sind gestrichelt dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

Bis auf das Anion zeigen die in der Struktur vorliegenden molekularen Entitäten keine Fehlordnung. Allerdings ist das Anion stark fehlgeordnet und es konnte kein Modell gefunden werden, welches die Fehlordnung zufriedenstellend auflösen konnte. Versuche mit Rigid-Body-Modellen scheiterten, da stets Elektronendichte beschrieben wurde, die nicht mit Maxima in der Elektronendichte korrelierten und andererseits Elektronendichte unbeschrieben blieb. Dieses Problem wird durch die mangelnde Auflösung des Experiments und die unzureichende Datenqualität noch verschärft. Um dennoch die restlichen Strukturbestandteile und deren Wechselwirkung mit der Kohlenstoffsphäre diskutieren zu können, wurde die Elektronendichte des Fulleridtrianions durch Platzierung von frei besetzten Kohlenstoffatomen beschrieben. Dazu war es zwingenderweise notwendig, von der Gesamtkohlenstoffanzahl von 60 abzuweichen. Dies bedingt auch das Fehlen geometrischer Richtigkeit bezüglich des Anionenaufbaus. Dieses Vorgehen kann allerdings damit gerechtfertigt werden, dass die sphärische Form des Fullerids uneingeschränkt erhalten bleibt, da die Fehlordnung nicht in radialer Richtung auftritt.

Die Wasserstoffatome an den Kryptanden und den Ammoniakmolekülen der Kaliumamminkomplexen wurden mittels Reitermodell geometrisch konstruiert. An den restlichen Stickstoffatomen der Kristallammoniakmoleküle konnten keine Wasserstoffatome in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Eine geometrische Konstruktion war aufgrund fehlender Eindeutigkeit nicht möglich. Tabelle 3.13 zeigt eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten der Verbindung $[K(2.2.2\text{-crypt})]_2[K(NH_3)_4]C_{60} \cdot 4 NH_3$.

3.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 3.20) beinhaltet zwei C_{60}^{3-} -Hemisphären, zwei $[K(2.2.2\text{-crypt})]^{+}$ -Kationkomplexe, zwei halbe, an das Anion koordinierende Kaliumtetramminkomplexe und vier Kristallammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle achtmal vor. Die zwei unabhängigen Fulleridionen besitzen einen Durchmesser von rund 7.1 Å. Eine genauere Angabe kann aufgrund der problematischen Cen-

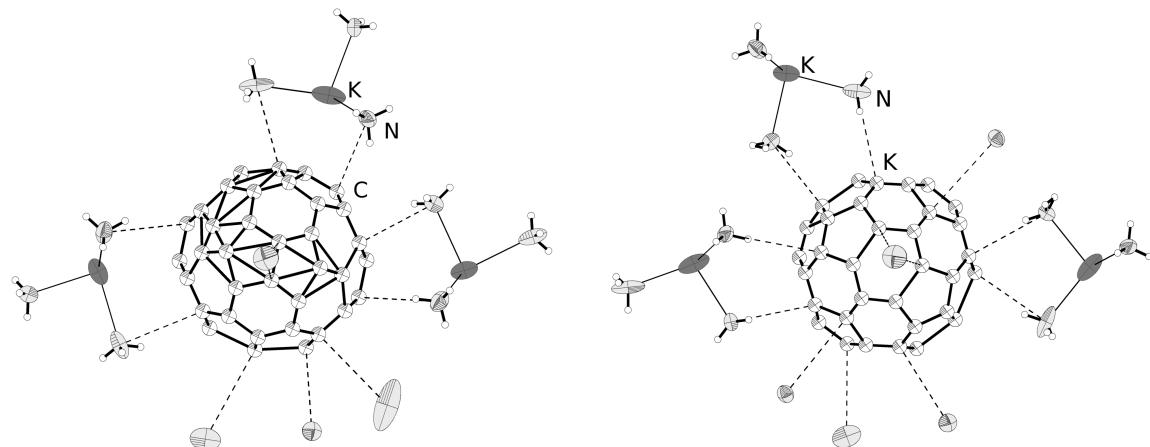


Abbildung 3.21 – Die beiden unabhängigen Fulleridtrianionen in (3). Links das im Text als Anion A, rechts das als Anion B bezeichnete Fullerid. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

troidkonstruktion, bedingt durch die fehlerhafte Anionengeometrie, nicht gemacht werden. Doch zeigt dieser Wert eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von (1) – (3). Die zwei C_{60}^{3-} -Anionen zeigen eine ähnliche chemische Umgebung, die weitestgehend durch den Kontakt zu Ammoniakmolekülen und Natriumtetramminkomplexen geprägt ist. Abbildung 3.21 zeigt die unmittelbare Umgebung zu Ammoniakmolekülen bis zu einer Entfernung von 4.1 Å. Das im Bild linke Anion wird nachfolgend als Anion A, das rechts dargestellte als Anion B bezeichnet. Dabei wird Anion A aus den Atomen C70 bis C105 und Anion B aus den Atomen C37 bis C69 gebildet. Die Anordnung zeigt Ähnlichkeiten zu den Verbindungen (1) – (3) und resultiert größtenteils aus der Oberflächenbelegung des Fulleridionen mit Ammoniakmolekülen.

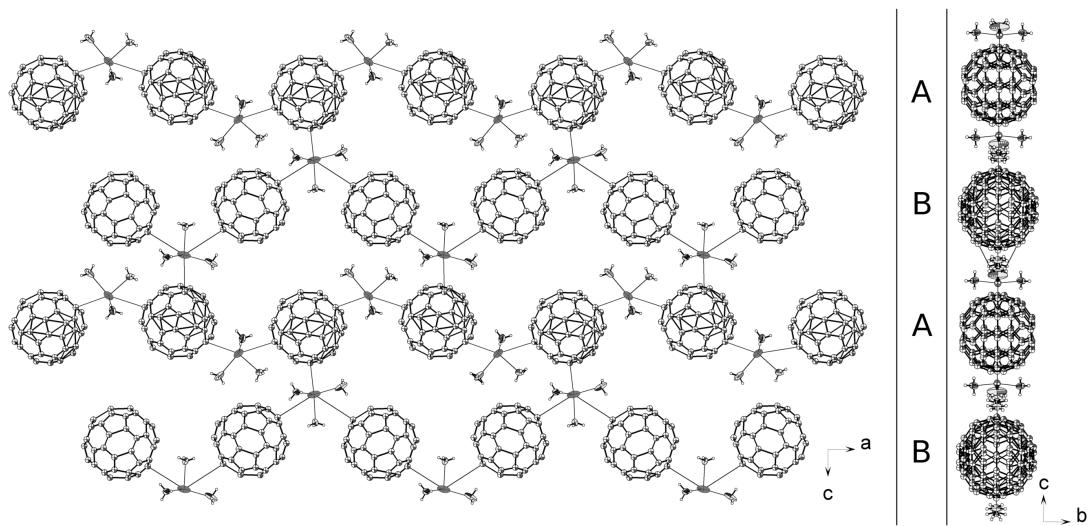


Abbildung 3.22 – Darstellung einer Schicht von durch Kaliumterramminkomplexe verknüpften Fulleridanionen. Deutlich zu erkennen ist das unterschiedliche Verknüpfungsmuster der Anionen A und B. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

niakdipolen. Durch die freien Koordinationsstellen der Kaliumtetramminkomplexe können diese als verknüpfende Einheiten zwischen den Fulleridanionen dienen. In Abbildung 3.22 ist die Anionenverknüpfung dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung von Fulleridschichten, die ihrerseits von $[K(2.2.2\text{-crypt})]^+$ -Komplexen separiert sind. Anion A zeigt insgesamt drei direkte Anion-Kation-Kontakte zu den freien Kaliumtetramminkomplexen. Dadurch entsteht eine Kette von untereinander verbrückten Anionen A, die über einen weiteren Tetramminkomplex an die Kette der Anionen B anbindet. Die Anionen B hingegen weisen nur zwei direkte Anion-Kation-Kontakte auf und sind zu einer Kette verknüpft, die über den Terrammin-Linker an die Kette der Anionen A gekoppelt ist. Die Anionenstränge A und B weisen einen Abstand von ca. 11.5 Å auf, die Fulleridanionen einer Sorte sind zueinander innerhalb einer Kette ca. 12.7 Å weit entfernt.

Die Kationen K1 und K2 liegen als $[K(2.2.2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe vor. Aufgrund des ubiquitären Vorhandenseins dieser Einheiten in der Festkörperchemie soll an dieser Stelle nicht gesondert auf diese Komplexe eingegangen werden, zumal sie keinerlei strukturelle Anomalien aufweisen. Die Kationen K3 und K4 liegen, wie in Abbildung 3.23 gezeigt als Tetramminkomplexe vor, deren restliche freie Koordinationsstellen durch Fulleridanionen belegt werden. Des Weiteren ergibt sich durch die Anordnung der Ammoniakmoleküle um die Kationen und das daraus resultierende Dipolmoment ein zur Ion-Ion-Wechselwirkung hinzukommender Ion-Dipolanteil an der Gesamtwechselwirkung zwischen Fullerid und Kationamminkomplex.

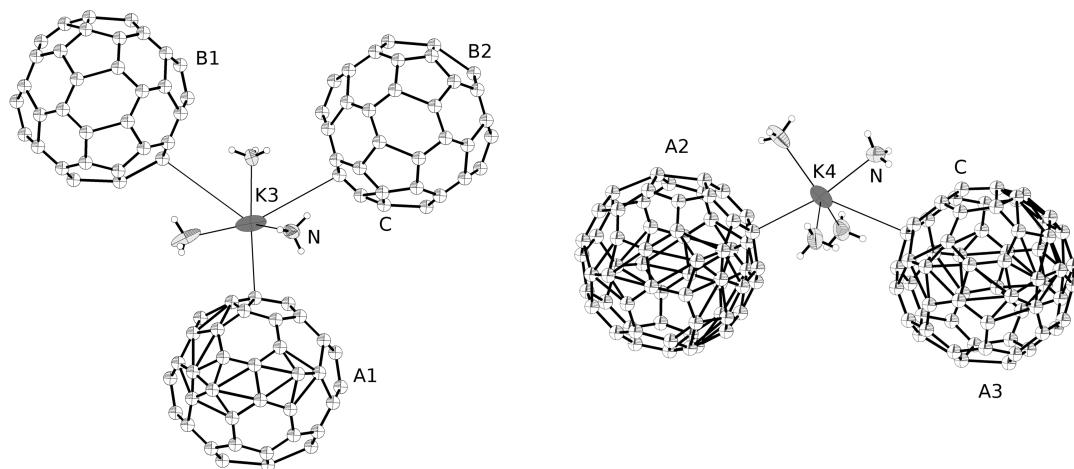


Abbildung 3.23 – Die Kationen K3 und K4. Die freien Koordinationsstellen der Amminkomplexe werden durch Fulleridanionen besetzt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

Die Bindungslänge des Kations K3 zum Anion A beträgt 3.346(11) Å, die Bindungslängen zum Anion B betragen 3.097(18) Å und 4.564(14) Å. Letztere Bindungslänge ist für eine direkte Kation-Anion-Bindung etwas zu groß, jedoch sorgen die Ammoniakdipole für eine Anbindung an den Komplex. K4 bindet ausschließlich an Anion A mit Bindungslängen von 3.123(12) Å und 3.731(13) Å. Auch hier gilt für letztere Länge vorher Genanntes. Tabelle

Tabelle 3.14 – Bindungslängen, Abstände und Winkel im Kationenkomplex von K3 in (4)

Atom 1	Atom 2	$d(1-2)$ [Å]	
K3	N6	2.744(11)	
K3	N7	2.777(9)	
K3	N8	2.77(2)	
Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\angle(1-2-3)$ [°]
N6	K3	N7	96.5(2)
N6	K3	N7 ¹	96.5(2)
N6	K3	N8	102.9(4)
N7	K3	N7 ¹	102.9(4)
N7	K3	N8	124.9(2)
N7 ¹	K3	N8	124.9(2)

¹ $+X, 3/2 - Y, +Z$

3.14 und Tabelle 3.15 zeigen eine Übersicht über die in den Amminkomplexen auftretenden Bindungslängen und -winkel. Betrachtet man die Komplexe genauer, so erkennt man, dass die Bindungen zu den Fulleridanionen, wie bereits oben kurz erwähnt, nicht gleichartig sind, da jeweils ein Fulleridmolekül so das Kaliumkation bindet, dass drei Ammoniakmoleküle in

Tabelle 3.15 – Bindungslängen, Abstände und Winkel im Kationenkomplex von K4 in (4)

Atom 1	Atom 2	$d(1-2)$ [Å]	
K4	N10	2.894(15)	
K4	N11	2.780(12)	
K4	N12	2.823(9)	
Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\angle(1-2-3)$ [°]
N10	K4	N11	88.4(3)
N10	K4	N12	118.8(14)
N10	K4	N12 ¹	118.8(14)
N11	K4	N12	104.0(2)
N11	K4	N12 ¹	104.0(2)
N12 ¹	K4	N12	115.5(4)

¹ $+X, 3/2 - Y, +Z$

die äquatoriale Ebene ausweichen. Die andere Anbindung an die Fulleride erfolgt über eine Verbrückung der Ammoniakmoleküle und ist auch deutlich länger. Lässt man die verbrückte Fulleridanbindung außer Acht, so ergibt sich als bei beiden Kationen vorliegendes Polyeder eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide mit dem Fulleridanion und einem Ammoniakmolekül in axialer Richtung. Dabei ist das Kation K3 um 0.431(9) Å aus der äquatorialen Ebene ausgelenkt, das Kation K4 um 0.433(8) Å. Bemerkenswert hierbei ist, dass trotz des großen sterischen Anspruchs des Fullerids die Auslenkung der äquatorialen NH₃-Liganden in Richtung des Fullerids erfolgt. Dies kann seine Ursache vermutlich in der Interaktion der polar gebunden Wasserstoffatome mit der geladenen Fulleridoberfläche haben.

Abbildung 3.24 zeigt die Projektion der Verbindung (4) entlang der kristallographischen *a*-Richtung. Deutlich zu erkennen ist die Anordnung der Fulleridbälle in auf dem Bild horizontal verlaufenden Schichten (siehe hierzu auch Abbildung 3.22). Die einzelnen Schichten sind durch die voluminösen [K(2.2.2-crypt)]⁺-Kationkomplexe voneinander separiert.

Zusammenfassend zeigt dieses Strukturbispiel, dass trotz problematischer Datensätze noch recht detaillierte Strukturinformationen und chemische Einsicht gewonnen werden können, solange sich bestimmte Strukturbestandteile, wie das hier vorliegende nahezu sphärische Fulleridanion, durch ihre geometrischen Restriktionen und definierten Aufbau als solches diskutieren lassen, auch wenn die Modellierung anhand der gegebenen Daten chemisch nicht ganz einwandfrei durchgeführt werden kann.

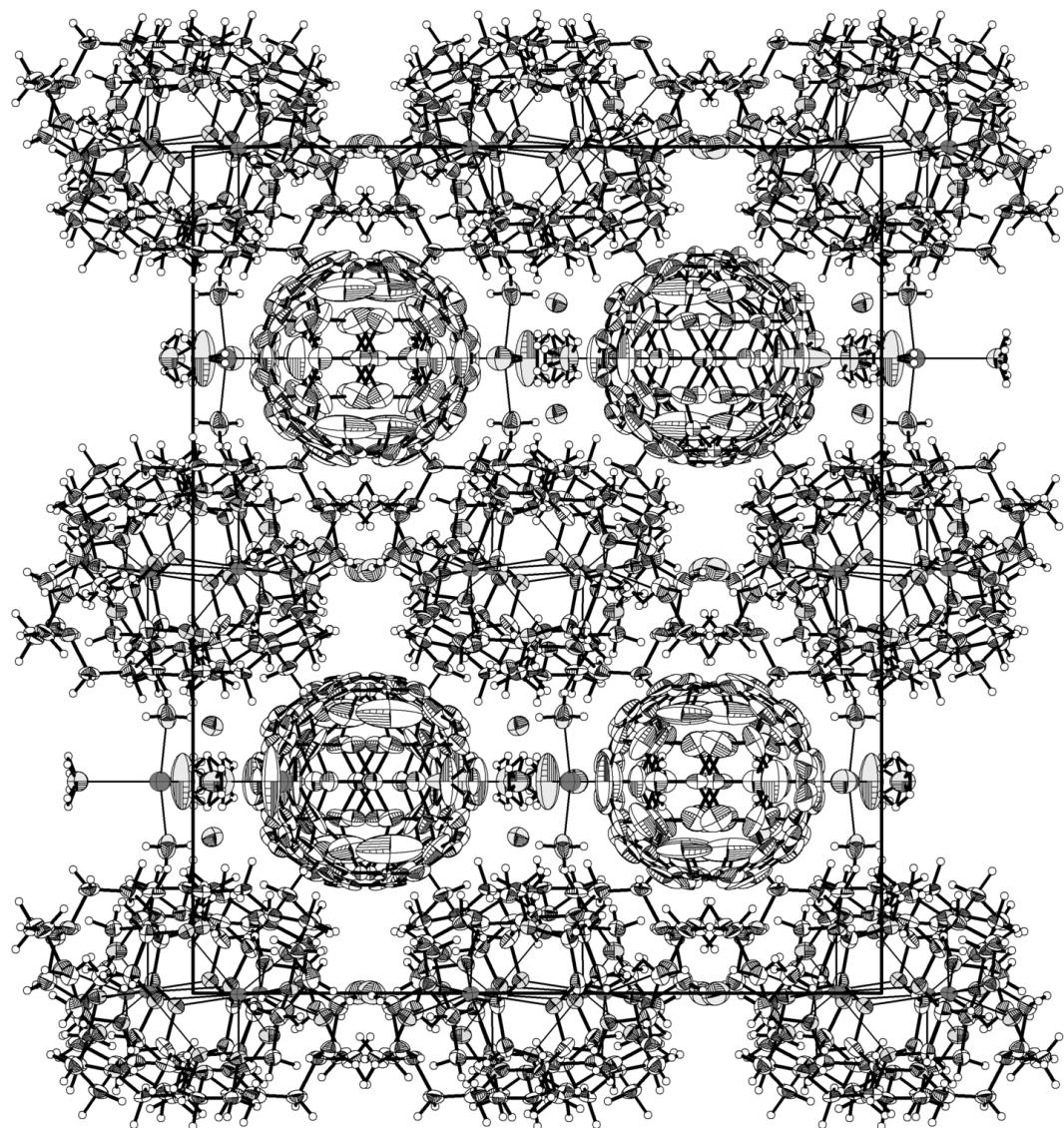


Abbildung 3.24 – Projektion der Struktur entlang der kristallographischen a -Richtung. Aufenthalts-
wahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

3.7 $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Rb}_2([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 2 \text{NH}_3$ (5)

3.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (5) erfolgte entsprechend der unter Abschnitt 3.2 angegebenen Edukte. Der Ansatz wurde einige Wochen lang auf -78°C gekühlt, bevor er dauerhaft bei -36°C gelagert wurde. Aus dem Schlenkrohr konnten zahlreiche schwarz-glänzende Kristalle isoliert werden, welche eine stäbchenförmige Ausprägung aufwiesen und auf Höhe des Meniskus der Lösung an der Wand des Schlenkrohres angewachsen waren. Die Messung erfolgte auf einem Agilent Gemini Ultra (Ruby-Detektor) mit Sealed-Tube-Kupferröntgenquelle. Die Struktur

Tabelle 3.16 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (5)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{69}\text{N}_{15}\text{O}_6\text{Rb}_4$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1582.30
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Elementarzelle	$a = 13.21330(10) \text{ \AA}$ $b = 23.0179(3) \text{ \AA}$ $c = 21.2812(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.1990(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	6434.67(11)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.633
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	4.360	$F(000)$	3208.0
Kristallgröße [mm]	$0.09 \times 0.19 \times 0.47$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(4)	Messgerät	Gemini Ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	$\text{Cu-K}_\alpha, 1.5418$	Röhrenspannung [kV]	40
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.84 – 66.54
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-27 \leq k \leq 26$ $-25 \leq l \leq 25$		
Refl. all / indep.	37931 / 5657	R_{int}	6.87 %
Daten / Restr. / Par.	5657 / 0 / 570	Compl. (66.54°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.88 %, 7.22 %	Goof S	1.067
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.10 %, 7.43 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.80 / -1.03

wurde mit **Superflip** in der Raumgruppe $C2/c$ gelöst und mit **ShelXL** verfeinert. Die Prüfung auf übersehene Symmetrie und die Untersuchung auf gegebenenfalls vorliegende Verzwilligung mit Hilfe des Programms **Platon** verliefen negativ. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 3.16 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten.

Der von dem isolierten Kristall erhaltene Datensatz erreichte bei einer Auflösung von 0.84 \AA eine Vollständigkeit der Daten von 99 % bei gleichzeitig recht gutem internen R -Wert. Der Grund hierfür kann einerseits in den Rubidiumkationen gesehen werden, die

eine deutlich höhere Streukraft als die leichteren Alkalimetalle aufweisen, andererseits ist das Fulleridtetraanion in der Struktur nicht fehlgeordnet. Die Reflexe mit einer Auflösung zwischen 0.87 \AA und 0.84 \AA besitzen ein $F^2/\sigma(F^2)$ von 10.21 bei einem R_{int} von 8.9 %. Alle in der Struktur vorliegenden Teilchen zeigen keine Hinweise auf Fehlordnung, wie dies

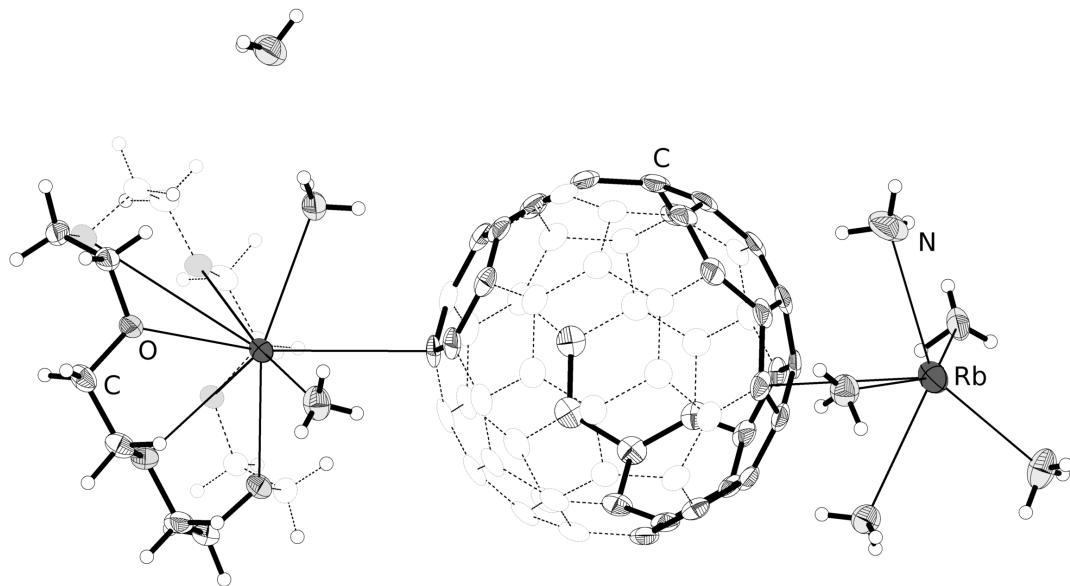


Abbildung 3.25 – Asymmetrische Einheit von (5). Gestrichelt dargestellt sind die symmetrieezeugten Atome zur Erreichen chemischer Sinnhaftigkeit. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 50 %.

bei den Verbindungen (3) und (4) festgestellt werden kann. Die Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome sind verglichen mit den Anionen der Verbindungen (1) – (4) recht klein. Die Wasserstoffatompositionen konnten nach anisotroper Verfeinerung der Schwertatome aus der Differenzfourierkarte entnommen werden. Die in der Verbindung auftretenden Wasserstoffatome wurden bis auf die H-Atome am Stickstoffatom N8, die durch geometrische Überlegungen konstruiert und die Parameter festgehalten wurden, frei verfeinert. Tabelle 3.13 zeigt eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten der Verbindung $[Rb_2(NH_3)_9][Rb_2([18]Krone-6)(NH_3)_4] C_{60} \cdot 2 NH_3$.

3.7.2 Strukturbeschreibung

Die achtmal in der Elementarzelle vorliegende asymmetrische Einheit der Struktur beinhaltet ein halbes Fulleridtetraanion, $\frac{1}{2} [Rb_2([18]Krone-6)(NH_3)_4]^{2+}$ -Dikation, $\frac{1}{2} [Rb_2(NH_3)_9]^{2+}$ -Dikation und ein Kristallammoniakmolekül (siehe hierzu Abbildung 3.25). Aufgrund der Ladungsbilanz ergibt sich für das Fullerid anion eine vierfach negative Ladung. Daraus kann

eine Tendenz zur Ladungssteigerung des Anions bei Einsatz stärker elektropositiver Alkalimetalle abgeleitet werden. Das Anion zeigt keine Fehlordnung, was sich unmittelbar in den R -Werten der Strukturverfeinerung widerspiegelt.

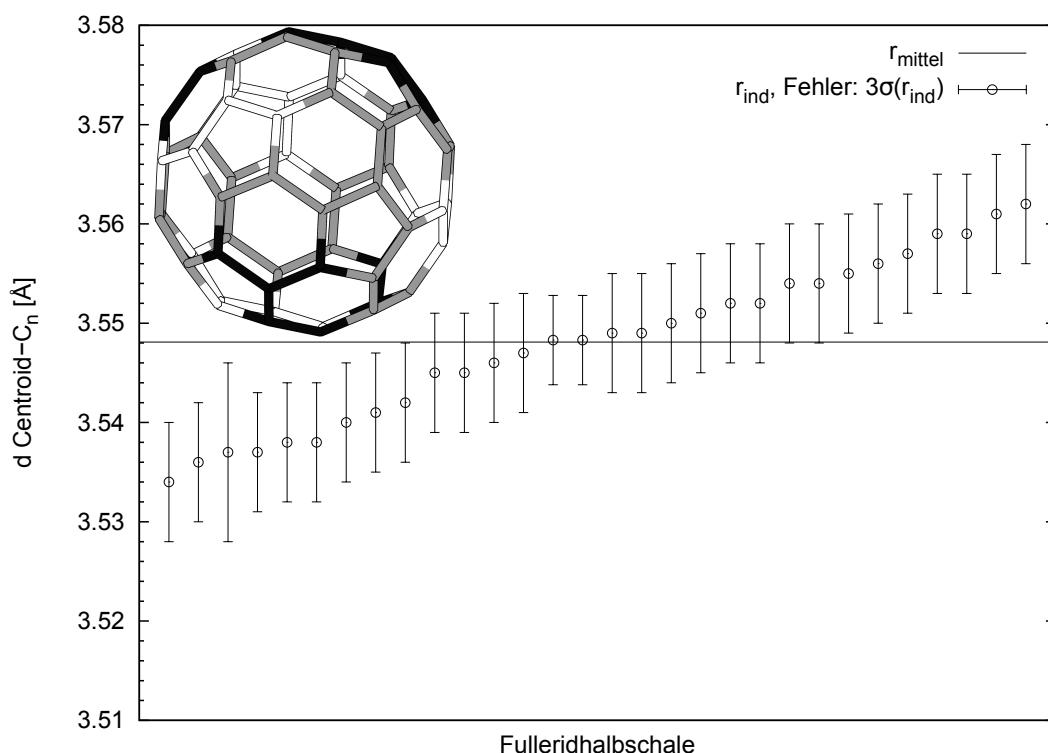


Abbildung 3.26 – Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände. Die Fehlerbalken haben den Wert der dreifachen Standardabweichung der individuellen Radien.
Farcode: weiß = negative Abweichung, schwarz = positive Abweichung

Das C_{60}^{4-} besitzt einen mittleren Durchmesser von $7.096(4)$ Å. Dieser weicht nur minimal von den Durchmessern der Anionen der Verbindungen (1) – (4) ab. Zwar besitzt das Triion nur 75 % der Ladung des Tetraanions, die Ladungsdichte des gesamten Fullerids nimmt aber beim Tetraanion nur gering zu, wodurch der Einfluss auf die einzelnen Bindungen und damit den Durchmesser des Teilchens nur unwesentlich ist.

Auch bei Verbindung (5) wurde das Auftreten eines bestimmten Verzerrungsmusters durch den Jahn-Teller-Effekt untersucht. Dabei wurde – wie bei den vorangegangenen Verbindungen – das radiale Abweichen eines Kohlenstoffatoms vom Centroid um mehr als den dreifachen Fehler $3\sigma(r_{\text{ind}})$ vom Mittelwert als signifikant angenommen. Abbildung 3.26 zeigt die graphische Auftragung der individuellen Abstände zum Centroid für die Fulleridhemisphäre. Die Verteilung ist ähnlich den bisher diskutierten Ergebnissen der anderen Verbindungen. Die farblich codierte Darstellung des Balls lässt jedoch kein eindeutiges Ver-

zerrungsmuster erkennen. Zwar befinden sich die Atome mit einer positiven Auslenkung (schwarz codiert) tendenziell an den Polregionen, diejenigen mit negativer Abweichung sind jedoch zu statistisch verteilt. Desweiteren lässt sich die Verzerrung nicht einfach mit den Anionen der anderen Strukturen vergleichen, da die höherer Anionenladung eine andere Orbitalbesetzung zur Folge hat.

Das vierfach negativ geladene Anion zeigt vier direkte Kontakte zu Rubidiumkationen, die ihrerseits jeweils in Form von zweikernigen Komplexen vorliegen. Die Ammoniakmoleküle,

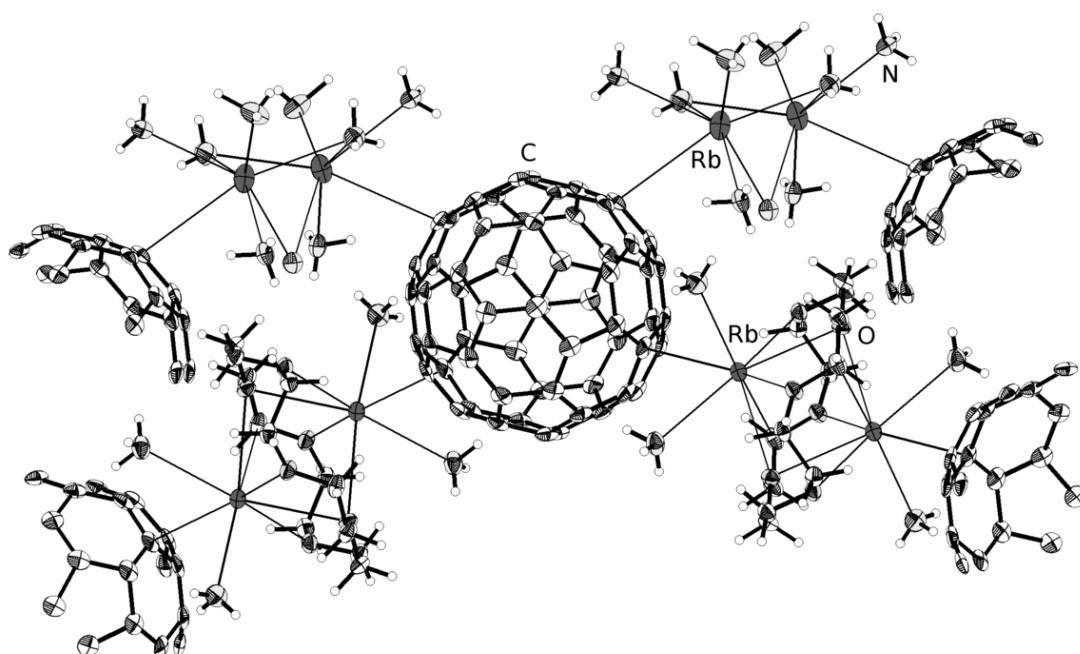


Abbildung 3.27 – Anion der Verbindung (5) und direkte Umgebung der mit dem Anion wechselwirkenden Teilchen. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

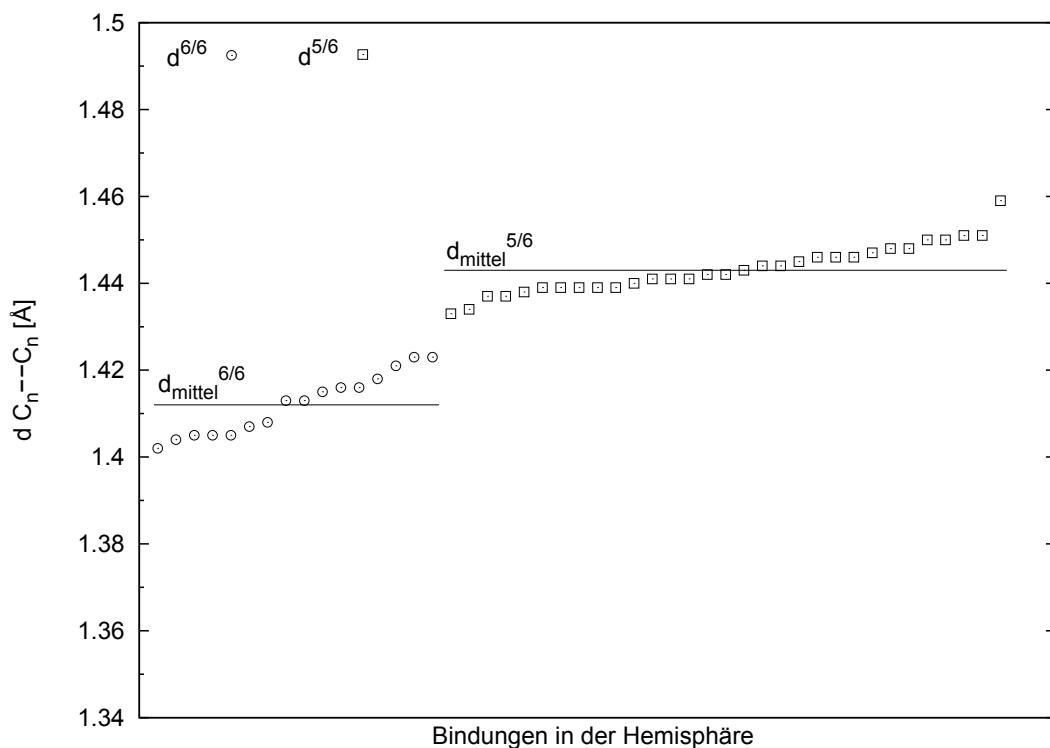
die an den terminalen Komplexenden die Koordinationssphäre der Rubidiumkationen absätigen, zeigen zwar mit den Wasserstoffatomen in Richtung des Anions, allerdings ist deren Ausrichtung eher Folge der Kationkomplexstruktur, wenngleich auch ein gewisser Grad an Ion-Dipol-Wechselwirkung angenommen werden kann. Tabelle 3.17 gibt eine Übersicht über die Abstände der Ammoniakmoleküle zur Fulleridoberfläche. Ausschlaggebendes Kriterium für eine eindeutige Wechselwirkung ist auch hier ein maximaler Abstand des Stickstoffatoms zum Kohlenstoffatom von maximal 3.6 Å und ein Winkel $\angle(N-H-C)$ von minimal 120°. Zwei Ammoniakmoleküle des Rubidiumamminkomplexes sowie das Kristallammoniakmolekül erfüllen diese Bedingung nicht. Die Abstände der Kationen zum Anion betragen $d(Rb1-C30) = 3.499(2)$ Å und $d(Rb2-C15) = 3.533(2)$ Å. Vergleicht man dies mit den Abständen der Kalium-

Tabelle 3.17 – Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen

D	H	A	$d(\text{H}-\text{A})$ [Å]	$\angle(\text{D}-\text{H}-\text{A})$ [°]
N1	H1C	C27	2.80(5)	169(3)
N2	H2A	C10 ¹	2.73(5)	159(3)
N7	H7C	C11	2.49(4)	150(3)

¹ $1 - X, +Y, 1/2 - Z$

umkationen zum Anion in (4), welche sich im Bereich zwischen 3.097(18) Å und 4.564(14) Å befinden, so ergibt sich ein einheitliches Bild für direkte Anion-Kation-Kontakte.

**Abbildung 3.28** – Bindungslängen der C-C-Bindungen zwischen jeweils zwei Sechsringen und zwischen Fünf- und Sechsringen

Bedingt durch den Umstand, dass in (5) das Fulleridanion nicht fehlgeordnet vorliegt, ergibt sich wie bei Verbindung (1) und (2) die Möglichkeit, die Bindungsalternanz der C-C-Bindungen zu untersuchen. Es ergibt sich eine durchschnittliche Länge von $\bar{d}_{6/6} = 1.412(3)$ Å und $\bar{d}_{5/6} = 1.443(3)$ Å. Die Differenz $\bar{\Delta}_{6/6,5/6} = 0.031(3)$ Å ist hier signifikant geringer als bei (1) und (2). Abbildung 3.28 zeigt die graphische Auftragung der individuellen Bindungslängen. Vergleicht man dies mit den Abbildungen 3.5 und Abbildung 3.12, die jeweils die gleiche vertikale Achsenskalierung aufweisen, so ist die Angleichung

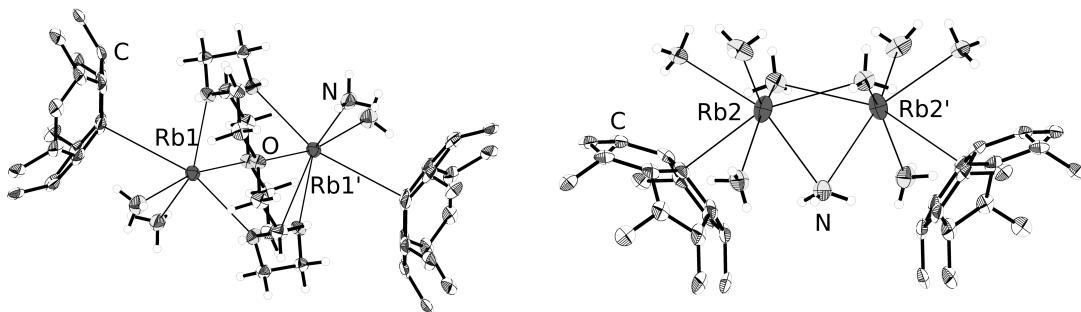


Abbildung 3.29 – Kationen der Verbindung (5) und deren Koordinationssphäre. Links: dinuklearer Komplex des Kations Rb1; rechts: dinukleare Entität des Kations Rb2. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen recht gut zu erkennen. Die Rubidiumkationen liegen in der Struktur jeweils als dinukleare Komplexe vor, deren Zusammensetzung für das Kation Rb1 $[Rb_2([18]Krone-6)(NH_3)_4]^{2+}$ und für Rb2 $[Rb_2(NH_3)_9]^{2+}$ lautet. Durch die di-

Tabelle 3.18 – Bindungslängen und -winkel im dinuklearen Komplex von Rb1 in (5)

Atom 1	Atom 2	$d(1-2)$ [Å]	
Rb1	O1	2.9790(15)	
Rb1	O2	3.0996(14)	
Rb1	O3	2.9316(15)	
Rb1	N1	3.016(2)	
Rb1	N2	2.985(2)	
Rb1	Rb1 ¹	3.9971(3)	
Rb1	C30	3.499(2)	
Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\angle(1-2-3)$ [°]
N1	Rb1	N2	98.99(8)
C30	Rb1	Rb1 ¹	136.69(4)
C30	Rb1	N1	71.57(6)
C30	Rb1	N2	82.40(6)
O1	Rb1	O3	109.77(4)
O1	Rb1	O2 ¹	86.64(4)
O3	Rb1	O2 ¹	99.95(4)

¹ $2 - X, 1 - Y, 1 - Z$

rekte Anion-Kation-Wechselwirkung der Fulleridanionen mit den Metallkomplexen kann das Fulleridanion selbst als Ligand aufgefasst werden. Unter dieser Annahme würden sich die Komplexe als $[Rb_2(C_{60})_2([18]Krone-6)(NH_3)_4]^{2-}$ und $[Rb_2(C_{60})_2(NH_3)_9]^{2-}$ formulieren lassen, wobei die sich dadurch ergebenden Entitäten eine negative Gesamtladung aufweisen. Durch den verbrückenden Charakter der Anionen ist eine derartige Betrachtungsweise jedoch nur bedingt tragfähig und im Weiteren wird das Fulleridanion nicht als direkter Ligand betrachtet. Abbildung 3.29 zeigt die zwei in (5) vorliegenden Kationenkomplexe.

Tabelle 3.19 – Bindungslängen und -winkel im dinuklearen Komplex von Rb2 in (5)

Atom 1	Atom 2	$d(1-2)$ [Å]	
Rb2	Rb2 ¹	3.9306(5)	
Rb2	N4	3.056(2)	
Rb2	N5	3.076(2)	
Rb2	N6	2.960(3)	
Rb2	N7	3.152(3)	
Rb2	N8	3.114(3)	
Rb2	C15	3.533(2)	
Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\angle(1-2-3)$ [°]
C15	Rb2	Rb2 ¹	108.07(4)
Rb2	N4	Rb2 ¹	77.63(5)
Rb2	N8	Rb2 ¹	78.26(8)
C15	Rb2	N4	72.15(6)
C15	Rb2	N5	63.28(6)
C15	Rb2	N6	124.20(7)
C15	Rb2	N7	83.93(2)

¹ $-X, +Y, 1/2 - Z$

Das Kation Rb1 ist um 1.9326(3) Å vom Zentrum des Kronenethers ausgelenkt. Dadurch ergibt sich ein Abstand der symmetriäquivalenten Rb1-Kationen von 3.9971(3) Å. Der Kronenether weist eine vergleichsweise große Verzerrung innerhalb seines Gerüstes auf, in dem jeweils jedes zweite Sauerstoffatom in Richtung eines Rb-Kations ausgelenkt ist. Dadurch wird jedes Rb1-Kation von drei Sauerstoffatomen koordiniert. Weitere zwei Koordinationsstellen werden am Rb1 durch jeweils zwei Ammoniakmoleküle abgesättigt, wobei die letzte Koordinationsstelle vom Fulleridion belegt ist. Dadurch ergibt sich für das Rubidiumkation eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Tabelle 3.18 zeigt eine Übersicht der im Rb1-Komplex auftretenden Bindungslängen und -winkel.

Ebenso wie Rb1 liegt auch Rb2 als dinuclearer Komplex vor (siehe hierzu Abbildung 3.29 rechts). Dabei verbrücken jeweils drei Ammoniakmoleküle die zwei Rb-Kationen, die einen Abstand von 3.9306(5) Å aufweisen. An den terminalen Enden werden je drei Koordinationsstellen ebenfalls von drei Ammoniakmolekülen abgesättigt, wobei die Anordnung derer so verzerrt ist, dass ein direkter Kontakt des Fulleridionen zum Rb2 gewährleistet bleibt. Der Abstand des Kations zum Kohlenstoffatom C15 beträgt 3.533(2) Å und ist nur unwesentlich länger als die Rb1-C30-Bindung. Auch der Nonamminrubidiumkomplex dient als verbrückende Einheit zweier Fulleridionen. Umso bemerkenswerter ist der Umstand, dass sich in der Struktur zwei grundsätzlich verschiedene Kationkomplexe ausbilden, zumal der Kronenetherkomplex durch entropische Beiträge eine höhere Bevorzugung erfahren sollte. In Tabelle 3.19 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel im dinuklearen Komplex des Kations Rb2 zusammengefasst.

Tabelle 3.20 – Wasserstoffbrückenbindungen in
 $[Rb_2(NH_3)_9][Rb_2([18]Krone-6)(NH_3)_4] C_{60} \cdot 2 NH_3$ (5)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N4	H4A	N3 ²	0.84(4)	2.36(4)	3.163(4)	161(3)
N7	H7A	O3 ³	0.82(4)	2.64(5)	3.446(3)	170(4)
N5	H5B	O1 ⁴	0.85(4)	2.77(4)	3.489(3)	144(3)
N5	H5B	N2 ⁴	0.85(4)	2.98(4)	3.524(4)	124(3)
N4	H4B	N5	0.86(4)	3.00(4)	3.563(4)	125(3)
N2	H2B	N5 ⁵	0.86(5)	3.00(4)	3.524(4)	122(3)
N2	H2B	N6 ⁵	0.86(5)	2.69(5)	3.402(4)	142(3)
N3	H3C	N7 ⁶	0.86(4)	2.43(4)	3.279(3)	169(3)

¹ $2 - X, 1 - Y, 1 - Z$ ² $-1/2 + X, 1/2 + Y, +Z$ ³ $1 - X, +Y, 1/2 - Z$

⁴ $-1/2 + X, 3/2 - Y, -1/2 + Z$ ⁵ $1/2 + X, 3/2 - Y, 1/2 + Z$ ⁶ $1/2 - X, -1/2 + Y, 1/2 - Z$

Durch den vergleichsweise hohen Ammoniakgehalt der Struktur treten auch in (5) Wasserstoffbrückenbindungen auf. Allerdings haben diese keinen relevanten Einfluss auf die Ausprägung einzelnen Strukturmotive, liefern aber dennoch einen Beitrag zur Gitterenergie des Systems. Da in (5) nahezu alle Ammoniakmoleküle als Liganden an Rubidiumkationen gebunden vorliegen, fehlen in dieser Struktur ausgeprägte Wasserstoffbrückennetzwerke und ferner sind die vorhandenen Brücken nicht substantiell an der Ausprägung bestimmter Strukturmotive beteiligt. Tabelle 3.20 zeigt eine Übersicht über die gefundenen H-Brücken die dem Kriterium $d(D-A) = 3.6$ Å und $\angle(D-H \cdots A) \geq 120^\circ$ gehorchen. Auf eine graphische Darstellung einzelner Brücken wird an dieser Stelle aufgrund fehlender Relevanz verzichtet.

Abbildung 3.30 zeigt die Projektion der Elementarzelle der Struktur entlang der kristallographischen a -Richtung. Hier ist deutlich die hexagonale Flächenpackung der in a -Richtung verlaufenden Fulleridstapel zu erkennen.

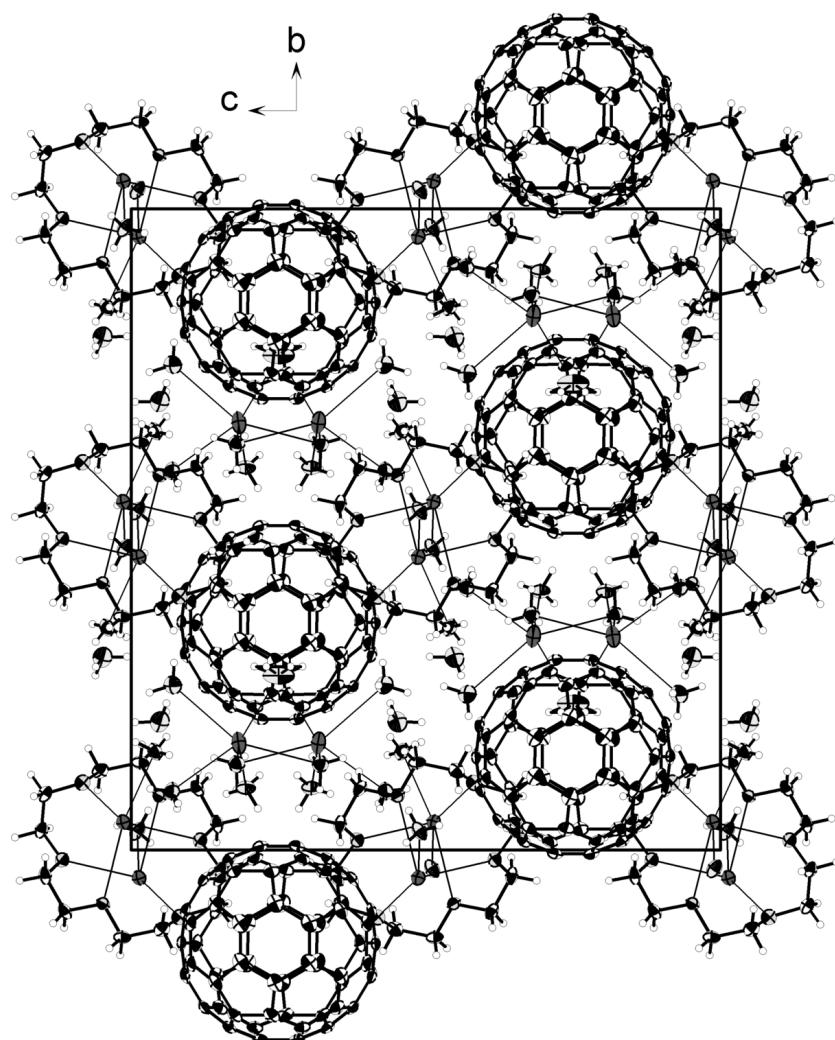


Abbildung 3.30 – Projektion der Struktur (5) entlang der kristallographischen a -Richtung. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

3.8 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der strukturchemischen Untersuchungen zeigen deutlich die Besonderheiten, die den Fulleridverbindungen zu eigen ist. Durch ihre hohe Symmetrie, die nahezu sphärische Gestalt und ihre im Vergleich zu anderen Strukturbestandteilen große Dimension dominieren sie die Strukturcharakteristik im Festkörper. Durch die vergleichsweise gerin-

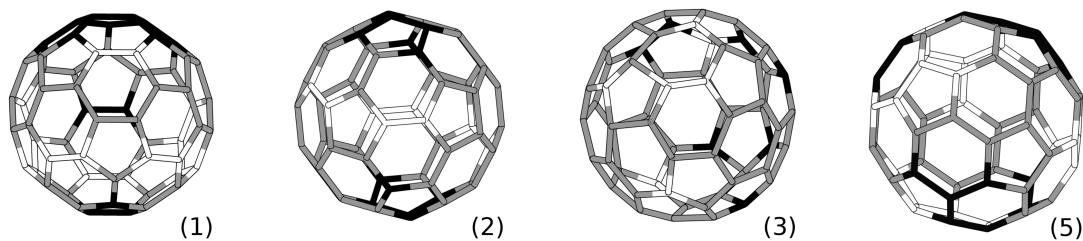


Abbildung 3.31 – Vergleichende Zusammenstellung der beobachtbaren Verzerrungsmuster in den Anionen der Verbindungen (1) (2), (3) und (5). Codierung: schwarz = positive Abweichung, weiß = negative Abweichung.

ge Ladungsdichte an der Anionenoberfläche ermöglichen die Fulleridanionen ein breiteres Spektrum an möglichen Bindungssituationen, die in den untersuchten Fällen von reinen Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit Ammoniakmolekülen bis hin zu direkten Anion-Kation-Wechselwirkungen führt. Vergleicht man dies mit kleineren Anionen, deren Ladung zwar

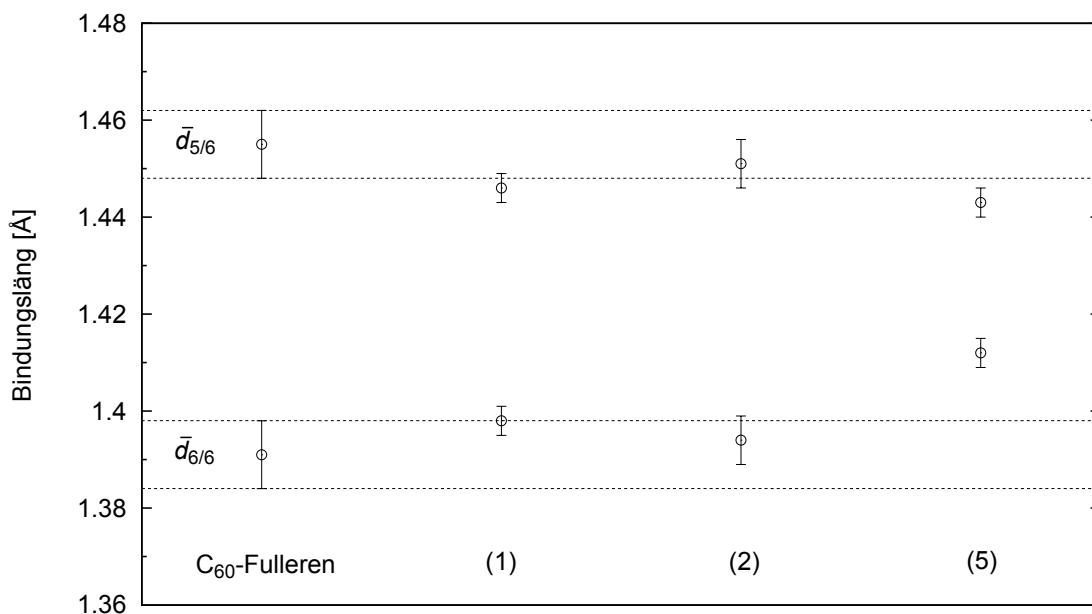


Abbildung 3.32 – Vergleichende Darstellung der Verringerung der Bindungslängenalternanz bezüglich des C₆₀-Fullerens. Analysierbare Daten konnten nur bei den Verbindungen (1), (2) und (5) gefunden werden.

geringer, die Ladungsdichte aufgrund des kleinen Ionenradius aber deutlich höher ist als beim Chloridanion (siehe hierzu die Strukturdiskussionen der Platin- und Palladiumchlorid-Ammoniakate), so zeigen diese in ihrer chemischen Umgebung kaum Spielraum zur Variation.

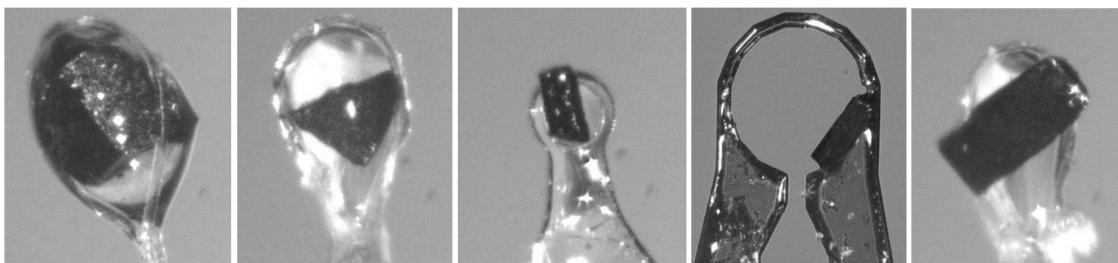


Abbildung 3.33 – Dargestellt sind die Habitus der einzelnen für die Messung heranzogenen Kris-talle der Verbindungen (1) bis (5) geordnet von links nach rechts

Desweiteren konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von flüssigem Ammoniak als Solvens im Präparationsprozess einige Vorteile gegenüber anderen Lösungsmitteln bietet. Einerseits vereinfacht die Möglichkeit der Auflösung von Alkalimetallen den Darstellungsprozess, da auf eine vorgeschaltete Festkörpersynthese verzichtet werden kann, andererseits begünstigen die tiefen Temperaturen beim Kristallisierungsvorgang die Anordnung der Anionen. Dies konnte in den hier untersuchten Beispielen zwar nicht immer erreicht werden, allerdings hat die Fehlordnung nur wenig Auswirkung auf die restliche Strukturverfeinerung, da durch die Homotropie des Anions die chemische Eindeutigkeit gewahrt bleibt.

In den Fällen, in denen das Anion geordnet vorliegt, ermöglicht die Analyse der Bindungen innerhalb des C₆₀-Balls eine Beurteilung gegebenenfalls auftretender Verzerrungen, bzw. anders gearteter elektronischer Effekte. Es konnte hierbei klar aufgezeigt werden, dass – wie in der Literatur^[76] bekannt – die Abstände der individuellen Kohlenstoffatome zum Centroid variieren und hier auch ein mehr oder weniger lineares Verteilungsmuster auftritt. Daraus kann aber nicht in jedem Fall eine einfache ellipsoidale Verzerrung des Fullerids abgeleitet werden, da die Verkürzungen und Verlängerungen oft zu unsystematisch auf der Späre verteilt sind. Ein Trend ist bei der Lithium- und der Natriumverbindung zwar erkennbar und dieser kann auch als Evidenz für eine Verzerrung gesehen werden, bei der Rubidiumverbindung ist dies allerdings nicht in eindeutiger Form beobachtbar, obgleich hier die kristallographische Qualität der Daten recht gut ist.

Eindeutiger ist das Ergebnis bei der Analyse der Bindungslängenalternanz. Hier kann eine Angleichung der Längen von Bindungen zwischen Fünf- und Sechsecken und Sechs- und Sechsecken beobachtet werden (siehe Abbildung 3.32). Zwar überlappen die Fehlerbereiche des Referenzfullerens mit denen der Verbindung (1) und (2), da dies bei Verbindung (5)

jedoch nicht der Fall ist und es sich bei dem beschriebenen Phänomen um einen mit der Ladung korrelierten Effekt handelt, sowie die Mittelwerte dem Trend folgen, kann daraus dieser bestätigt werden.

Den einzelnen Kristallen der Verbindungen **(1)** bis **(5)**, die zur Messung herangezogen wurden, war eine meist tiefschwarze Färbung zu eigen und ferner waren nicht nur die ausgewählten Exemplare sondern der Großteil des verfügbaren kristallinen Materials von ausgesprochen guter Beschaffenheit, so dass die bei der Modellfindung gegebenenfalls auftretenden Schwierigkeiten durchweg intrinsischen Ursprungs waren. Abbildung 3.33 zeigt eine Gesamtübersicht der Habitus der zur Einkristallstrukturbestimmung ausgewählten Kristalle.

4 Strukturchemische Untersuchungen an β -Cyclodextrin sowie Produkte von Reaktionen niedermolekularer Kohlenhydrate in flüssigem Ammoniak

Kapitelübersicht

4.1	Einführung	65
4.2	Synthese und Ausgangsverbindungen	70
4.3	β -Cyclodextrin · 35.5 NH ₃ (6)	71
4.4	β -Cyclodextrin · 26.25 NH ₃ (7)	77
4.5	β -Cyclodextrin · 25.5 NH ₃ (8)	83
4.6	β -Cyclodextrin · 0.5 <i>p</i> -Cymol · 19.3 NH ₃ (9)	88
4.7	β -Cyclodextrin · 0.79 (1R)-(+)-Campher · 22.5 NH ₃ (10)	94
4.8	RbH ₃ C-N=N=O (11)	100
4.9	Rb ₂ O ₂ · RbNO ₂ · 3 NH ₃ (12)	110
4.10	Rb ₂ O ₂ · 2 NH ₃ (13)	116
4.11	Zusammenfassung	120

4.1 Einführung

Die Motivation für die strukturchemischen Untersuchungen an β -Cyclodextrin sowie der Reaktionsfähigkeit von kleineren Kohlenhydraten bzw. Kohlenhydratderivaten fußt auf drei-erlei Überlegungen. Zum einen sind kristallographische Untersuchungen an Cyclodextrinen zwar nicht unbekannt, jedoch sind sie bei weitem nicht zahlreich genug, um einen umfassenden Einblick in dieses Teilgebiet der Chemie zu erhalten. Desweiteren begnügen sich zahlreiche Untersuchungen, die Einschlusverbindungen der Cyclodextrine als Gegenstand des Interesses haben, mit eher modellhaften Vorstellungen ebendieser. Genaue Untersuchungen zum stöchiometrischen Verhältnis von Wirt zu Gast im Festkörper und die genaue Position des Gastes fehlen meist. Dies ist allerdings unabdingbar, betrachtet man

das Anwendungsfeld derartiger Wirt-Gast-Komplexe, das von der Modifizierung der Darreichungsform pharmazeutisch wirksamer Substanzen über die Funktionalisierung textiler Oberflächen bis hin zur Aromastoffretention in verschiedenen Anwendungen reicht.^[87]

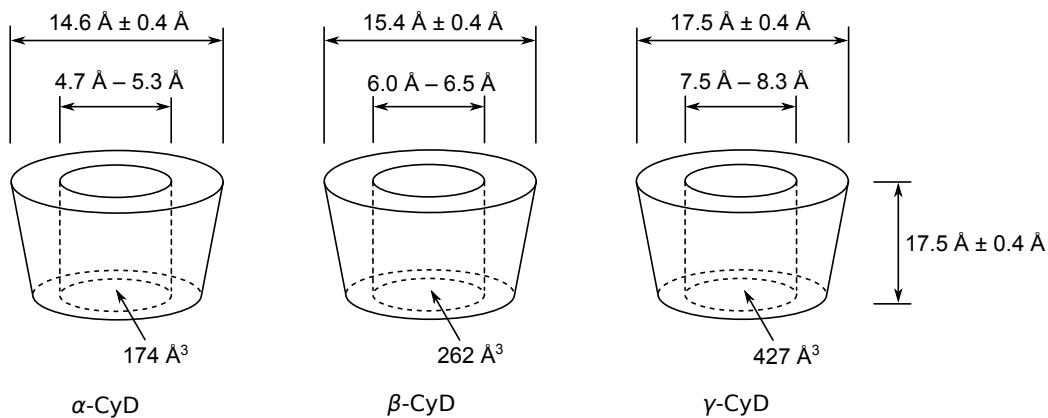


Abbildung 4.1 – Geometrische Dimensionen des α -, β - und γ -Cyclodextrins^[88]

Ferner gab es die Überlegung, dass die Fähigkeit des flüssigen Ammoniaks Alkalimetalle zu lösen, diesen als Lösungsmittel für Kohlenhydrate prädestiniert, wenn die reduktive Manipulation von niedermolekularen Kohlenhydraten Ziel der Forschung ist. Zwar stellen Kohlenhydrate in polaren Lösungsmitteln ein eher widerspenstiges Zielobjekt dar, wenn es um strukturchemische Untersuchungen geht, da die Neigung zur Bildung hochviskoser Gemenge bei Reduktion des Lösungsmittelgehalts sehr ausgeprägt ist. Allerdings ermöglichen die dennoch erhaltenen Resultate einen detaillierteren Blick auf das Reaktionsverhalten niedermolekularer Kohlenhydrate.

Weiterhin eignet sich flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel für Cyclodextrine, da diese – im Gegensatz zu anderen Kohlenhydraten – recht gut aus Ammoniak kristallisieren und das Lösungsmittel im Anschluss mit nur geringem Aufwand entfernt werden kann, was in Hinblick auf Nachhaltigkeit ein nicht unbedeutender Faktor ist.

Kommerziell sind vor allem die drei Cyclodextrine (CyD) α - β - und γ -CyD erhältlich. Diese bestehen aus jeweils sechs, sieben beziehungsweise acht α -D-Glucoseeinheiten, die α -1,4-glycosidisch verknüpft sind. Die Herstellung erfolgt enzymatisch durch Umbau von Stärke.^[89] Durch die deutlich geringere Löslichkeit des β -CyD ist dessen Abtrennung von α -CyD und γ -CyD recht leicht möglich, was zu einem niedrigeren Preis führt.^[87] Abbildung 4.1 zeigt die geometrischen Dimensionen der drei oben genannten Cyclodextrine.^[88]

Die unterschiedliche Polarität der Moleküloberfläche innerhalb und außerhalb des Rings stellt die Grundlage für die Bildung von Einschlussverbindungen mit Cyclodextrinen als Wirtsmolekül dar. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die polaren und die apolaren Regionen. Werden Cyclodextrine in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Ammoniak gelöst und

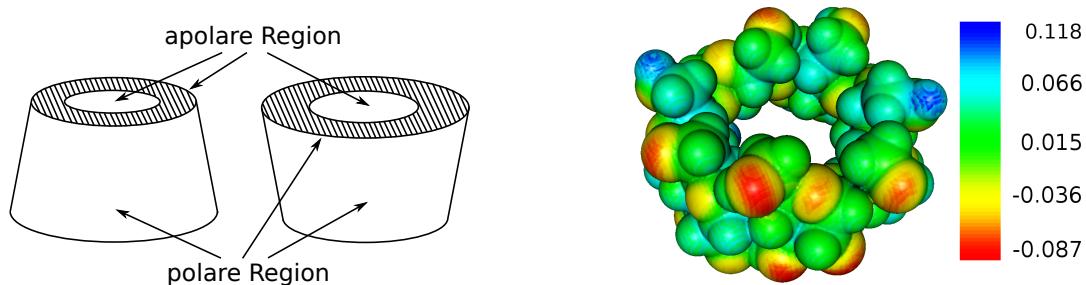


Abbildung 4.2 – Die einzelnen Regionen der Cyclodextrine weisen unterschiedliche Polarität auf. Die Kavität des Ringes ist in der Regel apolar.^[88] Rechts gezeichnet ist das elektrostatische Potential auf der Van-der-Waals-Oberfläche des β -CyD¹. Die Regionen mit deutlich positiven und negativen Potentialen befinden sich außen, das Innere ist weitgehend neutral.

nachfolgend wieder auskristallisiert, so bilden sich Solvate, wobei die Lösungsmittelmoleküle auch in der Kavität zu finden sind. Dennoch ist die energetische Situation dort ungünstiger und die Solvensmoleküle werden bei Anwesenheit geeigneter unpolarer Moleküle in Lösung aus dem Inneren verdrängt.^[90,91] Die ungünstige Umgebung für polare Lösungsmittelmoleküle im Inneren des CyD-Rings macht sich in den in dieser Arbeit untersuchten Ammoniakaten als deutliche Lage- und Besetzungsfehlordnung der Ammoniakmoleküle bemerkbar.

Die Bandbreite der einlagerungsfähigen Moleküle ist verhältnismäßig groß. Neben organischen aromatischen Verbindungen wie Benzol und dessen Derivate sind auch Gase, bis hin zu den Edelgasen, in Cyclodextrinen einschließbar.^[90,92] Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht von in α -CyD einschließbaren Gasen. Für den Einschluss größerer Moleküle ist das α -CyD hingegen etwas zu klein. Durch die recht starre Struktur des Cyclodextrinmoleküls und seine Selektivität gegenüber bestimmten Molekülen kam recht bald die Vorstellung eines Modellsystems für Enzyme auf, da auch dort eine selektive Tasche die Katalyselokation für die gewünschte Reaktion darstellt.^[90,93,94] Dabei können die eintretenden Reaktionen von Cyclodextrinen dahingehend beschleunigt werden, dass diese mit ihren Hydroxylgruppen kovalent an das Substrat binden. Voraussetzung dafür ist allerdings die stabile Interkalation des Substrates in den Innenraum des Cyclodextrinringes und eine nicht zu starke Anbindung an den Innenraum, da durch eine nahezu irreversible Bindung das Cyclodextrin blockiert wird.

Tabelle 4.1 – Einschlussverbindungen von Gasen in α -CyD und das Stoffmengenverhältnis^[90]

Gas	$n(\text{Gas}):n(\alpha\text{-CyD})$
Cl ₂	0.30
O ₂	0.32
Kr	0.34
CO ₂	0.38
C ₂ H ₄	0.64
Xe	0.85
CH ₄	1.00
C ₂ H ₆	1.00
C ₃ H ₈	1.00
C ₄ H ₁₀	1.25

¹CyD-Koordinaten aus (6), DFT-Rechnung: B3LYP, def2-SVP, RI-Approximation

Daher ist ein CyD-Substratkomplex mit geeigneter Komplexbildungskonstante K_B zu wählen, wobei $K_B = \frac{[\text{CyD} \cdot \text{S}]}{[\text{CyD}][\text{S}]}$. Dabei kann für einige durch Cyclodextrine katalysierte Reaktionen auch die Michaelis-Menten-Kinetik gelten. Des Weiteren sind Inhibitionsmechanismen direkt übertragbar. Das Reaktionsschema 4.1 zeigt die wesentlichen Schritte einer durch Cyclodextrine katalysierten Reaktion eines Substratmoleküls S zu den Produkten P¹ und P².



Da Ammoniak für solche Reaktionen ein sehr gutes Lösungsmittel darstellt, weil es sowohl β -CyD als auch diverse organische Verbindungen gut lösen kann, war das Ziel in dieser Arbeit, durch Kristallisation von reinem β -CyD als Ammoniakat dessen Bindungsfähigkeit von Ammoniak in der Kavität und im extraanularen Raum zu beurteilen und ferner einen Beitrag zur strukturochemischen Datenbasis der Cyclodextrine zu liefern. Weiterhin sollte die Frage beantwortet werden, inwiefern Gastmoleküle in der Kavität gebunden werden, wenn Ammoniak als Lösungsmittel und im Festkörper als Solvatmolekül vorliegt und welche Auswirkung das auf die Wirt-Gast-Stöchiometrie im Festkörper hat. Dies ist für die Moleküle *p*-Cymol und (1R)-(+)-Campher gelungen. Insbesondere Campher ist dabei von Interesse,

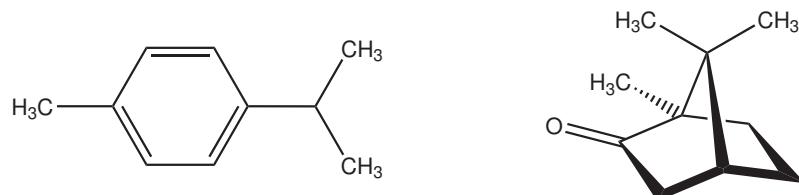


Abbildung 4.3 – Komplexe des β -CyD mit *p*-Cymol (links) und (1R)-(+)-Campher (rechts) konnten in flüssigem Ammoniak synthetisiert werden

da es ein biogener Inhaltsstoff von nicht-synthetischen Duftstoffen ist und die Anbindung an β -CyD einen für das Endprodukt retardierenden Effekt bezüglich der Campherfreisetzung hat.^[95,96]

Tabelle 4.2 – Erhaltene β -Cyclodextrinammoniakate und β -CyD-Komplexammoniakate

Verbindung	Raumgruppe	Zellvolumen [Å ³]	$\frac{n(\beta\text{-CyD})}{n(\text{Gast})}$	#
$\beta\text{-CyD} \cdot 35.5 \text{ NH}_3$	$P2_1$	4759.5(3)	—	(6)
$\beta\text{-CyD} \cdot 26.3 \text{ NH}_3$	$P2_1$	8455.8(3)	—	(7)
$\beta\text{-CyD} \cdot 25.5 \text{ NH}_3$	$C222_1$	16525.7(9)	—	(8)
$\beta\text{-CyD} \cdot 0.50 \text{ }p\text{-Cymol} \cdot 20 \text{ NH}_3$	$P2_12_12_1$	16515.0(10)	2.00	(9)
$\beta\text{-CyD} \cdot 0.79 \text{ Campher} \cdot 54 \text{ NH}_3$	$P2_12_12$	18623.5(17)	1.27	(10)

Auch *p*-Cymol kommt natürlich in der Umwelt vor. So entsteht es beispielsweise, wenn Teebaumöl – welches antimikrobielle Eigenschaften besitzt – Licht und Luftsauerstoff ausgesetzt wird. Dieser Prozess ist allerdings wegen der hautreizenden Wirkung des *p*-Cymols unerwünscht.^[97] Der Zusatz von β -Cyclodextrin zu Teebaumöl macht dieses laut Buschmann und Schollmeyer^[97] allerdings gegen Licht und Sauerstoff stabil. Über die Stabilisierungsmechanismen geben die Autoren hierbei keine Auskunft, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Oxidationsprozesse weiterhin stattfinden und lediglich das *p*-Cymol als Komplex^[98] mit β -CyD seine reizenden Eigenschaften gegenüber der Haut verliert. Tabelle 4.2 fasst die in dieser Arbeit erhaltenen β -Cyclodextrinverbindungen zusammen.

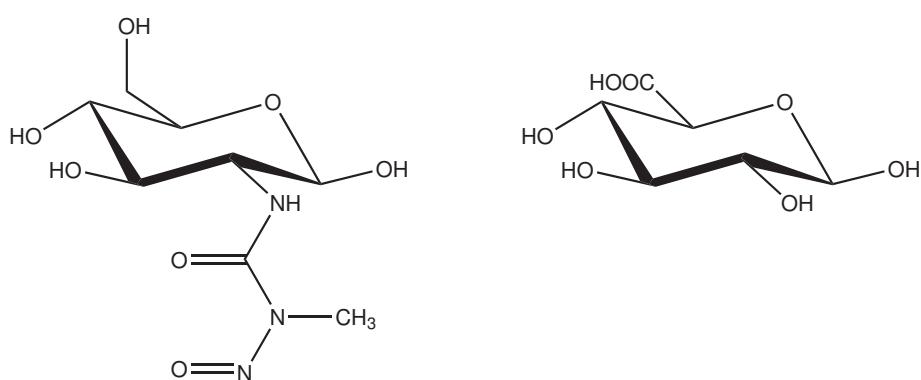


Abbildung 4.4 – Das Glucosamin Streptozocin (links) und β -D-Glucuronsäure (rechts)

Die Reduktionsexperimente an den Verbindungen Streptozocin und D-Glucuronsäure (siehe Abbildung 4.4) brachten die in Tabelle 4.3 angegebenen Verbindungen zu Tage. Streptozocin wirkt spezifisch toxisch auf die Langerhansschen Inseln in der Bauchspei-

Tabelle 4.3 – Erhaltene Verbindungen aus den Reduktionsexperimenten an Streptozocin und D-Glucuronsäure

Verbindung	eingesetztes Kohlenhydrat	#
RbH ₃ C-N=N=O	Streptozocin	(11)
Rb ₂ O ₂ · 2 NH ₃	D-Glucuronsäure	(12)
Rb ₂ O ₂ · RbNO ₂ · 3 NH ₃	D-Glucuronsäure	(13)

cheldrüse. Durch mehrmalige Injektion kleinerer Streptozocinmengen kann deren Funktion irreversibel geschädigt werden, was zu einer Insulitis mit nachfolgender Diabetes melitus führt.^[99] Aufgrund dieser Bedeutung sind Reaktionen an derartigen Verbindungen von generellem Interesse.

Auch die D-Glucuronsäure stellt als biogenes Substrat ein geeignetes Zielobjekt für das Verhalten in flüssigem Ammoniak dar, was die Deprotonierung und die Reduktion des Kohlenstoffgerüstes anbelangt, da im Hinblick auf Nachhaltigkeit dieses Lösungsmittel mit sehr geringem Energieaufwand aus den Ansätzen entfernt und vollständig rückgewonnen werden kann.

4.2 Synthese und Ausgangsverbindungen

Das Problem eines gewissen Wassergehaltes ist fast allen Kohlenhydraten inhärent. Bei den Versuchen mit Cyclodextrinen ist dies nicht von großer Bedeutung, da sich die Wasserspuren im Ammoniak verdünnen. Bei den Reduktionsexperimenten sind Wasserspuren allerdings unerwünscht, weil diese das Alkalimetall oxidieren. Aufgrund dessen wurden alle Kohlenhydrate (auch das β -Cyclodextrin) vor der Verwendung über Nacht am dynamischen Vakuum getrocknet. Auf diese Weise nicht entfernbare Wasserspuren wurden durch einen Alkalimetallüberschuss berücksichtigt.

p-Cymol und (1R)-(+)-Campher wurden direkt und ohne vorhergehende Reinigungsmaßnahmen eingesetzt. Tabelle 4.4 zeigt die eingesetzten Edukte und die jeweilige Stöchiometrie die zu den Verbindungen (6) bis (13) führten.

Tabelle 4.4 – Edukte und die zugehörigen Stöchiometrien zur Darstellung der jeweiligen Verbindungen

#	Edukte	Stöchiometrie
(6)	500 mg β -CyD + 5 mg NH_4Cl	4.7:1
(7)	500 mg β -CyD + 140 mg Phenolphthalein	1:1
(8)	500 mg β -CyD + 88 mg D-(+)-Camphersäure	1:1
(9)	500 mg β -CyD + 59 mg <i>p</i> -Cymol	1:1
(10)	500 mg β -CyD + 67 mg Campher	1:1
(11)	250 mg Streptozocin + 322 mg Rb	1:4
(12)	500 mg D-Glucuronsäure + 880 mg Rb	1:3.8
(13)	500 mg D-Glucuronsäure + 880 mg Rb	1:3.8

4.3 β -Cyclodextrin · 35.5 NH₃ (6)

4.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Titelverbindung wurde bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit^[100] beschrieben, soll an dieser Stelle jedoch nochmals erwähnt und kurz beschrieben werden, da sie einen wichtigen Beitrag zur Strukturchemie der Cyclodextrin-Ammoniakate darstellt. Die Darstellung erfolgte aus einer mit Ammoniumchlorid angesäuerten Lösung von β -Cyclodextrin in flüssigem Ammoniak. Die kristallographische Datensammlung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Kupferstrahlung (Gemini Ultra, Ruby-Detektor). Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Darstellung des Ansatzes erfolgte durch Einwaage von 500 mg (0.44 mmol) β -Cyclodextrin und 5 mg (0.09 mmol) Ammoniumchlorid und nachfolgende Kondensation einiger Milliliter flüssigen Ammoniaks. Nach einigen Wochen bei -36°C wurde der Ansatz bei -78°C gelagert, was zur Kristallisation von Verbindung (6) führte.

Tabelle 4.5 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (6)

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₈₄ H ₃₅₃ N ₇₁ O ₇₀	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	3475.0
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)
Elementarzelle	$a = 10.8387(5)$ Å $b = 29.3460(11)$ Å $c = 14.9892(4)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 93.348(3)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	4759.5(3)	Z, ρ (calc.) [g/cm ³]	2, 1.143
μ [mm ⁻¹]	0.866	F(000)	1713.0
Kristallgröße [mm]	0.3 × 0.3 × 0.3	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123(2)	Messgerät	Gemini Ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Cu-K _α , 1.5418	Röhrenspannung [kV]	40
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [°]	3.31 – 66.66
<i>hkl</i> -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-34 \leq k \leq 33$ $-17 \leq l \leq 15$		
Refl. all / indep.	21683 / 13014	R_{int}	6.06 %
Daten / Restr. / Par.	13014 / 0 / 1269	Compl. (66.66°)	97.9 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	9.69 %, 25.88 %	GooF S, Flack	1.045, 0.1(3)
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.78 %, 27.11 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.411 / -0.462

Die Struktur wurde mit dem Programm **SheIxD** in der Raumgruppe P2₁ gelöst. Eine chirale Raumgruppe ergibt sich zwingend aus dem eingesetzten Kohlenhydrat. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome konnten mit Auslenkungsparametern normaler Größe verfeinert werden.

Die Struktur wurde mit dem Programm **SheIxD** in der Raumgruppe P2₁ gelöst. Eine chirale Raumgruppe ergibt sich zwingend aus dem eingesetzten Kohlenhydrat. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome konnten mit Auslenkungsparametern normaler Größe verfeinert werden.

den, wohingegen dies bei den Stickstoffatomen nicht immer der Fall war, da diese insbesondere in der Ringkavität recht stark zur Fehlordnung neigen. Die Wasserstoffatome konnten zum Teil als Maxima in der Differenzfourierkarte bestimmt werden. In Fällen wo dies nicht möglich war wurden sie, sofern möglich, geometrisch konstruiert und mittels Rittermodell verfeinert. Im β -CyD ordnen drei Hydroxylgruppen fehl. Diese konnten mit folgenden Besetzungs faktoren verfeinert werden: O1/O1A (66 %/34 %), O2/O2A (66 %/34 %) und O3/O0AA (56 %/44 %). Ebenso ordnet das Stickstoffatom N9/N9A mit 26 %/74 % fehl und die Atome N5, N6 und N8 wurden jeweils mit einem Besetzungs faktor von 50 % verfeinert. Ähnliche Fehlordnungsprobleme sind bei strukturchemischen Untersuchungen von

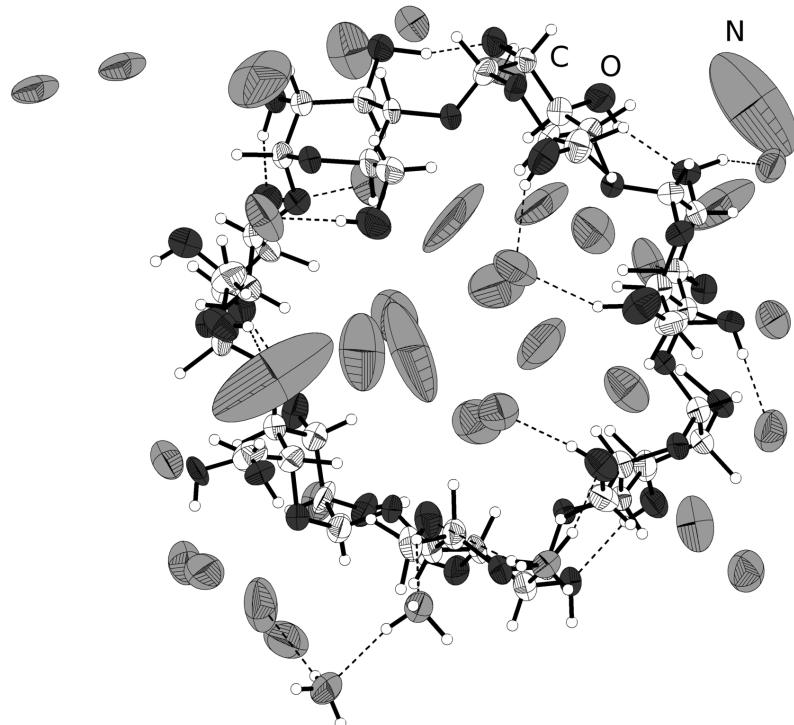


Abbildung 4.5 – Asymmetrische Einheit von (6). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Cyclodextrinfestkörpern die Regel, vor allem dann, wenn zusätzlich zu den Cyclodextrinringen noch kleinere Moleküle in der Struktur vorkommen. Beispielsweise betrifft dies auch die Wassermoleküle in der von Seidel & Koleva bestimmten Struktur des β -Cyclodextrin-10.41-Hydrats.^[101] Die Prüfung auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ. Abbildung 4.5 zeigt die asymmetrische Einheit der Verbindung (6).

4.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus einer β -Cyclodextrineinheit, die ihrerseits aus sieben zyklisch verknüpften Glucoseeinheiten aufgebaut ist. Die CyD-Ringe sind in der Struktur so angeordnet, dass sich entlang der kristallographischen a -Richtung Stapel bilden, wodurch die kanalartige Struktur in dieser Richtung zustande kommt. Die Kristallammoniakmoleküle nehmen sowohl Positionen innerhalb als auch außerhalb der CyD-Ringe ein. Dabei

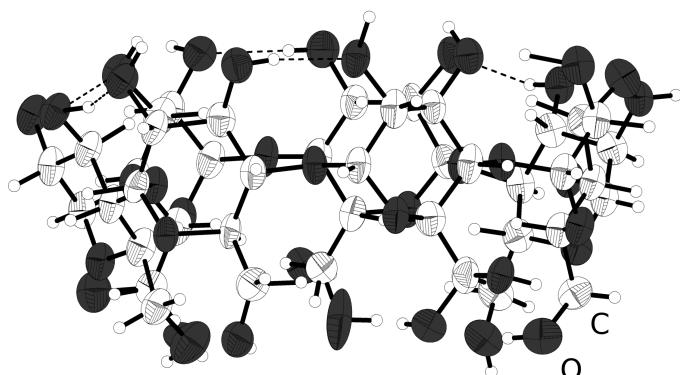


Abbildung 4.6 – Seitenansicht des CyD-Rings in (6). Die Ausprägung der konischen Form ist klar zu erkennen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50 %.

ist innerhalb der Ringe die Fehlordnung der Ammoniakmoleküle aufgrund des apolaren Charakters der Kavität höher als außerhalb. Diese hochenthalpische Situation ermöglicht allerdings den Austausch dieser, mit dem CyD schwach wechselwirkenden, NH_3 -Moleküle gegen geeignete Gastmoleküle, wie dies in den Verbindungen (9) und (10) der Fall ist. Der Cyclodextrinring zeigt in der Struktur deutlich die für diese Molekülspezies typische Konusform (siehe hierzu Abbildung 4.6). Die geometrischen Dimensionen des Rings sind

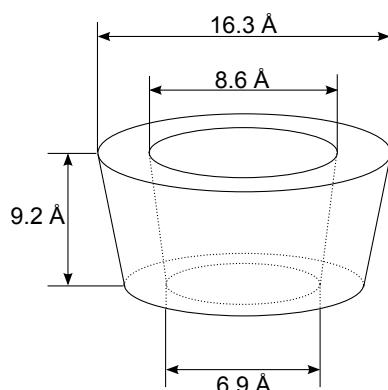


Abbildung 4.7 – Geometrische Dimensionen des CyD-Rings in (6)^[100]

in Abbildung 4.7 dargestellt. Dabei zeigt die breitere Öffnung des Rings eine leichte Aufweitung gegenüber den Literaturwerten. Dies kann einerseits an der im Allgemeinen recht mäßigen Datenqualität der in der Literatur bekannten Strukturen liegen, als auch daran, dass der recht hohe Ammoniakgehalt und die Dominanz von Wasserstoffbrückenbindungen an der breiteren Konusseite durch die leichte Drehung der Hydroxylgruppen zur Außenseite diese Verzerrung begünstigt.

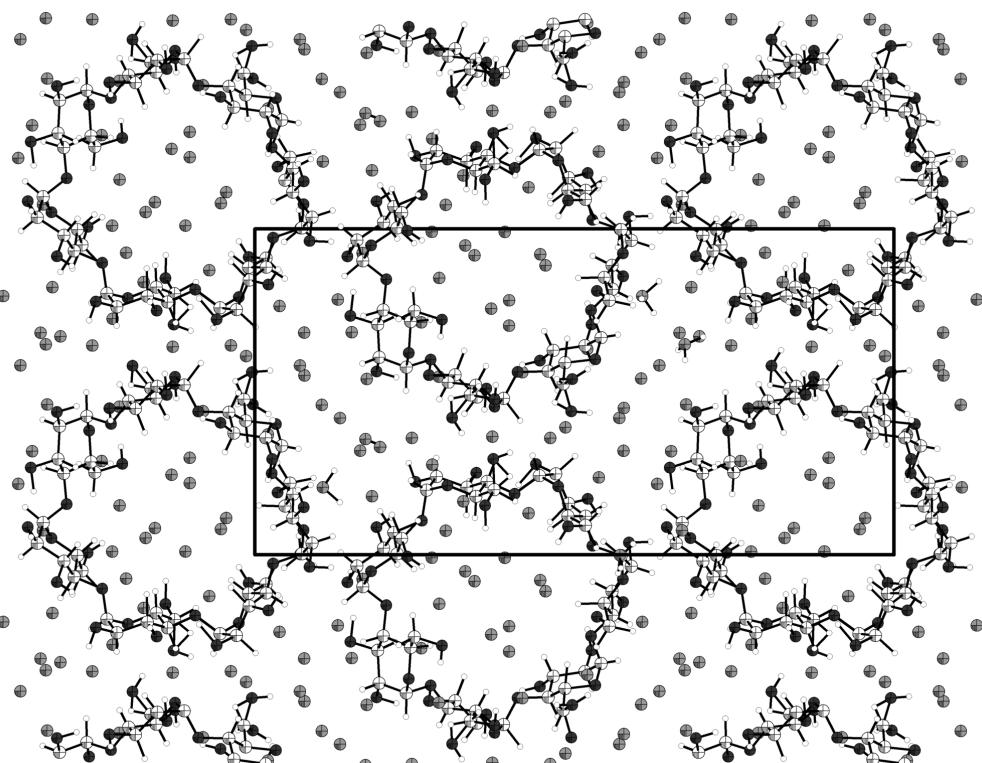


Abbildung 4.8 – Projektion der Elementarzelle und der unmittelbaren Umgebung entlang der kristallographischen *a*-Richtung. Isotrope Auslenkungsparameter. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingellipsoide: 50 %.

Eine Auffälligkeit, welche durch die Untersuchung der Cyclodextrinsolvate sichtbar wird, ist die Variabilität der Packungsbildung und die daraus resultierenden Kristallstrukturen. Dies scheint allerdings nicht unabhängig von der Präparationsmethode zu sein, da die Struktur von (6) nur aus mit NH₄Cl versetzen und sonst vollständig zusatzfreien Ansätzen kristallisiert. Die β -Cyclodextrinammoniakate, die zwar ebenfalls ohne Gastmolekül, dafür aber in einer anderen Festkörperstruktur kristallisieren, stammen aus Ansätzen, in denen stets eine weitere, als Gast geeignete Verbindung in Lösung vorhanden war. Siehe hierzu Verbindung (7) und (8) unter Kapitel 4.4 und 4.5. In (6) bilden die Cyclodextrinringe Stapel, die entlang der kristallographischen *a*-Richtung angeordnet sind (siehe Abbildung 4.8).

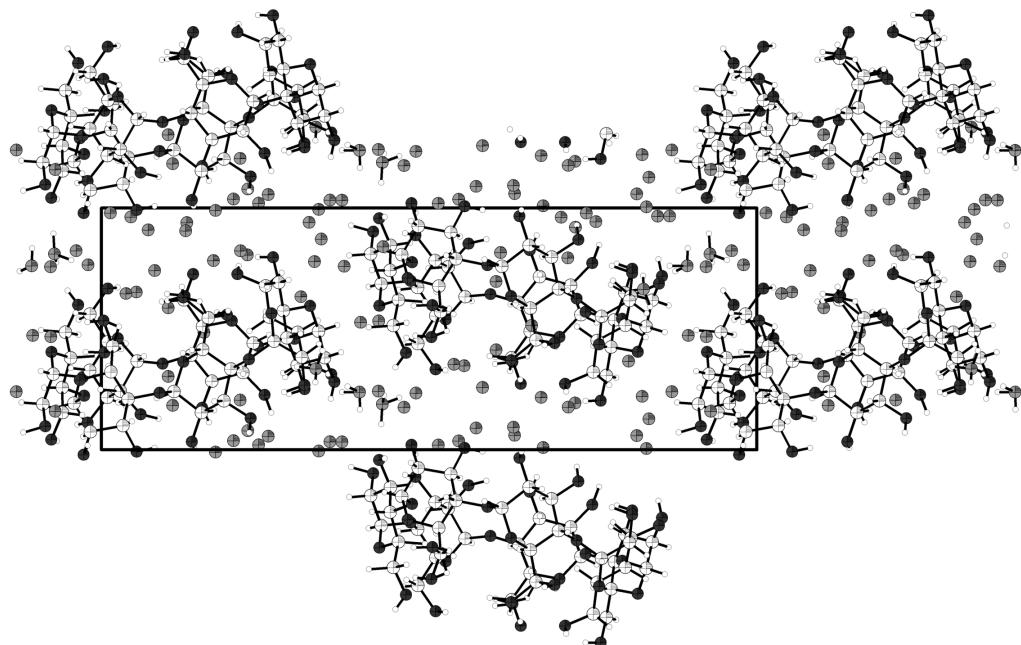


Abbildung 4.9 – Projektion der Elementarzelle und der unmittelbaren Umgebung entlang der kristallographischen c -Richtung. Isotrope Auslenkungsparameter. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide: 50 %.

Da die Ringe innerhalb des Stapels keine zur Stapelachse senkrechte Versetzung aufweisen (Abbildung 4.9), kommt es entlang von a zu keinem Überlapp der einzelnen Säulen.

Die Stapel bilden allerdings keine echten Kanäle in dem Sinne, dass das Kanalinnere von signifikant anderer Beschaffenheit wäre, als das Äußere, da sich dabei auch der Raum zwischen zwei CyD-Ringen bezüglich der a -Richtung unterscheiden müsste, wie es bei (10) der Fall ist. Abbildung 4.10 zeigt schematisch die Anordnung der einzelnen β -Cyclodextrinringe innerhalb der Packung zueinander. Wie in den nachfolgenden Kapiteln 4.4 und 4.5 gezeigt wird, ist auch diese relative Anordnung der Kohlenhydratzyklen ein Charakteristikum der jeweiligen Ammoniakate. In der Abbildung stehen die Kugeln mit kurzer Ringanbindung für die Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen C² und C³ und diejenigen mit gewinkelten Anbindung für die Hydroxymethylgruppe am C⁵-Atom².

In Festkörperstrukturen von Kohlenhydraten werden naturgemäß aufgrund der großen Anzahl an Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren zahlreiche H-Brücken gefunden.

