

Neuartige Vorstufen zur Synthese von  
heterobimetallischen Koordinationspolymeren

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades des Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Guntram Schmidt

geb. am 18.07.1980 in Halle (Saale)

---

Erstgutachter: Prof. Dr. K Merzweiler

Zweitgutachter: Prof. Dr. B. Kersting

verteidigt am: 14.02.2018

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Koordinationspolymere . . . . .	1
1.1.1	Crystal Engineering . . . . .	2
1.1.2	Reticular Chemistry . . . . .	2
1.2	Heterobimetallische Koordinationspolymere . . . . .	3
1.2.1	Synthesestrategien . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Synthesevorstufen für den Aufbau von heterobimetallischen Koordinationspolymeren durch Knüpfung koordinativer Bindungen</b>	<b>7</b>
2.1	Metalloliganden durch sequentielles Schaffen von Koordinationsstellen .	8
2.1.1	Vorarbeiten zu den verwendeten Metalloliganden . . . . .	9
2.1.2	M(SA-ABH) <sub>2</sub> als Metalloligand . . . . .	10
	Cu(SA- <i>m</i> ABH) <sub>2</sub> [1] . . . . .	11
2.1.3	Potentielle Metalloliganden in reduzierter Form . . . . .	13
	HSA- <i>m</i> ABOH [2] . . . . .	14
	Cu(SA- <i>m</i> ABOH) <sub>2</sub> [3] . . . . .	15
2.2	Direkte Synthese von Metalloliganden . . . . .	17
2.2.1	Metalloliganden mit reduzierten Schiffchen Basen . . . . .	17
	Hsa- <i>mab</i> H [4] . . . . .	17
	(Hsa- <i>mab</i> ) <sub>2</sub> Cu(tmeda) [5] . . . . .	19
2.2.2	Die Natriumsalze des HO <sub>3</sub> SSAH . . . . .	21
	NaO <sub>3</sub> SSAH . . . . .	22
	NaO <sub>3</sub> SSANa [6] . . . . .	23
	Topotaktische Dehydratation von NaO <sub>3</sub> SSANa · 4 H <sub>2</sub> O ([6β]) .	26
<b>3</b>	<b>Synthesevorstufen für den Aufbau von heterobimetallischen Koordinationspolymeren durch Knüpfung kovalenter Bindungen</b>	<b>29</b>
3.1	Amine . . . . .	30
3.1.1	Aminobenzoësäure . . . . .	30
	[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(cyclam)] · 2 H <sub>2</sub> O [7] . . . . .	31
	[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> (MeOH)SnPh <sub>2</sub> ] · 2 MeOH [8] . . . . .	32

3.1.2	3-Aminoacetylaceton . . . . .	34
	HacacNH <sub>3</sub> Cl [9] . . . . .	35
	(HacacNH <sub>2</sub> )-Pyrazin [10] . . . . .	36
	[Cr(acacNO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [11] . . . . .	38
	Umsetzungen nitrierter Acetylacetonatkomplexe . . . . .	40
3.2	Iminophosphorane . . . . .	40
3.2.1	Die Iminophosphorane der Aminobenzoësäure . . . . .	41
	Synthesen . . . . .	42
	Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABH [12] . . . . .	42
	Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABH [13] . . . . .	46
3.2.2	Triphenylzinnester der Iminophosphorane . . . . .	48
	Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [14] . . . . .	48
	Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [15] . . . . .	50
3.2.3	Übergangsmetallkomplexe der Iminophosphorane . . . . .	52
	[(Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(tmeda)] [16] . . . . .	53
3.2.4	Reaktionen der Iminophosphorane . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>61</b>
5.1	Synthesen . . . . .	61
5.2	Analytik . . . . .	61
5.2.1	Infrarotspektroskopie . . . . .	62
5.2.2	NMR-Spektroskopie . . . . .	63
5.2.3	Thermogravimetrie . . . . .	64
5.2.4	DSC . . . . .	64
5.2.5	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	64
5.3	Verbindungen . . . . .	65
	Cu(SA- <i>m</i> ABH) <sub>2</sub> [1] . . . . .	65
	HSA- <i>m</i> ABOH [2] . . . . .	66
	Cu(SA- <i>m</i> ABOH) <sub>2</sub> [3] . . . . .	69
	Hsa- <i>m</i> abH [4] . . . . .	70
	(Hsa- <i>m</i> ab) <sub>2</sub> Cu(tmeda) [5] . . . . .	71
	HO <sub>3</sub> SSAH-AN . . . . .	72
	NaO <sub>3</sub> SSAH . . . . .	73
	NaO <sub>3</sub> SSANa [6] . . . . .	74
	HO <sub>3</sub> SSAH . . . . .	76
	[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(cyclam)] · 2H <sub>2</sub> O [7] . . . . .	76

$[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$ [8]	77
HacacNH <sub>3</sub> Cl [9]	78
(HacacNH <sub>2</sub> )-Pyrazin [10]	79
[Cr(acacNO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [11]	80
N <sub>3</sub> - <i>m</i> ABH	82
N <sub>3</sub> - <i>p</i> ABH	83
Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABH [12]	84
Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABH [13]	86
Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [14]	88
Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [15]	90
[(Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(tmeda)] [16]	92
Ph <sub>3</sub> SnSA	93

<b>6 Quantenmechanische und topologische Rechnungen zur Bestimmung von IR-/UV- und molekularen sowie strukturellen Parametern</b>	<b>95</b>
6.1 Konventionelle quantenmechanische Rechnungen in der Gasphase . . .	95
6.1.1 Software . . . . .	95
6.1.2 Funktional . . . . .	96
6.1.3 Basissätze . . . . .	96
6.1.4 IR-Spektren . . . . .	96
6.2 Rechnungen unter periodischen Randbedingungen . . . . .	96
6.2.1 Software . . . . .	97
6.2.2 Funktionale . . . . .	97
6.2.3 Pseudopotenziale und Cutoffs . . . . .	97
6.2.4 Grid . . . . .	98
6.3 Topologische Methoden . . . . .	99
6.3.1 Non Covalent Interactions . . . . .	99
6.3.2 Hirshfeld-Oberflächen . . . . .	100
6.4 Ergebnisse . . . . .	101
Cu(SA- <i>m</i> ABH) <sub>2</sub> [1]	101
HSA- <i>m</i> ABOH [2]	102
Cu(SA- <i>m</i> ABOH) <sub>2</sub> [3]	103
Hsa- <i>m</i> abH [4]	104
(Hsa- <i>m</i> ab) <sub>2</sub> Cu(tmeda) [5]	105
[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(cyclam)] · 2 H <sub>2</sub> O [7]	106
[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> (MeOH)SnPh <sub>2</sub> ] · 2 MeOH [8]	106
HacacNH <sub>3</sub> Cl [9]	106
(HacacNH <sub>2</sub> )-Pyrazin [10]	107

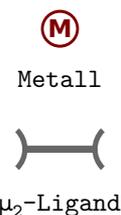
[Cr(acacNO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [11] . . . . .	108
N <sub>3</sub> - <i>m</i> ABH . . . . .	108
N <sub>3</sub> - <i>p</i> ABH . . . . .	109
Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABH [12] . . . . .	109
Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABH [13] . . . . .	111
Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [14] . . . . .	112
Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [15] . . . . .	113
[(Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(tmeda)] [16] . . . . .	113
[(HSA-AB) <sub>2</sub> M(tmeda)] <sup>2-</sup> . . . . .	114
<b>7 Röntgenstrukturanalyse</b>	<b>115</b>
7.1 Bestimmung der Kristallstrukturen . . . . .	115
7.1.1 Strukturbestimmung . . . . .	115
7.1.2 Geräte . . . . .	118
7.2 Interpretation der Kristallstrukturen . . . . .	118
7.2.1 Bezeichner . . . . .	118
7.2.2 Wasserstoffbrücken . . . . .	119
7.2.3 Topologische Netze . . . . .	120
7.3 Darstellungen . . . . .	121
7.4 Verbindungen . . . . .	122
Cu(SA- <i>m</i> ABH) <sub>2</sub> [1] . . . . .	122
HSA- <i>m</i> ABOH [2] . . . . .	123
Cu(SA- <i>m</i> ABOH) <sub>2</sub> [3] . . . . .	125
Hsa- <i>m</i> abH [4] . . . . .	126
(Hsa- <i>m</i> ab) <sub>2</sub> Cu(tmeda) [5] . . . . .	128
NaO <sub>3</sub> SSANa [6] . . . . .	130
[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(cyclam)] · 2 H <sub>2</sub> O [7] . . . . .	133
[( <i>p</i> AB) <sub>2</sub> (MeOH)SnPh <sub>2</sub> ] · 2 MeOH [8] . . . . .	134
HacacNH <sub>3</sub> Cl [9] . . . . .	137
(HacacNH <sub>2</sub> )-Pyrazin [10] . . . . .	138
[Cr(acacNO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [11] . . . . .	139
Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABH [12] . . . . .	140
Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABH [13] . . . . .	143
Ph <sub>3</sub> P- <i>m</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [14] . . . . .	146
Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> ABS <sub>n</sub> Ph <sub>3</sub> [15] . . . . .	153
[(Ph <sub>3</sub> P- <i>p</i> AB) <sub>2</sub> Cu(tmeda)] [16] . . . . .	157
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Koordinationspolymere