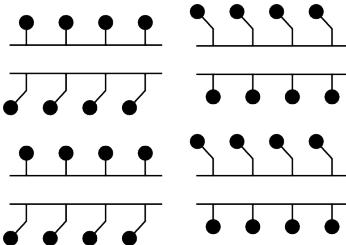


Abbildung 4.10 – Stapelung der CyD-Ringe innerhalb der Packung in (6)

²Die Benennung der Kohlenstoffatome erfolgt hier anhand der für Pyranosen üblichen Regeln.

Zwar tragen die Brücken einen gewissen Anteil an der freiwerdenden Gitterenergie bei der Kristallisation bei, die Ausbildung der Gesamtstruktur und insbesondere die Stapelung der Ringe entlang einer Achse scheint dadurch allerdings recht wenig beeinflusst zu werden, wie dies bei den anderen β -CD-Strukturen zu sehen ist. Die Tabelle 4.6 zeigt eine Übersicht

Tabelle 4.6 – Wasserstoffbrückenbindungen in β -Cyclodextrin · 35.5 NH₃ (6)

D	H	A	<i>d</i> (D–H) [Å]	<i>d</i> (H–A) [Å]	<i>d</i> (D–A) [Å]	\angle (D–H–A) [°]
O002	H002	O029	0.84	1.98	2.764(7)	154.5
O010	H010	N097	0.84	1.95	2.662(10)	141.8
O017	H017	O007	0.84	1.95	2.768(7)	165.1
O020	H020	N8	0.84	1.69	2.52(3)	167.6
O022	H022	N080	0.84	1.96	2.725(11)	151.4
O027	H027	O019	0.84	1.97	2.744(7)	152.5
O028	H028	O032	0.84	2.00	2.806(9)	160.1
O049	H049	N090	0.84	1.97	2.798(13)	168.6
O050	H050	N092	0.84	1.93	2.768(13)	175.4
O2A	H2A	N2	0.84	1.56	2.20(3)	130.6
O3	H3	N086	0.84	1.96	2.801(13)	174.1
O007	H007	N083 ¹	1.02(9)	1.69(9)	2.680(9)	161(7)
N036	H03C	O049	1.01(11)	2.16(11)	3.101(10)	154(8)
N036	H03D	O022	0.94(8)	3.01(8)	3.896(10)	157(6)
O019	H019	N066	1.18(7)	1.53(7)	2.664(9)	160(7)
O047	H047	N096	0.81(7)	2.01(7)	2.757(13)	153(7)
O021	H021	O010	1.00(9)	1.91(9)	2.841(8)	155(7)
O016	H016	O012	1.10(9)	1.68(9)	2.738(7)	160(8)
N080	H08B	N077	0.98(8)	2.21(8)	3.180(12)	169(6)

¹ $-X, 0.5 + Y, -Z$

über die wichtigsten Wasserstoffbrückenbindungen. Insgesamt zeigen die Längen und Winkel die für Ammoniakate typischen Werte.^[102] Auf eine nähere Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet, da dies für (6) bereits in der entsprechenden Arbeit^[100] geschehen ist.

4.4 β -Cyclodextrin · 26.25 NH₃ (7)

4.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (7) erfolgte gemäß Tabelle 4.4 durch Kristallisation aus einer Lösung von β -Cyclodextrin und Phenolphthalein. Die Intention dieses Ansatzes war die Einbringung des Phenolphthaleinmoleküls in den CyD-Wirt, da Inklusionsverbindungen des Triphenylmethanfarbstoffes bereits bekannt sind.^[103] Die Lösung war erwartungsgemäß intensiv violett gefärbt, was als Indikator der nicht erfolgten Aufnahme in den CyD-Ring interpretiert werden kann, da dies in der Regel unter Entfärbung der Lösung vonstatten geht. In der Kristallstruktur der farblos kristallisierten Verbindung war infolgedessen kein Phenolphthalein vorzufinden.

Tabelle 4.7 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (7)

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₂ H _{148.75} N _{26.25} O ₃₅	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1582.11
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)
Elementarzelle	$a = 15.3528(3)$ Å $b = 37.0421(7)$ Å $c = 15.4633(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.941(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	8455.8(3)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.243
μ [mm ⁻¹]	0.901	$F(000)$	3458.0
Kristallgröße [mm]	0.3 × 0.2 × 0.2	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123(2)	Messgerät	Gemini Ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Cu-K _α , 1.5418	Röhrenspannung [kV]	40
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [°]	3.20 – 58.93
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 16$ $-41 \leq k \leq 41$ $-14 \leq l \leq 16$		
Refl. all / indep.	49278 / 20603	R_{int}	3.96 %
Daten / Restr. / Par.	20603 / 1 / 2021	Compl. (58.93°)	85.0 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	6.44 %, 16.39 %	GooF S, Flack	0.976, -0.14(10)
R_1, wR_2 (alle Daten)	7.58 %, 17.02 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.75 / -0.29

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Kupferstrahlung (Gemini Ultra, Ruby-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Da die Streukraft des Kristalls außerordentlich gering war, liegt die Vollständigkeit der Daten bei einer Auflösung von 0.90 Å bei lediglich 85 %. Es wurde allerdings auf ein Abschneiden der Daten verzichtet, da der Verlust an

Daten bei kleinerer Auflösung Probleme bei der Strukturlösung bereitet hätte. Die Lösung erfolgte mittels **ShelXD** in der Raumgruppe *P2₁*. Tabelle 4.7 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten von (7).

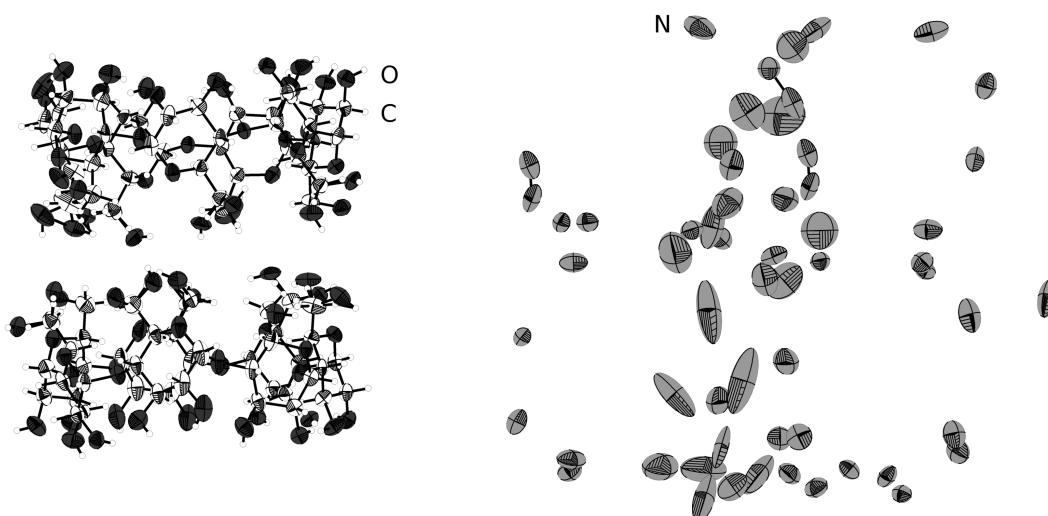


Abbildung 4.11 – Asymmetrische Einheit von (7). Links abgebildet ist der Kohlenhydratanteil, rechts der Kristallammoniak. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Wasserstoffatome wurden an den β -Cyclodextrinringen geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Eine Lokalisierung der H-Atome an den Ammoniakmolekülen war in der Differenzfourierkarte nicht möglich und die Lagen waren für eine geometrische Konstruktion nicht eindeutig. Für die Atompaare O30A/O30B und O35A/O35B wurde ein EADP-Constraint verwendet. Von allen vorhandenen Hydroxylgruppen ordnen folgende neun fehl und wurden gesplittet: O10A/O10B, O15A/O15B, O20A/O20B, O30A/O30B, O35A/O35B, O45A/O45B, O50A/O50B, O65A/O65B und O70A/O70B. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

4.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei β -Cyclodextrin-Einheiten, die direkt übereinander gestapelt sind. Weiterhin sind 26.25 Ammoniakmoleküle vorhanden (siehe Abbildung 4.11). Die Ammoniakmoleküle sind in der Abbildung rechts dargestellt, wobei die Cyclodextrinringe ausgeblendet sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stickstoffatome im Inneren der Ringe deutlich größere Schwingungsellipsoide besitzen, da im intraanularen Raum die geringe Polarität zu weniger stark gebundenen Ammoniakmolekülen führt.

Die β -CyD-Ringe weisen analoge geometrische Eigenschaften auf, wie sie bereits unter (6) beschrieben wurde. Das Cyclodextrinmolekül zeigt zwar eine leichte Beweglichkeit hinsichtlich einer konischen Verformung oder einer Verdrehung auf, allerdings können diese Verzerrungsmuster in den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen nicht in ausgeprägter Form beobachtet werden.^[89] Dies liegt auch daran, dass bei den reinen Solvatstrukturen die Solvatammoniakmoleküle recht homogen verteilt sind und diese durch ihre Größe auch keine besonderen sterischen Ansprüche aufweisen. Von den vierzehn zueinanderstehenden Hydroxymethyleinheiten zweier β -CyD-Einheiten sind neun fehlgeordnet. Dies entspricht einem Anteil von 64 % und ist selbst für Cyclodextrine verhältnismäßig hoch. Allerdings zieht die Rotation einer solchen beweglichen Seitenkette durch die unmittelbare Umgebung zu weiteren Hydroxymethylgruppen deren Folgebewegung unmittelbar nach sich und wird durch die Kopf-an-Kopf-Anordnung jeweils zweier Ringe auch auf den benachbarten Ring übertragen.

Die Anordnung der Kohlenhydratringe ist in (7) nicht identisch zur Stapelung in (6) und wird in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. In diesem Fall zeigen jeweils alternierend die Hydroxymethylgruppen an den C⁵-Atomen und daraus folgend auch die Hydroxylgruppen an den C²- und C³-Atomen zueinander. Dies kann als Hinweis dafür gesehen werden, dass es keine besondere Bevorzugung der einen oder der anderen Ringstapelung gibt.

In Abbildung 4.13 ist die Stapelung der einzelnen Ringe dargestellt, wobei links die Projektion der Struktur entlang der kristallographischen *a*- und rechts entlang der kristallographischen *c*-Richtung dargestellt ist. Die Ammoniakmoleküle wurden nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Links ist deutlich die Versetzung der Ringe zu erkennen, wobei immer zwei übereinanderliegende Ringeinheiten gleichzeitig versetzt werden. Durch diesen Umstand bedingt lassen sich die daran beteiligten Ringe zu einer Dimereneinheit zusammenfassen. In der Projektion entlang *c* ist eine derartige Versetzung nicht beobachtbar. Eine erklärende Ableitung dieser Stapelung aus strukturchemischen Merkmalen ist im vorliegende Fall nicht möglich und es gehört zur konstitutiven Eigentümlichkeit makromolekularer Entitäten, eine gewisse Bandbreite an Ordnungsmöglichkeiten im festen Zustand aufzuweisen. Allerdings zeigt ein Blick auf das in Abbildung 4.14 dargestellte elektrostatische Potential an der den Hydroxymethylgruppen abgewandten β -Cyclodextrinseite eine deutlich zu Tage tretende Inhomogenität in Hinblick auf die perimetrale Verteilung desselbi-

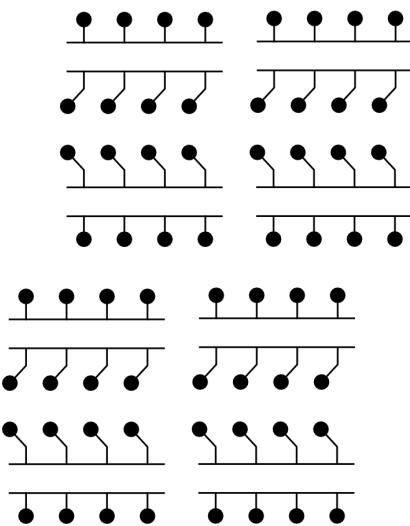


Abbildung 4.12 – Stapelung der CyD-Ringe innerhalb der Packung in (7)

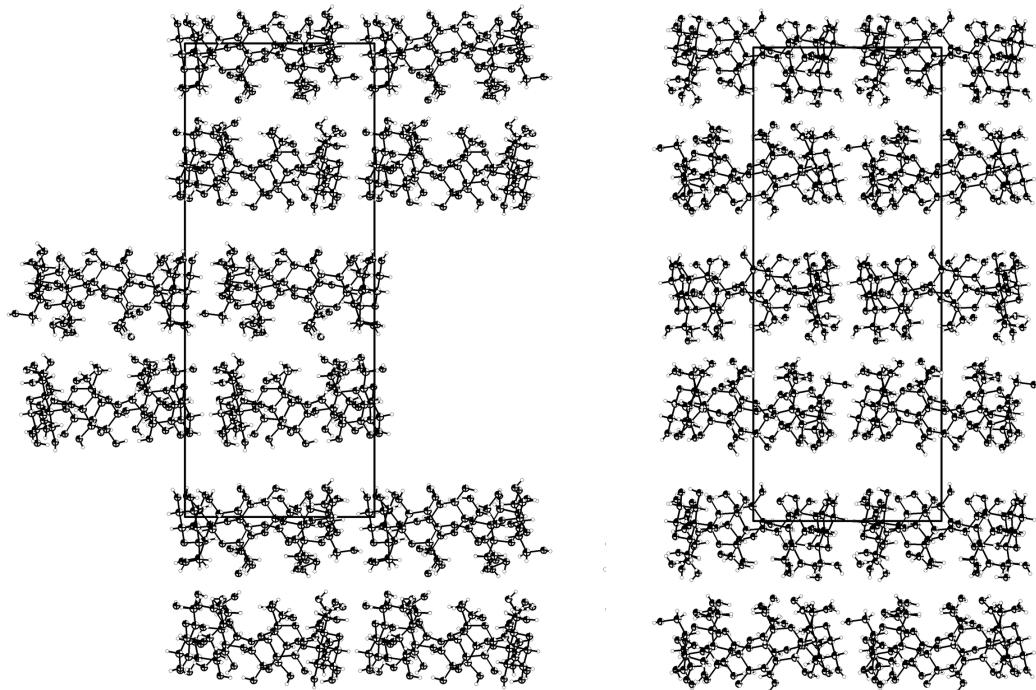


Abbildung 4.13 – Stapelung der β -CyD-Ringe im Festkörper. Links: Projektion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen a -Richtung; rechts: Projektion entlang c . Die Stickstoffatome der Ammoniakmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der isotropen Schwingungsellipsoide: 50 %.

gen, sodass in der Konsequenz die Verschiebung durch einen elektrostatischen Einrastpunkt in Form eines lokalen energetischen Minimums zu erklären gelingt.

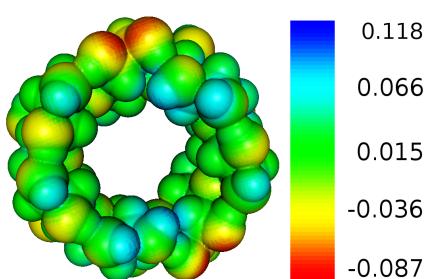


Abbildung 4.14 – Elektrostatisches Potential an der den Hydroxymethylgruppen abgewandten Seite des CyD-Rings

Abbildung 4.15 zeigt die Projektion entlang der kristallographischen b -Richtung mit der deutlich zu erkennenden Stapelpackung. Trotz des leichten Versatzes in den Ebenen senkrecht zu b ergeben sich dennoch Kanäle in derselben Richtung. Insgesamt erscheint die Flächenpackung der Säulen recht dicht und die Ammoniakmoleküle füllen hauptsächlich Zwischenräume auf. Trotz der fehlenden Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen können in der Struktur O–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen lokalisiert werden. Diese sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die dabei beobachtbaren Bindungslängen und -winkel liegen genau im Bereich der erwarteten Werte. Die H-Brücken verbinden dabei sowohl einzelne Hydroxylgruppen innerhalb eines β -Cyclodextrinmoleküls als auch zwischen zwei einzelnen Ringeinheiten.

Insgesamt bestätigt die Struktur, dass der Erhalt zweier verschiedener kristalliner Formen derselben Verbindung aus einer Lösung auch vom Vorhandensein einer weiteren nicht kristallisierenden Komponente in Lösung abhängig sein kann.

Tabelle 4.8 – Wasserstoffbrückenbindungen in β -Cyclodextrin · 26.25 NH₃ (7)

D	H	A	<i>d</i> (D–H) [Å]	<i>d</i> (H–A) [Å]	<i>d</i> (D–A) [Å]	\angle (D–H–A) [°]
O17	H17	O13	0.82	2.05	2.849(7)	166.3
O13	H13	O17	0.82	2.11	2.849(7)	149.3
O47	H47	O43	0.82	1.98	2.744(7)	154.4
O67	H67	O63	0.82	1.99	2.779(8)	161.0
O25	H25	O42	0.82	2.72	3.314(7)	131.3
O25	H25	O52	0.82	2.05	2.723(8)	138.6
O22	H22	O18	0.82	1.88	2.684(7)	166.6
O18	H18	O22	0.82	1.88	2.684(7)	164.7
O3	H3	O7	0.82	1.94	2.738(9)	165.5
O58	H58	O62	0.82	1.99	2.799(7)	168.1
O40	H40A	O54 ¹	0.82	2.80	3.349(7)	126.5
O40	H40A	O55 ¹	0.82	1.90	2.686(8)	161.1
O38	H38A	O42	0.82	1.94	2.738(8)	163.9
O68	H68	O37	0.82	2.00	2.746(8)	150.9
O35B	H35B	O14 ¹	0.82	2.77	3.353(8)	129.4
O35B	H35B	O15B ¹	0.82	1.99	2.675(8)	141.2
O50B	H50B	O642	0.82	2.83	3.402(9)	128.7
O50B	H50B	O65B ²	0.82	1.92	2.673(10)	153.3
O65A	H65A	O10A	0.82	2.21	2.74(2)	122.8
O10A	H10C	O65A	0.82	2.02	2.74(2)	146.3

¹ +X, +Y, -1 +Z ² -1 +X, +Y, +Z

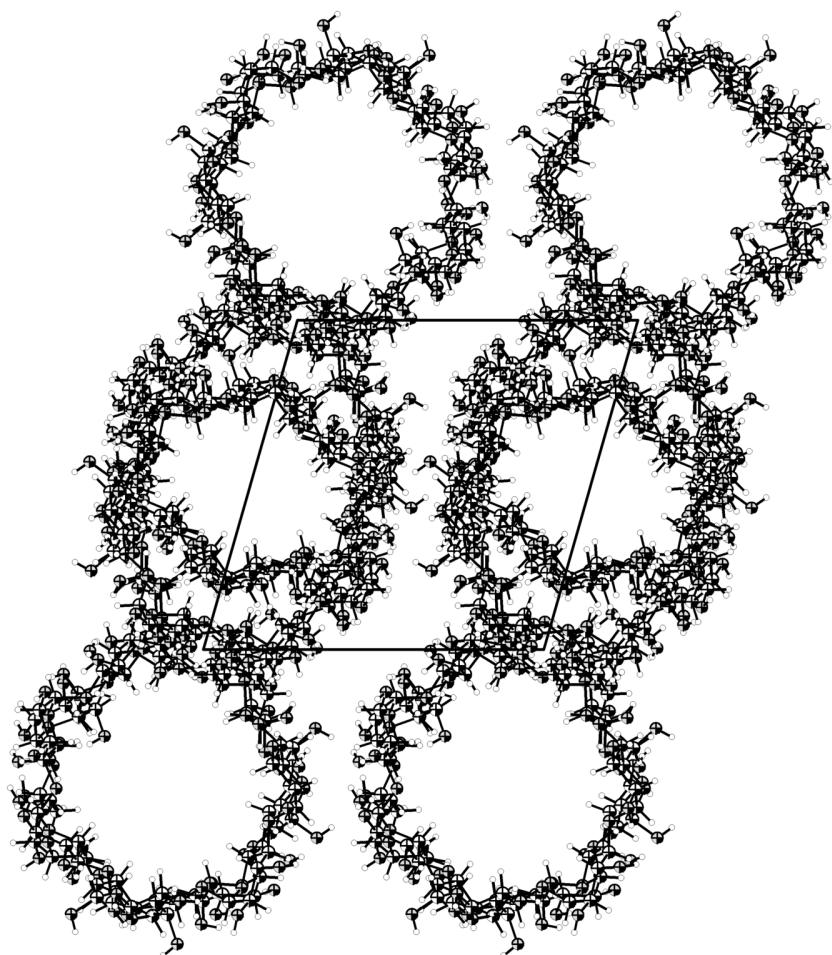


Abbildung 4.15 – Stapelung der β -CyD-Ringe im Festkörper und Projektion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *b*-Richtung. Die Ammoniakmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der isotropen Schwingungsellipsoide: 50 %.

4.5 β -Cyclodextrin · 25.5 NH₃ (8)

4.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (8) erfolgte gemäß Tabelle 4.4 durch Kristallisation aus einer Lösung von β -Cyclodextrin und Camphersäure. Ebenso wie bei (7) war die Intention bei diesem Ansatz die Bildung eines Gast-Wirt-Komplexes, da die geometrischen Dimensionen des Camphermoleküls den Einschluss in das β -Cyclodextrin ermöglichen. Die Lösung war farblos und die beteiligten Substanzen gingen rasch in Lösung. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Nach einigen Wochen waren kleine farblose Kristalle an der Wand des Schlenkgefäßes zu erkennen, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 4.9 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (8)

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₂ H _{146.5} N _{25.5} O ₃₅	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1493.02
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	C ₂₂₂₁ (Nr. 20)
Elementarzelle	$a = 18.8727(5)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$	
	$b = 24.0041(9)$ Å	$\beta = 90^{\circ}$	
	$c = 36.4787(10)$ Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	16525.7(9)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	8, 1.200
μ [mm ⁻¹]	0.105	$F(000)$	6247.0
Kristallgröße [mm]	0.1 × 0.2 × 0.4	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.11 – 23.53
<i>hkl</i> -Bereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-26 \leq k \leq 23$ $-40 \leq l \leq 40$		
Refl. all / indep.	34624 / 12161	R_{int}	3.95 %
Daten / Restr. / Par.	12161/0/1040	Compl. (23.53°)	99 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	6.47 %, 16.97 %	GooF S, Flack	1.085, -0.0(4)
R_1, wR_2 (alle Daten)	7.48 %, 17.99 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [e · Å ⁻³]	0.37 / -0.39

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde mittels Multiscan-Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Streukraft des Kristalls ist typisch für Cyclodextrinverbindungen. Allerdings wurde in diesem Fall eine Vollständigkeit der Daten von 99 % bei einer Auflösung von 0.89 Å erreicht. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XD** in der Raumgruppe C₂₂₂₁. Tabelle 4.9 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten von (8).

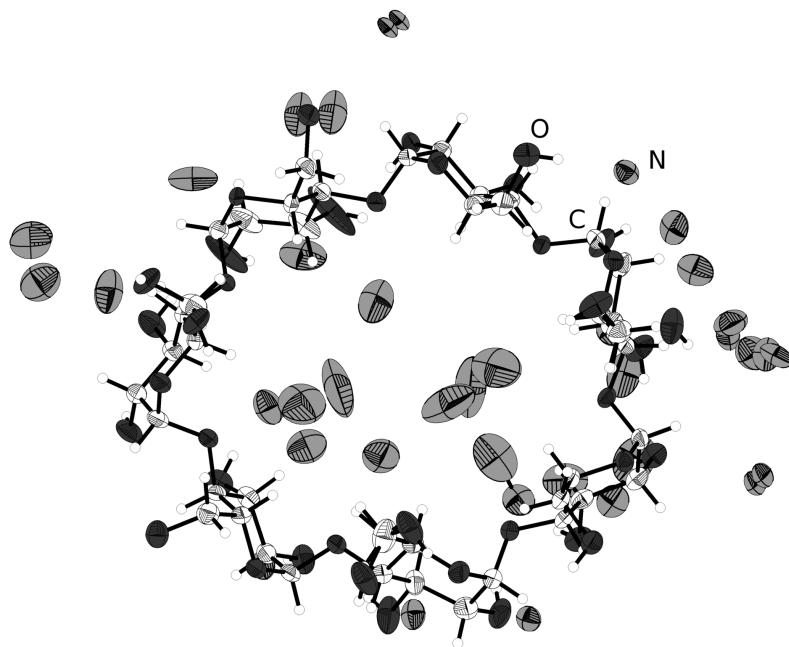


Abbildung 4.16 – Asymmetrische Einheit von (8). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Wasserstoffatome konnten am β -Cyclodextrinring geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert werden. Die Wasserstoffatompositionen an den Ammoniakmolekülen konnten nicht eindeutig aus der Differenzfourierkarte entnommen werden. Zwar gab es bei der Analyse der Differenzfourierkarte Maxima in der Nähe der Stickstoffatome, doch waren diese nicht gut genug ausgeprägt um eine sichere Zuordnung zu Wasserstoffatomen zu ermöglichen. Für die Atompaare O24/O24A, O34/O34A, N7/N4, N14/N15, N17/N18, N29/N30 und N35/N36 wurde ein EADP-Constraint verwendet. Von allen vorhandenen Hydroxylgruppen ordnen die Folgenden fehl und wurden gesplittet: O9/O9A, O24/O24A und O34/O34A. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

4.5.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine β -Cyclodextrin-Einheit und 25.5 Ammoniakmoleküle (siehe Abbildung 4.16). Auch hier ist zu erkennen, dass die intraanularen Ammoniakmoleküle größere Schwingungsellipsoide aufweisen, als dies bei denjenigen der Fall ist, die sich außerhalb des Rings befinden. Allerdings ist dies in dieser Struktur im Vergleich zu den bereits diskutierten Strukturen (6) und (7) deutlich weniger stark ausgeprägt.

Im Gegensatz zu den β -CyD-Einheiten in (6) und (7) sind die in dieser Struktur vorliegenden Ringe leicht zu einer Ellipse verzerrt. Von den sieben vorhandenen Hydroxymethylgruppen an den C⁵-Atomen ordnen drei Stück fehl. Dies ist ein Anteil von 43 % und liegt damit unterhalb des entsprechenden Anteils bei (7). Zwar zeigen auch in (8) die Hydroxymethylgruppen zueinander, die Ringe sind allerdings stärker versetzt, sodass eine kooperative Bewegung der Seitenketten unwahrscheinlicher wird.

Die β -Cyclodextrinringe sind im vorliegenden Fall erneut nach einem alternativen Stapelschema angeordnet. Ringe mit gleicher sterischer Ausrichtung sind in Ebenen parallel zu *ab* angeordnet und in jeder zweiten Schicht entlang *a* versetzt (siehe hierzu Abbildung 4.17).

Die hier gefundene Struktur konnte ausschließlich beim Zusatz von D(+)-Camphersäure gefunden werden. Darüber hinaus konnten auch keine Kristalle isoliert werden, welche die in (6) und (7) beschriebene Zellmetrik aufwiesen. Dadurch kann auch in diesem Fall ein gewisser Einfluss des zugesetzten Gastmoleküls auf die Ausbildung des kristallinen Festkörpers nicht ausgeschlossen werden. In Abbildung 4.18 ist die Stapelung der einzelnen

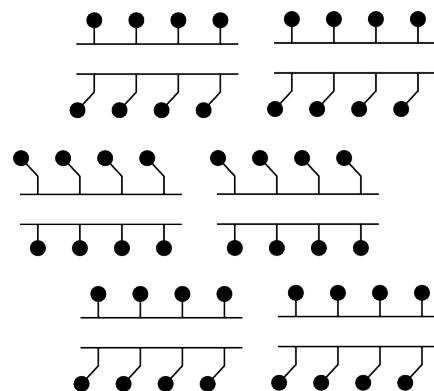


Abbildung 4.17 – Stapelung der CyD-Ringe innerhalb der Packung in (8)

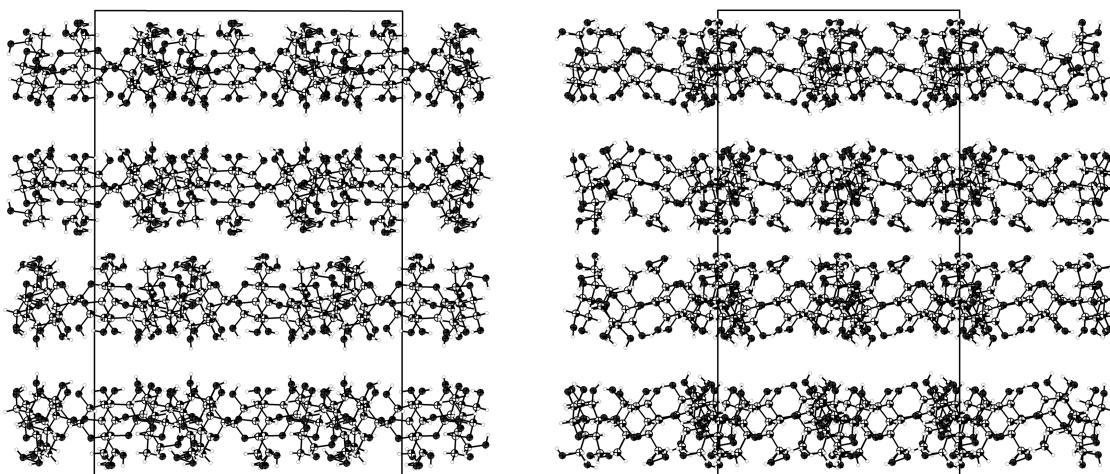


Abbildung 4.18 – Stapelung der β -CyD-Ringe im Festkörper. Links: Projektion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *a*-Richtung; rechts: Projektion entlang *b*. In Abbildung 4.19 ist die Stapelung in *c*-Richtung gezeigt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der isotropen Schwingungsellipsoide: 50 %.

Ringe dargestellt, wobei links die Projektion der Struktur entlang der kristallographischen *a*- und rechts entlang der kristallographischen *b*-Richtung dargestellt ist. Es ist klar die

Versetzung der Moleküle innerhalb der *ab*-Ebene zu erkennen, die in der Projektion keine Zwischenräume erkennen lässt. In direktem Zusammenhang mit der Versetzung der Cy-

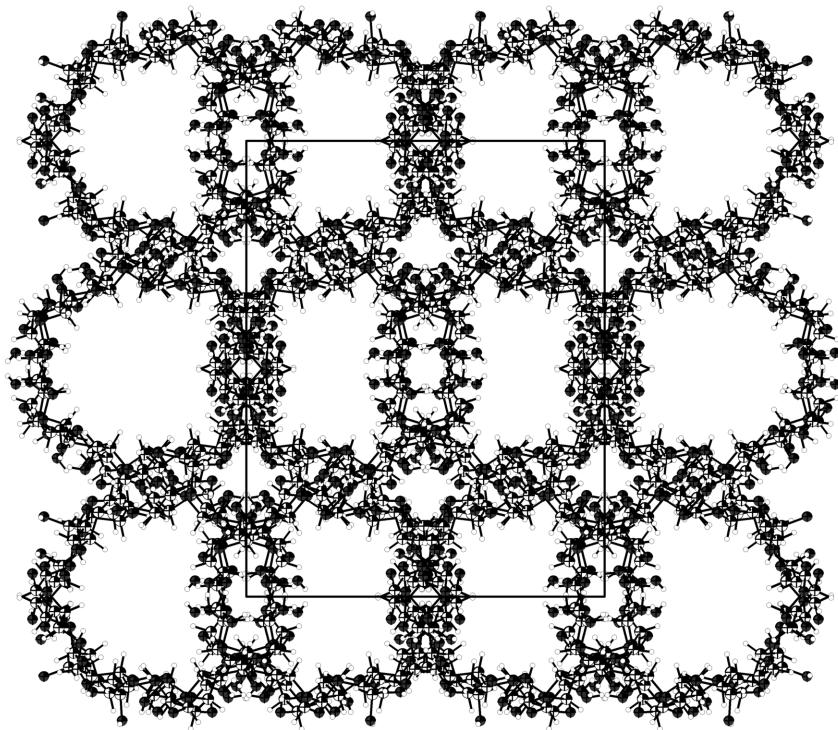


Abbildung 4.19 – Stapelung der β -CyD-Ringe im Festkörper und Projektion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *c*-Richtung. Die Ammoniakmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der isotropen Schwingungsellipsoide: 50 %.

clodextrineinheiten steht auch der Ammoniakgehalt, der im Falle der Verbindung (6) bei fehlender Ringversetzung mit 35.5 Kristallammoniakmolekülen am höchsten ist und in (8) bei gleichzeitig höchster Versetzung sein Minimum mit 25.5 NH₃-Molekülen erreicht. Genau wie bei (7) und der dort beschriebenen Inhomogenität des elektrostatischen Potentials an der Ringoberfläche (siehe hierzu Abbildung 4.14) ist auch hier ein derartiger Beitrag nicht auszuschließen.

Eine Lokalisierung der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen war nicht eindeutig möglich. Auch hier stellt sich die Frage nach dem Grund, warum trotz der eher gering ausgeprägten Fehlordnung der Ammoniakmoleküle deren Wasserstoffatome nicht auffindbar sind. Unter Miteinbeziehung der Ergebnisse aus (6) und (7) zeigt sich, dass die in der Struktur auffindbaren Ammoniakmoleküle immer Kontakt zu zahlreichen weiteren Solvatmolekülen haben. Durch das Vorhandensein von Kohlenhydraten und deren intrinsischer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen können mehrere, energetisch

recht eng beieinanderliegende Formen von H-Brückennetzen auftreten, die wahrscheinlich nur durch unterschiedliche Konnektivitäten unterscheidbar sind. Aus kristallographischer Sicht ist dieser Situation im vorliegenden Fall allerdings nicht beizukommen, wodurch an dieser Stelle nur die O–H···O-Bindungen aufgeführt werden. Diese sind in Tabelle 4.10 dargestellt. Die dabei beobachtbaren Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsreich.

Tabelle 4.10 – Wasserstoffbrückenbindungen in β -Cyclodextrin · 25.5 NH₃ (8)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
O12	H12	O18	0.82	1.91	2.713(7)	166.2
O13	H13	O7	0.82	1.93	2.729(6)	163.6
O4	H4	N22	0.82	1.86	2.677(7)	174.7
O3	H3	N5 ¹	0.82	2.74	3.48(3)	150.4
O3	H3	N7	0.82	1.91	2.72(3)	169.9
O14	H14	N23	0.82	1.84	2.656(8)	173.5
O28	H28	N12	0.82	1.91	2.712(9)	166.0
O2	H2	N5	0.82	2.60	3.254(18)	137.3
O2	H2	N7 ¹	0.82	2.44	3.20(2)	155.2
O23	H23	O17	0.82	1.91	2.721(8)	167.9
O7	H7	N9	0.82	1.94	2.684(7)	150.8
O27	H27	N10	0.82	1.83	2.647(8)	171.5
O8	H8	O2	0.82	2.00	2.822(7)	173.8
O22	H22	N12 ²	0.82	2.56	3.311(9)	153.5
O33	H33	O27	0.82	1.97	2.721(9)	151.4
O17	H17	N13	0.82	2.31	3.101(11)	161.1
O24A	H24C	N31	0.82	1.85	2.634(11)	159.3
O9	H9A	N19	0.82	2.25	2.946(17)	142.4
O9A	H9AA	N25	0.82	2.28	3.04(5)	154.5

¹ $1-X, +Y, 1/2-Z$ ² $-X, +Y, 1/2-Z$

4.6 β -Cyclodextrin · 0.5 p-Cymol · 19.3 NH₃ (9)

4.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (9) erfolgte, wie in Tabelle 4.4 angegeben, durch Kristallisation aus einer Lösung von β -CyD und p-Cymol, die in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 vorlagen. Die Dimensionen des p-Cymols und dessen verhältnismäßig hohe Apolarität machen es zu einem geeigneten Gastmolekül für β -Cyclodextrin. Die Lösung der Edukte war farblos. β -CyD ging recht schnell in Lösung, p-Cymol war schwerer löslich. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Nach einigen Wochen waren deutlich blockförmige farblose Kristalle an der Schlenkrohrwand zu erkennen, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 4.11 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (9)

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₇ H _{134.9} N _{19.3} O ₃₅	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1530.80
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Elementarzelle	$a = 18.8825(6)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$	
	$b = 24.1326(7)$ Å	$\beta = 90^{\circ}$	
	$c = 36.2424(15)$ Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	16515.0(10)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	8, 1.231
μ [mm ⁻¹]	0.886	$F(000)$	6656.0
Kristallgröße [mm]	0.1 × 0.1 × 0.1	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	10.01 – 51.53
<i>hkl</i> -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-24 \leq k \leq 24$ $-34 \leq l \leq 36$		
Refl. all / indep.	101434 / 42510	R_{int}	6.4 %
Daten / Restr. / Par.	42510/0/1811	Compl. (51.53°)	99 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	8.22 %, 21.18 %	GooF S, Flack	1.000, -0.07(15)
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.62 %, 22.38 %	$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.59 / -0.33

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Kupferstrahlung (SuperNova, Atlas-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Erneut war auch hier das Abbrechen einer signifikanten Reflexintensität bei 0.98 Å zu beobachten. Reflexdaten mit kleinerer Auflösung wurden aus der Reflexdatei entfernt. Tabelle 4.11 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten von (9).

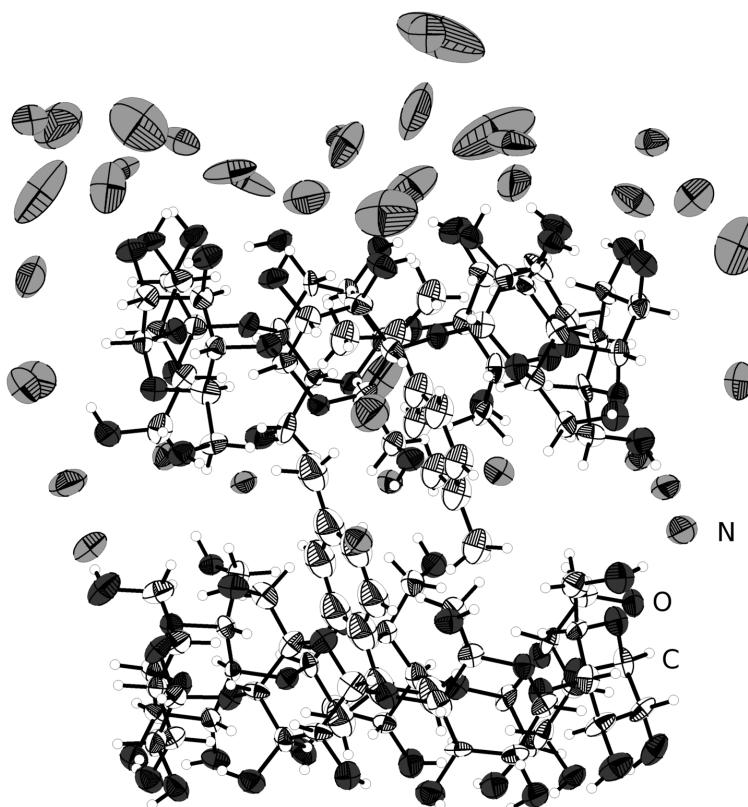


Abbildung 4.20 – Asymmetrische Einheit von (9). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei der Aufnahme der Reflexe auf dem Diffraktometer zeigte sich das Vorliegen einer multikristallinen Probe bestehend aus zwei Komponenten. Die zwei Orientierungsmatrizen sind um 75.37° entlang $0.0021 \ 0.0043 \ -1.0000$ verkippt. Die Strukturlösung erfolgte auch hier mit dem Programm **ShelXD** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ unter Zuhilfenahme der HKLF4-Reflexdatei. Nach den ersten Verfeinerungsschritten wurde die HKLF4-Datei gegen die HKLF5-Datei mit den Reflexen beider Komponenten ersetzt und ein Batch-Scale-Factor von 0.5 als Startwert gegeben. Die finale Verfeinerung ergab ein Verhältnis der zwei Komponenten von 37:63.

Die kristallographische Behandlung der Wasserstoffatome erfolgte durch geometrische Konstruktion an den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen des β -Cyclodextrinrings. Wie auch in den vorher betrachteten Verbindungen konnten die Wasserstoffatompositionen an den Ammoniakmolekülen nicht eindeutig aus der Differenzfourierkarte entnommen werden. Für folgende Gruppen an Atomen wurde jeweils ein EADP-Constraint verwendet: C85 – C94 und C95 – C104. Bemerkenswert bei dieser Verbindung ist, dass bei keiner der vorliegenden Hydroxylgruppen eine Fehlordnung festzustellen ist. Der Grund hierfür ist aller Wahrscheinlichkeit nach die starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydroxylgruppen und den Ammoniumketten.

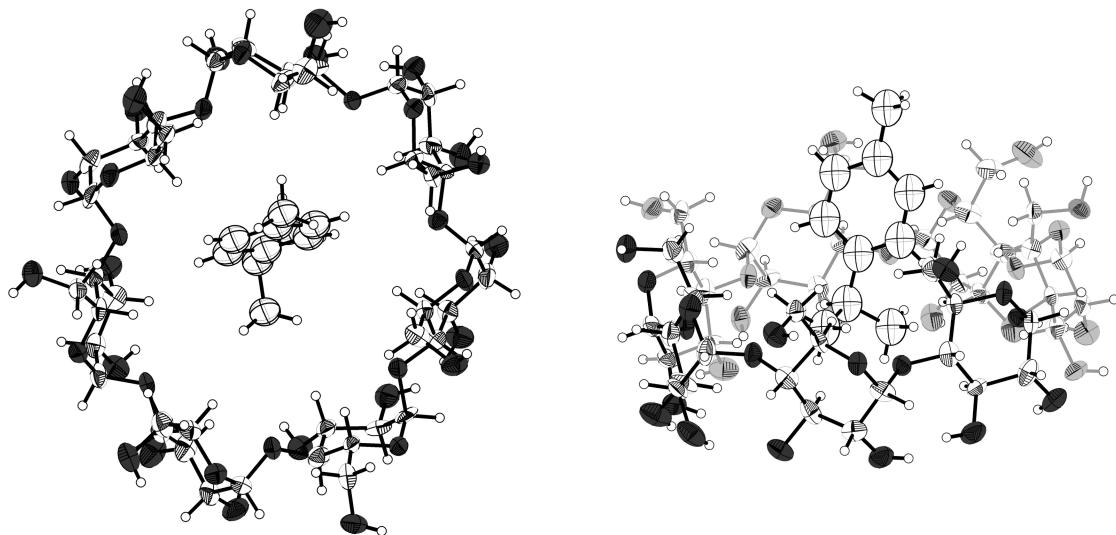


Abbildung 4.21 – β -Cyclodextrineinheit mit eingeschlossenem *p*-Cymol. Darstellung der Schwingsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

lichkeit nach im Vorliegen des *p*-Cymols als Gastmolekül zu sehen. Nach der Verfeinerung des Cyclodextringerüstes war in der Differenzfourierkarte deutlich die Elektronendichte des *p*-Cymols erkennbar. Durch die nur mäßig hohe Auflösung des Experiments konnte durch freie Verfeinerung der Atomkoordinaten des Gastmoleküls keine zufriedenstellende Molekülgeometrie erhalten werden. Die weitere Verfeinerung erfolgte unter Zuhilfenahme eines Rigid-Body-Modells des *p*-Cymols, welches an beiden unabhängigen Positionen mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert wurde. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

4.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe hierzu Abbildung 4.20) besteht aus jeweils zwei β -Cyclodextrin- und zwei *p*-Cymolmolekülen, wodurch $Z' = 2$ gilt. Die Ringe sind dabei so zueinander angeordnet, dass die Hydroxymethylgruppen im Bereich zwischen den beiden β -CyD-Molekülen anzutreffen sind. Innerhalb dieser dimeren Ringeinheit ist insgesamt ein *p*-Cymolmolekül eingeschlossen, wobei es zwei unterschiedliche kristallographische Positionen besetzt, die zu jeweils 50 % besetzt sind. Die *p*-Cymolmoleküle zeigen zueinander Inversionsymmetrie, jedoch ist diese mit der Chiralität der CyD-Moleküle nicht vereinbar, da diese enantiomerenrein in der Struktur vorkommen. Die im Kristall vorhandenen Ammoniakmoleküle befinden sich nicht im Inneren der Kohlenhydratringe, wie dies bei allen vorhergehenden Verbindungen der Fall war, sondern sind ausschließlich außerhalb des Dimers anzutreffen.

Bei der Untersuchung der genauen Lage des *p*-Cymols fällt auf, dass die Isopropylgruppe deutlich im Inneren des CyD-Rings lokalisiert ist und der 4-Methyl-Phenylrest eine Position an der CyD-Krone einnimmt (Abb. 4.21). Betrachtet man das elektrostatische Potential³ in Abbildung 4.22, erklärt dessen negativer und somit verhältnismäßig polarer Anteil am aromatischen Ring die Präferenz zu einer polareren Umgebung. Zwar sind die absoluten Ladungen nicht besonders hoch und liegen betragsmäßig deutlich unter 0.06, allerdings steht die experimentell bestimmte Lage dazu nicht im Widerspruch. Das der Strukturbeschreibung zugrunde liegende Modell geht von der Annahme

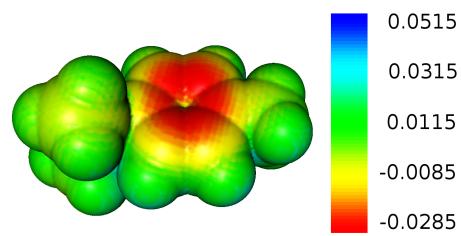


Abbildung 4.22 – Elektrostatisches Potential an der van-der-Waals-Oberfläche des *p*-Cymols

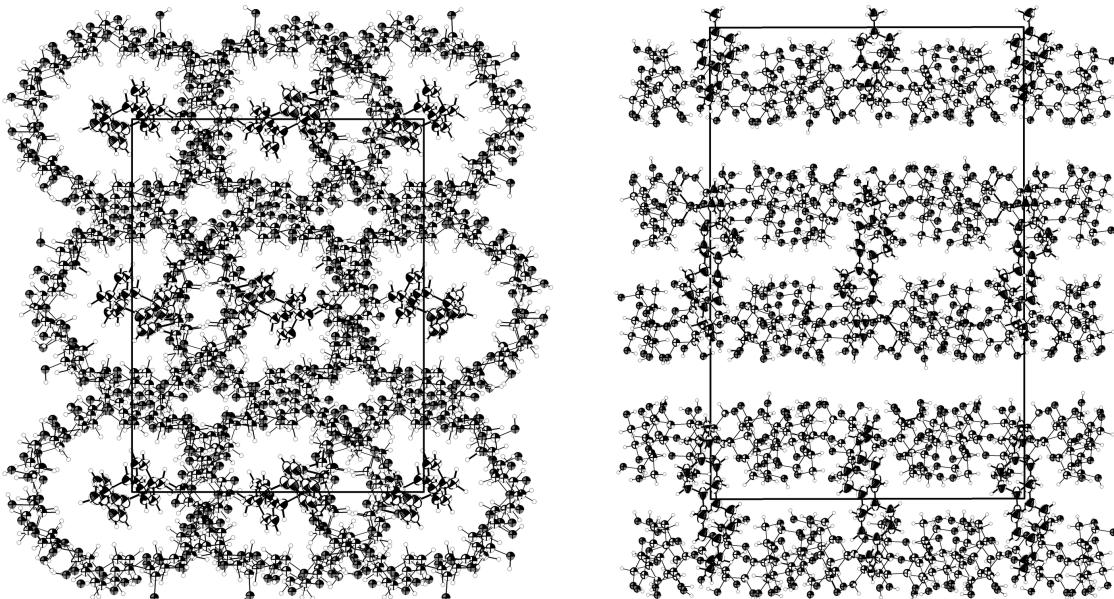


Abbildung 4.23 – Stapelung der β -Cyclodextrinringe und der darin eingeschlossenen *p*-Cymoleinheiten. Links die Projektion entlang der kristallographischen *c*-Richtung, rechts entlang *a*. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atome der CyD-Ringe wurden isotrop dargestellt.

einer 50 %igen Besetzung der beiden Positionen für das *p*-Cymol innerhalb der Struktur aus. Aufgrund der Datenqualität ließ sich keine exaktere Bestimmung der Besetzung durchführen, da bereits die Verfeinerung der Gastmoleküle nur mit einem Rigid-Body-Modell sinnvoll erfolgen konnte. Dadurch bleibt der genauere Grund für die Unterbesetzung unbestimmt, obwohl beide Moleküle an den gefundenen Positionen nebeneinander vorliegen

³DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-SVP, RI-Approximation

können. Weiterhin lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob die Besetzung der beiden unabhängigen Lagen alternierend erfolgt, oder ob sich doppelt besetzte Dimereneinheiten mit leeren abwechseln. Anzunehmen ist eine Abhängigkeit der Besetzungsfaktoren von der Stoffmengenkonzentration des *p*-Cymols in der Lösung.

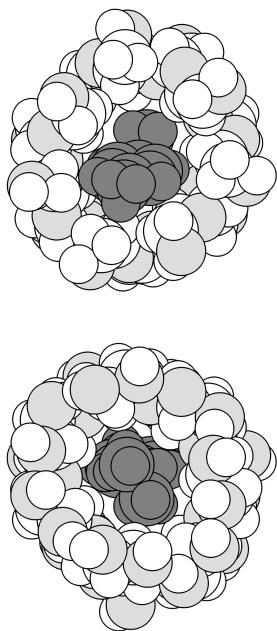


Abbildung 4.24 – Kalottendarstellung des Wirt-Gast-Komplexes in (9)

durch Minimierung der Coulombenergie fest an der gefundenen Position sitzt.

Tabelle 4.12 – Ausgewählte Abstände und Winkel in (9)

1	2	<i>d</i> (1–2) [Å]	\angle (Ebene/Ebene) [°]
Cent ¹	Cent ²	4.416(3)	
Cent ³	Cent ⁴	9.210(5)	
Ebene ¹	Ebene ²		10.39(6)
Ebene ³	Ebene ⁴		1.44(8)
Ebene ²	Ebene ⁴		103.9(2)
Ebene ¹	Ebene ³		109.3(2)

¹ C95, C96, C97, C98, C99, C100

² C85, C86, C87, C88, C89, C90

³ O12, O17, O2, O14, O6, O31, O48

⁴ O15, O8, O25, O10, O34, O23, O27

Durch das stete Vorhandensein eines *p*-Cymolbodensatzes kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationsverhältnisse in Ammoniak nicht weiter zugunsten eines höheren Sättigungsgrades verschoben werden können. Durch die Kristallisation von (9) kann allerdings gezeigt werden, dass die Ausbildung und die Struktur eines Wirt-Gast-Systems nicht beliebig flexibel ist. Die Stapelung der einzelnen Ringeinheiten ist in Abbildung 4.23 gezeigt, wobei links die Projektion der Struktur entlang der kristallographischen *c*- und rechts entlang der *a*-Richtung dargestellt ist. Die Ammoniakmoleküle sind in der Abbildung der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Entlang *c* bilden sich Kanäle, die wiederum aus den bereits oben genannten Dimeren bestehen. Trotz der Kanäle kommt es zu keiner Fehlordnung des *p*-Cymol entlang *c*. Die in der Abbildung rechts vorliegenden freien Zwischenräume sind von Ammoniakmolekülen besetzt. Abbildung 4.24 zeigt den Wirt-Gast-Komplex in Kalottendarstellung von beiden Seiten des β -Cyclodextrinmoleküls. Auch hier wird deutlich, dass das *p*-Cymol-Molekül keinen bedeutenden Spielraum hinsichtlich der Bewegung in kristallographischer *c*-Richtung hat und

Tabelle 4.12 zeigt eine Übersicht über ausgewählte Abstände und Winkel in (9). Konstruiert man durch die Sauerstoffatome der glykosidischen Bindungen der jeweiligen β -Cyclodextrinringe die Ausgleichsebenen, so sind deren Centroide 9.210(5) Å weit voneinander entfernt. Konstruiert man auch in den *p*-Cymol-Molekülen die Ausgleichsebene durch den aromatischen Teil, so sind diese Ebenen zu den der CyD-Ringe um jeweils etwas über 100° verkippt. Die an den aromatischen Teil des *p*-Cymols grenzenden Kohlenstoffatome der Isopropylreste kommen in beiden Fällen fast genau auf der glycosidischen Sauerstoffausgleichsebene zu liegen, wobei die Centroide der beiden *p*-Cymol-Moleküle 4.416(3) Å weit entfernt liegen. Dies bestätigt die Hypothese einer recht deutlich definierten elektrostatischen Landschaft mit genau festgelegten Gastpositionen für das zu inkludierende Molekül.

Tabelle 4.13 – Wasserstoffbrückenbindungen in β -Cyclodextrin · 0.5 *p*-Cymol · 19.3 NH₃ (9)

D	H	A	d(D–H) [Å]	d(H–A) [Å]	d(D–A) [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
O9	H9	O4 ¹	0.84	2.63	3.199(12)	126.7
O9	H9	O67 ¹	0.84	1.99	2.728(12)	145.4
O13	H13	O42	0.84	1.91	2.747(13)	175.0
O20	H20	O38	0.84	1.99	2.779(14)	156.7
O22	H22	O1 ²	0.84	2.68	3.220(12)	123.6
O22	H22	O65 ²	0.84	1.91	2.725(13)	162.9
O30	H30	O21 ¹	0.84	2.90	3.414(12)	121.8
O30	H30	O60 ¹	0.84	1.84	2.662(13)	165.4
O33	H33	O37	0.84	1.92	2.740(13)	164.2
O35	H35	O49 ²	0.84	1.94	2.689(12)	148.6
O39	H39	O50	0.84	1.96	2.722(12)	149.8
O40	H40	O70	0.84	2.05	2.874(13)	168.0
O55	H55	O58	0.84	1.94	2.767(13)	170.0
O56	H56	O53	0.84	1.95	2.748(13)	158.3
O59	H59A	O63	0.84	2.03	2.754(14)	144.0
C56	H56B	O4	0.99	2.79	3.511(16)	130.1
O63	H63	O59	0.84	2.00	2.754(14)	148.7
O65	H65	O22 ³	0.84	2.15	2.725(13)	125.2
C65	H65B	O21	0.99	2.63	3.505(16)	147.3
C66	H66B	O29	0.99	2.67	3.494(16)	140.5
O69	H69A	O52	0.84	2.06	2.685(14)	131.3

¹ $-1/2 + X, 5/2 - Y, -Z$ ² $-1/2 + X, 3/2 - Y, -Z$ ³ $1/2 + X, 3/2 - Y, -Z$

Die in dieser Verbindung auftretenden O–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 4.13 aufgeführt. Eine individuelle Diskussion einzelner Brücken kann an dieser Stelle nicht erfolgen, da die Wasserstoffatome geometrisch konstruiert wurden und an den Ammoniakmolekülen die H-Atome nicht gefunden werden konnten. Dennoch entsprechen sie in ihrer Charakteristik den für diese Verbindungsklasse typischen Bindungen.

4.7 β -Cyclodextrin · 0.79 (1R)-(+)-Campher · 22.5 NH₃ (10)

4.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (10) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von β -CyD und (1R)-(+)-Campher, die in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 vorlagen (siehe hierzu Tabelle 4.4). Wie bereits das bei der Synthese von (9) eingesetzte *p*-Cymol zeigt sich (1R)-(+)-Campher als ein für die Inklusion in einen β -Cyclodextrinring geeignetes Molekül. Hierbei wurden vorrangig die geometrischen Dimensionen und der geringfügig vorhandene polare Charakter der Carbonylgruppe als Auswahlkriterium herangezogen. Die Lösung der Edukte war farblos, wobei β -CyD und (1R)-(+)-Campher beiderseits gut löslich waren. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Nach einigen Wochen waren deutlich stäbchenförmige farblose Kristalle an der Wand des Schlenkgefäßes zu erkennen, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 4.14 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (10)

Kristallographische Daten			
Summenformel	C _{99.7} H _{300.3} N ₄₅ O _{71.6}	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	3138.74
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 (Nr. 18)
Elementarzelle	$a = 31.3881(18)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$	
	$b = 31.2064(16)$ Å	$\beta = 90^{\circ}$	
	$c = 19.0131(9)$ Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	18623.5(17)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.119
μ [mm ⁻¹]	0.096	$F(000)$	6600.0
Kristallgröße [mm]	0.04 × 0.10 × 0.30	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.10 – 21.97
<i>hkl</i> -Bereich	$-33 \leq h \leq 33$ $-19 \leq k \leq 32$ $-19 \leq l \leq 19$		
Refl. all / indep.	55361 / 22550	R_{int}	11.62 %
Daten / Restr. / Par.	22550/0/1944	Compl. (21.97°)	99 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	9.83 %, 24.55 %	GooF S , Flack	1.032, -0.1(10)
R_1, wR_2 (alle Daten)	16.7 %, 29.88 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.11 / -0.97

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Wie schon vorher als Eigenheit dieser Klasse von Verbindungen wahrnehmbar, war auch hier das Abbrechen einer signifikanten Reflexintensität bei knapp

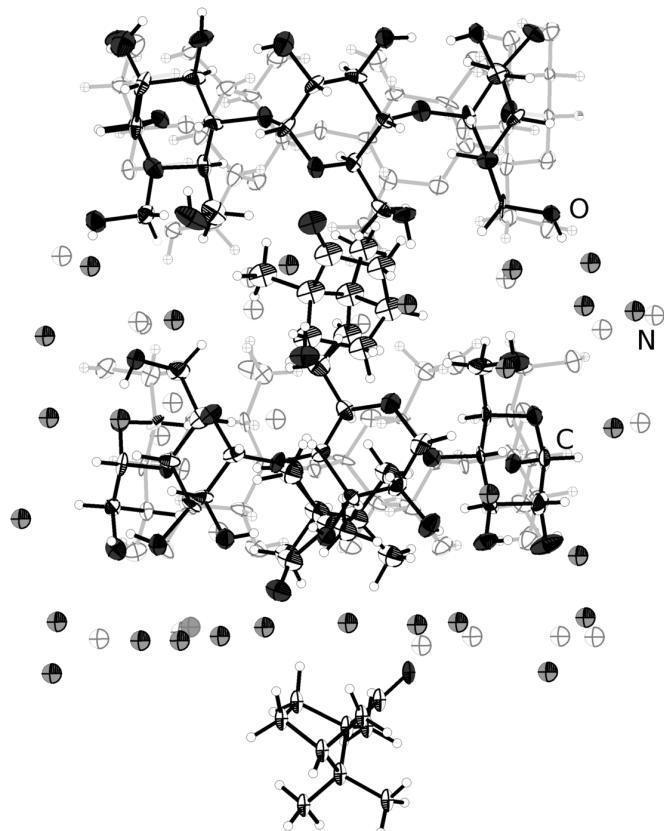


Abbildung 4.25 – Asymmetrische Einheit von **(10)**. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Im Hintergrund befindliche Atome sind hell und Stickstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit isotrop dargestellt.

unterhalb von 0.95 Å zu beobachten. Reflexdaten mit kleinerer Auflösung wurden aus der Reflexdatei entfernt. Tabelle 4.14 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten von **(10)**.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXD** in der Raumgruppe *P2₁2₁2*. Die kristallographische Behandlung der Wasserstoffatome erfolgte durch geometrische Konstruktion an den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen des β-Cyclodextrinrings. Wie auch in den vorher betrachteten Verbindungen, konnten die Wasserstoffatompositionen an den Ammoniakmolekülen nicht eindeutig aus der Differenzfourierkarte entnommen werden. Für folgende Gruppen an Atomen wurde jeweils ein EADP-Constraint verwendet: O71/C85 – C94, O73/C105 – C114, O72/C5/C95 – C104, C46/C47 und C73/C74/C75. Wie bei Verbindung **(9)** bereits angemerkt, tritt auch in diesem Fall bei keiner der Hydroxylgruppen an den β-Cyclodextrinringen Fehlordnung auf. Auch hier kann der Grund im Vorliegen des (1R)-(+)-Camphers als Gastmolekül gesehen werden. Nach der Verfeinerung des Cy-

clodextringerüstes war in der Differenzfourierkarte deutlich die Elektronendichte des (1R)-(+)-Camphermoleküls erkennbar. Im Gegensatz zu (9) war hier kein Rigid-Body-Modell zur Verfeinerung notwendig, auch wenn sich wegen der Unterbesetzung der Gastmoleküle die Anwendung von EADP-Constraints als nützlich erwies. Die Verfeinerung ergab ein Modell, das für zwei der drei kristallographischen Positionen des (1R)-(+)-Camphers einen Besetzungsfaktor von 0.5 und für eine Position einen Faktor von 0.57 vorsieht. Alle drei Positionen können gleichzeitig besetzt werden, da die Abstände zwischen den Camphermolekülen ausreichend groß sind. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

4.7.2 Strukturbeschreibung

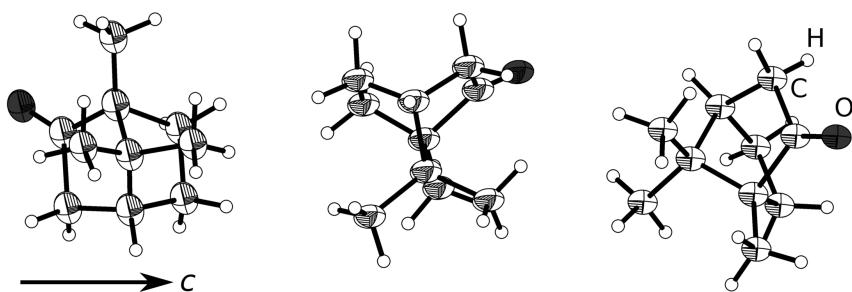


Abbildung 4.26 – Anordnung der drei kristallographisch unabhängigen (1R)-(+)-Camphermoleküle entlang der kristallographischen *c*-Richtung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung (10) besteht aus zwei β -Cyclodextrineinheiten, deren Hydroxymethylgruppen zueinander stehen, sowie 1.57 (1R)-(+)-Camphermolekülen, die sich auf drei kristallographisch unabhängige Positionen aufteilen, sowie insgesamt 45 Kristallammoniakmolekülen (siehe hierzu Abbildung 4.25). Bezüglich der Summenformel ergibt sich $Z' = 2$. Die in der Struktur anzutreffenden Camphermoleküle sind stets innerhalb der CyD-Ringkanäle lokalisiert. Dies steht im Einklang mit der Erwartung und ist analog zu der bei (9) gemachten Beobachtung. Anders als dort ergibt sich bei der hier diskutierten Struktur allerdings keine diskrete Einheit, die man herausgreifen kann. Die Camphermoleküle nehmen die ihnen innerhalb der CyD-Kanäle zur Verfügung stehenden Plätze ein, wenn auch die Besetzung der einzelnen Positionen nie vollständig ist. Die Anordnung der Gastmoleküle zueinander ist in Abbildung 4.26 gezeigt. Es ist klar ersichtlich, dass die Abstände der individuellen Positionen so groß ist, dass eine höhere Besetzung möglich wäre.

Wie bei (9) – dort jedoch die Polarität des Phenylringes betreffend – ebenfalls beobachtbar, zeigt die Lage der Camphermoleküle eine leichte Präferenz bezüglich der Carbonyl-

einheit. Diese ist signifikant aus dem apolaren Inneren der Ringe ausgelagert und befindet sich in unmittelbarer Umgebung zu den polaren Ringkronen. Durch die größeren Dimensionen verglichen mit *p*-Cymol ist diese Lokalisierung allerdings nicht so deutlich ausgeprägt.

Die Untersuchung des elektrostatischen Potentials basierend auf DFT-Rechnungen⁴ unterstützt diese Beobachtung. Abbildung 4.27 zeigt das Potential auf der van-der-Waals-Oberfläche. Die Beträge des elektrostatischen Potentials sind betragsmäßig unterhalb von 0.08 und damit in derselben Größenordnung wie die Potentiale des *p*-Cymols. Deutlich erkennbar ist allerdings die exponierte Lage der Carbonylgruppe, wohingegen die Bereiche mit positivem Potential stärker verteilt und weniger nach außen hin exponiert liegen. Diese Exposition des negativ polarisierten Molekülteils stützt die obig ausgeführte experimentelle Beobachtung zur Lage des Gastes innerhalb der Wirtsstruktur. Durch

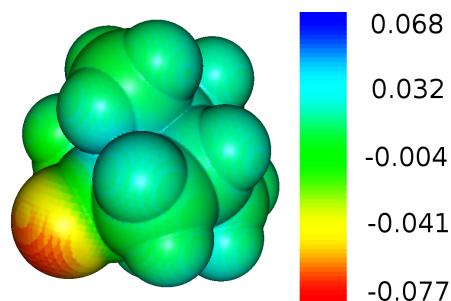


Abbildung 4.27 – Elektrostatisches Potential an der van-der-Waals-Oberfläche des (1R)-(+)-Camphermoleküls

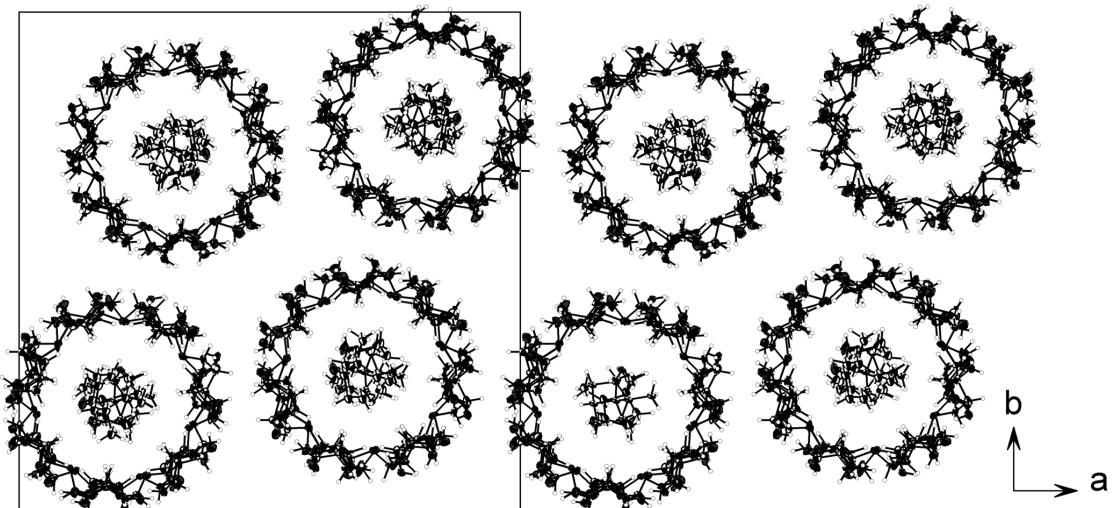


Abbildung 4.28 – Stapelung der β -Cyclodextrinringe und der darin eingeschlossenen (1R)-(+)-Camphermoleküls entlang der kristallographischen *c*-Richtung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Stickstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

die fast äquidistante lineare Anordnung der Camphermoleküle und deren höheren Raumspruch kommt es, wie bereits oben erwähnt, zu keiner Kompartimentierung innerhalb eines

⁴DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-SVP, RI-Approximation

Stapels. Dadurch ist eine Versetzung einzelner Kompartimente unmöglich und dies führt zu einer deutlich ausgeprägteren Kanalbildung entlang der kristallographischen *c*-Richtung. Abbildung 4.28 zeigt die Kanalstruktur der β -CyD-Ringe und die darin befindlichen Camphermoleküle. Die Ammoniakmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

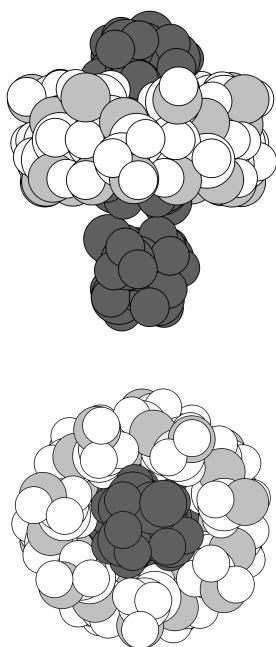


Abbildung 4.29 – Kalottendarstellung des Wirt-Gast-Komplexes

Vom strukturellen Gesichtspunkt der Kanalbildung zeigt die Verbindung (10) die meiste Ähnlichkeit mit Verbindung (6), in der die Stapelung der CyD-Ringe ebenfalls überlappfrei erfolgt. Weiterhin erlaubt die Größe des (1R)-(+)-Camphers keinerlei radiale Auslenkung innerhalb der Kanäle. Im Gegensatz zum *p*-Cymol, bei dem noch eine Verkippung möglich ist, füllt Campher den Hohlraum nahezu vollständig aus. Abbildung 4.29 zeigt die Kalottendarstellung des Wirt-Gast-Komplexes. Der Kalottenradius entspricht dem van-der-Waals-Radius. In der obigen Bildhälfte ist ferner die Aneinanderreihung der Camphermoleküle zu erkennen. Durch diese Betrachtung scheint mit dem (1R)-(+)-Camphermolekül fast das Maximum an radialer Ausdehnung erreicht zu sein, was die Aufnahmefähigkeit des CyD-Rings anbelangt.

Tabelle 4.15 zeigt die Abstände der Carbonylsauerstoffatome zu den Ausgleichsebenen durch die Hydroxylgruppen an den Kronen der CyD-Moleküle, zu denen sie am nächsten benachbart sind. Mit deutlich unter 1.5 Å lässt sich der bereits weiter oben durch elektrostatische Überlegungen begründete Befund der Lagepräferenz quantifizieren.

Die Kristallstruktur enthält 22.5 Kristallammoniakmoleküle pro β -Cyclodextrinring, was recht typisch für die vorliegende Verbindungsklasse ist. Wie bei den vorangegangenen CyD-Verbindungen konnten auch in diesem Fall keine Wasserstoffatome lokalisiert werden. Auch

Tabelle 4.15 – Ausgewählte Abstände und Winkel in (10)

1	2	<i>d</i> (1–2) [Å]
Ebene ¹	O71	1.393(17)
Ebene ³	O72	1.32(2)
Ebene ²	O73	0.08(2)

¹ O38, O39, O43, O44, O48, O49, O53, O54, O58, O59, O63, O64, O68, O69

² O3, O4, O8, O9, O13, O14, O18, O19, O23, O24, O28, O29, O33, O34

³ O37, O42, O47, O52, O57, O62, O67

die geometrische Konstruktion ist nicht sinnvoll, da eine eindeutige Lage der H-Atome nicht zweifelsfrei bestimmt werden kann. Die Solvensmoleküle nehmen in (10) Positionen weitgehend außerhalb der CyD-Stapel ein und separieren diese voneinander. Die Lokalisation an den Kronen ist zwar gegeben, jedoch nur peripher.

Das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen ist auch in dieser Verbindung zu einem hohen Maße gegeben, jedoch können diese aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen und den geometrisch konstruierten Atomen an den Hydroxylgruppen nicht detailliert diskutiert werden. Tabelle 4.16 zeigt allerdings eine Übersicht über die O–H···O-Brücken innerhalb der CyD-Ringe, da diese dennoch als typisch angesehen werden können.

Tabelle 4.16 – Wasserstoffbrückenbindungen in β -Cyclodextrin · 0.79 (1R)-(+)-Campher · 22.5 NH₃

D	H	A	<i>d</i> (D–H) [Å]	<i>d</i> (H–A) [Å]	<i>d</i> (D–A) [Å]	\angle (D–H–A) [°]
O68	H68	O63	0.84	1.99	2.791(14)	160.1
O29	H29	O23	0.84	2.04	2.859(15)	166.5
O3	H3	O9	0.84	1.94	2.762(15)	164.4
O4	H4	O33	0.84	1.93	2.749(14)	165.2
O53	H53	O59	0.84	1.97	2.806(14)	174.5
O59	H59	O53	0.84	2.00	2.806(14)	161.2
O24	H24	O18	0.84	1.99	2.788(15)	157.6
O54	H54	O48	0.84	2.01	2.820(15)	161.5
O69	H69	O39	0.84	2.12	2.818(15)	140.1
O34	H34	O28	0.84	2.13	2.756(14)	131.3
O58	H58	O64	0.84	1.96	2.787(13)	168.0
O14	H14	O8	0.84	1.92	2.713(15)	157.0
O43	H43	O49	0.84	2.06	2.811(16)	148.9
O39	H39	O69	0.84	2.04	2.818(15)	152.7
O13	H13	O19	0.84	1.89	2.693(16)	160.8
O38	H38	O44	0.84	2.00	2.708(15)	141.3
O44	H44	O38	0.84	2.04	2.708(15)	135.4
O19	H19	O13	0.84	1.99	2.693(16)	140.7

4.8 $RbH_3C-N-N=O$ (11)

4.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Für Reaktivitätsuntersuchungen an Kohlenhydratderivaten in flüssigem Ammoniak unter zusätzlich reduzierenden Bedingungen stellt Streptozocin eine geeignete Verbindung dar. Da Esterfunktionen in flüssigem Ammoniak ammonolysierbar sind, sollte eine Spaltung auch bei Amidbindungen und amidähnlichen Bindungen stattfinden.^[100] In Streptozocin kann am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe nucleophil angegriffen werden. An welcher

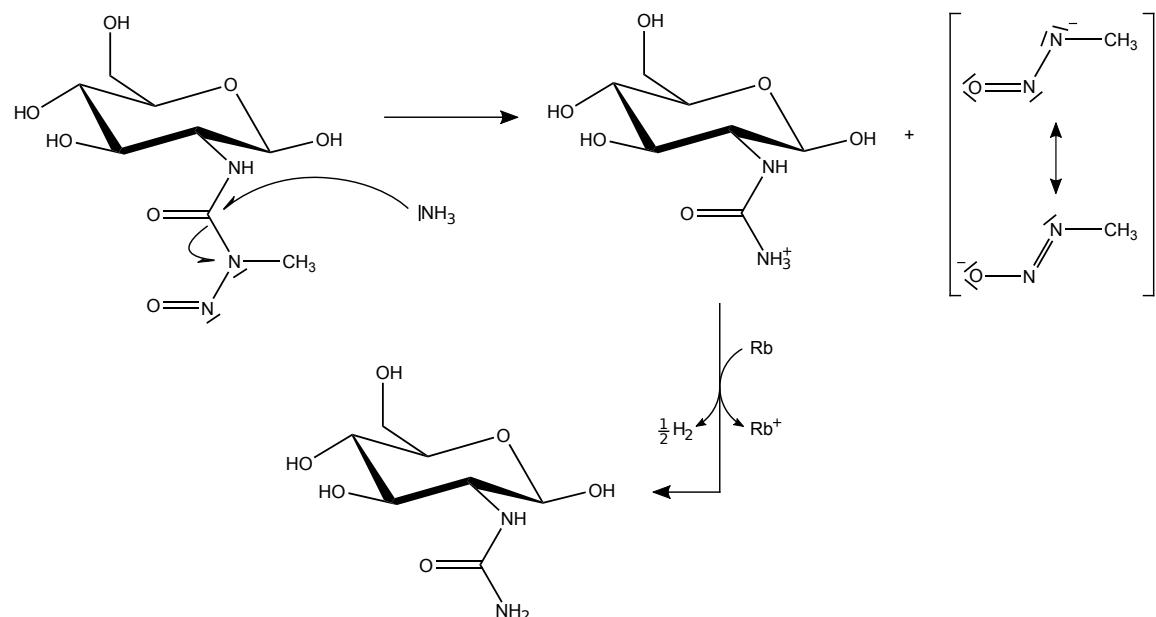


Abbildung 4.30 – Hypothetischer Reaktionsweg zur Genese des Rubidiummethyl diazotats

Seite die Bindung bricht, war nicht voraussagbar. Da die Ammonolyse in jedem Fall mit einem Protonentransfer einhergeht, können diese durch die Anwesenheit von Alkalimetall *in situ* abgefangen werden. Die dabei entstehende ionische Verbindung sollte relativ gut kristallisierbar sein. Durch Reduktion mit einem vierfachem Überschuss an elementarem Rubidium (siehe Tabelle 4.4) gelang dabei die Kristallisation von Rubidiummethyl diazotat.

Der genaue Mechanismus zur Genese des Methyldiazotat anions kann allein aus dem Erhalt des Rubidiumsalzes in kristalliner Form nicht abgeleitet werden. Allerdings scheint der in Abbildung 4.30 dargestellte hypothetische Reaktionspfad plausibel. Gerade das protonierte Harnstoffderivat ist in flüssigem Ammoniak stark sauer, was die Reaktion mit Rubidium stark begünstigt. Das gebildete Produkt kann dabei über mesomere Grenzformen entweder in seiner Diazotat- oder in der deprotonierten Nitrosaminform dargestellt werden. Bereits in den frühen 60er Jahren des 20. Jahrhunderts waren Diazotate Gegenstand der Forschung,

vor allem deswegen, weil ihre genaue Struktur bis dahin noch unvollständig aufgeklärt war. Aromatische Diazotate treten in zwei stereoisomeren Formen auf und auch aliphatische Diazotate bilden je nach Versuchsbedingungen zwei unterschiedliche Isomere.^[104] Diese werden nach ihren Entdeckern als Hantzsch und Thiele-Diazotat bezeichnet. Suhr schlägt in seiner NMR-spektroskopischen Arbeit aus dem Jahre 1962 zur Klärung der Struktur verschiedene Formen vor, wie sie in Abbildung 4.31 gezeigt sind.^[104] Da die NMR-Spektren nur ein

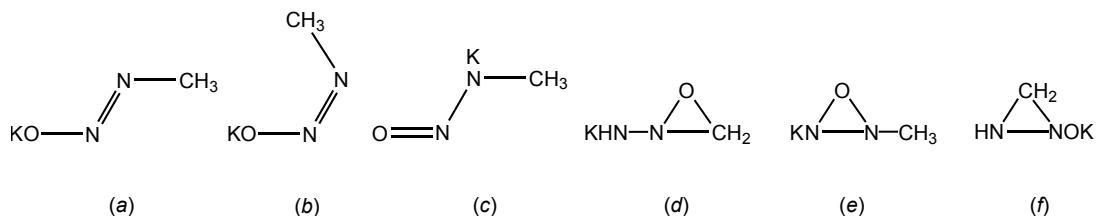


Abbildung 4.31 – Von Suhr vorgeschlagene Strukturen des Kaliummethyldiazotats.^[104]

Protonensignal lieferten und Kübler & Lüttke^[105] mittels Infrarotspektroskopie einen NNO-Dreiring für aromatische Diazotate ausschlossen, verwarf Suhr die Formen (d), (e) und (f) als mögliche Form des Kaliummethyldiazotats. Da die Formen (a) und (c) mesomer sind, konnte er unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht zwischen ihnen unterscheiden. Damit blieben die Formen (a)/(c) und (b). Wie unter Abschnitt 4.8.3 genauer diskutiert wird, ergeben sich für beide Formen Minima in der Potentialhyperfläche.

In den Jahren 1963/1964 konnten Hoppe et al. die Struktur von Kaliummethyldiazotat mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmen und fanden hierbei die *cis*-Konformation des Diazotatanions.^[106,107] Die Analyse der Bindungslängen bestätigte die Mesomerie der Diazotat- und der deprotonierten Nitrosaminform. Die damals verwendeten Kristalle wurden aus flüssigem Ammoniak als dünne Nadeln und aus DMSO als Prismen erhalten. Hoppe beschreibt das kristalline Material als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, was auch bei der hier zu beschreibenden Verbindung der Fall ist. Die Notwendigkeit der Kristallisation aus einem wenig sauren Lösungsmittel ergibt sich durch den Zerfall des Diazotats durch Protonierung. Dieser ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Die farblose Verbindung (11)

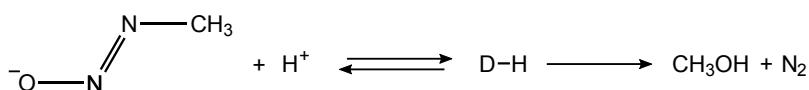


Abbildung 4.32 – Zerfall des Diazotats durch Protonierung. D–H stellt die protonierte Form des Diazotats dar.^[108]

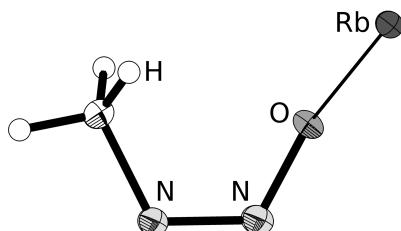
konnte bei -36°C nach mehreren Wochen erhalten werden und war aus einem farblosen Bodensatz isolierbar. Die Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall erfolgten auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur

Tabelle 4.17 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (11)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$RbCH_3N_2O$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	144.52
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 6.86580(10) \text{ \AA}$ $b = 8.76140(10) \text{ \AA}$ $c = 7.24470(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 114.219(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	397.441(11)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 2.415
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	12.264	$F(000)$	272.0
Kristallgröße [mm]	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.44 – 30.51
hkl -Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-10 \leq l \leq 10$		
Refl. all / indep.	13443 / 1210	R_{int}	5.13 %
Daten / Restr. / Par.	1210/0/58	Compl. (30.51°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	1.73 %, 4.12 %	GooF S	1.039
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.06 %, 4.16 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.56 / -0.86

der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 4.17 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.7 Å Auflösung signifikante Intensität der gebeugten Strahlung.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe $P2_1/n$, die Verfeinerung des Strukturmodells wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die Wasserstoffatompositionen an der Methylgruppe konnten der Differenzfourierkarte entnommen werden und die H-Atome wurden frei verfeinert. Die Überprüfung auf übersehene Symmetrie oder auf Verzwillingung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

**Abbildung 4.33** – Asymmetrische Einheit von (11). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.8.2 Strukturbeschreibung

In Verbindung (11) liegt das Diazotat ebenso wie in der Kaliumverbindung in der *cis*-Form vor. Abbildung 4.33 zeigt die asymmetrische Einheit mit dem darin enthaltenen Methyldiazotatanion und dem Rubidiumkation. Die Verbindung kristallisiert solvatfrei, was für eine ionische Verbindung in der vorliegenden Form eher ungewöhnlich scheint.

Tabelle 4.18 – Bindungslängen und -winkel im Methyldiazotatanion

1	2	3	4	$d(1-2)$ [Å]	$\angle(1-2-3)$ [°]	$\angle(1-2-3-4)$ [°]
O1	N1	N2	C1	1.3074(19)	118.93(13)	0.4(2)
N1	N2	C1		1.274(2)	116.27(13)	
N2	C1			1.465(2)		

Das Anion in der Verbindung weist fast vollständige Planarität bezüglich des Diederwinkels O1–N1–N2–C1 auf und weicht nur um 0.4(2)° davon ab. Die Bindungslängen innerhalb des Anions entsprechen denen, die auch früher für derartige Verbindungen gefunden wurden. Die genauen Werte können Tabelle 4.18 entnommen werden. Das Anion zeigt insgesamt direkte Ion–Ion-Kontakte zu fünf Rubidiumkationen. Dabei beträgt der längste Rb–O-Kontakt 2.9871(12) Å und der längste Rb–N-Kontakt 3.1656(15) Å. Insgesamt ergeben sich sieben Kontakte zu unmittelbar benachbarten Kationen (siehe Abbildung 4.34 links). Die detaillierte Diskussion der Bindungssituation des Methyldiazotats erfolgt in Abschnitt 4.8.3.

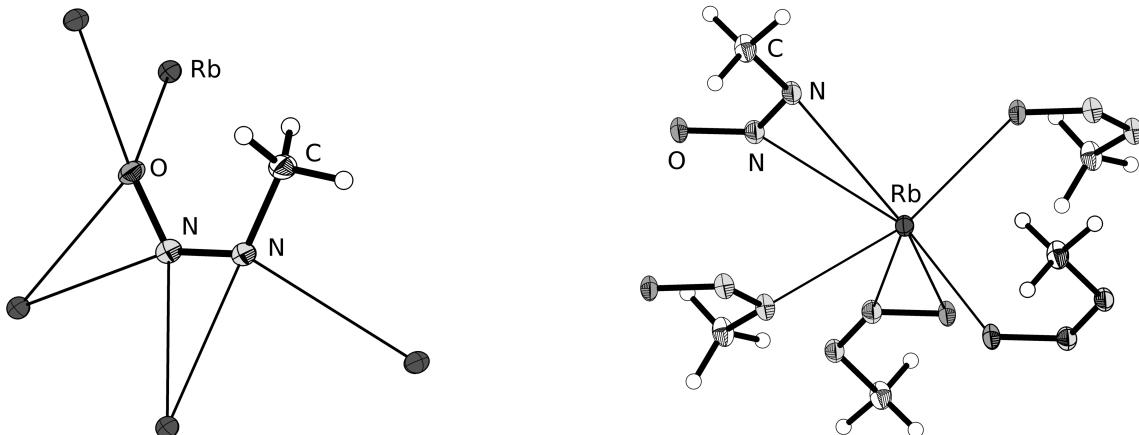


Abbildung 4.34 – Direkte Umgebung des Methyldiazotatanions (links) und des Rubidiumkations (rechts). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Rubidiumkation ist seinerseits von fünf Methyldiazotatanionen direkt umgeben und zeigt hierbei die Koordinationszahl 7. Die Kationen verbrücken die Methyldiazotatanionen

untereinander, die ihrerseits keine direkten Wechselwirkungen zeigen.

Zwar ist mit dem Sauerstoffatom ein guter Wasserstoffbrückenakzeptor vorhanden, die C-H-Bindung ist aber zu wenig polarisiert, als dass die dadurch entstehenden Brücken einen signifikanten Beitrag zur gesamten Gitterenergie leisten würden, wodurch die Ausbildung von H-Brücken in diesem Fall nicht strukturdeterminierend ist. Die Kationen sind in der Struktur so angeordnet, dass sich deren van-der-Waals-Radien berühren. Durch den dennoch nicht vernachlässigbaren Raumanspruch der Anionen, ordnen sich die Kationen nicht in planaren Schichten an sondern ergeben ein Netzwerk von verknüpften, verzerrt hexagonalen Sesseln (siehe Abbildung 4.35).

Die Packung der Ionen innerhalb des Kristalls gibt keine Hinweise darauf, dass das Vorliegen des Anions in der *cis*-Form durch die Struktur vorgegeben ist. Eine Verbindung, in der das Methyldiazotat in der *trans*-Form kristallisiert konnte

bis zum jetzigen Zeitpunkt in der Literatur nicht aufgefunden werden, wobei seit den anfänglichen strukturaufklärenden Bemühungen in den 1960er Jahren daraufhin eher wenige Nachfolgearbeiten vorzufinden waren.

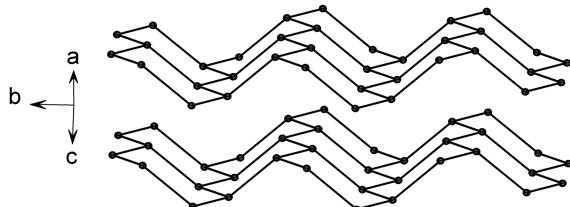


Abbildung 4.35 – Anordnung der Rubidiumkationen in (11)

4.8.3 Quantenchemische Untersuchungen

Das Diazenmolekül N_2H_2 besitzt zwischen den Stickstoffatomen eine Doppelbindung und liegt bei Normalbedingungen in der *trans*-Form vor. Bei den Diazotaten können zwei mesomere Grenzstrukturen formuliert werden bei denen die Doppelbindung wahlweise zwischen den Stickstoffatomen oder zwischen einem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom lokalisiert ist (siehe hierzu Abbildung 4.30). Dadurch wird die Stickstoff-Stickstoff-Bindung in ihrer Drehbarkeit eingeschränkt. Dies ist ebenso bei Methylnitrosamin der Fall, bzw. kann generell bei Amidbindungen in organischen Verbindungen beobachtet werden. Durch die-

Tabelle 4.20 – Bindungslängen und -winkel aus der geometrieoptimierten Struktur und Vergleich mit den experimentellen Daten

Atome	Experiment [Å/°]	DFT [Å/°]
O1–N1	1.3074(19)	1.285
N1–N2	1.274(2)	1.283
N2–C1	1.465(2)	1.468
O1–N1–N2	118.93(13)	118.76
N1–N2–C1	116.27(13)	114.56
O1–N1–N2–C1	0.4(2)	0

se Einschränkung in der Drehbarkeit sind sowohl *cis*- als auch *trans*-Isomere vorstellbar. Aufgrund sterischer Überlegungen sollte jedoch das *trans*-Isomer begünstigt sein, welches allerdings strukturchemisch noch nicht beobachtet wurde. Die nachfolgenden quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm paket ORCA in der Version 2.9.1 durchgeführt. Als Funktional für die DFT-Rechnung diente B3LYP und für sämtliche Atome wurde der def2-TZVP-Basisatz verwendet.

Tabelle 4.21 – Mayer-Populationsanalyse des *cis*-Methyldiazotatanions

Mayer Populationsanalyse						
NA	Mulliken gross atomic population					
ZA	Total nuclear charge					
QA	Mulliken gross atomic charge					
VA	Mayer's total valence					
BVA	Mayer's bonded valence					
FA	Mayer's free valence					
Atom	NA	ZA	QA	VA	BVA	FA
0 O	8.5382	8.0000	-0.5382	1.6542	1.6542	-0.0000
1 N	7.0911	7.0000	-0.0911	2.9275	2.9275	-0.0000
2 N	7.2665	7.0000	-0.2665	2.5725	2.5725	-0.0000
3 C	6.2486	6.0000	-0.2486	4.0605	4.0605	-0.0000
4 H	0.9486	1.0000	0.0514	0.9895	0.9895	0.0000
5 H	0.9585	1.0000	0.0415	0.9409	0.9409	-0.0000
6 H	0.9485	1.0000	0.0515	0.9896	0.9896	0.0000
Mayer bond orders larger than 0.1:						
B(0-O , 1-N)	1.3635	B(0-O , 2-N)	0.1205	B(1-N , 2-N)	1.4594	
B(2-N , 3-C)	1.0121	B(3-C , 4-H)	0.9611	B(3-C , 5-H)	0.9688	
B(3-C , 6-H)	0.9610					

Die Geometrieoptimierung des Methyldiazotatanions lieferte die in der Tabelle 4.20 aufgeführten Bindungslängen und -winkel verglichen mit den experimentell beobachteten Werten. Die durchgeführte Mayer-Populationsanalyse zeigt sich konsistent mit der intuitiv-

chemischen Erwartung bezüglich der Partialladungen an den jeweiligen Atomen und den Bindungsordnungen. Tabelle 4.21 zeigt die Ergebnisse im Überblick. Die höchste Ladung

Tabelle 4.22 – Mayer-Populationsanalyse des *trans*-Methyldiazotatanions

Mayer Populationsanalyse						
NA	Mulliken gross atomic population					
ZA	Total nuclear charge					
QA	Mulliken gross atomic charge					
VA	Mayer's total valence					
BVA	Mayer's bonded valence					
FA	Mayer's free valence					
Atom	NA	ZA	QA	VA	BVA	FA
0 O	8.4840	8.0000	-0.4840	1.5746	1.5746	-0.0000
1 N	7.1488	7.0000	-0.1488	2.9701	2.9701	-0.0000
2 N	7.2344	7.0000	-0.2344	2.5939	2.5939	0.0000
3 C	6.2310	6.0000	-0.2310	4.0902	4.0902	0.0000
4 H	0.9722	1.0000	0.0278	0.9909	0.9909	-0.0000
5 H	0.9575	1.0000	0.0425	0.9762	0.9762	-0.0000
6 H	0.9722	1.0000	0.0278	0.9918	0.9918	-0.0000
Mayer bond orders larger than 0.1:						
B(0-O , 1-N)	1.3706	B(0-O , 2-N)	0.1187	B(1-N , 2-N)	1.4308	
B(2-N , 3-C)	1.0393	B(3-C , 4-H)	0.9623	B(3-C , 5-H)	0.9819	
B(3-C , 6-H)	0.9624					

von -0.54 ist am Sauerstoff lokalisiert und das der Methylgruppe benachbarte Stickstoffatom trägt im Vergleich mit dem anderen N-Atom eine deutlich größere negative Ladung von -0.27 , was im Einklang mit der mesomeren Grenzstruktur des deprotonierten Methylnitrosamin steht. Die Bindungsordnungen der N-N- und der N-O-Bindungen liegen recht nahe an 1.5, was nahezu ideal die Delokalisierung eines Elektronenpaares beschreibt. Die Bindungsordnung der C-N-Bindung wird mit 1.01 nahezu ideal wiedergegeben.

Führt man die Geometrieoptimierung für das *trans*-Isomer durch, welche auch gelingt, und schließt ebenfalls die Populationsanalyse an (siehe Tabelle 4.22), so stellt man im Hinblick auf die Partialladungen und die Bindungsordnungen keine signifikanten Änderungen fest, die einem Vorliegen dieser isomeren Form widersprechen würden. Die Geometrieoptimierung des Methylnitrosaminmoleküls und die durchgeführte Populationsanalyse führt zu den in der Tabelle 4.23 dargestellten Ergebnissen. Hier sind deutliche Änderungen verglichen mit dem Methyldiazotat zu verzeichnen. Zum einen fallen aufgrund der fehlenden Ladung des Teilchens die Partialladungen deutlich anders aus, allerdings sind sie dennoch im Einklang mit der Erwartung einer gewissen Mesomerie, an der das freie Elektronenpaar des der Methylgruppe benachbarten Stickstoffatoms teilnimmt. Die mesomere Grenzform, die

eine Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen besitzt, ist aufgrund der Ladungstrennung nicht begünstigt, was sich in der geringen Bindungsordnung von 1.18 widerspiegelt. Gleichzeitig zeigt sich die N-O-Bindung mit einer Ordnung von 1.66 deutlich stärker. Diese Ergebnisse bekräftigen die Vermutung, dass die Mesomerie im Methyldiazotat deutlich ausgeprägt ist. Diese Ergebnisse erklären recht gut die Planarität der C–N–N–O–Einheit, da nur

Tabelle 4.23 – Mayer-Populationsanalyse des Methylnitrosaminmoleküls

Mayer Populationsanalyse						
	NA	ZA	QA	VA	BVA	FA
NA	Mulliken gross atomic population					
ZA	Total nuclear charge					
QA	Mulliken gross atomic charge					
VA	Mayer's total valence					
BVA	Mayer's bonded valence					
FA	Mayer's free valence					
Atom	NA	ZA	QA	VA	BVA	FA
0 O	8.3355	8.0000	-0.3355	1.9096	1.9096	-0.0000
1 N	6.9380	7.0000	0.0620	2.9159	2.9159	-0.0000
2 N	7.1169	7.0000	-0.1169	3.1245	3.1245	-0.0000
3 C	6.2347	6.0000	-0.2347	3.9199	3.9199	-0.0000
4 H	0.8602	1.0000	0.1398	0.9676	0.9676	-0.0000
5 H	0.8810	1.0000	0.1190	0.9625	0.9625	-0.0000
6 H	0.8613	1.0000	0.1387	0.9667	0.9667	-0.0000
7 H	0.7724	1.0000	0.2276	0.9601	0.9601	-0.0000
Mayer bond orders larger than 0.1:						
B(0-O , 1-N)	1.6552	B(0-O , 2-N)	0.1227	B(1-N , 2-N)	1.1799	
B(2-N , 3-C)	0.9142	B(2-N , 7-H)	0.9149	B(3-C , 4-H)	0.9614	
B(3-C , 5-H)	0.9577	B(3-C , 6-H)	0.9620			

so der für die Mesomerie nötige Orbitalüberlapp maximal ist. Betrachtet man die Rotation um die N-N-Bindung, so muss sich für das Diazzenmolekül bei einer Rotation um 90° ein Maximum im Rotationspotential ergeben. Weiterhin fordert die Überlegung, dass das Potential an dieser Stelle nicht stetig sein kann, da die Elektronen nicht verschiebbar sind. Zudem sollte die Energiebarriere für die Rotation, verglichen mit der von Methylnitrosamin und Methyldiazotat um deren Stickstoff-Stickstoffbindung, am höchsten sein. Abbildung 4.36 zeigt die Rotationspotentiale der genannten drei Verbindungen. Jeder Punkt innerhalb der Diagramme wurde durch DFT-Rechnung bestimmt und gibt die Single-Point-Energie an. Als Ausgangspunkt wurde jeweils die geometrieeoptimierte Spezies des Moleküls verwendet. Die Drehung erfolgte um die N-N-Bindung. Bei der Drehung um 360° wurden für alle drei Moleküle lokale Minima durchlaufen, die im Falle des Diazens der *trans*-Form und im Falle des Methylnitrosamins und des Methyldiazotats der *cis*-Form entsprachen. Die Geometrien in den lokalen Minima wurden nochmals geometrieeoptimiert. In den Diagrammen sind diese optimierten Geometrien durch dicker gekennzeichnete Datenpunkte hervorgehoben.

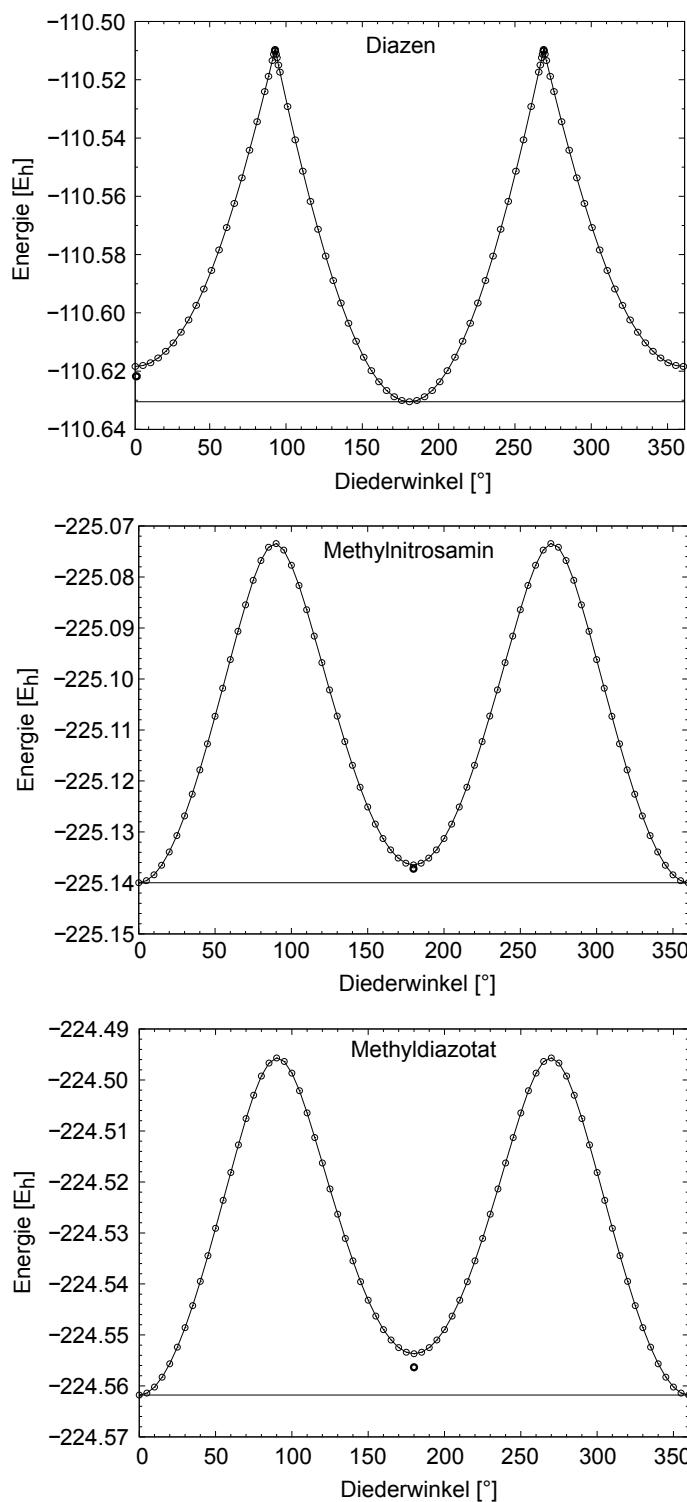


Abbildung 4.36 – Rotationspotentiale von Diazzen, MethylNitrosamin und MethylDiazotat, E_h : Energie in Hartree

Wie zu erwarten, ergeben sich an den Maxima im Energie-diagramm für das Nitrosamin und das Diazotat Verläufe, deren funktioneller Verlauf an diesen Stellen stetig ist. Dieser Befund kann damit erklärt werden, dass der Doppelbindungscharakter aufgrund der Mesomerie zwar an den Potentia- len deutlich erkennbar ist, für den Fall der 90° -Drehung das System aber die Doppelbindung auflösen kann und den mesomeren Grenzfall einnimmt, in dem die N-O-Bindung eine Bindungsordnung von zwei aufweist und die Ladung am Stickstoffatom lokalisiert ist. Die energetische Quantifizierung ergibt für das Diazzen eine Energiedifferenz von $23.33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen der *cis*- und der *trans*-Form. Die Rotationsbarriere hat ausgehend vom stabileren *trans*-Isomer eine Höhe von $317.44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die beiden Isomere des Methylnitrosamin liegen dagegen nur um $7.22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auseinander und die Rotationsbarriere beträgt vom stabileren *cis*-Isomer ausgehend $174.58\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Rechnungen ergeben für das Methyldia- zotat eine Energiedifferenz zwi- schen den beiden Isomeren von $14.30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Rotationsbar- riere beträgt ebenfalls vom stabi-

leren *cis*-Isomer ausgehend $173.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit liegt die Energetik der Rotation des Diazotats trotz des Unterschieds in der Ladung sehr nah an der des Nitrosamins.

Aus diesen Beobachtung kann abgeleitet werden, dass die Rotationsbarriere für Diazotate und Nitrosamine sehr nahe beieinanderliegen, da die Beweglichkeit der Elektronen im mesomeren System entscheidend für die Rotation ist. Nur in nicht-konjugierten sp^2 -Systemen steigt die Rotationsbarriere deutlich an. Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass das thermodynamisch stabilere Isomer des Methyldiazotats die *cis*-Form ist, welche auch im Kristall beobachtet wird.

4.9 $Rb_2O_2 \cdot RbNO_2 \cdot 3NH_3$ (12)

4.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (12) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von D-Glucuronsäure und Rubidium, wobei das Alkalimetall im 3.8-fachen Überschuss vorlag (siehe Tabelle 4.4). Durch den Überschuss an Rubidium konnte sichergestellt werden, dass nach der Reduktion des aciden Protons der Carboxylgruppe weiterhin genügend Reduktionsäquivalente für die Reaktion mit dem Kohlenhydratgrundgerüst vorhanden waren. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$, bereits nach einem Tag war die Lösung farblos. Nach einigen Wochen waren nadelförmige farblose Kristalle im Bodensatz des Schlenkgefäßes zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 4.24 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (12)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$N_4H_9O_4Rb_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	385.52
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 10.9925(4)$ Å $b = 6.7780(3)$ Å $c = 12.8282(4)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 91.177(3)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	955.59(6)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 2.680
μ [mm ⁻¹]	15.284	$F(000)$	720.0
Kristallgröße [mm]	$0.20 \times 0.04 \times 0.03$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.18 – 26.37
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-7 \leq k \leq 8$ $-16 \leq l \leq 16$		
Ref. all / indep.	4229 / 1947	R_{int}	1.74 %
Daten / Restr. / Par.	1947/0/136	Compl. (26.37°)	100 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	1.52 %, 2.45 %	GooF S	0.9
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.17 %, 2.48 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.34 / -0.32

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 4.24 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.8 Å Auflösung signifikante Intensität der gebeugten Strahlung.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die in der Struktur vorhandenen Wasserstoffatome, die allesamt an Solvatammoniakmolekülen lokalisiert sind, konnten durch Auffinden von Maxima in der Differenzfourierkarte bestimmt und anschließend frei verfeinert werden. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

4.9.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 4.37) der Verbindung (12) besteht aus einem Peroxidanion, einem Nitritanion, drei Rubidiumkationen und zwei Kristallammoniakmolekülen. Die asymmetrische Einheit ist in der Elementarzelle viermal vorhanden. Der Ur-

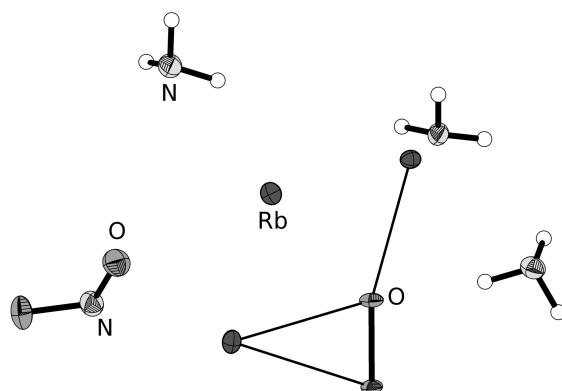


Abbildung 4.37 – Asymmetrische Einheit von (12). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sprung der beiden Anionen ist sehr ungewöhnlich und lässt sich nicht zweifelsfrei klären. Die in der Glucuronsäure vorkommenden Sauerstoffatome liegen in der Oxidationsstufe –II vor. Diese kommen als Quelle für das Peroxidanion mit der Sauerstoffoxidationszahl –I nicht in Betracht, da diese Oxidation in einer stark reduzierenden Alkalimetallösung unwahrscheinlich ist. Plausibler ist das Entstehen des Peroxids durch Reduktion von atmosphärischem Sauerstoff. Ein Einbruch in das Schlenkgefäß bedingt durch Undichtigkeiten kann ausgeschlossen werden, da die Verbindung reproduzierbar auftrat und auch aus Ansätzen von D-Glucuronsäure- γ -lacton mit Rubidium erhalten werden konnte. Naheliegender scheint allerdings das Vorliegen von mit Peroxid verunreinigtem Rubidium, das als Edukt verwendet wurde, da alle Versuche mit Metall aus dem selben Herstellungsansatz durchgeführt wurden. Die Verbindung konnte mit neuerem Rubidium und nach Katalysatortausch des Handschuhkastens nicht reproduziert werden. Das cokristallisierende Nitritanion dürfte seinen Ursprung im Ammoniak haben, der von den in Lösung vorhandenen Peroxidionen zu

Nitrit oxidiert wurde. Dieser Prozess scheint deutlich langsamer abzulaufen, da das anfangs vorhandene Rubidium die Oxidation verhindern würde.

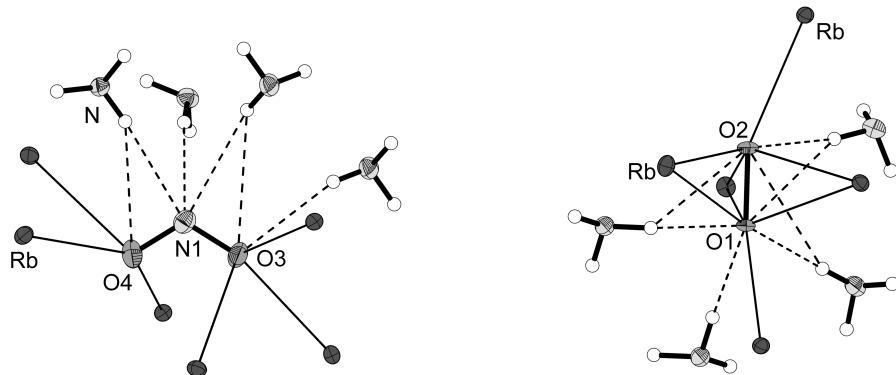


Abbildung 4.38 – Anionen und die unmittelbare Umgebung; links das Nitritanion, rechts das Peroxidanion. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die vorliegende Verbindung ist dennoch von nicht vernachlässigbarer Relevanz, da bislang nahezu keine Alkalimetallperoxidsolvate strukturell charakterisiert wurden und nur die Verbindung $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ die Ausnahme davon darstellt.^[109]

Tabelle 4.25 – Bindungslängen und -winkel der Anionen

Atome	$d(1-2)$ [Å]	$\angle(1-2-3)$ [°]
Nitritanion		
N1, O3	1.248(2)	
N1, O4	1.246(2)	
O3, N1, O4		116.47(19)
Peroxidanion		
O1, O2	1.5431(19)	

Die beiden Anionen der Verbindung sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Das NO_2^- -Anion zeigt sechs direkte Kontakte zu Rubidiumkationen. Die Anion-Kation-Abstände bewegen sich dabei in einem Bereich von 2.8882(17) Å bis 3.4046(16) Å. Zusätzlich zu diesen starken Kontakten treten Wasserstoffbrückenbindungen auf. In der Abbildung sind solche H-Brücken eingezeichnet, deren $H \cdots A$ -Abstand kleiner als 3.0 Å ist. Die Bindungslängen und Winkel des Nitritanions sind in Tabelle 4.25 zusammengefasst. Das Peroxidanion besitzt eine Bindungslänge von 1.5431(19) Å. Es verfügt über fünf direkte Kontakte zu Rubidiumkationen mit Abständen zwischen 2.8063(14) Å und 2.9187(14) Å. Diese sind denen des NO_2^- sehr ähnlich. Typisch ist die Anordnung dreier Kationen in der Taillenregion des O_2^{2-} . Dies ist auch in den Festkörperstrukturen der Alkaliperoxide zu beobachten, wobei hier meist vier Kationen lokalisiert sind. Zusätzlich sind auch sieben Wasserstoffbrückenbindungen aufzufinden, die von insgesamt vier Ammoniakmolekülen ausgebildet werden.

Das Peroxidanion besitzt eine Bindungslänge von 1.5431(19) Å. Es verfügt über fünf direkte Kontakte zu Rubidiumkationen mit Abständen zwischen 2.8063(14) Å und 2.9187(14) Å. Diese sind denen des NO_2^- sehr ähnlich. Typisch ist die Anordnung dreier Kationen in der Taillenregion des O_2^{2-} . Dies ist auch in den Festkörperstrukturen der Alkaliperoxide zu beobachten, wobei hier meist vier Kationen lokalisiert sind. Zusätzlich sind auch sieben Wasserstoffbrückenbindungen aufzufinden, die von insgesamt vier Ammoniakmolekülen ausgebildet werden.

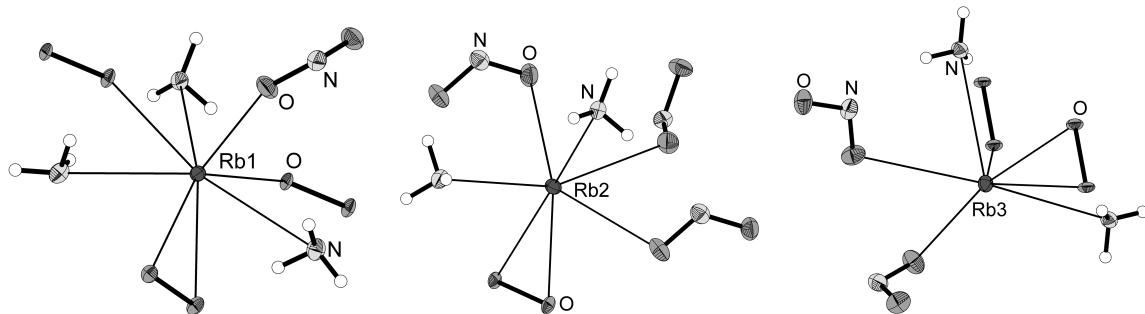


Abbildung 4.39 – Kationen und die unmittelbare Umgebung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Kation Rb1 besitzt die Koordinationszahl 8, die Kationen Rb2 und Rb3 die Koordinationszahl 7. Die Koordinationssphären werden dabei sowohl von Anionen als auch Kristallammoniakmolekülen gebildet. Abbildung 4.39 zeigt die Umgebungen der drei Kationen. Die Koordinationssphären zeigen keine besondere gestaltliche Ausprägung, was vor allem auf deren Heterogenität zurückzuführen ist. Die Bindungslängen der Kationen zu den Sauerstoffatomen der Anionen wurden weiter oben bereits beschrieben. Die Bindungen der Kationen zu den Stickstoffatomen der Ammoniakmoleküle bewegen sich im Bereich zwischen 3.015(2) Å und 3.658(2) Å. Aufgrund der sauerstoffhaltigen Anionen sind in der Verbindung

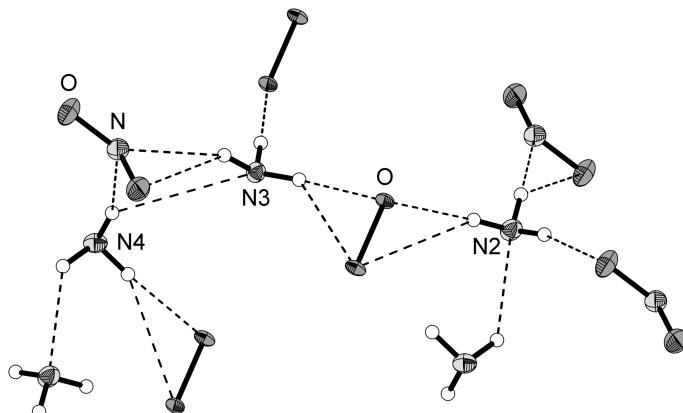


Abbildung 4.40 – Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk der Verbindung (12). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

dreizehn Wasserstoffbrückenbindungen zu finden. Diese sind zu einem großen Teil als gegabelte Bindungen ausgeprägt und gehorchen dem H-Brückenkriterium mit $d(D-A) = 3.6$ Å und $\angle(D-H-A) \geq 120^\circ$. Abbildung 4.40 zeigt einen Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk, das unmittelbar aus den Ammoniakmolekülen aus der asymmetrischen Einheit gebildet wird. In Abbildung 4.41 sind die gefundenen H-Brücken in einem Bindungslängen/-

winkel-Histogramm eingetragen. Deutlich zu erkennen ist hier die Unterscheidbarkeit der Wasserstoffbrückenbindungen, welche das Peroxidanion als Akzeptor aufweisen, von solchen, die Brücken zu anderen Akzeptoren aufbauen. Erstgenannte sind signifikant kürzer

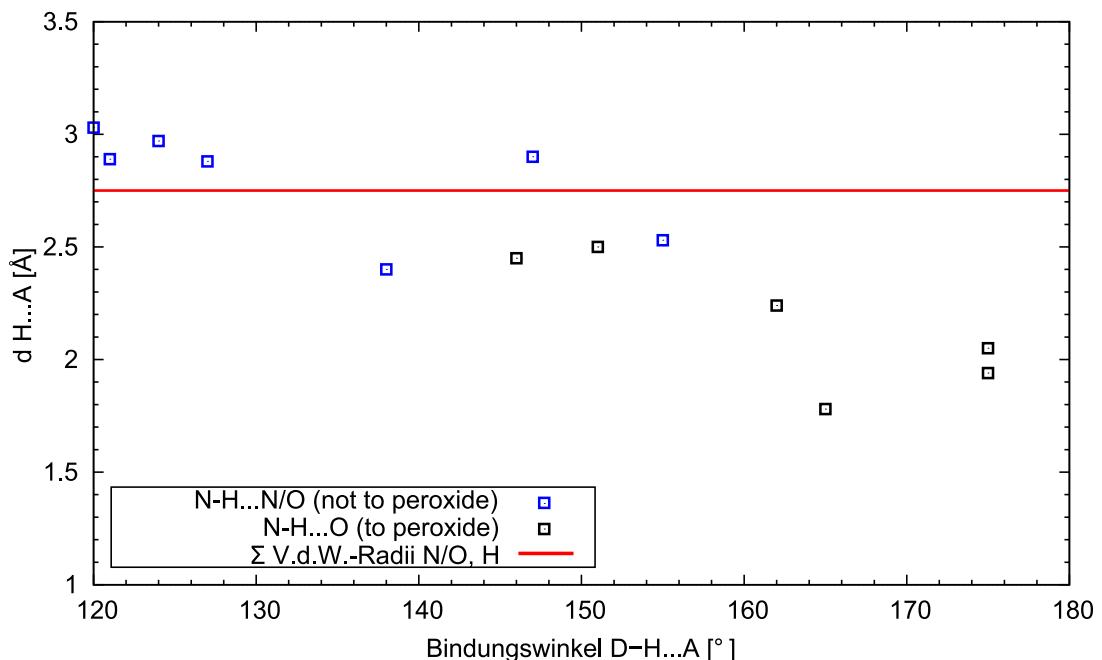


Abbildung 4.41 – Histogramm der in der Verbindung auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen

und weisen Bindungswinkel näher an 180° auf (im Histogramm schwarz gezeichnete Datenpunkte). Die übrigen Brücken haben teilweise $D \cdots H$ -Abstände, die größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von H und O/N sind. Gerade solche Bindungen, die einen Winkel nahe 120° haben, dürften eher als zufällige Kontakte gesehen werden.

Zusammenfassend fällt bei der Betrachtung der Peroxidbindungslänge von $1.5431(19)$ Å auf, dass diese deutlich länger ist als der in der Literatur auftauchende Wert von ca. 1.49 Å. Zwar gibt es zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit Peroxiden als Ligand, allerdings sind solche Systeme eher schlecht geeignet um die genaue Peroxidbindungslänge zu bestimmen, da die elektronischen Wechselwirkungen mit dem Metall nicht vernachlässigbar sind. Ferner befand sich die Bindungslänge, die Föppl für Alkalimetallperoxide gefunden hatte tendenziell unter 1.50 Å.^[110–112] Auch im Oktahydrat von Grehl wurde die Bindungslänge unterhalb dieser Schwelle bestimmt. Alleine die Neubestimmung des Kaliumperoxids durch Bremm & Jansen lieferte eine deutlich größere Bindungslänge.^[113] In Abbildung 4.42 sind die bekannten Peroxidbindungslängen von Alkalimetallperoxiden aufgetragen. Die Fehlerbalken der Daten von Föppl entstammen seinen Publikationen und wurden darin entweder aus der Messung abgeleitet oder plausibel geschätzt. Beim Cäsiumperoxid gibt Föppl allerdings kei-

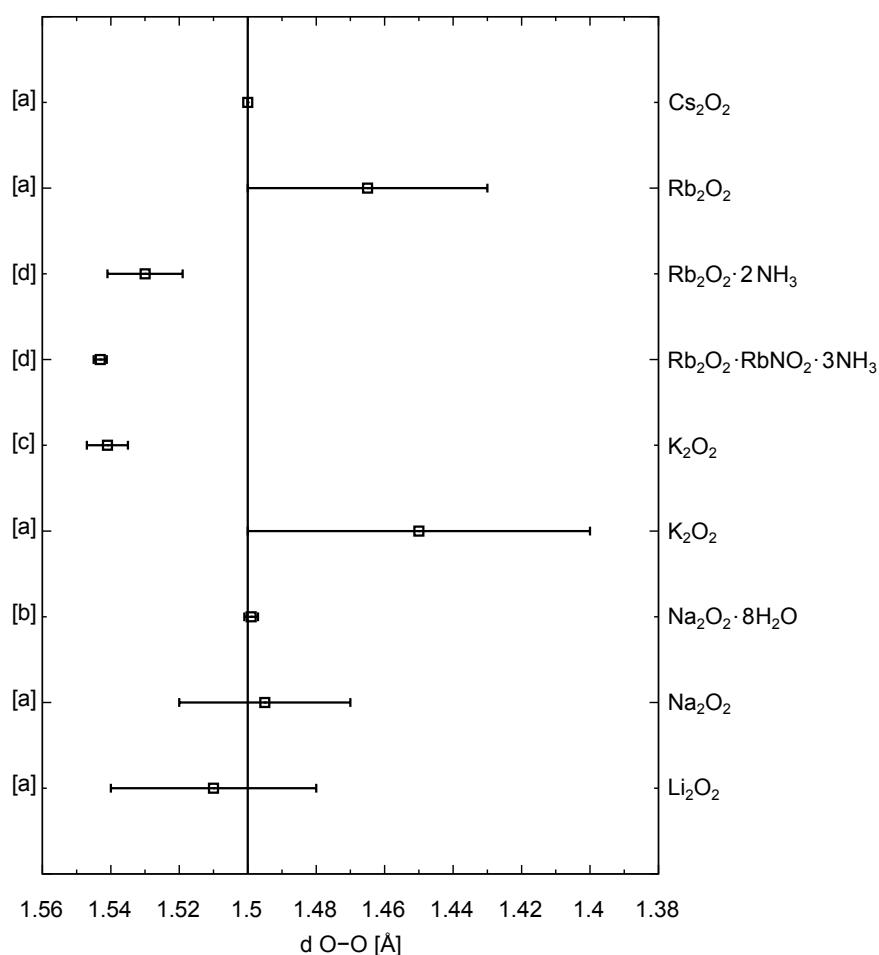


Abbildung 4.42 – Darstellung der O-O-Bindungslängen in verschiedenen Peroxidverbindungen

- [a] Föppl 1954 – 1957^[110–112]
- [b] Grehl, Fröhlich & Thiele 1995^[109]
- [c] Jansen & Bremm 1992^[113]
- [d] diese Arbeit

ne Angaben zum Fehler der Bindungslänge. Zusätzlich ist im Diagramm die Bindungslänge des Peroxids aus der Verbindung $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**13**) zu finden, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Insgesamt ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die neuen Strukturbestimmungen deutlich genauer sein dürften als die aus den 1950er Jahren, eine größere Bindungslänge im Peroxidanion. Diese dürfte sich eher im Bereich um 1.53 Å bewegen und ist damit um 0.04 Å länger, als die bisherigen Ergebnisse vermuten ließen. Eine eindeutige Festlegung kann allerdings nur die Erhebung weiterer Messergebnisse an anderen Verbindungen bringen.

4.10 $Rb_2O_2 \cdot 2NH_3$ (13)

4.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (13) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von D-Glucuronsäure und Rubidium, wobei das Alkalimetall im 3.8-fachen Überschuss vorlag (siehe Tabelle 4.4). Es handelte sich dabei um denselben Ansatz, aus dem auch die Verbindung (12) kristallisiert ist. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$, bereits nach einem Tag war die Lösung farblos. Nach einigen Wochen waren quaderförmige, mit leichter Tendenz zum Stäbchen geformte, farblose Kristalle im Bodensatz des Schlenkgefäßes zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 4.26 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (13)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$N_2H_6O_2Rb_2$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	237.01
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)
Elementarzelle	$a = 7.3957(7) \text{ \AA}$ $b = 4.0932(6) \text{ \AA}$ $c = 18.1873(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	550.57(11)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 2.859
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	17.660	$F(000)$	440.0
Kristallgröße [mm]	$0.2 \times 0.1 \times 0.1$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.55 – 26.36
hkl -Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-5 \leq k \leq 4$ $-22 \leq l \leq 22$		
Refl. all / indep.	2921 / 641	R_{int}	5.71 %
Daten / Restr. / Par.	641/0/51	Compl. (26.36°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.99 %, 11.67 %	GooF S	1.346
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.65 %, 11.83 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.12 / -1.79

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 4.26 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.8 \AA Auflösung signifikante Intensität der gebeugten Strahlung.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe $Pnma$.

Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Das Stickstoffatom N1 zeigt eine Lagefehlordnung, wobei die drei gebundenen Wasserstoffatome auf einer Spiegelebene liegen. Der Besetzungsfaktor wurde auf 0.5 festgesetzt. Die in der Struktur vorhandenen Wasserstoffatome, die allesamt an Kristallammoniakmolekülen lokalisiert sind, konnten durch Auffinden von Maxima in der Differenzfourierkarte bestimmt werden. Die Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter führte zu Problemen, weshalb der Auslenkungsparameter aller Wasserstoffatome auf den Wert 0.025 festgesetzt wurde. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

4.10.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Peroxidanion, sowie zwei Rubidiumkationen und zwei Kristallammoniakmoleküle (siehe hierzu Abbildung 4.43). Die asymmetrische Einheit ist in der Elementarzelle viermal vorhanden.

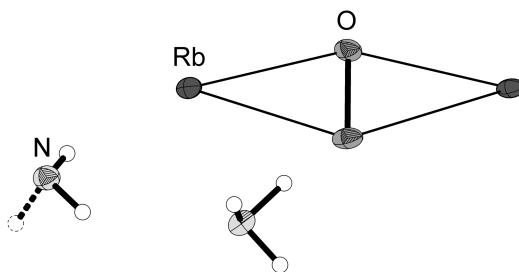


Abbildung 4.43 – Asymmetrische Einheit von (13). Gestrichelt dargestellte Molekülteile sind für chemische Vollständigkeit hinzugefügt, selbst aber nicht Teil der asymmetrischen Einheit. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Da die Verbindung demselben Ansatz wie die Verbindung (12) entstammt, gelten für die Herkunft des Anions die gleichen Überlegungen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit zur Entstehung der Peroxide basiert auf einem zweiphasigen Prozess. Dabei kommt es im ersten Schritt durch die rasche Reaktion der Glucuronsäure mit dem elementaren Rubidium zu reduktiven C–C-Bindungsbrüchen. Dabei muss angenommen werden, dass einige der Kohlenstoffatome radikalisch vorliegen und es infolge von nicht näher geklärten Folgereaktionen zu einer Oxidation der Sauerstoffatome aus dem Kohlenhydratgerüst kommt. Diese Entstehungsart des Peroxidanions ist allerdings rein hypothetisch.

Tabelle 4.27 – Ausgewählte Bindungslängen

Atome	$d(1–2)$ [Å]
O1, O2	1.530(11)
Rb1, O1	2.790(5)
Rb1, O2	2.836(5)
Rb2, O1	2.839(6)
Rb2, O2	2.917(6)

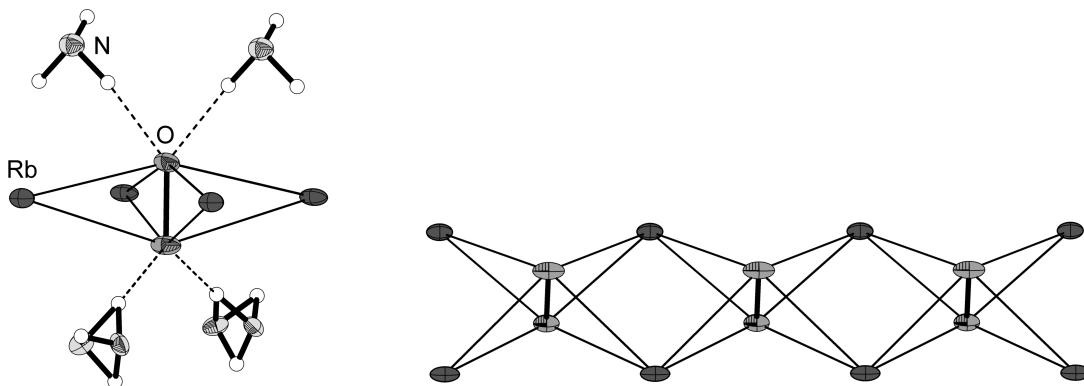


Abbildung 4.44 – Peroxidanion in (13) und die direkte Umgebung (links). Ausbildung einer Kettenstruktur analog zum Diammoniakat des Kaliumacetylids.^[14] Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Peroxidanion ist von vier Rubidiumkationen umgeben, die sich in der Taillenregion der Peroxidhantel anordnen. Diese Einheit bildet durch Kantenverknüpfung eindimensional unendliche Stränge, wie sie in Abbildung 4.44 rechts dargestellt sind. Dieses Strukturmotiv kann auch im Diammoniakat des Kaliumacetylids beobachtet werden.^[14] Die Bindungslänge des Peroxids beträgt 1.530(11) Å und liegt damit im Erwartungsbereich, der sich bereits bei (12) angedeutet hat (siehe hierzu Abbildung 4.42). Die Bindungslängen zu den Kationen bewegen sich im Bereich zwischen 2.790(5) Å und 2.917(6) Å. Die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 4.27 zusammengefasst.

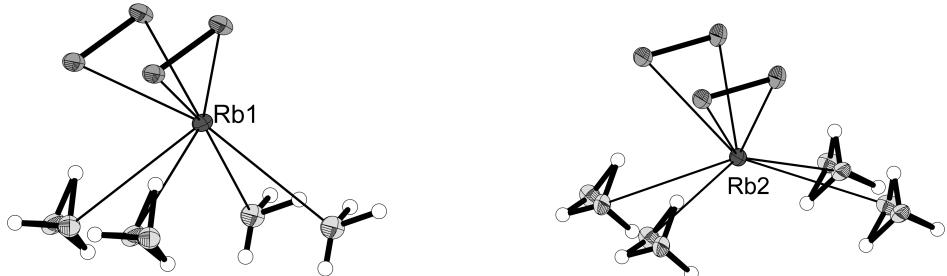


Abbildung 4.45 – Kationen und die unmittelbare Umgebung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Peroxilladung wird durch zwei Rb^+ -Kationen ausgeglichen. Beide besitzen je zwei Kontakte zu Peroxidanionen und je vier Kristallammoniakmolekülen. Damit ergibt sich eine Koordinationszahl von 8. Abbildung 4.45 zeigt die Koordinationssphäre der beiden Kationen. Die Sauerstoff-Stickstoff-Abstände betragen 3.215(9) Å und 3.157(14) Å. Sie liegen hiermit im Bereich der bei der vorigen Verbindung beschriebenen Bindungslängen.

Trotz des geringen Ammoniakgehalts können in der Struktur zahlreiche Wasserstoff-

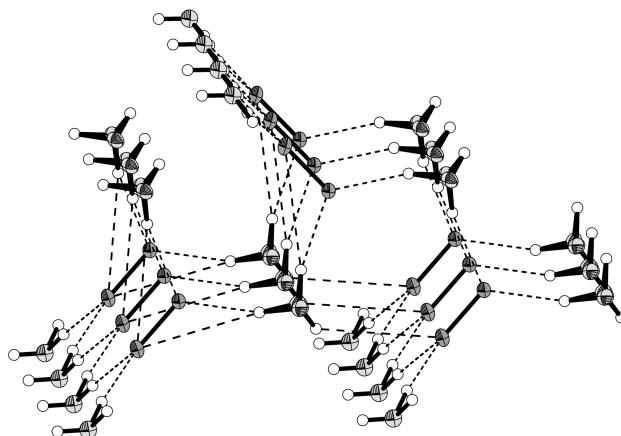


Abbildung 4.46 – Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk in (13). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

brückenbindungen lokalisiert werden. In Abbildung 4.46 ist ein Ausschnitt aus dem H-Brückennetzwerk dargestellt. Deutlich erkennbar ist hier die verbrückende Eigenschaft der NH_3^+ -Moleküle, die sich zwischen den Peroxidanteln befinden. Die Brücken treten sowohl gegabelt als auch singulär auf. Zwar sind die $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände vergleichsweise groß (siehe hierzu Tabelle 4.28), doch zeigt die Lage innerhalb der Struktur deutlich, dass die Position der Ammoniakmoleküle durch die Wasserstoffbrückenbindung determiniert ist. Die in der Abbildung freien Räume sind normalerweise von Rubidiumkationen besetzt. Dadurch sind die in Abbildung 4.44 dargestellten eindimensionalen Ketten untereinander durch die Ammoniakmoleküle verknüpft.

Tabelle 4.28 – Wasserstoffbrückenbindungen in (13)

D	H	A	$d(\text{D}-\text{H})$ [Å]	$d(\text{H}-\text{A})$ [Å]	$d(\text{D}-\text{A})$ [Å]	$\angle(\text{D}-\text{H}-\text{A})$ [°]
N1	H1A	O2	1.05(14)	1.98(15)	2.941(16)	151(8)
N1	H1B	O2 ¹	0.97(13)	2.04(15)	2.926(15)	151(8)
N1	H1C	O1 ²	0.82(14)	3.07(16)	3.597(16)	125(11)
N2	H2A	N2 ³	0.74(16)	3.03(12)	3.57(2)	131(6)
N2	H2A	N2 ⁴	0.74(16)	3.03(12)	3.57(2)	131(6)
N2	H2A	N2 ⁵	0.74(16)	3.03(12)	3.57(2)	131(6)
N2	H2B	O1 ²	1.01(11)	1.95(11)	2.955(10)	173(8)

¹ $1/2 + X, 3/2 - Y, 1/2 - Z$ ² $1 + X, +Y, +Z$ ³ $1 - X, -1/2 + Y, 1 - Z$

⁴ $1 - X, 1/2 + Y, 1 - Z$ ⁵ $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$

4.11 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Kristallisierbarkeit von β -Cyclodextrin aus flüssigem Ammoniak lieferte drei neue Kristallstrukturen, bei denen das Oligosaccharid als Ammoniakat vorliegt. Der Solvatgehalt liegt dabei bei 25.5, 26.3 bzw. 35.5 Ammoniakmolekülen pro β -CyD-Einheit. Die Elementarzellengröße verhält sich reziprok zum Ammoniakgehalt, nimmt also mit zunehmendem NH_3 -Gehalt ab und beläuft sich dabei auf 16525.7(9) Å, 8455.8(3) Å und 4759.5(3) Å. Wie sich herausstellte, wird die Kristallisation der jeweiligen Verbindung durch Lösungszusätze beeinflusst. So konnte Verbindung (6) aus einer reinen β -CyD-Lösung erhalten werden, wobei die Verbindungen (7) und (8) unter Zusatz von Camphersäure beziehungsweise Phenolphthalein erhalten wurden. Ein direkter Einfluss der beigemischten Substanzen bezüglich der Kristallisation kann somit vermutet werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich flüssiges Ammoniak eignet, um β -CyD-Inklusionsverbindungen (sogenannte Wirt-Gast-Komplexe) zu synthetisieren. Als Gastmoleküle wurden dabei *p*-Cymol und (1R)-(+)-Campher eingesetzt. Die erhaltenen Verbindungen kristallisierten ebenfalls als Ammoniakate mit 20 NH_3 -Molekülen bei dem *p*-Cymol-Komplex und 54 NH_3 -Molekülen bei dem (1R)-(+)-Campher-Komplex. Die Gastmoleküle befinden sich dabei jeweils in der Cavität des Cyclodextrinrings und verdrängen von dort fast vollständig die Solvatammoniakmoleküle. Ferner sind die Gastmoleküle unterbesetzt und zeigen Besetzungs faktoren von 0.50 und 0.79. Tabelle 4.29 zeigt einen Überblick über die synthetisierten Verbindungen. Durch die leichte Entfernbarekeit des Ammoniaks aus dem gebildeten Festkörper durch gelindes Erwärmen und Vakuumapplikation stellt diese Synthesemethode eine brauchbare Alternative zu konventionellen Verfahren dar, die in der Regel organische Lösungsmittel verwenden.

Tabelle 4.29 – Erhaltene β -Cyclodextrinammoniakate und β -CyD-Komplexammoniakate

Verbindung	Zellvolumen [Å ³]	#
β -CyD · 35.5 NH_3	4759.5(3)	(6)
β -CyD · 26.3 NH_3	8455.8(3)	(7)
β -CyD · 25.5 NH_3	16525.7(9)	(8)
β -CyD · 0.50 <i>p</i> -Cymol · 20 NH_3	16515.0(10)	(9)
β -CyD · 0.79 Campher · 54 NH_3	18623.5(17)	(10)

Die Strukturen (6) – (10) stellen insbesondere deshalb interessante Untersuchungsobjekte dar, da die Datenlage für kristalline Cyclodextrine und besonders der Inklusionsverbindungen recht dünn ist. Das mag einerseits damit zusammenhängen, dass die kristallographische Handhabbarkeit oft problematisch ist, da die Verbindungen stark zu verwachsenen Kristallen neigen, oft starke Fehlordnung aufweisen und durch die teilweise recht

großen Zellvolumina bei hohen Beugungswinkeln zu kaum messbaren Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlung führen. Andererseits ist die Einkristallstrukturanalyse nicht die erste Wahl im Bereich der Kohlenhydratchemie, da die Erzeugung von untersuchbarem kristallinem Material durchaus problematisch bis unmöglich ist. Der durch die Ammoniakate gewonnene Einblick in das Wesen der Inklusionsverbindungen ist zwar auf den Festkörper beschränkt, allerdings konkretisiert er die zuweilen stark vereinfachten Modelle über die Natur dieser Addukte.

Durch den Erhalt der Verbindung des Rubidiummethyldiazotats konnte die reduktive Ammonolyse des Kohlenhydratderivats Streptozocin gezeigt werden. Der verbleibende Kohlenhydratrest konnte strukturchemisch nicht untersucht werden, da die Kristallisation aus flüssigem Ammoniak nicht gelang. Dies stellt ein Grundproblem dieser Chemie dar. Dennoch liefert das Diazotat ein interessantes Untersuchungsobjekt, da eine genauere Untersuchung der Natur der Bindung innerhalb des Moleküls noch ausstand. Mittels DFT-Rechnung konnte die Rotationsbarriere des Diazotations ermittelt und das *cis*-Isomer als thermodynamisch stabile Form bestätigt werden. Insgesamt zeigt sich mit der vorliegenden Reaktion, dass strukturchemische Reaktivitätsuntersuchungen von niedermolekularen Kohlenhydraten und -derivaten zu großen Teilen auf abspaltbare Molekülteile angewiesen sind, die sich leicht kristallisieren lassen. An dieser Stelle darf nicht unerwähnt bleiben, dass zahlreiche Versuche zur Kristallisation niedermolekularer Zucker aus flüssigem Ammoniak scheiterten. Trotz oft rascher Reaktion mit Alkalimetallen waren auch die Reaktionsprodukte der Strukturanalyse nicht zugänglich. Damit lässt sich die Eignung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel für reduktive Verfahren nicht abschließend beurteilen.

Das Auftreten des Peroxidanions in zwei Verbindungen scheint nach bisherigem Stand der Untersuchungen eher externe Einflüsse zu haben und kann nicht eindeutig auf Prozesse zurückgeführt werden, in denen die D-Glucuronsäure entscheidenden Einfluss hat. Sie werden allerdings an dieser Stelle diskutiert, da auch nicht ausgeschlossen werden kann, dass das Kohlenhydratderivat an der Bildungsreaktion teilnimmt. Grundsätzlich sind die Verbindungen allerdings interessant, da sie die ersten Alkalimetallperoxidammoniakate darstellen. Das bislang einzige Solvat eines Alkalimetallperoxids stellt das Oktahydrat des Natriumperoxids dar, das 1995 von Grehl, Fröhlich & Thiele beschrieben wurde.^[109] Wurde bislang eine Peroxidbindungslänge von unter 1.5 Å angenommen, was mit den Untersuchungen von Föppl im Einklang steht und auch bei Übergangsmetallperoxiden beobachtet werden kann, so zeigen die hier beschriebenen Ergebnisse, dass die Bindungslänge in Alkalimetallperoxiden eher bei 1.53 Å angesiedelt werden sollte, was auch die Ergebnisse von Jansen & Bremm nahelegen.

5 Untersuchung der Umsetzungsprodukte von Heptapnictiden mit Acetylen

Kapitelübersicht

5.1	Einführung	123
5.2	Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen	127
5.3	[K([18]Krone-6)(NH ₃) ₂]P ₃ C ₂ H ₂ · 2 NH ₃ (14)	129
5.4	[Cs([18]Krone-6)(NH ₃) ₂]P ₃ C ₂ H ₂ (15)	134
5.5	[Rb([18]Krone-6)]As ₃ C ₂ H ₂ (16a)/(16b)	144
5.6	[K([18]Krone-6)] ₂ P ₇ —C ₂ H(Ph) ₂ · 3 NH ₃ (17)	154
5.7	[Cs([18]Krone-6)] ₂ As ₇ —C ₂ H(Ph) ₂ · 6 NH ₃ (18)	162
5.8	[K([18]Krone-6)] ₂ KP ₇ · Ph—C≡C—Ph · 2.5 NH ₃ (19)	170
5.9	[Rb([18]Krone-6)] ₃ As ₇ · 2 Ph—C≡C—Ph · 4 NH ₃ (20)	174
5.10	[Rb([18]Krone-6)] ₆ As ₇ · As ₁₁ · 1/3 C ₂ Ph ₂ · 13.3 NH ₃ (21)	178
5.11	Zusammenfassung	182

5.1 Einführung

Den homoatomaren Zintl-Anionen der Gruppe 15 und im Besonderen die Heptapnictidtrianionen kommt in der Chemie der Polyanionen eine zentrale Rolle zu. Dies liegt unter anderem daran, dass die Strukturchemie und die Synthese dieser Verbindungen trotz der langen Zeit ihrer Bekanntheit noch immer nicht erschöpft ist. Dies zeigt beispielsweise die kürzliche Synthese des Bi₇³⁻-Anions von Sevov et al. im Jahr 2015.^[114] Eine umfassende Abhandlung und Übersicht über die etablierte Chemie der Heptapnictide, sowie über neuere Entwicklungen gibt der Übersichtsartikel von Goicoechea & Turbervill aus dem Jahre 2014.^[18] Als Träger einer dreifach negativen Ladung stellt das E₇³⁻-Anion ein grundsätzlich gutes Nucleophil dar. Weiterhin kann an diesem Anion Valenztautomerie beobachtet werden, die sich im NMR-Spektrum dahingehend bemerkbar macht, dass bei höheren Temperaturen ausschließlich ein gemeinsames Signal für alle Kerne zu beobachten ist. In Abbildung 5.1 sind zwei tautomere Formen und die notwendige Bindungsverschiebung abgebildet.

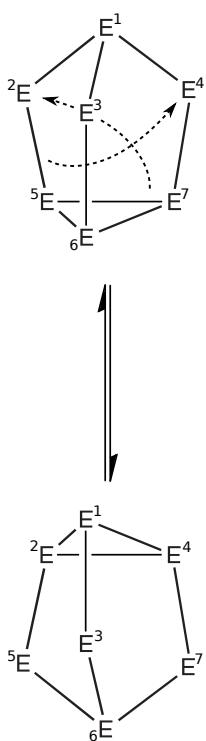
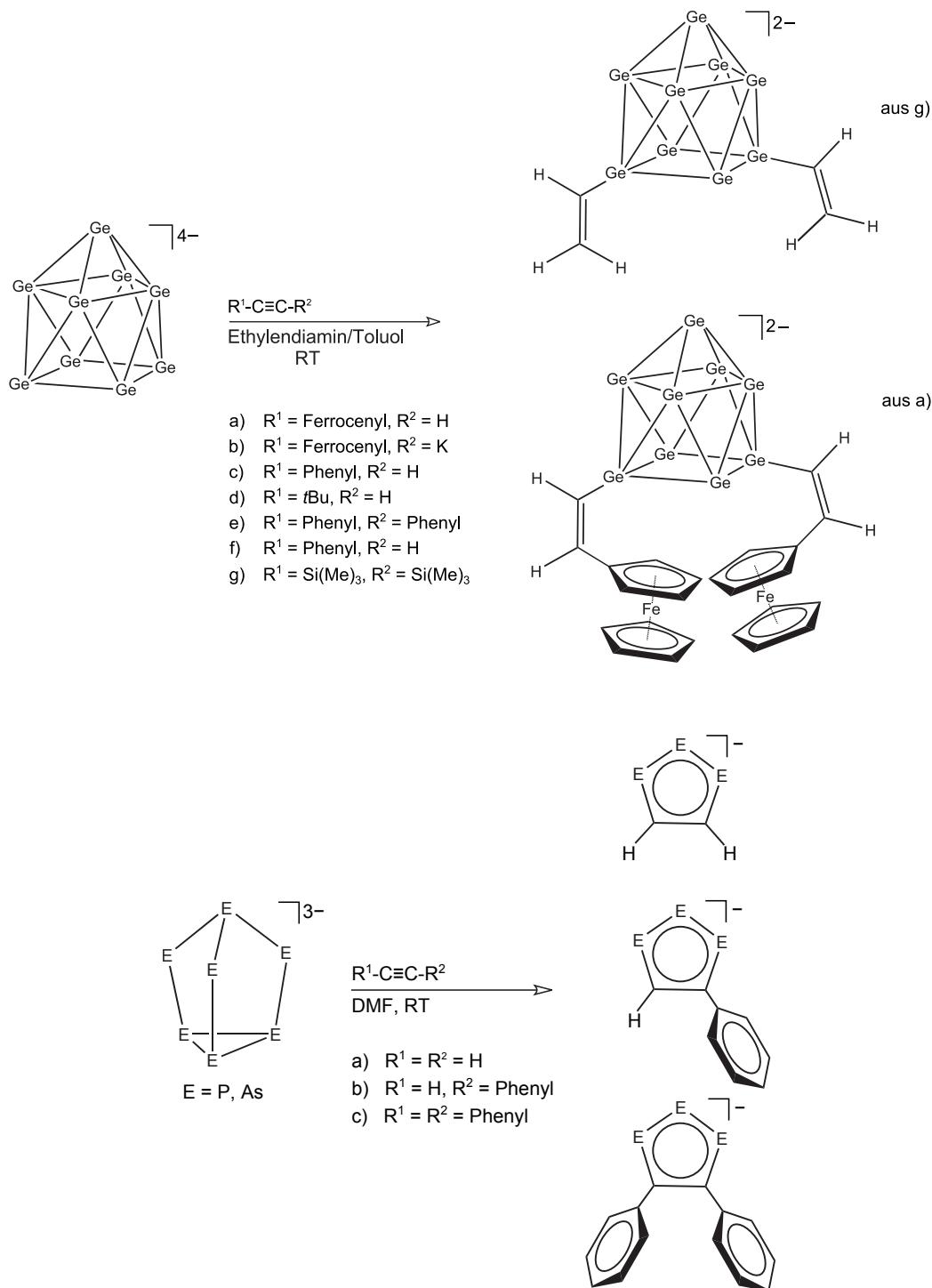


Abbildung 5.1 – Valenztautomerie im E_7^{3-} -Anion

Es konnte gezeigt werden, dass die Heptapnictidtrianionen und die Undecapnictidtrianionen ineinander transmutieren, was auf eine gewisse Instabilität des Molekülgerüstes hindeutet.^[115] Durch diese Eigenschaften eignen sich E_7^{3-} -Ionen besonders im Hinblick auf die Reaktivität der Anionen gegenüber Acetylen und dessen Derivaten, da diese durch ihre intrinsische Verschiebbarkeit der Elektronendichte als Angriffspunkt prädestiniert sind. Die ersten Versuche auf diesem Gebiet wurden von Sevov et al. im Jahre 2007 unternommen, wobei hier die Zintl-Ionen der Gruppe 14 und im Besonderen das Ge_9^{4-} als Grundlage der Versuche dienten.^[19,20] Die Reaktionsprodukte konnten kristallographisch bestimmt werden und zeigten sich als Additionsprodukte der Polyanionen an die Dreifachbindung der Alkine. Strukturanalysen zeigten ferner, dass es nach dem nucleophilen Angriff an die Dreifachbindung zu einer Protonierung des freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom kam. Sevov prägte für diese Klasse von Verbindungen den Begriff der Organo-Zintl-Verbindungen. Abbildung 5.2 zeigt oben die Umsetzung des Nonagermanidtetraanions mit verschiedenen Alkinen. Wie aus den Sevov'schen Ergebnissen ersichtlich ist, erfolgt der Angriff an die Dreifachbindung unabhängig von den Substituenten an der Acetylenfunktion, da sowohl Phenylgruppen als auch Trimethylsilylgruppen als H-Substituent toleriert werden.

Die durch Sevov in der Gruppe 14 beschriebene Additionsreaktion mit Alkinen ist in der Gruppe 15 bis dahin noch nicht beobachtet worden. Zwar sind auch hier Organylverbindungen bekannt,^[18,23–26] diese sind allerdings oft nur durch Salzeliminierung aus Lösungen von Alkalimetallheptapnictiden und Organylhalogeniden synthetisch zugänglich gewesen. Allerdings konnte Goicoechea in jüngster Zeit zeigen, dass die Umsetzung von Heptapnictiden mit Carbodiimiden und Isocyanaten ebenfalls zu Additionsprodukten führt, in denen das Gruppe-15-Element an das Kohlenstoffatom des organischen Rests gebunden ist.^[21,22] Die Umsetzung der Heptapnictide mit Alkinen führte hingegen nicht, wie aufgrund der Sevov'schen Ergebnisse zu erwarten wäre, zu Gruppe-14-analogen Additionsprodukten unter Erhalt des ursprünglichen Anionenkäfigs. Indes kommt es zur Bildung von 1,2,3-Tripnictoliden wie in Abbildung 5.2 unten dargestellt.^[16,17]

Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung dieser heterocyclischen Verbindungen führt, ist bislang nicht aufgeklärt worden. Denkbar ist allerdings auch hier eine initiale Additionsreaktion des Heptapnictids an das Alkin und eine nachfolgende strukturelle Disintegration, welche dieselbe Ursache wie die Valenztautomerie haben dürfte. Dadurch kann es in der Folge zum Zerfall des Käfigs unter Bildung der Pnictolide kommen. Die Annahme des initialen



Additionsschritts darf angenommen werden, da im Folgenden zwei Strukturen beschrieben werden, in denen das Additionsprodukt aus flüssigem Ammoniak isoliert werden konnte.

Neben diesen Addukten, die von Goicoechea nicht beobachtet werden konnten, gelang in dieser Arbeit auch die Synthese der 1,2,3-Tripnictolide. Da die Valenztautomerie eine Funktion der Temperatur darstellt, kann der Erhalt des Additionsproduktes als Indiz angesehen werden, dass die Fluktuation der einzelnen Bindungen im Käfig entscheidend für die Bildung der Heterocyclen ist. Die 1,2,3-Tripnictolide stellen überdies eine interessante Verbindungsklasse dar, da sie isoelektronisch zum Cyclopentadienidanion (Cp) sind. Da die P- und As-Atome isolobal zu den im Cp vorliegenden CH-Fragmenten sind, lassen diese sich beliebig und vollständig durch Gruppe-15-Atome substituieren. Die Abbildung 5.3

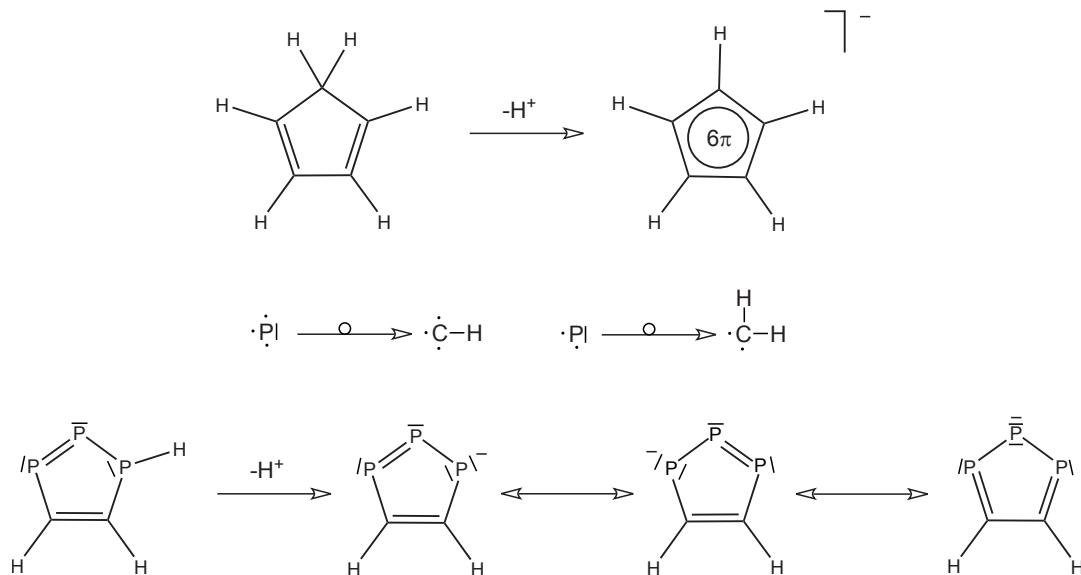


Abbildung 5.3 – Das Cyclopentadienid-anion und das 1,2,3-Tripnictolid. Die Verbindungen sind isoelektronisch und durch die Isolobalität von CH-Fragmenten und Gruppe-15-Atomen sind diese untereinander austauschbar.

verdeutlicht die Verwandschaftsbeziehung der Tripnictolide und dem Cyclopentadienidion. Durch ähnliche elektronische Eigenschaften ist es möglich, die aus den Heptapnictiden zugänglichen 1,2,3-Tripnictolide für die Synthese von Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen zu nutzen.^[16,17] In flüssigem Ammoniak stellt dies allerdings durch die nicht zu vernachlässigende Konkurrenz des Amminliganden und durch unterschiedliche Redoxbedingungen eine etwas größere Herausforderung dar.

5.2 Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen

Die zur Umsetzung mit Acetylen notwendigen Zintlphasen A_3E_7 wurden entweder aus dem am Arbeitskreis vorhandenen Bestand entnommen, oder per Hochtemperatursynthese in Tantalampullen präpariert. Im ersten Fall wurden die Verbindungen in Quarzampullen präpariert und nach anschließendem Vermahlen erneut getempert, bis sich bei den Phosphiden die typisch gelb bis gelb-orange und bei den Arseniden die weinrot-braune Farbe einstellte. Bei der Synthese in Tantalampullen wurde auf ein nachträgliches Tempern verzichtet, da die Zintl-Phasen bereits nach dem ersten Schritt eine ausreichende Reinheit aufwiesen.

Tabelle 5.1 – Edukte und die zugehörigen Zusammensetzungen zur Darstellung der jeweiligen Organozintlverbindungen. Da die genaue Menge des eingeleiteten Acetylens nicht festgestellt werden konnte, wird sie beim stöchiometrischen Verhältnis als x angegeben.

#	Edukte	stöch. Verh.
(14)	167.1 mg K_3P_7 + 132.1 mg [18]Krone-6 + C_2H_2	1:1: x
(15)	307.8 mg Cs_3P_7 + 132.1 mg [18]Krone-6 + C_2H_2	1:1: x
(16)	234.0 mg Rb_3As_7 + 238.0 mg [18]Krone-6 + C_2H_2	1:3: x
(17)	160.0 mg K_3P_7 + 179.0 mg [18]Krone-6 + 256.0 mg C_2Ph_2	1:3:3
(18)	250.0 mg K_3P_7 + 215.0 mg [18]Krone-6 + 145.0 C_2Ph_2	1:3:3
(19)	160.0 mg K_3P_7 + 179.0 mg [18]Krone-6 + 256.0 mg C_2Ph_2	1:3:3
(20)	250.0 mg Rb_3As_7 + 254.0 mg [18]Krone-6 + 171.0 mg C_2Ph_2	1:3:3
(21)	250.0 mg Rb_3As_7 + 254.0 mg [18]Krone-6 + 171.0 mg C_2Ph_2	1:3:3

Die Darstellung der Organozintlverbindungen und der 1,2,3-Pnictolide erfolgte durch das Auflösen der Zintlphasen in flüssigem Ammoniak unter Zusatz von Kronenether. Nachdem die Phase sich übernacht weitestgehend gelöst hatte, wurde Acetylen dergestalt in das System eingebracht, dass das an der Schutzgasanlage hängende Schlenkrohr durch Fluten der Anlage mit Acetylengas gefüllt wurde. Durch Schütteln der Lösung erfolgte bereitwillig der Übertritt des Gases in die Lösung.

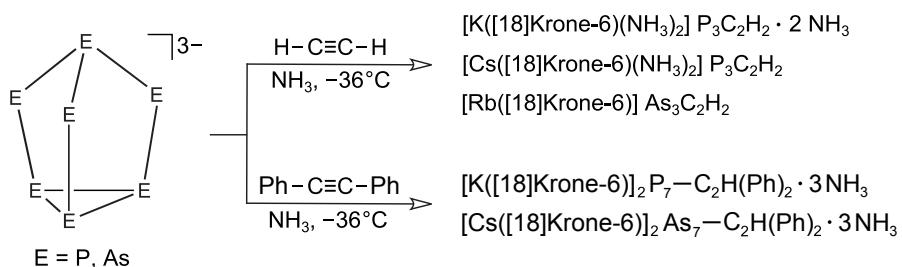


Abbildung 5.4 – Reaktion der Heptapnictidanionen des Phosphors und des Arsenids mit Acetylen und Diphenylacetylen in flüssigem Ammoniak

Die Ansätze wurden für mehrere Wochen bei -36°C gelagert, bis sich an der Wand der Reaktionsgefäße blassgelbe bis hellorange Kristalle fanden. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die genauen Einwaagen der Ansätze. Abbildung 5.4 zeigt in der Übersicht die erhaltenen Produkte. Dabei zeigt sich deutlich, dass die 1,2,3-Tripnictolide ausschließlich dann erhalten werden konnten, wenn als Elektrophil Acetylengas eingesetzt wurde. Der Einsatz von Diphenylacetylen führte dagegen zu Additionsprodukten, die in analoger Weise die Ergebnisse von Sevov aus Gruppe 14 in der Gruppe 15 abbilden.

5.3 $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]P_3C_2H_2 \cdot 2NH_3$ (14)

5.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (14) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von K_3P_7 , [18]Krone-6 und Acetylen. Die genaue Menge des Gases ist verfahrenstechnisch nicht determinierbar (siehe Tabelle 5.1). Der Zusatz von chelatisierendem Kronenether verbessert die Löslichkeit der Festkörperphase in flüssigem Ammoniak signifikant. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor dem Einleiten von C_2H_2 gelb-braun, danach gelb-beige mit ockerfarbenem Bodensatz, der eine gewisse Inhomogenität bezüglich des Farbeindrucks aufwies. Nach ungefähr elf Monaten waren tafelförmige, mit gelblichem Stich ins Farblose neigende Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.2 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (14)

Kristallographische Daten

Summenformel	$KC_{14}H_{38}N_4O_6P_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	490.49
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 7.7945(9)$ Å $b = 14.1672(10)$ Å $c = 23.654(3)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 96.830(11)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	2593.4(5)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.256
μ [mm ⁻¹]	0.422	$F(000)$	1048.0
Kristallgröße [mm]	$0.36 \times 0.31 \times 0.06$	Kristallfarbe	gelbstichig-farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	2.97 – 22.96
hkl -Bereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-15 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 25$		
Refl. all / indep.	13766 / 3600	R_{int}	13.91 %
Daten / Restr. / Par.	3600/0/249	Compl. (22.96°)	100 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	12.66 %, 31.81 %	GooF S	1.071
R_1, wR_2 (alle Daten)	17.06 %, 34.90 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.91 / -0.64

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.91 Å signifikante Intensität.

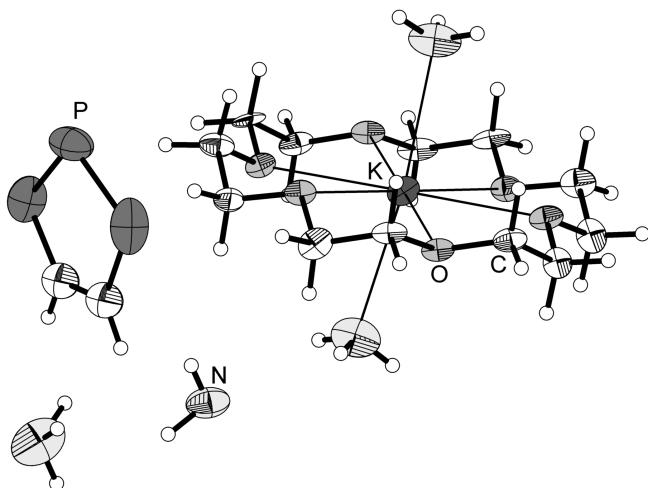


Abbildung 5.5 – Asymmetrische Einheit von (14). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **Superflip** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die in der Struktur vorhandenen Wasserstoffatome wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen an den Stickstoffatomen N3 und N4 konnten zwar eindeutig aus Maxima in der Differenzfourierkarte entnommen werden, bei freier Verfeinerung verschoben sich die H-Atome an Positionen, die chemisch nicht sinnvoll sind. Die Positionierung der Wasserstoffatome erfolgte durch das Festhalten sowohl der Koordinaten als auch des Auslenkungsparameters. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzweigung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe hierzu Abbildung 5.5) beinhaltet ein 1,2,3-Triphospholidmonoanion, ein durch [18]Krone-6 chelatisiertes Kaliumkation und vier Ammoniakmoleküle, von denen ihrerseits zwei einen direkten koordinierenden Kontakt zum Kation aufweisen.

Tabelle 5.3 – Bindungslängen und -winkel des Phospholidanions

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$\angle(1-2-3)$ [°]
C1, C2	1.378(16)	C1, C2, P3	115.0(9)
C1, P1	1.670(12)	C2, P3, P2	99.2(4)
C2, P3	1.851(12)	P3, P2, P1	99.3(2)
P1, P2	2.057(5)	P2, P1, C1	100.7(4)
P2, P3	2.080(6)	P1, C1, C2	125.7(9)

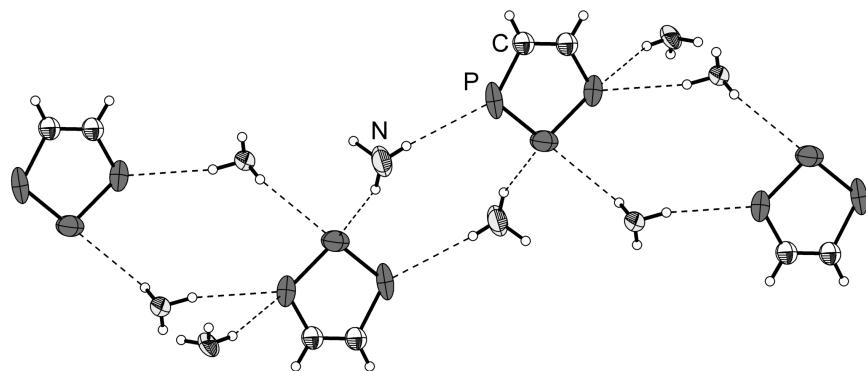


Abbildung 5.6 – Verbrückung der 1,2,3-Triphospholidanionen durch Ammoniakmoleküle. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Anion liegt als planarer Heterocyclus vor und ist isoelektronisch zum Cyclopentadienidion. Die Schwingungsellipsoide deuten eine leichte Fehlordnung des Phospholids an, die durch Verdrehung des Rings um die zu seiner Ebene senkrecht stehenden Achse zustande kommt. Die Qualität des Datensatzes ließ eine Auflösung dieser Fehlordnung nicht zu, wodurch sich die verhältnismäßig großen Gütefaktoren der Strukturverfeinerung erklären. In Tabelle 5.3 sind die im Anion auftretenden Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die Phosphor-Phosphor-Abstände liegen mit fast 2.0 Å nahezu genau im Erwartungsbereich in derartigen Verbindungen. Die Winkel zeigen eine gewisse Inhomogenität. Diese ist mit einer leichten Verzerrung zu erklären, die ihre Ursache in der nicht auflösbaren Fehlordnung hat.

Tabelle 5.4 – Bindungslängen zwischen Anion und verbrückenden NH_3 -Molekülen

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
P1, H1B ¹	2.951(4)	P1, N1 ¹	3.826(11)
P1, H3E ¹	2.732(3)	P1, N3 ¹	3.670(10)
P2, H4D ²	2.935(4)	P2, N4 ²	3.822(12)
P2, H3C ²	2.862(4)	P2, N3 ²	3.758(11)
P3, H4E ³	2.867(3)	P3, N4 ²	3.711(11)

¹ 1 – $X, 1 - Y, 1 - Z$ ² 1 + $X, +Y, +Z$

³ 1 – $X, -Y, 1 - Z$

Entgegen der Erwartung zeigt das Phospholidanion keine direkten Wechselwirkungen mit dem Kaliumkation, welches durch den Kronenether und zwei Ammoniakmoleküle nahezu vollständig abgeschirmt wird. Dennoch können eindeutige Kontakte zu den Wasserstoffatomen von Ammoniakmolekülen identifiziert werden, die die Anionen verbrückend miteinander verknüpfen. Dies ist ausschnittsweise in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Bindungslängen zu den H-Atomen und die Abstände der Phosphoratome zu den Stickstoffatomen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Damit liegen diese Kontakte leicht über dem Kriterium für Wasserstoffbindungen mit $d(D-A) = 3.6 \text{ \AA}$. Unter Berücksichtigung des größeren van-der-Waals-Radius des Phosphoratoms kann dieses Kriterium allerdings leicht aufgeweitet werden und die Kontakte auf diese Weise dennoch den gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden.

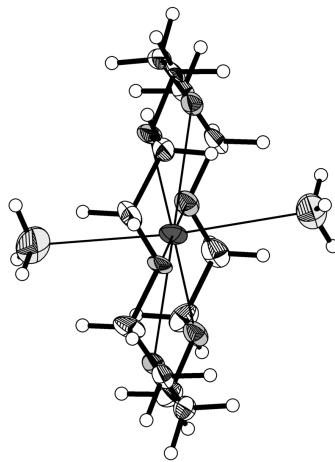


Abbildung 5.7 – Kation in (14). Darstellung der Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das in der Struktur vorliegende Kation ist von einem [18]Krone-6-Molekül chelatisiert. Die beiden freien Koordinationsstellen wurden durch je ein Ammoniakmolekül abgesättigt. In Abbildung 5.7 ist die Umgebung des Kations abgebildet. Die Abstände zu den NH_3 -Molekülen betragen $2.888(10) \text{ \AA}$ für $K1-N1$ und 2.874 \AA für $K1-N2$. Der Winkel ist mit $173.6(3)^\circ$ nahezu linear. Durch diese Koordinationsphäre zeigt es, wie oben beschrieben, keine direkten Kontakte zum Anion.

Neben den aufgezeigten Wasserstoffkontakten der Ammoniakmoleküle zum Phospholidanion können in der Struktur lediglich zwei weitere klassische $N-H \cdots N$ -Brücken beobachtet werden. Für die Brücke $N2-H2A \cdots N4^1$ ist $d(D \cdots A) = 3.174(17) \text{ \AA}$ und der Winkel $\angle(D-H \cdots A) = 170.0^\circ$. Für die Brücke $N1-H1C \cdots N3$ gilt $d(D \cdots A) = 3.496(14) \text{ \AA}$ und einem Winkel $\angle(D-H \cdots A) = 132.6^\circ$.

Durch die Separierung der Anionen und Kationen bildet sich in der Struktur eine gewisse Schichtung aus, in der eine Schicht von den Kationenkomplexen und die andere von den über Ammoniakmoleküle verknüpften Anionen gebildet wird. Abbildung 5.8 zeigt die Projektion der Struktur entlang der kristallographischen a -Achse.

¹ $1/2 + X, 1/2 - Y, -1/2 + Z$

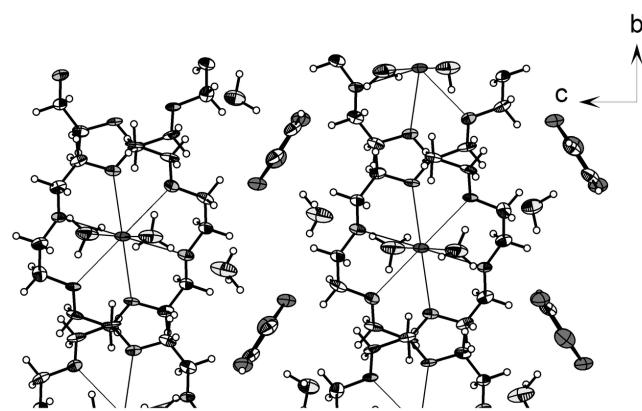


Abbildung 5.8 – Projektion der Struktur entlang der kristallographischen *a*-Richtung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.4 $[Cs([18]Krone-6)(NH_3)_2]P_3C_2H_2$ (15)

5.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (15) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Cs_3P_7 , [18]Krone-6 und Acetylen. Die genaue Menge des Gases ist verfahrenstechnisch nicht zu bestimmen (siehe Tabelle 5.1). Der Zusatz von chelatisierendem Kronenether verbessert die Löslichkeit der Festkörperphase in flüssigem Ammoniak, auch wenn der Kronenether weniger stark an das Cäsiumkation bindet, als dies bei Kalium der Fall ist. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor dem Einleiten von C_2H_2 gelb, danach hellgelb mit ockerfarbenem Bodensatz. Nach ungefähr elf Monaten waren blatt- bis tafelförmige, nahezu farblose Kristalle mit thermochromen Verhalten im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.5 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (15)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$CsC_{14}H_{32}N_2O_6P_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	550.23
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$Pbca$ (Nr. 61)
Elementarzelle	$a = 12.0151(4) \text{ \AA}$ $b = 13.0165(3) \text{ \AA}$ $c = 31.1926(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	4878.4(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	8, 1.498
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.742	$F(000)$	2224.0
Kristallgröße [mm]	$0.37 \times 0.27 \times 0.04$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.03 – 26.37
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 16$ $-38 \leq l \leq 38$		
Refl. all / indep.	38017 / 4953	R_{int}	8.16 %
Daten / Restr. / Par.	4953/0/259	Compl. (26.37°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	6.23 %, 13.98 %	GooF S	1.074
R_1, wR_2 (alle Daten)	7.87 %, 15.21 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	3.51 / -1.63

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung.

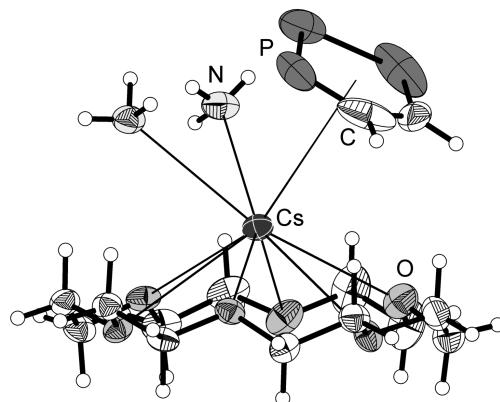


Abbildung 5.9 – Asymmetrische Einheit von (15). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe *Pbca*. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die in der Struktur vorhandenen Wasserstoffatome, die an Kohlenstoff gebunden vorliegen, wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen an den Stickstoffatomen N1 und N2 konnten aus den Maxima in der Differenzfourierkarte entnommen werden und frei verfeinert werden. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

5.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe hierzu Abbildung 5.9) beinhaltet ein 1,2,3-Triphospholid-monoanion, ein durch [18]Krone-6 chelatisiertes Cäsiumkation und zwei Ammoniakmoleküle. Die Ammoniakmoleküle koordinieren, bedingt durch die Größe des Cäsiumions, einseitig

Tabelle 5.6 – Bindungslängen und -winkel des Phospholidanions

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$\angle(1-2-3)$ [°]
C1, C2	1.374(13)	C1, C2, P3	123.9(7)
C1, P1	1.729(10)	C2, P3, P2	101.4(4)
C2, P3	1.565(12)	P3, P2, P1	98.08(15)
P1, P2	2.129(5)	P2, P1, C1	95.4(3)
P2, P3	2.039(4)	P1, C1, C2	121.2(7)

an das Kation. Das 1,2,3-Phospholid zeigt im Gegensatz zu (14) eine η^5 -artige Koordination an Cs^+ . Hier zeigt sich die unmittelbare Verwandtschaft zum Cyclopentadienidliganden.

Die Planarität des Anions ist auch in dieser Struktur beobachtbar. Wie auch bei der vorhergehend beschriebenen Verbindung, weisen die Schwingungsellipsoide auf eine Torsi-

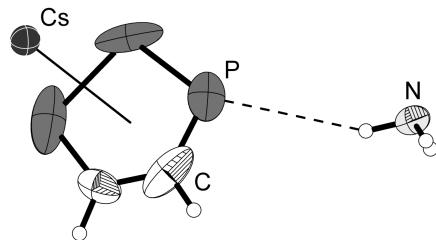


Abbildung 5.10 – Anion und unmittelbare Ion-Ion- und Ion-Dipol-Kontakte. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

onsbewegung um die Ringebenennormale hin. Zwar sind die Messdaten höher aufgelöst, ein sinnvolles Modell, das die Rotation genauer beschreibt, konnte allerdings nicht gefunden werden. Für die genauere Diskussion des Anions spielt dies allerdings keine Rolle, da für die quantenchemische Detaildiskussion im nächsten Kapitel die Geometrie des Phospholids ohnehin optimiert wurde.

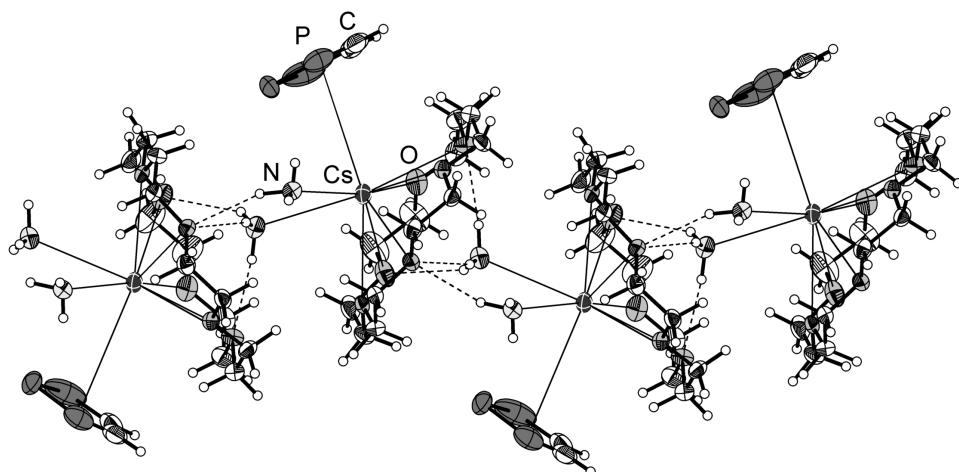


Abbildung 5.11 – Stränge von durch Ammoniakmoleküle verbrückte Kronenethereinheiten. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Tabelle 5.6 sind die im Anion auftretenden Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die Phosphor-Phosphor-Abstände liegen mit fast 2.0 Å nahezu genau im Erwartungsbereich in derartigen Verbindungen und entsprechen den in Verbindung (14) beobachteten Werten.

Das Anion verfügt über lediglich zwei direkte Kontakte, wenn Ion-Ion- und Ion-Dipol-Wechselwirkungen betrachtet werden. Der Ion-Ion-Kontakt besteht zum Cäsiumkation. Weiterhin existiert ein wasserstoffbrückenähnlicher Kontakt zu einem der beiden Ammoniakmoleküle. Eine Verknüpfung der Anionen geht damit allerdings nicht einher. Die weitere Umgebung des Anions besteht primär aus van-der-Waals-Kontakten mit nicht weiter gerichteten Eigenschaften.

Die direkte Umgebung des Kations wird von zwei Ammoniakmolekülen, dem [18]Krone-6-Chelatligand und dem Phospholidring gebildet. Das Aggregat entspricht damit unmittelbar der asymmetrischen Einheit, wie sie in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Die Abstände zu den Ammoniakmolekülen betragen 3.370(6) Å und 3.362(6) Å, die Abstände zum geometrischen Zentrum des Phospholidrings beträgt 3.998(2) Å und das Kation ist um 1.6812(19) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Der N1–Cs1–N2-Winkel beträgt $\angle = 69.47(18)^\circ$.

Tabelle 5.7 – Wasserstoffbrückenbindungen in (15)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N1	H1A	O4 ¹	0.79(8)	2.71(8)	3.450(9)	157(8)
N2	H2A	O4 ¹	1.03(8)	2.33(8)	3.290(8)	154(6)
N1	H1B	O6 ¹	0.78(12)	2.69(12)	3.381(9)	150(11)
N1	H1C	O2 ¹	0.95(12)	2.34(12)	3.290(8)	173(8)

¹ $1/2 - X, -1/2 + Y, +Z$

Die in der Struktur vorliegenden Ammoniakmoleküle bilden insgesamt vier N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen aus, die jedoch für das Vorliegen des in Abbildung 5.11 dargestellten Ausschnitts eines Strangs aus Kronenethereinheiten essenziell ist.

Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Die Ausbildung von drei Wasserstoffbrücken ausgehend vom Ammoniakmolekül hin zu drei Sauerstoffatomen des Kronenethers ist typisch. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass das Kation auf der gegenüberliegenden Seite des Kronenethers weit genug ausgelenkt ist. Dies ist für Rubidium- und Cäsiumkationen der Fall. Bei kleineren Kationen dominiert das positive elektrostatische Potential an beiden Seiten, so dass es zu einer Abstoßung der Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen kommt. Abbildung 5.12 zeigt das elektrostatische Potential² an der dem Kation abgewandten Seite eines $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexes. Die 1,2,3-Triphospholidanionen flankieren die Stränge alternierend an gegenüberliegenden Seiten. Eine Verknüpfung einzelner Stränge ist nicht zu beobachten.

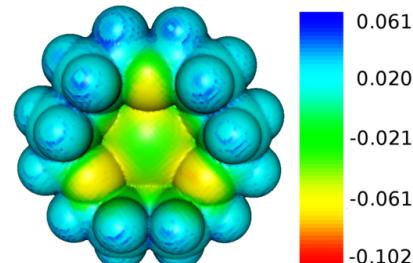


Abbildung 5.12 – Elektrostatisches Potential eines $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$

5.4.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Die 1,2,3-Tripnictolide sind, wie eingangs bereits erwähnt, dem Cyclopentadienidanion sowohl strukturell als auch valenzelektronisch sehr ähnlich. Durch die Isolobalität zwischen

²DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVP, ECP für Cs: def2-SD, RI-Approx.

CH-Fragmenten und P/As sind diese beliebig substituierbar. Die Pnictolide gehorchen damit der Hückel-Regel, da sie über $[4n + 2]\pi$ -Elektronen verfügen. Die Planarität des Rings lässt daher Aromatizität vermuten, was auch durch NMR-spektroskopische Untersuchung gestützt wird.^[16,17] Da Aromatizität allerdings keine direkt messbare Größe darstellt, sondern sich in bestimmten elektronischen Effekten manifestiert, gibt es zahlreiche Abhandlungen über dieses Thema, die an dieser Stelle nicht eingehender diskutiert werden sollen, da eine Vielzahl an Übersichtsartikeln dazu existiert.^[116-119] Die Frage nach der Art der Aromatizität ergibt sich bei heterocyclischen Verbindungen schon allein deshalb, da mit zunehmender Ordnungszahl die Tendenz zur Ausbildung von Mehrfachbindungen abnimmt. Zudem ist ein klarer Trend dahingehend ersichtlich, dass ring- und clusterförmige Moleküle der schwereren Perioden in ihrer Peripherie die Elektronendichte erhöhen. Gleichzeitig nimmt die Zahl der Valenzelektronen im Inneren ab.^[115,120,121] Kraus konnte bei der Untersuchung von E_4^{2-} ($E = P, As$) und P_5^- zeigen, dass die Aromatizität in diesen Anionen nicht wie bei den leichten Kohlenstoffanaloga durch delokalisierte π -Elektronen zu beschreiben ist, sondern durch die Aromatizität der freien Elektronenpaare. Durch die hohe Population der monosynaptischen Valenzbassins und die recht hohe Varianz der darin befindlichen Elektronen kann sich nur dieses Bild ergeben.^[115]

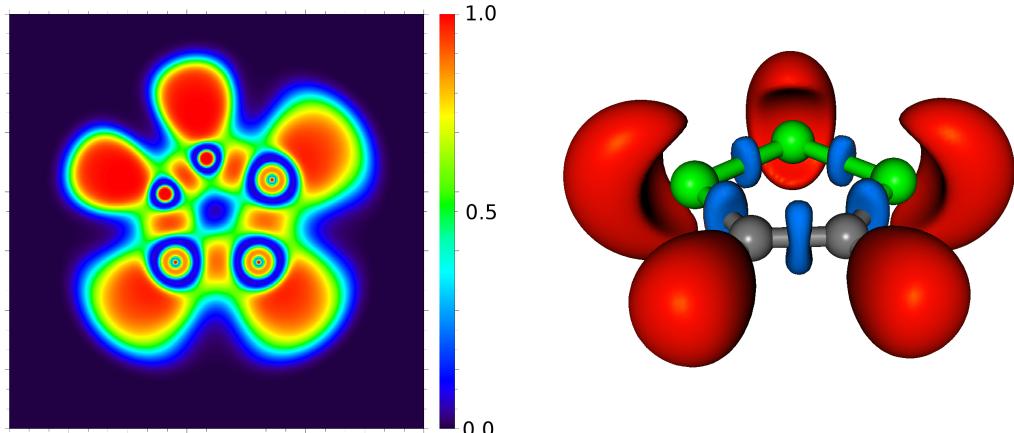


Abbildung 5.13 – Links: Schnitt durch das 1,2,3-Phospholid und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.85$.

Die Pnictolide stellen nun in dieser Hinsicht eine interessante Verbindungsklasse dar, da sie als heterocyclische Verbindungen Aromatizitätsmerkmale beider Kategorien vereinen können. Zur Beantwortung dieser Frage wurde basierend auf einer DFT-Rechnung die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet³. In Abbildung 5.13 ist links der Schnitt durch die Phospholidringebene dargestellt und die ELF ist in einer Heatmapdarstellung

³DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

farbcodiert aufgetragen. Rechts sind die Lokalisierungsdomänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.85$ dargestellt. Da es sich bei Phosphor noch um ein relativ leichtes Element handelt, erreicht die ELF recht hohe Werte sowohl in den disynaptischen Bassins, als auch in den monosynaptischen und protoniert-disynaptischen Bassins. Auffälligstes Merkmal sind die monosynaptischen Bassins $V(P)$ an den Phosphoratomen, deren Form an Cashewkerne erinnert. Diese Form wird auch bei dem später diskutierten $As_3C_2H_2^-$ und den als Referenz dienenden E_4^{2-} ($E = P, As$) und P_5^- beobachtet.

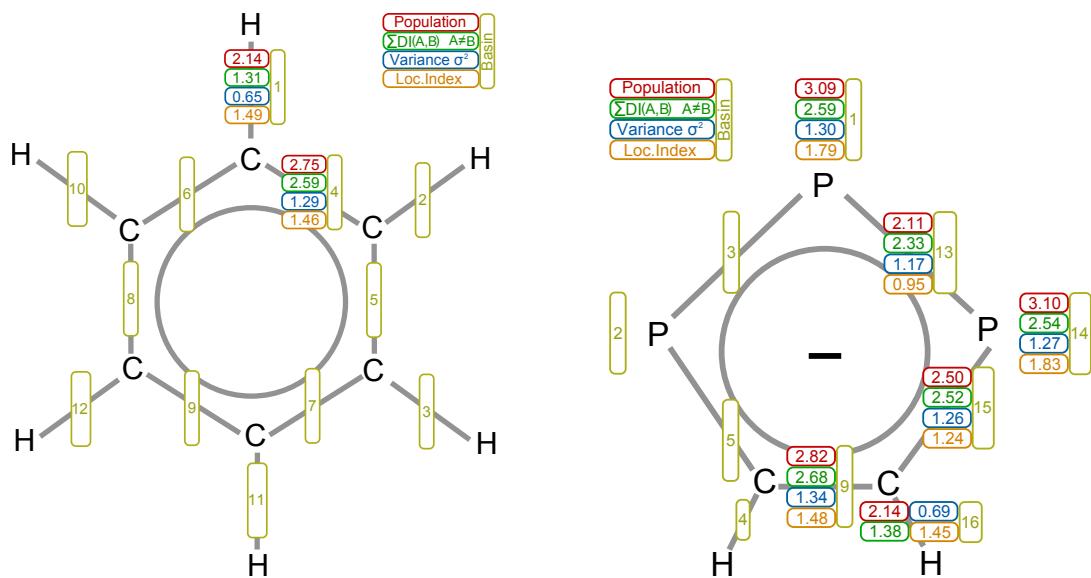


Abbildung 5.14 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI. Links abgebildet ist Benzol, das dem Vergleich dient, rechts das 1,2,3-Triphospholid.