Die begriffliche Ein- und Abgrenzung von *Koordinationspolymeren (KP)* wurde nach langjährigen Diskussionsbeiträgen von der Erstnennung 1964\*<sup>1</sup> über neuere Definitionsansätze<sup>3-5</sup> im Jahre 2013 mit der entsprechenden (derzeit noch provisorischen) IUPAC-Empfehlung zur Definition beendet:



### coordination polymer

A coordination polymer is a coordination compound continuously extending in 1, 2 or 3 dimensions through coordination bonds.<sup>6</sup>

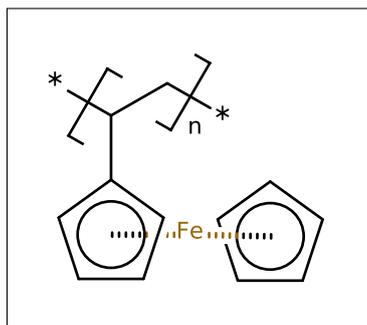
Darauf aufbauend wurden die „*Koordinationsverbindungen mit Netzwerkstrukturen*“ definiert:

### coordination network

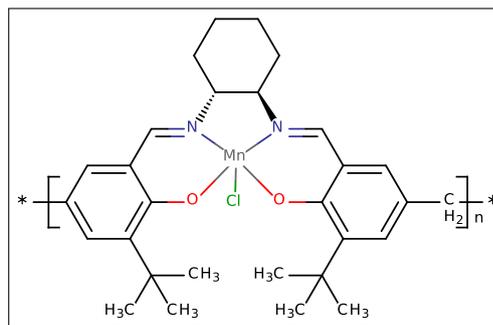
A coordination network is a coordination compound extending, through coordination bonds, in 1 dimension, but with cross-links between two or more individual chains, loops or spiro-links, or a coordination compound extending through coordination bonds in 2 or 3 dimensions.<sup>6</sup>

Entsprechend obiger Definition werden als Koordinationspolymere also solche Verbindungen bezeichnet, bei denen die Verknüpfung zu mindestens zweidimensional ausgedehnten Strukturen durch die Liganden der entsprechenden Koordinationsverbindungen geschieht (siehe Schema am Anfang dieses Unterkapitels). Dies schließt rein organische Polymere mit anhängendem Metall<sup>7,8</sup> (siehe Abb. **1.1a**) ebenso aus wie Polymere, bei denen das Metall in die durch das Polymer gebildete Chelathüllen eingebettet wurde (siehe Abb. **1.1b**).

\* Dies wird normalerweise als Erstnennung angesehen, obwohl der Begriff „inorganic coordination polymers“ z.B. schon 1962<sup>2</sup> benutzt wird.



(a) organisches Polymer mit Ferrocen-Substituent<sup>9</sup>



(b) Mn-Salen-basiertes Polymer<sup>10</sup>

Abbildung 1.1: Beispiele für metallhaltige Polymere, die keine Koordinationspolymere sind

### 1.1.1 Crystal Engineering

Anfang der Siebziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts wurde die Analyse intermolekularer Wechselwirkungen\* Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen in der Chemie der organischen Feststoffe.<sup>12</sup> Mit dem gewonnenen Wissen sollte es möglich werden, kristalline Strukturen gezielt zu erzeugen,<sup>3,13,14</sup> was später als „*crystal engineering*“ bezeichnet wurde.<sup>15,16</sup> Dabei wurden insbesondere die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen betrachtet<sup>†</sup> und die Möglichkeit der kovalenten Bindungsknüpfung zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen außen vor gelassen. Trotz immenser Fortschritte auf dem Gebiet des *crystal engineering* ließ sich Hoffmann<sup>18</sup> noch 1993 zur Manifestierung des „*crystallization problem*“ hinreißen, welches den Mangel an Steuerbarkeit chemischer Reaktion in Hinsicht auf die dreidimensionale Struktur der Produkte anprangert.<sup>‡</sup> Diesen Makel spürte man insbesondere im anglophonen Raum durch die Verwendung eher despektierlicher Redewendungen für entsprechende Synthesen, wie z.B. „*shake and bake*“, „*mix and wait*“, „*mash and smash*“ oder auch „*heat and beat*“.

### 1.1.2 Reticular Chemistry

Die Möglichkeiten zum Design<sup>§</sup> dreidimensional ausgedehnter Strukturen in kristallinen Produkten sollten um die Jahrtausendwende einen gewaltigen Schritt vorwärts getragen

\* Das Forschungsgebiet, welches später als „Supramolekulare Chemie“ mit einem Nobelpreis geadelt werden sollte.<sup>11</sup> † „In most of the molecular crystals considered so far, van der Waals forces and hydrogen bonding govern the crystal packing.“<sup>17</sup> ‡ „Vertreter eines Teilbereichs der organischen Chemie haben immerhin auch die eindimensionale Konstruktionstechnik beherrschen gelernt. Das sind die Polymerchemiker oder Kettenbauer. Obwohl sie in der Organik nicht so angesehen sind, wie sie es verdienen, verdienen sie zumindest eine Menge Geld. Aber in zwei oder drei Dimensionen gleicht die Syntheselandschaft einem Niemandsland. Es gibt so gut wie keine Methoden, Reaktionen so zu steuern, dass nach Bedarf theoretisch (thermodynamisch) instabile, aber praktisch (kinetisch) beständige ausgedehnte Strukturen entstehen. Um es positiv auszudrücken - hier liegt ein weites, fruchtbares Feld für die Chemie der Zukunft.“<sup>18</sup> § im Sinne von Planung

werden. Die unter dem Stichwort „*reticular chemistry*“<sup>19,20</sup> vereinten Arbeiten konnten beachtliche Erfolge in der gezielten Synthese mehrdimensionaler Netzwerkstrukturen von Koordinationspolymeren vorweisen. Beim „*net-based approach*“ werden Synthesebausteine fest definierter geometrischer Art miteinander zu kristallinen Feststoffen verknüpft, deren räumliche Struktur vorhersagbar ist.<sup>21</sup> Jene „*molecular building blocks*“ werden dabei in Linker und Konnektoren unterteilt. Letztere können auch in der Form von Clusterverbindungen oder Metalloliganden (siehe unten) in Erscheinung treten und würden dann als „*secondary building units*“ (SBU) bezeichnet.<sup>22,23</sup>

Leider hat dieses Konzept bei vielen den Eindruck der vollkommenen Planbarkeit von Synthesen erzeugt, welcher als solcher selbstverständlich nicht haltbar ist. Einer der federführenden Autoren, O’Keeffe, versuchte dementsprechend immer wieder, den von ihm für das Konzept gewählten Begriff des Designs in seiner Bedeutung der vorläufigen Planung und nicht der Determinierung eines Endergebnisses zu unterstreichen.<sup>24</sup>

Denn es ist völlig klar, dass die Kristallstruktur eines KP nicht nur von den Reaktanden, sondern auch von den Löslichkeiten der einzelnen Komponenten, den nicht-verknüpfenden Liganden, Gegenionen, Gastmolekülen, Lösungsmitteln,<sup>25</sup> pH-Werten,<sup>26</sup> Verunreinigungen<sup>27</sup> etc. und natürlich auch jeglichen thermodynamischen Zustandsgrößen des Reaktionssystems inklusive ihren zeitlichen Entwicklungen<sup>26</sup> beeinflusst wird.<sup>28</sup>

Im Grunde ist das Anliegen der „*reticular chemistry*“ aber auch nicht die Vorhersage der genauen Kristallstruktur einer Verbindung, sondern des ihr zugrundeliegenden topologischen Netzes bzw. der topologischen Motive<sup>21</sup> (siehe Abschnitt 7.2.3 auf S. 120).

## 1.2 Heterobimetallische Koordinationspolymere



Eine besondere Gruppe der KP stellen solche Verbindungen dar, in die nicht nur eines, sondern zwei (*bi*, siehe obiges Schema) oder noch mehr verschiedene (*hetero*) Metalle eingebaut sind. Dies ermöglicht neuartige topologische Netzwerke\* sowie physikalische und chemische Eigenschaften mit den daraus resultierenden potentiellen Anwendungen.<sup>29–31</sup>

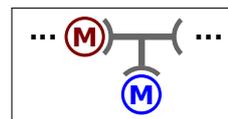
Dabei kann der Einbezug der Metalle in diese sogenannten heterobimetallischen Koordinationspolymere zweierlei Natur sein: entweder baut sich das Rückgrat des topologischen Netzwerks mithilfe beider Metalle oder nur eines Metalls auf.

  
zweites  
Metall

  
 $\mu_3$ -Ligand

\* durch zusätzliche flexible Knotenpunkte

Im letzteren Fall würde das zweite Metall als topologisch unschuldiger\* Rest vorliegen (siehe kleines Schema). Das Ziel dieser Arbeit war es stattdessen, KP herzustellen bei denen das Rückgrat mithilfe von zwei Metallen aufgebaut wird.



## 1.2.1 Synthesestrategien

Während homometallische KP normalerweise durch Zusammenführen von Metall und Liganden (siehe Abb. 1.2a) unter verschiedensten Bedingungen hergestellt werden können,<sup>32</sup> ist eine solche Herangehensweise für die Synthese von heterobimetallischen KP nur bedingt erfolgversprechend.

Damit heterobimetallische KP mit regelmäßigen Strukturen entstehen, müssen die jeweiligen Metalle an die jeweils für sie vorgesehenen Koordinationsstellen binden. Andernfalls besteht die Möglichkeit der Bildung von irregulären Strukturen (statistische Verteilung der Metalle auf die Koordinationsstellen, siehe Abb. 1.2b) oder von Entmischungen (zwei homometallische KP nebeneinander, siehe Abb. 1.2c).