Das Valenzbassin $V(C,C)$ zeigt die typische Form für eine C-C-Bindung in einem konjugierten Doppelbindungssystem. Dies ist ebenfalls in Benzol beobachtbar. Die Population dieses Bassins beträgt 2.83 Elektronen, was sehr nahe an dem Wert von 2.75 Elektronen in Benzol liegt (siehe hierzu Abbildung 5.14). Die Population der $V(C,P)$ und $V(P,P)$ ist dagegen deutlich reduziert, bei gleichzeitiger Zunahme der $V(P)$ -Population, deren Werte um die 3.1 Elektronen betragen. Die C-H-Bindungen unterscheiden sich zwischen Phospholid und Benzol nahezu nicht. Vergleicht man die relativen Varianzen (σ_r^2 , bezogen auf die Population) der Bassins, so liegt der Wert bei den C-H-Bindungen bei etwas über 30 % und bei 47 % für die Valenzbassins der C-C-Bindungen. Diese Werte sind ebenfalls für $V(C,P)$, $V(P)$ und $V(P,P)$ erhöht und betragen in derselben Reihenfolge 50 %, 41 % – 42 % und 55 %. Dies zeigt deutlich, dass die Fluktuation in diesen Bassins deutlich erhöht ist und durchaus im Bereich der bei Benzol beobachtbaren Werte liegt. Ferner zeigt sich eben auch die unmittelbare, aber eben nicht ausschließliche Beteiligung der Bereiche der freien Elektronenpaare

der P-Atome. Da die monosynaptischen Valenzbassins $V(P)$ allerdings höher populiert sind, muss ihnen ein dominanter Anteil der delokalisierten Elektronen zugesprochen werden, was sich in den Absolutwerten der Varianz σ^2 manifestiert und deren Werte 1.27 und 1.30 betragen. Zieht man die Werte⁴ der Anionen P_4^{2-} und P_5^- zum Vergleich heran, so ergibt

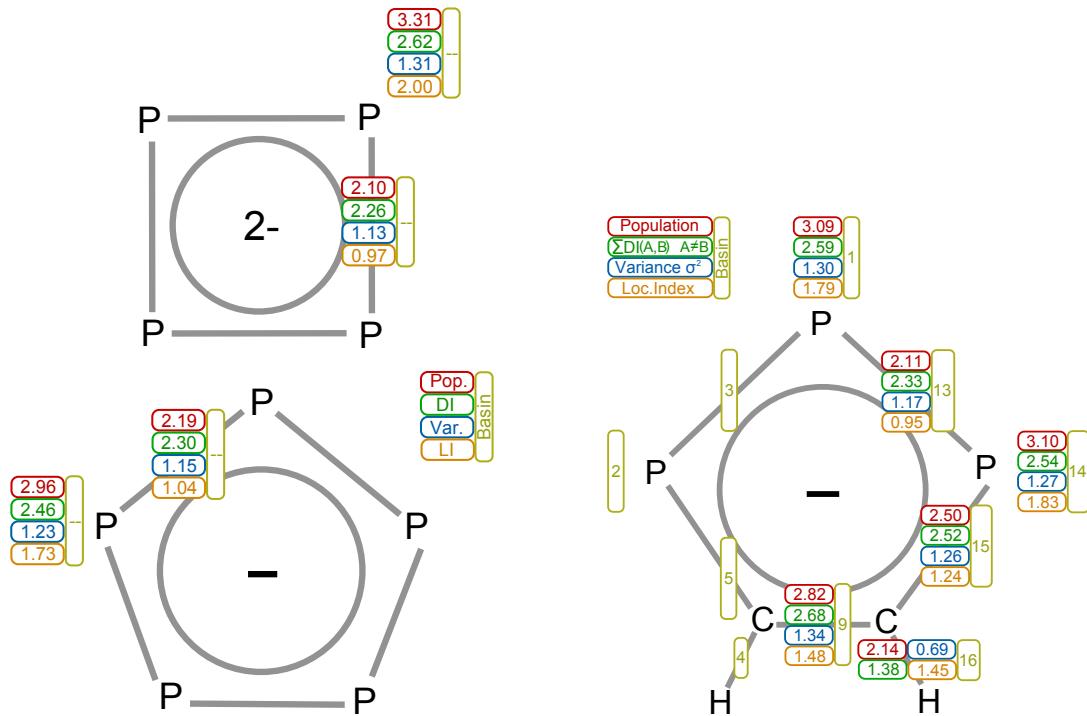


Abbildung 5.15 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI. Links abgebildet ist P_4^{2-} und P_5^- , das dem Vergleich dient, rechts das 1,2,3-Triphospholid.

sich ein konsistentes Bild (siehe Abbildung 5.15). Im Tetraphosphidanion sind $\sigma_r^2[V(P,P)] = 54\%$ und $\sigma_r^2[V(P)] = 40\%$ mit Absolutwerten $\sigma^2[V(P,P)] = 1.13$ und $\sigma^2[V(P)] = 1.31$, im Pentaphosphidanion sind $\sigma_r^2[V(P,P)] = 53\%$ und $\sigma_r^2[V(P)] = 42\%$ mit Absolutwerten $\sigma^2[V(P,P)] = 1.15$ und $\sigma^2[V(P)] = 1.23$. Auch hier sind die relativen Varianzen insgesamt sehr hoch und entsprechen den Werten im 1,2,3-Triphospholid.

Eine Übersicht über bedeutende Delokalisationsindizes gibt Tabelle 5.8, die einen Ausschnitt aus der gesamten Matrix wiedergibt. Das disynaptische Valenzbassin $V(C,C)$ zeigt als größte Elemente die Indizes zu den benachbarten Bassins $V(C,P)$ mit den Nummern 5 und 15. Dies steht auch im Einklang mit dem Bild einer π -Delokalisierung der Elektronen. Bei Bassin 15 besitzen die DI zu $V(C,H)$, $V(P)$ und $V(P,P)$ die größten Werte. Die Elektronenfluktuation in die C-H-Bindung ist charakteristisch und auch bei Bassin 9 zu

⁴Die Werte wurden der Dissertation von F. Kraus (Universität Regensburg) entnommen.^[115]

Tabelle 5.8 – Delokalisierungsindizes DI und Lokalisierungsindizes LI im 1,2,3-Triphospholid. Basinnummerierung entsprechen den Abbildungen.

Matrix der Delokalisierungsindizes							
Bassins	1	2	3	9	13	14	15
1		0.272	0.632	0.060	0.631	0.272	0.063
2	0.272		0.634	0.096	0.064	0.124	0.055
3	0.632	0.634		0.035	0.272	0.064	0.033
4	0.032	0.095	0.025	0.458	0.014	0.029	0.047
5	0.063	0.638	0.244	0.549	0.033	0.055	0.066
6	0.027	0.449	0.174	0.010	0.007	0.008	0.004
7	0.002	0.017	0.007	0.001	0.000	0.001	0.000
8	0.152	0.008	0.055	0.001	0.029	0.006	0.001
9	0.060	0.096	0.035		0.035	0.096	0.550
10	0.295	0.019	0.121	0.003	0.148	0.022	0.005
11	0.004	0.020	0.005	0.162	0.002	0.004	0.011
12	0.017	0.002	0.008	0.000	0.007	0.002	0.000
13	0.631	0.064	0.272	0.035		0.635	0.244
14	0.272	0.124	0.064	0.096	0.635		0.639
15	0.063	0.055	0.033	0.550	0.244	0.639	
16	0.032	0.029	0.014	0.457	0.025	0.094	0.461
17	0.004	0.004	0.002	0.162	0.005	0.021	0.150
18	0.027	0.008	0.007	0.010	0.173	0.449	0.188
19	0.002	0.001	0.000	0.001	0.007	0.017	0.008
Lokalisierungsindizes							
	1	2	3	4	5	6	7
1	1.793	2	1.833	3	0.946	4	1.449
6	6.869	7	1.750	8	0.898	9	1.477
11	1.835	12	1.715	13	0.945	14	1.835
16	1.447	17	1.836	18	6.869	19	1.604

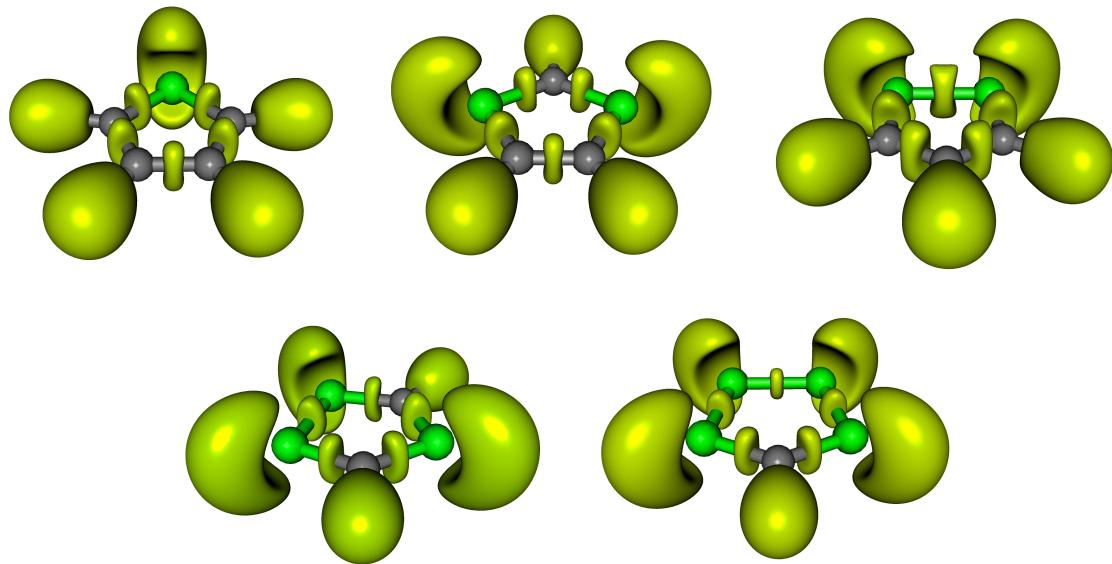


Abbildung 5.16 – Vergleich der Lokalisationsdomänen ($\eta = 0.85$) aller übrigen möglichen Phospholide. Deutlich zu erkennen sind die Ähnlichkeiten der monosynaptischen Valenzbassins der Phosphoratome.

beobachten und ebenfalls im Benzol. Auffallend ist der deutlich größere DI zu $V(P)$, als zu $V(P,P)$, der im Einklang mit der Elektronenpaararomatizität steht. Bassin 14 wiederum weist erwartungsgemäß große DI zu 13 und 14 auf, die Werte zu 1 und 2 sind allerdings signifikant erhöht und können als starkes Indiz dafür angesehen werden, dass auch hier die Aromatizität stark über die freien Elektronenpaare ausgeprägt ist, da vor allem Bassin 2 am weitesten von 14 entfernt ist. Bei $V(P)$ Nummer 1 ist die Situation äquivalent.

Insgesamt ergibt sich bei genauerer Betrachtung der elektronischen Struktur innerhalb des 1,2,3-Triphospholids ein konsistentes Bild. Es konnte durch die ELF-Analyse der Nachweis erbracht werden, dass die heterocyclischen Verbindungen sowohl π -Aromatizität als auch Aromatizität über die freien Elektronenpaare aufweisen und damit beide Modelle in einem System vereinbar sind. Vergleicht man die Form der Lokalisationsdomänen der monosynaptischen Valenzbassins an den Phosphoratomen in allen möglichen Phospholiden (siehe hierzu Abbildung 5.16), so stimmen sie in ihrer Ausprägung allesamt überein. Da die beobachtete Form charakteristisch ist für die Art der Mesomerie über freie Elektronenpaare, lässt sich dieses Konzept folglich universell auf alle Phospholide übertragen.

Die ELF lässt sich weiterhin dazu verwenden, um sogenannte Bifurkationsbäume zu erstellen. Diese kommen dadurch zustande, dass ausgehend von einem niedrigen ELF-Wert die Lokalisationsdomänen dargestellt werden und durch sukzessives Erhöhen desselben diejenigen ELF-Werte ermittelt werden, an denen sich die Isoflächen benachbarter Domänen trennen. Die erhaltenen Diagramme zeigen innerhalb einer Klasse von Molekülen oft

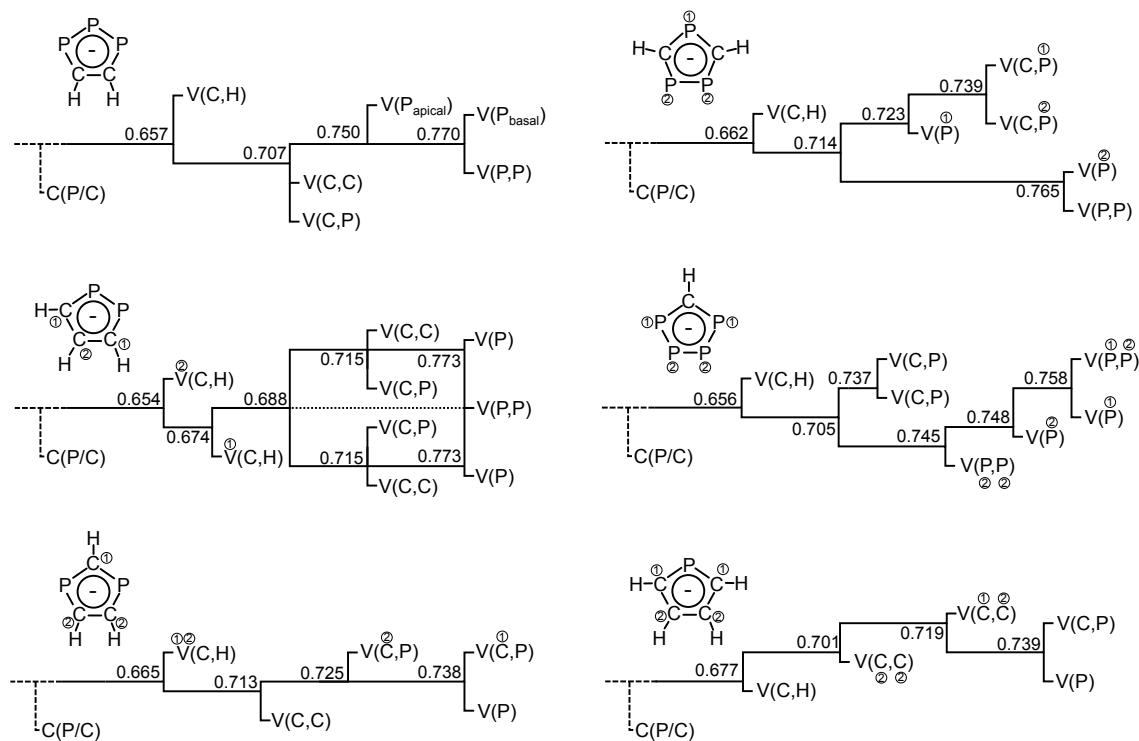


Abbildung 5.17 – Bifurcationsbäume der ELF in allen sechs Phospholiden

Ähnlichkeiten und stellen für jedes einzelne Molekül eine Art Fingerabdruck dar. In Abbildung 5.17 sind die Bifurcationsbäume der sechs verschiedenen Phospholide dargestellt. Es fällt auf, dass sich die disynaptischen Valenzbassins $V(C,H)$ bereits recht früh trennen. Dies betrifft den ELF-Wertebereich zwischen 0.65 und 0.68. Bei den nachfolgend behandelten Arsolen sind diese Werte ebenfalls zu beobachten und können recht sicher als charakteristischer Bifurcationspunkt der CH-Gruppe angesehen werden, auch wenn die relative Lage bei den Arsolen anders ist.

Die monosynaptischen Valenzbassins $V(P)$ trennen sich erst sehr spät ab und meist tritt die Bifurcation zwischen $V(P)$ und $V(P,P)$ beziehungsweise $V(P)$ und $V(C,P)$ ein. Dies steht im Einklang mit der aromatischen Vorstellung im System, da die Fluktuation der Elektronen in ebendiesen Bereichen besonders ausgeprägt ist.

5.5 [Rb([18]Krone-6)] As₃C₂H₂ (16a)/(16b)

5.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (16) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Rb₃As₇, [18]Krone-6 und Acetylen. Die genaue Menge des Gases ist verfahrenstechnisch nicht zu bestimmen (siehe Tabelle 5.1). Auch bei Rubidiumverbindungen führt der Zusatz von [18]Krone-6 zu verbesserter Löslichkeit der Festkörperphase in flüssigem Ammoniak, auch wenn der Kronenether weniger stark als bei Kalium an das Rubidiumkation bindet. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Die Farbe der Lösung war vor dem Einleiten von C₂H₂ rot-braun, danach grau-braun mit grauem Bodensatz. Nach einigen Monaten waren stäbchenförmige gelbe Kristalle auf schwarze, amorph-brombeerartige Aggregate aufgewachsen. Aus dem Ansatz konnten zwei Kristalle isoliert und röntgenographische Charakterisiert werden, die sich nur in ihrer Stapelung im Festkörper unterscheiden. Sie liegen in zwei Raumgruppen vor und werden in diesem Abschnitt gemeinsam diskutiert.

Tabelle 5.9 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (16a)

Kristallographische Daten			
Summenformel	RbC ₁₄ H ₂₆ O ₆ As ₃	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	600.58
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 9.0564(8)$ Å $b = 9.1939(9)$ Å $c = 13.6240(12)$ Å	$\alpha = 80.099(7)^{\circ}$ $\beta = 86.642(7)^{\circ}$ $\gamma = 70.323(9)^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	1052.23(18)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 1.896
μ [mm ⁻¹]	7.058	$F(000)$	588.0
Kristallgröße [mm]	0.15 \times 0.11 \times 0.07	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.03 – 25.35
<i>hkl</i> -Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 8$ $-16 \leq l \leq 16$		
Refl. all / indep.	7458 / 3766	R_{int}	3.00 %
Daten / Restr. / Par.	3766/0/242	Compl. (25.35°)	98 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.39 %, 11.63 %	GooF S	0.998
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.54 %, 11.94 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.25 / -0.64

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeug-

ten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.9 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.83 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die in der Struktur vorhandenen Wasserstoffatome wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Das 1,2,3-Triarsolidanion mit der C_2H_2 -Gruppe mit den Atomen C13 und C14 liegt auf einer speziellen Lage und wird durch Inversion erzeugt. Des Weiteren ist es in seiner Lage fehlgeordnet, wobei die Fehlordnung aufgelöst werden kann und die Besetzungsfaktoren der zwei Lagen bei je 50 % liegen. Ein weiteres auf einem Inversionszentrum liegende Arsild zeigt ausgeprägte Rotationsfehlordnung, welche nicht aufgelöst werden kann. Als Ersatzmodell dienen vier Arsenatome, deren Besetzungsfaktoren frei verfeinert wurden. Diese sind für As3 48.5 %,

Tabelle 5.10 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (16b)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$RbC_{14}H_{26}O_6As_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	600.58
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Elementarzelle	$a = 9.0889(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 15.5449(8)$ Å	$\beta = 97.782(7)^\circ$	
	$c = 15.0833(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	2111.4(2)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.889
μ [mm ⁻¹]	7.035	$F(000)$	1176.0
Kristallgröße [mm]	0.23 × 0.10 × 0.06	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	2.95 – 25.35
hkl -Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-18 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 17$		
Refl. all / indep.	325498 / 3971	R_{int}	11.99 %
Daten / Restr. / Par.	3971/0/255	Compl. (25.35°)	99 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.80 %, 12.93 %	GooF S	0.971
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.18 %, 13.77 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	3.73 / -0.76

As4 33.0 %, As5 50.1 % und für As6 34.3 %. Die Auslenkungsparameter sind für diese Atome entlang des Ringperimeters recht groß. Die Miteinbeziehung eines Kohlenstoffanteils wurde nicht durchgeführt, da dies für die Modellierung der Elektronendichte keinen Mehrwert erbrachte. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

Die röntgenographische Messung von (16b) erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.10 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.83 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung.

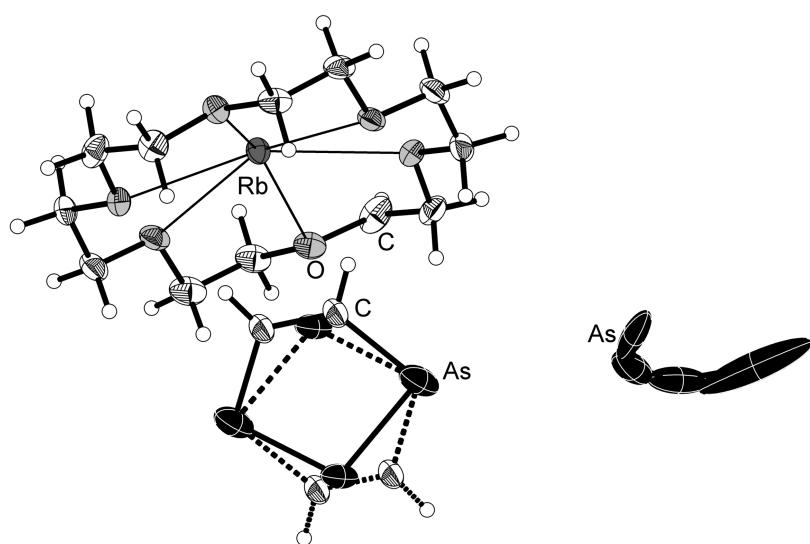


Abbildung 5.18 – Asymmetrische Einheit der Struktur von **16a**). Eines der Anionen ist fehlgeordnet und ist deshalb hier vervollständigt und der zweite Molekülteil gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **superflip** in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die in der Struktur vorhandenen Wasseroxidatome wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Das 1,2,3-Triarsolidanion mit der C_2H_2 -Gruppe mit den Atomen C13 und C13' zeigt in dieser Struktur keine Fehlordnung. Ebenso wie in (16a) ist auch in (16b) das zweite der beiden Anionen unauflösbar fehlgeordnet. Als Ersatzmodell dienen fünf Arsenatome deren Besetzungsfaktoren frei verfeinert wurden. Diese sind für As3 25.3 %, As4 47.4 %, As5 34.5 %, As6 31.7 % und für As7 30.0 %. Die Auslenkungsparameter sind für diese Atome entlang des Ringperimeters ebenfalls recht groß. Die Miteinbeziehung eines Kohlenstoffanteils wurde auch hier nicht durchgeführt, da dies für die Modellierung der Elektronendichte keinen Mehrwert erbrachte. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.5.2 Strukturbeschreibung

Die Strukturbeschreibung basiert auf den Daten von (16a), da diese eine höhere Qualität aufweisen. Vergleichende Gegenüberstellen werden im Folgenden explizit angegeben.

Die asymmetrische Einheit von (16a) beinhaltet einen $[\text{Rb}([\text{18}] \text{Krone-6})]^+$ -Komplex sowie zwei halbe 1,2,3-Arsolidringe, von denen einer stark fehlgeordnet vorliegt (siehe hierzu Abbildung 5.18). In der Elementarzelle liegt die asymmetrische Einheit gemäß der Raumgruppe $P\bar{1}$ zweimal vor. In der Struktur konnten keine Kristallammoniakmoleküle gefunden werden.

Die in der Struktur vorliegenden Anionen zeigen allesamt Fehlordnung. Allerdings kann diese im Falle eines Anions, wie bereits weiter oben beschrieben, nicht aufgelöst werden. Die Fehlordnung des anderen Anions ist auflösbar und ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Bindungslänge der C-C-Bindung entspricht dem Wert, der auch bei den 1,2,3-Triphospholiden gemessen wurde. Die Kohlenstoff-Arsen-Bindungen sowie die Arsen-Arsenbindungen liegen im Erwartungsbereich für diese Bindungsarten. Analog zu der Phosphorspezies ist das Arsolid ebenfalls planar. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst. Zwar scheint der Bindungswinkel von $92.1(5)^\circ$ etwas klein, ist aber für Arsenverbindungen nicht ungewöhnlich. An den Winkeln ist eine leichte Verzerrung des Arsolids abzulesen, deren Ursache aber im Strukturmodell der Fehlordnung zu suchen ist. Eine eingehende Untersuchung der elektronischen Struktur des 1,2,3-Triarsolidanions erfolgt später. Das Rubi-

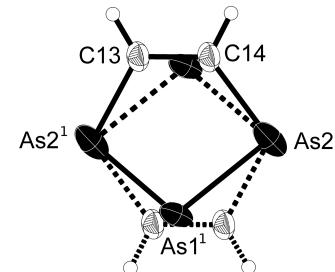


Abbildung 5.19 – Das 1,2,3-Triarsolidanion. Der fehlgeordnete Molekülteil ist gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: $^1 1 - x, 1 - y, 1 - z$

Tabelle 5.11 – Bindungslängen und -winkel des Arsolidanions

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$\angle(1-2-3)$ [°]
C13, C14	1.370(18)	C13, C14, As2	127.1(14)
C13, As 21	1.878(11)	C14, As2, As 11	92.1(5)
As 21 , As 11	2.156(3)	As2, As 11 , As 21	100.50(7)
As 11 , As2	2.3251(15)	As 11 , As2, C13	114.8(5)
As2, C14	1.98(2)(4)	As 21 , C13, C14	121.2(7)

$^1 1 - X, 1 - Y, 1 - Z$

diumkation ist von einem [18]Krone-6-Molekül chelatisiert und wird an den freien Koordinationsstellen von Arsolidanionen abgesättigt (siehe Abbildung 5.20). Dabei koordiniert ein Anion η^5 -artig so an das Rb^+ -Kation, dass dieses sandwichartig zwischen Arsolid und Kronenether liegt. An der gegenüberliegenden Seite koordiniert ein weiteres Arsolid, allerdings η^1 -artig durch das apikale Arsenatom. Durch die Fehlordnung dieses Anions ergibt sich auch

eine Koordination über die C_2H_2 -Einheit. Der Rb-As-Abstand beträgt in (16a) 3.705(2) Å und in (16b) 3.8716(15) Å. Hierbei sei angemerkt, dass in (16b) keine Lagefehlordnung des η^1 -artig koordinierenden Arsolidanions vorliegt. Der Abstand des Kations zum Zentrum des

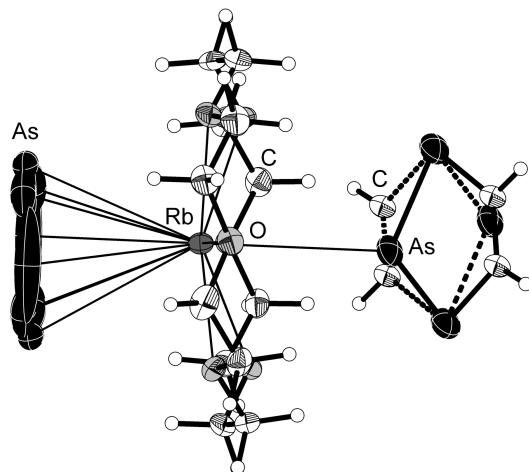


Abbildung 5.20 – Die direkte Umgebung des Rubidiumkations in (16a). Fehlgeordnete Molekülteile sind gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

η^5 -artig koordinierenden Rings beträgt für (16a) 3.3731(6) Å und für (16b) 3.419(2) Å.

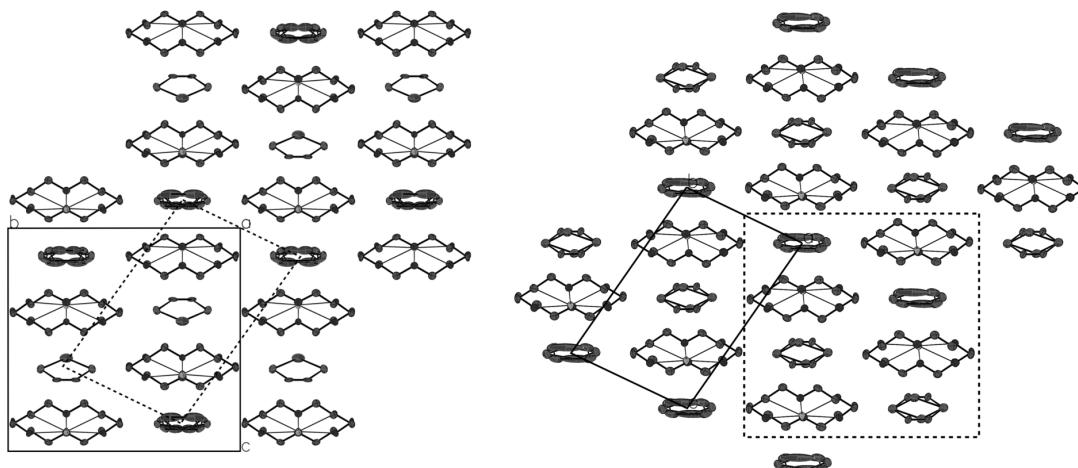


Abbildung 5.21 – Gegenüberstellung der Packungen in rechts: (16a) / $P\bar{1}$ und links: (16b) / $P2_1/m$. Deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Stapelung an den nicht auflösbar fehlordnenden Anionen.

Die beiden Strukturen des 1,2,3-Arsolids lassen sich durch Gegenüberstellung der Zellprojektionen vergleichen (siehe hierzu Abbildung 5.21). Die beiden Ausschnitte sind so angeordnet, dass die Ausrichtung der Kronenethermoleküle identisch ist. Links ist deutlich

die zick-zack-förmige Anordnung der fehlordnenden Ringe zu erkennen, wohingegen rechts diese in der Diagonalen angeordnet sind. Zum Vergleich sind in beiden Ausschnitten die Elementarzellen eingezeichnet. Die jeweilige Zelle, die nur dem Vergleich dient, ist gestrichelt dargestellt.

5.5.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Das 1,2,3-Triarsolid ist, genau wie das 1,2,3-Triphospholid, isoelektronisch zum Cyclopentadienid anion und auch hier ist aromatisches Verhalten anzunehmen. Weiterhin ist für Arsen ein deutlich metalloider Charakter gegeben, was sich gerade in Hinblick auf die Aromatizität der freien Elektronenpaare signifikant auswirken sollte. Vor allem bei den schwereren Elementen der Gruppe 15 sind in der Literatur für cyclische Verbindungen keine Untersuchungen mittels Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) bekannt.

Die der ELF-Analyse zugrunde liegende DFT-Rechnung wurde mit dem B3LYP-Hybridfunktional durchgeführt. Für alle Atome wurde die def2-TZVPP-Basisätze verwendet. In

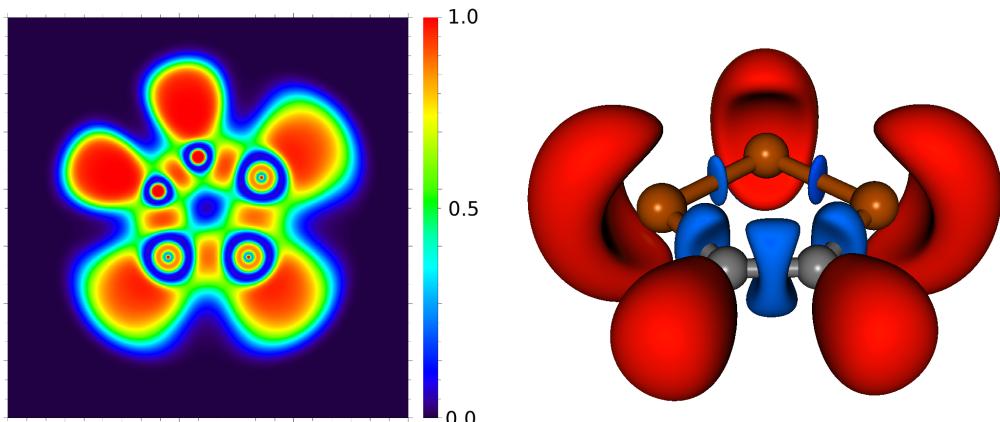


Abbildung 5.22 – Links: Schnitt durch das 1,2,3-Arsolid und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.75$.

Abbildung 5.22 ist links der Schnitt durch das Arsolid im ELF-Raum dargestellt und rechts die 3D-Darstellung der Lokalisierungsdomänen bei einem Wert von $\eta = 0.75$. Der Vergleich mit der Phosphorspezies zeigt eine erwartungsgemäße Reduktion des absoluten ELF-Wertes innerhalb gleicher Molekülkompartimente. Ausgenommen hiervon ist die C_2H_2 -Einheit, welche direkt mit dem Phospholid verglichen werden kann. Weiterhin erkennt man deutlich die Inhomogenität der disynaptischen Valenzbassins $\text{V}(\text{C},\text{As})$ und $\text{V}(\text{As},\text{As})$, was einerseits eine Folge der größeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Arsen und Kohlenstoff ist, andererseits auf den Trend zurückzuführen ist, dass Arsen seine Valenzelektronen bevorzugt in der Molekülperipherie unterbringt. Kennzeichnend im Schweratomkompartiment sind auch im

Arsolid die charakteristisch geformten Lokalisierungsdomänen im Bereich der freien Elektronenpaare.

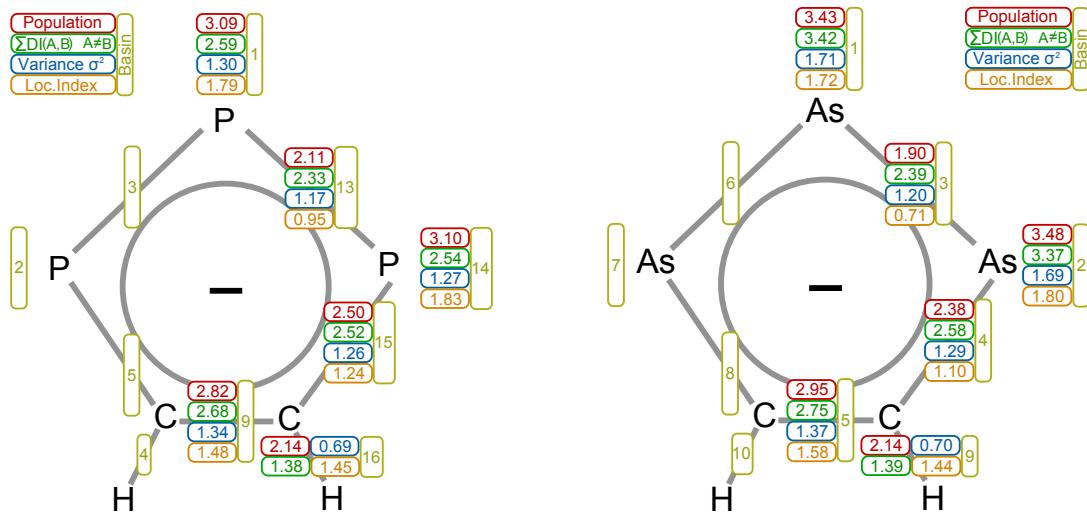


Abbildung 5.23 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI. Links abgebildet ist das 1,2,3-Triphospholid, das dem Vergleich dient, rechts das 1,2,3-Triarsolid.

Die quantitative Betrachtung und der Vergleich mit dem 1,2,3-Triphospholid zeigt eine leicht erhöhte Population des Valenzbassins $V(C,C)$ mit 2.95 Elektronen im Vergleich zu den 2.82 Elektronen im Phospholid. Der Grund ist hierfür erneut in der größeren Elektronegativitätsdifferenz der Gruppe-15-Elemente bezüglich des Kohlenstoffs zu suchen. Die protoniert disynaptischen Bassins $V(C,H)$ weisen innerhalb der Rundungstoleranzen identische Werte auf. Die Bassins $V(C,As)$ und $V(As,As)$ sind gegenüber den $V(C,P)$ und $V(P,P)$ deutlich depopuliert, wohingegen die Population der monosynaptischen Valenzbassins $V(As)$ einen gegenläufigen Trend aufweist und im Mittel um 11.5 % höher ist, als beim Phospholid. Die Betrachtung der relativen Varianz σ_r^2 ergibt für die Bassins folgende Werte (in Klammern angegeben der entsprechende Wert des Phospholids): $\sigma_r^2[V_1(As)] = 50\%(42\%)$, $\sigma_r^2[V_2(As)] = 49\%(41\%)$, $\sigma_r^2[V(As,As)] = 63\%(56\%)$ und $\sigma_r^2[V(C,As)] = 54\%(50\%)$. Klar ersichtlich ist die deutliche Zunahme der relativen Varianz in den monosynaptischen Bassins $V(As)$. Durch die gleichzeitig erhöhte Population ergibt sich daraus ein höherer Anteil fluktuierender Elektronen, und damit ein höherer Grad an Aromatizität der freien Elektronenpaare. Die relative Varianz steigt auch in den disynaptischen Bindungsbassins $V(C,As)$ und $V(As,As)$ an und kann damit erklärt werden, dass zur Aufrechterhaltung eines gewissen π -Aromatizitätsanteils eine definierte Menge an Elektronendichte notwendig ist, die in einem geringer populierten Bassin folglich einen höheren Anteil ausmacht.

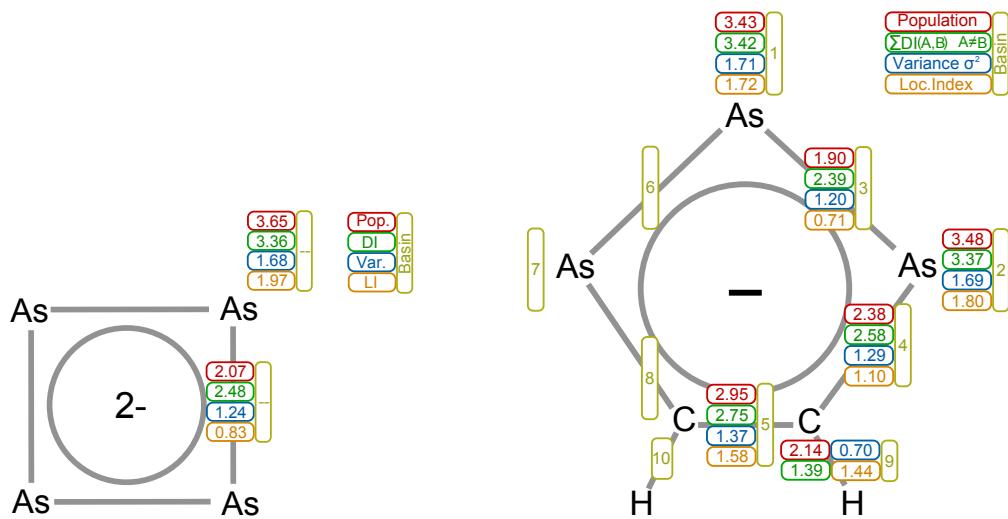


Abbildung 5.24 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI. Links abgebildet ist As_4^{2-} , das dem Vergleich dient, rechts das 1,2,3-Triarsolid.

Der Vergleich des 1,2,3-Arsolids mit dem Anion As_4^{2-} (siehe Abbildung 5.24) untermauert die Modellvorstellung der Elektronenpaararomatizität im Arsolid⁵. Die Population der V(As) ist im Tetraarsenidanion um 6 % und der V(As,As) um 9 % erhöht und lässt sich mit dem fehlenden elektronegativen Kohlenstoffanteil erklären. Durch diese leichte Erhöhung der Population geht naturgemäß eine leichte Reduktion der relativen Varianz einher, welche im As_4^{2-} mit $\sigma_r^2[\text{V(As)}] = 46\%$ und $\sigma_r^2[\text{V(As,As)}] = 59\%$ gegeben ist.

In Tabelle 5.12 sind ausgewählte Delokalisierungsindizes sowie alle Lokalisierungsindizes angegeben. Der Delokalisationsindex von V(C,C) ist zum benachbarten V(C,As) mit 0.568 am größten und daher vereinbar mit π -Delokalisation. V(C,As) hingegen zeigt einen maximalen DI von 0.603 zu V²(As), wohingegen der DI zu V(As,As) lediglich 0.181 beträgt. Analog ist die Situation für V(As,As) mit einem DI von 0.555 bzw. 0.567 zu V₁(As) bzw. V₂(As) und DIs von 0.181 zu V(C,As) bzw. 0.201 zu V₆(As,As). Die beiden monosynaptischen Valenzbassins V(As) besitzen einen DI von jeweils 0.357. Damit kann auch im 1,2,3-Triarsolid das gemeinsame Vorliegen von π -Aromatizität und Aromatizität über die freien Elektronenpaare bestätigt werden.

Der Vergleich der Lokalisationsdomänen der sechs Arsidente in Abbildung 5.25 zeigt ein homogenes Bild bezüglich der Ausprägung der V(As) in denjenigen Fällen, in denen jeweils mindestens zwei As-Atome in direkter Nachbarschaft stehen. Sind in den Arsoliden einzelne Arsenatome von je zwei Kohlenstoffatomen separiert, erkennt man eine leichte Einschnürung im Zentrum, die auf eine beginnende Separationsneigung in zwei individuel-

⁵Die Werte aus der ELF-Berechnung für das As_4^{2-} wurden der Dissertation von F. Kraus (Universität Regensburg) entnommen.^[115]

le monosynaptische Bassins hindeutet, da aufgrund der dominierenden π -Aromatizität die freien Elektronenpaare nicht in dem hohen Maße in die Delokalisation einbezogen werden.

Tabelle 5.12 – Delokalisierungsindizes DI und Lokalisierungsindizes LI im 1,2,3-Triarsolid. Bassinnummerierung entsprechen den Abbildungen.

Matrix der Delokalisierungsindizes							
Bassins	1	2	3	4	5	6	7
1		0.357	0.555	0.059	0.059	0.555	0.357
2	0.357		0.568	0.603	0.104	0.059	0.138
3	0.555	0.568		0.181	0.027	0.201	0.059
4	0.059	0.603	0.181		0.547	0.023	0.052
5	0.059	0.104	0.027	0.547		0.027	0.104
6	0.555	0.059	0.201	0.023	0.027		0.568
7	0.357	0.138	0.059	0.052	0.104	0.568	
8	0.059	0.052	0.023	0.062	0.547	0.181	0.603
9	0.030	0.098	0.020	0.438	0.480	0.010	0.030
10	0.030	0.030	0.010	0.048	0.480	0.020	0.098
11	1.164	0.051	0.350	0.008	0.006	0.350	0.051
12	0.079	0.002	0.022	0.000	0.000	0.022	0.002
13	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
14	0.049	1.186	0.332	0.366	0.016	0.008	0.013
15	0.049	0.013	0.008	0.006	0.016	0.332	1.185
16	0.002	0.066	0.017	0.018	0.001	0.000	0.000
17	0.001	0.014	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000
18	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.017	0.066
19	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.014
20	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
21	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003
22	0.004	0.022	0.004	0.140	0.170	0.001	0.003
23	0.004	0.003	0.001	0.012	0.170	0.004	0.022
Lokalisierungsindizes							
	1	2	3	4	5	6	7
1	1.723	2	1.797	3	0.709	4	1.093
6	0.709	7	1.797	8	1.093	9	1.442
11	14.605	12	6.141	13	0.903	14	14.645
16	3.879	17	2.673	18	3.879	19	2.672
21	0.035	22	1.843	23	1.843		(20) 0.035

Abbildung 5.26 zeigt die für die Arsolide ermittelten Bifurkationsdiagramme. Deutlich zu erkennen ist die Abspaltung der $V(C_2H)$ an nahezu den gleichen Absolutwerten, wie dies auch bei den Phospholiden beobachtet werden kann. Auffallend ist weiterhin die frühe Aufspaltung der Bäume in einen Kohlenstoff-/Wasserstoffteil und einen Arsenteil für die Fälle, in denen sich die zwei Teile innerhalb einer Bifurkation trennen lassen, bzw. in denen alle Arsen- und Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft angeordnet sind.

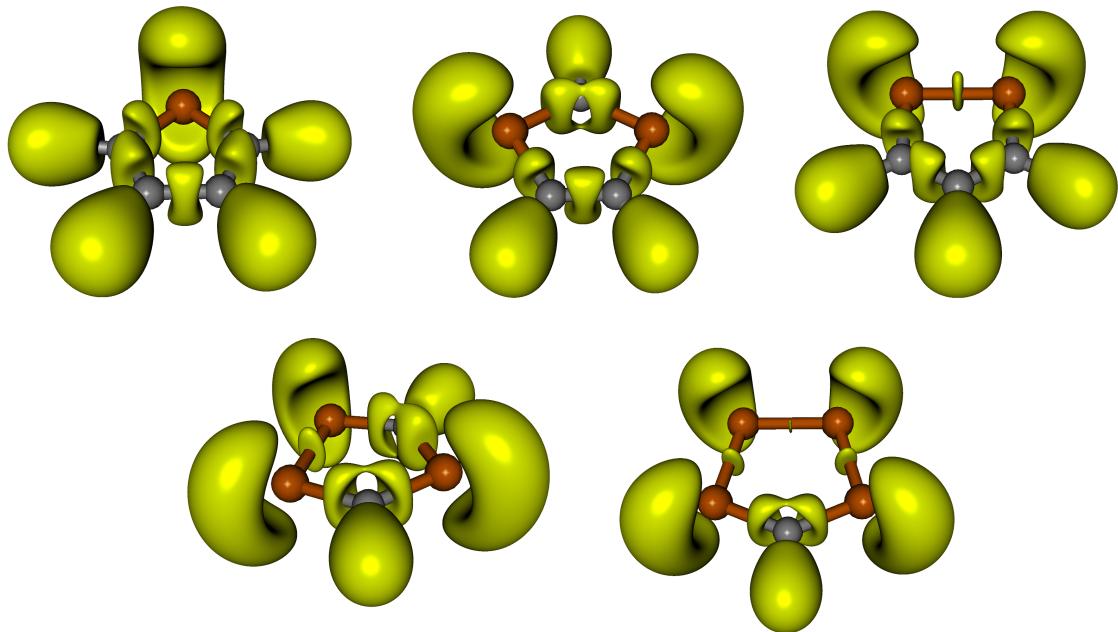


Abbildung 5.25 – Vergleich der Lokalisationsdomänen aller übrigen möglichen Arsolate. Deutlich zu erkennen sind die Ähnlichkeiten der monosynaptischen Valenzbassins der Arsenatome.

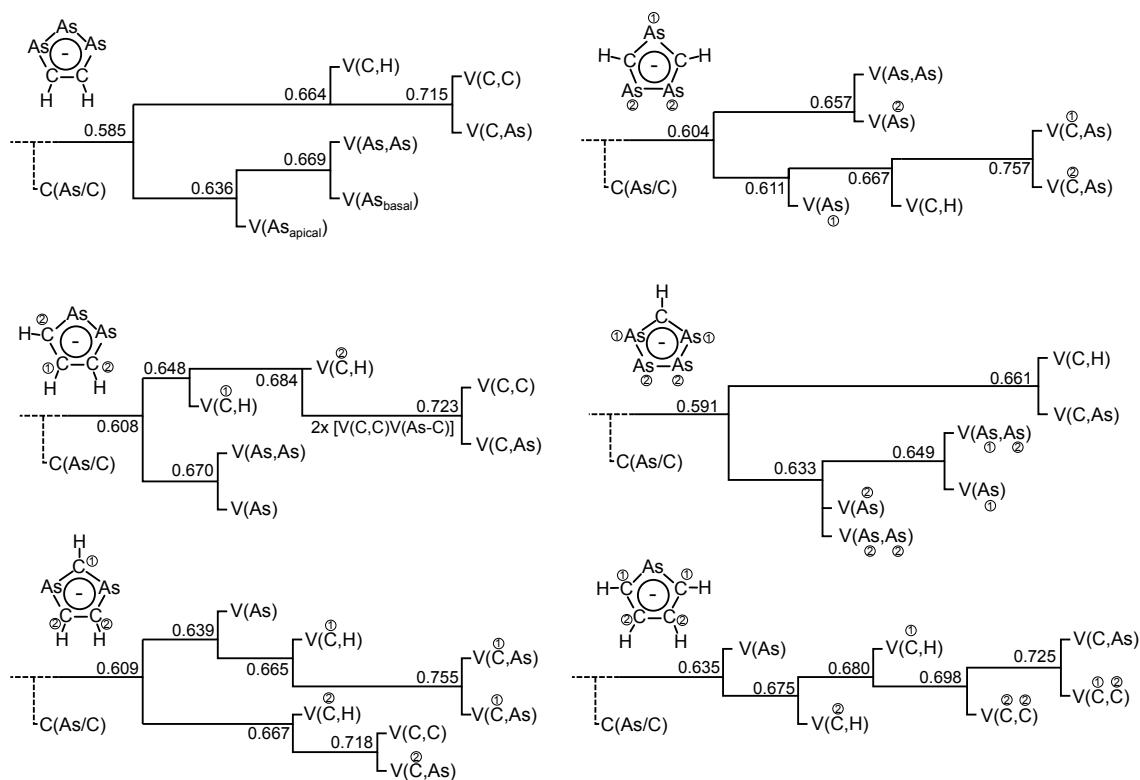


Abbildung 5.26 – Bifurkationsbäume der ELF in allen sechs Arsoliden

5.6 $[K([18]Krone-6)]_2 P_7-C_2H(Ph)_2 \cdot 3 NH_3$ (17)

5.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (17) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von K_3P_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:3 (siehe Tabelle 5.1). Die nur mäßige Löslichkeit der Kaliumheptaphosphidphase kann durch Zusatz von chelatisierendem Kronenether erheblich verbessert werden. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor der Zugabe von C_2Ph_2 gelblich, danach dunkelte die Lösung nach und verblieb mit bräunlichem Stich. Nach einigen Monaten waren stäbchenförmige, intensiv rot gefärbte Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.13 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (17)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{38}H_{68}K_2N_3O_{12}P_7$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1053.94
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Elementarzelle	$a = 10.1865(2) \text{ \AA}$ $b = 18.7442(4) \text{ \AA}$ $c = 27.8007(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	5308.20(18)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 1.319
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.444	$F(000)$	2224.0
Kristallgröße [mm]	$0.27 \times 0.10 \times 0.06$	Kristallfarbe	rot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.55 – 27.10
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 13$ $-24 \leq k \leq 24$ $-35 \leq l \leq 35$		
Refl. all / indep.	50831 / 11606	R_{int}	4.45 %
Daten / Restr. / Par.	11606/0/556	Compl. (27.10°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	3.44 %, 7.65 %	GooF S , Flack	1.059, -0.007(16)
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.01 %, 7.93 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.65 / -0.34

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.13 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung.

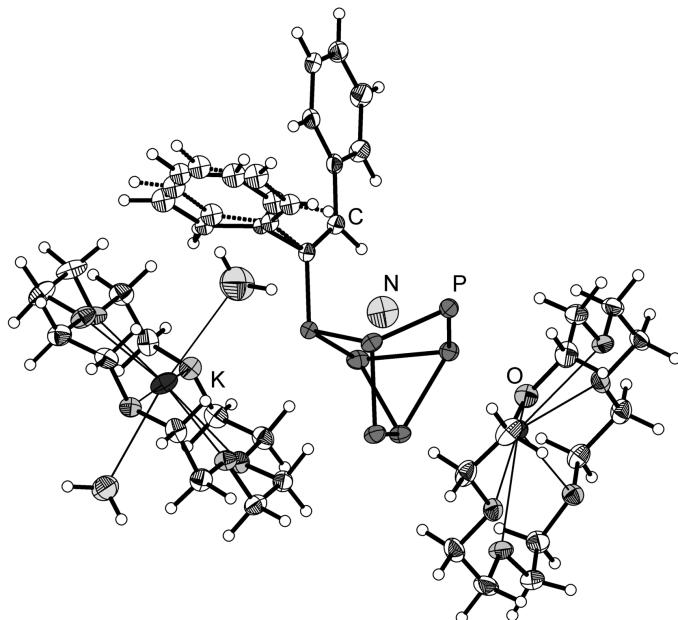


Abbildung 5.27 – Asymmetrische Einheit in (17). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Trotz des verhältnismäßig guten Datensatzes konnte die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden und wurden geometrisch konstruiert. Bei den H-Atomen an den Kronenethern wurde genauso verfahren, obwohl hier eine Lokalisierung grundsätzlich möglich war. Der Phenylrest mit den Atomen C3–C8 weist eine typische Fehlordnung bezüglich des Torsionswinkels C3-C1-C2-C9 auf. Diese konnte eindeutig aufgelöst werden, wobei die Besetzungsfaktoren zu 47 % und 53 % verfeinerten. Die betreffenden Atome wurden isotrop verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (Abbildung 5.27) beinhaltet ein $P_7C_{14}H_{11}^{2-}$ -Dianion, des Weiteren einen $[K([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationenkomplex und ein $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kation, sowie ein Kristallammoniakmolekül. Die Formeleinheit liegt viermal in der Elementarzelle vor. Da es sich bei der anionischen Spezies um die Additionsverbindung eines P_7^{3-} -Anions und Diphenylacetylen handelt (Abbildung 5.28), entstammt das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C2 der vorliegenden C-C-Doppelbindung dem Ammoniak. Unter der Annahme der Kaliumamidbildung ergibt sich die Ladungsneutralität des Gesamtsystems. Der

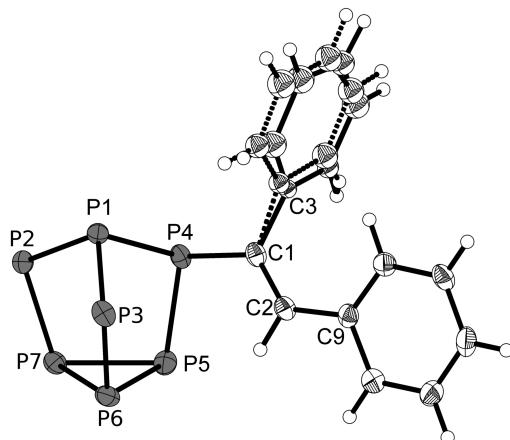


Abbildung 5.28 – Anion in (17). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Heptaphosphidanteil des Anions liegt weitestgehend unverzerrt vor und ist kovalent an die Diphenyletheneinheit gebunden. Die Bindungslänge von $1.841(3)$ Å für die Phosphor-Kohlenstoffbindung liegt im Erwartungsbereich. Der Torsionswinkel $P_5-P_4-C_1-C_2$ beträgt $352.12(18)^\circ$ und weicht damit leicht von dem berechneten Wert von 334.6° der DFT-Rechnung ab. Diese Abweichung ist wegen der Größe des organischen Restes allerdings normal, da durch eine leichte Torsion des Restes die Packungsdichte erhöht werden kann. Innerhalb des Heptaphosphidkäfigs tritt eine geringe Verzerrung auf, die sich vor allem da-

Tabelle 5.14 – Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in (17)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$\angle(1-2-3)$ [°]
K_1, P_7	$3.7939(11)$	P_7, P_5	$2.2210(12)$	P_1, P_4, P_5	$100.76(4)$
K_1, P_2	$3.4048(11)$	P_7, P_6	$2.2770(12)$	P_1, P_4, C_1	$104.87(11)$
K_1, P_3	$3.4396(11)$	P_2, P_1	$2.1744(11)$	P_4, C_1, C_2	$124.6(3)$
K_1, P_6	$3.8001(11)$	P_1, P_3	$2.1530(12)$	P_5, P_4, C_1	$102.69(11)$
K_2, N_1	$2.982(3)$	P_3, P_6	$2.1375(12)$	P_1, P_4, C_1, C_2	$97.06(19)$
K_2, N_2	$2.932(4)$	P_5, P_6	$2.2447(12)$	N_1, K_2, N_2	$151.73(11)$
P_4, P_1	$2.2263(12)$	P_4, C_1	$1.841(3)$	C_3, C_1, C_3A	$13.8(4)$
P_4, P_5	$2.1848(12)$	C_2, C_1	$1.340(4)$		
P_7, P_2	$2.1580(12)$				

hingehend bemerkbar macht, dass die Bindungslänge eines apikalen zu einem äquatorialen Atom mit $d(P_1-P_4) = 2.2263(12)$ Å von den übrigen zwei Bindungslängen $d(P_1-P_2) = 2.1744(11)$ Å und $d(P_1-P_3) = 2.1530(12)$ Å abweicht. Bei den drei apikal-äquatorialen Bindungswinkeln tritt eine ähnliche Abweichung auf, die sich mit $\angle(P_4-P_1-P_2) = 92.58(5)^\circ$, $\angle(P_2-P_1-P_3) = 106.49(5)^\circ$ und $\angle(P_3-P_1-P_4) = 102.82(5)^\circ$ quantifizieren lässt. Über die

Atome P2 und P3 koordiniert das Anion an die freie Koordinationsstelle des Kaliumkations K1. Die zugehörigen Bindungslängen sind in Tabelle 5.14 angegeben, in der auch weitere ausgewählte Bindungslängen aufgeführt sind.

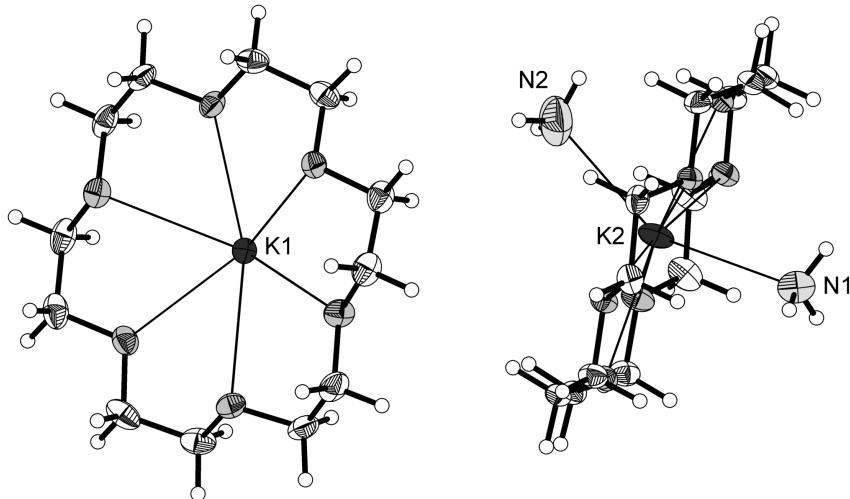


Abbildung 5.29 – Die beiden Kationen und ihre direkte Umgebung in (17). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden Kationen (Abbildung 5.29) liegen als [18]Krone-6-Komplexe vor, wobei die freien Koordinationsstellen im Falle des Kations K2 durch zwei Ammoniakmoleküle abgesättigt werden, die an gegenüberliegenden Seiten koordinieren und im Falle von K1 durch das Anion abgesättigt werden, das über eine η^2 -Koordination gebunden ist. Durch die Koordination an einer Seite ist K1 um 0.8789(12) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt, die Auslenkung bei K2 beträgt nur 0.1574(12) Å.

Durch die Monosubstitution an einem Phosphoratom ist das erhaltene Anion chiral, was auch die Chiralität der Raumgruppe bedingt. Die 2_1 -Schraubenachsen führen zu einer zick-zack-artigen Anordnung von Anion-Kation-Einheiten entlang der kristallographischen a -Richtung. Ein Ausschnitt daraus ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Durch den Erhalt der vorliegenden Verbindung konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Reaktion von Heptaphosphidanionen mit Diphenylacetylen nicht zwangsläufig zum 1,2,3-Triphospholid führt, wie dies bei Goicoechea der Fall ist, sondern auch ein Additionsprodukt zugänglich ist. Da Organozintlverbindungen von generellem Interesse bezüglich des Einsatzes als funktionale Bauelemente sind, ist die Untersuchung der genauen Bindungssituation unerlässlich, was im folgenden Abschnitt dargelegt wird.

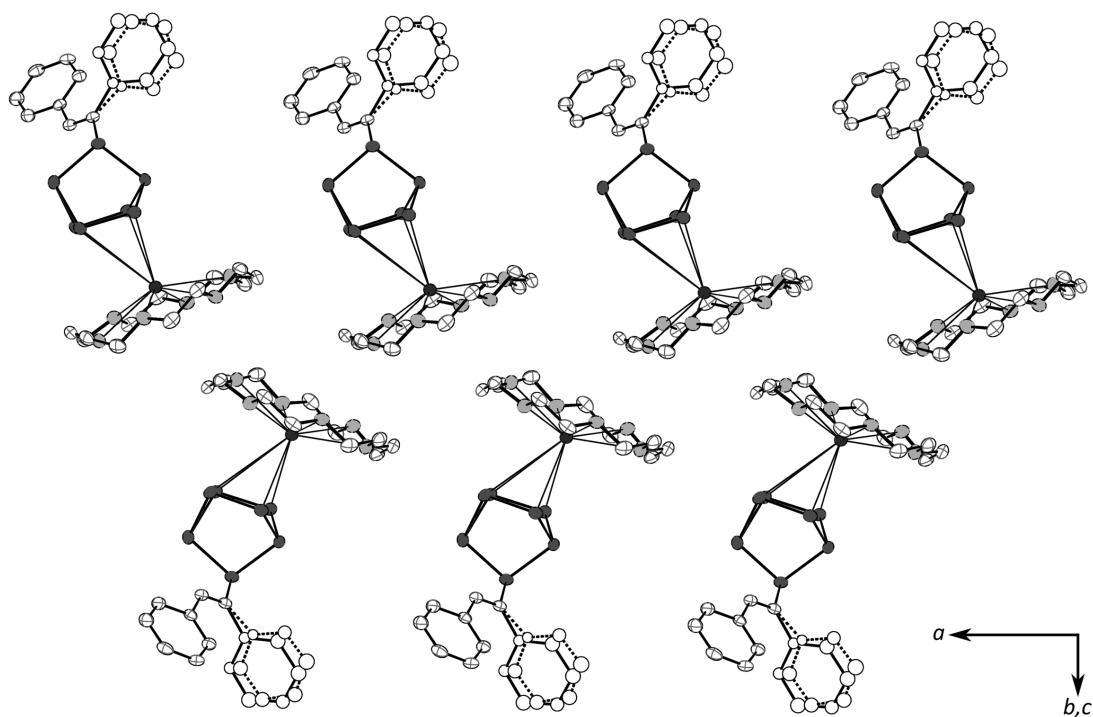


Abbildung 5.30 – Anordnung von Kation-Anion-Einheiten im Zick-Zack-Muster. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.6.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Zur vollständigen Beschreibung des Anions sollen an dieser Stelle die Ergebnisse der DFT-Rechnung an dem vorliegenden Anion dargestellt werden. Durch die einfache Addition des

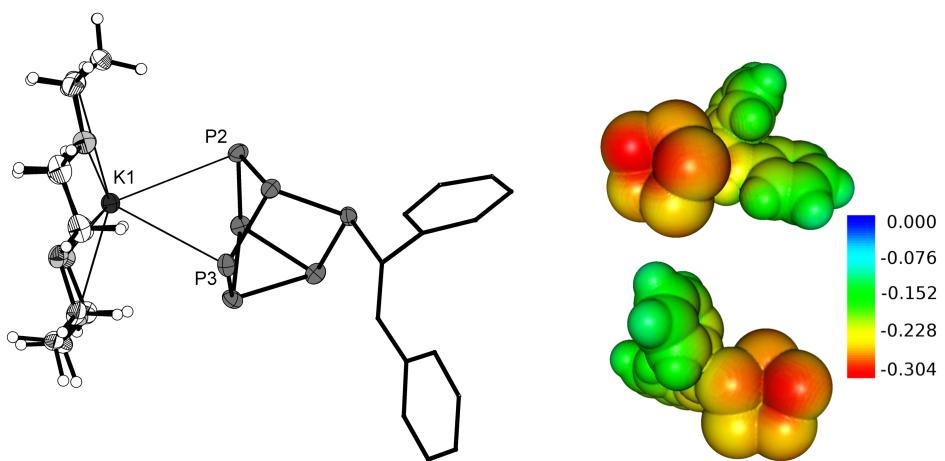


Abbildung 5.31 – η^2 -Koordination des Kaliumkations K1 durch das Anion (links) und das elektrostatische Potential des Anions auf der van-der-Waals-Oberfläche (rechts)

Heptaphosphidanions an die Dreifachbindung des Diphenylacetylens ergeben sich für die Koordinationsfähigkeit gegenüber einem Kation grundsätzlich drei Möglichkeiten, wobei die η^2 -Koordination durch die Phosphoratome P2 und P3 bevorzugt wird. Dies hat sowohl sterische Gründe hinsichtlich der Größe des Diphenylethenrestes, als auch elektrostatische Gründe, da die genannten P-Atome über zwei freie Elektronenpaare verfügen, wohingegen dies beim gebundenen Atom P4 nicht der Fall ist. Die Berechnung des elektrostatischen Potentials⁶ des Anions an der van-der-Waals-Oberfläche verdeutlicht diesen Befund (siehe hierzu Abbildung 5.31).

Durch die Einfachbindung zwischen dem Heptaphosphid- und dem Diphenylethenteil sind diese gegeneinander drehbar. In der Gasphase beträgt der Winkel $\angle(P5-P4-C1-C2)$ ⁷ im geometrieeoptimierten Anion 334.6°. In der Kristallstruktur weicht dieser Winkel etwas ab und

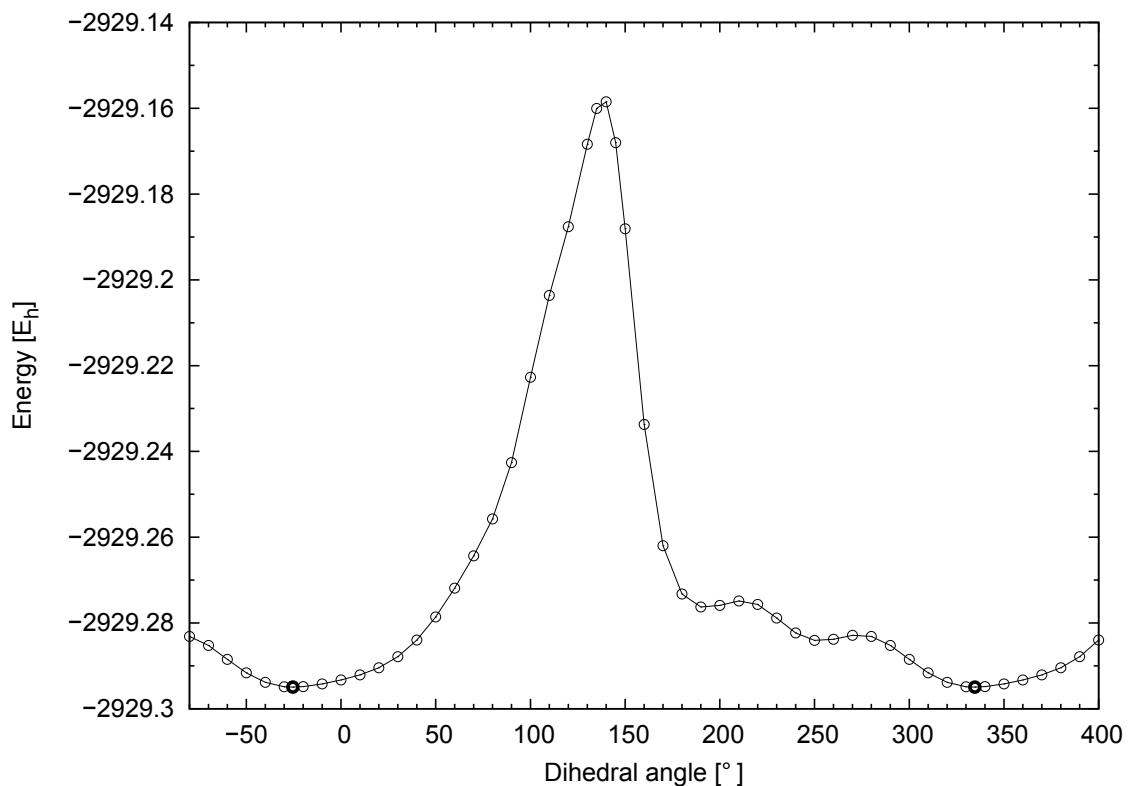


Abbildung 5.32 – Rotationspotential der Drehung des organischen Restes um die P-C-Bindung

besitzt dort einen Wert von 352.12(18)°. Um die energetische Situation dieser Drehung genauer zu beleuchten, wurde das Rotationspotential mittels DFT-Rechnungen bestimmt. Das Potential ist in Abbildung 5.32 dargestellt. Die Energiedifferenz der optimierten Geometrie

⁶DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

⁷Atombenennung siehe Abbildung 5.28

und der gefundenen Geometrie beträgt lediglich $1.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Drehung bis zu einem Winkel $\angle(P5-P4-C1-C2) = 140^\circ$ stellt die energetisch ungünstigste Situation dar. Bezuglich des Grundzustands bei 334.6° ergibt sich eine Rotationsbarriere von $358.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

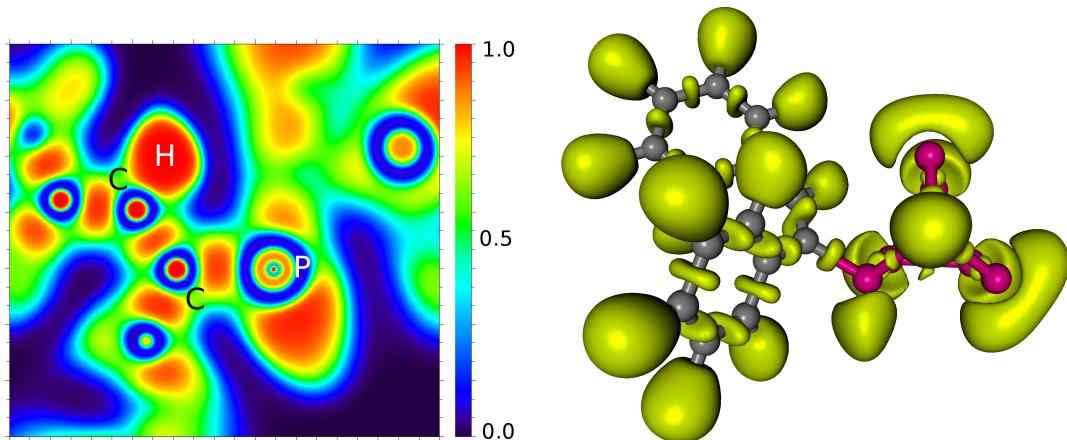


Abbildung 5.33 – Die ELF-Lokalisationsdomänen im Anion von (17) bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.85$

Durch das Vorhandensein eines konjugierten π -Systems in unmittelbarer Nachbarschaft zum Heptaphosphidkäfig besteht die Möglichkeit einer Wechselwirkung der Käfigelektronen mit dem Diphenylethenrest. Durch Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) lässt sich ein detaillierter Einblick in die Bindungssituation gewinnen. In Abbildung 5.33 ist links der Schnitt durch die planare C-C-Bindung abgebildet, bei der die ELF-Werte farbcodiert sind. Rechts sind die Lokalisationsdomänen bei einem Isowert von $\eta = 0.85$ dargestellt. Es fällt auf, dass die Lokalisationsdomäne, die der P-C-Bindung entspricht, dieselbe erdnussförmige Ausprägung aufweist, wie die konjugierten Bindungen im Kohlenstoffrest. Die Lokalisationsdomänen an den restlichen Phosphoratomen, die nicht an der Bindung zum Diphenylethen beteiligt sind, verhalten sich unauffällig und stimmen weitestgehend mit der Referenz des Heptaphosphidtrianions überein (siehe hierzu auch die quantifizierten Werte in Abbildung 5.34). Die Lokalisationsdomäne an der Stelle des freien Elektronenpaares am kohlenstoffgebundenen Phosphoratom zeigt allerdings eine leichte Deformation, wie dies im Schnitt gut zu erkennen ist. Dies kann als Hinweis auf eine Delokalisierung aufgefasst werden.

In Abbildung 5.34 sind die Ergebnisse der Bassinanalyse abgebildet. Die in der Abbildung mitangegebenen Vergleichswerte stammen von der DFT-/ELF-Rechnung von P_7^{3-} (Abk. P7) und von Diphenylethen (Abk. DPE). Die Population des disynaptischen Valenzbassins V(P,C) mit der Nummer 42 beträgt 2.22 Elektronen und ist damit vergleichbar mit den Bassins 35 und 36. Die relative Varianz beträgt dabei 52 %. Bei der Berechnung der

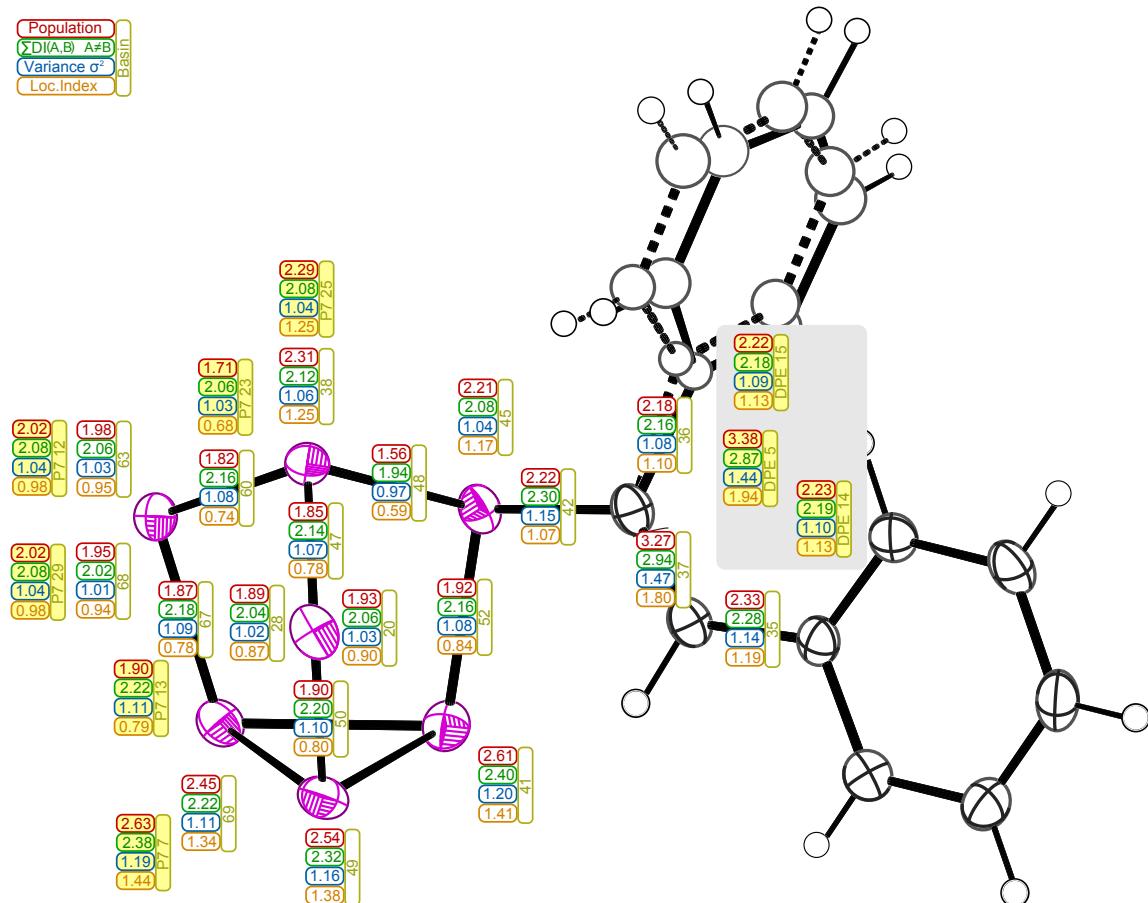


Abbildung 5.34 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI

Delokalisierungsindizes lassen sich für das Bassin 42 signifikant erhöhte Werte zu folgenden Bassins ausmachen: $DI(42 \rightarrow 36) = 0.34$, $DI(42 \rightarrow 37) = 0.54$, $DI(42 \rightarrow 45) = 0.34$, $DI(42 \rightarrow 48) = 0.13$ und $DI(42 \rightarrow 52) = 0.19$. Dies lässt auf eine recht starke Fluktuation der Bindungselektronen sowohl in dem Kohlenstoffrest, als auch in dem Heptaphosphidkäfig schließen. Vergleicht man dies mit den Werten $DI(35 \rightarrow 37) = 0.51$ und $DI(36 \rightarrow 37) = 0.44$, so kann die Phosphor-Kohlenstoffbindung durchaus als Teil des konjugierten Systems angenommen werden. Zudem befinden sich die DI für Fernbereichsfluktuation in derselben Größenordnung, wie dies für das Kohlenstofffragment festgestellt werden kann.

5.7 $[Cs([18]Krone-6)]_2 As_7-C_2H(Ph)_2 \cdot 6 NH_3$ (18)

5.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (18) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:3 (siehe Tabelle 5.1). Die nur mäßige Löslichkeit der Cäsiumheptaarsenidphase kann durch Zusatz von chelatisierendem [18]Krone-6 verbessert werden, auch wenn die Stabilitätskonstante des gebildeten Addukts innerhalb der Alkalimetalle relativ niedrig ist. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor der Zugabe von C_2Ph_2 rötlich, danach hellte sich die Lösung auf. Nach einigen Monaten waren blockartig-stufige, schwarz gefärbte Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.15 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (18)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{38}H_{77}Cs_2N_6O_{12}As_7$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1600.31
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 22.55870(10)$ Å $b = 13.75970(10)$ Å $c = 19.35610(10)$ Å	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 101.1480(10)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [Å ³]	5894.78(6)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.803
μ [mm ⁻¹]	5.191	$F(000)$	3136.0
Kristallgröße [mm]	$0.46 \times 0.28 \times 0.19$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.08 – 27.85
hkl -Bereich	$-29 \leq h \leq 29$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$		
Refl. all / indep.	282805 / 14003	R_{int}	4.07 %
Daten / Restr. / Par.	14003/1/673	Compl. (27.85°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.99 %, 7.28 %	Goof S	1.071
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.59 %, 7.56 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	2.03 / -0.77

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.15 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.76 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung.

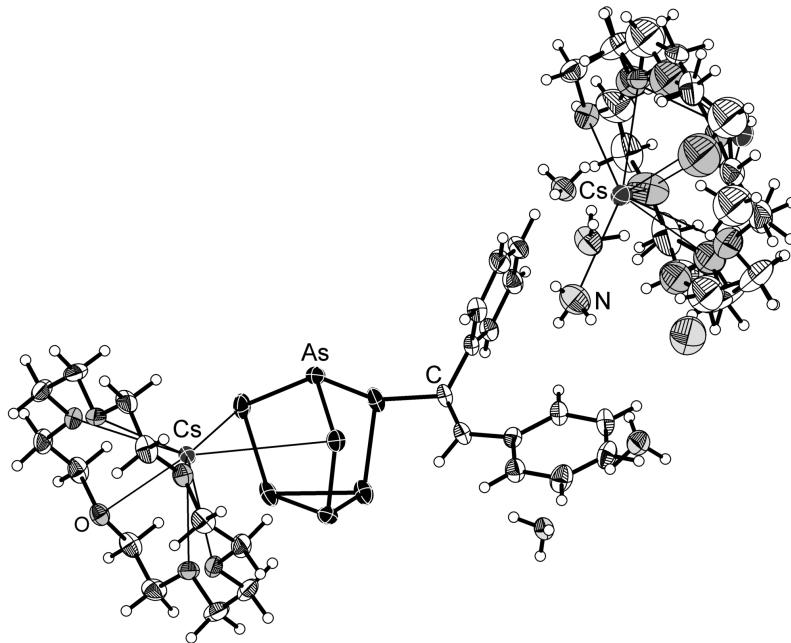


Abbildung 5.35 – Asymmetrische Einheit in (18). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **Superflip** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern und dem Diphenylethenrest wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen konnten mit Ausnahme von N4 in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Dabei wurden bei der Verfeinerung die Ortskoordinaten der H-Atome an den Atomen N5 und N6 nicht verfeinert und für das Atom H3B am Stickstoffatom N3 ein DFIX-Restraint mit 0.9 Å eingeführt. Die Diphenyletheneinheit ist im vorliegenden Fall nicht fehlgeordnet. Das Kation Cs₂ liegt lagefehlgeordnet vor, indem es beiderseits des Kronenethers zu je 84 % und 16 % anzutreffen ist. Weiterhin ist der das Cs₂-Kation chelatisierende Kronenether mit einem Verhältnis von 30:70 fehlgeordnet. Die Atome O7A, O8A, O9A, C28A, C34A, C35A, C38A und C39A wurden isotrop verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.7.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 5.35) beinhaltet ein As₇C₁₄H₁₁²⁻-Dianion, zwei [Cs([18]Krone-6)]⁺-Kationenkomplexe sowie sechs Kristallammoniummoleküle. Die Formeleinheit liegt viermal in der Elementarzelle vor. Da es sich bei der anionischen Spezies

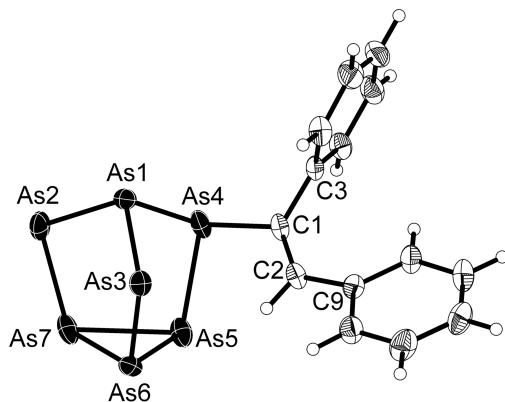


Abbildung 5.36 – Anion in (18). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(Abbildung 5.36) um die Additionsverbindung eines As_7^{3-} -Anions und Diphenylacetylens handelt, entstammt das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C2 der vorliegenden C-C-Doppelbindung dem Ammoniak. Unter der Annahme der Cäsiumamidbildung ergibt sich die Ladungsneutralität des Gesamtsystems. Im Gegensatz zu (17) kristallisiert das Anion in (18) racemisch, was durch die Centrosymmetrie der Raumgruppe bedingt ist. Als eine

Tabelle 5.16 – Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in (18)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$\angle(1-2-3)$ [°]
As2, Cs2 ¹	3.9559(4)	As6, As5	2.4772(5)	As1, As4, As5	101.088(16)
As2, Cs1	3.8358(5)	As2, As7	2.3693(5)	As1, As4, C1	102.22(9)
As3, Cs1	3.8592(4)	As7, As5	2.4506(5)	As4, C1, C2	122.3(2)
As3, As1	2.3707(4)	N1, Cs1 ²	3.691(3)	As5, As4, C1	100.71(10)
As3, As6	2.3389(4)	N3, Cs2	3.320(5)	As1, As4, C1, C2	77.93(19)
As1, As4	2.4894(5)	N5, Cs1 ³	3.417(4)		
As1, As2	2.3817(4)	As4, C1 1.971(3)			
As4, As5	2.3954(5)	C2, C1 1.338(4)			
As6, As7	2.4734(5)				

¹ $+X, 1/2 - Y, 1/2 + Z$ ² $1 - X, 1 - Y, 2 - Z$ ³ $+X, 1/2 - Y, -1/2 + Z$

Folge der heteropolaren Bindung zwischen As4 und dem organischen Substituenten ist die Bindung zwischen As1 und As4 ($d = 2.4894(5)$ Å) um ca. 0.11 Å verglichen mit der durchschnittlichen Länge zwischen As1 und As2/As3 ($d_{avg} = 2.38$ Å) verlängert. Diese Tendenz kann auch bei der Bindung As4–As5 ($d = 2.3954(6)$ Å) beobachtet werden, die im Vergleich zum Mittelwert von As3–As6/As2–As7 ($d_{avg} = 2.36$ Å) verlängert ist. Die Abstände zwischen den basalen Ecken sind nahezu äquidistant mit einer mittleren Bindungslänge von $d_{avg} = 2.47$ Å.

Der kristallographisch ermittelte Torsionswinkel As5-As4-C1-C2 beträgt $333.97(18)^\circ$ und weicht damit nur minimal vom theoretisch berechneten Wert von 330° aus der DFT-Rechnung ab. Die Abweichung ist somit deutlich geringer als in der Phosphorspezies in (17). Über die Atome As2 und As3 koordiniert das Anion an die freie Koordinationsstelle des Cäsiumatoms Cs1. Des Weiteren wird Cs2 von As2 mit einer Bindungslänge von $3.9558(5)$ Å koordiniert. Relevante Bindungslängen sind in Tabelle 5.16 aufgelistet. Die bei-

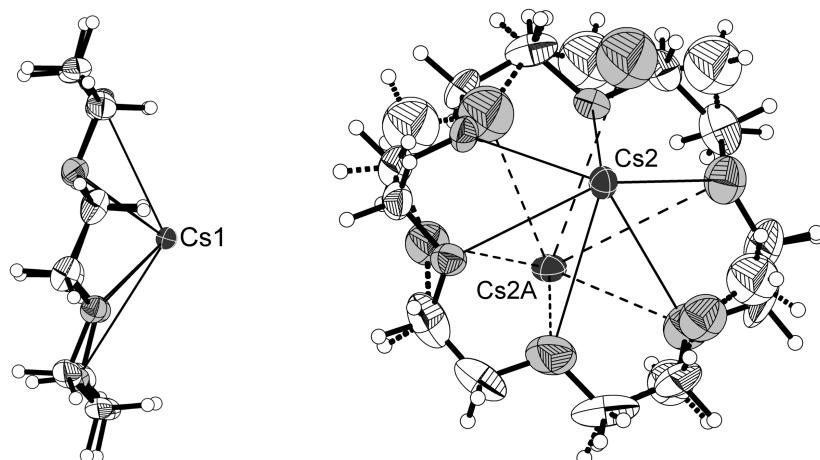


Abbildung 5.37 – Die beiden Kationen und ihre direkte Umgebung in (18). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

den Cäsiumkationen liegen als [18]Krone-6-Komplexe vor (siehe Abbildung 5.37), wobei in beiden Fällen die freie Koordinationsstelle vom Arsenteil des Anions belegt wird. Im Falle des Kations Cs1 erfolgt die Koordination η^2 -artig über zwei Arsenatome, bei Cs2 η^1 -artig. Durch die Fehlordnung des Cs2 und der Lage von Cs2A nahe am Inversionszentrum ergibt sich eine sandwichanaloge Anordnung.

Die in der Struktur vorliegenden Ammoniakmoleküle zeigen einige Wasserstoffbrückenbindungen, die in erwarteter Ausprägung vorliegen. Durch die Dominanz recht großer molekularer Einheiten sind komplexere Brückenaggregate oder Netzwerke nicht beobachtbar. Tabelle 5.17 zeigt die Bindungscharakteristika der gefundenen H-Brücken.

Der Erhalt der vorliegenden Verbindung (18) bestätigt und erweitert den Befund, dass bei der Umsetzung von E_7^{3-} ($E = \text{P, As}$) mit diphenyliertem Acetylen in beiden Fällen anstelle des Tripnictolids das Additionsprodukt erhalten werden kann. Weiterhin können in (18) beide Enantiomere des monosubstituierten Anions gefunden werden. In Abbildung 5.38 ist die Lage der Anionen in der Elementarzelle (Projektion in kristallographischer b -Richtung) dargestellt.

Tabelle 5.17 – Wasserstoffbrückenbindungen in (18)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N1	H1A	O6 ¹	0.84(6)	2.47(6)	3.283(4)	164(5)
N2	H2B	N4	0.87(5)	2.77(4)	3.398(7)	131(3)
N1	H1B	O4 ¹	0.77(6)	2.62(6)	3.368(4)	167(6)
N1	H1B	O5 ¹	0.77(6)	2.96(6)	3.480(4)	128(5)
N2	H2C	N1	0.99(6)	2.40(6)	3.335(5)	157(4)
N1	H1C	O2 ¹	0.92(6)	2.49(6)	3.354(5)	157(5)
N3	H3C	N4	0.80(7)	2.71(7)	3.361(9)	141(6)
N6	H6A	O2 ¹	0.814(3)	2.667(2)	3.358(4)	143.8(3)
N6	H6B	N2 ¹	0.983(4)	2.434(4)	3.409(5)	171.1(2)
N5	H5B	N6	0.921(4)	2.368(4)	3.218(5)	153.4(3)

¹ $1 - X, 1 - Y, 2 - Z$ ² $+X, +Y, -1 + Z$ ³ $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$

5.7.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Für einen tieferen Einblick in die Bindungssituation wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/def2-TZVPP-Level durchgeführt.⁸ Das geometrieoptimierte Anion zeigt keine signifikante Abweichungen von der experimentell bestimmten Geometrie in Bezug auf Bindungslängen und -winkel, obgleich die C-H-Bindungen von durchschnittlich 0.95 Å auf 1.08 Å verlängert sind, was generell bei optimierten Geometrien aus Röntgenbeugungsdaten beobachtet werden kann. Tabelle 5.18 zeigt die Resultate der Mayer-Populationsanalyse. In Überein-

Tabelle 5.18 – Mayer-Populationsanalyse des $As_7C_{14}H_{11}^{2-}$

Atom	Ladung ¹	Total valence ²	Atom	Ladung ¹	Total Valence ²
As1	-0.1848	3.3169	As5	–	3.1061
As2	-0.4487	2.7661	As6	–	3.1760
As3	-0.3902	2.8778	As7	–	3.2082
As4	+0.0094	3.061			

¹ Mulliken atomic charge ² Total valence entspricht in diesem Fall der bonded valence

stimmung mit der Erwartung, dass die leicht positive Ladung am As4 zu einer reduzierten Bindungsordnung der As1-As4-Bindung führt, liefert die Populationsanalyse einen Wert von 0.72. Dies ist eine Verringerung um 40 % verglichen mit der durchschnittlichen Bindungsordnung von 1.19 für As1-As2/As3. Die Atome As2 und As3, die formal die negative Ladung tragen, zeigen entsprechend die höchsten negativen Werte. Die Diskrepanz der Mulliken-Atomic-Charge des basalen Atoms As5 verglichen mit As6/As7 lässt sich einem induktiven Effekt zuschreiben, der von As4 ausgeht.

⁸DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

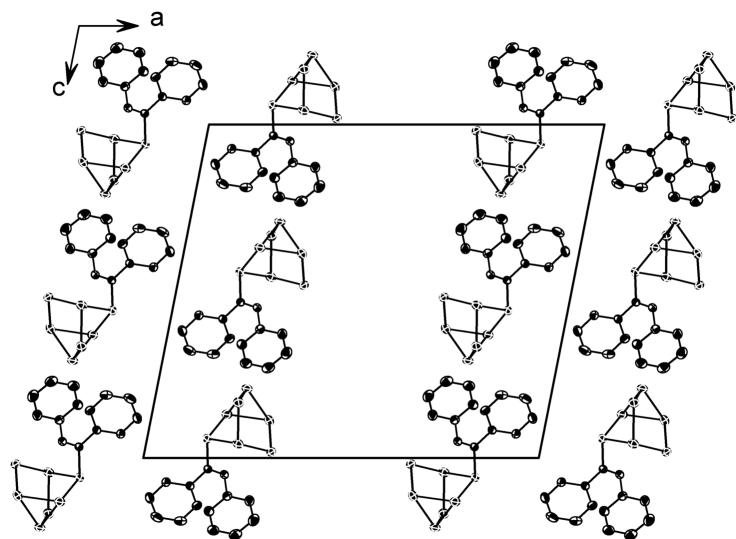


Abbildung 5.38 – Projektion der Elementarzelle in kristallographischer *b*-Richtung. Es sind nur die Anionen eingezeichnet. Klar zu erkennen sind die in Reihen angeordneten Enantiomere. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

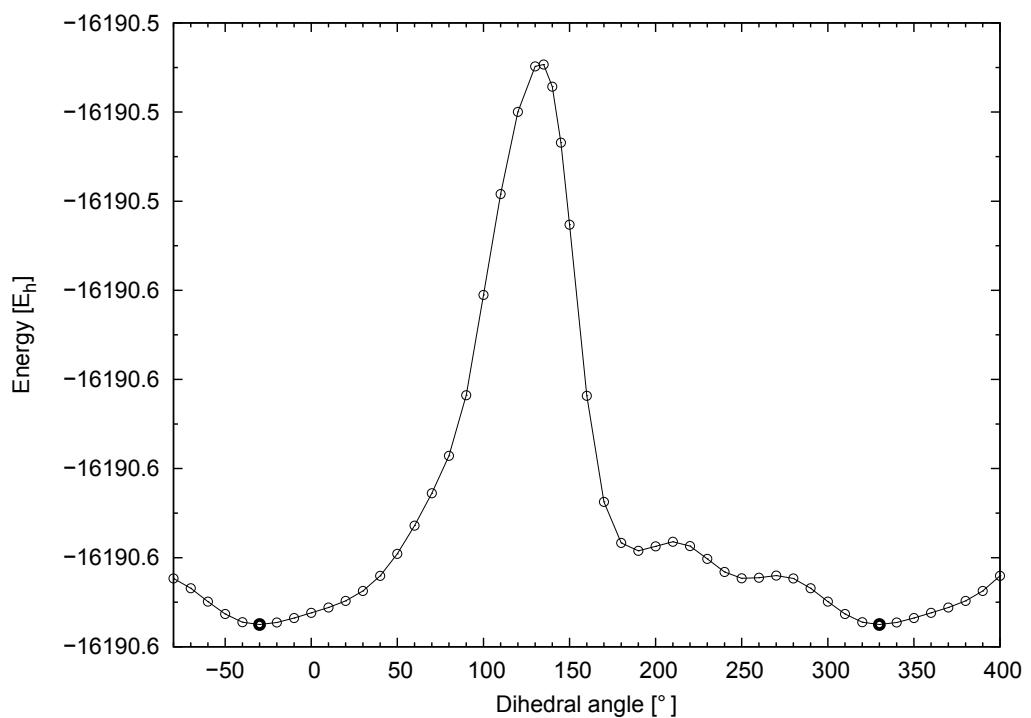


Abbildung 5.39 – Rotationspotential der Drehung des organischen Restes um die As-C-Bindung

Weiterhin wurde zur Bestimmung der Rotationsbarriere des organischen Rests die Single-Point-Energie des Anions als Funktion des Diederwinkels As5-As4-C1-C2 berechnet (siehe hierzu Abbildung 5.39). Der experimentell gefundene Winkel von $333.97(18)^\circ$ liegt sehr nahe bei 330° , was dem globalen Minimum entspricht. Bei einer Rotation zu einem Winkel von 135° wird das globale Maximum erreicht, woraus sich eine Energiebarriere von $329.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergibt. Diese ist damit um $28.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleiner als die bei der Phosphor- spezies berechnete.

Um die Bindungssituation im Anion und den Charakter des freien Elektronenpaares am As4 zu untersuchen, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Abbildung 5.40 zeigt links den Schnitt durch die Doppelbindung zwischen C1 und C2 und rechts die Lokalisationsdomänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.75$. Abbildung 5.41 zeigt die

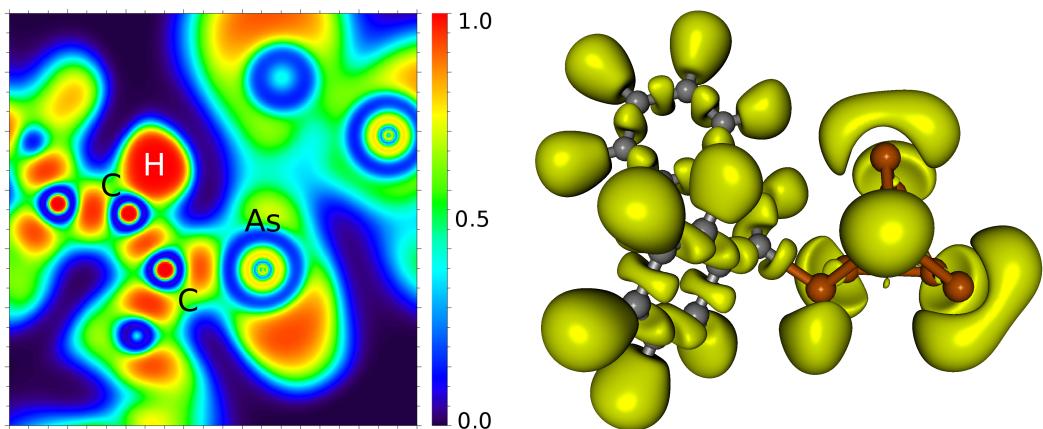


Abbildung 5.40 – Die ELF-Lokalisationsdomänen im Anion von (18) bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.75$

Elektronenpopulation und Varianz einiger ausgewählter Bassins im Anion, sowie zum Vergleich die Werte aus Diphenylethen und As_7^{3-} . Die monosynaptischen Bassins, welche die freien Elektronenpaare am As2 repräsentieren sind weniger stark populiert als diejenigen am Atom As3. Dies steht im Einklang mit der Mayer-Populationsanalyse.

Jedoch weist das monosynaptische Bassin am As4 einen signifikant erhöhte Population von 2.54 Elektronen auf verglichen mit der Population im Heptaarsenidtrianion (2.22 Elektronen). Dies stellt ein Indiz für eine Delokalisierung der Elektronen hin zum organischen Rest dar. Gestützt wird dies durch die Varianz von $\sigma^2 = 1.35$, die ebenfalls im Vergleich mit dem Trianion erhöht ist, in dem der Wert bei $\sigma^2 = 1.24$ liegt. Desweiteren unterstützt die Varianz der As-C-Bindung diesen Befund, wenn man den Vergleich mit den Werten innerhalb des konjuguierten Systems heranzieht.

Insgesamt ergibt sich auch hier eine Übereinstimmung mit den Berechnungen des Anions aus (17). Insbesondere die Teilnahme des freien Elektronenpaares am Atom As4 sowie der

As-C-Bindung kann als bestätigt angesehen werden. Dadurch ist die bereits bei den 1,2,3-Tripniktoliden beobachtete Mischbarkeit von π -Aromatizität mit Aromatizität über freie Elektronenpaare zu gewissen Teilen auch generell auf konjugierte Systeme übertragbar. Die Ergebnisse, dass Reaktionsversuche mit silylierten Acetylenen bislang scheiterten, können ein Indiz dafür sein, dass die Ausbildung eines delokalisierten Systems Voraussetzung für die Reaktion im Allgemeinen ist. Bei den silylierten Spezies ist dies nicht oder nur sehr eingeschränkt der Fall.

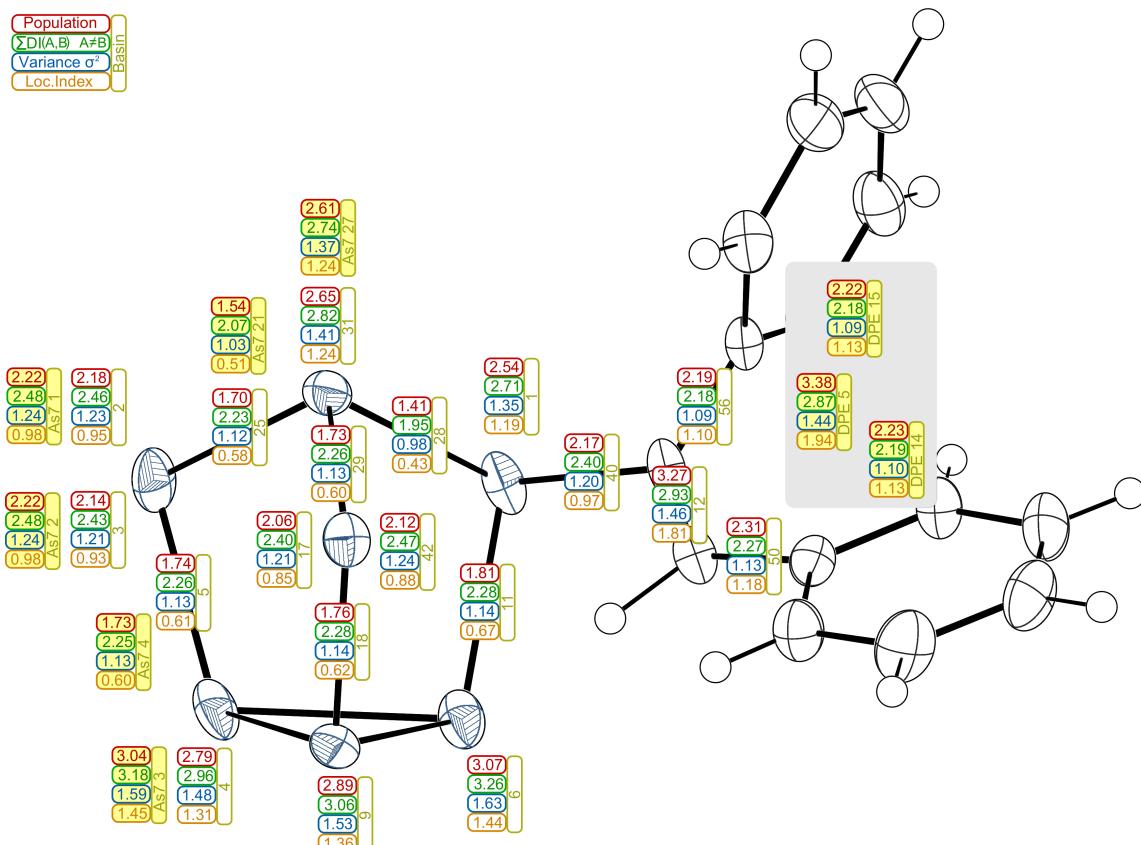


Abbildung 5.41 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI

5.8 $[K([18]Krone-6)]_2 KP_7 \cdot Ph-C\equiv C-Ph \cdot 2.5 NH_3$ (19)

5.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (19) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von K_3P_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:3 (siehe Tabelle 5.1). Die vorliegende Verbindung konnte aus demselben Reaktionsansatz wie die Verbindung (17) isoliert werden. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor der Zugabe von C_2Ph_2 gelblich, danach dunkelte die Lösung nach und verblieb mit bräunlichem Stich. Nach einigen Monaten waren orange gefärbte Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.19 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (19)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{38}H_{65.5}K_3N_{2.5}O_{12}P_7$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1083.52
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 13.4005(3) \text{ \AA}$ $b = 41.7353(7) \text{ \AA}$ $c = 9.6815(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 103.147(2)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	5272.69(19)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 1.365
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.526	$F(000)$	2276.0
Kristallgröße [mm]	$0.60 \times 0.30 \times 0.14$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	2.95 – 26.37
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-51 \leq k \leq 52$ $-12 \leq l \leq 12$		
Refl. all / indep.	51615 / 10764	R_{int}	9.94 %
Daten / Restr. / Par.	10764/0/728	Compl. (26.37°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	9.04 %, 19.23 %	GooF S	1.289
R_1, wR_2 (alle Daten)	9.34 %, 19.37 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.77 / -0.46

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.19 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern und

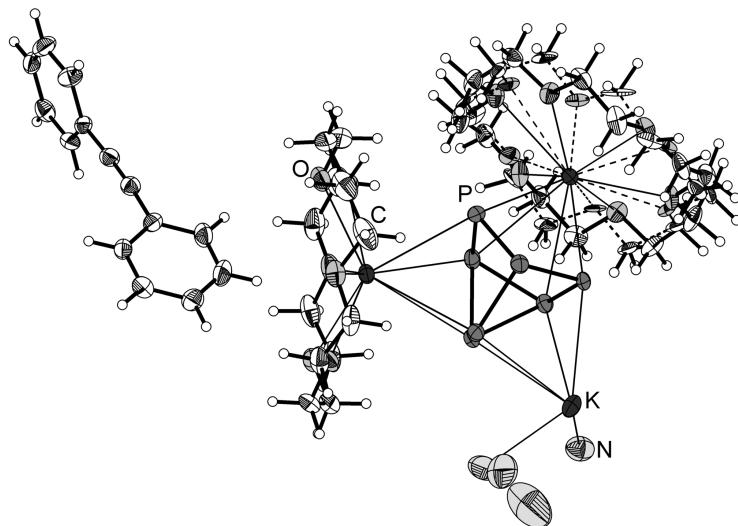


Abbildung 5.42 – Asymmetrische Einheit in (19). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

dem Diphenylacetylen wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Stickstoffatome N2A, N2B und N2C sind jeweils mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 versehen, der nicht verfeinert wurde. Durch die unmittelbare Nähe dieser Atome zueinander können nur N2A und N2C gleichzeitig vorliegen. Die Positionen der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen N1 und N2A – N2C konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Ferner konnte sie nicht eindeutig geometrisch konstruiert werden. Dabei wurden bei der Verfeinerung die Ortskoordinaten der H-Atome an den Atomen N5 und N6 nicht verfeinert und für das Atom H3B am Stickstoffatom N3 ein DFIX-Restraint mit 0.9 Å eingeführt. Das Kronenethermolekül am Kation K2 ist fehlgeordnet, wobei sich zwei Molekülteile beiderseits anisotrop verfeinern lassen und zueinander um die Ringebenennormale verdreht sind. Die Besetzungsfaktoren wurden frei verfeinert und betragen 0.63 und 0.37. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.8.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Heptaphosphidtrianion, drei Kaliumkationen, von denen zwei als [18]Krone-6-Komplexe vorliegen, einem Diphenylacetylenmolekül, sowie 2.5 Kristallammoniakmolekülen (siehe Abbildung 5.42).

Das P_7^{3-} -Anion zeigt an allen drei Seiten direkte Kontakte zu den Kationen, wobei die Koordination η^4 -artig erfolgt, wie dies für dieses Anion typisch ist. Weiterhin wird durch Koordination der basalen Atome P6 und P7 an das Kaliumkation K3 eine eindimensionale

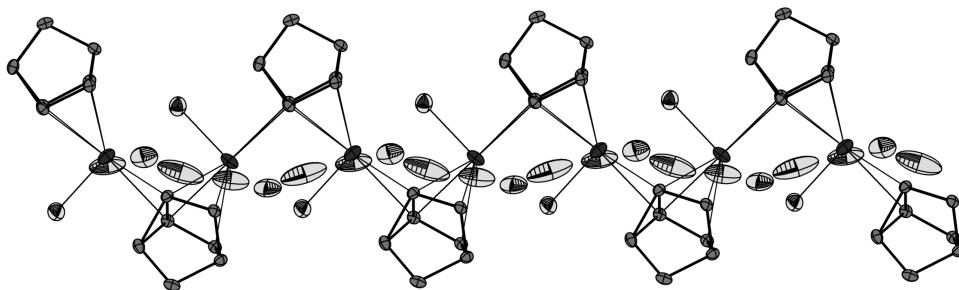


Abbildung 5.43 – Durch Kationen verknüpfte Heptaphosphidkäfige bilden eine eindimensionale Kette in *c*-Richtung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Kette gebildet, die sich entlang der kristallographischen *c*-Richtung erstreckt. In Abbildung 5.43 ist ein Ausschnitt aus dieser Kette dargestellt.

Die Kaliumkationen K1 und K2 sind als [18]Krone-6-Komplexe anzutreffen und zeigen direkte Kontakte zum Heptaphosphidanion. Das Kation K3 dagegen wird ausschließlich von P_7^{3-} - und Amminliganden koordiniert. In Abbildung 5.44 ist die Fehlordnung des [18]Krone-6-Moleküls am Kation K2 detailliert dargestellt. Tabelle 5.20 beinhaltet einige ausgewählte Bindungslängen, die sowohl das Anion wie auch die Kation-Ligand-Kontakte betreffen.

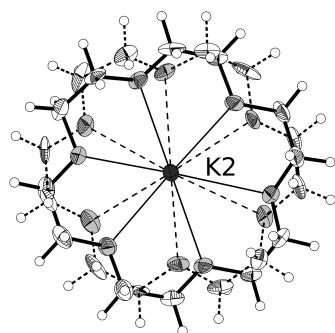


Abbildung 5.44 – Fehlordnung am K2-Komplex. Ellipsoide: 50 %

Das in der Struktur vorliegende Diphenylacetylen (DPA) zeigt keinerlei Hinweise auf eine etwaige Reduktion, da sich dies im Verlust der Linearität bemerkbar machen würde. Grundsätzlich deutet die Beobachtbarkeit des DPA-Moleküls

neben einem Heptaphosphidanion allerdings darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hin zum Additionsprodukt relativ langsam ist, so dass die hier beobachtete Verbindung kristallisieren kann.

Tabelle 5.20 – Ausgewählte Bindungslängen in (19)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
P2, P6	2.1299(19)	P3, P1	2.191(2)	P6, K3 ²	3.3782(19)
P2, P1	2.184(2)	P1, P4	2.186(2)	K3, P7	3.3881(19)
P6, P7	2.3115(19)	P5, P4	2.121(2)	P2, K3	3.375(2)
P6, P5	2.286(2)	K3, N1	2.973(7)	P6, K3	3.349(2)
P7, P3	2.131(2)	K3, N2A	3.004(16)	K3, P6 ¹	3.3782(19)
P7, P5	2.275(2)	P7, K3 ²	3.491(2)		

¹ $+X, 1/2 - Y, 1/2 + Z$

² $+X, 1/2 - Y, -1/2 + Z$

Die Projektion der Elementarzelle in Richtung der kristallographischen c -Richtung (Abbildung 5.45) zeigt deutlich die in derselben Richtung verlaufenden eindimensionalen K3-Anion-Stränge. Hier wird ersichtlich, dass sich die an das K3 koordinierenden Ammoniakmoleküle in einer recht großen Region befinden, die nahezu frei ist von polaren Einheiten. Dadurch erklärt sich die Fehlordnung der Ammoniakmoleküle, wie dies deutlich auch in Abbildung 5.43 sichtbar ist.

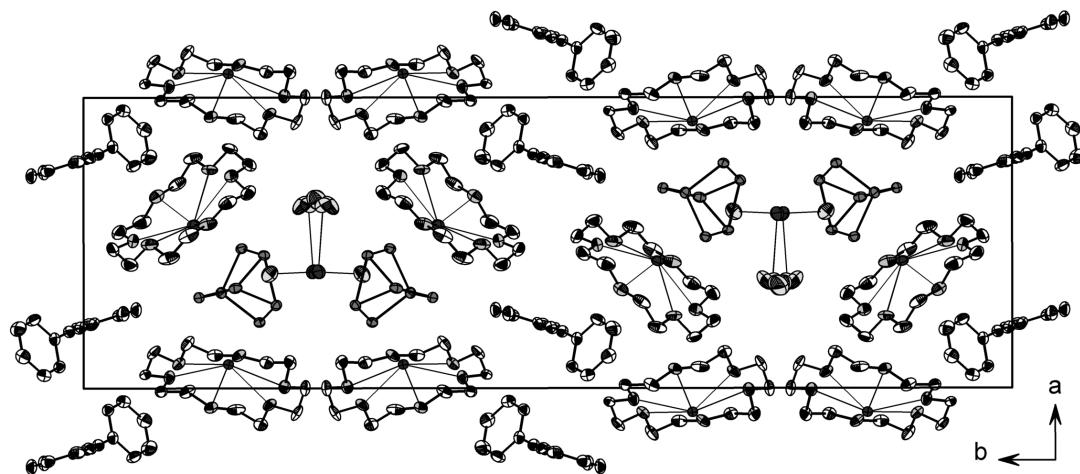


Abbildung 5.45 – Projektion der Elementarzelle in kristallographischer c -Richtung. Die Wassstoffatome, sowie der fehlgeordnete Teil des Kronenethers wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.9 $[Rb([18]Krone-6)]_3 As_7 \cdot 2 Ph-C\equiv C-Ph \cdot 4 NH_3$ (20)

5.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (20) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Rb_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:3 (siehe Tabelle 5.1). Die vorliegende Verbindung konnte aus demselben Reaktionsansatz wie die nachfolgend beschriebene Verbindung (21) isoliert werden. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor der Zugabe von C_2Ph_2 dunkelrot, danach hellte sich die Lösung auf und verblieb als rote Lösung mit sehr hellem Bodensatz. Nach einigen Monaten waren schwarze Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.21 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (20)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{64}H_{104}As_7N_4O_{18}Rb_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1998.36
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 14.16640(10) \text{ \AA}$ $b = 15.17480(10) \text{ \AA}$ $c = 20.32500(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 79.6800(10)^{\circ}$ $\beta = 73.6090(10)^{\circ}$ $\gamma = 89.0990(10)^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	4121.12(5)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	2, 1.610
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	4.625	$F(000)$	2004.0
Kristallgröße [mm]	$0.27 \times 0.22 \times 0.10$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.03 – 31.47
hkl -Bereich			
	$-20 \leq h \leq 20$		
	$-22 \leq k \leq 22$		
	$-29 \leq l \leq 29$		
Refl. all / indep.	226089 / 27282	R_{int}	4.39 %
Daten / Restr. / Par.	27282/9/891	Compl. (31.47°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.79 %, 8.62 %	GooF S	1.179
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.44 %, 10.73 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.83 / -0.89

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 5.21 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **Superflip** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die

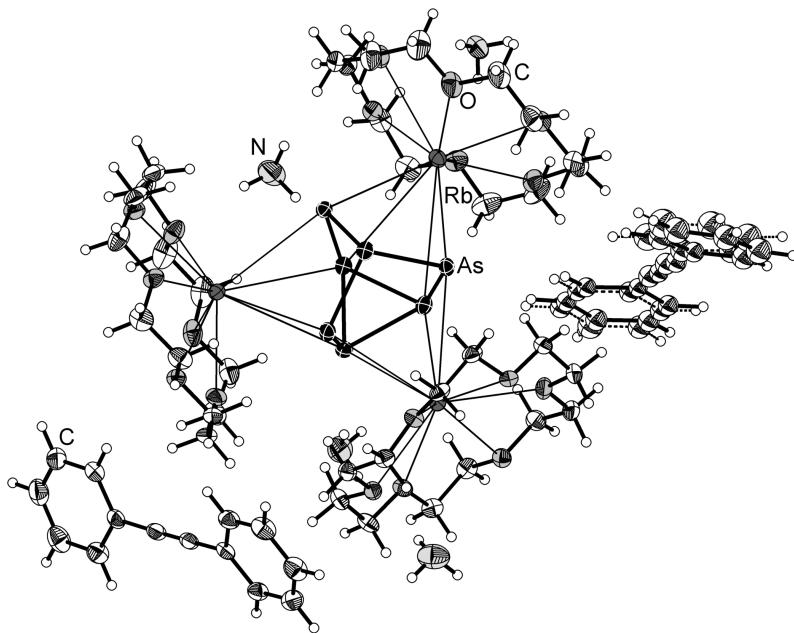


Abbildung 5.46 – Asymmetrische Einheit in (20). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern und dem Diphenylacetylen wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen an den Ammoniakmolekülen konnten aus der Differenzfourierkarte entnommen werden. Für folgende Atompaare wurde ein DFIX-Restraint mit einem Wert von 0.92 Å angewendet: H1D/N1, H1E/N1, H1C/N1, H2C/N2, H2D/N2, H2E/N2, H4E/N4, H4C/N4, H4D/N4.

Eines der beiden unabhängig in der asymmetrischen Einheit vorliegenden Diphenylacetylenmoleküle weist eine Fehlordnung hinsichtlich einer Verschiebung entlang der Molekülachse auf. Diese Fehlordnung konnte aufgelöst und die entsprechenden Atome isotrop verfeinert werden. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.9.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 5.46) ist in der Elementarzelle zweimal vorhanden und beinhaltet ein Heptaarsenidtrianion, drei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen, zwei Diphenyleacetylen- sowie vier Kristallammoniakmoleküle. Damit zeigt das Vorliegen der Verbindung, dass auch bei den Arseniden Cokristalle derjenigen Eduktverbindungen auftreten können, die auch zum Additionsprodukt (Verbindung (18)) führen.

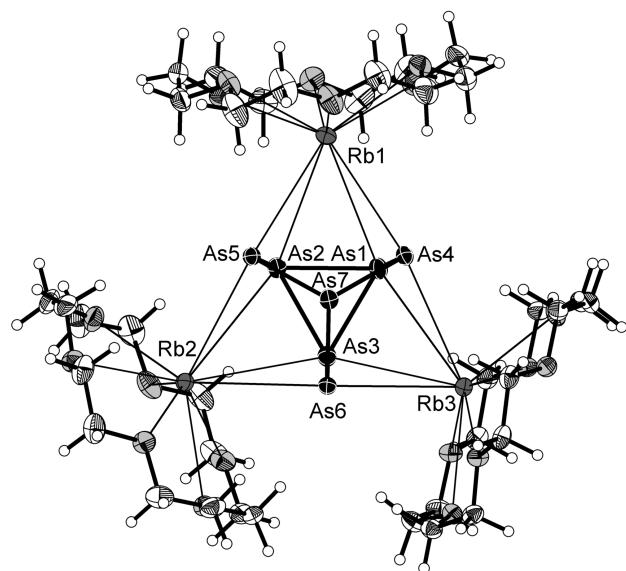


Abbildung 5.47 – Das Heptaarsenidanion koordiniert η^4 -artig an drei Rubidiumkationen, die ihrerseits als [18]Krone-6-Komplexe vorliegen. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Anion koordiniert je dreimal über seine basal-äquatorialen Seitenflächen η^4 -artig an die Kationkomplexe, um die freien Koordinationsstellen des Rubidiumkations abzusättigen. In Abbildung 5.47 ist die Kation-Anion-Einheit dargestellt. Die genauen Bindungslängen innerhalb des Heptaarsenidkäfigs sowie die Längen der Ion-Ion-Kontakte sind in Tabelle 5.22 aufgeführt. Eine nähere Diskussion dieses Strukturmotivs soll an dieser Stelle nicht

Tabelle 5.22 – Ausgewählte Bindungslängen in (20)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As5, As2	2.3591(2)	As1, As3	2.5066(3)	Rb2, As3	3.7902(2)
As5, As7	2.4105(2)	As6, As3	2.3505(3)	Rb2, As5	3.6381(2)
As7, As6	2.4060(3)	Rb1, As1	3.9633(2)	Rb2, As6	3.6164(2)
As7, As4	2.4098(2)	Rb1, As2	3.9129(2)	Rb3, As1	3.7579(2)
As4, As1	2.3536(3)	Rb1, As4	3.5519(2)	Rb3, As3	3.6273(2)
As2, As1	2.5011(3)	Rb1, As5	3.5124(3)	Rb3, As4	3.7143(2)
As2, As3	2.5074(3)	Rb2, As2	3.8346(3)	Rb3, As6	3.5325(2)

erfolgen, da jenes bereits bekannt ist und in der Regel ubiquitär in derartigen Verbindungen vorkommt.^[122]

Das nicht fehlgeordnete Diphenylacetylen zeigt keine Besonderheiten hinsichtlich seiner Geometrie. Dahingegen weist das fehlgeordnete Molekül (Abbildung 5.48) eine leichte Biegung entlang seiner Dreifachbindung auf. Die Regressionsebenen durch die beiden Phenyl-

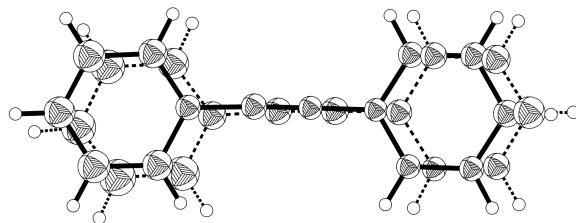


Abbildung 5.48 – Fehlgeordnetes Diphenylacetylenmoleköl in (20). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ringe sind für die Position mit dem Besetzungsfaktor von 64 % um 10.74(13)° verkippt. Im Moleköl mit dem Besetzungsfaktor vom 36 % beträgt diese Verkipfung 6.4(3)°. Dieser Befund reicht nicht als Indiz für eine etwaige Reduzierung des Diphenylacetylens (DPA) zu Diphenylethenen (DPE), da sich dies geometrisch eindeutiger bemerkbar machen würde, wie dies im Cokristallisat von DPA und DPE in der Verbindung $(C_{14}H_{10})_3 \cdot C_{14}H_{14}$ beobachtbar ist, die später beschrieben wird. Die in der Struktur vorkommenden Ammoniakmoleküle

Tabelle 5.23 – Wasserstoffbrückenbindungen in (20)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N2	H2C	N11	0.897(17)	2.328(18)	3.220(4)	173(3)
N4	H4D	O13 ¹	0.894(18)	2.505(19)	3.389(3)	170(3)
N1	H1C	O15 ²	0.875(17)	2.54(2)	3.259(3)	140(2)
N1	H1D	O17	0.892(17)	2.55(2)	3.358(3)	150(3)
N1	H1E	O13	0.902(17)	2.488(19)	3.367(3)	165(3)
N3	H3C	O2	0.963(3)	2.3015(15)	3.216(3)	158.28(16)

¹ $-1-X, 1-Y, 1-Z$ ² $-1-X, -Y, 1-Z$

bilden einige Wasserstoffbrückenbindungen aus, die allerdings keine weitläufigeren Aggregate beziehungsweise Netzwerke bilden. Die Kontakte sind in der großen Mehrheit zu den Kronenethermolekülen ausgerichtet und weisen die charakteristischen Bindungslängen auf, welche zusammen mit den Winkeln in Tabelle 5.23 aufgeführt sind.

5.10 $[Rb([18]Krone-6)]_6 As_7 \cdot As_{11} \cdot 1/3 C_2Ph_2 \cdot 13.3 NH_3$ (21)

5.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (21) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Rb_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:3 (siehe Tabelle 5.1). Die vorliegende Verbindung wurde aus demselben Schlenkgefäß wie die vorhergehend beschriebene Verbindung (20) isoliert. Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war vor der Zugabe von C_2Ph_2 dunkelrot, danach hellte sich die Lösung auf und verblieb als rote Lösung mit sehr hellem Bodensatz. Nach einigen Monaten waren schwarze Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 5.24 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (21)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{76.67}H_{187.33}As_{18}N_{13.33}O_{36}Rb_6$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	3733.77
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 17.2805(2) \text{ \AA}$ $b = 34.1364(4) \text{ \AA}$ $c = 25.0147(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 101.608(2)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	14454.2(4)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 1.716
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	6.171	$F(000)$	7379.0
Kristallgröße [mm]	$0.04 \times 0.05 \times 0.20$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	2.98 – 25.35
hkl -Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-41 \leq k \leq 41$ $-30 \leq l \leq 30$		
Refl. all / indep.	174885 / 26389	R_{int}	7.4 %
Daten / Restr. / Par.	26389/0/1241	Compl. (25.35°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.66 %, 13.51 %	GooF S	1.037
R_1, wR_2 (alle Daten)	9.07 %, 15.21 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.87 / -0.92

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 5.24 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.83 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfei-

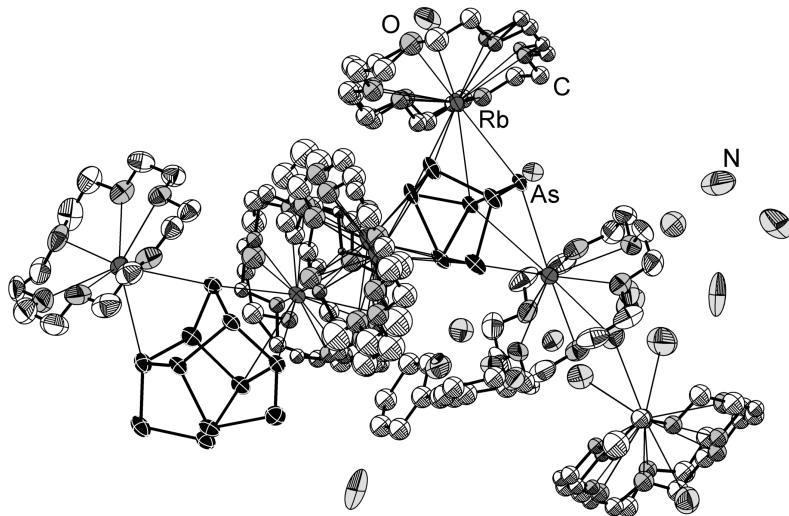


Abbildung 5.49 – Asymmetrische Einheit in (21). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

nerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern und dem Diphenylacetylen wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Qualität des Datensatzes erlaubte es nicht, die Atompositionen der Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen aus der Differenzfourierkarte zu entnehmen. Da in der Regel mehrere Möglichkeiten zur geometrischen Konstruktion gegeben waren, wurden aufgrund dieser Mehrdeutigkeit die H-Atome an den Ammoniakmolekülen weggelassen. Das Diphenylacetylen weist einen Gesamtbesetzungs faktor von 1/3 auf, wobei die Stickstoffatome N15, N17 und N18 mit einem Besetzungs faktor von ebenfalls 1/3 und die Atome N16 und N19 mit einem Besetzungs faktor von 2/3 dieselbe Raumregion beanspruchen. Des Weiteren ist das Kation Cs6 und der daran koordinierende Kronenether über zwei Positionen fehlgeordnet (52 % / 48 %). Die Kronenether an folgenden Kationen weisen ebenfalls Fehlordnung auf: Rb2 (29 % / 71 %), Rb3 (46 % / 54 %) und Rb5 (45 % / 55 %).

Die Restelektronendichte ist vorwiegend am Undecaarsenidkäfig lokalisiert. Für die Verfeinerung des Diphenylacetylenmoleküls (DPA) wurde kein Rigid-Body-Modell herangezogen, da die Geometrie ausreichend stabil blieb. Für die Atome des DPA und der Kronenether an Rb2/Rb3/Rb5/Rb6 wurden isotrope Auslenkungsparameter verwendet. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

5.10.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 5.49) beinhaltet ein Heptaarsenidtrianion, ein Undecaarsenidtrianion, sechs $[Rb([18]Krone-6)]^+$ -Kationkomplexe, $1/3$ Diphenylacetylenmoleküle, sowie $40/3$ Ammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle viermal vor. Auch in der hier vorliegenden Verbindung treten Diphenylacetylen und As_7^{3-} nebeneinander auf. Weiterhin sind Cokristallisate aus As_7^{3-} und As_{11}^{3-} eher selten zu beobachten.

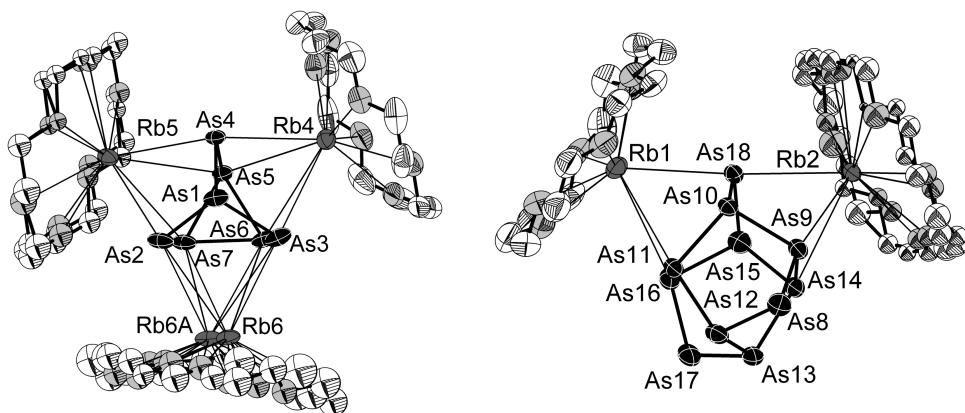


Abbildung 5.50 – Das Heptaarsenidanion koordiniert η^4 -artig an drei Rubidiumkationen, die ihrerseits als [18]Krone-6-Komplexe vorliegen. Das Undecaarsenid zeigt zwei Kontakte zu Rubidiumkationen. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

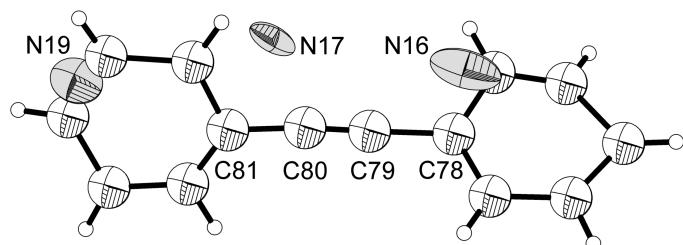
Das Heptaarsenidanion zeigt direkte Ion-Ion-Kontakte zu drei Rubidiumkationen, wobei es deren freie Koordinationsstellen η^4 -artig absättigt. Das Strukturmotiv ist ebenfalls in Verbindung (20) vorzufinden und soll an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden. Für die jeweiligen Bindungslängen sei an dieser Stelle auf Tabelle 5.25 verwiesen, in der Bindungslängen zwischen Schweratomen aufgelistet sind.

Das Undecaarsenid zeigt direkte Kontakte zu zwei Kationen, die jeweils η^2 -artig koordiniert werden. Die Bindungslängen befinden sich in derselben Größenordnung wie diejenigen, die beim Heptaarsenid zu beobachten sind.^[123,124] Das in der Struktur befindliche Diphenylacetylen befindet sich in dem Raumbereich, der von zwei an jeweils ein Kation koordinierenden Kronenethermolekülen flankiert wird. Dasselbe Motiv kann auch in Verbindung (20) beobachtet werden. Dieser Bereich scheint durch seine direkte Nachbarschaft zu unpolaren C–H-Gruppen von DPA-Molekülen bevorzugt eingenommen zu werden. Die geringe Besetzung des Diphenylacetylenzusatzes bei gleichzeitigem Vorliegen von Kristallammoniak an der gleichen Stelle deutet auf eine Abhängigkeit der Besetzung von der Lösungskonzentration von DPA hin (Abbildung 5.51). Die Röntgenbeugungsdaten waren zwar gut genug, um die

Tabelle 5.25 – Ausgewählte Bindungslängen in (21)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As4, As5	2.3586(11)	As9, As14	2.4662(12)	As5, Rb4	3.8354(12)
As4, As1	2.4158(11)	As9, As8	2.3760(13)	As5, Rb5	3.7500(11)
As5, As6	2.5020(11)	As7, As2	2.3568(11)	As18, Rb1	3.5494(12)
As5, As7	2.5065(11)	As1, As2	2.3975(14)	As6, Rb6	3.666(4)
As13, As17	2.3723(14)	As1, As3	2.4155(12)	As6, Rb6A	3.862(4)
As11, As10	2.4497(11)	As14, As15	2.4569(14)	As7, Rb6	3.764(4)
As11, As16	2.4578(12)	As14, As13	2.4574(12)	As7, Rb6A	3.537(4)
As11, As12	2.4567(13)	As15, As16	2.4444(13)	As2, Rb6	3.729(4)
As18, As10	2.3756(12)	As16, As17	2.3714(13)	As2, Rb6A	3.471(4)
As18, As15	2.3836(12)	As12, As13	2.4382(13)	As3, Rb6	3.572(5)
As6, As7	2.5120(14)	As12, As8	2.3756(14)	As3, Rb6A	3.938(4)
As6, As3	2.3485(12)	As4, Rb4	3.4897(11)	As16, Rb1	3.6658(13)
As10, As9	2.4341(12)	As4, Rb5	3.6246(12)		

Atompositionen eindeutig bestimmen zu können, durch die niedrige Elektronendichte von nur einem Drittel eines Kohlenstoffatoms an den jeweiligen Stellen ergibt sich allerdings eine signifikante Verzerrung der jeweiligen Molekülteile, wodurch eine genauere Beschreibung nicht möglich ist.

**Abbildung 5.51** – Fehlgeordnetes Diphenylacetylenmolekül in (20). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.11 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Reaktivität von Heptapnictidtrianionen E_7^{3-} ($E = P, As$) in flüssigem Ammoniak gegenüber Acetylen zeigten, dass auch unter diesen Bedingungen 1,2,3-Tripnictolide erhalten werden können. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen, die Goicoechea et al. bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erhalten hatten. Für die Synthese der Pnictolide ergibt sich in flüssigem Ammoniak allerdings der Vorteil, dass sich Acetylengas in NH_3 bereitwillig löst und so für eine quantitative Umsetzung zur Verfügung steht.

Für zyklische Anionen der Gruppe 15, deren Valenzelektronenzahl der Hückelregel gehorcht, wurde bereits früher die Art der Aromatizität untersucht.^[115] Diese Untersuchungen zeigten einen deutlichen Einfluss der freien Elektronenpaare auf die Delokalisation, wobei dieser Einfluss innerhalb der Gruppe mit zunehmender Periode immer ausgeprägter wird. Bei reinen Kohlenstoffaromaten hingegen ist die Aromatizität primär über delokalisierte π -Elektronen zu beschreiben. Die synthetisierten 1,2,3-Tripnictolide stellen aufgrund des gemeinsamen Vorliegens von Kohlenstoff und schwereren Gruppe-15-Elementen in einem zum Cyclopentadienidion isoelektronischen Ring ein geeignetes Untersuchungsobjekt dar, um die Aromatizität derartiger Heterocyclen zu untersuchen. Mit DFT-Rechnungen und Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) konnte gezeigt werden, dass die beiden Konzepte zur Beschreibung von Aromatizität auch in Tripnictoliden ihre Gültigkeit bewahren, indem sie nebeneinander beobachtbar sind. Dabei erfolgt ein fließender Übergang von π -geprägter hin zu elektronenpaargeprägter Aromatizität. Durch die weitere elektronische Betrachtung der anderen Tripnictolide hinsichtlich der Aromatizität ergibt sich ein konsistentes Bild.

Goicoechea et al. zeigten weiterhin, dass die Bildung der 1,2,3-Tripnictolide nicht nur mit Acetylengas, sondern auch mit Diphenylacetylen möglich ist.^[17] Grundsätzlich ist bei der Umsetzung von Zintlionen mit solcherart ungesättigten Verbindungen allerdings auch mit Additionsverbindungen zu rechnen, wie Sevov et al. für die Gruppe 14 zeigen konnten.^[19,20] Bei der Umsetzung von Heptaphosphid- und Heptaarsenidtrianionen in flüssigem Ammoniak mit Diphenylacetylen konnten auch in flüssigem Ammoniak die Additionsverbindungen erhalten werden.^[121] Die 1,2,3-Tripnictolide wurden dabei nicht beobachtet. Damit ist gezeigt, dass die Bildung der Additionsprodukte beziehungsweise der Pnictolide nicht nur von der Gruppe der Zintlionen abhängt, sondern vermutlich auch durch das Temperaturregime beeinflusst wird. Das $As_7-C_2H(Ph)_2$ -Anion ist ferner das erste beobachtete monosubstituierte Organo-Heptaarsenid, welches einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest trägt. Die nächste verwandte Verbindung ist das von Eichhorn et al. dargestellte $[K(2.2.2-crypt)][(PhCH_2)_2As_7]$ in dem ein zweifach substituiertes Monoanion vorliegt.^[125]

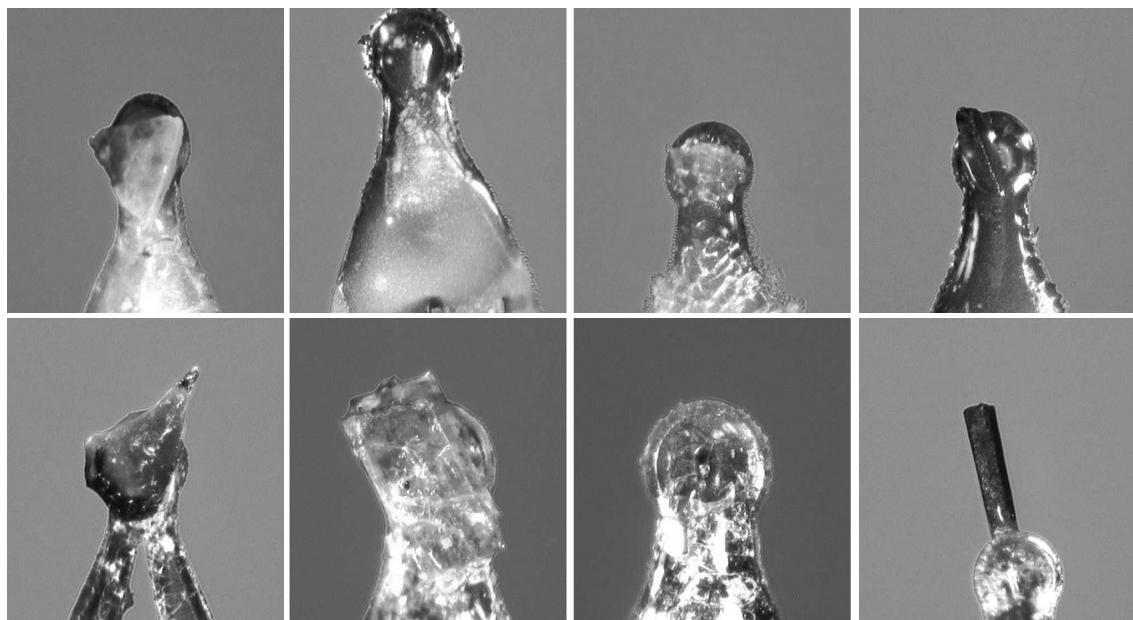


Abbildung 5.52 – Dargestellt sind die Erscheinungsformen der beschriebenen Verbindungen (14) bis (21) von links oben nach rechts unten

Die elektronische Untersuchung des $P_7-C_2H(Ph)_2$ -Anions und des $As_7-C_2H(Ph)_2$ -Anions hinsichtlich eines Einflusses des Schweratomteils auf das konjugierte π -System kann bestätigt werden. Hierzu konnte gezeigt werden, dass sowohl das monosynaptische Bassin am Pnictogenatom, welches an der *E*-C-Bindung beteiligt ist, als auch die *E*-C-Bindung selbst eine signifikant erhöhte Varianz aufweisen. Ferner zeigen die Lokalisierungsindizes eine Fluktuation der betreffenden Elektronen hin zum konjugierten System an.

Die Anwesenheit von Cokristallen der Edukte in den Reaktionsansätzen mit Diphenylacetylen deutet stark auf eine verhältnismäßig langsame Reaktionsgeschwindigkeit hin, da so mit genügend Zeit für die Bildung dieser Festkörper bleibt. Insgesamt betrachtet scheint die gemeinsame Kristallisation von grundsätzlich miteinander reagierenden Stoffen allerdings ungewöhnlich, da die Umgebungsbedingungen, die eine Reaktion ermöglichen (Lösungsmittel, Temperatur) nicht verändert werden.

Damit stellen die hier beschriebenen Resultate einen Beleg dafür dar, dass flüssiges Ammoniak unterhalb seiner Kondensationstemperatur bei Normaldruck ein durchaus geeignetes Lösungsmittel für die Synthese von Organozintlverbindungen darstellt. Die Verfügbarkeit dieser Verbindungsklasse bei tiefen Temperaturen und die damit einhergehenden kinetisch kontrollierten Bedingungen erweitern das synthetische Potential. Abbildung 5.52 zeigt die photographischen Darstellungen der untersuchten Kristalle.

6 Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit Polypnictidliganden

Kapitelübersicht

6.1	Einführung	185
6.2	Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen	188
6.3	$[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})_4 \text{As}_{14} \cdot 10.5 \text{NH}_3 (22)]$	190
6.4	$[\text{Rb}(\text{DB}[\text{18}]\text{Krone-6})_2 [\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_7] [\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 7 \text{NH}_3 (23)]$	195
6.5	$\text{Cs}_2[\text{Cs}(\text{DB}[\text{18}]\text{Krone-6})_2 [\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 11.5 \text{NH}_3 (24)]$	202
6.6	$\text{Cs}_4[\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 6 \text{NH}_3 (25)$	207
6.7	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_2 [\text{Zn}_3(\text{NH}_2)_4(\text{Ph})_4] \cdot 3.5 \text{NH}_3 (26)]$	211
6.8	$[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})_4 [\text{Cd}(\text{P}_7)_2] \cdot 12.5 \text{NH}_3 (27)]$	216
6.9	$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_3 [\text{Cd}(\text{Ph})_2 \text{P}_7 \text{Cd}(\text{Ph})_2] \cdot 11 \text{NH}_3 (28)]$	221
6.10	$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Cd}(\text{As}_7)_2] \cdot 4 \text{NH}_3 (29)$	227
6.11	$\text{K}_{2.17}\text{Rb}_{1.83} [\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\text{Ni}(\text{CN})_2] \cdot [\text{18}]\text{Krone-6} \cdot 4 \text{NH}_3 (30)$	232
6.12	Zusammenfassung	241

6.1 Einführung

Heptapnictidanionen zeigen ein durchaus breites Reaktionsspektrum, wobei die verbrückenden Atome im Käfig, denen die negative Ionenladung formal zugeschrieben werden kann, das Reaktionsverhalten maßgeblich bestimmen. Durch die dominierend negative Ladung an ebendiesen Atomen sind sie für nucleophile Angriffe geeignet, was im vorhergehenden Kapitel anhand der Reaktion mit Alkinen dargestellt wurde. Dabei zeigen die Additionsverbindungen mit Diphenylacetylen deutlich, dass die Reaktivität von den verbrückenden Atomen ausgeht.

Daneben trägt die hohe Ladung der Anionen dazu bei, dass diese verhältnismäßig leicht oxidiert werden können. Dabei kommt es im ersten Schritt zur oxidativen Kopplung unter

Bildung eines E_{14}^{4-} -Anions, bei dem zwei Heptapnictidkäfige über jeweils ein äquatoriales Atom verknüpft sind. Zwar geht die Synthese dieser Tetradecapnictide in der Regel von der direkten Reduktion von weißem Phosphor mit dem jeweiligen Alkalimetall in flüssigem Ammoniak aus,^[18] doch gelingt die Oxidation der Heptapnictide auch direkt aus der Lösung.^[123,126]

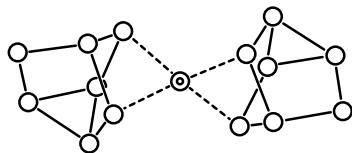


Abbildung 6.1 – Komplexstruktur eines von zwei Heptapnictidanionen komplexierten Übergangsmetalls

Bislang sind drei Beispiele für P_{14}^{4-} bekannt^[126–128] und zwei Beispiele für das schwerere Homologe As_{14}^{4-} .^[123,127] Im Zuge dieser Arbeit konnte die Verbindung $[Cs([18]Krone-6)]_4 As_{14} \cdot 10.5 NH_3$ erhalten werden, welches später genauer beschrieben wird. Aufgrund der freien Elektronenpaare an den Heptapnictidanionen sind diese als Liganden für Übergangsmetalle gut geeignet. Zwar liegt bei Synthesen in flüssigem Ammoniak dieses selbst stets als kompetitiver Ligand vor, doch führt die Mehrzähligkeit der Heptapnictide dennoch

zum Erfolg der Darstellung derartiger Komplexverbindungen. Abbildung 6.1 zeigt ein typisches Beispiel eines solchen Komplexes. Bislang sind allerdings erst drei Verbindungen mit P_7^{3-} und vier Verbindungen mit As_7^{3-} als Ligand synthetisiert worden.^[129–132] Dieses sind die Komplexe $[M(P_7)_2]^{x-}$ für $M|x = In|3, Zn|2, Cd|2$ ^[129,130] und $[M(As_7)_2]^{4-}$ für $M = Zn, Cd$,^[131,132] die alle die in Abbildung 6.1 dargestellte Geometrie aufweisen.

Weiterhin ist bei den Heptapnictiden nicht nur die η^2 -Koordination möglich, sondern auch die η^1 - und η^4 -Koordination (siehe hierzu Abbildung 6.2).^[18] Gegenstand eines Teils die-

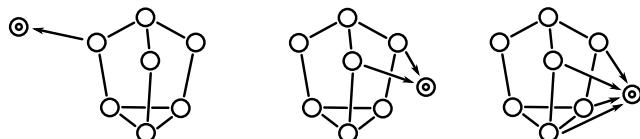


Abbildung 6.2 – Heptapnictidtrianionen können η^1 -artig (links), η^2 -artig (mittig) und η^4 -artig an ein Metallzentrum koordinieren

ser Arbeit war die Untersuchung der $[M(E_7)_2]^{4-}$ -Komplexbildung in flüssigem Ammoniak, wobei $M = Zn, Cd$ und $E = P, As$ sind. Weiterhin besteht durch die tiefen Temperaturen die Möglichkeit der Bildung eines Komplexes, in dem nur ein Heptapnictidanion an das Metallzentrum koordiniert. Dies konnte durch Erhalt der Verbindung $[Rb([18]Krone-6)]_3 [Cd(Ph)_2 P_7 Cd(Ph)_2] \cdot 11 NH_3$ gezeigt werden, deren Beschreibung später folgt. Die Gruppe-12-Elemente wurden stets in Form der neutralen MPh_2 -Komplexe eingesetzt. Dies hat einerseits den Vorteil, dass aufgrund der relativ guten Löslichkeit des Benzols in Ammoniak der Phenylrest leicht durch ein Heptapnictidanion verdrängt werden kann und andererseits die Abstraktion im Gegensatz zu ionischen Liganden etwas verlangsamt wird,

wodurch die Kristallisation von Verbindungen ermöglicht wird, in denen noch nicht beide Phenyleinheiten ausgetreten sind. Für das Diphenylindium ist dies von Goicoechea et al. im Komplex $[\text{In}(\text{P}_7)(\text{Ph})_2]$ bereits beobachtet worden.

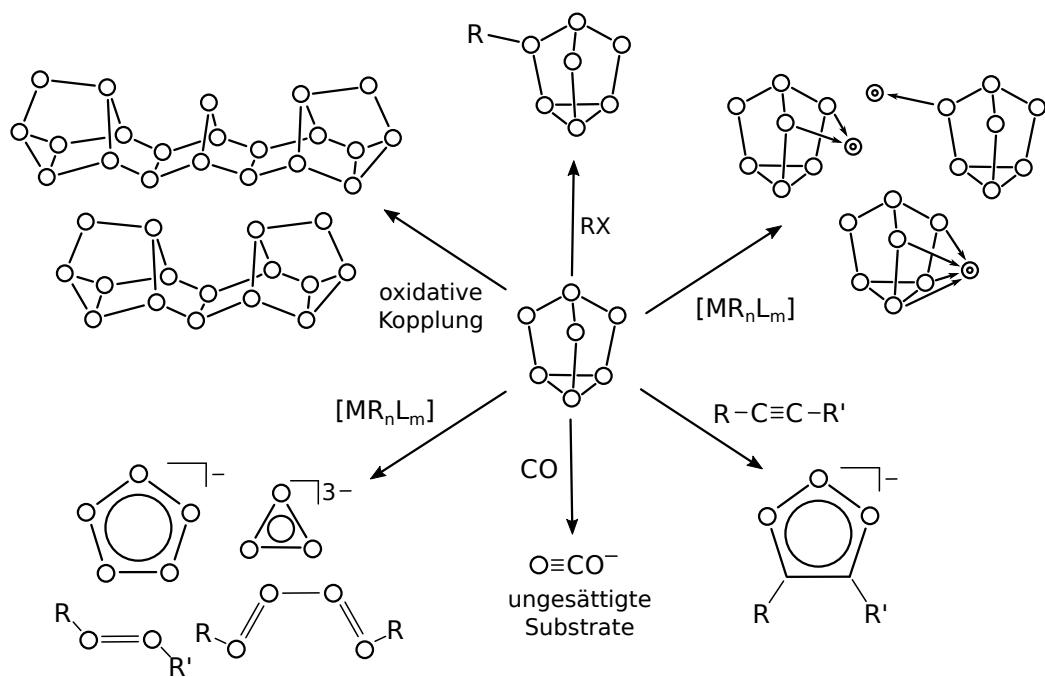


Abbildung 6.3 – Übersicht der unterschiedlichen Reaktionen von Heptapnictidanionen. Die Abbildung wurde einer aus dem Übersichtsartikel von Goicoechea & Turberville nachempfunden.^[18]

Die Abbildung 6.3 stellt einen Überblick über die Reaktivität der Heptapnictide gegenüber unterschiedlichen Substraten dar. Dabei konnte, wie bereits im vorhergehenden Kapitel gezeigt, die 1,2,3-Pnictolidbildung nachvollzogen werden und der Nachweis erbracht werden, dass die Bildung von Organo-Zintl-Verbindungen nicht nur über die Umsetzung mit Organylhalogeniden gelingt, sondern auch die Addition des Heptapnictidkäfigs an eine Dreifachbindung möglich ist. Dieses Kapitel beschreibt die oxidative Kopplung zweier Heptaarsenidkäfige zu einem Tetradecaarsenidtetraanion, sowie die Bildung von Gruppe-12-Komplexen mit sowohl Heptaphosphid- als auch Heptaarsenidliganden.

Da den freien Elektronenpaaren von Polyanionen der schwereren Perioden eine besondere Bedeutung hinsichtlich einer erhöhten Elektronenfluktuation zukommt, stellen die Zink- und Cadmiumkomplexe geeignete Untersuchungsobjekte dar, welche mittels DFT- und ELF-Rechnungen näher charakterisiert werden. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, ob die Wechselwirkung mit dem Übergangsmetall eher elektrostatisch geprägt ist, oder ob Einflüsse von metalloidem Verhalten gerade bei Arsen beobachtbar sind.

6.2 Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen

Die zur Umsetzung mit den Übergangsmetallkomplexen notwendigen Zintlphasen A_3E_7 wurden entweder aus dem am Arbeitskreis vorhandenen Bestand entnommen, oder per Hochtemperatursynthese in Tantalampullen präpariert. Im ersten Fall wurden die Verbindungen in Quarzampullen aufgeschmolzen und nach anschließendem Vermahlen erneut getempert, bis sich bei den Phosphiden die typisch gelb bis gelb-orange und bei den Arse-

Tabelle 6.1 – Edukte und die zugehörigen Verhältnisse zur Darstellung der jeweiligen Verbindungen

#	Edukte	stöch. Verh.
(22)	250.0 mg Cs_3As_7 + 215 mg [18]Krone-6 + 30 mg $ZnPh_2$	1:3:0.5
(23)	250.0 mg Rb_3As_7 + 347.0 mg DB[18]Krone-6 + 70 mg $ZnPh_2$	1:3:1
(24)	250.0 mg Cs_3As_7 + 293.0 mg DB[18]Krone-6 + 60.0 mg $ZnPh_2$	1:3:1
(25)	250.0 mg Cs_3As_7 + 293.0 mg DB[18]Krone-6 + 60.0 mg $ZnPh_2$	1:3:1
(26)	160 mg K_3P_7 + 379.0 mg [18]Krone-6 + 82.0 mg $ZnPh_2$	1:3:0.78
(27)	110.0 mg Cs_3P_7 + 141.0 mg [18]Krone-6 + 48.0 mg $CdPh_2$	1:4:1.3
(28)	110.0 mg Rb_3P_7 + 184.0 mg [18]Krone-6 + 62.0 mg $CdPh_2$	1:3:1
(29)	Na_3As_7 + [18]Krone-6 + $CdPh_2$ ¹	1:1:1
(30)	250.0 mg Rb_3As_7 + 592.0 mg [18]Krone-6 + 77.0 mg $K_2[Ni(CN)_4]$ + 25 mg K	1:7:1:2

¹ genaue Einwaagen nicht mehr bestimmbar, da Altbestand, Stöchiometrie abgeschätzt

niden die weinrot-braune Farbe einstellte. Bei der Synthese in Tantalampullen wurde auf ein nachträgliches Tempern verzichtet, da die Zintl-Phasen bereits nach dem ersten Schritt eine ausreichende Reinheit aufwiesen.

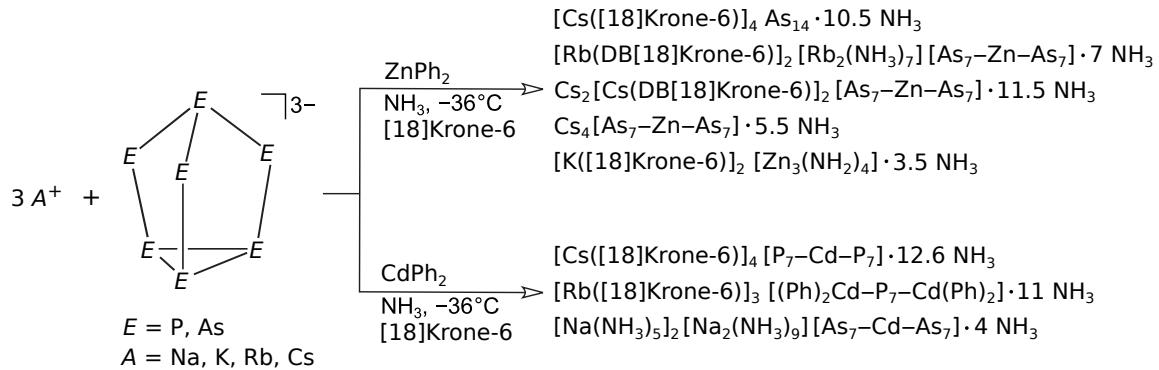


Abbildung 6.4 – Reaktion der Heptapnictidionaten des Phosphors und des Arsens mit Gruppe-12-Metallkomplexen in flüssigem Ammoniak

Die Darstellung der in Abbildung 6.4 aufgelisteten Verbindungen erfolgte durch das Auflösen der Zintlphasen in flüssigem Ammoniak unter Zusatz von Kronenether und dem je-

weiligen Übergangsmetallkomplex. Das in Verbindung (**30**) eingesetzte Kaliumtetracyano-nickelat(II) wurde vor seiner Verwendung übernacht bei 100 °C unter dynamischem Vakuum getrocknet. Die Reduktion zu Tetracyanonickelat(0) erfolgte *in situ* im Reaktionsansatz.

Die Ansätze wurden für mehrere Wochen bei –36 °C gelagert, bis sich an der Wand oder dem Bodensatz der Reaktionsgefäße Kristalle fanden. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die genauen Einwaagen der Ansätze.

6.3 $[Cs([18]Krone-6)]_4 As_{14} \cdot 10.5 NH_3$ (22)

6.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (22) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylzink. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:0.5 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war dunkelrot und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein hell gefärbter Bodensatz. Nach einigen Wochen waren dunkelrote Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 6.2 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (22)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{48}H_{127.5}As_{14}$ $Cs_4O_{24}N_{10.5}$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2816.62
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Elementarzelle	$a = 58.6230(12) \text{ \AA}$ $b = 10.6935(2) \text{ \AA}$ $c = 30.6004(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 90.688(2)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	19181.6(7)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	8, 1.951
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	6.365	$F(000)$	10904.0
Kristallgröße [mm]	0.04 \times 0.04 \times 0.18	Kristallfarbe	dunkelrot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.09 – 26.37
hkl -Bereich	$-73 \leq h \leq 73$ $-13 \leq k \leq 13$ $-36 \leq l \leq 38$		
Refl. all / indep.	91314 / 19570	R_{int}	11.6 %
Daten / Restr. / Par.	19570/15/981	Compl. (26.37°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	6.31 %, 12.84 %	GooF S	1.029
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.50 %, 14.74 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	3.81 / -1.54

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 6.2 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $C2/c$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Qualität des Datensatzes erlaubte

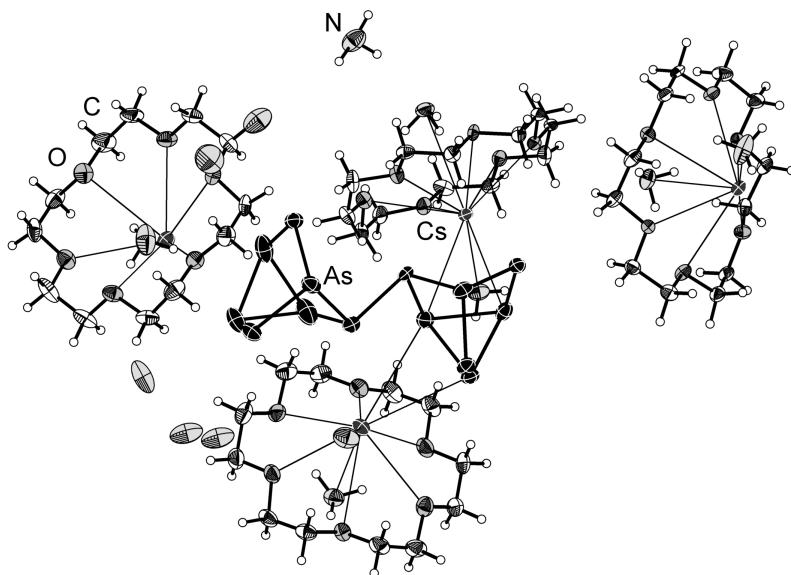


Abbildung 6.5 – Asymmetrische Einheit in (22). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

es nicht, die Atompositionen der Wasserstoffatome an allen Ammoniakmolekülen aus der Differenzfourierkarte zu entnehmen. So wurden die H-Atome an N1 und N3 geometrisch konstruiert, an N2, N4, N5, N8 und N10 konnten die Positionen aus der Differenzfourierkarte entnommen werden, wobei für die N-H-Bindungslängen jeweils ein DFIX-Restraint mit 0.92 Å eingeführt wurde. An den Atomen N6, N7, N9, N11, N11A und N12 konnten keine Wasserstoffatome gefunden werden.

Die Restelektronendichte ist in unmittelbarer Nähe zu den Arsenatomen lokalisiert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe hierzu Abbildung 6.5) beinhaltet ein As_{14}^{4-} -Anion, vier $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ -Kationkomplexe und 10.5 Kristallammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt achtmal in der Elementarzelle vor. Da das Anion aus der Oxidation zweier Heptaarsenidkäfige hervorgegangen ist, kann als Oxidationsmittel ein Zink(II)-Kation angenommen werden, zumal der Oxidationsprozess bei den Umsetzungen mit Acetylen und Diphenylacetylen nicht beobachtet wurde.

Die As_{14}^{4-} -Anionen können entweder Inversionssymmetrie aufweisen oder chiral vorliegen, da die neu zu verknüpfenden Atome jeweils zwei Elektronenpaare tragen. Die in der Literatur auffindbaren Kristallstrukturen von E_{14}^{4-} -Anionen zeigen sowohl für das Element Phos-

phor als auch für Arsen ausschließlich zentrosymmetrische Anionen.^[123,127,133,134] Das in der vorliegenden Struktur beobachtete Anion ist hingegen chiral, wobei beide Enantiomere als Racemat auskristallisieren, wodurch die centrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ zustande kommt. Eine racemische Mischung entspricht der Erwartung, da in den Reaktionsansätzen keine weiteren chiralen Verbindungen anwesend sind, die die Bildung eines Enantiomers begünstigen würden. Die beiden Heptaarsenidkompartimente weisen die gewohnte Geometrie

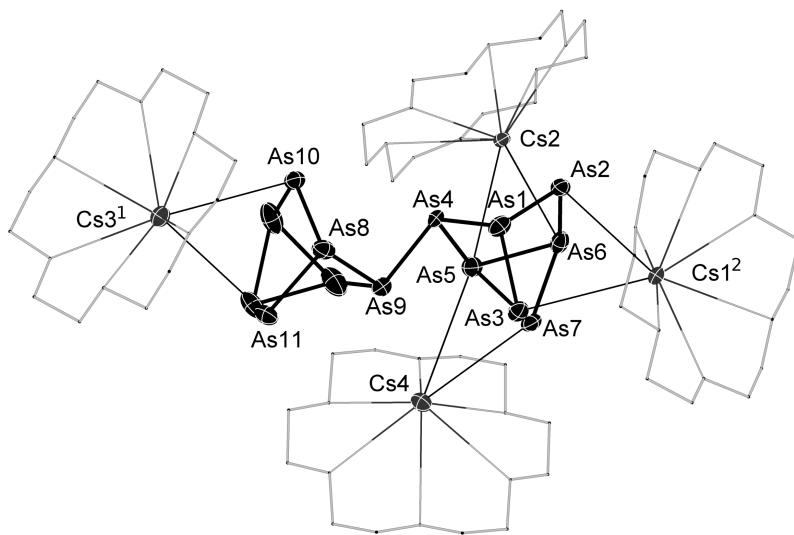


Abbildung 6.6 – Das As_{14}^{4-} -Anion und seine direkte Umgebung. Die Kronenether sind der Übersichtlichkeit halber als Stabmodell dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieelemente:
¹ $X, -1 + Y, Z$ ² $0.5 - X, 0.5 - Y, 1 - Z$

der einzelnen Trianionen auf. Die Bindungen zwischen den verbrückenden Atomen zu den benachbarten basalen Atomen sind leicht unterschiedlich, wobei es zu einer geringfügigen Aufweitung derjenigen Bindungen kommt, deren verbrückende Atome an der durch Oxidation neu gebildeten Bindung beteiligt sind. Deren Bindungslänge beträgt 2.4138(17) Å bzw. 2.403(2) Å, wohingegen die restlichen Bindungslängen zwischen den basalen und äquatorialen Vertices zwischen 2.3313(17) Å und 2.3686(17) Å liegen. Der Diederwinkel $\angle(As1-As4-As9-As8)$ zwischen den beiden apikalen Atomen der Heptaarseniduntereinheiten und den verbrückenden Atomen beträgt 89.41(6)°. Die verbrückende Bindung weist eine Bindungslänge von 2.4561(16) Å auf, was in einem für As-As-Bindungen gewöhnlichem Bereich liegt.

Die direkte Umgebung des Anions besteht aus $[Cs([18]Krone-6)]^+$ -Kationkomplexen. Die beiden terminalen Enden des As_{14}^{4-} -Anions koordinieren jeweils η^2 -artig an je ein Cäsiumkation und sättigen damit seine Koordinationssphäre ab. Die Abstände liegen hierbei im Bereich zwischen 3.8107(13) Å und 3.9358(14) Å. Weiterhin zeigt eine Hälfte des Anions

direkte Kontakte zu zwei weiteren Kationen (siehe hierzu Abbildung 6.6). Diese werden ebenfalls η^2 -artig von je zwei basalen Atomen koordiniert, wobei das Atom As5 an beiden Kontakten gleichzeitig beteiligt ist. Hier liegen die Bindungslängen zwischen 3.7414(12) Å und 3.9897(13) Å. In Tabelle 6.3 sind alle relevanten Abstände zwischen den schwereren Atomen einzeln aufgelistet.

Tabelle 6.3 – Ausgewählte Abstände in (22)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
Cs1, N1	3.355(9)	As14, Cs3 ¹	4.3226(14)	As6, As5	2.4851(15)
Cs2, N3	3.179(8)	As7, As3	2.3407(14)	As10, As8	2.3572(16)
Cs3 ¹ N8	3.485(13)	As7, As6	2.4811(15)	As10, As14	2.3313(16)
As7, Cs1 ²	4.3039(12)	As7, As5	2.4991(16)	As8, As11	2.3855(15)
As3, Cs1 ²	3.8737(12)	As3, As1	2.3696(16)	As8, As9	2.4675(18)
As2, Cs1 ²	3.8107(13)	As2, As6	2.3556(16)	As11, As12	2.3686(17)
As6, Cs1 ²	4.2492(12)	As2, As1	2.3895(16)	As9, As13	2.403(2)
As10, Cs3 ¹	3.9303(12)	As4, As5	2.4138(16)	As12, As14	2.4641(19)
As11, Cs3 ¹	3.9359(15)	As4, As1	2.4416(16)	As12, As13	2.4848(17)
As12, Cs3 ¹	4.3206(15)	As4, As9	2.4560(15)	As14, As13	2.458(2)

¹ $X, -1 + Y, Z$ ² $0.5 - X, 0.5 - Y, 1 - Z$

Die Kationen liegen allesamt als $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe vor, wobei die freien Koordinationsstellen an den Cäsiumkationen sowohl durch die Anionen als auch durch Ammoniak in der üblichen Art und Weise abgesättigt werden. In Abbildung 6.7 sind die vier Kationen und ihre unmittelbare Umgebung dargestellt. Dabei zeigen Cs1, Cs2 und Cs4 sehr ähnliche Strukturmotive. Nur Cs3 hat mit drei Ammoniakmolekülen einen deutlich höheren NH_3 -Gehalt in der Koordinationssphäre. Die Cs-N-Bindungslängen reichen hierbei von

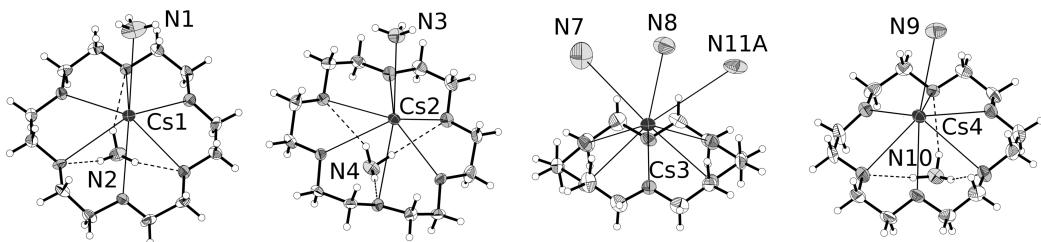


Abbildung 6.7 – Direkte Umgebung der vier Kationen Cs1 – Cs4 in der Struktur. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.179(8) Å bis 4.13(4) Å, was innerhalb des Erwartungsbereichs liegt. Die in der Struktur beobachtbaren Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst, Abbildung 6.8 zeigt die Projektion der Elementarzelle in kristallographischer b -Richtung.

Tabelle 6.4 – Wasserstoffbrückenbindungen in (22)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N3	H3C	O2 ¹	0.89	2.46	3.277(11)	153.3
N1	H1C	N5 ²	0.89	2.59	3.366(15)	146.6
N4	H4A	O11	0.91(2)	2.53(3)	3.414(11)	164(7)
N4	H4B	O9	0.92(2)	2.53(7)	3.368(12)	153(12)
N4	H4C	O12	0.91(2)	2.78(7)	3.341(11)	121(6)
N4	H4C	O7	0.91(2)	2.43(2)	3.339(11)	175(7)
N8	H8E	N11 ³	0.92(2)	2.49(5)	3.38(2)	161(9)
N8	H8E	N11A ³	0.92(2)	2.07(5)	2.97(4)	165(9)
N10	H10C	O20	0.92(2)	2.38(4)	3.284(13)	165(11)
N10	H10D	O22	0.92(2)	2.48(5)	3.314(12)	151(8)
N10	H10E	O24	0.91(2)	2.40(5)	3.273(12)	159(10)
N5	H5C	N4	0.92(2)	2.59(5)	3.473(16)	163(13)
N2	H2A	O2	0.91(2)	2.87(11)	3.469(12)	124(10)
N2	H2A	O3	0.91(2)	2.27(4)	3.172(11)	168(11)
N2	H2B	O6	0.92(2)	2.92(10)	3.545(11)	126(9)
N2	H2B	O5	0.92(2)	2.46(5)	3.308(11)	153(9)
N2	H2C	O1	0.92(2)	2.39(4)	3.290(12)	165(10)

¹ $1/2 - X, 3/2 - Y, 1 - Z$ ² $1/2 - X, -1/2 + Y, 1/2 - Z$ ³ $1 - X, +Y, 1/2 - Z$

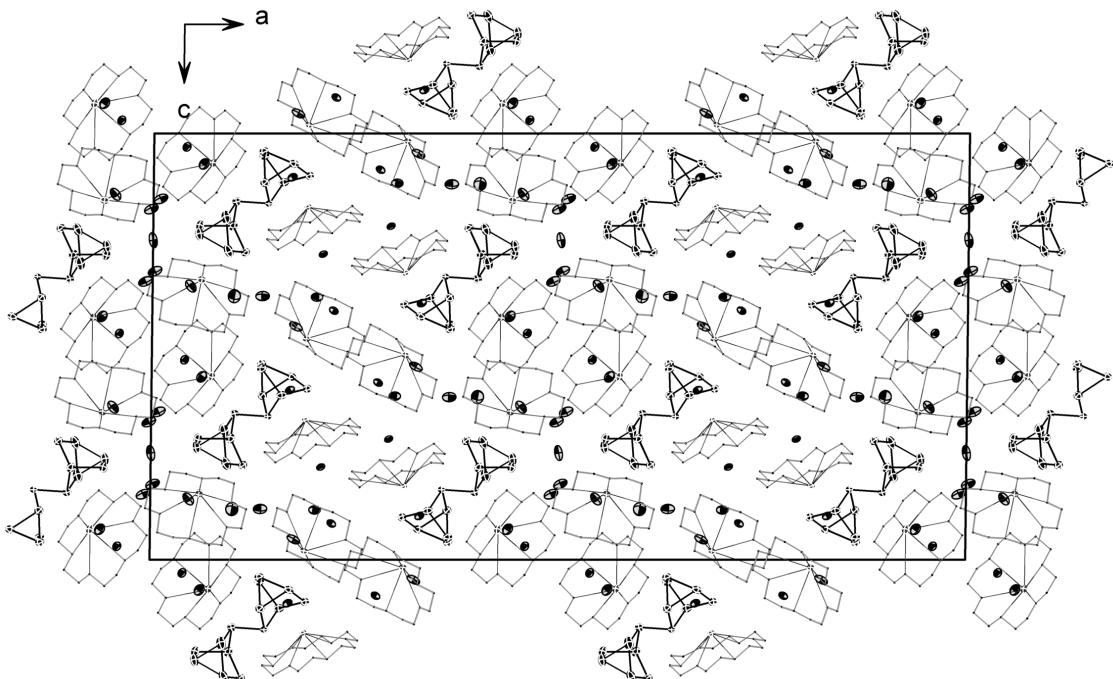


Abbildung 6.8 – Projektion der Elementarzelle entlang der kristallographischen *b*-Richtung. Die Kronenether sind der Übersichtlichkeit halber als Stabmodell dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

6.4 $[\text{Rb}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})_2 \cdot \text{Rb}_2(\text{NH}_3)_7 \cdot \text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 7 \text{NH}_3$ (23)

6.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (23) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Rb_3As_7 , $\text{DB}[18]\text{Krone-6}$ und Diphenylzink. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:1 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Die Farbe der Lösung war dunkelrot und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein hell-orange gefärbter Bodensatz. Nach einigen Wochen waren orange-bernsteinfarbene Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 6.5 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (23)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{87}\text{As}_{14}\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Rb}_4\text{Zn}$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2412.36
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 13.9905(3) \text{ \AA}$ $b = 16.9585(3) \text{ \AA}$ $c = 33.4794(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.7018(18)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	7926.7(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 2.021
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	8.605	$F(000)$	4644.0
Kristallgröße [mm]	$0.17 \times 0.11 \times 0.07$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.16 – 28.70
hkl -Bereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-22 \leq k \leq 22$ $-45 \leq l \leq 45$		
Refl. all / indep.	85722 / 20338	R_{int}	6.56 %
Daten / Restr. / Par.	20338/0/823	Compl. (28.70°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	3.84 %, 8.14 %	GooF S	1.042
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.87 %, 9.00 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.32 / -0.83

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 6.5 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.74 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern

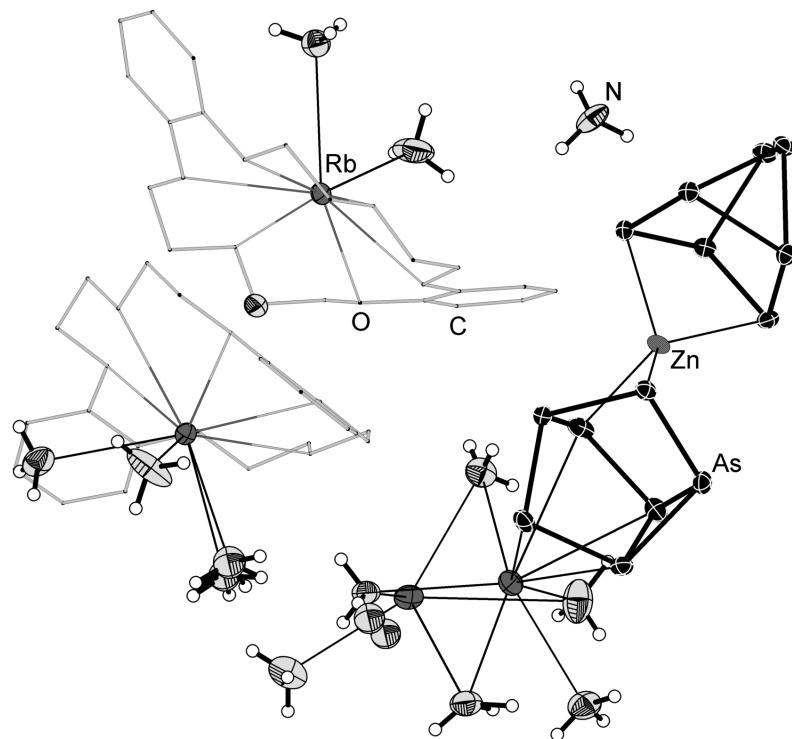


Abbildung 6.9 – Asymmetrische Einheit in (23). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

und den Stickstoffatomen mit Ausnahme von N2 – N5 wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen an den Stickstoffatomen N2 - N5 konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden.

Die Stickstoffatome N13/N13A und N14/N14A wurden durch ein Fehlordnungsmo^{del}l beschrieben, wobei die Besetzungs faktoren im ersten Fall 0.58/0.42 und im letzteren Fall 0.54/0.46 betrugen. Die Restelektronendichte ist in unmittelbarer N \ddot{a} he zu den Arsenatomen lokalisiert, deutet aber in keiner Weise auf nicht beschriebene Fehlordnung des Komplexanions hin. Die Pr \ddot{u} fung der Struktur auf \ddot{u} bersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 6.9) beinhaltet ein $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Anion, ein $[Rb_2(NH_3)_7]^{2+}$ -Dikation, jeweils ein $[Rb(DB[18]Krone-6)(NH_3)_2]^+$ - und ein $[Rb(DB[18]Krone-6)(NH_3)_3]^+$ - Kation, sowie drei Kristallammoniakmolek \ddot{u} le. Die asymmetrische Einheit liegt entsprechend der gegebenen Raumgruppe viermal in der Elementarzelle vor.

Die beiden Phenylreste des Diphenylzinks dürften durch Ammoniak unter Bildung von Rubidiumamid protoniert worden sein, wodurch ungeladenes Benzol in der Lösung zurückblieb. Das Komplexanion besteht aus zwei Heptaarsenidkäfigen, die jeweils η^2 -artig an das

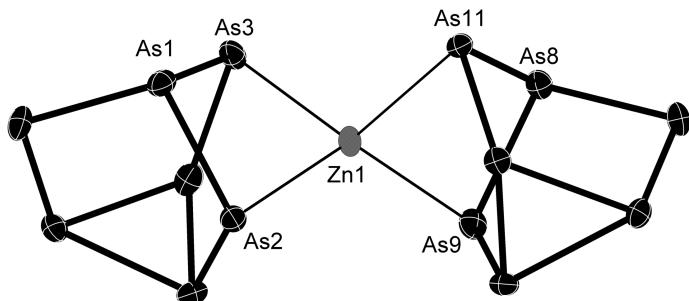


Abbildung 6.10 – Das $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Anion. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

zentrale Zn^{2+} -Kation binden. Da die zwei As_7^{3-} -Käfige um 90° gegeneinander verdreht vorliegen, weist das Zinkkation eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Abbildung 6.10 zeigt das Anion der Verbindung. Im Gegensatz zum As_{14}^{4-} kommt es beim $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ innerhalb der Heptaarsenidkäfige nicht zu Abweichungen der basal-äquatorialen Bindungen. Dies erklärt sich hauptsächlich durch das Fehlen eines dominant-kovalenten Anteils in der Arsen-Zink-Bindung. Die Beschreibung der elektronischen Struktur erfolgt Abschnitt 6.4.3. Die As-Zn-Bindungslängen liegen in einem Bereich zwischen 2.5269(7) Å und 2.5820(6) Å. Der Winkel $\angle(\text{As}2\text{-Zn}1\text{-As}3)$ beträgt 88.859(19)°, der Winkel $\angle(\text{As}9\text{-Zn}1\text{-As}11)$ 89.109(19)°. Die Ebenen $\text{As}2/\text{As}3/\text{Zn}1$ sowie $\text{As}9/\text{As}11/\text{Zn}1$ sind um 83.516(12)° gegeneinander verdreht, was eine leichte Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie darstellt. In Tabelle 6.6 sind die wichtigsten Bindungslängen zusammengefasst.

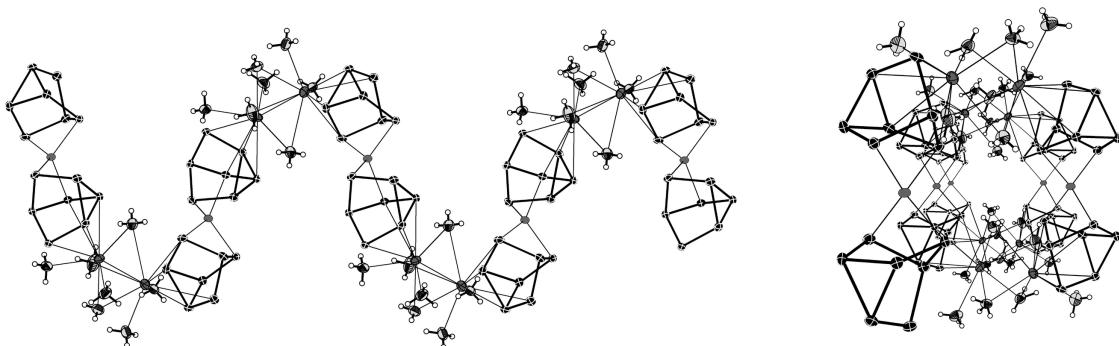


Abbildung 6.11 – Darstellung des helikalen Strukturmotivs das durch Verknüpfung der $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Anionen mittels $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_7]^{2+}$ -Kationen zustande kommt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die einzelnen Komplexanionen koordinieren an ihren Enden jeweils η^4 -artig an zweikerige $[Rb_2(NH_3)_7]^{2+}$ -Kationen. Dadurch entstehen Helices, welche aufgrund der Centrosymmetrie sowohl links- als auch rechtsgängig sind. Abbildung 6.11 zeigt die helikale Struktur, wobei rechts die Helix in Blickrichtung verläuft.

Tabelle 6.6 – Ausgewählte Bindungslängen in (23)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As2, Zn1	2.5269(7)	As1, As2	2.4208(6)	Rb4, N8	3.019(5)
As3, Zn1	2.5820(6)	As1, As4	2.3811(7)	Rb3, N10	3.464(4)
As9, Zn1	2.5391(6)	As7, As6	2.4719(6)	Rb2 ¹ , N7	3.103(4)
As11, Zn1	2.5708(7)	As7, As2	2.3863(6)	Rb3, N11	3.207(4)
As12, As13	2.4581(6)	As12, Rb2 ¹	3.5727(6)	Rb3, N12	3.063(5)
As12, As14	2.5001(6)	As10, Rb2 ¹	3.7677(6)	Rb3, N13A	3.077(12)
As12, As11	2.3651(6)	As5, Rb1	3.8629(6)	Rb3, N13	3.142(9)
As10, As8	2.3848(6)	As3, Rb1	3.6588(6)	Rb1, N4	3.168(5)
As10, As14	2.3509(6)	As14, Rb2 ¹	3.7932(6)	Rb1, N3	3.409(6)
As5, As7	2.4629(6)	As11, Rb2 ¹	3.5596(6)	Rb1, N5	3.070(5)
As5, As6	2.4664(6)	As12 ² , Rb2	3.5726(6)	Rb1, N2	3.148(5)
As5, As4	2.3601(6)	As10 ² , Rb2	3.7677(6)	Rb1, N1	3.106(4)
As8, As9	2.4190(6)	As14 ² , Rb2	3.7933(6)	Rb2, N4	2.996(5)
As8, As11	2.4329(6)	As11 ² , Rb2	3.5596(6)	Rb2, N7 ²	3.103(4)
As13, As9	2.3861(6)	As6, Rb1	3.5852(6)	Rb2, N3	3.150(5)
As13, As14	2.4617(7)	As4, Rb1	3.9003(6)	Rb2, N5	3.363(5)
As3, As1	2.4314(6)	Rb4, N9	3.206(4)	Rb2, N2	3.601(6)
As3, As6	2.3807(7)	Rb4, N10	3.081(4)	Rb2, N6	3.142(5)

¹ $1/2 - X, -1/2 + Y, 3/2 - Z$ ² $1/2 - X, 1/2 + Y, 3/2 - Z$

Die Kationen Rb1 – Rb4 liegen sowohl als reine Amminkomplexe vor (Rb1 & Rb2), als auch gemischt mit DB[18]Krone-6-Molekülen. Abbildung 6.12 zeigt die Kationen mit ihrer unmittelbaren Umgebung. Wie Tabelle 6.6 zu entnehmen ist, schwanken die Rb-N-Bindungslängen zwischen 2.996(5) Å und 3.601(6) Å, die für diese Bindungen typisch ist. Der große sterische Anspruch des DB[18]Krone-6 bedingt das Fehlen desselbigen bei den Kationen Rb1 und Rb2, da mit dessen vierfachen Einbau eine deutliche Reduktion der Packungsdichte einhergehen würde. Durch diese Begünstigung eines reinen Rubidiumamminkomplexes steht ein flexibler Baustein in der Struktur zur Verfügung, der die oben beschriebene Helixbildung ermöglicht.

Der verhältnismäßig hohe Ammoniakgehalt der Verbindung führt naturgemäß zu beobachtbaren Wasserstoffbrückenbindungen, die in Tabelle 6.7 zusammengefasst sind. Die H-A-Abstände liegen dabei in der Regel deutlich unter 3.0 Å. Durch den großen Raumanspruch der Kronenether kommt es allerdings nicht zur Ausbildung signifikanter Netzwerke.

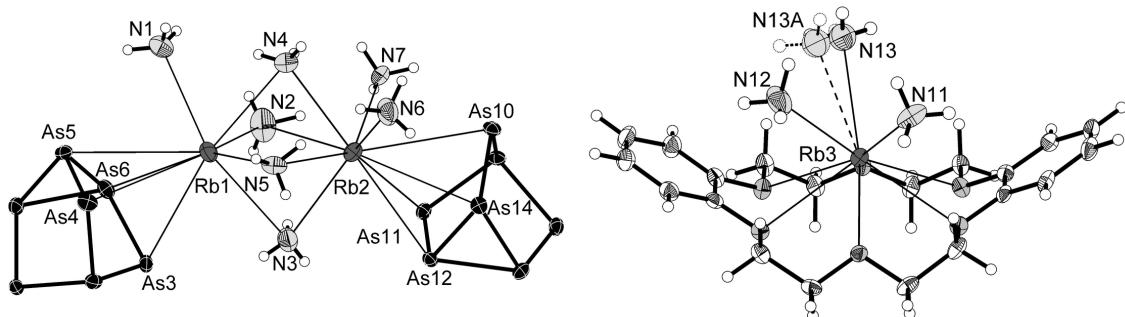


Abbildung 6.12 – Kationen Rb1 bis Rb3 und deren unmittelbare Umgebung. Das Kation Rb4 ist nicht gezeigt, da es dieselbe Umgebung wie Rb3 aufweist. Lediglich ein Ammoniummolekül fehlt an Rb4. Fehlende Teile sind gestrichelt eingezeichnet. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6.7 – Wasserstoffbrückenbindungen in (23)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N6	H6C	N11 ¹	0.91	2.45	3.292(6)	153.9
N13A	H13D	N14	0.91	2.67	3.27(2)	124.4
N3	H3C	N2	0.85(6)	2.81(6)	3.429(10)	131(5)
N4	H4C	N7 ²	0.88(7)	2.94(7)	3.594(7)	133(6)
N5	H5A	N14	0.80(7)	2.69(7)	3.451(14)	160(6)
N5	H5A	N14A	0.80(7)	2.51(7)	3.250(14)	154(6)
N2	H2C	N72	1.04(6)	2.45(6)	3.421(7)	155(4)
N4	H4D	N1	1.00(6)	2.61(6)	3.419(7)	139(4)
N5	H5B	O2	0.88(5)	2.33(5)	3.169(6)	159(4)
N5	H5C	N6	0.92(7)	2.48(7)	3.354(7)	158(6)
N2	H2E	N9 ²	0.86(8)	2.81(8)	3.341(7)	122(6)

¹ $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$ ² $1/2 - X, 1/2 + Y, 3/2 - Z$

6.4.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Da in vorhergehenden Kapiteln bereits gezeigt werden konnte, dass mit zunehmender Periode der Clusteratome der metalloide Charakter der Anionen zunimmt, lohnt in diesem Falle ein Blick auf die elektronische Struktur der Bindung zum Gruppe-12-Metall. Annehmbar sind dabei eine fast ionische Struktur, bei der das Heptaarsenidanion weitestgehend unbeeinflusst bleibt, als auch ein starker kovalenter Bindungsanteil, mit erheblicher Fluktuation der Bindungselektronen über die Bindung hinweg.