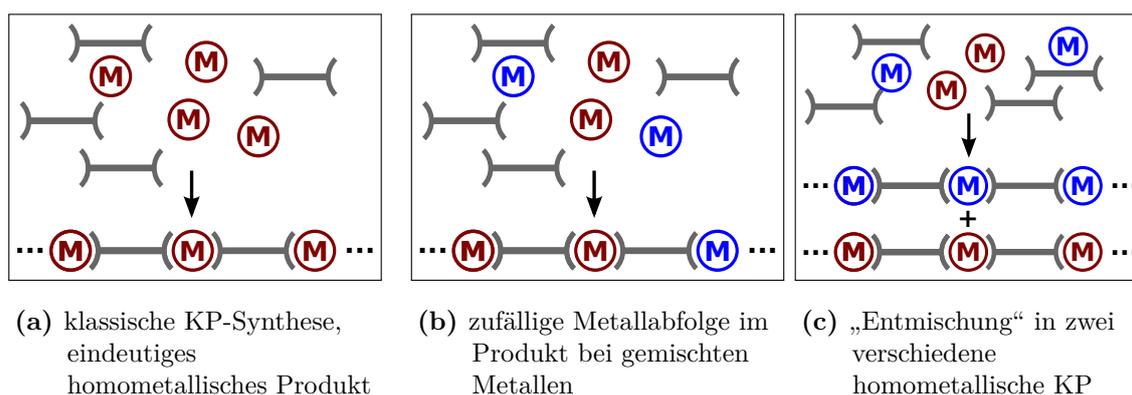
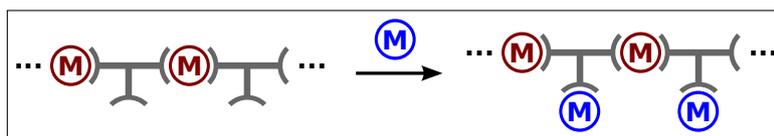


Abbildung 1.2: Eintopfsynthesen für Koordinationspolymeren

Im Folgenden werden mögliche Strategien zur Lösung dieses Problems vorgestellt.

**Hinzufügen eines Metalls zu einem Koordinationspolymer** Ein möglicher Weg für die Synthese von heterobimetallischen KP mit einem topologisch unschuldigen Metall wäre der gezielte Einbau von zusätzlichen Metallionen in ein bereits bestehendes homometallisches KP (siehe Schema 1.1). Dieses Vorgehen stellt hohe Anforderungen an das entsprechende homometallische KP. So müssen die darin enthaltenen Komplexe kinetisch inert gegen Austausch ihrer Metalle mit den neuen Metallionen sein und die Verbindung trotzdem teilweise löslich, da die gewünschte Komplexbildung nur schwer im Festkörper zu realisieren sein wird<sup>†</sup>.

\* am topologischen Netzwerk unbeteiligter † aber sicher nicht unmöglich: „crystals should not be regarded as chemical graveyards“<sup>14</sup>



Schema 1.1: Synthese eines heterobimetallischen KP aus einem homometallischen KP

**Kokristallisation zweier isomorpher Koordinationspolymere** Wenn zwei homometallische KP mit verschiedenen Metallen die gleiche Kristallstruktur ergeben (Isomorphismus), kann man versuchen, beide gleichzeitig zu kristallisieren. Dann besteht die Möglichkeit, auf diese Weise ein regelmäßiges heterobimetallisches KP zu erzeugen.<sup>33</sup> Weitaus mehr Glück ist für die Entdeckung von KP nötig, in welchen die Metallionen *a posteriori* ausgetauscht werden können (siehe Schema 1.2).<sup>34</sup>



Schema 1.2: Austausch von Metallionen in einem homometallischen KP *a posteriori*

Dieser Vorgang liefert im Normalfall allerdings keine stöchiometrischen Umsetzungen, sondern Zwischenstufen mit statistisch ausgetauschten Metallen. Diese Methode eröffnet dafür aber ein spannendes Feld der Erforschung der Chemie teilsubstituierter Festkörper.

**Metalloliganden** Die populärste Methode zur Herstellung von heterobimetallischen KP ist die Verwendung sogenannter Metalloliganden.<sup>21,35,36</sup> Dies sind Komplexverbindungen, die freie Koordinationsstellen für die Komplexbildung eines weiteren Metalls unter Bildung heterobimetallischer KP zur Verfügung stellen (siehe Schema 1.3). Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Metalloliganden, finden sich im Kapitel 2 ab S.7.



Schema 1.3: Synthese eines heterobimetallischen Koordinationspolymers aus einem Metalloliganden und einem zweiten Metall

**Chemoselektive Koordination** Das Problem der nicht-selektiven Bindung an die Koordinationsstellen des KP kann auch durch geschickte chemische Gestaltung des jeweiligen Koordinationsstellen umgangen werden. Hierfür werden die Präferenzen bestimmter Metalle für bestimmte Koordinationsumgebungen ausgenutzt, um Koordinationspolymere letztendlich doch in einer Einschnitt-Synthese herzustellen (siehe Schema 1.4). Ein Beispiel für einen solchen Liganden findet sich im Kapitel 2.2.2 auf S. 21 dieser Arbeit.

**M**  
 selektie-  
 rendes  
 Metall

**]**  
 $\mu_2$ -Ligand  
 mit chemo-  
 selektiven  
 Koordinati-  
 onsstellen



Schema 1.4: chemoselektive Synthese eines heterobimetallischen KP

**Reaktion zwischen Komplexen** Allen obigen Synthesestrategien ist gemein, dass die letztendliche Produktbildung durch Knüpfung koordinativer Bindungen stattfindet. Eine andere und in dieser Arbeit erstmals beschriebene Möglichkeit des Aufbaus von heterobimetallischen KP besteht darin, Komplexe unter Ausbildung kovalenter Bindungen miteinander zu verknüpfen.

Die Bindungsknüpfung erhält ihre Selektivität durch die Verwendung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an den beiden Reaktionspartnern (Schlüssel-Schloss-Prinzip).

Dabei können entweder zwei gleiche Komplexe vermittels eines weiteren difunktionalisierten Moleküls symmetrisch verknüpft werden (wobei homometallische KP entstehen würden, siehe Schema 3.1) oder es werden zwei verschiedene Komplexe direkt asymme-

Ligand mit  
Schlüssel



Schema 1.5: symmetrische Bildungsreaktion gemäß Schlüssel-Schloss-Prinzip

Ligand mit  
Schloss

trisch miteinander verbunden, um heterobimetallische KP zu bilden (siehe Schema 1.6).

geschlossenes  
Schloss

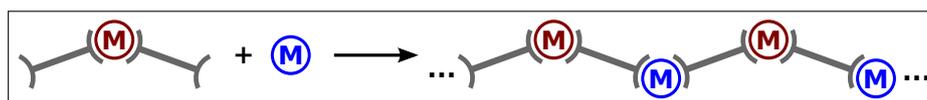


Schema 1.6: asymmetrische Bildungsreaktion zwischen zwei Komplexen

Dieses Vorgehen wird in Kapitel 3 ab S. 29 ausführlich besprochen.

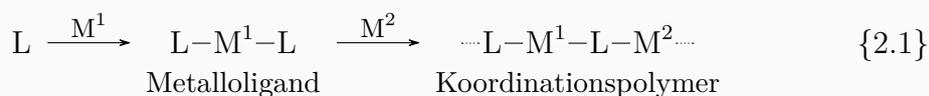
## 2 Synthesestufen für den Aufbau von heterobimetallischen Koordinationspolymeren durch Knüpfung koordinativer Bindungen

Die Umsetzung eines Metalloliganden mit einem weiteren Metall führt zu heterobimetallischen Koordinationspolymeren oder wenigstens ebensolchen Komplexen<sup>37</sup> (siehe Schema 2.1). Dabei muß der Metalloligand weitestgehend inert gegen den Austausch seines Zentralteilchens sein, weshalb bei der Herstellung von Metalloliganden normalerweise chelatisierende Liganden zum Einsatz kommen.<sup>38</sup>



**Schema 2.1:** Synthese eines Koordinationspolymers aus einem Metalloliganden und einem zweiten Metall

Ein Protokoll für die Synthese heterobimetallischer Verbindungen würde mit der Koordination eines Metalls  $M^1$  an einen ditopischen Liganden  $L$  zur Erzeugung eines Metalloliganden  $L-M^1-L$  beginnen. Dieses koordiniert anschließend an Metall  $M^2$  und ergäbe im Falle geeigneter Liganden heterobimetallische Koordinationspolymere:



Das gleiche Prinzip lässt sich auch bei der Herstellung von „Preussisch Blau“<sup>39</sup> und dessen Analoga feststellen. Dort wird z.B. der Metalloligand gelbes Blutlaugensalz mit einem Überschuss an Eisen-III-ionen zum polymeren Produkt mit Eisenionen unterschiedlicher Oxidationszahl und verbrückenden Cyanidliganden umgesetzt:



## 2.1 Metalloliganden durch sequentielles Schaffen von Koordinationsstellen

  
 potentiell  
 ditopischer  
 Ligand

Eine Methode zur Erzeugung eines Metalloliganden ist das Arbeiten mit einem potentiell ditopischen Liganden, welcher zunächst über nur eine Koordinationsstelle verfügt und dessen potentielle zweite Koordinationsstelle in einem zweiten Schritt nach der Komplexbildung zugänglich gemacht würde (siehe Schema 2.2).