Als Grundlage für die nachfolgende Diskussion wurden Daten aus DFT- und ELF-Rechnungen herangezogen.¹ In Abbildung 6.13 ist links der Schnitt durch die Arsen-Zink-Bindung dargestellt, wobei die ELF-Werte farbcodiert dargestellt sind. Rechts sind die Lokalisations-

¹ DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

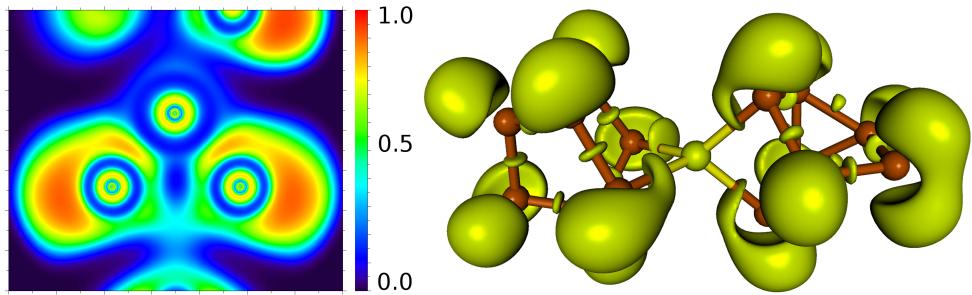


Abbildung 6.13 – Links: Schnitt durch die Arsen-Zink-Bindung und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.72$.

domänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.72$ eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist die starke räumliche Verkleinerung des Bindungsbassins im Vergleich zum monosynaptischen Valenzbassin am selben Arsenatom. Des Weiteren zeigt sich eine Verlagerung des Bindungsbassins hin zum monosynaptischen Bassin. Der unmittelbare Vergleich des disynaptischen Valenzbassins $V(As,Zn)$ mit $V(As,As)$ zeigt jedoch eine leichte Vergrößerung. Die quantita-

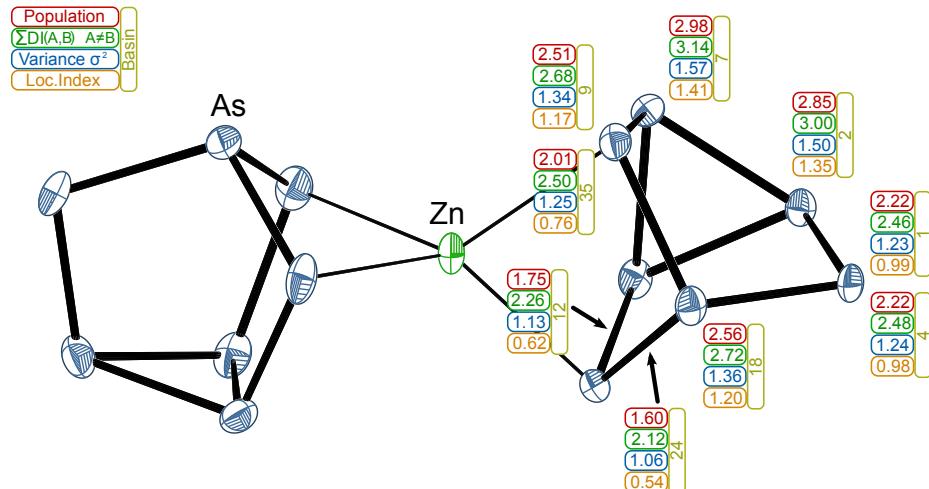


Abbildung 6.14 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI im Komplexanion

tive Betrachtung der einzelnen Bassins ist in Abbildung 6.14 graphisch dargestellt. Dabei zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Population in den beiden ursprünglich monosynaptischen Bassins $V(As)$. Das weiterhin monosynaptische Bassin ist mit $2.51 e^-$ um 13 % höher populiert, wohingegen die Population des $V(As,Zn)$ um 9.5 % auf $2.01 e^-$ reduziert ist. Gleichzeitig steigt die relative Varianz σ_r^2 von 55 % auf 62 %.

Eine rein elektrostatische Wechselwirkung des Anions mit dem Zinkkation kann allerdings ausgeschlossen werden, da die Untersuchung der Delokalisierungsindizes zeigt, dass

die Fluktuation der Elektronen auch auf die gegenüberliegend befindlichen Arsen-Zink-Bindungen ausgedehnt ist. Die Matrixelemente weisen hierbei einen Wert von 0.06 auf, was zwar circa um eine Größenordnung niedriger ist, als der DI vom Bassin V(As, Zn) zum direkt angrenzenden V(As), allerdings um eine Größenordnung höher, als die Matrixelemente, die üblicherweise fernreichweitige Fluktuationen beschreiben.

6.5 $Cs_2[Cs(DB[18]Krone-6)]_2 [Zn(As_7)_2] \cdot 11.5 NH_3$ (24)

6.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (24) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Cs_3As_7 , $DB[18]Krone-6$ und Diphenylzink. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:1 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war dunkelrot und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein ockerfarbener Bodensatz. Nach einigen Wochen waren leuchtend orange-bernsteinfarbene Kristallnadeln im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 6.8 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (24)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{40}H_{82.5}As_{14}$ $Cs_4N_{11.5}O_{12}Zn$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2562.56
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 10)
Elementarzelle	$a = 27.9780(19) \text{ \AA}$ $b = 18.1683(8) \text{ \AA}$ $c = 15.9241(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 100.553(5)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	7957.5(8)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 2.139
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	7.942	$F(000)$	4844.0
Kristallgröße [mm]	$0.04 \times 0.05 \times 0.50$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.10 – 25.05
hkl -Bereich	$-33 \leq h \leq 33$ $-21 \leq k \leq 21$ $-18 \leq l \leq 18$		
Refl. all / indep.	41346 / 7261	R_{int}	7.24 %
Daten / Restr. / Par.	7261/0/503	Compl. (25.05°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	6.89 %, 18.27 %	GooF S	1.084
R_1, wR_2 (alle Daten)	8.43 %, 19.37 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	2.46 / -3.01

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 6.8 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.84 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $C2/m$. Die

Verfeinerung wurde mit **SheXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen N2 – N5 konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden. Die Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen konnten aufgrund der zahlreichen fehlgeordneten und unterbesetzten Molekülteile und Stickstoffatomen sowie mangelnder Datenqualität nicht lokalisiert werden.

Die von DB[18]Krone-6 komplexierten Cäsiumkationen sind voll besetzt. Die Atome Cs3, Cs5 und Cs6 sind jeweils nur halb besetzt und das Kation Cs4 weist eine Besetzung von 25 % auf. Des Weiteren ist das Atom N10/N10A mit jeweils 50 % lagefehlgeordnet. Zu starker Fehlordnung kommt es auch innerhalb des Anions. Es lassen sich drei separate Lagen für das Anion verfeinern, wobei folgende Atome jeweils einen vollständigen Heptaarsenidkäfig bilden: Käfig 1 = As1 – As7, Käfig 2 = As8 – As14 und Käfig 3 = As8/As9/As10/As12/As13/As15/As16. Die Besetzung der Arsenatome beträgt grundsätzlich 1/3. Diejenigen, die Teil von zwei Käfigen sind, sind zu 2/3 besetzt (As8 – As10 und As12 – As13).

Die Fehlordnung des Käfigs zieht eine Fehlordnung des Zinkkations nach sich. Da es durch Symmetrie in einem Abstand von unter einem Ångström erneut erzeugt wird, wurde der Besetzungsfaktor auf 0.5 festgelegt. Die verhältnismäßig hohe Restelektronendichte ist in unmittelbarer Nähe zu den Arsen- und Cäsiumatomen lokalisiert und stammt aus nicht weiter beschreibbarer Fehlordnung. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.5.2 Strukturbeschreibung

Die doppelte asymmetrische Einheit beinhaltet ein $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Anion, zwei $[\text{Cs}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen, sowie 11.5 Kristallammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle achtmal vor, die Formeleinheit viermal ($Z' = 0.5$). Das Anion besitzt die gleiche Geometrie wie bei der Verbindung (23) beschrieben. Die Zinkkationen sind tetraedrisch koordiniert, wobei die Koordination durch die Heptaarsenidionen η^2 -artig erfolgt. Aufgrund der starken Fehlordnung des gesamten Komplexanions ist eine detaillierte Diskussion etwaiger Bindungsverkürzungen oder -verlängerungen an dieser Stelle nicht möglich.

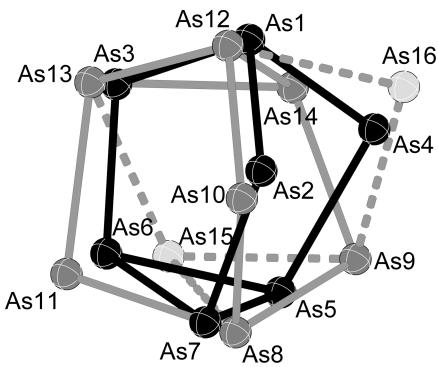


Abbildung 6.15 – Fehlordnung des Anions. Die drei Lagen des Anions sind separat dargestellt. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Atome im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

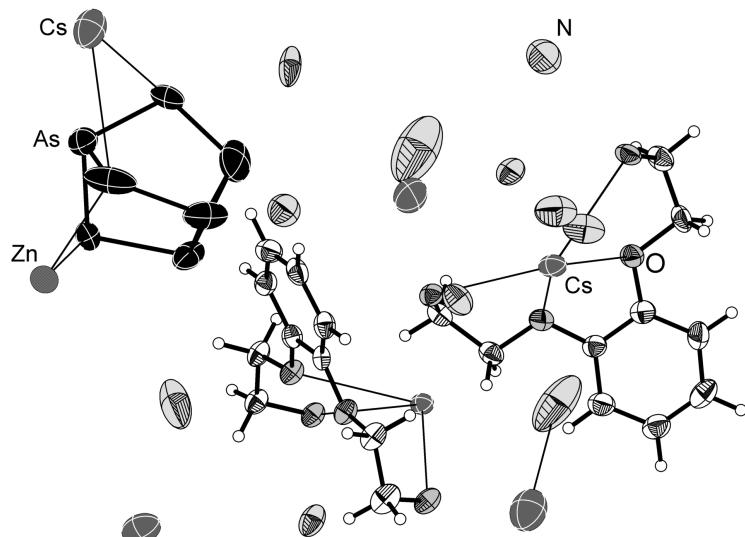


Abbildung 6.16 – Asymmetrische Einheit in (24). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es sei auf die in Tabelle 6.9 angegebenen Bindungslängen hingewiesen, deren Genauigkeit allerdings nur im Kontext der Güte des Fehlordnungsmodells gesehen werden kann.

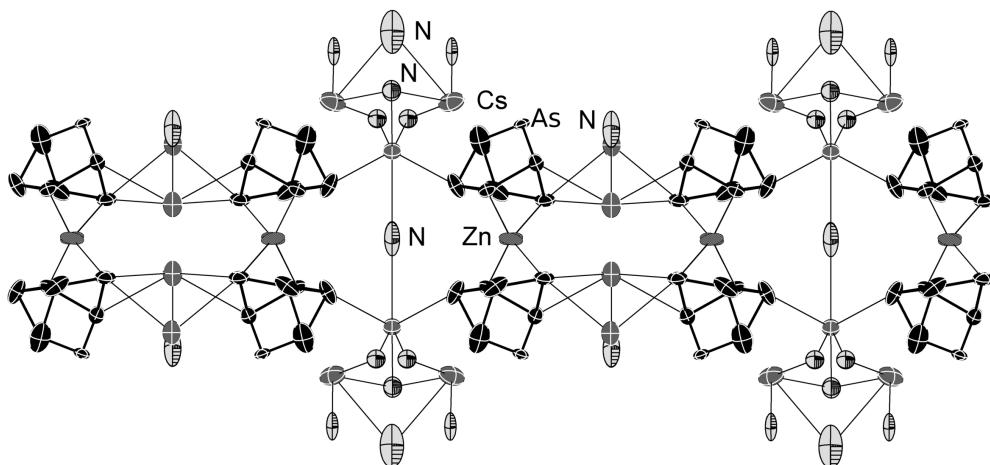


Abbildung 6.17 – Durch Cs-verknüpfte Anionkomplexe gebildeter Strang. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Anionen sind über Cäsiumkationen zu Strängen verknüpft, wobei die Koordinationssphären der Kationen durch Ammoniakmoleküle, sowie durch Kontakte zu den Sauerstoffatomen der Kronenether abgesättigt werden. Abbildung 6.17 zeigt einen Ausschnitt aus einem dieser Stränge. Es ist ersichtlich, dass die Repetiereinheit zwei der Anionen umfasst und die Bänder nicht gewellt vorliegen.

Die Kationen Cs1 und Cs2 sind von DB[18]Krone-6 komplexiert, wobei die Phenylringe in beiden Fällen auf die dem Kation zugewandte Seite weisen. Die Kationen Cs3 und Cs5 verbrücken jeweils zwei Anionenkomplexe, wie in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Kationen Cs4 und Cs6 werden von Heptaarsenidkäfigen und von Ammoniakmolekülen dergestalt koordiniert, dass eine nahezu quadratische Einheit (siehe hierzu Abbildung 6.19) entsteht.

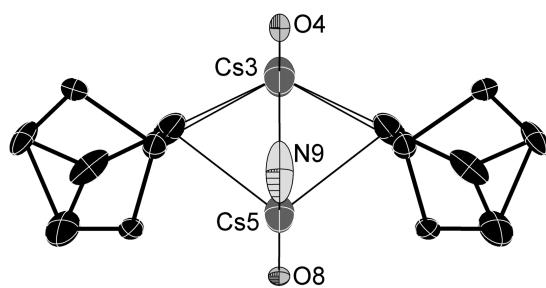


Abbildung 6.18 – Die Kationen Cs3 und Cs5 in (24). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

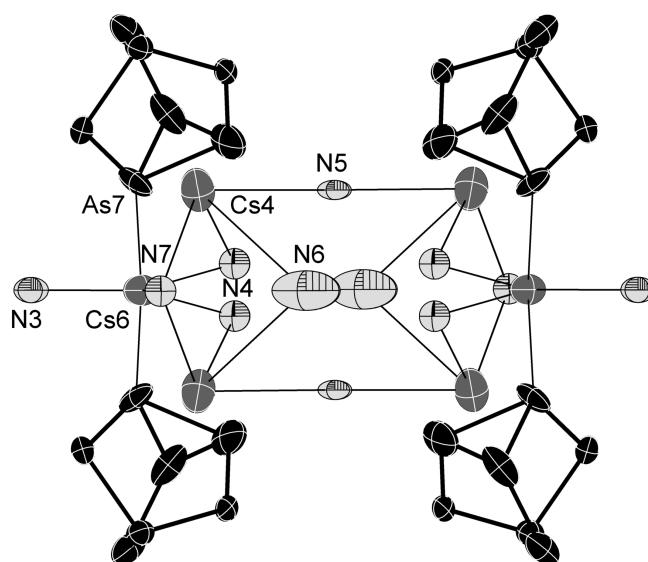


Abbildung 6.19 – Die Kationen Cs4 und Cs6 in (24). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Stränge breiten sich entlang der kristallographischen *b*-Achse aus. In *a*-Richtung sind die Zinkkationen innerhalb der Stränge 14.0099(10) Å voneinander entfernt, in *c*-Richtung beträgt der Abstand 15.9241(8) Å. Durch die Ausrichtung der Komplexanionen in *c*-Richtung ergibt sich dadurch die Separation der Stränge durch die sterisch anspruchsvollen Kronenetherkomplexe in *a*-Richtung.

Tabelle 6.9 – Ausgewählte Bindungslängen in (24)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As10, As13	2.379(7)	Cs4 ⁴ As6	4.146(13)	Cs4 ⁴ As10	3.753(7)
As10, As8	2.368(7)	Cs3 ¹⁶ As4	3.550(8)	Cs5, As13	4.333(4)
As13, As14	2.433(10)	Cs6 ² As7	3.522(7)	Cs4 ⁴ As13	4.005(6)
As13, As12	2.407(5)	Cs4 ⁴ As7	4.190(8)	Cs1, N2 ¹	3.370(9)
As14, As11	2.444(13)	Cs3 ¹⁶ As1	3.615(9)	Cs1, N2	3.370(9)
As14, As12	2.616(8)	Cs6 ² As2	4.246(9)	Cs1, N1	3.718(14)
As9, As8	2.443(4)	Cs4 ⁴ As2	3.947(11)	Cs2, N2	3.501(9)
As6, As5	2.270(15)	Cs4 ⁴ As3	3.957(14)	Cs2, N2 ¹	3.501(9)
As6, As7	2.477(12)	Cs6 ² As10	3.851(5)	Cs2, N10A ¹	3.32(2)
As6, As3	2.146(17)	Cs6 ² As8	4.038(3)	Cs2, N10A	3.32(2)
As4, As5	2.401(10)	Cs4 ⁴ As11	3.805(10)	Cs6, N7 ⁵	3.782(19)
As4, As1	2.377(10)	Cs5, As13 ¹⁴	4.333(4)	Cs6, N3	3.679(2)
As5, As7	2.453(7)	Cs5, As14 ¹⁴	4.165(7)	Cs6, N4 ²	2.57(2)
As7, As2	2.406(11)	Cs5, As14	4.165(7)	Cs6, N43	2.57(2)
As1, As2	2.463(14)	Cs4 ⁴ As14	3.689(9)	Cs3, N9	3.16(3)
As1, As3	2.217(18)	Cs6, As10 ²	3.850(5)	Cs4, N5 ¹¹	3.553(4)
As9, As12	2.324(4)	Cs6, As10 ³	3.850(5)	Cs4, N6 ¹¹	3.83(4)
As8, As11	2.600(10)	Cs6, As8 ²	4.038(3)	Cs4, N4 ¹⁰	3.26(2)
As10, Zn1 ³	2.713(7)	Cs6, As8 ³	4.038(3)	Cs4, N7 ¹¹	3.414(14)
As10, Zn1	2.531(6)	Cs6, As7 ³	3.523(7)	Cs5, N9 ¹⁶	3.15(2)
As9, Zn1 ³	2.623(4)	Cs6, As7 ²	3.523(7)	Cs6 ¹² N7	3.782(19)
As16, Zn1 ³	2.186(5)	Cs3, As4 ⁹	3.550(8)	Cs4 ¹³ N7	3.414(14)
As16, Zn1	2.545(6)	Cs3, As4 ¹⁰	3.550(8)	Cs4 ¹¹ N7	3.414(14)
As2, Zn1 ³	2.535(10)	Cs3, As1 ⁹	3.615(9)	Cs6 ² N3	3.679(2)
As4, Zn1 ³	2.542(6)	Cs3, As1 ¹⁰	3.615(9)	Cs5 ⁹ N9	3.15(2)
As10 ³ , Zn1	2.713(7)	Cs5, As12	2.847(4)	Cs4 ¹⁴ N5	3.553(4)
As9 ³ , Zn1	2.623(4)	Cs5, As12 ¹⁴	2.847(4)	Cs4 ⁴ N5	3.553(4)
As16 ³ , Zn1	2.186(5)	Cs4, As10 ¹⁰	3.753(7)	Cs4 ¹³ N6	3.83(4)
As4 ³ , Zn1	2.542(6)	Cs4, As14 ¹⁰	3.689(9)	Cs4 ¹¹ N6	3.83(4)
As2, Zn1	2.274(10)	Cs4, As11 ¹⁰	3.804(10)	Cs6 ² N4	2.57(2)
As2 ³ , Zn1	2.535(10)	Cs4, As2 ¹⁰	3.947(11)	Cs4 ⁴ N4	3.26(2)

¹ + $X, -Y, +Z$ ² 1 − $X, -Y, -Z$ ³ 1 − $X, +Y, -Z$ ⁴ −1/2 + $X, -1/2 -Y, +Z$ ⁵ + $X, +Y, -1 +Z$ ⁶ 3/2 − $X, -1/2 -Y, -Z$ ⁷ 3/2 − $X, 1/2 +Y, -Z$ ⁸ 2 − $X, -Y, -Z$ ⁹ 1/2 + $X, 1/2 +Y, +Z$ ¹⁰ 1/2 + $X, -1/2 -Y, +Z$ ¹¹ 3/2 − $X, -1/2 -Y, 1 -Z$ ¹² + $X, +Y, 1 +Z$ ¹³ 3/2 − $X, 1/2 +Y, 1 -Z$ ¹⁴ + $X, -1 -Y, +Z$ ¹⁵ 3/2 − $X, -1/2 +Y, 1 -Z$ ¹⁶ −1/2 + $X, -1/2 +Y, +Z$

6.6 $\text{Cs}_4[\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 6 \text{NH}_3$ (25)

6.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (25) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Cs_3As_7 , DB[18]Krone-6 und Diphenylzink. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:1 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Die Farbe der Lösung war dunkelrot und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein ockerfarbener Bodensatz. Nach einigen Wochen waren orange-rote Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Verbindung kristallisierte im selben Ansatz, wie die Verbindung (24).

Tabelle 6.10 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (25)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{N}_6\text{H}_{18}\text{As}_{14}\text{Cs}_4\text{Zn}$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1748.09
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Elementarzelle	$a = 13.5049(7) \text{ \AA}$ $b = 16.0536(7) \text{ \AA}$ $c = 15.3985(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.298(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	3335.7(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 3.481
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	18.825	$F(000)$	3088.0
Kristallgröße [mm]	$0.04 \times 0.04 \times 0.1$	Kristallfarbe	orange-rot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.21 – 25.68
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 15$ $-19 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 18$		
Refl. all / indep.	16832 / 5302	R_{int}	19.52 %
Daten / Restr. / Par.	5302/0/237	Compl. (25.68°)	81 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	12.08 %, 27.57 %	GooF S	1.031
R_1, wR_2 (alle Daten)	15.96 %, 32.19 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	3.52 / -4.03

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 6.10 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.82 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Vollständigkeit der Daten bei dieser Auflösung betrug lediglich 81 %, da sich nach der Messung das Vorliegen mindestens dreier einzeln indizierbarer Komponenten zeigte. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die Verfeinerung

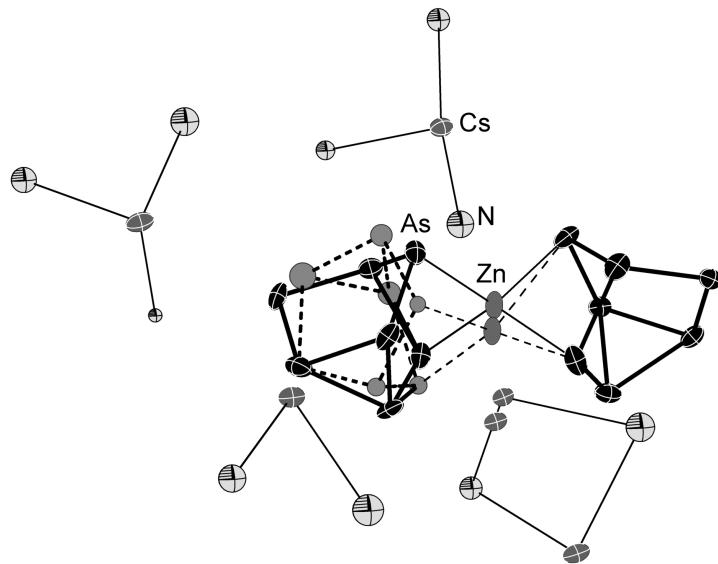


Abbildung 6.20 – Asymmetrische Einheit in (25). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

wurde mit **SheXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden und wurden aufgrund strukturbedingter Mehrdeutigkeit nicht geometrisch konstruiert.

Die Zinkatome Zn1/Zn1A liegen fehlgeordnet in einem Besetzungsverhältnis von 9:1 vor. Ebenso zeigt einer der beiden Heptaarsenidkäfige eine Fehlordnung mit demselben Verhältnis der Besetzungen. Der höher besetzte Käfig wird aus den Atomen As8 – As14 gebildet, der andere von den Atomen As8A, As9A, As15 – As18, wobei das Atom As12 Teil beider Käfige ist. Die Restelektronendichte ist in unmittelbarer Nähe zu den Arsenatomen und Cäsiumkationen lokalisiert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Anion, vier Cäsiumkationen und 6 Solvensammoniakmolekülen. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle viermal vor, was somit auch für das Anion gilt. Die Komplexgeometrie des Anions stimmt in der vorliegenden Verbindung mit denjenigen überein, die in (23) und (24) beobachtbar sind, wobei das Zinkkation eine tetraedrische Koordination aufweist. Die Heptaarsenidkäfige treten dabei als η^2 -Liganden in Erscheinung.

Das Anion (siehe Abbildung 6.21) weist Fehlordnung in einem Teil der Hantel auf. Dabei sind die Atome As1 – As7 an nur einer Position lokalisierbar, der zweite Heptaarsenidkäfig

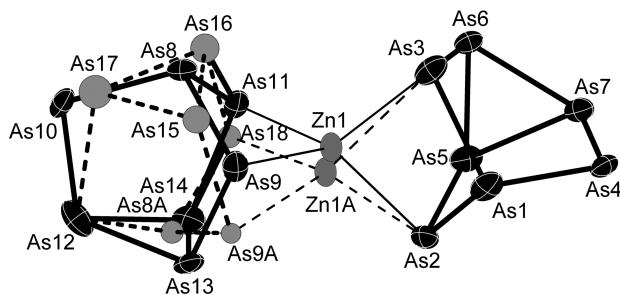


Abbildung 6.21 – Komplexanion in (25). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

kann auf zwei Positionen verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren betragen dabei 0.9 und 0.1. Durch die Drehung eines Käfigs folgt auch die Fehlordnung des Zinkkations, dessen Besetzungsfaktoren denen des As_7^{3-} entsprechen. Die Zinkkationen besetzen dabei zwei Positionen in 0.66(5) Å Entfernung.

Tabelle 6.11 – Ausgewählte Bindungslängen in (25)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As3, Zn1	2.539(7)	As6, As5	2.496(5)	As8, As9	2.421(6)
As2, Zn1A	2.27(5)	As1, As2	2.427(5)	As13, As9	2.372(6)
As2, Zn1	2.574(6)	As1, As3	2.437(5)	As13, As14	2.497(6)
As11, Zn1	2.540(6)	As10, As12	2.339(6)	As15, As17	2.30(7)
As9, Zn1	2.556(6)	As10, As8	2.362(6)	As15, As9A	2.39(5)
As18, Zn1A	2.52(6)	As5, As2	2.391(5)	As15, As16	2.62(5)
As9A, Zn1A	2.59(6)	As12, As8A	1.90(4)	As16, As18	2.41(5)
As7, As4	2.347(5)	As12, As14	2.482(6)	As16, As17	2.47(7)
As7, As5	2.470(5)	As12, As13	2.497(6)	As8A, As18	2.31(5)
As7, As6	2.472(5)	As12, As17	2.69(5)	As8A, As9A	2.40(4)
As4, As1	2.361(5)	As11, As14	2.371(6)		
As6, As3	2.371(5)	As11, As8	2.440(6)		

Da der erste As_7^{3-} -Käfig nicht fehlordnet, kommt es zu leicht unterschiedlichen As-Zn-Bindungslängen. Dabei ist $d(\text{Zn1-As3}) = 2.539(7)$ Å, $d(\text{Zn1-As2}) = 2.576(6)$ Å, $d(\text{Zn1A-As3}) = 3.07(5)$ Å und $d(\text{Zn1A-As2}) = 2.27(5)$ Å. Tabelle 6.11 listet alle relevanten Schweratomabstände auf.

Die Kationen liegen in Form zweikerniger Amminkomplexe vor. Dabei verbrücken je drei Amminliganden die Kationen, die an den freien terminalen Koordinationsstellen von Heptaarsenidkäfigen abgesättigt werden, welche η^1 - bis η^4 -artig an die

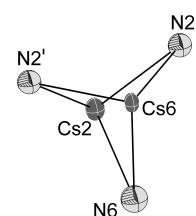


Abbildung 6.22 – NH_3 -Koordination der Kationen

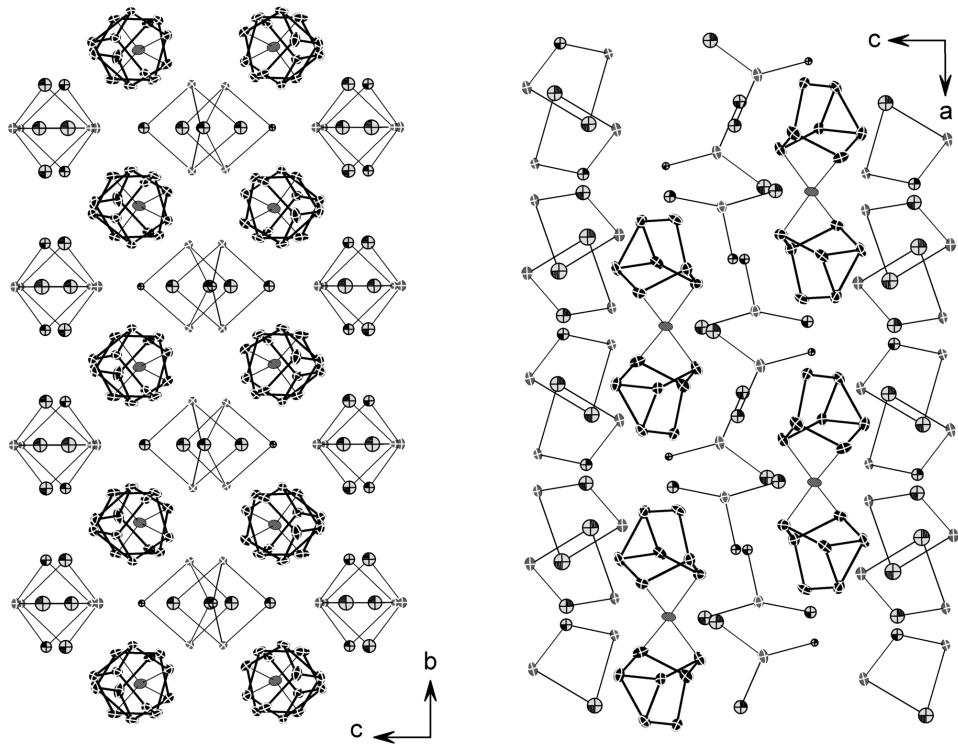


Abbildung 6.23 – Projektion der Struktur in kristallographischer a - und b -Richtung. Fehlgeordnete Teile sind nicht eingezeichnet. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Kationen koordinieren. Folgende Kationen bilden jeweils eine Komplexeinheit: Cs_3/Cs_3^1 ($^1x, 0.5 - y, z$), Cs_1/Cs_1^2 ($^2x, 0.5 - y, z$), Cs_2/Cs_6^3 ($^31 - x, -0.5 + y, 2 - z$) und Cs_4/Cs_5 . Abbildung 6.22 zeigt exemplarisch eine kationische Komplexeinheit ohne die As_7^{3-} -Liganden. Die Cs-N-Bindungslängen überstreichen dabei einen Bereich von $3.18(4)$ Å bis $3.84(3)$ Å. Der Mittelwert beträgt dabei $3.34(4)$ Å.

Die Projektion der Struktur entlang der kristallographischen a - und b -Richtung (siehe hierzu Abbildung 6.23) zeigt, dass die Anionen in beiden Richtungen übereinander gestapelt sind. Die Anionen sind dabei vollständig von den Cäsiumamminkomplexen separiert.

6.7 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_2 \text{Zn}_3(\text{NH}_2)_4(\text{Ph})_4] \cdot 3.5 \text{NH}_3$ (26)

6.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (26) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von K_3P_7 , [18]Krone-6 und Diphenylzink. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:0.78 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Die Farbe der Lösung war gelb-orange und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein nahzu weißer Bodensatz mit braun gefärbten Einsprengelungen. Nach einigen Wochen waren bernsteinfarbene Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 6.12 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (26)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{86.5}\text{K}_2\text{N}_{7.5}\text{O}_{12}\text{Zn}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1235.05
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 12.7523(6)$ Å $b = 35.6052(17)$ Å $c = 14.2649(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.978(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	6124.9(6)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.339
μ [mm ⁻¹]	1.360	$F(000)$	2604.0
Kristallgröße [mm]	0.10 \times 0.11 \times 0.05	Kristallfarbe	bernsteinfarben
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.12 – 25.68
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-43 \leq k \leq 43$ $-17 \leq l \leq 17$		
Refl. all / indep.	48011 / 11569	R_{int}	11.06 %
Daten / Restr. / Par.	11569/0/636	Compl. (25.68°)	100 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	7.37 %, 17.23 %	GooF S	1.062
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.49 %, 19.45 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.32 / -1.07

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 6.12 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.82 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern, den

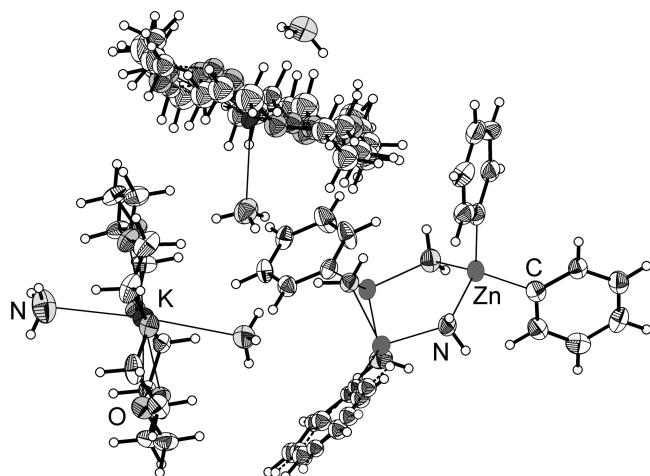


Abbildung 6.24 – Asymmetrische Einheit in (26). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Stickstoffatomen und den Phenylresten wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert.

Der Phenylrest C19 – C24 weist eine Fehlordnung auf und ist auf zwei Positionen verfeinertbar. Die Besetzungs faktoren betragen hierbei 0.39/0.61, die Auslenkungsparameter der Atome wurden isotrop verfeinert. Des Weiteren ist der Kronenether, der das Kaliumkation K2 chelatisiert, in seiner Fehlordnung ebenfalls auf zwei Positionen verfeinertbar, wobei es keine gemeinsamen Atome gibt. Die fehlordnenden Teile wurden isotrop verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.7.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 6.24) beinhaltet ein $[Zn_3(NH_2)_4(Ph)_4]^{2-}$ -Anion, zwei $[K([18]Krone-6)]^+$ -Kationen und 3.5 Ammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt viermal in der Elementarzelle vor.

Tabelle 6.13 – Ausgewählte Bindungslängen in (26)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
Zn2, N3	2.069(5)	Zn3, N3	2.059(4)	Zn1, N2	2.093(5)
Zn2, N1	2.030(4)	Zn3, N4	2.073(5)	Zn1, C7	2.058(6)
Zn2, N4	2.061(5)	Zn3, N2	2.014(5)	Zn1, C1	2.070(6)
Zn2, C19	2.063(12)	Zn3, C13	2.035(5)		
Zn2, C19A	1.979(16)	Zn1, N1	2.079(5)		

Das Komplexanion wird von einem dreikernigen Zinkkomplex gebildet (siehe Abbildung 6.25). Dabei trägt das Zinkatom Zn1 noch beide im Edukt Diphenylzink vorhandenen Phenylgruppen. Zn2 und Zn3 sind nur noch an je einen Phenylrest gebunden. In der Konsequenz ergibt sich für die verbrückenden Amidliganden, dass Zn1 und Zn2 bzw. Zn1 und Zn3 über einen Amidliganden verbrückt sind, Zn2 und Zn3 über zwei NH_2^- . Ein verwandtes Strukturmotiv ist in der Literatur für Lutetium und Scandium bekannt, wobei hier die Metallatome immer nur einen Phenylrest binden und über je zwei Amidliganden verbrückt sind. Die Amidliganden haben dabei ihren Ursprung ebenfalls im Ammoniak.^[135] Die Zink-Stickstoff-

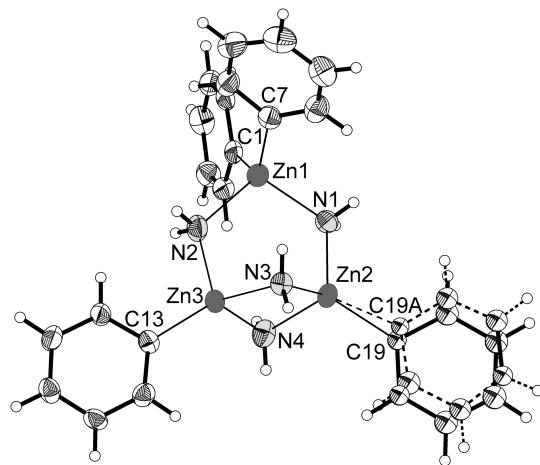


Abbildung 6.25 – Das $[\text{Zn}_3(\text{NH}_2)_4(\text{Ph})_4]^{2-}$ -Anion. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abstände sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst. Die Bindungswinkel an Zn1 betragen für $\angle(\text{N1-Zn1-N2}) = 105.02(18)^\circ$, $\angle(\text{C1-Zn1-C7}) = 119.0(2)^\circ$, $\angle(\text{N2-Zn3-N3}) = 103.4(2)^\circ$ und $\angle(\text{N2-Zn3-N4}) = 103.3(2)^\circ$. Die Koordinationsgeometrie ist an den Zinkatomen damit leicht verzerrt tetraedrisch. Der Abstand $d(\text{N3-N4})$ beträgt 2.916(6) Å.

Die Kationen liegen jeweils chelatisiert als $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex vor. Die freien Koordinationsstellen werden bei K1 durch zwei Ammoniakmoleküle an gegenüberliegenden Seiten der Kronenetherebene abgesättigt, bei K2 ist die Situation ähnlich, wobei dort das Ammoniakmolekül N8 zwischen zwei Kaliumkomplexen sitzt.

Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Phenylreste und deren apolaren Charakters, liegen die Anionen und Kationen in der Struktur weitestgehend isoliert vor.

6.7.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Da quantenchemische Rechnungen und insbesondere die Elektronenlokalisierungsfunktion in ihrer Aussagekraft erst im explorativ zugänglichen Vergleichsumfeld an Wert gewinnen,

wurden an dem vorliegenden Anion DFT- sowie ELF-Rechnungen durchgeführt.²

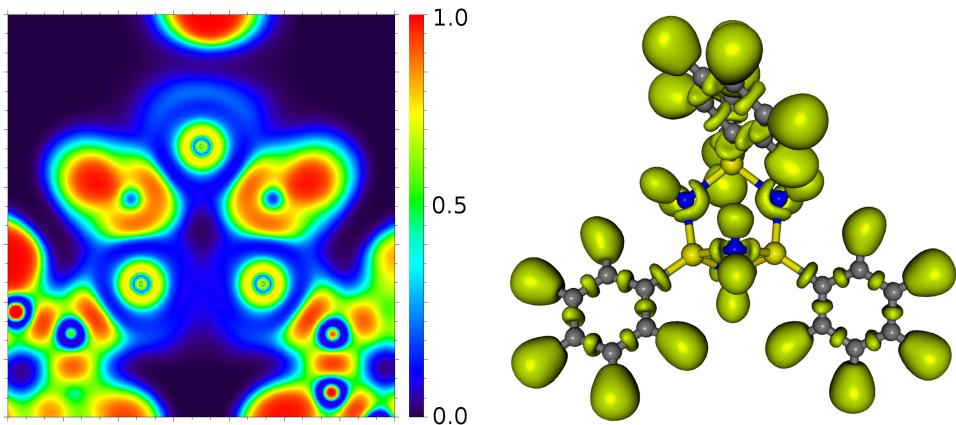


Abbildung 6.26 – Links: Schnitt durch die Arsen-Zink-Bindung und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.82$.

In Abbildung 6.26 ist links der Schnitt durch die Zink-Stickstoff-Bindung dargestellt, wobei die ELF-Werte farbcodiert aufgetragen sind. Rechts sind die Lokalisierungsdomänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.82$ eingezeichnet. Die Valenzbassins an den Stickstoffatomen, die den freien Elektronenpaaren entsprechen, zeigen eine sehr geringe bis nicht vorhandene Bifurkationsneigung, was als Indiz dafür angesehen werden kann, dass die Wechselwirkung mit den Zinkatomen dominant dative Natur ist. Die quantitative Betrachtung der einzelnen Bassins ist in Abbildung 6.27 graphisch dargestellt. Erwartungsgemäß sind die Zink-Stickstoffbindungen mit je zwei Elektronen populiert, die aus den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome stammen. Demgegenüber sind die Zink-Kohlenstoff-Bindungen mit 2.65 Elektronen deutlich stärker populiert, was für einen stark kovalenten Bindungsanteil spricht. Die relativen Varianzen $\sigma_r^2[V(Zn,C)]$ und $\sigma_r^2[V(Zn,N)]$ sind mit 48 % und 45 % relativ ähnlich.

²DFT-Rechnung: ORCA 3, BP86, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

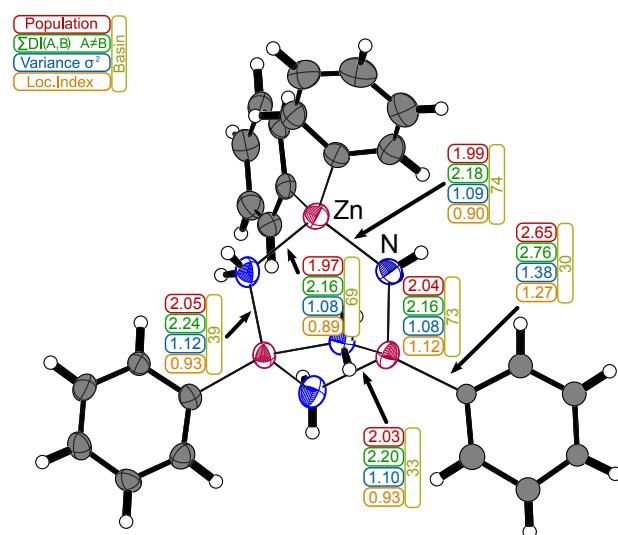


Abbildung 6.27 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI im Komplexanion

6.8 $[Cs([18]Krone-6)]_4 [Cd(P_7)_2] \cdot 12.5 NH_3$ (27)

6.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (27) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Cs_3P_7 , [18]Krone-6 und Diphenylcadmium. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:4:1.3 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei $-36^{\circ}C$. Die Farbe der Lösung war gelb und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein nahzu farbneutraler Bodensatz mit dunklen und granulären Heterogenitäten. Nach einigen Wochen waren farblose Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 6.14 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (27)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{48}H_{133.5}Cd$ $Cs_4N_{12.5}O_{24}P_{14}$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2347.79
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 17.0378(5) \text{ \AA}$ $b = 17.6495(6) \text{ \AA}$ $c = 18.0232(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 70.983(3)^{\circ}$ $\beta = 84.702(3)^{\circ}$ $\gamma = 72.186(3)^{\circ}$	
Volumen [\AA^3]	48781(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	2, 1.598
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.988	$F(000)$	2358.0
Kristallgröße [mm]	$0.18 \times 0.14 \times 0.04$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^{\circ}$]	3.41 – 28.30
hkl -Bereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-23 \leq k \leq 23$ $-24 \leq l \leq 24$		
Refl. all / indep.	64680 / 24082	R_{int}	3.84 %
Daten / Restr. / Par.	24082/1/1128	Compl. (28.30°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.11 %, 9.46 %	GooF S	1.086
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.98 %, 9.89 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.73 / -1.38

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 6.14 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.75 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden

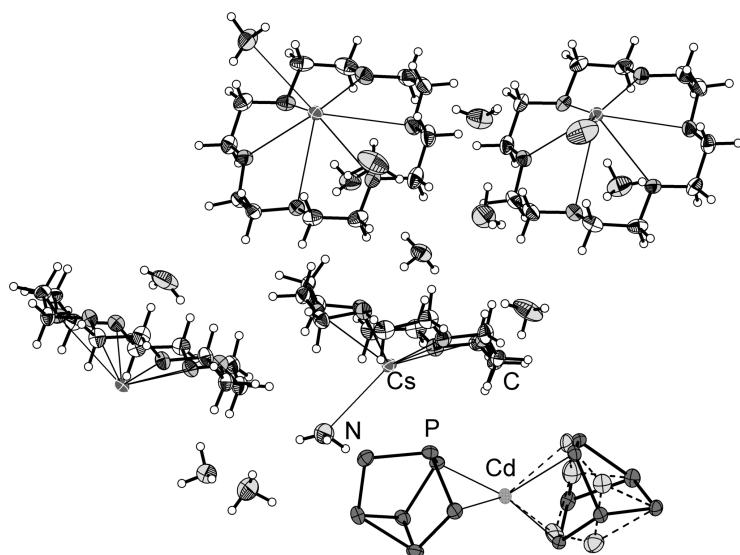


Abbildung 6.28 – Asymmetrische Einheit in (27). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert, die Koordinaten der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen konnten aus der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert werden. Lediglich am unterbesetzten (50 %) Atom N12 war die Lokalisation der Wasserstoffatome nicht möglich. Für das Wasserstoffatom H1E am Atom N1 wurde ein DFIX-Restraint mit der Länge von 0.92 Å eingeführt.

Von den beiden Heptaphosphidkäfigen, die am Komplexanion beteiligt sind, weist ein Exemplar eine Lagefehlordnung auf. Dabei verfeinert die Besetzung des Käfigs P8 – P14 zu 89 % und P8A – P14A zu 11 %. Die Atome P11 und P12 sind Teil beider Käfige. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.8.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ -Anion, vier $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen und 12.5 Solvatummoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle zweimal vor. Das Anion (Abbildung 6.29) zeigt eine identische Geometrie, die auch den Zinkspezies zu eigen ist. Die Koordination des Cadmiumkations ist tetraedrisch. Von den beiden Heptaphosphidkäfigen zeigt eines eine Lagefehlordnung, wobei die Besetzungsfaktoren zu 0.11 und 0.89 verfeinert. Die Fehlordnung entspricht grob einer Drehung des Käfigs um 180° um die Longitudinalachse des Anions. Die Bindungslängen $d(\text{P}-\text{Cd})$ liegen im Bereich zwischen 2.6076(13) Å und 2.739(13) Å und damit im Erwartungsbereich derartiger Bindungen. Der Winkel $\angle(\text{P}2-\text{Cd}1-\text{P}3)$ beträgt 77.84(3)°, $\angle(\text{P}9-\text{Cd}1-\text{P}10) = 77.27(4)$.

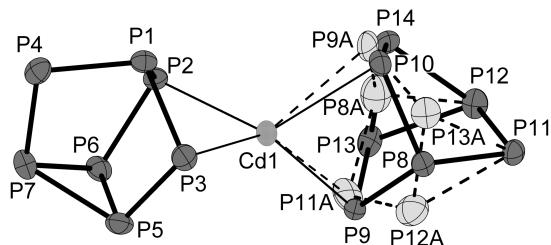


Abbildung 6.29 – Komplexanion in (27). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Anion koordiniert vier Cäsiumkationen Cs1 – Cs4, von denen Cs1 η^4 -artig und Cs2 – Cs4 η^2 -artig koordiniert werden. Die übrigen Koordinationsstellen an den Kationen werden von den Kronenethern abgesättigt. Die direkte Umgebung des Anions ist in Abbildung 6.30 dargestellt. Die Bindungslängen der schwereren Atome sind in Tabelle 6.15 aufgelistet. Direkte Kontakte zu Ammoniakmolekülen liegen bei den Kationen Cs2, Cs3 und Cs4 vor.

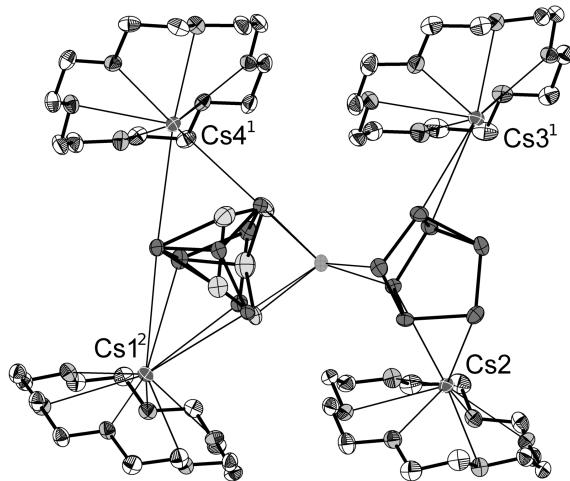


Abbildung 6.30 – Anion-Kation-Kontakte zu den benachbarten Cäsiumionen. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrioperatoren: $^11 + X, Y, Z$ $^2X, Y, 1 + Z$

Die Bindungslängen betragen dabei für $d(Cs2-N3) = 3.308(5)$ Å, $d(Cs3-N10) = 3.287(5)$ Å und $d(Cs4-N12) = 3.372(8)$ Å. Die restlichen Ammoniakmoleküle zeigen bisweilen Kontakte zu den Sauerstoffatomen der Kronenether, weisen sonst allerdings keine strukturbestimmenden Auffälligkeiten in Hinblick einer Netzwerk- oder Aggregatsbildung auf.

Tabelle 6.15 – Ausgewählte Bindungslängen in (27)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
Cd1, P2	2.6268(10)	P9, P13	2.1568(19)	P14A, P10A	2.14(2)
Cd1, P9	2.6076(13)	P8, P10	2.1994(18)	P8A, P10A	2.18(2)
Cd1, P3	2.6603(10)	P12, P13	2.2620(16)	P11, Cs ¹	3.9275(10)
Cd1, P10	2.7017(12)	P12, P14	2.2722(15)	P11, Cs ²	3.8181(10)
Cd1, P9A	2.716(11)	P12, P8A	2.002(12)	P9, Cs ²	3.6493(12)
Cd1, P10A	2.739(13)	P4, P7	2.1401(15)	P12, Cs ¹	3.8975(11)
P2, P1	2.2047(13)	P3, P5	2.1620(14)	P5, Cs ²	4.2447(11)
P2, P6	2.1459(13)	P5, P6	2.2623(14)	P10, Cs ¹	3.7589(11)
P1, P4	2.1619(14)	P5, P7	2.2485(15)	P6, Cs ²	3.6310(10)
P1, P3	2.2029(13)	P10, P14	2.1589(18)	P14, Cs ¹	3.7562(12)
P11, P8	2.1461(14)	P6, P7	2.2405(14)	P13A, Cs ¹	3.869(10)
P11, P12	2.1308(14)	P13, P14	2.2533(19)	P9A, Cs ¹	3.770(10)
P11, P13A	2.473(11)	P13A, P9A	2.107(17)	P14A, Cs ²	3.493(12)
P11, P14A	2.436(12)	P13A, P14A	2.165(19)	P10A, Cs ²	3.766(15)
P9, P8	2.1999(18)	P9A, P8A	2.20(2)		

¹ $+X, +Y, 1 + Z$ ² $1 + X, +Y, +Z$

6.8.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Wie bei Verbindung (23) bereits für das Komplexanion $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$, soll auch das hier beobachtete Anion $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ genauer in seiner elektronischen Natur charakterisiert werden, da zwar das Gruppe-12-Metall in seiner Periode zunimmt, die Heptapnictidkäfige jedoch leichter werden. Die bei $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ beobachtbare geringe Fluktuation der Zn-As-Bindungselektronen sollte im gegebenen Fall aufgrund des weniger metalloiden Charakters des Heptaphosphidtrianions im Vergleich zum Heptaarsenid geringer ausfallen.

Als Grundlage für die nachfolgende Diskussion wurden Daten aus DFT- und ELF-Rechnungen herangezogen.³

In Abbildung 6.31 ist links der Schnitt durch die Phosphor-Cadmium-Bindung dargestellt, wobei die ELF-Werte farbcodiert dargestellt sind. Rechts sind die Lokalisationsdomänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.82$ eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist die starke räumliche Verkleinerung des Bindungsbassins im Vergleich zum monosynaptischen Valenzbassin am selben Phosphoratom. Generell ähneln sich die Lokalisationsdomänen im $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ und $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ sehr stark, wenngleich sie beim erstgenannten Anion bei einem Wert von $\eta = 0.72$ dieselbe gestaltliche Ausprägung annehmen. Des Weiteren sind die disynaptischen Valenzbassins V(P,P) deutlich stärker auf der Kernverbindungsachse lokalisiert, was für die leichteren Homologen der Gruppe 15 einen generellen Trend darstellt. Innerhalb der Heptaphosphidkäfige ist eine deutlich homogener Elektronenverteilung zwischen mono- und

³DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

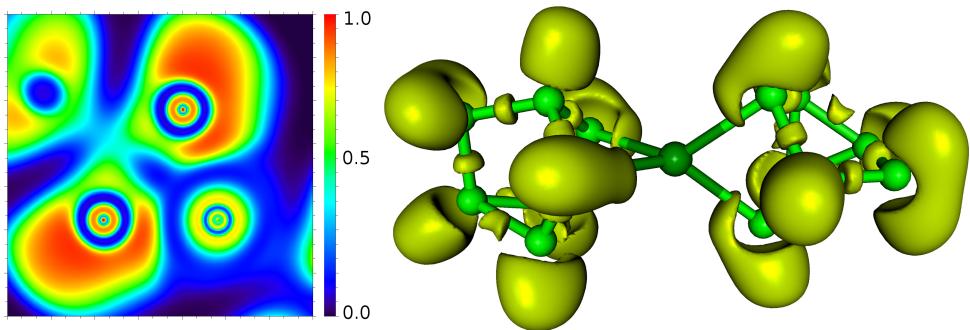


Abbildung 6.31 – Links: Schnitt durch die Phosphor-Cadmium-Bindung und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.82$.

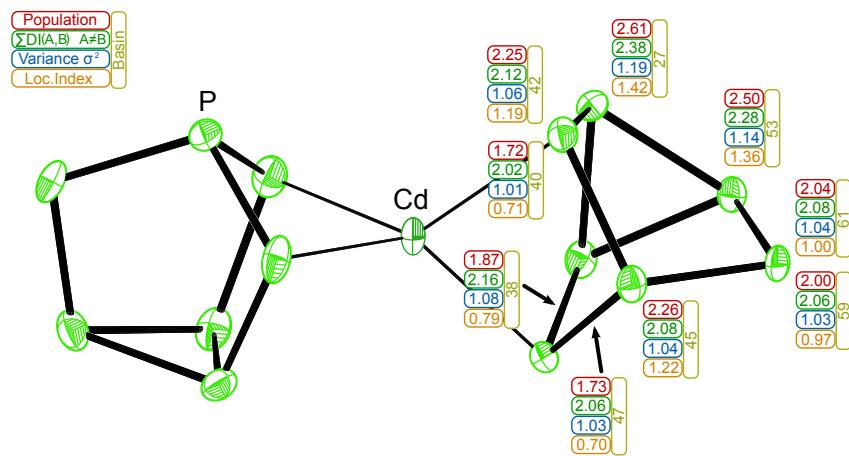


Abbildung 6.32 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI im Komplexanion

disynaptischen Bassins festzustellen (Abbildung 6.32). Durch die höhere Population der $V(P,P)$ ergibt sich eine etwas geringere Population in den monosynaptischen Valenzbassins $V(P)$. Dennoch zeigt sich auch hier eine Ladungsverschiebung weg vom disynaptischen Basin $V(Cd,P)$ hin zum $V(P)$, die sogar stärker ausgeprägt ist als beim $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Anion. Dort beträgt die Population des $V(Zn,As)$ noch 80 % des $V(As)$, das $V(Cd,P)$ ist nur noch mit 76 % der Elektronen des $V(P)$ populiert. Dies lässt sich mit der Zunahme des ionischen Charakters des Heptaphospids erklären.

Bei der Betrachtung der Fluktuation der Elektronen der P-Cd-Bindung zeigt sich entgegen der Erwartung dennoch eine signifikant erhöhte Fluktuation der Bindungselektronen über das Cadmium hinweg. Zwar sind die Delokalisierungsindizes für diese langreichweitere Fluktuation um eine Größenordnung kleiner als die DI zu den Kernbassins des Cadmiums, dies ist aber ebenso beim Arsen und Zink der Fall. Insgesamt ergibt sich damit ein homogenes Bild der Bindung zum Gruppe-12-Metall.

6.9 $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_3 \text{Cd}(\text{Ph})_2 \text{P}_7 \text{Cd}(\text{Ph})_2] \cdot 11 \text{NH}_3$ (28)

6.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Darstellung von (28) erfolgte durch Kristallisation aus einer Lösung von Rb_3P_7 , [18]Krone-6 und Diphenylcadmium. Das stöchiometrische Verhältnis betrug dabei 1:3:1 (siehe Tabelle 6.1). Die Lagerung des Ansatzes erfolgte bei -36°C . Die Farbe der Lösung war gelb bis braun-orange und es bildete sich nach der Kondensation von Ammoniak recht schnell ein gelblicher Bodensatz. Nach einigen Wochen waren vollständig farblose Kristalle im Schlenkgefäß zu finden, welche isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden.

Tabelle 6.16 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (28)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{125}\text{Cd}_2\text{N}_{11}\text{O}_{18}\text{P}_7\text{Rb}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1986.70
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 15.7166(7) \text{\AA}$ $b = 20.2931(5) \text{\AA}$ $c = 28.7318(7) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.454(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	9011.5(5)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.464
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	2.268	$F(000)$	4072.0
Kristallgröße [mm]	$0.10 \times 0.10 \times 0.06$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.29 – 27.49
hkl -Bereich	$-20 \leq h \leq 14$ $-25 \leq k \leq 26$ $-37 \leq l \leq 33$		
Refl. all / indep.	34310 / 20495	R_{int}	4.23 %
Daten / Restr. / Par.	20495/0/983	Compl. (27.49°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.79 %, 9.39 %	GooF S	1.023
R_1, wR_2 (alle Daten)	8.47 %, 11.08 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.40 / -1.08

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 6.16 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.77\AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert, die Koordinaten der Wasser-

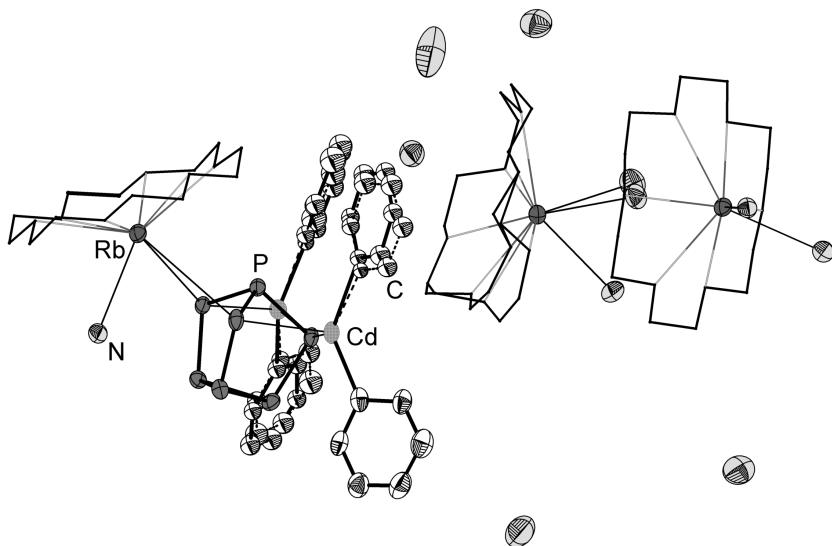


Abbildung 6.33 – Asymmetrische Einheit in (28). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt, die Kronenether im Stabmodell dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

stoffatome an den Stickstoffatomen konnten teilweise aus der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert werden. Bei den Stickstoffatomen N1, N2 und N9 war die Lokalisation der Wasserstoffatome und eine eindeutige geometrische Konstruktion nicht möglich.

Der Heptaphosphidkäfig ist nicht fehlgeordnet, allerdings zeigen drei der vier Phenyleinheiten an den zwei Cadmiumatomen eine typische Lagefehlordnung. Die Besetzungs faktoren der fehlgeordneten Phenylreste am Cd1 und Cd2 verfeinern zu 0.52/0.48. Die Auslenkungs parameter der Kohlenstoffatome wurden dabei isotrop verfeinert. Der Kronenether am Kation Rb³⁺ weist eine leichte Fehlordnung auf, die sich allerdings nicht über das gesamte Moleköl, sondern nur dessen Hälften erstreckt. Davon betroffen sind die Atome O17/O17A, O18/O18A und C33/C33A bis C36/C36A. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.9.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 6.33) beinhaltet ein $[Cd(Ph)_2 P_7 Cd(Ph)_2]^{3-}$ -Anion, drei $[Rb([18]Krone-6)]^+$ -Kationen und 11 Ammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle viermal vor. Im Gegensatz zu den vorhergehend beschriebenen Komplexanionen, bei denen am Gruppe-12-Metall beide Phenylreste abgefallen sind, liegen diese im hier vorliegenden Fall noch an das Metall gebunden vor. Dabei ist nicht eindeutig bestimmbar, ob das vorliegende Anion eine Zwischenstufe zu den $[M(E_7)_2]^{4-}$ -Anionen darstellt und die Abspaltung der Phenylreste der geschwindigkeitsbestimmende

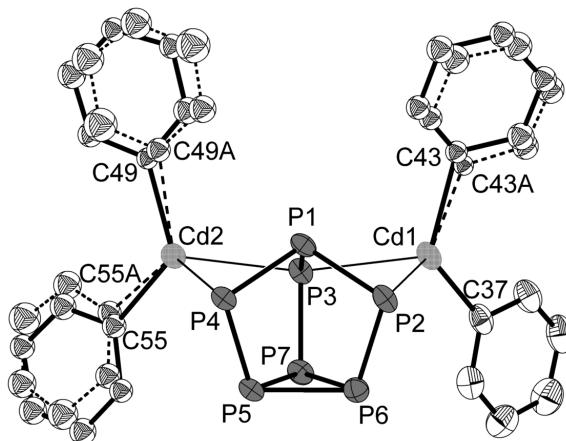


Abbildung 6.34 – Komplexanion in (28). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Schritt ist, oder ob das Anion langzeitstabil ist. Aus dem Ansatz konnte keine Verbindung mit $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ -Anion gefunden werden.

Die beiden Cadmiumatome Cd1 und Cd2 sind in beiden Fällen tetraedrisch koordiniert, wie dies für Cadmium auch zu erwarten ist (siehe Abbildung 6.34). Dabei bindet $\text{P}_7^{3-} \eta^2$ -artig, wodurch die Phenylreste parallel zur Basisflächennormalen ausgerichtet sind.

Tabelle 6.17 – Ausgewählte Bindungslängen in (28)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
Cd1, P3	2.7842(11)	Cd2, C55	2.269(13)	P5, P6	2.2492(16)
Cd1, P2	2.7581(11)	Cd2, C55A	2.153(13)	P3, P1	2.1814(14)
Cd2, P4	2.7501(10)	Cd2, C49A	2.301(13)	P3, P7	2.1710(16)
Cd2, P3	2.7930(12)	Cd1, C43A	2.097(11)	P1, P2	2.1799(16)
Cd1, C37	2.205(5)	P4, P5	2.1646(16)	P2, P6	2.1612(16)
Cd1, C43	2.351(12)	P4, P1	2.1794(15)	P7, P6	2.2358(15)
Cd2, C49	2.161(10)	P5, P7	2.2335(15)		

Die Abstände $d(\text{Cd-P})$ liegen im Bereich zwischen 2.7501(10) Å und 2.7930 Å. Damit sind sie erwartungsgemäß etwas länger als die Cd-C-Bindungen, die im Mittel 2.220(11) Å lang sind (Tabelle 6.17).

Die Kationen liegen allesamt als $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe vor, wobei das Kronenethermolekül am Rb3 leicht fehlgeordnet ist. Die freien Koordinationsstellen an den Kationen werden von Ammoniakmolekülen abgesättigt. An Rb1 sind dies zwei, an Rb2 ein und an Rb3 drei Ammoniakmoleküle. Des Weiteren wird Rb2 η^2 -artig von zwei verbrückenden Phosphoratomen des Heptaphosphidanions koordiniert. Dies bedingt auch den geringen Bedarf an absättigenden Ammoniakmolekülen.

Tabelle 6.18 – Wasserstoffbrückenbindungen in (28)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N8	H8E	O5 ¹	0.86(4)	2.57(5)	3.418(5)	169(4)
N5	H5B	O18 ²	0.79(9)	2.50(9)	3.230(9)	155(8)
N5	H5C	O3	0.78(7)	2.73(7)	3.366(7)	140(6)
N7	H7A	O6	0.80(5)	2.85(5)	3.534(6)	145(4)
N7	H7A	O17	0.80(5)	3.03(5)	3.533(9)	123(4)
N7	H7B	O4	0.77(6)	2.64(6)	3.385(6)	164(6)
N7	H7C	O2	0.97(7)	2.32(7)	3.276(6)	167(5)
N11	H11A	N7	1.02(7)	2.29(8)	3.306(8)	180(7)
N10	H10B	N11	0.78(6)	2.68(7)	3.333(10)	143(6)
N3	H3D	O13	0.81(7)	2.56(7)	3.343(6)	164(7)
N3	H3E	O16	0.87(9)	2.37(9)	3.202(7)	160(7)
N4	H4C	N3 ³	1.07(11)	2.37(12)	3.371(10)	155(8)
N6	H6A	O10 ⁴	0.87(5)	2.40(6)	3.238(6)	162(4)

¹ $+X, -1 + Y, +Z$ ² $1 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z$ ³ $1 + X, +Y, +Z$ ⁴ $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$

Die Kristallammoniakmoleküle bilden einige Wasserstoffbrückenbindungen aus, die in Tabelle 6.18 aufgelistet sind. Durch den eher unpolaren Strukturanteil der Phenylreste agglo-merieren die NH_3 -Moleküle in der Nähe der Kronenethermoleküle, zu denen die Wasser-stoffbrücken ausgebildet werden. In Abbildung 6.35 ist ein Ausschnitt aus der Struktur gezeigt, der die beiden Kationen Rb^+ und Rb^+ zeigt. Die eingezeichneten H-Brücken stehen exemplarisch für häufig anzutreffende Struktureinheiten.

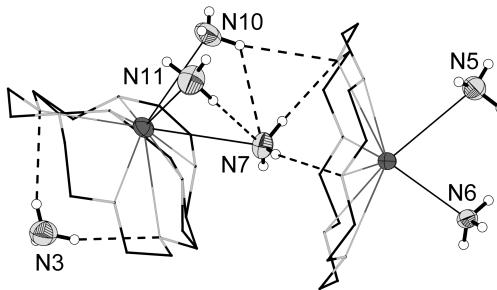


Abbildung 6.35 – H-Brücken in (28). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit.

6.9.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Aufgrund des Vorhandenseins von aromatischen Resten an den Cadmiumatomen und der vorhergehenden Beobachtung der leichten Delokalisation von Bindungselektronen in den $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ - und $[Cd(P_7)_2]^{4-}$ -Anionen soll dies auch an diesem Anion betrachtet werden. Weiterhin ergibt sich die Besonderheit, dass die Käfiggerüstelektronen in der äquatorialen

Ebene nicht so stark verteilt werden können, da aus Orbitalsicht beide freien Elektronenpaare des verbrückenden Phosphoratoms P3 an einer Bindung zu Cadmium beteiligt ist.

Als Grundlage für die nachfolgende Diskussion wurden Daten aus DFT- und ELF-Rechnungen herangezogen.⁴

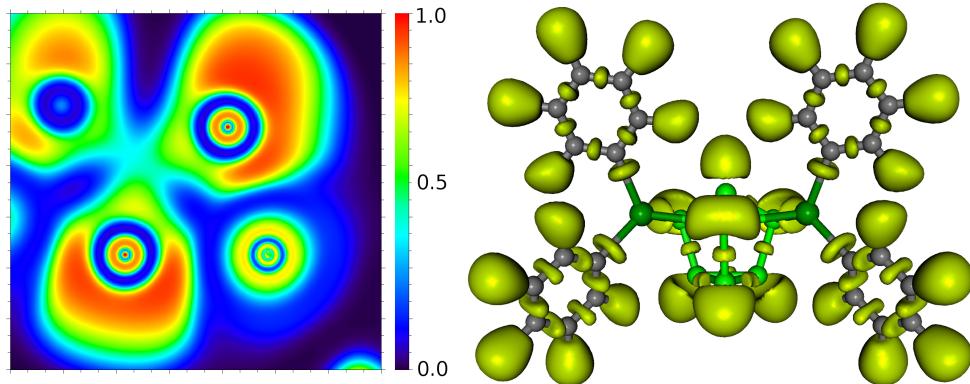
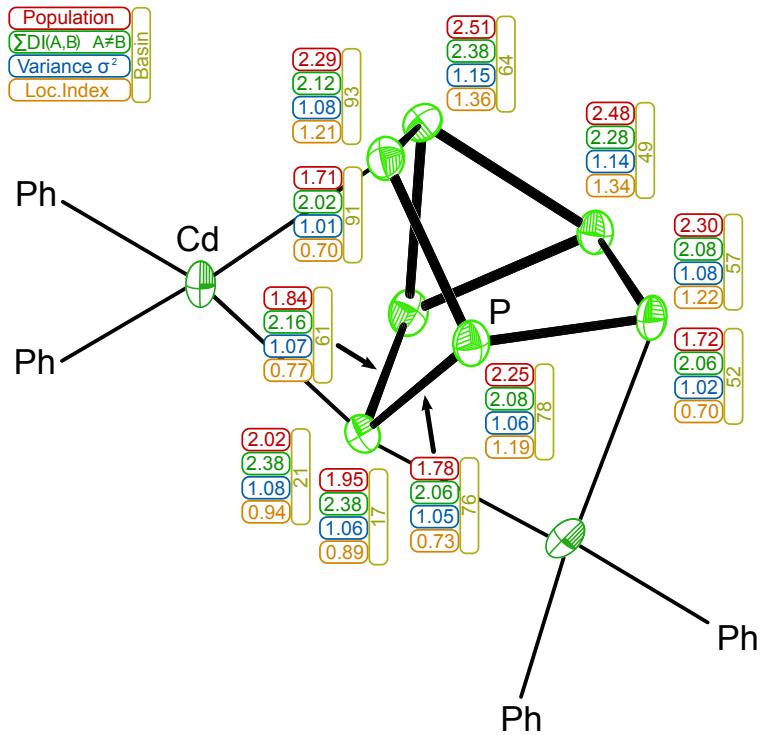


Abbildung 6.36 – Links: Schnitt durch die Phosphor-Cadmium-Bindung und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.82$.

In Abbildung 6.36 ist links der Schnitt durch die Phosphor-Cadmium-Bindung dargestellt, wobei die ELF-Werte farbcodiert dargestellt sind. Rechts sind die Lokalisationsdomänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.82$ eingezeichnet. Der Vergleich der Elektronenlokalisierungsfunktion des $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ -Anions aus Verbindung (27) (siehe hierzu Abbildung 6.31) zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung der Bindung des Heptaphosphidkäfigs an das Cadmiumatom. Unterschiede ergeben sich dadurch, dass im hier vorliegenden Fall weniger rein monosynaptische Valenzbassins $V(P)$ vorliegen, da fast alle in der Äquatorialebene vorhandenen Elektronen an Bindungen zum Cadmium beteiligt sind. Die Cadmium-Kohlenstoffbindungen weisen eine deutlich ellipsoidale Form auf, woraus ein signifikanter π -Anteil der Bindung abgeleitet werden kann.

Bei der quantitativen Betrachtung der Bassins ergibt sich eine nahezu vollständige Übereinstimmung sowohl der Elektronenpopulation als auch der zugehörigen Varianzen. So beträgt die Population des disynaptischen Valenzbassins $V(P,\text{Cd})$ im $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ 1.72 Elektronen mit einer Varianz σ^2 von 0.71, das gleiche Bassin ist im $[\text{Cd}(\text{Ph})_2 \text{P}_7 \text{Cd}(\text{Ph})_2]^{3-}$ mit 1.71 Elektronen populiert mit einer Varianz σ^2 von 0.70. Es tritt ferner die Verschiebung der Elektronen hin zum monosynaptischen Valenzbassin $V(P)$ auf. Die Bassins 21 und 17 (siehe Abbildung 6.37, die beiderseits ein disynaptisches Valenzbassin $V(P,\text{Cd})$ darstellen, sind aufgrund der nicht möglichen Verschiebbarkeit der Elektronen beide mit 2.02 und 1.95 Elektronen populiert. Die Elektronensumme an den äquatorialen Bassins ist mit 4.00 und

⁴DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn



6.10 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_9]\text{[Cd(As}_7\text{)}_2]\cdot 4\text{ NH}_3$ (29)

6.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Der Ansatz stammte aus Restbeständen, die am Arbeitskreis noch vorhanden waren und wurde nach mehrjähriger Lagerzeit geöffnet und untersucht. Die genaue Präparationsvorschrift ließ sich nicht mehr rekonstruieren, weshalb in Tabelle 6.1 formal ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1:1 angegeben wurde. Die Farbe des Ansatzes war rot-braun und es war sehr viel an braun-beigem Bodensatz vorhanden. Zudem war die Wand des Schlenkgefäßes stark mit kristallinem Material bewachsen. Es wurde ein orange-brauner Kristall isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 6.19 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (29)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{As}_{14}\text{CdH}_{69}\text{N}_{23}\text{Na}_4$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1645.02
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 13.0850(3)$ Å	$\alpha = 104.857(2)$ °	
	$b = 13.2491(2)$ Å	$\beta = 95.759(2)$ °	
	$c = 15.9563(3)$ Å	$\gamma = 99.264(2)$ °	
Volumen [Å ³]	2609.66(9)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 2.093
μ [mm ⁻¹]	9.290	$F(000)$	1568.0
Kristallgröße [mm]	0.33 × 0.20 × 0.18	Kristallfarbe	orange-braun
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.13 – 29.13
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 21$		
Refl. all / indep.	94893 / 13961	R_{int}	6.71 %
Daten / Restr. / Par.	13961/15/552	Compl. (29.13°)	100 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.49 %, 9.22 %	GooF S	1.023
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.11 %, 9.87 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	2.76 / -1.78

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 6.19 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.73 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Na-

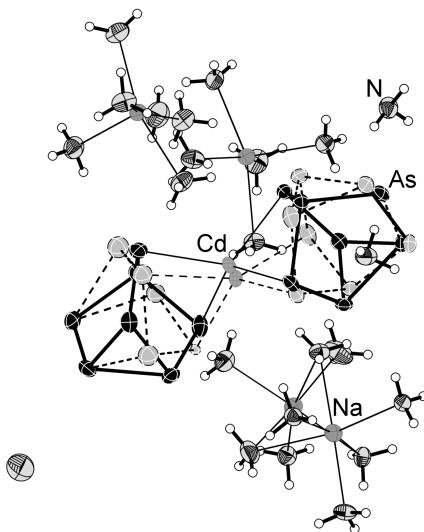


Abbildung 6.38 – Asymmetrische Einheit in (29). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt, die Kronenether im Stabmodell dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

triumamminkomplexen wurden mit Ausnahme von N14/N15/N16 geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Bei N14, N15 und N16 konnten die Wasserstoffatomkoordinaten aus der Differenzfourierkarte entnommen und verfeinert werden. Ebenso war die Lokalisation an den Atomen N20 und N21 möglich. An N22 konnten keine H-Atome lokalisiert oder geometrisch eindeutig konstruiert werden.

Beide Heptaarsenidliganden, sowie das zentrale Cadmiumatom weisen eine Fehlordnung auf. Die Besetzungs faktoren verfeinern zu 0.05/0.95 für den Käfig As8 – As14 (As8b – As14b) und zu 0.84/0.16 für das Cadmiumatom und den Käfig As1 – As7 (As1b – As7b). Die Auslenkungsparameter von As8b – As14b wurden isotrop verfeinert. Für folgende Atompaare wurde ein DFIX-Restraint mit 0.92 Å eingeführt: N14/H14A–C, N15/H15A–C, N16/H16A–C, N21/H21A–C und N23/H23A–C. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.10.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 6.38) beinhaltet ein $[Cd(As_7)_2]^{4-}$ -Anion, zwei $[Na(NH_3)_5]^+$ -Kationen ein $[Na_2(NH_3)_9]^{2+}$ -Dikation und vier Solvatammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle zweimal vor. Das Anion (Abbildung 6.39) weist eine analoge Geometrie zu den vorher betrachteten $[M(E_7)_2]^{4-}$ -Komplexen auf. Die Koordination des Cadmiumkations ist wie zu erwarten tetraedrisch. Die beiden Heptaarsenidkäfige zeigen eine deutliche Lagefehlordnung, wie dies im vorigen Abschnitt beschrieben

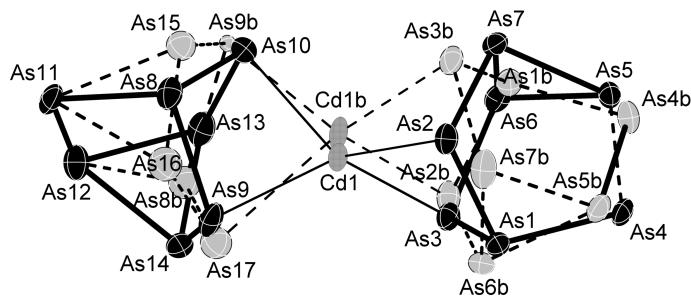


Abbildung 6.39 – Komplexanion in (29). Die weniger hoch besetzte Komponente ist hell und gestrichelt dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

wurde. Die Fehlordnung entspricht jeweils grob einer Drehung des Käfigs um 180° um die Longitudinalachse des Anions. Weiterhin kommt es durch die gleichzeitige Drehung beider Käfige zu einer Fehlordnung des Cadmiumatoms. Die Bindungslängen $d(\text{As}-\text{Cd})$ liegen im Bereich zwischen $2.7083(10)$ Å und $3.015(13)$ Å und damit im Erwartungsbereich derartiger Bindungen. Der Winkel $\angle(\text{As}2\text{-Cd}1\text{-As}3)$ beträgt $82.48(5)^\circ$, $\angle(\text{As}9\text{-Cs}1\text{-As}10) = 81.85(3)^\circ$. Die Winkel sind damit leicht größer, als die in der analogen Phosphorspezies. In Tabelle 6.20 sind die wichtigsten Bindungslängen aufgelistet.

Das Anion zeigt in der vorliegenden Struktur keine direkte Koordination der Kationen, da diese allesamt als recht stabile Amminkomplexe vorliegen. Die Kationen Na1 und Na2 liegen als Pentamminkomplexe vor und weisen eine verzerrt quadratisch pyramidal Koordinationsgeometrie auf. Die Auslenkung des Na1 aus der Grundfläche beträgt $0.397(3)$ Å, Na2 ist um $0.559(3)$ Å ausgelenkt. Die Natrium-Stickstoffbindungslängen sind ebenfalls in Tabelle 6.20 aufgelistet. Die N-Na1-N-Winkel überstreichen einen Bereich von $81.85(17)^\circ$ bis $162.8(2)^\circ$, die N-Na2-N-Winkel reichen von $83.10(18)^\circ$ bis $161.7(2)^\circ$.

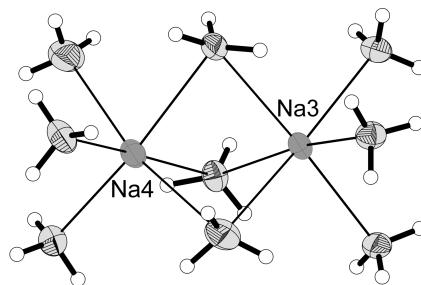


Abbildung 6.40 – Der zweikernige Amminkomplex der Kationen Na3 und Na4. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6.20 – Ausgewählte Bindungslängen in (29)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
Cd1, As9	2.7083(10)	As5, As4	2.3452(12)	Na3, N13	2.461(5)
Cd1, As3	2.718(2)	As5, As7	2.4666(12)	Na3, N15	2.661(6)
Cd1, As10	2.7642(10)	As8, As10	2.4114(9)	Na4, N16	2.549(5)
Cd1, As2	2.7463(11)	As6, As7	2.4844(11)	Na4, N14	2.612(5)
Cd1B, As3b	2.732(6)	As4, As1	2.3722(11)	Na4, N19	2.532(5)
Cd1B, As15	2.887(11)	As1, As2	2.4144(10)	Na4, N17	2.446(5)
Cd1B, As9b	3.015(13)	As2, As7	2.3674(9)	Na4, N15	2.690(7)
Cd1B, As2b	2.723(13)	As15, As16	2.186(15)	Na4, N18	2.509(6)
As11, As12	2.3400(8)	As15, As8b	2.747(16)	Na2, N7	2.456(5)
As11, As8	2.3592(8)	As16, As17	2.377(18)	Na2, N8	2.438(5)
As11, As16	2.615(12)	As17, As9b	2.306(19)	Na2, N6	2.474(5)
As11, As17	2.784(13)	As8B, As9b	2.429(18)	Na2, N10	2.528(6)
As12, As13	2.4716(8)	As7B, As6b	2.472(7)	Na2, N9	2.516(5)
As12, As14	2.4786(8)	As7B, As5b	2.473(7)	Na1, N3	2.477(5)
As12, As8b	2.034(13)	As7B, As3b	2.361(6)	Na1, N2	2.440(5)
As9, As8	2.4315(8)	As6B, As5b	2.475(7)	Na1, N1	2.497(5)
As9, As14	2.3568(9)	As6B, As2b	2.362(9)	Na1, N5	2.529(5)
As13, As14	2.4816(8)	As5B, As4b	2.335(7)	Na1, N4	2.458(5)
As13, As10	2.3811(10)	As3B, As1b	2.414(6)	Na3, N11	2.451(5)
As3, As6	2.370(2)	As4B, As1b	2.364(7)	Na3, N16	2.591(5)
As3, As1	2.420(2)	As2B, As1b	2.418(13)	Na3, N14	2.566(5)
As5, As6	2.4626(13)	Na3, N12	2.471(5)		

6.10.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Zur Vervollständigung der elektronischen Betrachtungen bezüglich der Bindungssituation soll in diesem Fall auch das gegebene $[Cd(As_7)_2]^{4-}$ -Anion untersucht und in seinen elektronischen Eigenschaften charakterisiert werden. Da die Bindungssituation zum Gruppen-12-Metall hauptsächlich durch die Heptapnictidkäfige beeinflusst wird, sollte sich im Anion $[Cd(As_7)_2]^{4-}$ eine ähnliche Situation vorfinden, wie im $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Anion. Als Grundlage für die nachfolgende Diskussion wurden Daten aus DFT- und ELF-Rechnungen herangezogen.⁵

In Abbildung 6.41 ist links der Schnitt durch die Arsen-Cadmium-Bindung dargestellt, wobei die ELF-Werte farbcodiert dargestellt sind. Rechts sind die Lokalisationsdomänen bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.72$ eingezeichnet. Insgesamt zeigen sich wenige Auffälligkeiten im Vergleich mit den vorhergehend beschriebenen Teilchen. Wie in den Heptaarsenidkäfigen üblich sind die disynaptischen Valenzbassins $V(As,As)$ etwas von der Kern-Kern-Achse ausgelenkt und streben nach außen. Ebenso zeigt sich die Verschiebung der Elektronen von der Arsen-Cadmium-Bindung weg, hin zum monosynaptischen Valenzbassin $V(As)$. Die

⁵DFT-Rechnung: ORCA 3, B3LYP, def2-TZVPP, RI-Approximation; ELF: Multiwfn

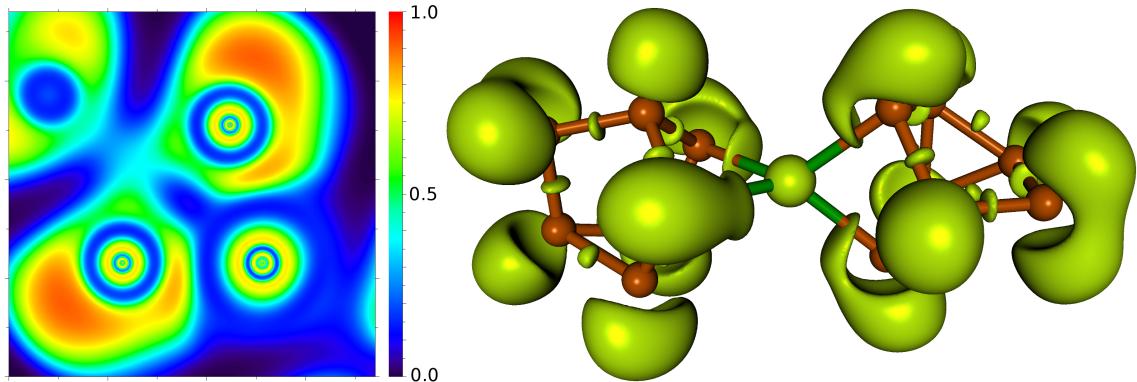


Abbildung 6.41 – Links: Schnitt durch die Arsen-Cadmium-Bindung und Heatmapdarstellung der ELF mit Codierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.72$.

quantitative Analyse zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit der Situation im Zinkanalogen (siehe Abbildung 6.42). Dabei sind die Elektronenpopulationen in den disynaptischen Bassins $V(As,Cd)$ und die $V(As)$ -Bassins nahezu identisch. Im Falle von $V(As,Cd)$ beträgt die Abweichung 4 % und bei $V(As)$ lediglich 1 %. Daher ist davon auszugehen, dass die Art des Gruppe-12-Metalls keinen bedeutenden Einfluss auf die generelle Bindungssituation hat.

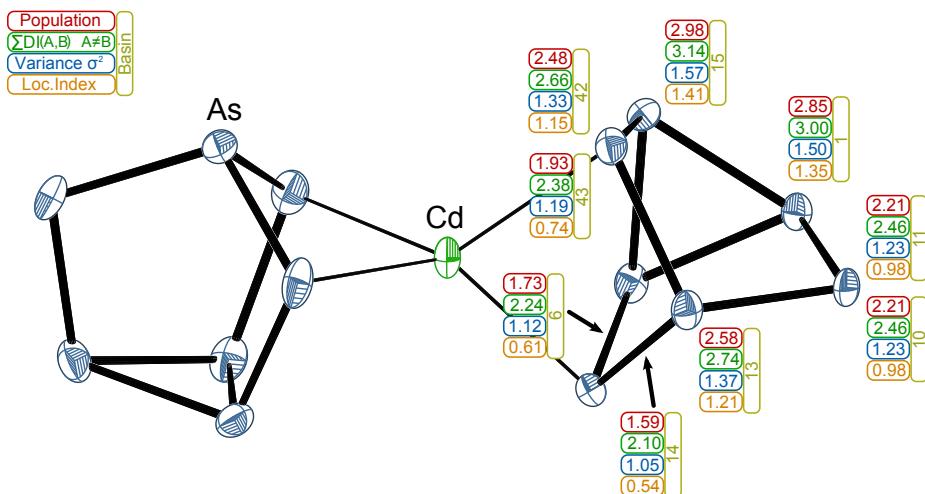


Abbildung 6.42 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI im Komplexanion

Bei der Betrachtung der Fluktuation der Elektronen der As-Cd-Bindung zeigt sich eine leichte Delokalisierung zu den jeweils den Bindungen gegenüberliegenden Bindungsbassins. Die Werte sind eine Größenordnung geringer als Fluktuationen zu den angrenzenden $V(As)$, aber deutlich größer als die üblichen fernreichweiten Fluktuationen.

6.11 $[(K_{0.7}|\text{Rb}_{0.3})([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_{1.5}]K(K_{0.14}|\text{Rb}_{0.86})$ $(\text{K}_{0.33}|\text{Rb}_{0.67}) [\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\text{Ni}(\text{CN})_2] \cdot 3.5\text{ NH}_3$ (30)

6.11.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Neben den Versuchen mit den Gruppe-12-Elementen Zink und Cadmium wurde auch der Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ herangezogen, der *in situ* durch Reduktion von $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ mit zugesetztem Alkalimetall generiert wurde. Diese Versuche führten allerdings nicht zu Nickelkomplexen mit Heptapnictidliganden. Allerdings konnte die Verbindung (30) gefunden werden, bei der die Arsenhantel zweifelsfrei aus dem eingesetzten As_7^{3-} stammt.

Die Synthese erfolgte gemäß Angabe in Tabelle 6.1 mit Rb_3As_7 , [18]Krone-6, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und elementarem Kalium im stöchiometrischen Verhältnis von 1:7:1:2. Die Farbe des Ansatzes war orange-braun mit hellem Bodensatz. Es wurde ein dunkeloranger Kristall isoliert, der in der Zentrierkamera schwarz erschien und röntgenographisch charakterisiert wurde.

Tabelle 6.21 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (30)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{16}H_{39}As_2K_{2.16}$ $N_9Ni_2O_6Rb_{1.84}$	molare Masse [$\frac{g}{\text{mol}}$]	962.31
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 17.6327(5)\text{ \AA}$ $b = 9.1960(3)\text{ \AA}$ $c = 22.3779(7)\text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104.946(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	3505.83(19)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.823
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.777	$F(000)$	1908.0
Kristallgröße [mm]	$0.90 \times 0.21 \times 0.19$	Kristallfarbe	orange/schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.22 – 27.10
hkl -Bereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-11 \leq k \leq 11$ $-28 \leq l \leq 28$		
Refl. all / indep.	50974 / 13540	R_{int}	3.86 %
Daten / Restr. / Par.	13540/0/376	Compl. (27.10°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.21 %, 15.31 %	GooF S	1.026
R_1, wR_2 (alle Daten)	7.26 %, 16.47 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.73 / -0.92

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeug-

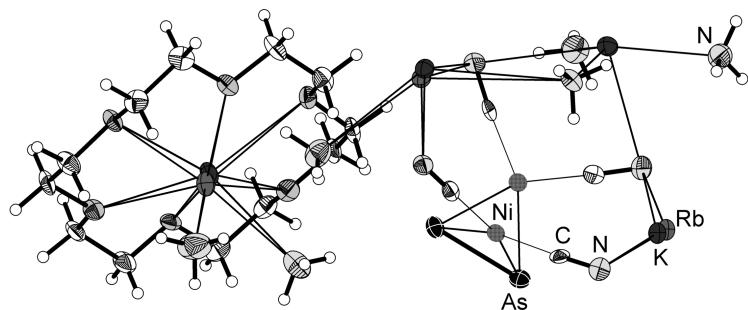


Abbildung 6.43 – Asymmetrische Einheit in (30). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 6.21 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.78 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Analyse der Reflexe ergab das Vorliegen eines Zwillings. Der Batch-Scale-Factor (BASF) konnte zu $0.2476(9)$ verfeinert werden. Die Alkalimetalle besetzen in der asymmetrischen Einheit vier Positionen, von denen nur eine Position vollständig mit Kalium (K1) besetzt ist. Rb3 und K4 sind durch [18]Krone-6 chelatisiert und liegen zu 30 % bzw. zu 70 % vor. Rb2/K3 verfeinern zu 67%/33 % und Rb1/K2 verfeinern zu 86%/14 %. Die Stickstoffatome N5 und N8 liegen nur halb besetzt vor. Die Wasserstoffatome am Kronenether und an N7 wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome konnten in der Fourierkarte lokalisiert werden, wobei deren Auslenkungsparameter auf 0.05 festgesetzt werden musste. Das halb besetzte N8 wurde isotrop verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

6.11.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 6.43) beinhaltet ein $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]^{4-}$ -Anion, ein [18]Krone-6-Molekül, 2.16 Kaliumkationen, 1.84 Rubidiumkationen, sowie neun Kristallammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit liegt in der Elementarzelle viermal vor.

Das Anion (Abbildung 6.44) ist ein zweikerniger Nickel(II)-Komplex, dessen Metallkationen η^2 -artig von einem As_2^{4-} -Anion verbrückt werden. Die quadratisch planare Koordinationssphäre der Nickelkationen wird jeweils von zwei Cyanidoliganden abgesättigt. Der Faltungswinkel des Anions beträgt $94.73(6)^\circ$. Eine genauere Betrachtung der Anionengeometrie erfolgt im nachfolgenden Abschnitt auf Basis von DFT- und ELF-Rechnungen. Die Bindungslänge der Arsenhantel $d(\text{As-As})$ beträgt $2.3074(11) \text{ \AA}$, die Bindungslängen $d(\text{As-}$

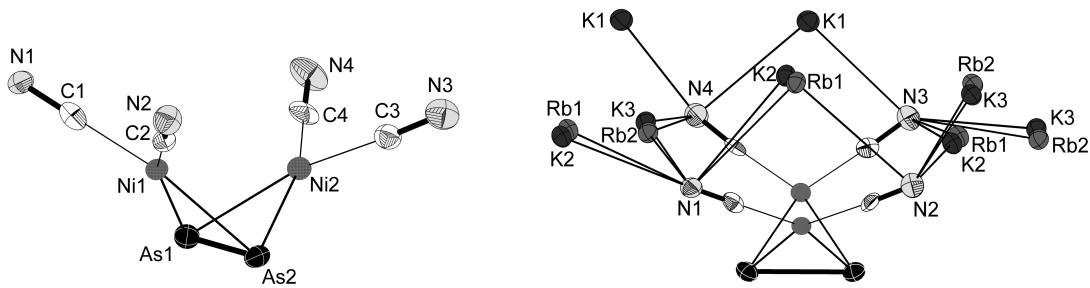


Abbildung 6.44 – Anion in (30) (links) und die direkte Kationenumgebung (rechts). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ni) liegen im Bereich zwischen 2.3417(12) Å und 2.3499(12) Å (siehe hierzu Tabelle 6.22). Das Anion zeigt unmittelbare Kontakte zu benachbarten Kalium- und Rubidiumkationen, die jeweils von Cyanidionen koordiniert werden (Abbildung 6.44 rechts).

Tabelle 6.22 – Ausgewählte Bindungslängen in (30)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As2, As1	2.3074(11)	Rb2, N10	3.500(9)	K1, N4 ⁵	2.740(7)
As2, Ni1	2.3465(12)	Rb2, N4	3.165(10)	K1, N4	3.156(7)
As2, Ni2	2.3417(12)	Rb2, N9	2.975(10)	K1, N7	2.892(7)
As1, Ni1	2.3499(12)	Rb2, N8 ⁵	3.571(17)	K1, N8	3.074(17)
As1, Ni2	2.3449(12)	Rb3, N6	2.89(3)	K3, N3 ⁴	2.89(3)
Ni1, C1	1.871(8)	Rb3, N5	2.92(3)	K3, N2 ²	2.93(3)
Ni1, C2	1.872(8)	Rb1, N1 ³	3.036(7)	K3, N8 ⁵	3.35(3)
Ni2, C3	1.856(8)	Rb1, N1 ¹	3.236(7)	K3 ⁵ , N8	3.35(3)
Ni2, C4	1.859(8)	Rb1, N2 ¹	3.390(7)	K4, N5	3.12(3)
N1, C1	1.163(9)	Rb1, N10 ¹	3.367(7)	K4, N6	3.01(3)
N2, C2	1.175(10)	Rb2 ⁵ , N8	3.571(17)	K3, N4	3.15(3)
N3, C3	1.161(10)	Rb1 ² , N10	3.367(7)	K3, N9	3.17(3)
N4, C4	1.168(10)	Rb1, N2	3.205(7)	K1 ⁵ , N4	2.740(7)
K2, N3	3.15(4)	Rb1 ² , N2	3.390(7)	K3, N10	3.43(3)
K2, N1 ¹	3.20(5)	Rb2 ¹ , N2	3.069(9)	K3 ¹ , N2	2.93(3)
K2, N1 ³	3.16(4)	Rb1 ⁴ , N1	3.036(7)	K2 ² , N10	3.32(5)
K2, N2	2.96(4)	Rb1 ² , N1	3.237(7)	K3, N1	3.31(3)
K2, N10 ¹	3.32(5)	Rb1, N3	3.016(8)	K3 ³ , N3	2.89(3)
Rb2, N3 ⁴	2.956(9)	Rb2 ³ , N3	2.956(9)	K2 ² , N1	3.20(5)
Rb2, N1	3.189(9)	K1, N3	3.006(7)	K2 ⁴ , N1	3.16(4)
Rb2, N2 ²	3.069(9)	K1, N10	2.845(7)		

¹ $3/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z$ ² $3/2 - X, -1/2 + Y, 1/2 - Z$ ³ $+X, 1 + Y, +Z$
⁴ $+X, -1 + Y, +Z$ ⁵ $2 - X, 1 - Y, 1 - Z$

In den Datenbanken lässt sich dieses Motiv für die Pnictogenatome Phosphor, Arsen und Antimon finden. P: $M = Si/Ge, Cr/Mo/W, Co, Ni$; As: $M = Si, Cr/Mo, Co$; Sb: $M = Mo$. Für das Arsen ist bislang keine Verbindung mit Nickel bekannt. Weiterhin sind keine

Verbindungen bekannt, bei denen die Absättigung der Koordinationssphäre durch Cyanidoliganden erfolgt und bei denen das Gruppe-15-Element seinen Ursprung in einem Zintl-Ion hat. Bei Phosphor ist die Nickelspezies bekannt und in der Literatur beschrieben.^[136,137]

Die Kationen zeigen die gewöhnliche Umgebung, die bei Ammoniak und Kronenether zu erwarten ist. Die Kationen K₄ und Rb₃ liegen durch [18]Krone-6 chelatisiert vor und die freien Koordinationsstellen sind durch Ammoniakmoleküle abgesättigt. Die übrigen Kationen werden sowohl von Ammoniakmolekülen als auch von Cyanidoliganden koordiniert und weisen Koordinationszahlen zwischen sechs und sieben auf. Für die jeweiligen Koordinationsen und die dazugehörigen Bindungslängen siehe Tabelle 6.22. In Abbildung 6.45

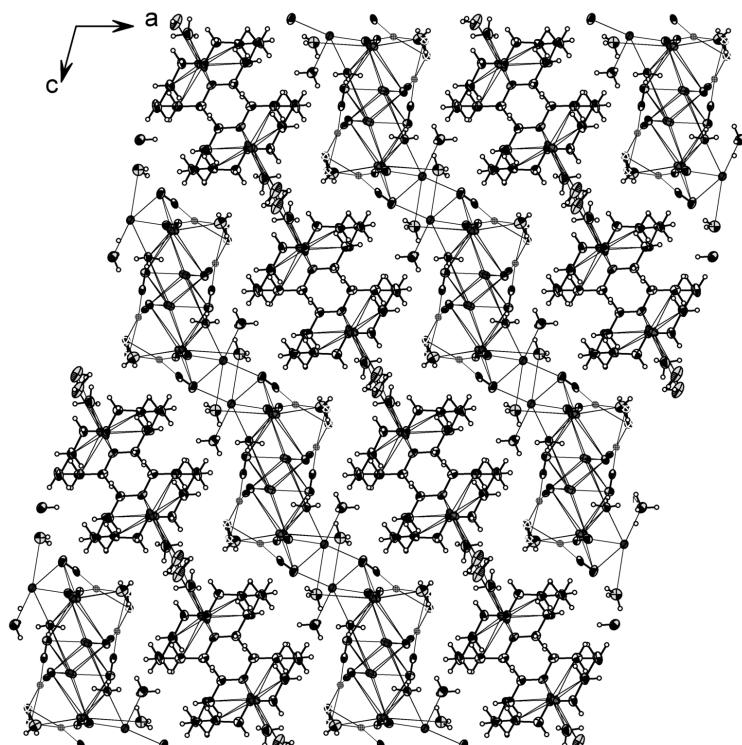


Abbildung 6.45 – Projektion in kristallographischer *b*-Richtung. Deutlich zu erkennen sind die Schichten. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ist die Projektion eines Strukturausschnitts entlang der kristallographischen *b*-Richtung gezeigt. Deutlich zu erkennen ist hier das Vorliegen einer Schichtung, bei denen die durch [18]Krone-6 chelatisierten Kationen eine eigene Schicht bilden. Die Schichtung ist parallel zur 101-Richtung und die nicht-chelatisierte Kationenschicht ist in beiden Richtungen durch $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]^{4-}$ -Anionen abgeschlossen. Die Topologie der stärkeren Wechselwirkungen ist dominant intralaminar.

6.11.3 Quantenchemische Rechnungen und Bindungssituation

Durch die Faltbarkeit des Komplexanions stellt sich die Frage nach dem energetischen Minimum und ob die experimentell beobachtete Geometrie dieses beschreibt. DFT-Rechnungen bei Clusteranionen, wie dies in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurden, zeigen in ihren Ergebnissen in der Regel nur eine sehr geringe Abweichung von experimentellen Daten. Bei Teilchen, die sich leicht um eine Achse drehen oder an einer Kante falten lassen, ist das Auffinden einer sinnvollen quantenchemischen Beschreibung oft aufwendiger. Als primäres Übereinstimmungsmerkmal mit den experimentellen Daten wurde in diesem Fall der Diederwinkel $\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$ gewählt. In Abbildung 6.46 sind die experimentell beobachteten Daten und die aus den jeweiligen Rechnungen erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und in ihrer sequenziellen Durchführungsreihenfolge nummeriert. Daraus ist ersichtlich, dass erst

experimentelle Daten	1. def2-TZVPP, B3LYP, 2S+1 = 1
$d(\text{As-As})$: 2.3074(11) Å	$d(\text{As-As})$: 2.324 Å
$d(\text{As-Ni})$: 2.3417(13) Å – 2.3499(12) Å	$d(\text{As-Ni})$: 2.464 Å
$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 94.73(6)°	$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 120.213°
2. def2-QZVP, BP86, 2S+1 = 1	3. def2-QZVP, BP86, K-Sphäre, 2S+1 = 1
$d(\text{As-As})$: 2.338 Å	$d(\text{As-As})$: 2.303 Å
$d(\text{As-Ni})$: 2.449 Å	$d(\text{As-Ni})$: 2.402 Å
$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 123.481°	$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 88.218°
4. def2-SVP, BP86, COSMO, 2S+1 = 1	5. def2-TZVP, BP86, COSMO, 2S+1 = 1
$d(\text{As-As})$: 2.366 Å	$d(\text{As-As})$: 2.352 Å
$d(\text{As-Ni})$: 2.371 Å	$d(\text{As-Ni})$: 2.375 Å
$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 90.163°	$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 96.435°
6. def2-TZVPP, BP86, COSMO, 2S+1 = 1	7. def2-TZVPP, BP86, COSMO, 2S+1 = 3
$d(\text{As-As})$: 2.352 Å	$d(\text{As-As})$: 2.377 Å
$d(\text{As-Ni})$: 2.374 Å	$d(\text{As-Ni})$: 2.407 Å
$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 96.70°	$\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$: 86.167°

Abbildung 6.46 – Ergebnisse der verschiedenen DFT-Rechnungen und Umgebungen des Anions

mit Verlassen der Gasphase eine signifikante Annäherung an den gemessenen Winkel von 94.73(6)° erfolgt. Bei der Anwendung des COSMO-Modells wurde als Lösungsmittel Am-

moniak ($\epsilon = 22.4$, $n = 1.33$)⁶ zugrunde gelegt. Bei der Berechnung des Triplettzustandes ergab sich eine um $122.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Energie desselben und die Geometrie ändert sich dahingehend, dass die Cyanidoliganden an einem Nickelatom um 90° rotiert vorliegen (siehe hierzu Abbildung 6.47). Für die Bestimmung des energetisch niedrigsten Zustands

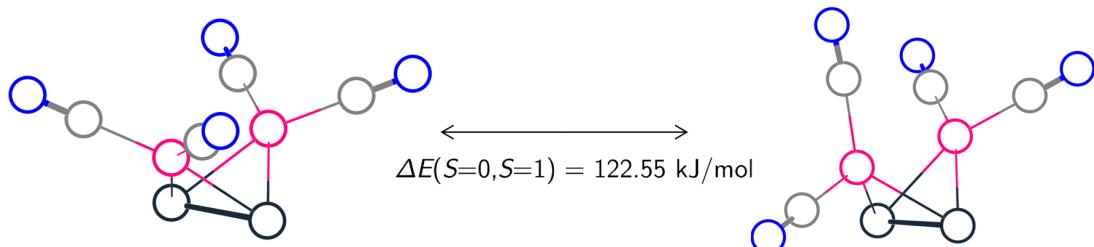


Abbildung 6.47 – Geometrie und Energiedifferenz des Singulett- und des Triplettzustands

bezüglich der Faltung an der Arsenhantel wurden 28 Punkte auf der Potentialhyperfläche berechnet, so dass der Schnitt die Single-Point-Energie als Funktion des Diederwinkels $\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$ darstellt. Abbildung 6.48 zeigt den Schnitt durch die Potentialhyperfläche. Die experimentell gefundene Geometrie des Anions entspricht daher dem berechneten Minimum. Weiterhin ergibt sich eine Energiebarriere für das Umklappen über einen planaren Übergangszustand von $104.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Radius et al. haben die Energiebarriere für $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]^{4-}$ zu $99.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt, was sehr gut mit den hier berechneten Werten übereinstimmt.^[137] Für die Platinspezies wurde ein Wert von $334.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Dies deutet darauf hin, dass die Energiebarriere primär vom Übergangsmetall beeinflusst wird und nicht vom Gruppe-15-Element. Zur Überprüfung des Einflusses des Arsen-Arsen-Abstandes auf die Lage der gefundenen Geometrie auf der Potentialhyperfläche wurde die Single-Point-Energie als Funktion des Diederwinkels $\angle(\text{Ni-As-As-Ni})$ und des Arsen-Arsen-Abstandes berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.49 dargestellt und es zeigt sich, dass die gefundene Geometrie dem globalen Minimum entspricht.

Zur Vollständigkeit der quantenchemischen Betrachtung wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion berechnet. In Abbildung 6.50 ist der farbcodierte Schnitt durch den ELF-Raum gezeigt, welcher eine Hälfte des Komplexanions abbildet. Rechts sind die Lokalisierungsdomeänen bei Isoflächenwerten von $\eta = 0.81$ und $\eta = 0.65$ dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass sowohl das disynaptische Valenzbassin $V(\text{As},\text{As})$ und die disynaptischen Bassins $V(\text{As},\text{Ni})$ stark zugunsten des monosynaptischen Valenzbassins $V(\text{As})$ depopuliert sind. Das Bindungsbassin stellt nur noch eine kleine Abschnürung vom $V(\text{As})$ dar. Daraus ergibt sich, dass die Bindung der Arsenhantel primär elektrostatischer Natur ist.

Die quantitative Betrachtung (siehe Abbildung 6.51) bestätigt dies. Die Arsen-Arsen-

⁶ n bezeichnet den Brechnungsindex

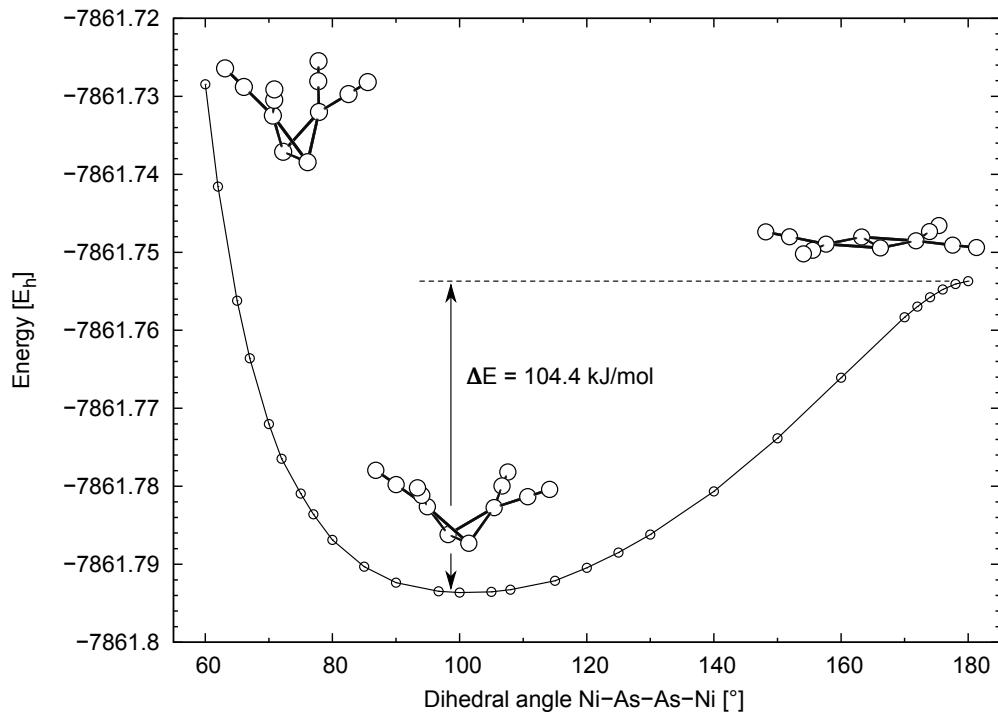


Abbildung 6.48 – Die Single-Point-Energie als Funktion des Diederwinkels Ni-As-As-Ni. Der Schnitt durch die Potentialhyperfläche zeigt deutlich, dass die gefundenen Geometrie den energetisch niedrigsten Zustand beschreibt.

Bindung ist mit lediglich 1.42 Elektronen populiert, wohingegen das monosynaptische V(As) 3.54 Elektronen inkorporiert. Das Bindungsbassin zum Nickel ist mit 1.07 Elektronen populiert.

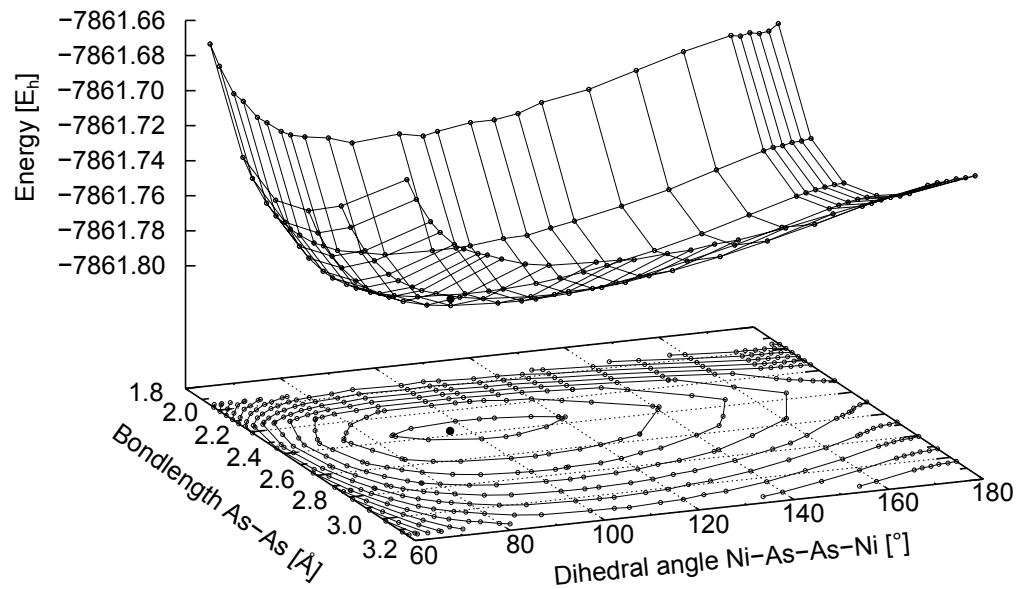


Abbildung 6.49 – Single-Point-Energie als Funktion des Diederwinkels Ni-As-As-Ni und der Bindungslänge As-As.

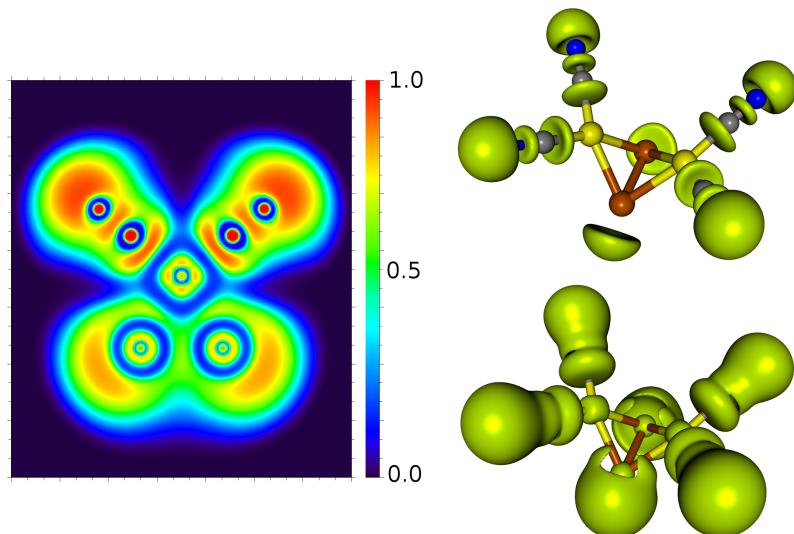


Abbildung 6.50 – Links: Schnitt durch die Arsen-Nickel- und die Nickel-Cyanid-Bindung und Heatmapdarstellung der ELF mit Farbcodierung von η . Rechts: Lokalisierungsdomänen bei $\eta = 0.81$ (oben) und $\eta = 0.65$ (unten)

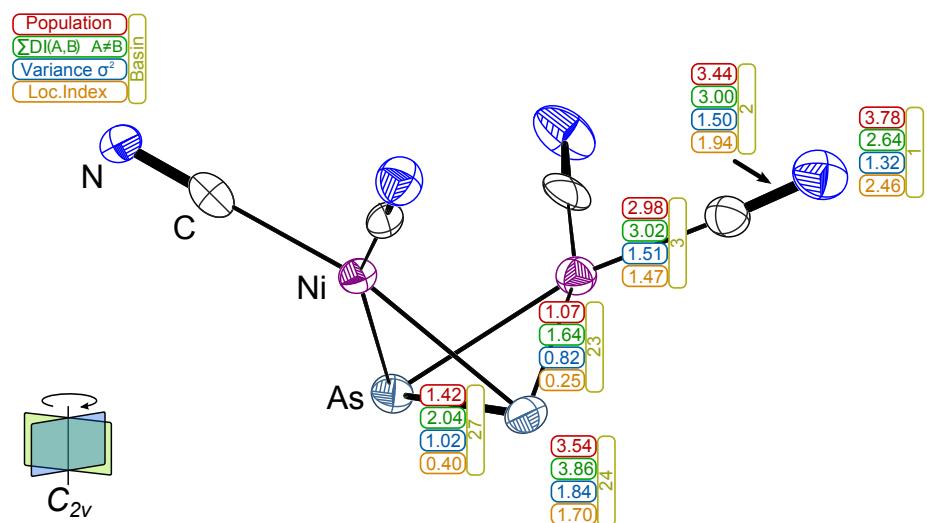


Abbildung 6.51 – Bassins mit ihrer Elektronenpopulation, der Varianz σ^2 und dem Lokalisierungsindex LI im Komplexanion

6.12 Zusammenfassung

Die Umsetzungen der Alkalimetallheptaphosphid- und heptaarsenidphasen mit Diphenylzink und Diphenylcadmium in flüssigem Ammoniak ergaben die erwarteten $[M(E_7)_2]^{4-}$ -Anionkomplexe und es konnte somit gezeigt werden, dass deren Synthese auch bei Tief-temperaturbedingungen und in Ammoniak gelingt. Dabei konnte beobachtet werden, dass beim Einsatz von DB[18]Krone-6 sowohl kronenetherhaltige, als auch kronenetherfreie Verbindungen aus den selben Ansätzen erhalten werden können.

Die Gruppe-12-Metalle werden in den Komplexen immer tetraedrisch koordiniert, wobei die Heptapnictidanionen η^2 -artig koordinieren. Dass das eingesetzte Metall nicht nur als Komplexzentrum, sondern auch als Oxidationsmittel agieren kann, wird durch den Erhalt des racemisch kristallisierenden As_{14}^{4-} -Anions (22) belegt.

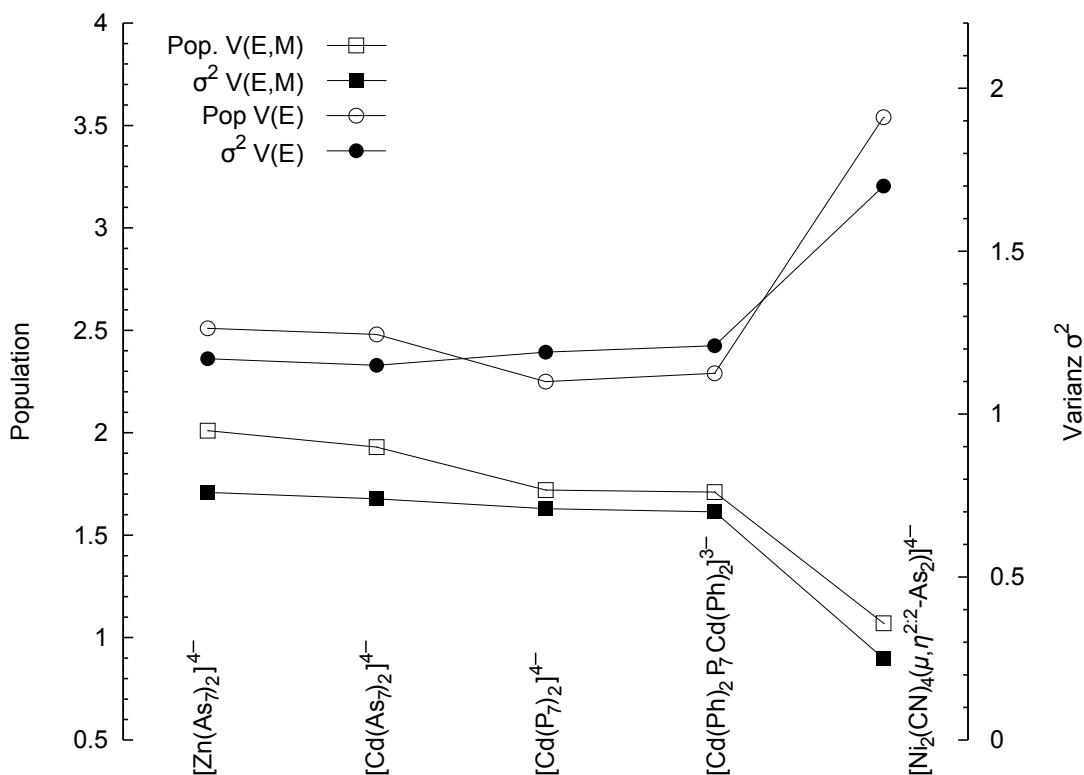


Abbildung 6.52 – Darstellung der Population (linke y -Achse) und der Varianz σ^2 (rechte y -Achse) der disynaptischen Valenzbassis $V(E, M)$, die der Bindung zum Metall entsprechen und der monosynaptischen Valenzbassis $V(E)$, die dem freien Elektronenpaar entsprechen, das am selben Atom lokalisiert ist, das auch an das Metall bindet.

Neben den häufiger auftretenden $[M(E_7)_2]^{4-}$ -Komplexen konnte auch das zweikernige $[Cd(Ph)_2 P_7 Cd(Ph)_2]^{3-}$ -Anion synthetisiert werden. Die Phenylreste am Cadmium sind da-

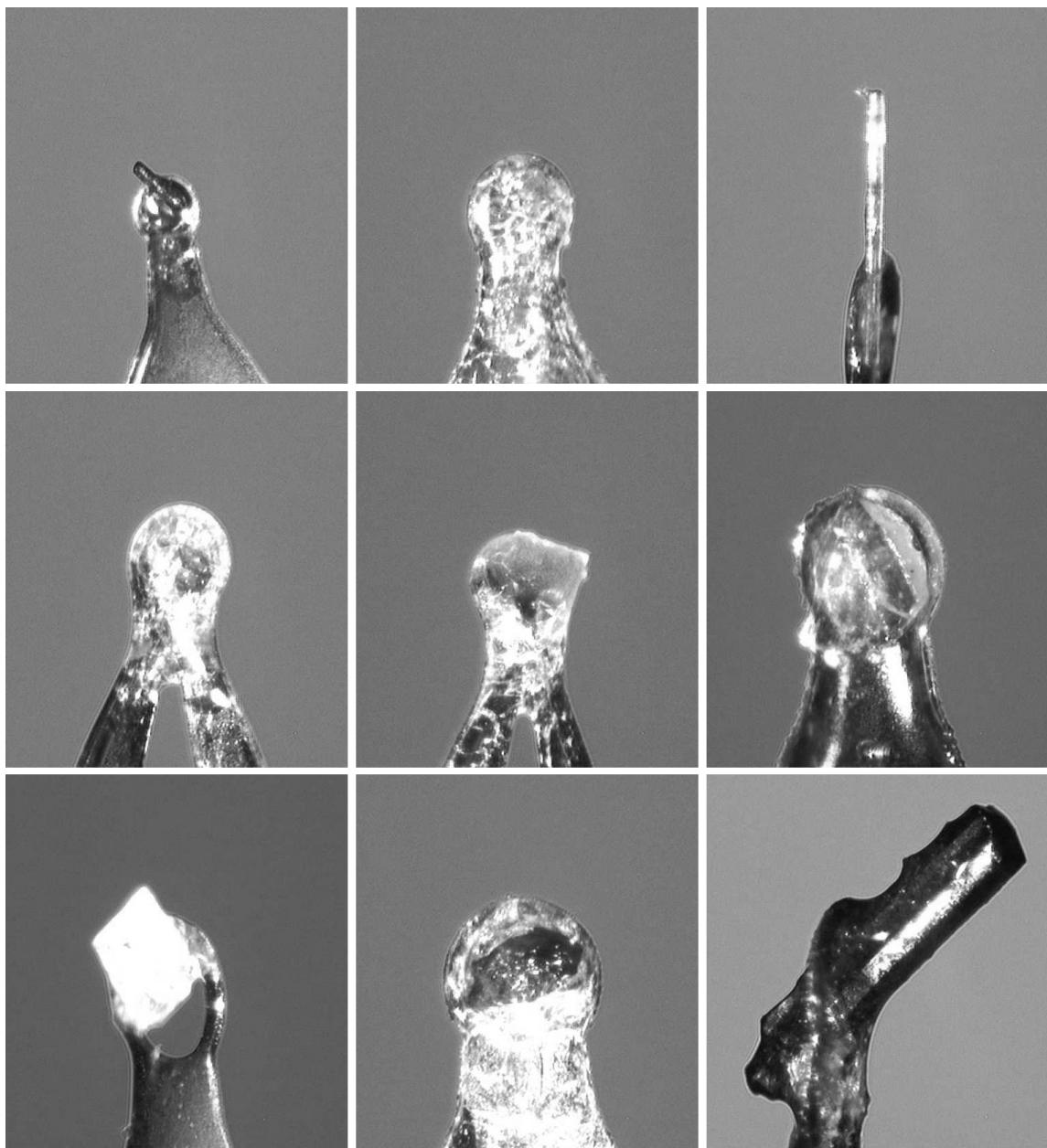


Abbildung 6.53 – Dargestellt sind die Erscheinungsformen der beschriebenen Verbindungen (22) bis (30) von links oben nach rechts unten

bei noch vorhanden und die Koordinationsgeometrie ist an den Metallatomen weiterhin tetraedrisch. Dass in ammoniakalischer Lösung ein reges Gleichgewicht an verschiedenen Komplexspezies vorliegen kann, zeigt das $[\text{Zn}_3(\text{NH}_2)_4(\text{Ph})_4]^{2-}$ -Anion, das bereitwillig und trotz Vorhandenseins von P_7^{3-} in größerer Menge entsteht. Die quantenchemischen Rechnungen ermöglichen ein detaillierteres Bild der Bindungssituation innerhalb der Komplexanionen.

In Abbildung 6.52 sind die Populationen und die dazugehörige Varianz der disynaptischen Valenzbassis $V(E,M)$, die der Bindung zum Metall entsprechen und der monosynaptischen Valenzbassins $V(E)$, die dem freien Elektronenpaar entsprechen, das am selben Atom lokalisiert ist, welches auch an das Metall bindet, dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass beim $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ die Bindung am höchsten populiert ist, da hier die höhere Ladungsdichte am kleineren Zinkatom zum Tragen kommt. Ersetzt man Zink gegen Cadmium, sinkt die Population der Bindung im $[\text{Cd}(\text{As}_7)_2]^{4-}$. Der Trend setzt sich im $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ fort, da hier die erhöhte Elektronegativität des Phosphors eine weitere Depopulation der Bindung bewirkt. Im $[\text{Cd}(\text{Ph})_2 \text{P}_7 \text{Cd}(\text{Ph})_2]^{3-}$ ist innerhalb der Reihe das Minimum erreicht, da hier ein Heptaphosphidanion gleich zwei Kationen koordiniert und die innere Elektronendichte daher am geringsten ist. Für die Varianz σ^2 der jeweiligen Bassins ergibt sich ein äquivalenter Verlauf. Betrachtet man die Population des der Bindung benachbarten monosynaptischen Valenzbassins $V(E)$, so stellt sich hier ebenfalls ein paralleler Trend dar, der sich in der stetigen Abnahme der Bassinpopulation manifestiert. Die Abnahme der Population von $[\text{Zn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ zum $[\text{Cd}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ ist vernachlässigbar, sie ist als faktisch konstant anzusehen. Bei $[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$ ist die Reduktion der Population des $V(\text{P})$ damit zu erklären, dass im P_7^{3-} die P-P-Bindungen generell höher populiert sind als dies bei den schweren Homologen der Fall ist.

Zum Vergleich ist in der Abbildung auch die Situation der im $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]^{4-}$ -Anion dargestellt. Die Arsen-Nickel-Bindung ist hier stark depopuliert, was auch an der starken π -Rückbindung des Cyanidoliganden liegt. Gleichzeitig liegt ein stark populiertes monosynaptisches $V(\text{As})$ vor. Abbildung 6.53 zeigt die photographische Darstellung der untersuchten Kristalle.

7 Nebenverbindungen

Kapitelübersicht

7.1	Einführung, Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen	245
7.2	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_7 \cdot 6 \text{NH}_3$ (31)	248
7.3	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})][\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})] \text{As}_7 \cdot 7 \text{NH}_3$ (32)	251
7.4	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_7 \cdot 8 \text{NH}_3$ (33)	254
7.5	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_{11} \cdot 5 \text{NH}_3$ (34)	257
7.6	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_{11} \cdot 17 \text{NH}_3$ (35)	260
7.7	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_6 \text{As}_7 \cdot \text{As}_{11} \cdot 15.5 \text{NH}_3$ (36)	263
7.8	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{C}_4\text{O}_4 \cdot 9 \text{NH}_3$ (37)	266
7.9	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{NH}_4 \text{C}_4\text{O}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ (38)	270
7.10	$(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (39)	273
7.11	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (40)	275
7.12	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (41)	278
7.13	$\{[\text{Pd}(\text{en})(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2\}_2 [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 12 \text{NH}_3$ (42)	280
7.14	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{Br} \cdot 5 \text{NH}_3$ (43)	283
7.15	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{Cl} \cdot 5 \text{NH}_3$ (44)	285
7.16	$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})] \text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_3$ (45)	287
7.17	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 2 \text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (46)	289

7.1 Einführung, Synthesevorschriften und Ausgangsverbindungen

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Versuche brachten auch zahlreiche neue Verbindungen zu Tage, deren Festkörperstruktur bislang zwar nicht bekannt war, die für die Beantwortung der sich bei den jeweiligen Themen aufgeworfenen Fragen allerdings nur eine untergeordnete Rolle spielen.

So kristallisierten bei den Versuchen mit den Heptaarsenidtrianionen in vielen Fällen bereits bekannte Verbindungen, oder die Verbindungen bestanden nur aus den eingesetzten

Edukten. Dies betrifft die in den nachfolgenden Abschnitten kurz beschriebenen Verbindungen (31) bis (36). Bei letzterer Verbindung handelt es sich um ein Cokristallisat von Hepta- und Undecaarsenidkäfig.

Bei den Verbindungen (37) und (38) handelt es sich um Salze der Acetyldicarbonsäure, deren Reaktivität gegenüber Heptapnictiden nicht nachgewiesen werden konnten. Das Diphenylacetylen/Diphenylethan-Cokristallisat (39) konnte aus Reduktionsexperimenten erhalten werden, welche die grundsätzliche Reduktionsfähigkeit des Diphenylacetylen nachweisen sollten. Durch die ähnliche Größe beider Moleküle konnten diese in einer Verbindung gemeinsam erhalten werden.

Tabelle 7.1 – Edukte und die zugehörigen Verhältnisse, die beim Auftreten der Nebenverbindungen zugegen waren

#	Edukte	stöch. Verh.
(31)	277.0 mg Cs ₃ As ₇ + 238 mg [18]Krone-6 + C ₂ H ₂	1:3:—
(32)	250.0 mg Cs ₃ As ₇ + 215 mg [18]Krone-6 + 145 mg C ₂ Ph ₂	1:3:3
(33)	250.0 mg Cs ₃ As ₇ + 215 mg [18]Krone-6 + 145 mg C ₂ Ph ₂	1:3:3
(34)	250.0 mg Rb ₃ As ₇ + 245 mg [18]Krone-6 + 171 mg C ₂ Ph ₂	1:3:3
(35)	250.0 mg Cs ₃ As ₇ + 215 mg [18]Krone-6 + 30 mg ZnPh ₂	1:3:0.5
(36)	250.0 mg Rb ₃ As ₇ + 254 mg [18]Krone-6 + 35 mg ZnPh ₂	1:3:0.5
(37)	250.0 mg Cs ₃ As ₇ + 215 mg [18]Krone-6 + 93 mg C ₂ (COOH) ₂	1:3:3
(38)	250.0 mg Rb ₃ As ₇ + 254 mg [18]Krone-6 + 110 mg C ₂ (COOH) ₂	1:3:3
(39)	178.0 mg C ₂ Ph ₂ + 40 mg K	1:1
(40)	250.0 mg PtCl ₂ + 208 mg N-Acetylglucosamin	1:1
(41)	250.0 mg Pd(en)Cl ₂ + 188 mg D-(+)-Glucuronsäure- δ -lacton	1:1
(42)	250.0 mg Pd(en)Cl ₂ + 233 mg N-Acetylglucosamin	1:1
(43)	250.0 mg Rb ₃ As ₇ + 254 mg [18]Krone-6 + 366 mg 2-Propinyl-triphenyl-phosphoniumbromid	1:3:3
(44)	nicht nachvollziehbar ¹	
(45)	nicht nachvollziehbar ¹	
(46)	bedingt nachvollziehbar ¹ , As + [K([18]Krone-6)][Co(An) ₂]	1:1

¹ genaue Einwaagen nicht mehr bestimmbar, da Altbestand

Die Verbindungen (40) bis (42) sind das Resultat von Versuchen, Kohlenhydrate als Liganden für Metallkationen einzusetzen, was aber misslang. Die große Affinität der Platin- und Palladiumkationen zum Amminliganden macht den Ligandentausch gegen ein Kohlenhydrat fast unmöglich. Dennoch sind die erhaltenen Verbindungen die einzigen Beispiele von Amminkomplexen des Platins und des Palladium, die im Festkörper keine weiteren Lösungsmittelmoleküle als den Liganden selbst aufweisen.

Die Alkalimetallhalogenid-Ammoniakate (43) bis (45) wurden im Falle des [Rb([18]Krone-6)]Br · 5 NH₃ aus Experimenten mit 2-Propinyl-triphenyl-phosphoniumbromid und Rb₃As₇

erhalten, bei den Verbindungen (44) und (45) lässt sich die Genese nicht mehr ermitteln, da sie aus der Hinterlassenschaft eines wenig dokumentierenden Studierenden stammten. Die Verbindung (46) entstammt dem Umsetzungsexperiment von F. Mutzbauer, in dem graues Arsen mit $[K([18]Krone-6)][Co(An)_2]$ (An = Anthracen) umgesetzt wurde. Abbildung 7.1 zeigt die Kristalle, die zur Strukturbestimmung herangezogen wurden.



Abbildung 7.1 – Dargestellt sind die Erscheinungsformen der beschriebenen Verbindungen (31) bis (46) von links oben nach rechts unten. Von der Verbindung, die auf dem IPDS gemessen wurde, existiert kein Bild.

7.2 $[Cs([18]Krone-6)]_3 As_7 \cdot 6 NH_3$ (31)

7.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und eingeleitetem gasförmigen C_2H_2 . Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rot-braun mit beige-braunem Bodensatz. Die Wand des Schlenkgefäßes war mit zahlreichen Kristallen bewachsen. Es wurde ein orange-bernsteinfarbener Kristall isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.2 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (31)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{72}N_6O_{18}As_7Cs_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1800.16
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 10.3551(4) \text{ \AA}$ $b = 14.6909(4) \text{ \AA}$ $c = 21.9151(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.386(2)^\circ$ $\beta = 89.148(3)^\circ$ $\gamma = 80.841(3)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	3280.7(2)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	2, 1.822
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.221	$F(000)$	1740.0
Kristallgröße [mm]	$0.28 \times 0.09 \times 0.06$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	2.90 – 24.41
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-25 \leq l \leq 22$		
Refl. all / indep.	22550 / 10703	R_{int}	5.77 %
Daten / Restr. / Par.	10703/0/655	Compl. (24.41°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.84 %, 10.26 %	GooF S	0.896
R_1, wR_2 (alle Daten)	7.63 %, 10.75 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	2.03 / -1.36

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.86 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex.solve` in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome an N1 und N2 konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden. Die

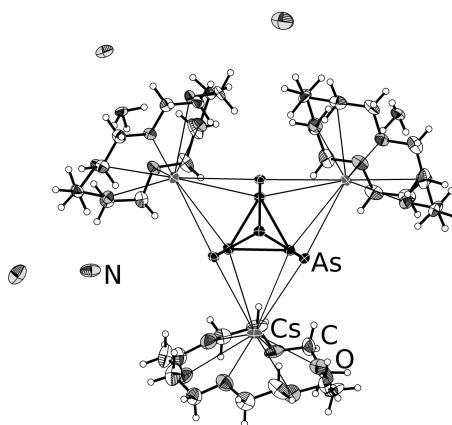


Abbildung 7.2 – Asymmetrische Einheit in (31). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 7.2) besteht aus einem Heptaarsenidtrianion As_7^{3-} , drei $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^{+}$ -Kationen und sechs Kristallammoniakmolekülen, von denen zwei (N1 & N2) direkt über Wasserstoffbrückenbindungen an die dem Alkalimetall abgewandte Seite des Kronenethers binden. Die Bindungen im Anion reichen von 2.3545(12) Å bis 2.5281(12) Å und sind in Tabelle 7.3 für alle Bindungen innerhalb des Anions aufgeführt.

Die Kationen liegen allesamt als Kronenetherkomplexe vor. Cs1 ist um 1.538(3) Å, Cs2 um 1.616(2) Å und Cs3 um 1.643(2) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Koordinationssphären der Kationen werden durch den Heptaarsenidkäfig abgesättigt.

Tabelle 7.3 – Ausgewählte Bindungslängen in (31)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As3, As1	2.4083(12)	As2, As7	2.3545(12)	As5, As4	2.3609(12)
As3, As6	2.3532(12)	As5, As6	2.5127(12)	As1, As4	2.4139(12)
As2, As1	2.4134(12)	As5, As7	2.5281(12)	As6, As7	2.5058(12)

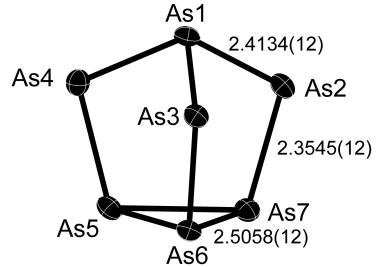


Abbildung 7.3 – Anion in (31). Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

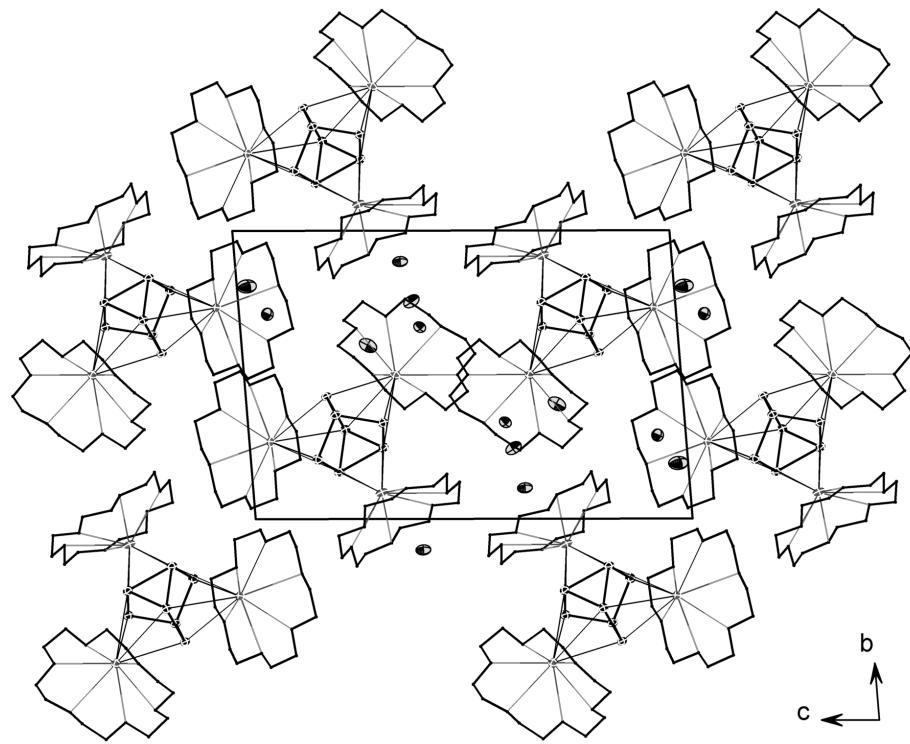


Abbildung 7.4 – Projektion der Elementarzelle entlang der kristallographischen a -Richtung. Die Kronenether sind im Stabmodell dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aufgrund der fehlenden H-Atome an den NH_3 -Molekülen lassen sich keine Aussagen über vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung machen. Der Blick auf die Elementarzelle in kristallographischer a -Richtung (siehe hierzu Abbildung 7.4) offenbart die Packung ganzer Kation-Anion-Einheiten.

7.3 $[\text{Cs}([\text{18}] \text{Krone-6})][\text{Cs}_2([\text{18}] \text{Krone-6})] \text{As}_7 \cdot 7 \text{NH}_3$ (32)

7.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen C_2Ph_2 . Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rot mit bräunlichem Bodensatz. Im Bodensatz waren vereinzelt brauchbare Kristalle auffindbar. Es wurde ein leuchtend oranges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.4 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (32)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{69}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{As}_7\text{Cs}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1571.03
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 9.92080(10) \text{\AA}$ $b = 19.2269(2) \text{\AA}$ $c = 27.2016(2) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.3340(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	5173.77(8)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 2.017
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	6.597	$F(000)$	3016.0
Kristallgröße [mm]	$0.40 \times 0.23 \times 0.19$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.01 – 30.51
hkl -Bereich			
$-14 \leq h \leq 14$			
$-27 \leq k \leq 27$			
$-38 \leq l \leq 38$			
Refl. all / indep.	129923 / 15769	R_{int}	4.00 %
Daten / Restr. / Par.	15769/1/562	Compl. (30.51°)	100 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.20 %, 4.91 %	GooF S	1.136
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.53 %, 5.02 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.62 / -0.64

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.4 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.70\AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen konnten in der Differenzfourierkarte lokalsiert und frei verfeinert

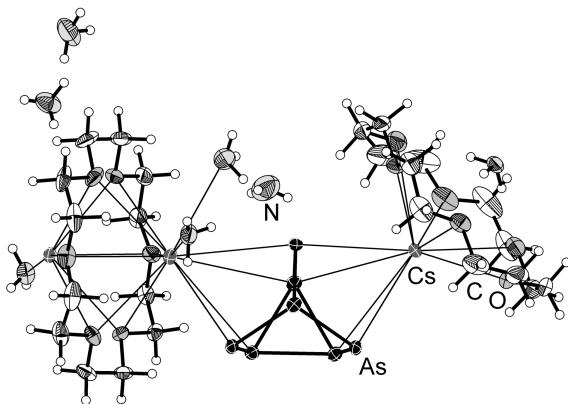


Abbildung 7.5 – Asymmetrische Einheit in (32). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

werden. Für das Atompaar N3/H3C wurde ein DFIX-Restraint mit 0.92 Å eingeführt. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.3.2 Strukturbeschreibung

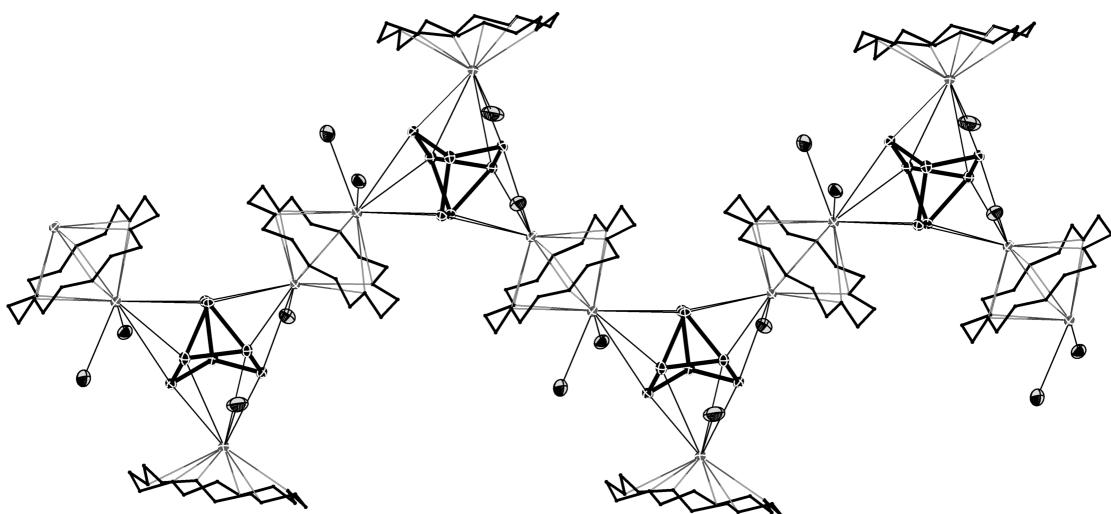


Abbildung 7.6 – Kette von Anionen und Kationenkomplexen. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 7.5) besteht aus einem Heptaarsenidtrianion As_7^{3-} , einem $[Cs([18]Krone-6)]^+$ -Kation, einen $[Cs_2([18]Krone-6)]^{2+}$ -Kation und sieben Kristallammoniakmolekülen. Dabei koordinieren die Ammoniakmoleküle N2, N3 und N7 klassisch an die freien Koordinationsstellen der Cäsiumkationen. Die Bindungslängen betra-

gen hierbei $3.312(3)$ Å, $3.376(4)$ Å und $3.425(3)$ Å. N1 ist über Wasserstoffbrückenbindungen an den Kronenether am Cs1 gekoppelt.

Das Heptaarsenidanion bildet zusammen mit dem $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})]^{2+}$ eine Kette, wobei ein $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^+$ die Kette beiderseits abschließt (siehe Abbildung 7.6). In Tabelle 7.5 sind die wichtigsten Bindungslängen zusammengefasst.

Tabelle 7.5 – Ausgewählte Bindungslängen in (32)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As4, As5	2.3482(3)	As2, As1	2.4088(3)	As6, Cs3 ¹	3.8014(3)
As4, As1	2.4081(3)	As3, As1	2.4015(3)	Cs3, N7	3.425(3)
As7, As3	2.3389(3)	As5, As6	2.5117(3)	Cs2, N2	3.312(3)
As7, As5	2.5261(3)	As4, Cs3 ¹	3.8215(3)	Cs2, N3	3.376(4)
As7, As6	2.5119(3)	As2, Cs3 ¹	3.7818(3)		
As2, As6	2.3434(3)	As5, Cs3 ¹	3.8184(3)		

¹ $1 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z$

Die zahlreichen Ammoniakmoleküle bilden eine Reihe an Wasserstoffbrückenbindungen aus. In Tabelle 7.6 sind die H-Brücken zusammengefasst. In der Gesamtheit stellen sie sich als typisch für Ammoniakate heraus.

Tabelle 7.6 – Wasserstoffbrückenbindungen in (32)

D	H	A	$d(\text{D}-\text{H})$ [Å]	$d(\text{H}-\text{A})$ [Å]	$d(\text{D}-\text{A})$ [Å]	$\angle(\text{D}-\text{H}-\text{A})$ [°]
N2	H2C	O10 ¹	0.78(5)	2.91(5)	3.485(3)	132(4)
N7	H7C	O7 ²	0.89(5)	2.90(5)	3.580(3)	134(4)
N6	H6C	N1 ³	0.88(4)	2.47(4)	3.349(4)	174(3)
N6	H6D	O12	0.74(4)	2.76(4)	3.417(4)	149(4)
N4	H4E	N3	0.88(10)	2.76(10)	3.581(7)	155(8)
N1	H1C	O6	0.83(4)	2.77(3)	3.324(3)	125(3)
N1	H1C	O5	0.83(4)	2.41(4)	3.203(3)	161(3)
N1	H1D	O1	0.84(4)	2.50(4)	3.338(3)	175(4)
N1	H1E	O4	0.86(4)	3.03(4)	3.596(3)	125(3)
N1	H1E	O3	0.86(4)	2.33(4)	3.191(3)	172(4)
N3	H3C	N4	0.93(2)	2.72(4)	3.581(7)	154(7)
N5	H5C	O5 ³	0.91(6)	2.62(6)	3.443(4)	151(5)
N5	H5E	O2 ⁴	0.91(7)	2.94(7)	3.557(5)	127(5)
N5	H5E	N6	0.91(7)	2.64(7)	3.434(5)	147(5)

¹ $1 + X, +Y, +Z$ ² $-1 + X, +Y, +Z$ ³ $2 - X, 1 - Y, 1 - Z$ ⁴ $1 - X, 1 - Y, 1 - Z$

7.4 $[Cs([18]Krone-6)]_3 As_7 \cdot 8 NH_3$ (33)

7.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus dem selben Ansatz, aus dem auch Verbindung (32) hervorging. Es wurden Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen C_2Ph_2 eingesetzt. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rot mit bräunlichem Bodensatz. Es wurde ein gelber Kristall isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.7 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (33)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{96}N_8O_{18}As_7Cs_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1852.37
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 10.2689(5) \text{ \AA}$ $b = 14.1042(7) \text{ \AA}$ $c = 25.6147(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.510(4)^\circ$ $\beta = 81.824(4)^\circ$ $\gamma = 71.884(4)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	3405.5(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	2, 1.806
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.033	$F(000)$	1816.0
Kristallgröße [mm]	$0.21 \times 0.06 \times 0.02$	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.01 – 26.37
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-17 \leq k \leq 17$ $-32 \leq l \leq 32$		
Refl. all / indep.	42474 / 13879	R_{int}	7.6 %
Daten / Restr. / Par.	13879/11/713	Compl. (26.37°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.62 %, 11.98 %	GooF S	1.019
R_1, wR_2 (alle Daten)	9.69 %, 13.81 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	2.08 / -1.41

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.7 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome an N1, N2, N3 und N4 konnten in der Differenzfourierkarte lokalsiert und frei verfeinert werden.

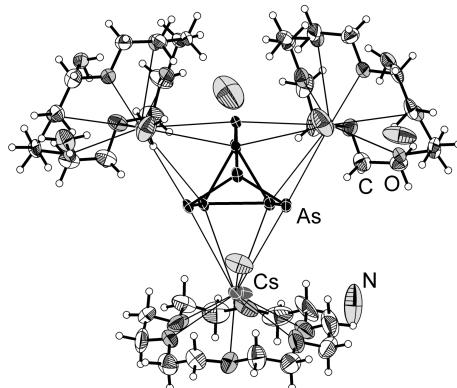


Abbildung 7.7 – Asymmetrische Einheit in (33). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es wurden DFIX-Restraints mit einer Länge von 0.92 Å für alle N-H-Bindungen eingeführt, mit Ausnahme von N4-H4C. Das Caesiumkation Cs3/Cs3A weist eine geringe Fehlordnung auf. Die beiden verfeinerbaren Positionen liegen 0.25(2) Å entfernt und sind zu 62 % und 38 % besetzt. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm *Platon* verlief negativ.

7.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 7.7) besteht aus einem Heptaarsenidtrianion As_7^{3-} , drei $[\text{Cs}([\text{18}] \text{Krone-6})]^{+}$ -Kationen und acht Kristallammoniakmolekülen, von denen zwei (N1 & N2) direkt über Wasserstoffbrückenbindungen an die dem Alkalimetall abgewandte Seite des Kronenethers binden. Dasselbe Motiv ist auch in der stark verwandten Verbindung (31) identifizierbar. Die Bindungen im Anion reichen von 2.3444(12) Å bis 2.5092(11) Å und sind in Tabelle 7.8 für alle Bindungen innerhalb des Anions aufgeführt. Sie sind im Mittel leicht kürzer, als dies bei (31) der Fall ist.

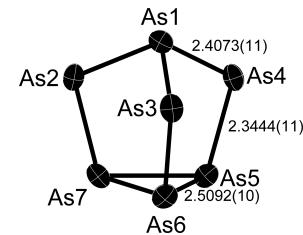


Abbildung 7.8 – Anion in (33). Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7.8 – Ausgewählte Bindungslängen in (33)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As2, As7	2.3497(12)	As7, As6	2.5078(11)	As1, As3	2.4056(11)
As2, As1	2.3986(11)	As4, As1	2.4073(11)	As3, As6	2.3447(12)
As7, As5	2.5091(11)	As4, As5	2.3444(12)	As5, As6	2.5092(11)

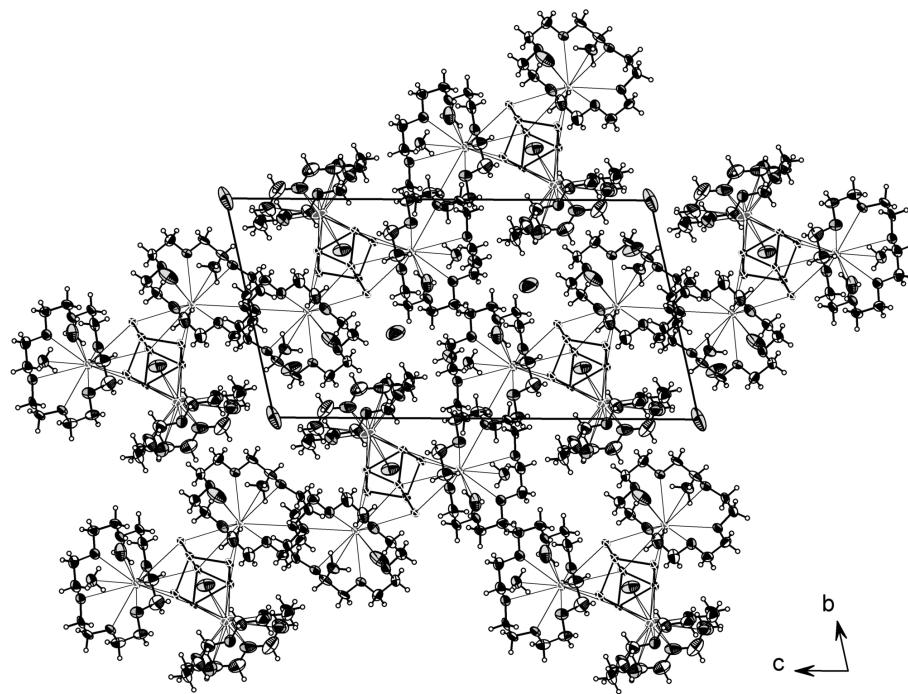


Abbildung 7.9 – Projektion der Elementarzelle entlang der kristallographischen a -Richtung. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kationen liegen allesamt als Kronenetherkomplexe vor. Cs1 ist um 1.672(2) Å, Cs2 um 1.644(2) Å und Cs3/Cs3A um 1.571(6) Å/1.544(8) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Koordinationssphären der Kationen werden durch den Heptaarsenidkäfig abgesättigt. Aufgrund der meist fehlenden Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen lassen sich keine sinnvollen Aussagen über vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung machen. Der Blick auf die Elementarzelle in kristallographischer a -Richtung ist in Abbildung 7.9 dargestellt.

7.5 $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_3 \text{As}_{11} \cdot 5 \text{NH}_3$ (34)

7.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Rb_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylacetylen C_2Ph_2 . Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rötlich mit beigem Bodensatz. Im Bodensatz und an der Wand des Reaktionsgefäßes waren vereinzelt Kristalle zu finden. Es wurde ein schwarzes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.9 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (34)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{87}\text{N}_5\text{O}_{18}\text{As}_{11}\text{Rb}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1958.63
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 20.0559(14) \text{ \AA}$ $b = 14.9743(10) \text{ \AA}$ $c = 23.6435(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109.938(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	6675.1(8)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.949
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	6.597	$F(000)$	3016.0
Kristallgröße [mm]	$0.31 \times 0.07 \times 0.05$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.07 – 22.72
hkl -Bereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-16 \leq k \leq 16$ $-25 \leq l \leq 25$		
Refl. all / indep.	37630 / 8884	R_{int}	14.37 %
Daten / Restr. / Par.	8884/0/641	Compl. (22.72°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	9.55 %, 24.07 %	Goof S	1.029
R_1, wR_2 (alle Daten)	15.32 %, 29.29 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.65 / -1.61

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.9 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.92 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Das Undecaarsenid-Anion weist Fehlordnung auf. Das Arsenatom As11 ist Teil beider Käfige. Die Besetzung beider Käfige beträgt 70 %/30 %. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und

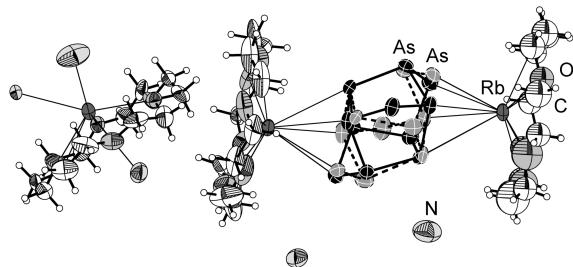


Abbildung 7.10 – Asymmetrische Einheit in (34). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Folgende Atompaare wurden mit EADP-Constraints versehen: As21/As1, C15/C16 und C17/C18. Die Atome des Kronenethers an Rb1 wurden isotrop verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.5.2 Strukturbeschreibung

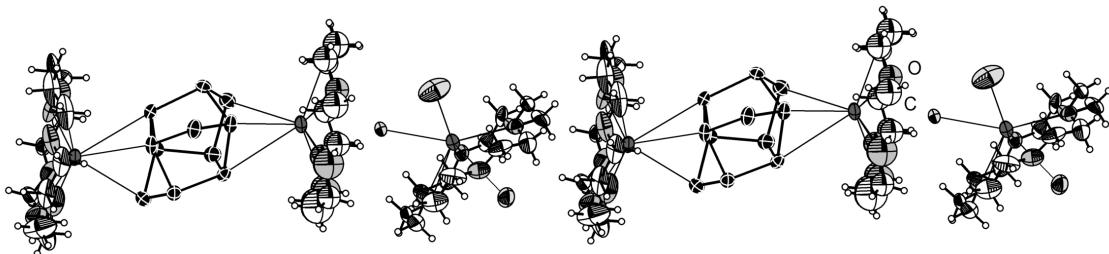


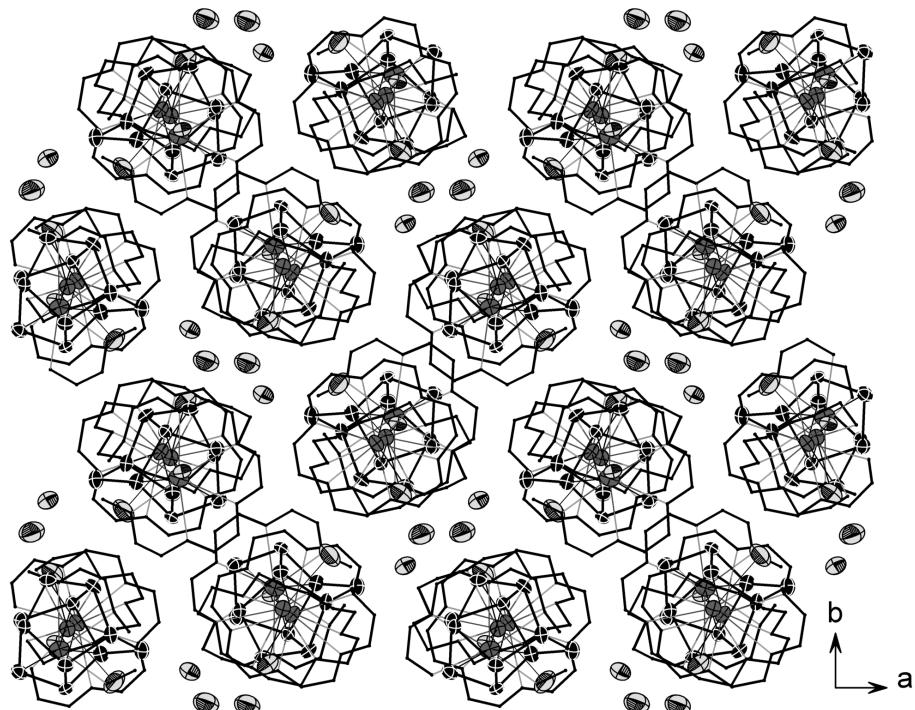
Abbildung 7.11 – Kette von Anionen und Kationenkomplexen. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 7.10) besteht aus einem Undecaarsenidtrianion As_{11}^{3-} , drei $[Rb([18]Krone-6)]^+$ -Kationen und fünf Kristallammoniummolekülen. Die Bindungslängen innerhalb des Anions sind in Tabelle 7.10 aufgeführt und liegen innerhalb des erwarteten Bereichs. Das Ammoniummolekül N1 koordiniert mit seinem freien Elektronenpaar an das Kation Rb3 und ist über die Wasserstoffatome via H-Brücken an den Kronenether am Cs1 gebunden. Durch diese Verbrückung entstehen eindimensional-unendliche Ketten, wie in Abbildung 7.11 dargestellt. Das Kation Rb1 ist um $1.206(9)$ Å, Rb2 um $1.024(7)$ Å und Rb3 um $1.172(6)$ Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt.

Die oben gezeigten eindimensional-unendlichen Stränge breiten sich entlang der kristallographischen *c*-Richtung aus. Durch den hohen sterischen Anspruch der [18]Krone-6-Moleküle kommt es in dieser Richtung zur Stapelbildung (Abbildung 7.12).

Tabelle 7.10 – Ausgewählte Bindungslängen in (34)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As4, As6	2.431(8)	As5, As2	2.379(5)	Rb1, As17	3.79(2)
As4, As5	2.405(7)	As3, As10	2.363(4)	Rb1, As3	3.525(3)
As4, As3	2.556(8)	As14, As15	2.336(10)	Rb1, As2	3.701(3)
As11, As8	2.480(6)	As14, As13	2.35(3)	Rb2, As11	3.816(2)
As11, As9	2.402(13)	As19, As16	2.369(11)	Rb2, As9	3.657(7)
As11, As1	2.495(4)	As19, As17	2.47(3)	Rb2, As7	3.686(3)
As11, As21	2.373(12)	As19, As21	2.418(14)	Rb2, As14	3.658(7)
As11, As12	2.429(16)	As18, As20	2.382(11)	Rb2, As12	3.605(10)
As11, As13	2.56(3)	As18, As17	2.25(2)	Rb2, As13	4.097(17)
As8, As7	2.381(5)	As18, As13	2.41(2)	Rb3, N1	3.162(13)
As8, As5	2.443(6)	As20, As21	2.372(12)	Rb3, N3	3.368(18)
As9, As6	2.437(14)	As15, As17	2.70(3)	Rb3, N2	3.19(2)
As9, As10	2.387(8)	As15, As12	2.508(16)	Rb1, N1 ¹	3.422(13)
As7, As6	2.376(4)	As16, As12	2.371(13)	Rb1 ² , N1	3.422(13)
As1, As3	2.444(5)	Rb1, As19	3.535(8)		
As1, As2	2.399(4)	Rb1, As20	3.746(7)		

¹ $+X, +Y, -1 + Z$ ² $+X, +Y, 1 + Z$ **Abbildung 7.12** – Projektion der Elementarzelle in kristallographischer c -Richtung. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.6 $[Cs([18]Krone-6)]_3 As_{11} \cdot 17 NH_3$ (35)

7.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylzink $ZnPh_2$. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rot mit heterogenem Bodensatz. Darin und an der Wand des Reaktionsgefäßes waren rubinrote Kristalle zu finden. Es wurde ein gut gewachsenes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.11 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (35)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{123}N_{17}O_{18}As_{11}Cs_3$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	2305.36
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 15.2091(3) \text{ \AA}$ $b = 16.8498(3) \text{ \AA}$ $c = 18.7882(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 70.901(2)^\circ$ $\beta = 67.5610(10)^\circ$ $\gamma = 81.7410(10)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	4204.37(14)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	2, 1.821
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.650	$F(000)$	2260.0
Kristallgröße [mm]	$0.27 \times 0.26 \times 0.09$	Kristallfarbe	rubinrot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.12 – 26.37
hkl -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-21 \leq k \leq 21$ $-23 \leq l \leq 23$		
Refl. all / indep.	60638 / 17149	R_{int}	3.96 %
Daten / Restr. / Par.	17149/0/745	Compl. (26.37°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	3.79 %, 9.15 %	Goof S	1.055
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.49 %, 9.60 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.79 / -0.95

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 7.11 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXT** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Das Undecaarsenid-Anion weist in dieser Verbindung keine Fehlordnung auf. Die Kronenether um die Kationen Cs1 und Cs3 zeigen Fehlordnung in Form einer Rotation um die Ringebenennormale. Die Besetzung des Kronenethers an Cs1 beträgt 51 %/49 %, die des Kronenethers an Cs3 43 %/57 %. Die Auslenkungsparameter

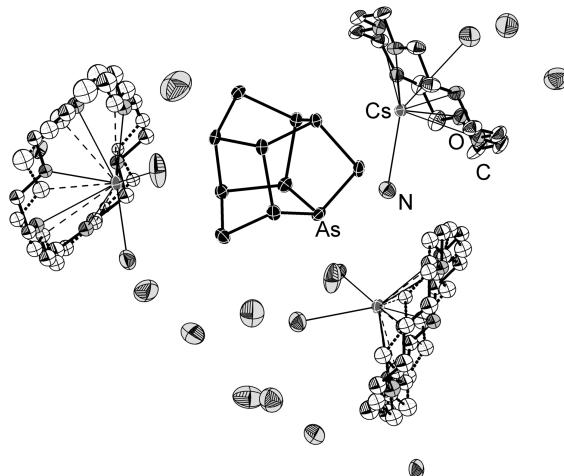


Abbildung 7.13 – Asymmetrische Einheit in (35). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

der fehlgeordneten Moleküle wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern und an den Atomen N1 bis N4 wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Eine Konstruktion an den anderen N-Atomen war nicht möglich und eine Lokalisierbarkeit in der Differenzfourierkarte nicht gegeben. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm Platon verlief negativ.

7.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Undecaarsenidtrianion, drei $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen und 17 Kristallammoniakmolekülen. Damit ist der Ammoniakgehalt vergleichsweise hoch. Die asymmetrische Einheit und die Formeleinheit liegt in der Zelle zweimal vor.

Das Anion ist im gegebenen Fall nicht fehlgeordnet und ist aus molekülstruktureller Sicht unauffällig gegenüber der in der Literatur bekannten Exemplare.^[138] Das Anion ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Die Bindungslängen bewegen sich im Bereich zwischen 2.3622(7) Å und 2.4723(7) Å. Die individuellen Bindungslängen sind in Tabelle 7.12 zusammengefasst. Das Undecaarsenidion ist von drei Kationen umgeben. Die Haptizität des Anions ist im vorliegenden Fall nicht eindeutig festlegbar. Die Koordination zum Cs2 erfolgt η^1 -artig ($d(\text{As}3-\text{Cs}2) = 4.1043(5)$ Å), die zum Cs3 kann als η^3 -artig aufgefasst werden ($d(\text{As}10-\text{Cs}3) = 4.4055(6)$ Å, $d(\text{As}2-\text{Cs}3) = 4.0892(6)$ Å und

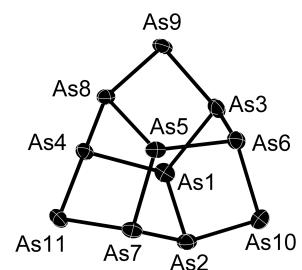


Abbildung 7.14 – Anion in (35). Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$d(As7-Cs3) = 3.9945(6)$ Å und die zum Cs1 als η^2 -artig ($d(As9-Cs1) = 3.7559(6)$ Å und $d(As4-Cs1) = 3.8826(6)$ Å). Die Kationen liegen als klassische Kronenetherkomplexe vor. Cs1 ist um 1.4262(15) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt, Cs2 um 1.544(3) Å und Cs3 um 1.651(3) Å.

Tabelle 7.12 – Ausgewählte Bindungslängen in (35)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As8, As4	2.4309(6)	As5, As7	2.4520(6)	As3, As1	2.4723(7)
As8, As5	2.4617(7)	As5, As6	2.4615(7)	As3, As6	2.4302(7)
As8, As9	2.3800(7)	As7, As2	2.4313(7)	As2, As1	2.4611(7)
As4, As1	2.4707(7)	As7, As11	2.3622(7)	As2, As10	2.3822(7)
As4, As11	2.3760(7)	As9, As3	2.3778(8)	As6, As10	2.3795(8)

Die Ammoniakmoleküle N1 bis N4 koordinieren unmittelbar an freie Koordinationsstellen der Kationen. Durch die größere Ausdehnung des Undecaarsenids verglichen mit dem Heptaarsenid ergeben sich zwischen den Kronenethern Kavitäten, die in dieser Verbindung mit Kristallammoniakmolekülen belegt sind. Der eher unpolare Charakter der Kronenetherperipherie mag ein Grund für die Unauffindbarkeit der Ammoniakwasserstoffatome sein.

7.7 $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_6 \text{As}_7 \cdot \text{As}_{11} \cdot 15.5 \text{NH}_3$ (36)]

7.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Rb_3As_7 , [18]Krone-6 und Diphenylzink ZnPh_2 . Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rostrot mit heterogenem Bodensatz, der ins Dunkelbraune neigte. An der Wand des Reaktionsgefäßes waren schwarze Kristalle zu finden. Es wurde ein stäbchenförmiges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.13 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (36)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{190.5}\text{N}_{15.5}$ $\text{O}_{36}\text{As}_{18}\text{Rb}_6$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2305.36
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 17.3682(4)$ Å $b = 34.2367(7)$ Å $c = 25.0906(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.081(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	14589.2(7)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	4, 1.690
μ [mm ⁻¹]	6.114	$F(000)$	7340.0
Kristallgröße [mm]	0.58 × 0.12 × 0.09	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.04 – 25.35
hkl -Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-40 \leq k \leq 41$ $-30 \leq l \leq 30$		
Refl. all / indep.	92613 / 26624	R_{int}	7.26 %
Daten / Restr. / Par.	26624/0/984	Compl. (25.35°)	100 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	7.55 %, 17.20 %	GooF S	1.085
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.93 %, 19.03 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.49 / -0.91

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 7.13 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.83 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Das Undecaarsenid- und das Heptaarsenid-Anion weisen in dieser Verbindung keine Fehlordnung auf. Die Kronenether um die Kationen Rb₄ und Rb₆/Rb₆A zeigen Fehlordnung in Form einer Rotation um die Ringebenennor-

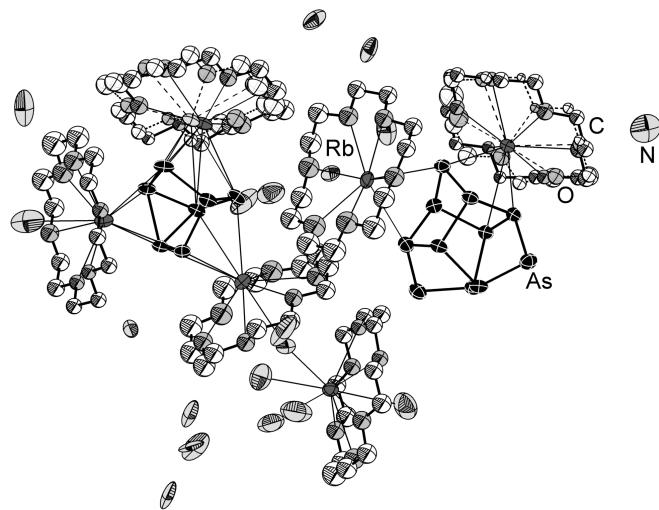


Abbildung 7.15 – Asymmetrische Einheit in (36). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

male. Die Besetzung des Kronenethers an Rb₄ beträgt 66 %/34 %, die des Kronenethers an Rb₆/Rb₆A 61 %/39 %. Die Auslenkungsparameter aller Kronenether wurden isotrop verfeinert. Das Atom Rb₆/Rb₆A weist Fehlordnung mit einer Besetzung von 61 %/39 % auf. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Eine Konstruktion an den anderen N-Atomen war nicht möglich und eine Lokalisierbarkeit in der Differenzfourierkarte nicht gegeben. Die N-Atome N₁ – N₄, N₁₅ – N₁₈ und N₂₀ liegen halbbesetzt vor. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.7.2 Strukturbeschreibung

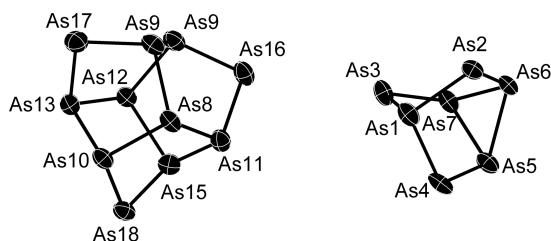


Abbildung 7.16 – Das Undeca- und Heptaarsenid-Anion. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Heptaarsenidanion, ein Undecaarsenidanion, sechs $[Rb([18]Krone-6)]^+$ -Kationen, sowie 15.5 Kristallammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit ist in der Elementarzelle viermal vorhanden.

Die Anionen (siehe Abbildung 7.16) weisen die gewohnten Bindungslängen auf, die auch bei den vorherig beschriebenen Verbindungen gefunden wurden. Es sei an dieser Stelle auf die Tabelle 7.14 hingewiesen, die eine Zusammenfassung der As-As-Bindungen enthält. Das Heptaarsenid koordiniert η^4 -artig an drei Rubidiumkationen, das Undecaarsenid weist hingegen nur zwei direkte Kontakte zu den Kationen auf.

Die Kationen liegen allesamt von Kronenethermolekülen chelatisiert vor. Durch den hohen Raumanspruch der Komplexe kommt es in der Kristallstruktur zu zahlreichen Kavitäten, die durch Ammoniakmoleküle besetzt werden. Dass es sich hierbei primär um die Besetzung von Leerräumen im Raum handelt, die nicht von starken Wechselwirkungen mit anderen molekularen Entitäten geprägt ist, äußert sich in der starken Unterbesetzung der Ammoniakmoleküle.

Tabelle 7.14 – Ausgewählte Bindungslängen in (36)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
As12, As15	2.4792(16)	As7, As3	2.3600(16)	As1, As4	2.4094(18)
As12, As13	2.4788(15)	As5, As4	2.3683(15)	As1, As3	2.4243(16)
As12, As14	2.4689(16)	As18, As15	2.3964(16)	As10, As13	2.4432(16)
As6, As2	2.3688(15)	As18, As10	2.3802(17)	As13, As17	2.3865(17)
As6, As7	2.5155(15)	As8, As10	2.4603(15)	As11, As16	2.3807(17)
As6, As5	2.5165(15)	As8, As11	2.4641(17)	As14, As9	2.4459(17)
As2, As1	2.4241(15)	As8, As9	2.4717(17)	As14, As16	2.3823(18)
As7, As5	2.5221(18)	As15, As11	2.4529(17)	As9, As17	2.3841(18)

Das gleichzeitige Auftreten von As_7^{3-} und As_{11}^{3-} in einer Verbindung ist nicht ungewöhnlich, da sich die beiden Käfige bekanntermaßen in Lösung ineinander umwandeln.^[115] Demgegenüber steht allerdings die Tatsache, dass die tatsächliche Beobachtbarkeit nicht üblich ist. Da das Undecaarsenid höher oxidiert ist, als dies beim Heptaarsenid der Fall ist, lässt sich als Elektronenakzeptor das formal vorhandene Zn^{2+} annehmen. Selbst wenn eine quantitative Oxidation nicht gegeben ist, was die Zinkkomplexe belegen, so kann das Kation dennoch die Lage der Speziesverteilung von Hepta- und Undecaarsenid beeinflussen. Dafür spricht die Tatsache, dass diese Form der Cokristalle bislang nur aus Ansätzen isolierbar war, in denen Zinkkationen vorhanden waren.

7.8 $[Cs([18]Krone-6)(NH_3)]_2 C_4O_4 \cdot 9 NH_3$ (37)

7.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Cs_3As_7 , [18]Krone-6 und Acetylenedicarbonsäure $C_2(COOH)_2$. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war hellrot mit braunem Einschlag und es zeigte sich heterogener Bodensatz, der ins Braune neigte. An der Wand des Reaktionsgefäßes waren farblose Kristalle zu finden. Es wurde ein stäbchenförmiges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.15 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (37)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{14}H_{39}N_{4.5}O_8Cs$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	531.40
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Elementarzelle	$a = 17.6637(7) \text{ \AA}$ $b = 10.1722(5) \text{ \AA}$ $c = 26.6901(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.311(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	4756.7(4)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	8, 1.484
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.600	$F(000)$	2188.0
Kristallgröße [mm]	$0.51 \times 0.13 \times 0.10$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\lambda [\text{\AA}]$	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.97 – 26.34
hkl -Bereich	$-20 \leq h \leq 22$ $-12 \leq k \leq 11$ $-33 \leq l \leq 28$		
Refl. all / indep.	7844 / 4803	R_{int}	3.62 %
Daten / Restr. / Par.	4803/0/257	Compl. (26.34°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.08 %, 8.55 %	GooF S	1.019
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.61 %, 9.30 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.73 / –0.58

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 7.15 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **Superflip** in der Raumgruppe $C2/c$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Der Kronenether ist fehlgeordnet und die Fehlordnung entspricht einer Rotation um die Ringebenennormale. Die Besetzung der beiden Positionen ist mit 48 %/52 % gegeben. Die Auslenkungsparameter der Kronenetheratome

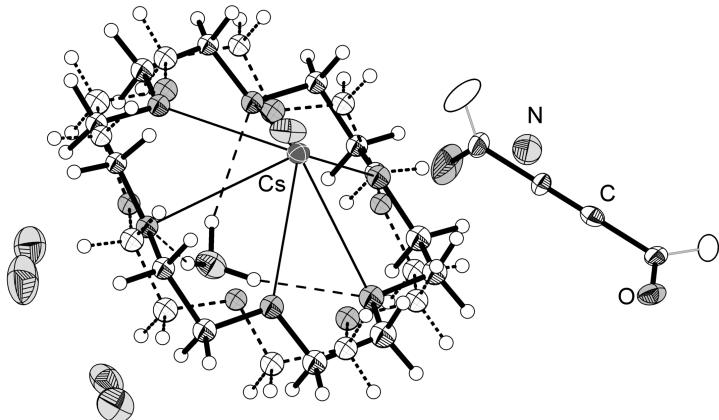


Abbildung 7.17 – Asymmetrische Einheit in (37). Fehlgeordnete Kronenetherteile sind gestrichelt dargestellt, ebenso die H-Brücken. Das Acetylendicarboxylat wird durch Symmetrie vervollständigt und ist schematisch als Ganzes angedeutet. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

wurden isotrop verfeinert. Das Stickstoffatom N2 ist halb besetzt, die Atome N3/N3B und N4/N4B sind fehlgeordnet und weisen eine Besetzung von 47 %/53 % auf. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.8.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beeinhaltet ein halbes Acetylendicarboxylat, einen $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)]^+$ -Kationenkomplex und 3.5 Kristallammoniakmoleküle. Damit besteht eine chemische sinnvolle Formeleinheit aus zwei asymmetrischen Einheiten und Z' ist damit 0.5.

Das Anion ist durch Deprotonierung der dem Ansatz zugesetzten Acetylendicarbonsäure entstanden. Die nach dem Erhalt der Verbindung und dem dadurch manifestierten Fehlschlag der geplanten Reaktion des Heptaarsenids mit dem Alkin induzierten weitergängen Überlegungen legen nahe, dass der Einsatz solch stark aciden Substanzen nicht von Erfolg gekrönt sein kann, da durch die Protonierung der in Lösung vorhandenen Heptapnictide, diese als Reaktionspartner nicht mehr zur Verfügung stehen.

Das Anion ist linear bezüglich der Kohlenstoffatome. Die C-C-Dreifachbindung hat eine Länge von $1.200(8)$ Å, die Bindung

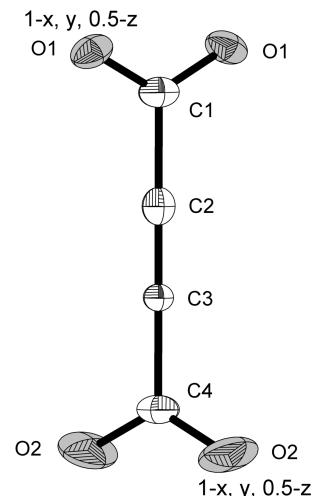


Abbildung 7.18 – Anion in (37). Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

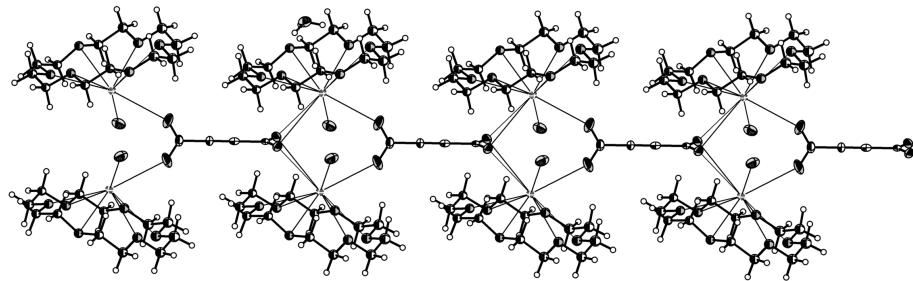


Abbildung 7.19 – Bildung von Ketten durch Verbrückung von Kationenkomplexe durch Anionen. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

gen zu den Carboxylatgruppen sind $1.465(8)$ Å lang. Das Kation Cs^+ liegt als Kronenetherkomplex $[Cs([18]Krone-6)(NH_3)]^+$ vor. Die Bindungslänge des Stickstoffatoms zum Kation beträgt $3.368(4)$ Å. Das Anion ist durch einen direkten Ion-Ion-Kontakt an das Kation gebunden. Dabei weist ein Kation zwei Kontakte zu Anionen auf. Durch die zwei endständigen Carboxylatgruppen kommt es zu einer Ausbildung von eindimensional unendlichen Strängen (siehe hierzu Abbildung 7.19). Die Stränge laufen

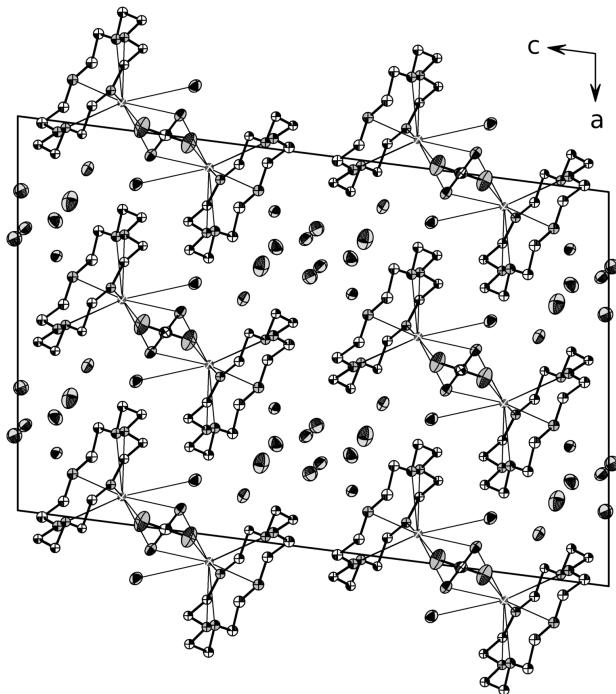


Abbildung 7.20 – Projektion der Elementarzelle in kristallographischer b -Richtung. Die Wasserstoffatome, sowie ein fehlgeordneter Teil des Kronenethers sind nicht dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

in Richtung der kristallographischen b -Richtung. Die zwischen den Strängen auftretenden

Freiräume sind durch Kristallammoniakmoleküle belegt. Die Fehlordnung und die nicht vollständige Besetzung der Ammoniakmoleküle ist auch hier auf die eher geringen Wechselwirkungen mit den übrigen Molekülen zurückzuführen, da die stärkeren Wechselwirkungen innerhalb der Stränge zu beobachten sind. Abbildung 7.20 zeigt die Projektion der Elementarzelle in kristallographischer *b*-Richtung.

7.9 $[Rb([18]Krone-6)] NH_4 C_4O_4 \cdot 2 NH_3$ (38)

7.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Rb_3As_7 , [18]Krone-6 und Acetylenedicarbonsäure $C_2(COOH)_2$. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rot-braun und zeigte einen beigen Bodensatz, der allerdings recht inhomogen ausgeprägt war. An der Wand des Reaktionsgefäßes waren farblose Kristalle zu finden. Es wurde ein stäbchenförmiges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.16 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (38)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{16}H_{34}N_3O_{10}Rb$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	513.93
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
Elementarzelle	$a = 28.6370(12) \text{ \AA}$ $b = 10.7413(5) \text{ \AA}$ $c = 7.5795(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	2331.44(17)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	4, 1.464
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	2.177	$F(000)$	1072.0
Kristallgröße [mm]	$1.15 \times 0.26 \times 0.22$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [$^\circ$]	3.79 – 25.68
hkl -Bereich	$-34 \leq h \leq 34$ $-13 \leq k \leq 12$ $-9 \leq l \leq 9$		
Refl. all / indep.	26091 / 4366	R_{int}	7.24 %
Daten / Restr. / Par.	4366/7/311	Compl. (25.68°)	99 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.31 %, 10.72 %	GooF S , Flack	1.046, -0.010(8)
R_1, wR_2 (alle Daten)	4.95 %, 11.16 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.61 / -0.65

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 7.16 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.82 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **ShelXS** in der chiralen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Für folgende Atompaare wurde ein DFIX-Restraint mit 0.92 \AA eingeführt: N3/H3B, N3/H3C, N3/H3A, N2/H2C, N2/H2A, N2/H2B. Die Wasserstoffatome am Kronenether wurden geometrisch konstruiert und mittels Rei-

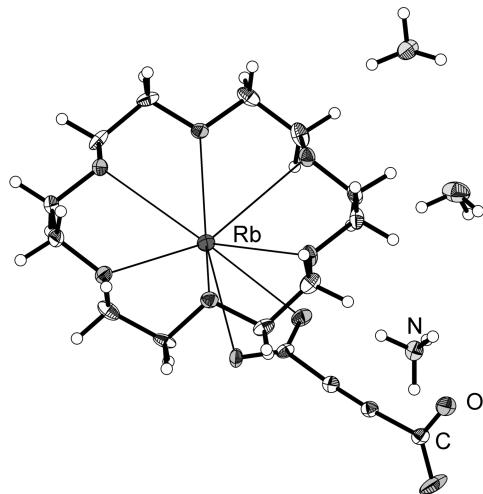


Abbildung 7.21 – Asymmetrische Einheit in (38). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

termodell verfeinert. Die H-Atome an den Ammoniakmolekülen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.9.2 Strukturbeschreibung

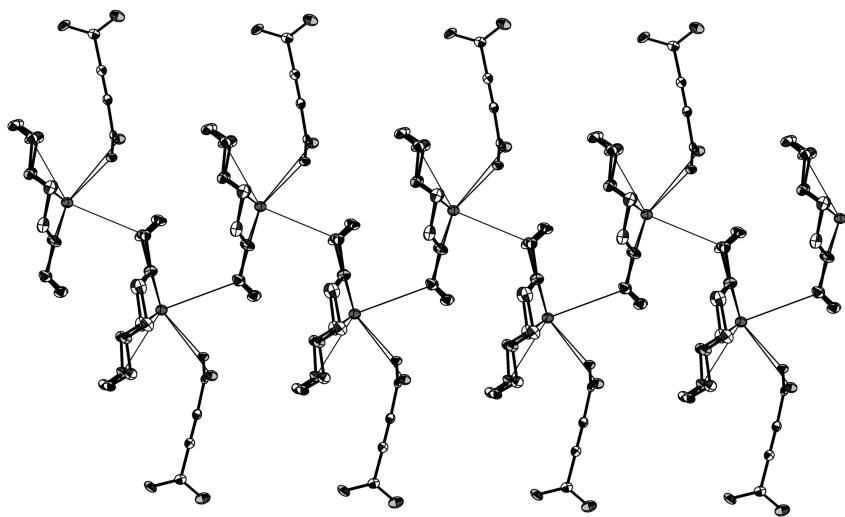


Abbildung 7.22 – Bildung einer eindimensional-unendlichen Kette. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Acetylendicarboxylat, einem $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationkomplex, einem Ammoniumion, sowie zwei Kristallammoniakmoleküle. Das An-

ion $C_2(COO)_2$ ist in der asymmetrischen Einheit vollständig enthalten. Z beträgt 4 und Z' ist folglich 1.