**Schema 2.2:** Synthese eines Metalloliganden aus einem potentiell ditopischen Metallkomplex

Die erste Möglichkeit zum Erstellen eines solchen Systems bestünde in der Blockade der zweiten Koordinationsstelle. Dies würde eine Schutzgruppenstrategie erfordern, welche den Bedingungen der Komplexbildung standhält und deren Entschützung ohne Eingriff in die Koordination stattfindet.

Eine zweite Variante wäre, sich der Chemospezifität eines Ligands zu bedienen und durch Reaktion mit einem geeigneten Metall den Metalloliganden zu erzeugen, welcher anschließend zum heterobimetallischen KP umgesetzt werden kann. Ein geeigneter Ligand hierfür wird im Abschnitt 2.2.2 auf S. 21 vorgestellt.

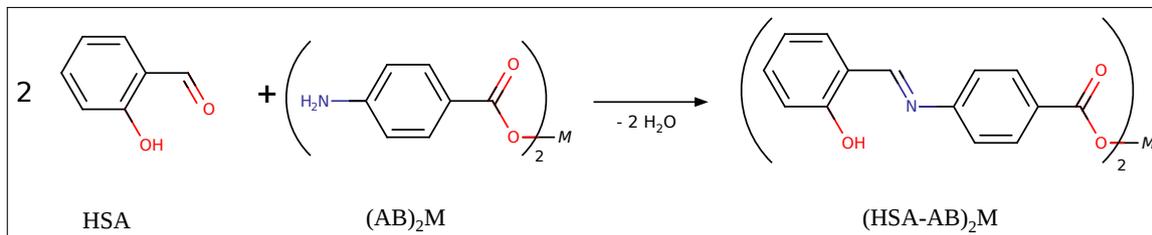
Der dritte Zugang bestünde im Design eines monotopischen, funktionalisierten Liganden, welcher nach erfolgter Komplexbildung zu einem ditopischen Liganden mit freier Koordinationsstelle - einem Metalloliganden - weiter umgesetzt würde (siehe Schema 2.3 und 2.4).



**Schema 2.3:** Synthese eines Metalloliganden aus einem funktionalisierten Metallkomplex

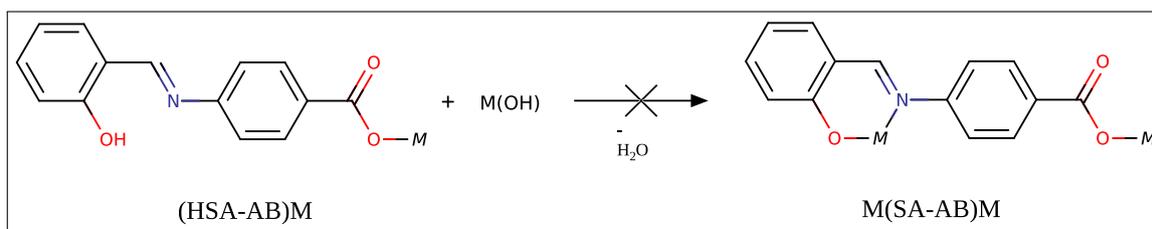
## 2.1.1 Vorarbeiten zu den verwendeten Metalloliganden

Im Rahmen meiner Diplomarbeit<sup>40</sup> wurden die Reaktionen von Salicylaldehyd (HSA) mit Aminobenzoatkomplexen  $(AB)_2M$  zu den entsprechenden Schiff'sche Base (SB)-Komplexen untersucht:



**Schema 2.4:** Synthese eines Metalloliganden mit freier Koordinationsstelle an der SB Funktion

Die so erzeugten Metalloliganden mit freier Koordinationsstelle an der SB Funktion, erwiesen sich als untauglich für eine weitere Koordination (siehe Schema 2.5). Die SB Funktion stellt die durch den stärkeren Chelateffekt entropisch begünstigte Koordinationsstelle dar.



**Schema 2.5:** Versuchte Umsetzung der Metalloliganden aus der Diplomarbeit

Im Falle der Umsetzung des freien Liganden tritt eine Deprotonierung zuerst an der acideren Carbonsäuregruppe auf. Es bilden sich Verbindungen des Typs  $(HSA-AB)M$ . Für die Deprotonierung der SB zu Verbindungen des Typs  $M(SA-ABH)$  würden entsprechend stärker basische Bedingungen gebraucht.

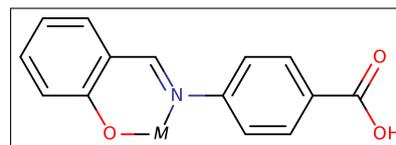
Stärker basische Bedingungen könnten wiederum eine bereits bestehende Koordination an der Carboxylatfunktion gefährden und es käme entweder zu einer Konkurrenz der beiden Metallionen um die verschiedenen Koordinationsstellen oder zur Bildung von Hydroxiden der Metallionen mit eventueller der Hydrolyse des Liganden  $(HSA-AB^-)$  in Salicylaldehyd (HSA) und Aminobenzoat ( $AB^-$ ):



Dieses Problem könnte umgangen werden, indem Liganden des Typs  $M(SA-ABH)_2$  hergestellt werden, bei denen die Koordination an der thermodynamisch begünstigten SB Gruppe bereits vollzogen ist und die kinetisch bevorzugte Koordination an die Carbonsäure- bzw. Carboxylatgruppe noch aussteht.

## 2.1.2 M(SA-ABH)<sub>2</sub> als Metalloligand

Die an der SB-Funktion bereits komplexierten Liganden vom Typ M(SA-ABH) (siehe nebenstehendes Bild) können aufgrund der bevorzugten Deprotonierung der Carbonsäuregruppe nicht direkt durch Zusammengabe



von basischen Metallsalzen und Ligand synthetisiert werden.\* Stattdessen sollte die Herstellung eines solchen Metalloliganden in Analogie zur Synthesestrategie in der Diplomarbeit mittels kovalenter Bindungsknüpfung innerhalb der Koordinationssphäre durchgeführt werden.

Es wurden Metallkomplexe des Salicylaldehyd (MSA) mit freien Aminobenzoësäuren (ABH) umgesetzt. Die so erhaltenen Produkte ließen allerdings in den meisten Fällen auf Ligandenaustauschreaktionen (Bildung schwerlöslicher Aminobenzoatkomplexe) oder Reaktionsträgheit bzw. Hydrolyse des Produkts (Rückgewinnung der Ausgangsstoffe) schließen (siehe Abb. 2.1). Lediglich aus der Umsetzung von Cu(SA)<sub>2</sub> mit *m*ABH konnte der gewünschte Metalloligand Cu(SA-*m*ABH)<sub>2</sub> hergestellt werden.

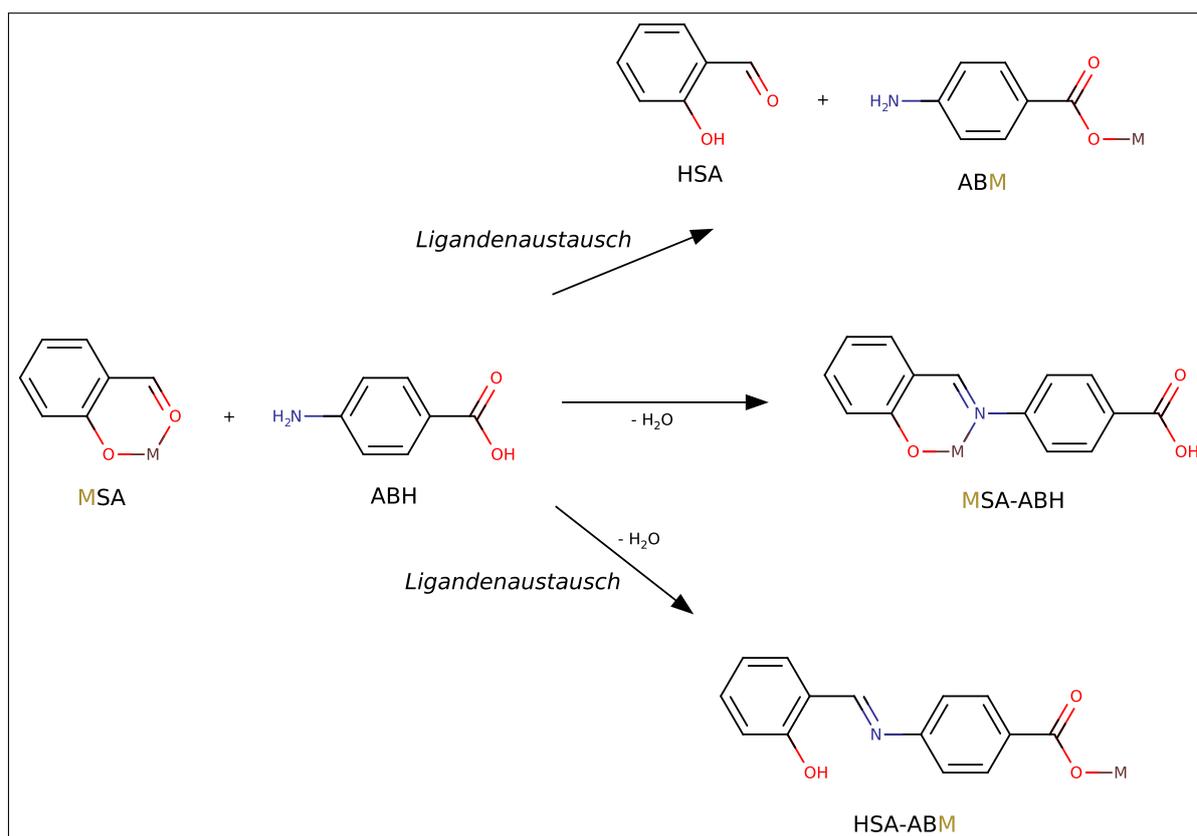
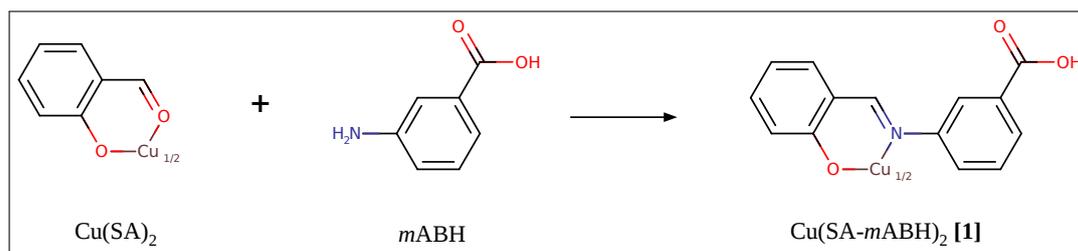


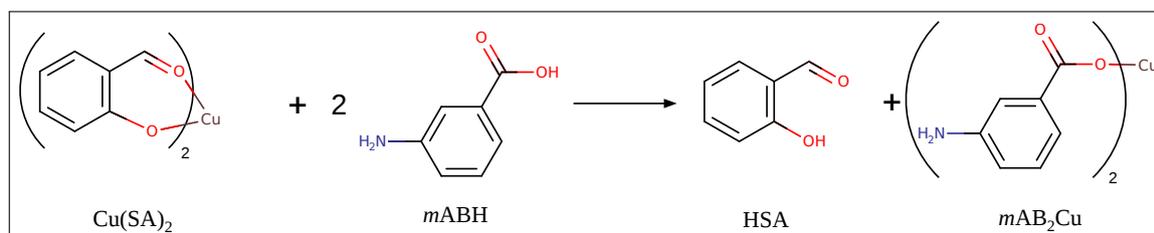
Abbildung 2.1: Mögliche Reaktionen von MSA mit ABH

\* Über Komplexbildung unter Beibehaltung der Carbonsäuregruppe wurde nur in einem Fall berichtet.<sup>41</sup>



Schema 2.6: Synthese von Cu(SA-*m*ABH)<sub>2</sub> ([1])

**Synthese** Die Reaktion von *m*ABH mit einer Suspension von Cu(SA)<sub>2</sub> in MeOH ergibt einen feinen Niederschlag von Cu(SA-*m*ABH)<sub>2</sub> ([1]) in quantitativer Ausbeute (siehe Glg. 2.6). Syntheseveruche in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferten nach Verdampfen des Lösungsmittels (*m*AB)<sub>2</sub>Cu; ein Indiz für die Tendenz der Komplexe zum Ligandenaustausch (siehe Schema 2.7).

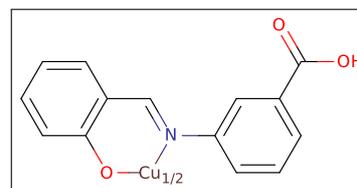


Schema 2.7: Ligandenaustauschreaktion bei der versuchten Synthese von [1] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Das Produkt ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln was Möglichkeiten der chemische Analyse stark einschränkte.\*

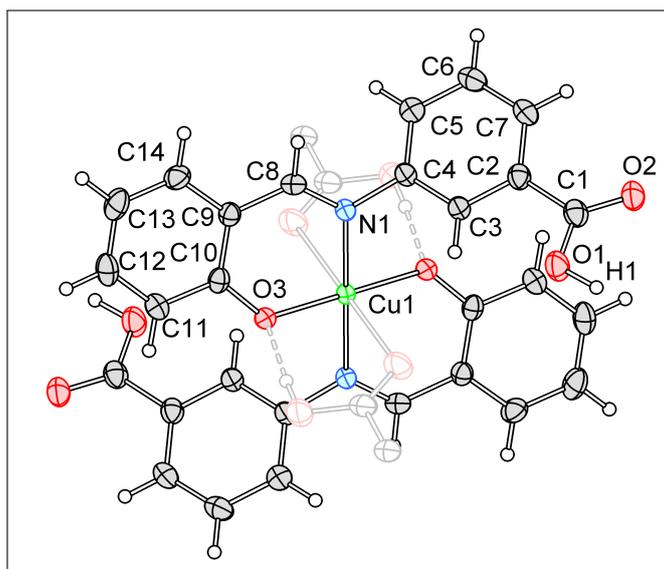
Im Verlaufe eines Jahres setzte sich allerdings auf einer Lösung der Reaktionspartner in DMF ein Einkristall ab, welcher röntgenographisch untersucht werden konnte.

**Struktur** [1] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c. Das zentrale Kupferatom liegt auf einem Inversionszentrum und wird von den beiden SA-*m*ABH<sup>-</sup>-Liganden in einer quadratischen planaren Anordnung durch jeweils O3 und N1 (der SB-Gruppe) koordiniert (siehe Abb. 2.2a).



Mit etwas größerem Abstand koordinieren zwei weitere Komplexe vermittels O2 ihrer freien Carbonsäuregruppen axial an das Kupfer (siehe Abb. 2.3a). Damit wird ein Jahn-Teller-verzerrter Oktaeder gebildet und Schichten in der b-c-Ebene erhalten, welche eine *sql*-Topologie<sup>†</sup> (zur topographischen Analyse, siehe 7.2.3 auf S. 120) aufweisen (siehe Abbildung 2.3b).

\* siehe Kapitel 5 auf S. 61 zur chemischen Analyse nichtlöslicher Verbindungen † Topological type: *sql*/Shubnikov tetragonal plane net (topos&RCSR.ttd) 4<sup>4</sup>.6<sup>2</sup> - VS [4.4.4.4.\*.\*]



A–B	d[A–B]
Cu1–N1	201,8(2)
Cu1–O3	190,6(2)
Cu1–O2	270,4(2)

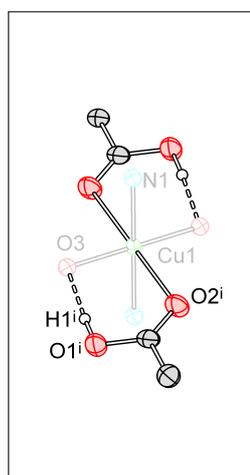
D(H) ... A	d[D–A]
O1(H1) ... O3	255,6(3)

(a) Komplex, nur eine asymmetrische Einheit wurde gelabelt und die Nachbarkomplexe transparent gezeichnet

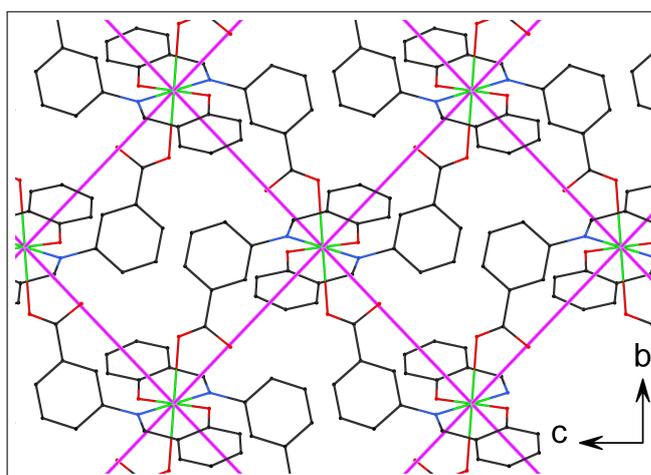
(b) ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände

**Abbildung 2.2:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für Cu(SA–mABH)<sub>2</sub> ([1])

Die Koordination der Carbonsäure wird durch eine Wasserstoffbrücke zwischen O1(H1) der axial koordinierenden Carboxygruppe und O3 der Phenolatgruppe des äquatorial koordinierten Liganden unterstützt (siehe Abb. 2.3a und Tabelle 2.2b).



(a) COOH-Koordination



(b) Packung in der *b-c*-Ebene, *sql*-Netz eingezeichnet (pink)

**Abbildung 2.3:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für Cu(SA–mABH)<sub>2</sub> ([1])

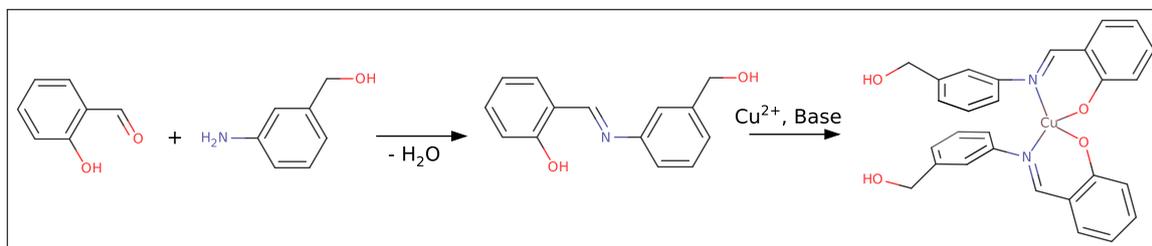
**Reaktivität** Verbindung [1] besitzt eine Carbonsäuregruppe, welche leicht deprotonierbar sein sollte. [1] ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, kann aber durch Deprotonierung mit z.B. NaOH, KOH oder  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$  in Lösung\* gebracht werden. Aus dem dunkelgrünen Pulver wird dabei ein braunes Öl, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte (siehe auch **5.3** auf S. 65).