Wie in Verbindung (37) ist das Anion durch Deprotonierung der Acetylendicarbonsäure entstanden. Hierbei gelten analog die gleichen Einsichten wie bei der vorher beschriebenen Verbindung. Die Dreifachbindung im Anion besitzt eine Bindungslänge von 1.203(8) Å und die Bindungen zu den Carboxylatgruppen betragen 1.474(9) Å und 1.478(8) Å.

Das Kation wird durch ein [18]Krone-6-Molekül chelatisiert und die freie Koordinationsstelle am Rb^+ wird durch eine Carboxylatgruppe des Säureanions koordiniert. Die Bindungslängen der COO^- -Gruppe zum Kation betragen 3.312(4) Å und 2.811(4) Å. Die Carboxylatgruppe sättigt das Kation nicht vollständig ab, weshalb eine Koordinationsstelle von einem benachbarten Kronenethermolekül belegt wird. Dies führt zur Bildung eindimensional-unendlicher Ketten, wie in Abbildung 7.22 gezeigt.

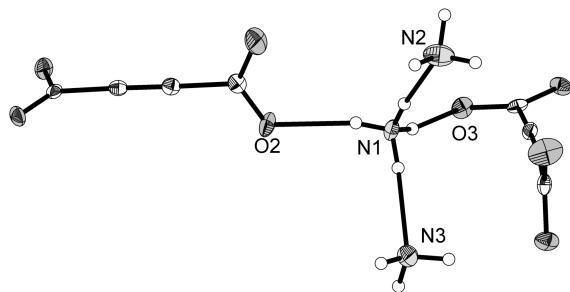


Abbildung 7.23 – Umgebung des Ammoniumions. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Abbildung 7.23 ist die direkte Umgebung des in der Struktur vorkommenden Ammoniumions dargestellt. Dabei gelten folgende Bindungslängen: $d(N1-N2) = 2.976(9)$ Å, $d(N1-N3) = 2.959(9)$ Å, $d(N1-O2) = 2.752(7)$ Å und $d(N1-N2) = 2.840(7)$ Å.

7.10 $(C_{14}H_{10})_3 \cdot C_{14}H_{14}$ (39)

7.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Diphenylacetylen und Kalium. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war zunächst aufgrund des Alkalimetalls blau, danach farblos. Des Weiteren fand sich weißer Bodensatz. An der Wand des Reaktionsgefäßes waren farblose Kristalle zu finden. Es wurde ein blättenförmiges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.17 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (39)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{28}H_{22}$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	358.45
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 15.1057(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 5.7336(4)$ Å	$\beta = 113.349(9)^\circ$	
	$c = 12.8374(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	1020.80(14)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 1.166
μ [mm ⁻¹]	0.066	$F(000)$	380.0
Kristallgröße [mm]	0.17 × 0.12 × 0.01	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	2.94 – 23.79
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-6 \leq k \leq 6$ $-14 \leq l \leq 14$		
Refl. all / indep.	8632 / 1563	R_{int}	6.34 %
Daten / Restr. / Par.	1563/0/184	Compl. (23.79°)	100 %
$R_1, wR_2[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.26 %, 10.00 %	GooF S	1.083
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.34 %, 10.59 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.14 / –0.14

Die röntgenographische Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels Multiscan-Methode. Tabelle 7.17 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte lediglich bis 0.88 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **Superflip** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung wurde mit **ShelXL** durchgeführt. Alle Wasserstoffatome konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden. Da auf einer kristallographischen Position sowohl ein Diphenylacetylen- als auch ein Diphenylethanmolekül liegt, wurde das Atom C14/C14A gesplittet, wobei jedes Atom halb besetzt ist. Damit ergibt sich die Zu-

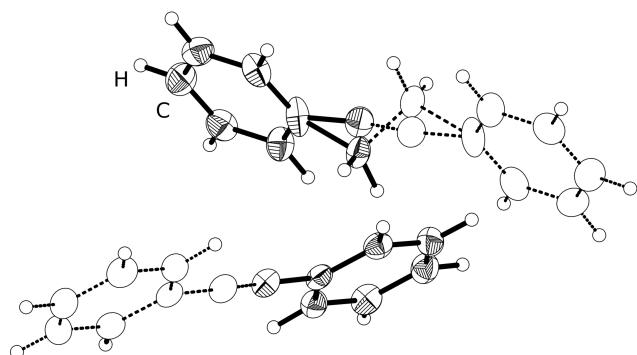


Abbildung 7.24 – Asymmetrische Einheit in (39). Die gestrichelt eingezeichneten Teile gehören nicht zur asymmetrischen Einheit, sind aber zum Erhalt chemischer Sinnhaftigkeit dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sammensetzung $(C_{14}H_{10})_3 \cdot C_{14}H_{14}$. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.10.2 Strukturbeschreibung

Die Geometrie des Diphenylacetylens (DPA) ist in der Regel planar, was auch aus DFT-Rechnungen hervorgeht.^[139] Der Raumspruch ist dabei sehr ähnlich dem des Diphenylethans (DPE). Durch die Reduktion des DPA mit Kalium entsteht eine Mischung beider Moleküle. Der vorliegende Fall stellt ein Cokristallisat beider Formen dar, wobei der Anteil an DPE bei 25 % liegt. Die asymmetrische Einheit beinhaltet 1.5 DPA- und 0.5 DPE-Moleküle. Die Phenylreste sind dabei allerdings nicht unterscheidbar (siehe Abbildung 7.24).

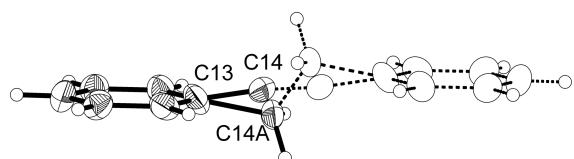


Abbildung 7.25 – Diphenylacetylen. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Bindungslängen $d(C13-C14)$ und $d(C13-C14A)$ betragen $1.381(8)$ Å und $1.620(7)$ Å. Der Winkel $\angle(C13-C14-C14')$ ist $174.0(9)^\circ$ und der Winkel $\angle(C13-C14A-C14A')$ ergibt sich zu $107.9(6)^\circ$. Der nicht vollständig gestreckte Winkel des DPA dürfte hierbei allerdings darauf zurückzuführen sein, dass sowohl DPA als auch DPE auf einer Position zu verfeinern sind.

7.11 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (40)

7.11.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Platindichlorid PtCl_2 und *N*-Acetylglucosamin.^[140] Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war farblos. Ein Bodensatz war nicht vorhanden. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten nach einigen Wochen farblose Kristalle. Es wurde ein stäbchenförmiges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.18 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (40)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{N}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Pt}$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	402.26
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 7.6641(2) \text{ \AA}$ $b = 10.1601(3) \text{ \AA}$ $c = 8.7797(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.975(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	671.15(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	2, 1.991
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	10.825	$F(000)$	384.0
Kristallgröße [mm]	$0.20 \times 0.10 \times 0.10$	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [°]	3.10 – 26.37
hkl -Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-10 \leq l \leq 10$		
Refl. all / indep.	14167 / 1368	R_{int}	2.17 %
Daten / Restr. / Par.	1368/0/100	Compl. (26.37°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.87 %, 2.02 %	GooF S	1.119
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.97 %, 2.06 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.44 / -0.29

Die Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (Gemini Ultra, Ruby-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.18 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Alle Wasserstoffatome konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden und wurden frei verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

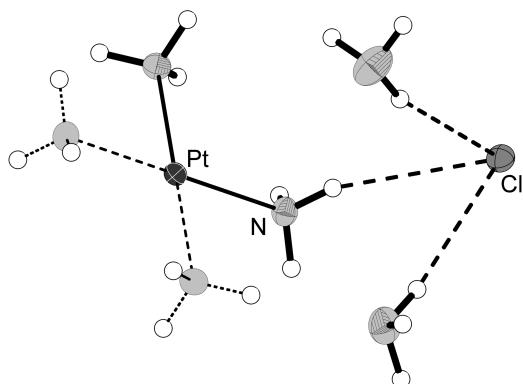


Abbildung 7.26 – Die gestrichelt gezeichneten Teile sind nur der chemischen Sinnhaftigkeit halber eingezeichnet. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.11.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 7.26) beinhaltet einen halben $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplex, ein Chloridanion, sowie vier Ammoniakmoleküle. Das Platin-Kation wird von vier Ammoniakmolekülen koordiniert und bildet einen homoleptischen, quadratisch planaren Komplex. Die Platin-Stickstoffbindungen betragen $2.0471(16)$ Å bzw. $2.0519(15)$ Å. Dies steht in recht guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen, die Smolentsev et al. beschreiben.^[141] Die N–Pt–N-Winkel betragen $89.24(6)^\circ$ und $90.76(6)^\circ$ und innerhalb des Komplexes zeigen die gegenüberliegenden Liganden eine gestaffelte Konformation. Das Chloridanion zeigt neun direkte Kontakte zu Wasserstoffatomen von Ammoniakmolekülen, die einerseits als Komplexliganden und andererseits als Kristallammoniakmoleküle vorliegen. Daraus ergibt sich ein ausgedehntes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abbildung 7.27 und 7.28). Die N–H···Cl-Bindungswinkel bewegen sich zwischen $154(2)^\circ$ und $173(2)^\circ$ und die N–H···Cl-Bindungen liegen zwischen $2.42(2)$ Å und $2.82(5)$ Å. Die beiden auftretenden N–H···N-Brücken sind nahezu linear mit Bindungswinkeln zwischen $187(2)^\circ$ und $178.1(19)^\circ$ und die Bindungslängen signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Stickstoff und Wasserstoff. Dies kann als starker Beleg dafür gesehen werden, dass die Anordnung der Moleküle innerhalb der Struktur deutlich vom Energiebeitrag der Wasserstoffbrücken getrieben wird.^[2,142]

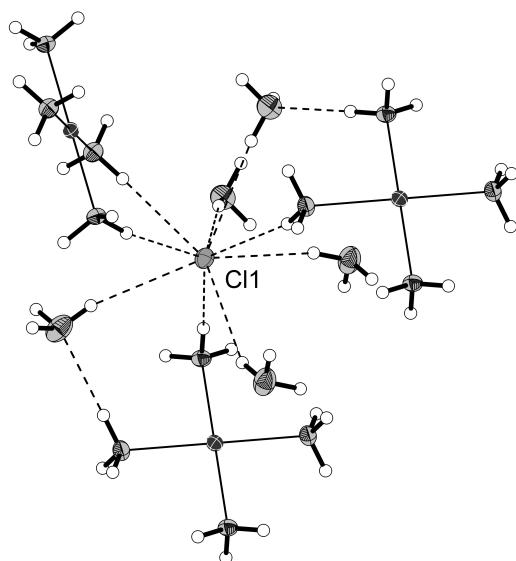


Abbildung 7.27 – Anion in (40). Gezeigt ist die unmittelbare Umgebung und die ausgeprägten H-Brücken. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

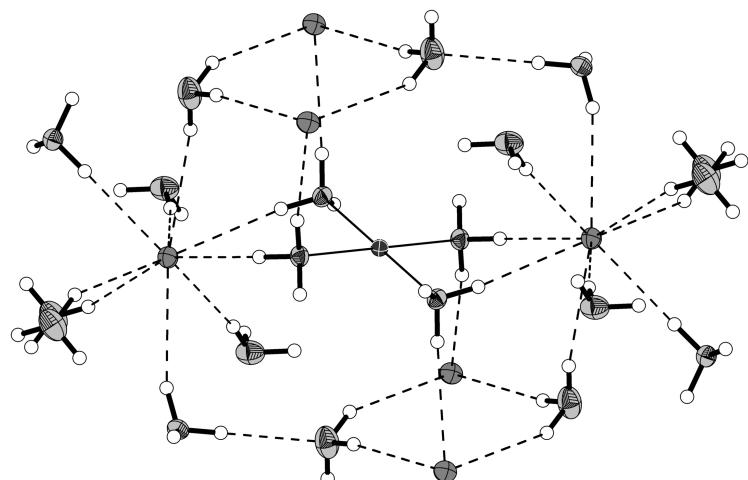


Abbildung 7.28 – Die Bildung eines ausgedehnten H-Brückennetzwerks ist zentraler Bestandteil der Struktur. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.12 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 4NH_3$ (41)

7.12.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Pd(en)Cl₂ und D-(+)-Glucuronsäure- δ -lacton.^[143] Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war farblos. Ein Bodensatz von nicht vorhanden. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten nach einigen Wochen farblose Kristalle. Es wurde ein stäbchenförmiges Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.19 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (41)

Kristallographische Daten			
Summenformel	N ₈ H ₂₄ Cl ₂ Pd	molare Masse [g/mol]	313.57
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Elementarzelle	$a = 7.6856(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 10.1505(7)$ Å	$\beta = 100.384(7)^\circ$	
	$c = 8.7170(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	668.90(8)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	2, 1.557
μ [mm ⁻¹]	1.760	$F(000)$	320.0
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.20 × 0.20	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [°]	3.11 – 25.67
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-10 \leq l \leq 10$		
Refl. all / indep.	2418 / 1266	R_{int}	3.37 %
Daten / Restr. / Par.	1266/0/100	Compl. (26.37°)	99 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.66 %, 5.37 %	GooF S	1.055
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.38 %, 5.81 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.45 / -0.55

Die Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (Gemini Ultra, Ruby-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.19 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.82 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe P2₁/n. Die Verfeinerung wurde mit `She1XL` durchgeführt. Alle Wasserstoffatome konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden und wurden frei verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwilligung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

7.12.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zu der vorher beschriebenen Verbindung (40). Es gelten für die strukturellen Details dieselben Aussagen, weshalb an dieser Stelle keine Abbildungen gezeigt werden, da sie von den vorhergehenden nicht unterscheidbar wären.

Dennoch sollen hier die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln erläutert werden. Die Pd-N-Bindungslängen liegen zwischen 2.032(3) Å und 2.048(3) Å. Die Winkel $\angle(\text{N}-\text{Pd}-\text{N})$ betragen 88.59(13)° und 91.41(13)°. Die N–H \cdots Cl-Bindungswinkel betragen 148(3)° und 175(3)°. Die N–H \cdots Cl-Bindungslängen werden zu 2.48(5) Å und 2.83(3) Å gemessen. Die beiden N–H \cdots N-Brücken sind nahe an 180° mit Winkeln von 163(3)° und 170(3)°.

7.13 $\{[\text{Pd}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2\}_2[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\ 12\ \text{NH}_3$ (42)

7.13.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ und D-(+)-Glucuronsäure- δ -lacton. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war farblos. Ein Bodensatz war nicht vorhanden. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten nach einigen Wochen farblose Kristalle. Es wurde ein unregelmäßig geformtes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.20 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (42)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{N}_{24}\text{H}_{76}\text{C}_4\text{Cl}_6\text{Pd}_3$	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	992.78
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 7.5892(11)\text{ \AA}$ $b = 8.8882(12)\text{ \AA}$ $c = 16.290(2)\text{ \AA}$	$\alpha = 80.501(11)^\circ$ $\beta = 85.980(11)^\circ$ $\gamma = 82.087(11)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1072.2(3)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g}/\text{cm}^3]$	1, 1.538
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.652	$F(000)$	508.0
Kristallgröße [mm]	nicht rekonstruierbar	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	IPDS I
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\mathring{A}]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	40	Θ -Bereich [$^\circ$]	2.34 – 25.40
hkl -Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-19 \leq l \leq 19$		
Refl. all / indep.	14561 / 3696	R_{int}	5.69 %
Daten / Restr. / Par.	3696/0/321	Compl. (25.40°)	94 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.29 %, 6.16 %	GooF S	1.165
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.55 %, 6.24 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.96 / –0.28

Die Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (Stoe IPDS I). Tabelle 7.20 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.83 \AA ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Vollständigkeit der Daten beträgt 94 %, was für die Raumgruppe das Maximum darstellt, da das Diffraktometer den Kristall nur um eine Achse dreht. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Alle Wasserstoffatome konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden und wurden frei verfeinert. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm `Platon` verlief negativ.

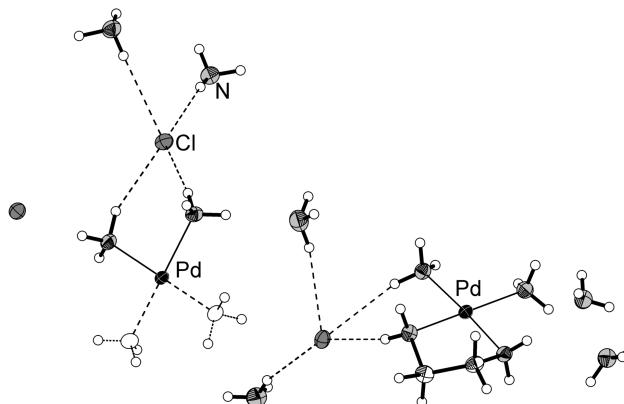


Abbildung 7.29 – Asymmetrische Einheit in (42). Die angedeuteten Teile am Tetramminkomplex sind nur der chemischen Sinnhaftigkeit halber eingezeichnet. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.13.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet einen halben $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex, einen ganzen $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Komplex, drei Chloridanionen, sowie sechs Kristallammoniakmoleküle (siehe Abbildung 7.29). Die Kationen liegen quadratisch planar koordiniert vor (Abbildung 7.30). Die Pd-N-Bindungslängen zu den Amminliganden liegen zwischen 2.050(2) Å, 2.054(2) Å, die Bindungslängen zu den NH_2 -Gruppen am Ethylenediamin sind mit 2.041(2) Å und 2.038(2) Å gegeben und damit leicht verkürzt. Der Diederwinkel im en beträgt 53.5(2)°.

Da aus demselben Ansatz auch die Verbindung (41) erhalten werden konnte, scheint die Bildung des en-Komplexes konzentrationsabhängig zu sein, da beide Kristalle zu fast demselben Zeitpunkt präpariert wurden.

Die Anionen weisen als gute Wasserstoffbrückenakzeptoren zahlreiche Kontakte zu den umgebenden Ammoniakmolekülen auf. Cl_2 zeigt sieben Kontakte, bei Cl_1 und Cl_3 können acht Kontakte gefunden werden. Durch das Vorhandensein von Palladiumkationen, an die die Ammoniakmoleküle mit den freien Elektronenpaaren koordinieren und den Chloridionen, die als gute Bindungspartner für die Protonen fungieren, sind ideale Voraussetzungen geschaffen, damit eine Vielzahl an gerichteten und geometrisch optimal ausgebildeten Wasserstoffbrücken gebildet werden können.

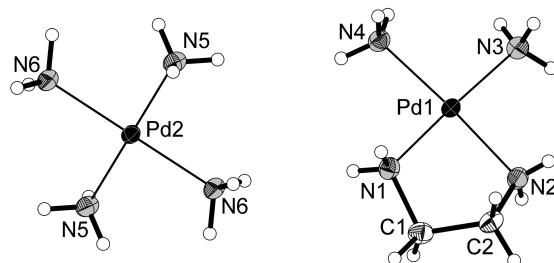


Abbildung 7.30 – Kationen in (42). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

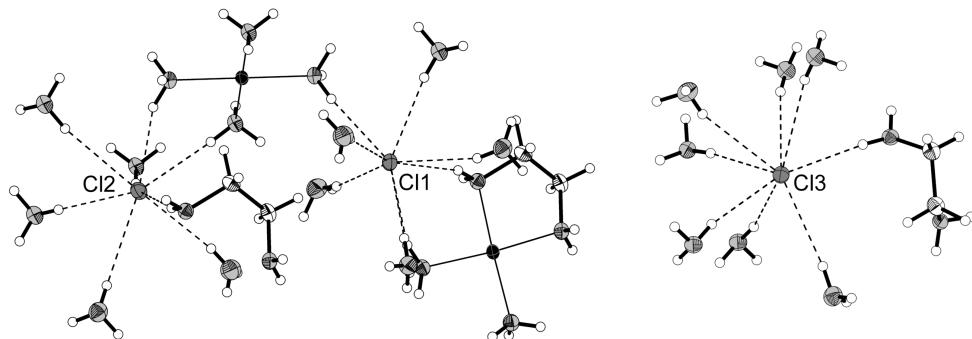


Abbildung 7.31 – Anionen in (42). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7.21 – Wasserstoffbrückenbindungen in (42)

D	H	A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H-A)$ [Å]	$d(D-A)$ [Å]	$\angle(D-H-A)$ [°]
N5	H5A	N10	0.89(3)	2.06(3)	2.941(4)	171(3)
N4	H4A	Cl1	0.88(4)	2.58(4)	3.407(3)	159(3)
N5	H5B	Cl2 ¹	0.93(4)	2.62(4)	3.482(2)	153(3)
N4	H4B	N11 ²	0.91(4)	2.03(4)	2.927(4)	172(3)
N1	H1A	Cl2 ²	0.88(3)	2.44(3)	3.316(2)	173(3)
N6	H6A	N12 ³	0.92(3)	2.06(3)	2.976(4)	179(3)
N3	H3A	N8	0.86(3)	2.14(3)	2.996(3)	180(3)
N5	H5C	Cl2	0.87(3)	2.53(3)	3.399(2)	172(3)
N2	H2A	Cl3 ⁴	0.86(3)	2.53(3)	3.383(3)	173(3)
N3	H3B	Cl3 ⁵	0.84(4)	2.57(4)	3.398(3)	168(3)
N6	H6B	Cl1 ⁶	0.89(4)	2.56(4)	3.439(2)	172(3)
N4	H4C	Cl3 ⁷	0.85(4)	2.55(4)	3.397(3)	172(3)
N12	H12A	Cl1 ⁸	0.89(4)	2.67(4)	3.554(3)	172(3)
N2	H2B	N7	0.75(4)	2.19(4)	2.925(4)	164(3)
N10	H10A	N9 ⁹	0.88(5)	2.54(5)	3.320(5)	149(4)
N7	H7A	Cl3 ¹⁰	0.75(4)	2.83(4)	3.553(3)	162(3)
N10	H10C	Cl1	0.85(5)	2.71(5)	3.545(3)	168(4)
N6	H6C	Cl2	0.94(4)	2.50(4)	3.401(3)	160(3)
N9	H9A	Cl2 ³	0.81(4)	2.76(4)	3.520(4)	157(3)
N11	H11A	Cl1 ⁸	0.82(5)	2.79(5)	3.571(3)	161(4)
N1	H1B	Cl1	0.82(4)	2.48(4)	3.270(2)	163(4)
N9	H9B	Cl1	0.88(5)	2.65(5)	3.502(3)	164(4)
N8	H8C	Cl1 ¹¹	0.87(4)	2.69(4)	3.555(3)	172(3)
N3	H3C	Cl3 ⁷	0.84(4)	2.62(4)	3.438(3)	166(3)
N12	H12C	Cl2	0.82(4)	2.66(4)	3.484(3)	177(4)
N7	H7C	N7 ¹²	0.80(4)	3.05(4)	3.540(6)	122(3)

¹ 1 – X, 1 – Y, 1 – Z ² +X, –1 + Y, +Z ³ –1 + X, +Y, +Z ⁴ –X, –Y, 1 – Z

⁵ 1 – X, –Y, 1 – Z ⁶ –X, 1 – Y, 1 – Z ⁷ +X, +Y, –1 + Z ⁸ 1 + X, 1 + Y, +Z

⁹ 1 + X, +Y, +Z ¹⁰ +X, –1 + Y, –1 + Z ¹¹ –X, –Y, –Z ¹² 1 – X, –1 – Y, –Z

7.14 [Rb([18]Krone-6)] Br · 5 NH₃ (43)

7.14.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz aus Rb₃As₇, [18]Krone-6 und 2-Propinyltriphenyl-phosphoniumbromid. Die genauen Einwaagen sind der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die Farbe des Ansatzes war rot-braun. Der vorhandene Bodensatz war dunkelbraun gefärbt und von recht homogener Beschaffenheit. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten nach einigen Wochen farblose Kristalle. Es wurde ein unregelmäßig geformtes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.22 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (43)

Kristallographische Daten			
Summenformel	N ₅ H ₃₉ C ₁₂ O ₆ BrRb	molare Masse [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	514.86
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Elementarzelle	$a = 13.9978(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 13.9978(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 10.7383(9)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
Volumen [Å ³]	1822.2(2)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	3, 1.408
μ [mm ⁻¹]	3.714	$F(000)$	798.0
Kristallgröße [mm]	0.26 × 0.21 × 0.13	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.86 – 23.80
<i>hkl</i> -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-14 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 7$		
Refl. all / indep.	1874 / 615	R_{int}	3.19 %
Daten / Restr. / Par.	615/0/41	Compl. (23.80°)	99 %
R_1, wR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	5.40 %, 14.81 %	GoOF S	1.083
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.58 %, 15.65 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.69 / –0.40

Die Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mittels Multiscan-Methode durchgeführt. Tabelle 7.22 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.88 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **She1XT** in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Verfeinerung wurde mit **She1XL** durchgeführt. Die Wasserstoffatome konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Die Positionierung erfolgte geometrisch und die Verfeinerung anhand des Reitermodells. Das Rubidiumkation ist halb besetzt und das Bromidanion ordnet über

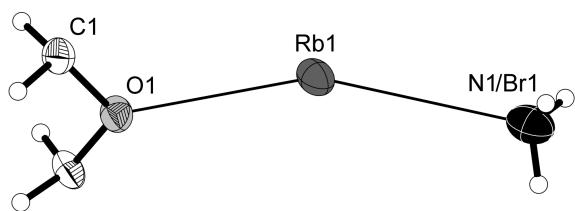


Abbildung 7.32 – Asymmetrische Einheit in (43). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

drei Positionen fehl. Diese Positionen werden ferner von Ammoniak besetzt, so dass sich eine Besetzung der einzelnen Position mit $1/6$ Br^- und $5/6$ NH_3 ergibt. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.14.2 Strukturbeschreibung

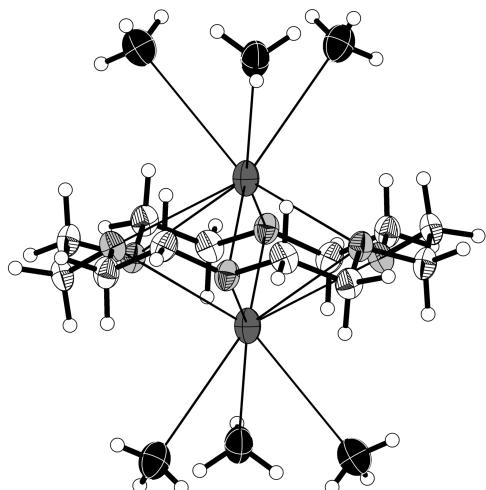


Abbildung 7.33 – Vollständige Formeleinheit. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Rubidiumkation ist beiderseits des Kronenethers lokalisiert, wobei es an jeder Position halb besetzt ist. Dabei zeigt das Kation drei direkte Kontakte zu jeweils $1/6$ Bromidionen und $5/6$ Ammoniakmolekülen (Abbildung 7.32). Die NH_3 -Moleküle und die Bromidanionen teilen sich die kristallographischen Positionen. Die Bindungslänge $d(Rb-(Br,N))$ beträgt $3.3561(13)$ Å, die Bindung des Kations zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers beträgt $3.048(3)$ Å.

Die Formeleinheit (Abbildung 7.33) ist in c -Richtung gestapelt. Dabei sind die zueinander zeigenden Ammoniakmoleküle um 120° verdreht. Die Kationen haben einen Abstand von $2.871(3)$ Å zueinander und sind damit um $1.4355(17)$ Å von der Kronenetherebene ausgelenkt.

7.15 [Rb([18]Krone-6)] Cl · 5 NH₃ (44)

7.15.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz, dessen Zusammensetzung nicht mehr nachvollzogen werden konnte, da er aus der Hinterlassenschaft eines Praktikanten stammte. Die Lösung war nahezu farblos und es war ein grauer Bodensatz zu finden. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten farblose Kristalle. Es wurde ein unregelmäßig geformtes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.23 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (44)

Kristallographische Daten			
Summenformel	N ₅ H ₃₉ C ₁₂ O ₆ ClRb	molare Masse [g/mol]	470.40
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	<i>R</i>  (Nr. 148)
Elementarzelle	<i>a</i> = 13.9202(4) Å <i>b</i> = 13.9202(4) Å <i>c</i> = 10.6929(5) Å	α = 90° β = 90° γ = 120°	
Volumen [Å ³]	1794.39(13)	<i>Z</i> , ρ (calc.) [g/cm ³]	3, 1.306
μ [mm ⁻¹]	2.212	<i>F</i> (000)	744.0
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.16 × 0.10	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.88 – 26.36
<i>hkl</i> -Bereich	$-14 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 16$ $-13 \leq l \leq 13$		
Refl. all / indep.	3079 / 807	<i>R</i> _{int}	3.03 %
Daten / Restr. / Par.	807/0/41	Compl. (23.80°)	99 %
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.63 %, 12.53 %	GoOF <i>S</i>	1.175
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	5.22 %, 12.87 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.84 / -0.32

Die Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mittels Multiscan-Methode durchgeführt. Tabelle 7.23 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe *R*. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die Wasserstoffatome konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Die Positionierung erfolgte geometrisch und die Verfeinerung anhand des Reitermodells. Das Rubidiumkation ist halb besetzt und das Chloridanion ordnet über drei Positionen fehl. Diese Positionen werden ferner von Ammoniak besetzt, so dass

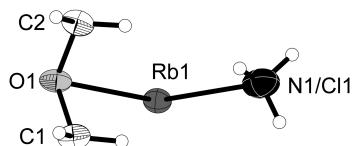


Abbildung 7.34 – Asymmetrische Einheit in (44). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sich eine Besetzung der einzelnen Position mit $1/6 Cl^-$ und $5/6 NH_3$ ergibt. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.15.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zu Verbindung (43). Deshalb gilt das dort Gesagte auch an dieser Stelle. Das Chloridion teilt sich mit dem Ammoniakmolekül dieselbe kristallographische Lage. Dabei ist das Cl^- zu $1/6$ und das NH_3 zu $5/6$ besetzt. Die $Rb-(Cl,N)$ -Bindung beträgt $3.2929(7)$ Å, die $Rb-O$ -Bindung $3.291(2)$ Å. Der Abstand der beiden halbbesetzten Rb^+ -Kationen beträgt $2.9972(19)$ Å, die Auslenkung aus der Kronenetherebene $1.4986(10)$ Å.

7.16 [Cs([18]Krone-6)] Cl · 2 NH₃ (45)

7.16.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz, dessen Zusammensetzung nicht mehr nachvollzogen werden konnte, da er aus der Hinterlassenschaft eines Praktikanten stammte. Die Lösung war nahezu farblos und es war ein grauer Bodensatz zu finden. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten farblose Kristalle. Es wurde ein unregelmäßig geformtes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.24 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (45)

Kristallographische Daten			
Summenformel	N ₂ H ₃₀ C ₁₂ O ₆ ClCs	molare Masse [g/mol]	466.74
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	C ₂ /c (Nr. 15)
Elementarzelle	$a = 19.5014(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 8.4650(2)$ Å	$\beta = 92.364(2)^\circ$	
	$c = 23.5561(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	3885.32(17)	$Z, \rho(\text{calc.})$ [g/cm ³]	8, 1.596
μ [mm ⁻¹]	2.069	$F(000)$	1888.0
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.10 × 0.07	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.12 – 28.28
<i>hkl</i> -Bereich	$-26 \leq h \leq 26$ $-9 \leq k \leq 11$ $-31 \leq l \leq 31$		
Refl. all / indep.	19194 / 4817	R_{int}	2.96 %
Daten / Restr. / Par.	4817/0/223	Compl. (23.80°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.05 %, 4.85 %	GooF S	1.101
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.21 %, 4.92 %	$\Delta\rho_{max/min}$ [e · Å ⁻³]	0.41 / -0.73

Die Messung erfolgte auf einem Diffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mittels Multiscan-Methode durchgeführt. Tabelle 7.24 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm `olex2.solve` in der Raumgruppe C₂/c. Die Verfeinerung wurde mit `ShelXL` durchgeführt. Die H-Atome am Kronenether wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den NH₃-Molekülen wurde der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert. Die Prüfung auf übersehene Symmetrie/Verzwilligung verlief negativ.

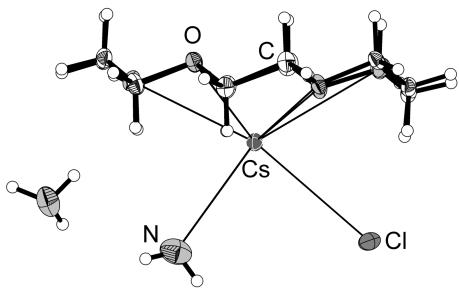


Abbildung 7.35 – Asymmetrische Einheit in (45). Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.16.2 Strukturbeschreibung

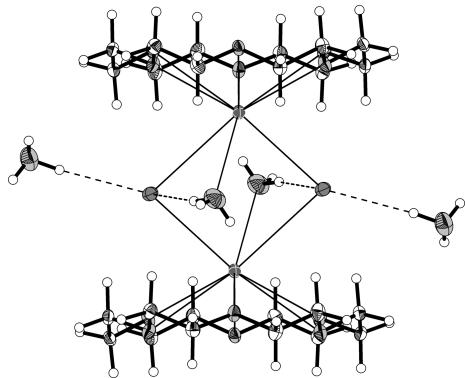


Abbildung 7.36 – Dimer. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit beinhaltet einen kationischen $[Cs([18]Krone-6)]^+$ -Komplex, ein Chloridanion, sowie zwei Kristallammoniakmoleküle. Die Chloridionen wirken verbrückend auf die Kationen, so dass sich in der Folge Dimere bilden, die in Abbildung 7.36 dargestellt sind.

Das Cäsiumkation ist um $1.5370(5)$ Å aus der Kronenetherbene ausgelenkt. Die Cs-Cl-Bindung beträgt 3.4281 Å, die Cs-N-Bindung $3.441(3)$ Å.

Trotz der hohen Polarität der größeren Strukturbestandteile ist der Gehalt an Kristallammoniak mit zwei Molekülen pro Formeleinheit recht gering. Bei den Platin- und Palladiumkomplexen konnte der hohe Solvatgehalt und die Ausbildung vieler gerichteter H-Brücken damit begründet werden, dass das Chloridanion ein sehr guter Akzeptor für H-Brücken ist. In dem hier vorliegenden Fall sind zwar H-Brücken zum Cl^- vorhanden, jedoch scheint der Kronenether durch den sterischen Anspruch die Ausbildung eines zusammenhängenden Netzes aus Ammoniakmolekülen zu stören.

Die geringe Anzahl an Ammoniakmolekülen kann durch die hohe Polarität des Kronenethers und die Ausbildung von H-Brücken zwischen den Kronenethern selbst erklärt werden. Die Ausbildung eines solchen Netzes würde die sterischen Ansprüche des Cäsiumkations und der Chloridionen behindern.

Tabelle 7.25 – Ausgewählte Bindungslängen in (45)

Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]	Atome	$d(1-2)$ [Å]
Cs1, Cl1	3.4281(4)	Cs1, O4	3.3246(13)	Cs1, O1	3.1176(12)
Cs1, Cl1 ¹	3.5008(5)	Cs1, O3	3.1204(11)	Cs1, O5	3.0685(12)
Cs1, O6	3.3117(13)	Cs1, O2	3.3276(12)	Cs1, N1	3.441(2)

¹ $3/2 - X, 1/2 - Y, 1 - Z$

7.17 $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]_2 C_{14}H_{10} \cdot [18]Krone-6 \cdot 2 C_{14}H_{10}$ (46)

7.17.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung kristallisierte aus einem Ansatz, dessen Zusammensetzung nicht mehr nachvollzogen werden konnte, da er aus der Hinterlassenschaft eines Praktikanten stammte. Die Lösung war nahezu farblos und es war ein grauer Bodensatz zu finden. An der Wand des Reaktionsgefäßes kristallisierten farblose Kristalle. Es wurde ein unregelmäßig geformtes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

Tabelle 7.26 – Überblick über die Messparameter und Verfeinerungsdaten von (46)

Kristallographische Daten			
Summenformel	$(N_2H_{57}C_{39}O_9K) \cdot 2$	molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	736.96
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzelle	$a = 9.8764(4) \text{ \AA}$ $b = 14.7956(7) \text{ \AA}$ $c = 15.5617(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 67.521(4)^\circ$ $\beta = 73.346(4)^\circ$ $\gamma = 72.134(4)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1962.48(17)	$Z, \rho(\text{calc.}) [\text{g/cm}^3]$	2, 1.247
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.190	$F(000)$	792.0
Kristallgröße [mm]	$0.19 \times 0.17 \times 0.13$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	0.8	Θ -Bereich [°]	3.23 – 26.34
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-18 \leq k \leq 18$ $-19 \leq l \leq 19$		
Refl. all / indep.	37745 / 8008	R_{int}	4.56 %
Daten / Restr. / Par.	8008/3/544	Compl. (23.80°)	100 %
$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	4.48 %, 9.37 %	GooF S	1.034
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.47 %, 10.10 %	$\Delta\rho_{max/min} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.37 / -0.35

Die Messung erfolgte auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdänstrahlung (SuperNova, Eos-Detektor). Die Korrektur der Röntgenstrahlabsorption der Probe wurde analytisch unter Verwendung eines durch Kristallflächenrekonstruktion erzeugten Kristallmodells durchgeführt. Tabelle 7.26 gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten. Die Probe lieferte bis 0.80 Å ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm **Superflip** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Wasserstoffatome an den Kronenethern wurden geometrisch konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. An den Anthracenmolekülen konnten die H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden. Ebenso erfolgte die Behandlung der Wasserstoffatome an den Am-

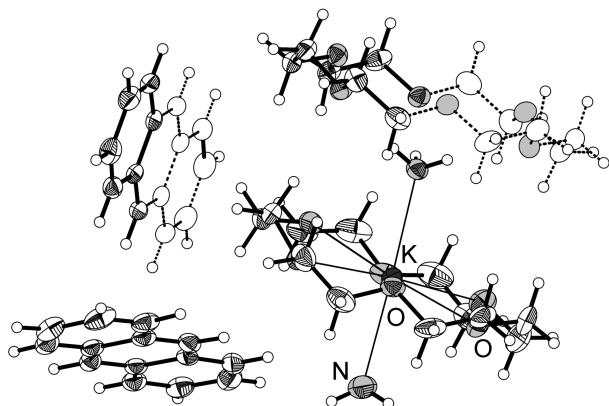


Abbildung 7.37 – Asymmetrische Einheit in (45). Die schematisch angedeuteten Molekülteile sind nicht Teil der asymmetrischen Einheit, aber zum Erhalt chemischer Sinnhaftigkeit dargestellt. Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

moniakmolekülen. Die Prüfung der Struktur auf übersehene Symmetrie und Verzwillingung mit dem Programm **Platon** verlief negativ.

7.17.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (7.37) besteht aus einem Anthracenididanion, einem halben Anthracenmolekül, sowie einem $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex und einem halben Kronenethermolekül. Ferner sind zwei Ammoniakmoleküle vorhanden, die an jeweils gegenüberliegenden Positionen an den Kalium-Kronenetherkomplex koordinieren.

Die Bindungslängen in den Anthracen/-id-Molekülen geben keinen Hinweis darauf, an welchem Molekül die Reduktion vonstatten ging. Am wahrscheinlichsten ist die gemischte Reduktion der drei Moleküle in der doppelten asymmetrischen Einheit, da durch das ausgedehnte π -Elektronensystem die Oberflächenladungsdichte der einen negativen Ladung äußerst gering ausfallen dürfte.

Durch den generell sehr unpolaren Charakter des Anthracens sind keine signifikant hervortretenden Kontakte zu anderen Teilchen und insbesondere dem Kation beobachtbar. Das Kaliumkation liegt chelatisiert im Zentrum des Kronenethers vor und ist an seinen beiden freien Koordinationsstellen von Ammoniakmolekülen abgesättigt. Die K-N-Bindungslängen betragen dabei $2.885(2)$ Å und $2.7880(18)$ Å.

Das verbleibende Kronenethermolekül, welches kein Kation sequestriert, zeigt an beiden Seiten typische Kontakte zu Ammoniakmolekülen, die dergestalt ausgebildet sind, dass die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle H-Brückebindungen zu jeweils drei Sauerstoffatomen der Kronenethers ausbilden.

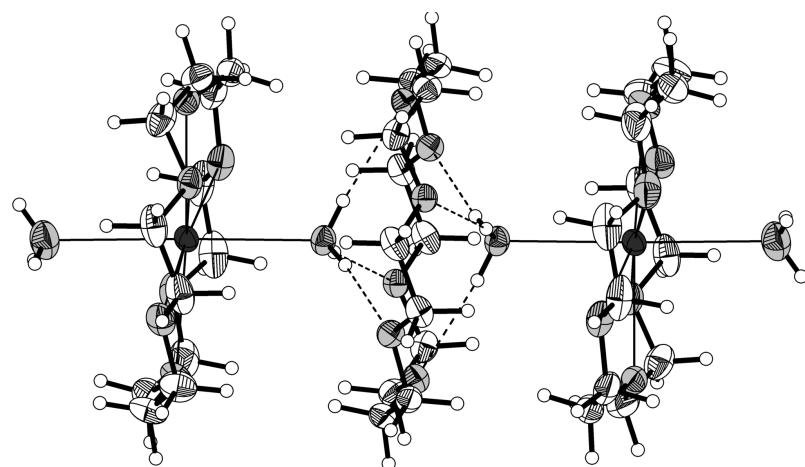


Abbildung 7.38 – Durch [18]Krone-6 verknüpfte Kationkomplexe. Darstellung der Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich im Wesentlichen mit vier zueinander abgegrenzten Themengebieten, namentlich den Alkalimetall-Fullerid-Ammoniakaten, den Kohlenhydratverbindungen und hier insbesondere den β -Cyclodextrinringen, den Reaktionsprodukten der Heptaphosphid- und Heptaarsenidkäfigen mit Acetylen und Diphenylacetylen sowie den Metallkomplexen des Zinks, Cadmiums und Nickels mit Polypnictidliganden. Allen gemeinsam ist die Genese in flüssigem Ammoniak und die Kristallisation als Ammoniakate.

Bezüglich der Fulleride gelang die Synthese und Charakterisierung von fünf Verbindungen, in denen ein C_{60} -Anion mit der Ladung 3– beziehungsweise 4– enthalten ist. Die Ladung von 4– wird dabei ausschließlich in der Rubidiumverbindung erreicht.

- (1) $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$
- (2) $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 12 \text{NH}_3$
- (3) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 [\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3\text{O})] \text{C}_{60} \cdot 4.3 \text{NH}_3$
- (4) $[\text{K}(2.2.2\text{-crypt})]_2 [\text{K}(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 3 \text{NH}_3$
- (5) $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Rb}_2([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 2 \text{NH}_3$

Bei der topologischen Analyse konnten bei den Verbindungen (1), (2), (3) und (5) Verzerrungen beobachtet werden. Dabei bestätigen die Ergebnisse die in der Literatur beobachteten Befunde einer geringen Verzerrung, wenngleich bei Verbindung (5) das Resultat nicht ganz eindeutig ist. Bezüglich der Bindungslängenalternanz im neutralen C_{60} -Fulleren zwischen Fünf- und Sechsecken kommt es eindeutig zu einer Angleichung. Durch das Auftreten von Fehlordnung am Anion in den Verbindungen (3) und (4) konnten diese nicht in die Analyse miteinbezogen werden. Es konnte damit gezeigt werden, dass der Einsatz von flüssigem Ammoniak und die direkte Reduktion des neutralen Fullerens mit Alkalimetallen zu neuen Fulleridverbindungen führt.

Die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit von Kohlenhydraten in flüssigem Ammoniak ergab ein inhomogenes Bild. Viele der niedermolekularen und einfachen Kohlenhydraten entzogen sich der festkörperchemischen Analyse, da eine Kristallisation in endlichen Zeiträumen nicht zu erreichen war. Allerdings gelang die Kristallisation des Rubidiummethyldiazotats, welches durch Austritt aus dem Streptozocinmolekül dessen reduktive Ammonolyse in Ammoniak beweist. Ferner gelang durch die Kristallisation zweier Rubidiumperoxyde

der Nachweis der ersten Alkalimetall-Peroxid-Ammoniakate und in der Folge die genauere Bestimmung der Peroxidbindungslänge, die sich auf etwa 1.53 Å belaufen sollte und damit etwas länger ist, als die vielfach benannte Länge von 1.49 Å. Durch die Kristallisation verschiedener β -Cyclodextrinammoniakate konnte gezeigt werden, dass die hochenthalpische Umgebung im Inneren der Ringe zu stärkerer Fehlordnung der Ammoniakmoleküle führt. Durch Zugabe von geeigneten Gastmolekülen wie *p*-Cymol und Campher zu den Lösungen können Inklusionsverbindungen erhalten werden. Dies eröffnete neue Synthesewege von Inklusionsverbindungen mit thermolabilen Gastmolekülen, da die Entfernung von Ammoniak durch Unterdruck bei Raumtemperatur möglich ist. Nachfolgend sind die erhaltenen Verbindungen aufgeführt.

- (6) β -CyD · 35.5 NH₃
- (7) β -CyD · 26.3 NH₃
- (8) β -CyD · 25.5 NH₃
- (9) β -CyD · 0.50 *p*-Cymol · 20 NH₃
- (10) β -CyD · 0.79 Campher · 54 NH₃
- (11) Rb H₃C–N–N=O
- (12) Rb₂O₂ · 2 NH₃
- (13) Rb₂O₂ · RbNO₂ · 3 NH₃

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der Reaktivität von Heptaphosphid- und Heptaarsenidkäfigen gegenüber Acetylengas und Diphenylacetylen. Insgesamt konnten hier acht neue Verbindungen erhalten werden, von denen fünf direkte Reaktionsprodukte darstellen, in denen es zu kovalenten Bindungsbildungen mit den Gruppe-15-Elementen gekommen ist.

- (14) [K([18]Krone-6)(NH₃)₂] P₃C₂H₂ · 2 NH₃
- (15) [Cs([18]Krone-6)(NH₃)₂] P₃C₂H₂
- (16) [Rb([18]Krone-6)] As₃C₂H₂
- (17) [K([18]Krone-6)]₂ P₇–C₂H(Ph)₂ · 3 NH₃
- (18) [Cs([18]Krone-6)]₂ As₇–C₂H(Ph)₂ · 6 NH₃
- (19) [K([18]Krone-6)]₂ KP₇ · Ph–C≡C–Ph · 2.5 NH₃
- (20) [Rb([18]Krone-6)]₃ As₇ · 2 Ph–C≡C–Ph · 4 NH₃
- (21) [Rb([18]Krone-6)]₆ As₇ · As₁₁ · 1/3 C₂Ph₂ · 13.3 NH₃

Die Umsetzung mit C₂H₂ lieferte in allen Fällen die aus den Arbeiten von Goicoechea bekannten 1,2,3-Tripnictolide. Zusätzlich zur Aufklärung der Festkörperstrukturen wurden DFT- und ELF-Rechnungen an den Anionen durchgeführt, um die Natur der Aromatizität in den Heterocyclen zu untersuchen, die der Hückelregel gehorchen. Dabei stellte sich

heraus, dass diese eine Mischform aus π - und Elektronenpaararomatizität aufweisen und damit beide Konzepte in einem Molekül vereinbar sind. Die zusätzliche quantenchemische Betrachtung weiterer Pnictolide bestätigte diese Interpretation. Die Umsetzung mit C_2Ph_2 brachte die Additionsprodukte mit den Heptapnictidkäfigen hervor. Damit schließt sich die Lücke zu den Additionsprodukten der Gruppe 14, die Sevov bei der Umsetzung mit Ethinen beobachtete. Durch den Erhalt von Diphenylcokristallen mit den Polyanionen der Gruppe 15 konnte desweiteren gezeigt werden, dass die Reaktivität in Ammoniak verhältnismäßig gering ist, so dass genügend Zeit zur Kristallisation dieser Verbindungen bleibt.

Die Umsetzung von Heptaphosphid- und Heptaarsenidkäfigen mit Diphenylzink, Diphenylcadmium und *in situ* reduktiv erzeugtem $K_4[Ni(CN)_4]$ lieferte einerseits Komplexe der Form $[M(E_7)_2]^{4-}$, andererseits beweist das $[Ni(CN)_2(\mu, \eta^{2:2}-As_2)Ni(CN)_2]^{4-}$ die reduktive Desintegration des Heptaarsenidkäfigs zu einer As_2^{4-} -Hantel.

- (22) $[Cs([18]Krone-6)]_4 As_{14} \cdot 10.5 NH_3$
- (23) $[Rb(DB[18]Krone-6)]_2 [Rb_2(NH_3)_7] [Zn(As_7)_2] \cdot 7 NH_3$
- (24) $Cs_2[Cs(DB[18]Krone-6)]_2 [Zn(As_7)_2] \cdot 11.5 NH_3$
- (25) $Cs_4[Zn(As_7)_2] \cdot 6 NH_3$
- (26) $[K([18]Krone-6)]_2 [Zn_3(NH_2)_4(Ph)_4] \cdot 3.5 NH_3$
- (27) $[Cs([18]Krone-6)]_4 [Cd(P_7)_2] \cdot 12.5 NH_3$
- (28) $[Rb([18]Krone-6)]_3 [Cd(Ph)_2 P_7 Cd(Ph)_2] \cdot 11 NH_3$
- (29) $[Na(NH_3)_5]_2[Na_2(NH_3)_9][Cd(As_7)_2] \cdot 4 NH_3$
- (30) $K_{2.17}Rb_{1.83} [Ni(CN)_2(\mu, \eta^{2:2}-As_2)Ni(CN)_2] \cdot [18]Krone-6 \cdot 4 NH_3$

Dadurch zeigte sich die Eignung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel, in dem die Bildung von Komplexen mit Zintlionen als Liganden möglich ist. Die erhaltenen Komplexe stellten geeignete Modellsysteme dar, um die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen und zu quantifizieren. Dabei wurden DFT- und ELF-Rechnungen durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass ein zwar geringer, aber dennoch signifikant nachweisbarer Teil der Bindungselektronen über das Metallatom fluktuiert. Desweitern zeigte sich, dass mit zunehmender Periode des Liganden der kovalente Bindungsanteil niedriger wird und die Bindung einen größeren elektrostatischen Anteil bekommt.

Der Erhalt der Cyclodextrin-Interkalationsverbindungen stellt gerade in Hinblick auf Nachhaltigkeit ein wichtiges Ergebnis dar. Ferner kann durch die kristallographische Charakterisierung das Wesen der Wirt-Gast-Komplexe genauer determiniert werden, was die systematische Untersuchung mit anderen Gastmolekülen lohnenswert erscheinen lässt. Zwar sind die kristallinen Proben nicht frei von messtechnischen Tücken, die gute Kristallisierbarkeit aus Ammoniak liefert aber in der Regel verwertbare Exemplare.

Die Organozintlverbindung, und hier insbesondere die Additionsverbindungen des Diphenylacetylens, zeigen das synthetische Potential, welches in Zukunft noch genauer evaluiert werden sollte. Der Einsatz geeigneter bifunktionaler Ethine kann die Ausbildung von verknüpften Einheiten bewirken und so der synthetischen Wert signifikant steigern. Weiterhin stellte die kovalente Verknüpfung an der Dreifachbindung die Schnittstelle zur klassischen organischen Synthese dar, auch wenn das hohe Reduktionspotential den generellen Einsatz limitiert.

Die Darstellung neuer Metallkomplexe stellt sich in flüssigem Ammoniak als synthetisch machbar dar und die erhaltenen Produkte eignen sich gut als Untersuchungsobjekte für die Bindungssituation. Gerade bei den schwereren Homologen in der Gruppe 15 kann dies neue Einblicke ermöglichen, da der zu höheren Perioden hin deutlich stärker werdende metalloide Charakter der Cluster andere Konzepte zur Beschreibung der Bindungen erfordert.

Literatur

- [1] C. A. Reed, R. D. Bolkskar, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1075–1120.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [3] S. R. Vippagunta, H. G. Brittain, D. J. Grant, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *48*, Characterization of the Solid State, 3–26.
- [4] H. D. Clarke, K. K. Arora, H. Bass, P. Kavuru, T. T. Ong, T. Pujari, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2152–2167.
- [5] A. K. Salameh, L. S. Taylor, *J. Pharm. Sci.* **2006**, *95*, 446–461.
- [6] W. Holleman, *Lehrbuch der Anorganische Chemie, Bd. 102*, (Hrsg.: N. Wiberg), de Gruyter, **2007**.
- [7] A. Joannis, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795.
- [8] B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1764–1767.
- [9] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *247*, 1–21.
- [10] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, *17*, 244–255.
- [11] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670.
- [12] A. Schneider, *Z. Elektrochem.* **1941**, *47*, 291–295.
- [13] T. Grassl, M. Hamberger, N. Korber, *Acta Crystallogr. Sect. E Sep.* **2012**, *68*, o2933.
- [14] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13181–13185.
- [15] M. Hamberger, Diss., Universität Regensburg, **2013**.
- [16] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6100–6102.
- [17] R. S. P. Turbervill, A. R. Jupp, P. S. B. McCullough, D. Ergöcmen, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2013**, *32*, 2234–2244.
- [18] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807–10828.

- [19] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6695–6698.
- [20] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10953–10955.
- [21] R. S. P. Turberville, J. M. Goicoechea, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *10*, 1660–1668.
- [22] R. S. P. Turberville, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2012**, *31*, 2452–2462.
- [23] K.-F. T. and M. Feher, *Acta Cryst. Sect. C* **1987**, *43*, 1308–1311.
- [24] G. G. Fritz, H.-W. Schneider, W. Hönle, G. H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 51–64.
- [25] J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 301–304.
- [26] W. Hönle, H. G. von Schnering, G. Fritz, H.-W. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *584*, 51–70.
- [27] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*(4), 615–619.
- [28] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*(3), 171–178.
- [29] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2007**.
- [30] Bruker Analytical X-ray Systems, XPREP - Reciprocal space exploration, Version 2005/2 for Windows, **2005**.
- [31] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELX suite, Version 2014/1, **2014**.
- [33] L. Palatinus, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [34] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [35] A. L. Speck, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University (NL), **2005**.
- [36] K. Brandenburg, Diamond, Version 3.2g, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2011**.
- [37] M. Albert, Inkscape Version 0.48.0 r9654, **2011**.
- [38] T. Williams, C. K. et al., Gnuplot Version 4.4 patchlevel 2, **2010**.
- [39] K. Diederichs, P. A. Karplus, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **1997**, *4*, 269–275.
- [40] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [41] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [42] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.

- [43] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [44] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [45] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.
- [46] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [47] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [48] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1929**, *123*, 714–733.
- [49] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [50] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [51] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [52] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 786.
- [53] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [54] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918.
- [55] M. Meier, Elektronenlokalisierbarkeit, **Feb.** **2009**.
- [56] A. Savin, *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 473–475.
- [57] A. D. Becke, K. E. J. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [58] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424.
- [59] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 409–412.
- [60] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- [61] T. Fässler, A. Savin, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 110–120.
- [62] J. K. Burdett, T. A. McCormick, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6366–6372.
- [63] V. Tsirelson, A. Stash, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 142–148.
- [64] E. Chamorro, P. Fuentealba, A. Savin, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 496–504.
- [65] B. Silvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 256–260.
- [66] B. Silvi, I. Fourre, M. E. Alikhani, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 855–879.
- [67] R. F. W. Bader, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 819–854.
- [68] J. Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3911–3947.
- [69] A. D. Becke., K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.

- [70] T. Lu, F. Chen, *J. Comp. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [71] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [72] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242–6247.
- [73] M. B. Boeddinghaus, B. Wahl, T. F. Fässler, P. Jakes, R.-A. Eichel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, To.
- [74] G. Klupp, K. Kamaras, *Springer Ser. Chem. Phys.* **2009**, *97*, 489–515.
- [75] K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3437–3439.
- [76] M. B. Boeddinghaus, W. Klein, B. Wahl, P. Jakes, R.-A. Eichel, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 701–712.
- [77] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220.
- [78] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.-j. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 640–643.
- [79] J. E. Fischer, P. A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 1725–1757.
- [80] H. Brumm, E. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2069–2071.
- [81] K. Himmel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1–3.
- [82] N. V. Kozhemyakina, K. Y. Amsharov, J. Nuss, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1798–1805.
- [83] T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, M. Wörle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2091–2094.
- [84] C. Janiak, S. Mühle, H. Hemling, K. Köhler, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1559–1563.
- [85] H. B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Z. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 640.
- [86] G. Stollhoff, H. Scherrer, *Mater. Sci. Forum* **1995**, *191*, 81.
- [87] A. Biwer, G. Antranikian, E. Heinzle, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *59*, 609–617.
- [88] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743–1753.
- [89] K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325–1357.
- [90] F. Cramer, H. Hettler, *Die Naturwissenschaften* **1967**, *54*, 625–632.
- [91] F. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2561–2571.
- [92] F. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2572–2575.

- [93] F. Cramer, *Einschlusverbindungen*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1954**.
- [94] W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 344–362.
- [95] A. Ciobanu, I. Mallarda, D. Landya, G. Brabie, D. Nistorc, S. Fourmentina, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1963–1970.
- [96] M. Gal-Füzy, L. Szente, J. Szejtli, J. Harangi, *Die Pharmazie* **1984**, *39*, 558–559.
- [97] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *J. Cosmet. Sci.* **2002**, *53*, 185–191.
- [98] M. R. Serafini, P. P. Menezes, L. P. Costa, C. M. Lima, L. J. Quintans, J. C. Cardoso, J. R. Matos, J. L. Soares-Sobrinho, S. Grangeiro, P. S. Nunes, L. R. Bonjadjim, A. A. S. Araujo, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *109*, 951–955.
- [99] A. A. Like, A. A. Rossini, *Science* **1976**, *193*, 415–417.
- [100] T. Graßl, Masterarbeit, Universität Regensburg, **2011**.
- [101] R. W. Seidel, B. B. Koleva, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, o3162–o3163.
- [102] T. Steiner, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 50–80.
- [103] A. Buvari, L. Barcza, M. Kajtar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1687–1690.
- [104] H. Suhr, *Chem. Ber.* **1962**, *96*, 1720–1724.
- [105] R. Kübler, W. Lüttke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2–16.
- [106] E. Müller, W. Hoppe, H. Hagenmaier, H. Haiss, R. Huber, W. Rundel, H. Suhr, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1712–1719.
- [107] R. Huber, R. Langer, W. Hoppe, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 467–473.
- [108] J. Hovinen, J. C. Fishbein, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 366–367.
- [109] M. Grehl, R. Fröhlich, S. Thiele, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1038–1040.
- [110] H. Föppl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 12–49.
- [111] H. Föppl, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 712.
- [112] H. Föppl, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 335.
- [113] T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 64–66.
- [114] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 872–875.
- [115] F. Kraus, Diss., Universität Regensburg, **2005**.
- [116] Z. Chen, C. S. W. C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Rague Schleyer, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, PMID: 16218569, 3842–3888.
- [117] J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, PMID: 11710225, 1349–1384.

- [118] F. D. Proft, P. Geerlings, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, PMID: 11710228, 1451–1464.
- [119] R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, PMID: 11710217, 1185–1204.
- [120] U. Friedrich, Diss., Universität Regensburg, **2015**.
- [121] T. Grassl, U. Friedrich, M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1203–1206.
- [122] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950–961.
- [123] F. Mutzbauer, Diss., Universität Regensburg, **2012**.
- [124] T. Hanauer, Diss., Universität Regensburg, **2007**.
- [125] S. P. Mattamana, K. Promprai, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6222–6228.
- [126] A. Fleischmann, Diss., Universität Regensburg, **2002**.
- [127] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723–6727.
- [128] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1728–1732.
- [129] C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 735.
- [130] C. M. Knapp, B. Zhou, M. S. Denning, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 426.
- [131] S. Mandal, A. C. Reber, M. Qian, R. Liu, H. M. Saavedra, S. Sen, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12365.
- [132] M. Quian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen, P. S. Weiss, *ACS Nano* **2010**, *4*, 235.
- [133] H. W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m1013–m1014.
- [134] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1728–1732.
- [135] T. Shima, Z. Hou, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6858–6863.
- [136] G. Bai, P. Wei, A. K. Das, D. W. Stephan, *Dalton Transactions* **2006**, 1141–1146.
- [137] B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2051–2058.
- [138] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135–1140.
- [139] R. Thomas, Lakshmi, S. K. Pati, G. U. Kulkarni, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 24674–24677.

- [140] T. Grassl, N. Korber, *Acta Crystallogr. Sect. E Juli 2014*, **70**, i31.
- [141] A. I. Smolentsev, A. I. Gubanov, A. V. Zadesenets, P. E. Plyusnin, I. A. Baidina, S. V. Korenev, *J. Struct. Chem.* **2010**, *51*, 709–713.
- [142] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573.
- [143] T. Grassl, N. Korber, *Acta Crystallogr. Sect. E Juli 2014*, **70**, i32.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Stöchiometrische und nichtstöchiometrische Solvate. der Massenanteil des Lösungsmittels im Festkörper ist als ω (Solvens) angegeben.	1
1.2	Flüssiges Ammoniak und verschiedene darin gelöste Substanzen	3
2.1	Schutzgas-/Vakuumapparatur	6
2.2	Erweiterung zur Arbeit mit Acetylengas	8
2.3	Apparatur zum Wolfram-Inertgasschweißen von Tantalampullen	9
2.4	Apparatur zur Präparation von Einkristallen	10
2.5	Goniometerkopf mit Pin und montiertem Loop	11
2.6	Messanordnung am Röntgendiffraktometer	12
2.7	Die Bildplatte in der Ewaldkonstruktion	13
2.8	Nichträumliche Darstellungsmethoden der ELF	17
3.1	C_{60} -Fulleren und Molekülentartung	20
3.2	Asymmetrische Einheit von (1)	24
3.3	Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände in (1)	25
3.4	Anion der Verbindung (1)	26
3.5	Bindungslängen der C-C-Bindungen in (1)	27
3.6	Direkte Umgebung der Lithiumkationen in (1)	28
3.7	Ausschnitt aus der Kristallstruktur in (1)	28
3.8	Projektion entlang b in (1)	30
3.9	Asymmetrische Einheit von (2)	32
3.10	Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände in (2)	33
3.11	C_{60}^{3-} -Anion mit den umgebenden Ammoniakmolekülen in (2)	34
3.12	C-C-Bindungslängen in (2)	35
3.13	Projektion entlang a (2)	36
3.14	H-Brückennetzwerk der Ammoniakmoleküle in (2)	37
3.15	Asymmetrische Einheit von (3)	39
3.16	Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände in (3)	40
3.17	Anion der Verbindung (3)	41

3.18 Die Kationen K1 bis K3 der Verbindung in (3)	42
3.19 Projektion der Struktur entlang a in (3)	45
3.20 Asymmetrische Einheit von (4)	47
3.21 Fulleridanionen in (4)	48
3.22 Schicht von durch Kaliumtertramminkomplexe verknüpften Anionen in (4)	49
3.23 Die Kationen K3 und K4 in (4)	50
3.24 Projektion entlang a in (4)	52
3.25 Asymmetrische Einheit von (5)	54
3.26 Histogramm der Centroid-Kohlenstoffatom-Abstände in (5)	55
3.27 Anion der Verbindung (5)	56
3.28 Bindungslängen der C-C-Bindungen in (5)	57
3.29 Kationen der Verbindung (5)	58
3.30 Projektion der Struktur (5) entlang a	61
3.31 Vergleich der Verzerrungsmuster der Fulleride (1), (2), (3) und (5)	62
3.32 Vergleich der Verängerung der Bindungslängenalternanz	62
3.33 Photos der Fulleridkristalle	63
4.1 Geometrische Dimensionen der Cyclodextrine	66
4.2 Polarität des Cyclodextrins	67
4.3 <i>p</i> -Cymol und (1R)-(+)-Campher	68
4.4 Das Glucosamin Streptozocin (links) und β -D-Glucuronsäure (rechts)	69
4.5 Asymmetrische Einheit von (6)	72
4.6 Seitenansicht des CyD-Rings in (6)	73
4.7 Geometrische Dimensionen des CyD-Rings in (6)	73
4.8 Projektion von (6) in a	74
4.9 Projektion von (6) in a	75
4.10 Stapelung der CyD-Ringe innerhalb der Packung in (6)	75
4.11 Asymmetrische Einheit von (7)	78
4.13 Stapelung der β -CyD-Ringe im Festkörper in (7)	80
4.14 Elektrost. Pot. in (7)	80
4.15 Stapelung der β -CyD-Ringe in (7)	82
4.16 Asymmetrische Einheit von (8)	84
4.17 Stapelung der CyD-Ringe innerhalb der Packung in (8)	85
4.18 Stapelung der β -CyD-Ringe im Festkörper von (8)	85
4.19 Stapelung der β -CyD-Ringe(8)	86
4.20 Asymmetrische Einheit von (9)	89
4.21 Wirt-Gast-Komplex in (9)	90

4.22 Elektrostatisches Potential des <i>p</i> -Cymols in (9)	91
4.23 Stapelung der β -Cyclodextrinringe in (9)	91
4.24 Kalottendarstellung des Wirt-Gast-Komplexes in (9)	92
4.25 Asymmetrische Einheit von (10)	95
4.26 Anordnung der Camphermoleküle in (10)	96
4.27 Elektrostatisches Potential des (1R)-(+)-Camphermoleküls in (10)	97
4.28 Stapelung der β -Cyclodextrinringe in (10)	97
4.29 Kalottendarstellung des Wirt-Gast-Komplexes in (10)	98
4.30 Hypothetischer Reaktionsweg zur Genese des Rubidiummethyldiazotats	100
4.31 Strukturen des Kaliummethyldiazotats	101
4.32 Zerfall des Diazotats durch Protonierung	101
4.33 Asymmetrische Einheit von (11)	102
4.34 Direkte Umgebung des Methyldiazotatanions und des Rubidiumkations	103
4.35 Anordnung der Rubidiumkationen in (11)	104
4.36 Rotationspotentiale von Diazen, Methylnitrosamin und Methyldiazotat	108
4.37 Asymmetrische Einheit von (12)	111
4.38 Anionen in (12)	112
4.39 Kationen in (12)	113
4.40 H-Brücken in (12)	113
4.41 H-Brückenhistogramm in (12)	114
4.42 Darstellung der O-O-Bindungslängen in verschiedenen Peroxidverbindungen	115
4.43 Asymmetrische Einheit von (13)	117
4.44 Peroxidanion in (13)	118
4.45 Kationen und die unmittelbare Umgebung in (13)	118
4.46 Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk der Verbindung (13)	119
5.1 Valenztautomerie im E_7^{3-} -Anion	124
5.2 Organo-Zintl-Verbindungen	125
5.3 Das Cyclopentadienididanion und das 1,2,3-Tripnictolid	126
5.4 Reaktion der Heptapnictidionen Ethinen in flüssigem Ammoniak	127
5.5 Asymmetrische Einheit von (14)	130
5.6 Verbrückung der 1,2,3-Triphospholidanionen durch Ammoniakmoleküle in (14)	131
5.7 Kation in (14)	132
5.8 Projektion von (14) in <i>a</i>	133
5.9 Asymmetrische Einheit von (15)	135
5.10 Anion und unmittelbare Ion-Ion- und Ion-Dipol-Kontakte in (15)	136
5.11 Stränge von durch NH_3 verbrückte Kronenethereinheiten in (15)	136

5.12 Elektrostatisches Potential eines $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$	137
5.13 ELF des 1,2,3-Phospholid	138
5.14 Bassinanalyse des 1,2,3-Triphospholid	139
5.15 Bassinanalyse des 1,2,3-Triphospholid Teil 2	140
5.16 Lokalisationsdomänen der Phospholide	142
5.17 Bifurkationsbäume der ELF in allen sechs Phospholiden	143
5.18 Asymmetrische Einheit der Struktur von (16a)	146
5.19 Das 1,2,3-Triarsolidanion in (16a)	147
5.20 Die direkte Umgebung des Rubidiumkations in (16a)	148
5.21 Vergleich der Packung von (16a) und (16b)	148
5.22 ELF des 1,2,3-Arsolid	149
5.23 Bassinanalyse des 1,2,3-Triarsolid	150
5.24 Bassinanalyse des 1,2,3-Triarsolid Teil 2	151
5.25 Vergleich der Lokalisationsdomänen aller übrigen möglichen Arsolide	153
5.26 Bifurkationsbäume der ELF in allen sechs Arsolen	153
5.27 Asymmetrische Einheit in (17)	155
5.28 Anion in (17)	156
5.29 Die beiden Kationen und ihre direkte Umgebung in (17)	157
5.30 Anordnung von Kation-Anion-Einheiten im Zick-Zack-Muster in (17)	158
5.31 Anion in (17)	158
5.32 Rotationspotential der P-C-Bindung in (17)	159
5.33 Die ELF-Lokalisationsdomänen im Anion von (17)	160
5.34 Bassinanalyse in (17)	161
5.35 Asymmetrische Einheit in (18)	163
5.36 Anion in (18)	164
5.37 Die beiden Kationen und ihre direkte Umgebung in (18)	165
5.38 Projektion der Elementarzelle von (18) in <i>b</i>	167
5.39 Rotationspotential der As-C-Bindung in (18)	167
5.40 Die ELF-Lokalisationsdomänen im Anion von (18)	168
5.41 Bassinanalyse in (18)	169
5.42 Asymmetrische Einheit in (19)	171
5.43 Eindimensionale Kette in (19)	172
5.44 Fehlordnung am K2-Komplex in (19)	172
5.45 Projektion der Elementarzelle von (19) in <i>c</i>	173
5.46 Asymmetrische Einheit in (20)	175
5.47 Heptaarsenidanion in (20)	176
5.48 Fehlgeordnetes Diphenylacetylenmolekül in (20)	177

5.49 Asymmetrische Einheit in (21)	179
5.50 Das Heptaarsenidanion in (21)	180
5.51 Fehlgeordnetes Diphenylacetylenmolekül in (20)	181
5.52 Bilder der Verbindungen (14) bis (21)	183
6.1 Metallkomplex mit Heptapnictidliganden	186
6.2 Haptizität der Heptapnictidtrianionen	186
6.3 Übersicht der unterschiedlichen Reaktionen von Heptapnictidanionen	187
6.4 Reaktion der Heptapnictidanionen mit Gruppe-12-Metallkomplexen	188
6.5 Asymmetrische Einheit in (22)	191
6.6 Das As_{14}^{4-} -Anion und seine direkte Umgebung in (22)	192
6.7 Direkte Umgebung der vier Kationen $\text{Cs}_1 - \text{Cs}_4$ in der Struktur in (22)	193
6.8 Projektion der Elementarzelle von (22) in b	194
6.9 Asymmetrische Einheit in (23)	196
6.10 Das Anion in (23)	197
6.11 Helix in (23)	197
6.12 Kationen Rb_1 bis Rb_3 und deren unmittelbare Umgebung in (23)	199
6.13 ELF in (23)	200
6.14 Bassinanalyse in (23)	200
6.15 Fehlordnung im Anion in (24)	203
6.16 Asymmetrische Einheit in (24)	204
6.17 Durch Cs -verknüpfte Anionkomplexe gebildeter Strang in (24)	204
6.18 Die Kationen Cs_3 und Cs_5 in (24)	205
6.19 Die Kationen Cs_4 und Cs_6 in (24)	205
6.20 Asymmetrische Einheit in (25)	208
6.21 Komplexanion in (25)	209
6.22 NH_3 -Koordination der Kationen in (25)	209
6.23 Projektion der Struktur von (25) in a und b	210
6.24 Asymmetrische Einheit in (26)	212
6.25 Das Anion in (26)	213
6.26 ELF in (26)	214
6.27 Bassinanalyse in (26)	215
6.28 Asymmetrische Einheit in (27)	217
6.29 Komplexanion in (27)	218
6.30 Anion-Kation-Kontakte in (27)	218
6.31 ELF in (27)	220
6.32 Bassinanalyse in (27)	220

6.33 Asymmetrische Einheit in (28)	222
6.34 Komplexanion in (28)	223
6.35 H-Brücken in (28)	224
6.36 ELF in (28)	225
6.37 Bassinanalyse in (28)	226
6.38 Asymmetrische Einheit in (29)	228
6.39 Komplexanion in (29)	229
6.40 Der zweikernige Amminkomplex der Kationen Na3 und Na4 in (29)	229
6.41 ELF in (29)	231
6.42 Bassinanalyse in (29)	231
6.43 Asymmetrische Einheit in (30)	233
6.44 Anion und Kation in (30)	234
6.45 Projektion von (30) in <i>b</i>	235
6.46 Übersicht der DFT-Rechnungen in (30)	236
6.47 Singulett- und Tripletzustand in (30)	237
6.48 Energie als Funktion des Ni-As-As-Ni-Winkels in (30)	238
6.49 Energiefläche Ni-As-As-Ni / As-As in (30)	239
6.50 ELF in (30)	239
6.51 Bassinanalyse in (30)	240
6.52 Übersicht der quantenchem. Ergebnisse / ELF	241
6.53 Bilder der Kristalle von (22) bis (30)	242
7.1 Bilder der Kristalle von (31) bis (46)	247
7.2 Asymmetrische Einheit in (31)	249
7.3 Anion in (31)	249
7.4 Projektion von (31) in <i>a</i>	250
7.5 Asymmetrische Einheit in (32)	252
7.6 Kette von Anionen und Kationenkomplexen in (32)	252
7.7 Asymmetrische Einheit in (33)	255
7.8 Anion in (33)	255
7.9 Projektion von (33) in <i>a</i>	256
7.10 Asymmetrische Einheit in (34)	258
7.11 Kette von Anionen und Kationenkomplexen in (34)	258
7.12 Projektion von (34) in <i>c</i>	259
7.13 Asymmetrische Einheit in (35)	261
7.14 Anion in (35)	261
7.15 Asymmetrische Einheit in (36)	264

7.16 Das Undeca- und Heptaarsenid-Anion in (36)	264
7.17 Asymmetrische Einheit in (37)	267
7.18 Anion in (37)	267
7.19 Bildung von Ketten in (37)	268
7.20 Projektion von (37) in <i>b</i>	268
7.21 Asymmetrische Einheit in (38)	271
7.22 Kette in (38)	271
7.23 Umgebung des Ammoniumions in (38)	272
7.24 Asymmetrische Einheit in (39)	274
7.25 Diphenylacetylen in (39)	274
7.26 Asymmetrische Einheit in (40)	276
7.27 Anion in (40)	277
7.28 H-Brückennetzwerk in (40)	277
7.29 Asymmetrische Einheit in (42)	281
7.30 Kationen in (42)	281
7.31 Anionen in (42)	282
7.32 Asymmetrische Einheit in (43)	284
7.33 Vollständige Formeleinheit in (43)	284
7.34 Asymmetrische Einheit in (44)	286
7.35 Asymmetrische Einheit in (45)	288
7.36 Dimer in (45)	288
7.37 Asymmetrische Einheit in (45)	290
7.38 Verknüpfte Kationkomplexe in (46)	291

Tabellenverzeichnis

3.1	Ladung der Fulleridanionen in den entsprechenden Verbindungen	21
3.2	Edukte zur Darstellung der Fulleridverbindungen	22
3.3	Kristalldaten von von (1)	23
3.4	Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (1) .	26
3.5	H-Brücken in (1)	29
3.6	Kristalldaten von (2)	31
3.7	Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (2) .	34
3.8	H-Brücken in (2)	37
3.9	Kristalldaten von (3)	38
3.10	Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (3) .	43
3.11	Bindungslängen, Abstände und Winkel im Kationenkomplex von K1 in (3)	43
3.12	Wasserstoffbrückenbindungen in in (3)	44
3.13	Kristalldaten von (4)	46
3.14	Bindungslängen, Abstände und Winkel im Kationenkomplex von K3 in (4)	50
3.15	Bindungslängen, Abstände und Winkel im Kationenkomplex von K4 in (4)	51
3.16	Kristalldaten in (5)	53
3.17	Bindungen des Fullerids zu den umgebenden Ammoniakmolekülen in (5) .	57
3.18	Bindungslängen und -winkel im dinuklearen Komplex von Rb1 in (5) .	58
3.19	Bindungslängen und -winkel im dinuklearen Komplex von Rb2 in (5) .	59
3.20	Wasserstoffbrückenbindungen in (5)	60
4.1	Einschlussverbindungen von Gasen in α -CyD	67
4.2	Erhaltene CyD-Verbindungen	68
4.3	Erhaltene Verbindungen aus den Reduktionsexperimenten an Streptozocin und D-Glucuronsäure	69
4.4	Darstellung der jeweiligen Kohlenhydratverbindungen	70
4.5	Kristalldaten von (6)	71
4.6	Wasserstoffbrückenbindungen in (6)	76
4.7	Kristalldaten in (7)	77
4.8	H-Brücken in (7)	81

4.9	Kristalldaten von (8)	83
4.10	H-Brücken in (8)	87
4.11	Kristalldaten von (9)	88
4.12	Ausgewählte Abstände und Winkel in (9)	92
4.13	H-Brücken in (9)	93
4.14	Kristalldaten von (10)	94
4.15	Ausgewählte Abstände und Winkel in (10)	98
4.16	H-Brücken in (10)	99
4.17	Kristalldaten von (11)	102
4.18	Bindungslängen und -winkel in (11)	103
4.19	Bindungslängen der Kation-Anionkontakte des Rubidiumkations in (11) . .	104
4.20	Vergleich experimentelle und optimierte Geometrie in (11)	105
4.21	Mayer-Populationsanalyse des <i>cis</i> -Methyldiazotatanions	105
4.22	Mayer-Populationsanalyse des <i>trans</i> -Methyldiazotatanions	106
4.23	Mayer-Populationsanalyse des Methylnitrosaminmoleküls	107
4.24	Kristalldaten von (12)	110
4.25	Bindungslängen und -winkel der Anionen in (12)	112
4.26	Kristalldaten von (13)	116
4.27	Ausgewählte Bindungslängen in (13)	117
4.28	Wasserstoffbrückenbindungen in (13)	119
4.29	Erhaltene β -Cyclodextrinammoniakate und β -CyD-Komplexammoniakate .	120
5.1	Edukte zur Darstellung der Organozintlverbindungen	127
5.2	Kristalldaten von (14)	129
5.3	Bindungslängen und -winkel des Phospholidanions in (14)	130
5.4	Bindungslängen zwischen Anion und verbrückenden NH ₃ -Molekülen in (14)	131
5.5	Kristalldaten von (15)	134
5.6	Bindungslängen und -winkel des Phospholidanions in (15)	135
5.7	Wasserstoffbrückenbindungen in (15)	137
5.8	DI und LI des 1,2,3-Triphospholid	141
5.9	Kristalldaten von (16a)	144
5.10	Kristalldaten von (16b)	145
5.11	Bindungslängen und -winkel des Arsolidanions (16a)	147
5.12	DI und LI im 1,2,3-Triarsolid	152
5.13	Kristalldaten von (17)	154
5.14	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in (17)	156
5.15	Kristalldaten von (18)	162

5.16 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in (18)	164
5.17 Wasserstoffbrückenbindungen in (18)	166
5.18 Mayer-Populationsanalyse des $\text{As}_7\text{C}_{14}\text{H}_{11}^{2-}$	166
5.19 Kristalldaten in (19)	170
5.20 Ausgewählte Bindungslängen in (19)	172
5.21 Kristalldaten von (20)	174
5.22 Ausgewählte Bindungslängen in (20)	176
5.23 Wasserstoffbrückenbindungen in (20)	177
5.24 Kristalldaten von (21)	178
5.25 Ausgewählte Bindungslängen in (21)	181
6.1 Edukte zur Darstellung der Verbindungen	188
6.2 Kristalldaten von (22)	190
6.3 Ausgewählte Abstände in (22)	193
6.4 Wasserstoffbrückenbindungen in (22)	194
6.5 Kristalldaten von (23)	195
6.6 Ausgewählte Bindungslängen in (23)	198
6.7 Wasserstoffbrückenbindungen in (23)	199
6.8 Kristalldaten von (24)	202
6.9 Ausgewählte Bindungslängen in (24)	206
6.10 Kristalldaten von (25)	207
6.11 Ausgewählte Bindungslängen in (25)	209
6.12 Kristalldaten von (26)	211
6.13 Ausgewählte Bindungslängen in (26)	212
6.14 Kristalldaten von (27)	216
6.15 Ausgewählte Bindungslängen in (27)	219
6.16 Kristalldaten von (28)	221
6.17 Ausgewählte Bindungslängen in (28)	223
6.18 Wasserstoffbrückenbindungen in (28)	224
6.19 Kristalldaten von (29)	227
6.20 Ausgewählte Bindungslängen in (29)	230
6.21 Kristalldaten in (30)	232
6.22 Ausgewählte Bindungslängen in (30)	234
7.1 Die zu Nebenverbindungen führenden Edukte	246
7.2 Kristalldaten von (31)	248
7.3 Ausgewählte Bindungslängen in (31)	249
7.4 Kristalldaten von (32)	251

7.5	Ausgewählte Bindungslängen in (32)	253
7.6	Wasserstoffbrückenbindungen in (32)	253
7.7	Kristalldaten von (33)	254
7.8	Ausgewählte Bindungslängen in (33)	255
7.9	Kristalldaten von (34)	257
7.10	Ausgewählte Bindungslängen in (34)	259
7.11	Kristalldaten von (35)	260
7.12	Ausgewählte Bindungslängen in (35)	262
7.13	Kristalldaten von (36)	263
7.14	Ausgewählte Bindungslängen in (36)	265
7.15	Kristalldaten von (37)	266
7.16	Kristalldaten von (38)	270
7.17	Kristalldaten von (39)	273
7.18	Kristalldaten von (40)	275
7.19	Kristalldaten von (41)	278
7.20	Kristalldaten von (42)	280
7.21	Wasserstoffbrückenbindungen in (42)	282
7.22	Kristalldaten von (43)	283
7.23	Kristalldaten von (44)	285
7.24	Kristalldaten von (45)	287
7.25	Ausgewählte Bindungslängen in (45)	288
7.26	Kristalldaten von (46)	289

Verzeichnis der Verbindungen

- (1) $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{C}_{60} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 8 \text{NH}_3$
- (2) $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3 \text{C}_{60} \cdot 12 \text{NH}_3$
- (3) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 [\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3\text{O})] \text{C}_{60} \cdot 4.3 \text{NH}_3$
- (4) $[\text{K}(2.2.2\text{-crypt})]_2 [\text{K}(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 3 \text{NH}_3$
- (5) $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Rb}_2([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_4] \text{C}_{60} \cdot 2 \text{NH}_3$

- (6) $\beta\text{-CyD} \cdot 35.5 \text{NH}_3$
- (7) $\beta\text{-CyD} \cdot 26.3 \text{NH}_3$
- (8) $\beta\text{-CyD} \cdot 25.5 \text{NH}_3$
- (9) $\beta\text{-CyD} \cdot 0.50 \text{ } p\text{-Cymol} \cdot 20 \text{NH}_3$
- (10) $\beta\text{-CyD} \cdot 0.79 \text{ Campher} \cdot 54 \text{NH}_3$
- (11) $\text{Rb H}_3\text{C}-\text{N}-\text{N}=\text{O}$
- (12) $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$
- (13) $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot \text{RbNO}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$

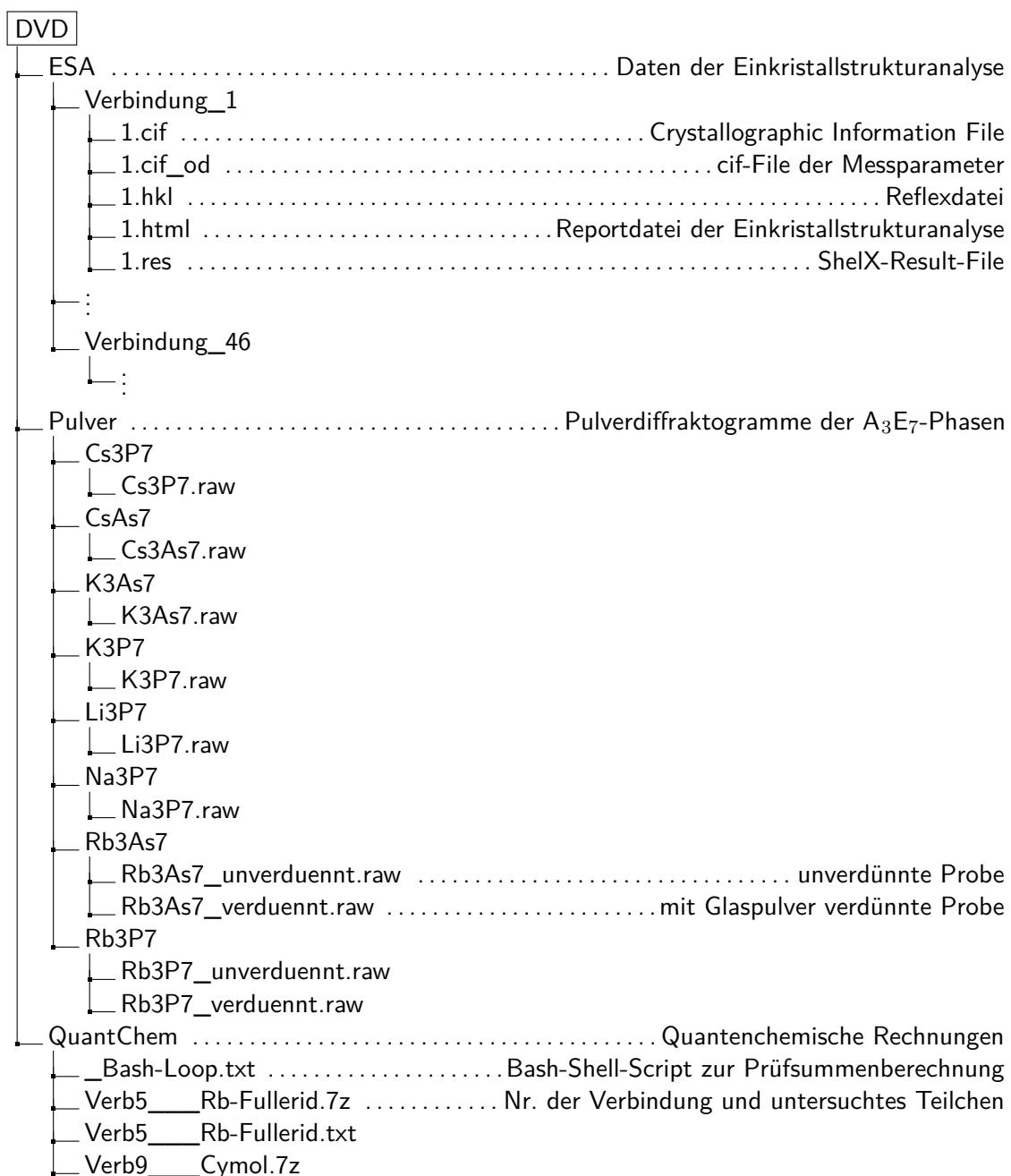
- (14) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2] \text{P}_3\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$
- (15) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2] \text{P}_3\text{C}_2\text{H}_2$
- (16) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{As}_3\text{C}_2\text{H}_2$
- (17) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2 \text{P}_7\text{--C}_2\text{H}(\text{Ph})_2 \cdot 3 \text{NH}_3$
- (18) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2 \text{As}_7\text{--C}_2\text{H}(\text{Ph})_2 \cdot 6 \text{NH}_3$
- (19) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2 \text{KP}_7 \cdot \text{Ph--C}\equiv\text{C--Ph} \cdot 2.5 \text{NH}_3$
- (20) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3 \text{As}_7 \cdot 2 \text{Ph--C}\equiv\text{C--Ph} \cdot 4 \text{NH}_3$
- (21) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_6 \text{As}_7 \cdot \text{As}_{11} \cdot 1/3 \text{C}_2\text{Ph}_2 \cdot 13.3 \text{NH}_3$

- (22) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_4 \text{As}_{14} \cdot 10.5 \text{NH}_3$
- (23) $[\text{Rb}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})]_2 [\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_7] [\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 7 \text{NH}_3$
- (24) $\text{Cs}_2[\text{Cs}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})]_2 [\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 11.5 \text{NH}_3$

- (25) $\text{Cs}_4[\text{Zn}(\text{As}_7)_2] \cdot 6 \text{NH}_3$
(26) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})_2]_2 [\text{Zn}_3(\text{NH}_2)_4(\text{Ph})_4] \cdot 3.5 \text{NH}_3$
(27) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_4]_4 [\text{Cd}(\text{P}_7)_2] \cdot 12.5 \text{NH}_3$
(28) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_3]_3 [\text{Cd}(\text{Ph})_2 \text{P}_7 \text{Cd}(\text{Ph})_2] \cdot 11 \text{NH}_3$
(29) $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_9][\text{Cd}(\text{As}_7)_2] \cdot 4 \text{NH}_3$
(30) $\text{K}_{2.17}\text{Rb}_{1.83} [\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\text{Ni}(\text{CN})_2] \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 4 \text{NH}_3$

(31) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_7 \cdot 6 \text{NH}_3$
(32) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})][\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})] \text{As}_7 \cdot 7 \text{NH}_3$
(33) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_7 \cdot 8 \text{NH}_3$
(34) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_{11} \cdot 5 \text{NH}_3$
(35) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3 \text{As}_{11} \cdot 17 \text{NH}_3$
(36) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_6 \text{As}_7 \cdot \text{As}_{11} \cdot 15.5 \text{NH}_3$
(37) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)]_2 \text{C}_4\text{O}_4 \cdot 9 \text{NH}_3$
(38) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{NH}_4 \text{C}_4\text{O}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$
(39) $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{14}$
(40) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$
(41) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$
(42) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$
(43) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{Br} \cdot 5 \text{NH}_3$
(44) $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})] \text{Cl} \cdot 5 \text{NH}_3$
(45) $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})] \text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_3$
(46) $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot [18]\text{Krone-6} \cdot 2 \text{C}_{14}\text{H}_{10}$

Inhalt des beigefügten Datenträgers



```
Verb9____Cymol.txt
Verb10____Campher.7z
Verb10____Campher.txt
Verb11____Diazotat.7z
Verb11____Diazotat.txt
Verb14-16____Pnictolide.7z
Verb14-16____Pnictolide.txt
Verb17____P7C14H11.7z
Verb17____P7C14H11.txt
Verb18____As7C14H11.7z
Verb18____As7C14H11.txt
Verb22____As14.7z
Verb22____As14.txt
Verb23-25____As7-Zn-As7.7z
Verb23-25____As7-Zn-As7.txt
Verb26____Zn3.7z
Verb26____Zn3.txt
Verb27____P7-Cd-P7.7z
Verb27____P7-Cd-P7.txt
Verb28____CdPh2-P7-CdPh2.7z
Verb28____CdPh2-P7-CdPh2.txt
Verb29____As7-Cd-As7.7z
Verb29____As7-Cd-As7.txt
Verb30____Ni-As2-Ni.7z
Verb30____Ni-As2-Ni.txt
Verb45____CsCl.7z
Verb45____CsCl.txt
```