Aus dem braunen Öl konnten teilweise noch Kristalle von  $\text{Cu}(\text{SA})_2$  erhalten werden, weshalb davon auszugehen ist, dass die Verbindung mindestens teilweise hydrolysiert wurde. Außerdem roch das Öl stark nach Salicylaldehyd, was zusätzlich auf eine Hydrolyse schließen lässt.

Es wurde versucht, die Säure *in situ* mit basischen Metallsalzen umzusetzen (siehe Abschnitt **5.3** auf S. 66), um eine Koordination der hinzugesetzten Metalle an der Carboxylatfunktion unter Ausbildung von heterobimetallischen KP zu erreichen. Aus diesen Umsetzungen konnten aber nur die Ausgangsstoffe zurückgewonnen oder Hydrolyse beobachtet werden.

### 2.1.3 Potentielle Metalloliganden in reduzierter Form

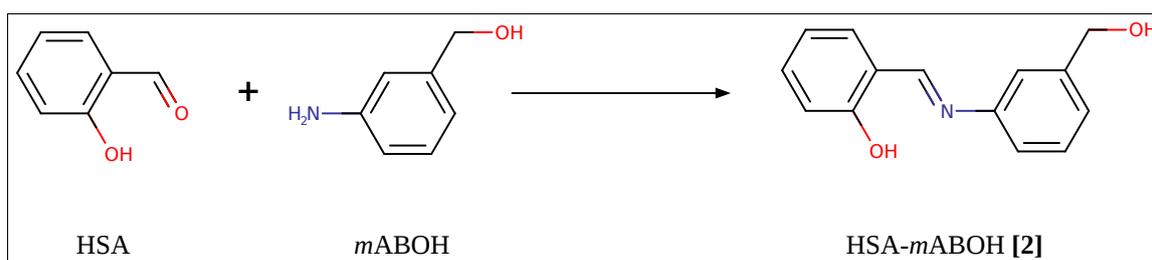
Einen anderen Zugang zu SB-Komplexen mit einer zusätzlichen freien Carbonsäuregruppe könnte die Synthese einer reduzierten Form derselben (SB-Komplexe mit Aldehyd- oder primärer Hydroxygruppe) und anschließende Oxidation liefern. Im folgenden werden solche SB auf ausgehend von Aminobenzylalkohol (ABOH) vorgestellt.



**Abbildung 2.4:** Synthese des SB-Komplexes; ausgehend vom Aminobenzylalkohol (ABOH)

*m*ABOH wird mit Salicylaldehyd (HSA) in einer Kondensationsreaktion umgesetzt, um die Schiffsche Base HSA–*m*ABOH zu erzeugen (siehe Abb. **2.4**, erste Teilreaktion). Anschließend erfolgt die Koordination von  $\text{Cu}^{2+}$  an die SB-Gruppe<sup>†</sup> (siehe Abb. **2.4**, zweite Teilreaktion). Die so erhaltenen Verbindungen könnten entweder zum Aldehyd oxidiert werden<sup>‡</sup>, um anschließende Umsetzungen unter kovalenter Bindungsknüpfung im Sinne von Kapitel **3** auf S. 29 zu ermöglichen oder es wird bis zur Carbonsäure oxidiert, um  $\text{M}(\text{SA}-\text{ABH})_2$  (siehe Abschnitt **2.1.2** auf S. 10) zu erzeugen.

\*  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH † Beide OH-Gruppen im Molekül werden sich ähnlich leicht deprotonieren lassen. Die SB-Gruppe wird wegen Chelatbildung bevorzugt koordiniert werden. ‡ selektive Oxidation mit z.B. IBX

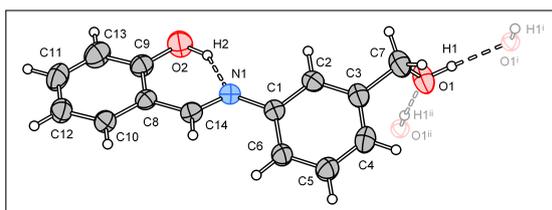


Schema 2.8: Synthese von HSA-*m*ABOH ([2])

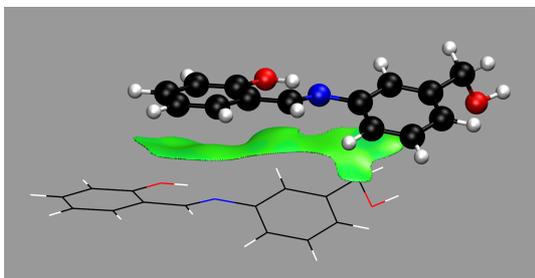
**Synthese** HSA-*m*ABOH ([2]) kann gemäß Schema 2.8 durch einfache SB-Kondensation von HSA mit *m*ABOH in EtOH gebildet werden.

**Struktur** [2] kristallisiert aus Ethanol in Form farbloser, leicht oranger Kristalle in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Neben einer intramolekularen Wasserstoffbrücke ( $S_1^1(6)$ ) im Bereich der SB-Gruppe wird auch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke ( $C_1^1(2)$ ) mit der Hydroxygruppe der *m*ABOH-Einheit ausgebildet (siehe Abb. 2.5d und Tab. 2.5c). Damit sind die Moleküle wechselständig in Richtung der kristallographischen *b*-Achse verknüpft (siehe Abb. 2.5d).

Es fällt auf, dass die  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ -Gruppe mit einem Diederwinkel von  $\varphi[\text{C4-C3-C7-O1}] = 76,7(2)^\circ$  relativ zur Aromatenebene sehr stark gedreht ist. Die auf DFT-Niveau optimierte Gasphasenstruktur (siehe Abschnitt 6.4 auf S. 102) zeigt einen Diederwinkel von  $21,4^\circ$ . Lenkt man den Winkel auf den in der Struktur gemessenen Wert ( $76,7^\circ$ ) aus, erhöht sich die Energie des Moleküls allerdings um lediglich  $4 \text{ kJ/mol}$ . Dieser Energieverlust kann durch den Aufbau des supramolekularen Netzwerkes leicht kompensiert werden. So bilden sich neben der intermolekularen Wasserstoffbrücke auch großflächige  $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen (siehe Abbildung 2.5b) zwischen den entlang der *b*-Achse leicht versetzt gestapelten Molekülen (siehe Abbildung 2.5d) aus.



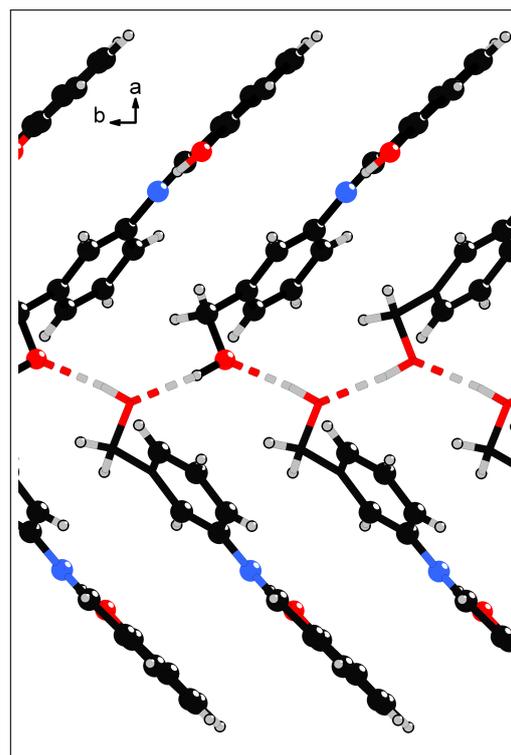
(a) asymmetrische Einheit, C-H-Atome entfernt



(b) NCI-Plot der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, mehr zu NCI-Plots in Abschnitt 6.3.1 auf S. 99

	D(H) ... A	d[D ... A]
$S_1^1(6)$	O2(H2) ... N1	258,7(2)
$C_1^1(2)$	O1(H1) ... O1	275,1(2)

(c) Wasserstoffbrücken

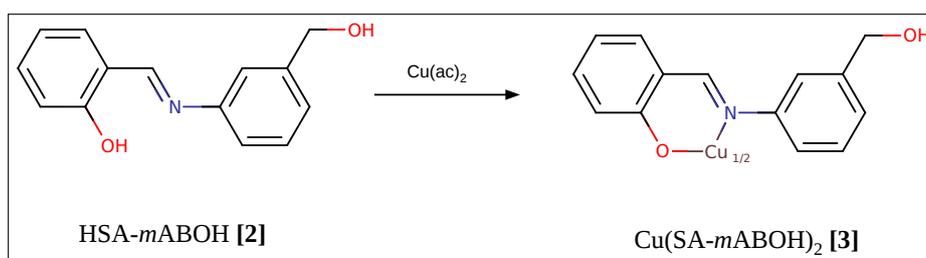


(d)  $C_1^1(2)$  und  $\pi$ - $\pi$ -Dimer entlang der b-Achse

Abbildung 2.5: Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für HSA-*m*ABOH ([2])

## Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> [3]

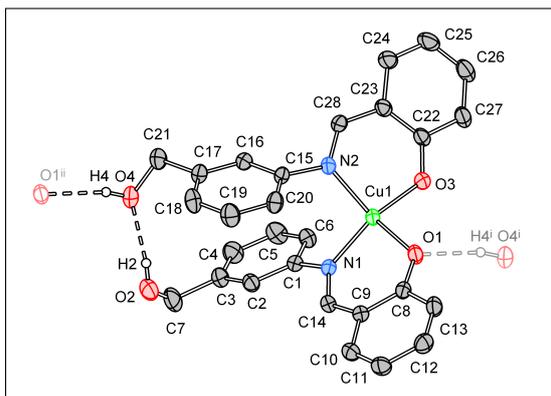
🔪 S. 69  $\hat{H}$  S. 103 🏠 S. 125



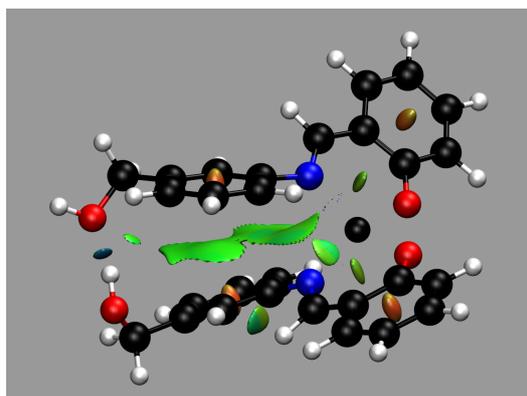
Schema 2.9: Synthese von Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> ([3])

**Synthese** Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> ([3]) kann durch Komplexbildung von [2] mit Cu(ac)<sub>2</sub> in EtOH gewonnen werden.

**Struktur** [3] kristallisiert aus Ethanol in Form brauner Kristalle in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem kompletten Molekül pro Elementarzelle. Das Kupferatom ist verzerrt tetraedrisch von seinen beiden Liganden koordiniert. Diese werden wiederum von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Aminobenzoylgruppierungen (siehe Abb. 2.6b) und



(a) asymmetrische Einheit mit H-Brücken, ohne unbeteiligte H-Atome



(b)  $\pi$ - $\pi$ -stacking der beiden Liganden

**Abbildung 2.6:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für  $\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABH})_2([\mathbf{3}])$

einer *intramolekularen* Wasserstoffbrücke ( $S_1^1(14)$ ) zwischen den beiden zugehörigen Hydroxygruppen zusammengehalten. Der dafür ungenutzte Hydroxywasserstoff baut indessen eine intermolekulare  $C_1^1(9)$ -Wasserstoffbrücke zu einem koordinierten Sauerstoff eines Nachbarkomplexes auf und verknüpft die Komplexe somit kettenförmig in Richtung der kristallographischen b-Achse.

	D(H) ... A	d[D ... A]
$S_1^1(14)$	O2(H2) ... O4	198(3)
$C_1^1(9)$	O4(H4) ... O1	199(3)

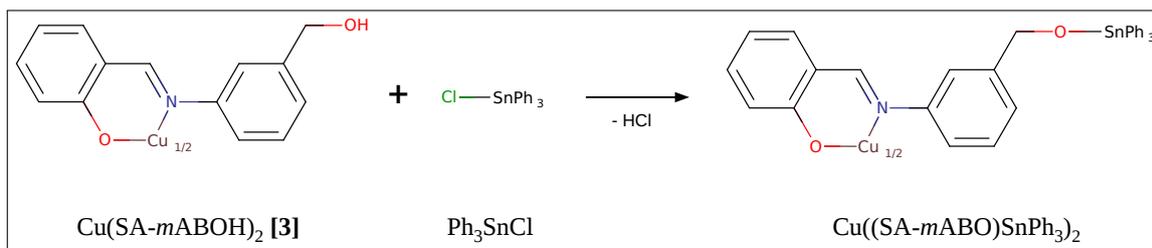
(a) Wasserstoffbrücken

M-A	d[M-A]
Cu1-O3	188,9(1)
Cu1-O1	190,1(2)
Cu1-N1	196,3(1)
Cu1-N2	196,7(2)

(b) koordinative Bindungen

**Abbildung 2.7:**  $\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABH})_2([\mathbf{3}])$ , Bindungsabstände

**Umsetzungen** Für erste Versuche der Umsetzung wurde  $[\mathbf{3}]$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  in Erwartung einer Zinnesterbildung gemäß Schema **2.10** zur Reaktion gebracht. Die Untersuchungen des Rückstands (siehe **5.3** auf S. 69) ließen auf eine erfolgreiche Reaktion schließen - es konnte aber keine Röntgeneinkristallstrukturanalyse zur genaueren Strukturaufklärung angefertigt werden.



Schema 2.10: Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{SA-}m\text{ABOH})_2$  ([3]) mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$

## 2.2 Direkte Synthese von Metalloliganden

### 2.2.1 Metalloliganden mit reduzierten Schiffischen Basen

Eine Unannehmlichkeit bei der Arbeit mit SB-Liganden ist deren Tendenz zur Hydrolyse (siehe z.B. Abschnitt 2.1.2 auf S. 13), welche die Rückreaktion zur Bildung gemäß Gleichung 2.4 darstellt.

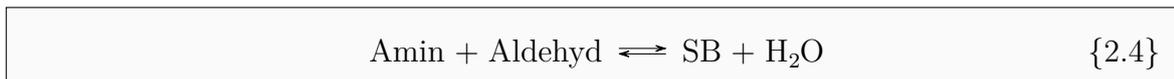
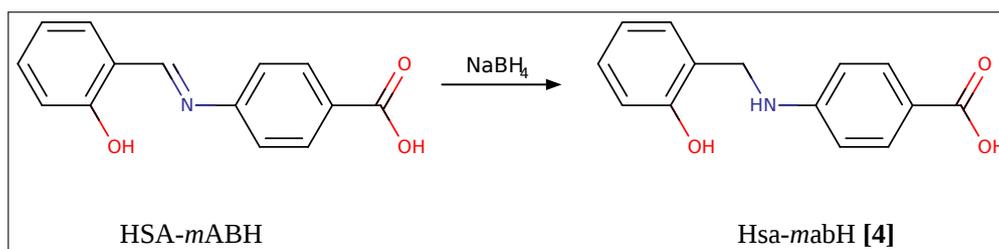


Abbildung 2.8: klassisches Synthesegleichgewicht einer Schiffischen Base (SB)

Aus diesem Grunde wurde die Chemie der hydrolyseunempfindlichen reduzierten Form der Schiffischen Base  $\text{HSA-}m\text{ABH}$  untersucht.

#### Hsa-mabH [4]

🔧 S. 70  $\hat{H}$  S. 104 🏠 S. 126

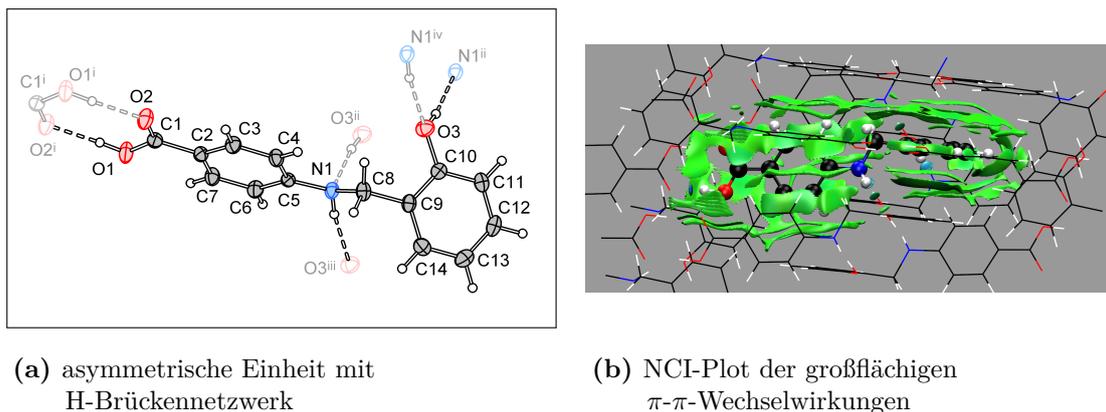


Schema 2.11: Synthese von Hsa-mabH ([4])

**Synthese** Hsa-mabH ([4]) ist durch Schiffische Base-Gruppenreduktion mit Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) zugänglich.

**Struktur** [4] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (siehe Abb. 2.9a). Dabei kommt es im Kristall nicht zur

Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen Amino- und Hydroxygruppe, welche eine parallele Ausrichtung der Phenylsysteme erfordern würde. Stattdessen nehmen die Ebenen der beiden Phenylsysteme eine fast rechtwinklige Ausrichtung zueinander an:  $\sphericalangle[\Phi(\text{C}2,\text{C}7),\Phi(\text{C}9,\text{C}14)] = 71,71(4)^\circ$  (siehe Abb. 2.10b) und  $\sphericalangle[\text{N}1-\text{C}8-\text{C}9-\text{C}10] = 91,4(2)^\circ$  (siehe Abb. 2.9a). Die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke hätte einen Energiegewinn von  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  zur Folge gehabt (siehe Abschnitt 6.4 auf S. 104). Dieser Fehlbetrag wird durch den Energiegewinn aus dem weitläufigen intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk überkompensiert werden.



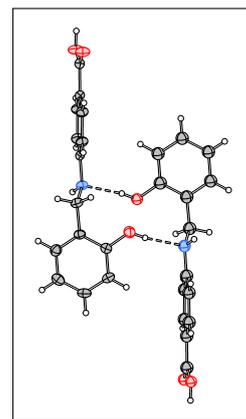
**Abbildung 2.9:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für Hsa-mabH ([4])

[4] bildet neben dem klassischen  $R_2^2(8)$ -Carbonsäuredimer auch ein gemischtes  $R_2^2(12)$ -Dimer aus (siehe Abb. 2.10b sowie die Erläuterungen zu Graph-Sets auf S. 119). Zusammen mit der intermolekularen  $C_1^1(6)$ -Wasserstoffbrücke zwischen Amino- und Hydroxygruppe ergibt sich eine *sql/Shubnikov*-Topologie\*.

Außerdem zeigt die NCI-Analyse (mehr zu NCI-Plots in Abschnitt 6.3.1 auf S. 99) der unmittelbaren Umgebung eines Moleküls weitere großflächige schwache Wechselwirkungen (siehe Abb. 2.9b). Dies deutet auf ausgedehnte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Phenylsysteme mit den Nachbarmolekülen hin, welche einen weiteren bedeutenden Beitrag zur Stabilisierung der Kristallstruktur darstellen.

\*  $4^4.6^2$  - VS [4.4.4.4. \* .\*]

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<b>D(H) ... A</b>	<b>d[D ... A]</b>
<i>a</i>	C <sub>1</sub> <sup>1</sup> (6)			N1(H3) ... O3	311,7(2)
<i>b</i>	C <sub>4</sub> <sup>4</sup> (40)	R <sub>2</sub> <sup>2</sup> (8)		O1(H1) ... O2	262,6(1)
<i>c</i>	R <sub>4</sub> <sup>4</sup> (8)	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> (20)	R <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)	O3(H2) ... N1	288,8(2)

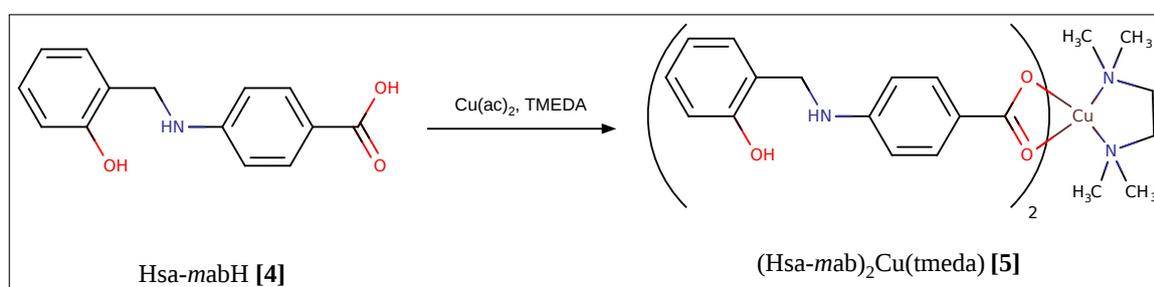


(a) Wasserstoffbrücken und ausgewählte Graph-Sets (s.S. 119)      (b) R<sub>2</sub><sup>2</sup>(12)-Dimer

Abbildung 2.10: Hsa-mabH ([4]), Wasserstoffbrücken

### (Hsa-mab)<sub>2</sub>Cu(tmeda) [5]

🔪 S. 71  $\hat{H}$  S. 105 🏰 S. 128



Schema 2.12: Synthese von (Hsa-mab)<sub>2</sub>Cu(tmeda) ([5])

**Synthese** Gibt man [4] zu einer Lösung von Cu(ac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und TMEDA in MeOH, fällt bald ein violett-grauer Niederschlag (NS) von (Hsa-mab)<sub>2</sub>Cu(tmeda) ([5]) aus. Der NS erwies sich als nicht löslich und war somit einer Umkristallisation nicht zugänglich. Es konnte jedoch ein sehr kleiner Einkristall aus dem Synthese-Ansatz vermessen und eine für eine Diskussion ausreichend genaue Struktur bestimmt werden.

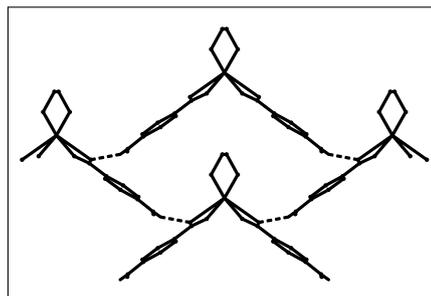
**Struktur** [5] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit nur vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Kupferatom liegt dabei auf einer C<sub>2</sub>-Achse, durch welche das halbe Molekül der asymmetrischen Einheit zum Gesamtkomplex komplettiert wird (siehe Abb. 2.11a). Cu1 ist quadratisch planar vom TMEDA-Liganden (jeweils über N2) und jeweils einem Sauerstoffatom O1 der Carboxylatgruppen koordiniert.

Das jeweils zweite Sauerstoffatom O2 der Carboxylatgruppen koordiniert mit einer stark vergrößerten Bindungslänge und nur noch entfernt orthogonalem Bindungswinkel ( $\sphericalangle$ [O1-Cu1-O2] = 51,2(2)°) an die axialen Positionen eines stark verzerrten Koordinationsoktaeders.



	<i>a</i>	<i>b</i>	<b>D(H) ... A</b>	<b>d[A ... D]</b>
<i>a</i>	C <sub>1</sub> <sup>1</sup> (12)		O3(H3) ... O2	271,4(9)
<i>b</i>	R <sub>3</sub> <sup>2</sup> (24)	C <sub>1</sub> <sup>1</sup> (8)	N1(H1) ... O2	298(1)

<b>M–A</b>	<b>d[M–A]</b>
Cu1–O1	191,1(6)
Cu1–N2	201,4(8)
Cu1–O2	285,2(7)



(a) Wasserstoffbrücken, Graph-Sets (s.S. 119) und koordinative Bindungen

(b) R<sub>4</sub><sup>4</sup>(40) (OH-Gruppen zur besseren Übersichtlichkeit entfernt)

**Abbildung 2.12:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für (Hsa–*mab*)<sub>2</sub>Cu(*tmeda*) ([5])

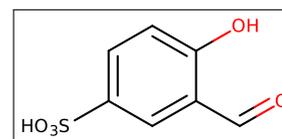
sehr deutlich für die Möglichkeit einer C(H) ...  $\pi$ -Wasserstoffbrücke\*. Die am gleichen Stickstoff gebundene Methylgruppe um **C17** zeigt ein ähnliches Verhalten.

Der Diederwinkel der Amingruppe ( $\sphericalangle$ [C5–N1–C8–C9] = **69,2(1)°**) ist ähnlich stark ausgelenkt wie im freien Ligand Hsa–*mab*H([4]) und wird so auch in der relaxierten Geometrie der Gasphase gefunden ( $\sphericalangle$ [C–N–C–C] = **66,68°**).

## 2.2.2 Die Natriumsalze des HO<sub>3</sub>SSAH

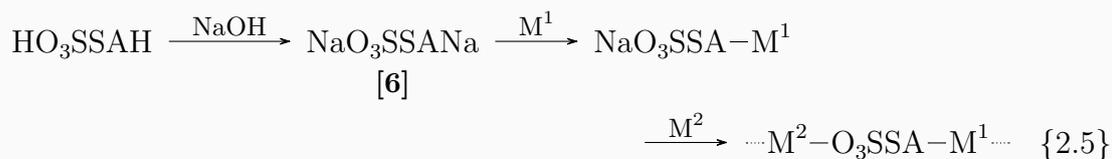
**Metalloliganden via Chemoselektivität** Um einen Metalloliganden unter Ausnutzung der Chemoselektivitäten der verschiedenen Koordinationsstellen herzustellen, kann man sich die Säure-Base-Eigenschaften der Koordinationsstellen zunutze machen. Dafür bietet sich die Kombination einer schwachen Säure (z.B. der Hydroxygruppe) mit einer sehr starken Säure (z.B. der Sulfonsäuren) an. Koordiniert man nun zuerst an der Position der schwachen Säure, eröffnet sich die Möglichkeit, Metalloliganden zu erzeugen, in denen die Koordinationsstelle der sehr starken Säurefunktion noch frei ist. Letztere liegt z.B. im Falle von Sulfonsäuren in wässriger Lösung sogar deprotoniert vor und ergibt so normalerweise sehr gut lösliche Verbindungen für die weiteren Umsetzungen.

Mit dem Blick auf eine mögliche weitere Funktionalisierung an der Aldehydgruppe wurde die Chemie des sulfonierten Salicylaldehyds, 5-Sulfosalicylaldehyd (HO<sub>3</sub>SSAH) (siehe Abbildung), untersucht. Dieser lässt sich einfach an der Sulfonsäuregruppe



\* Die Natur der C(H) ...  $\pi$ -Brücke ist innerhalb der wissenschaftlichen Community nach wie vor nicht abschließend geklärt (siehe auch Abschnitt **7.2.2** auf S. 119), inzwischen aber bereits ein anerkanntes Strukturelement

oder doppelt an beiden Säuregruppen deprotonieren und entsprechend einfach oder doppelt mit verschiedenen Metallsalzen umsetzen. Für einen gezielten Aufbau eines heterobimetallischen Koordinationspolymers muss zuerst doppelt deprotoniert werden, indem z.B. das Dinatriumsalz  $\text{NaO}_3\text{SSaNa}$  hergestellt wird. Daran kann unter Ausnutzung der Präferenz der chelatisierenden Koordination das erste Metall  $\text{M}^1$  an der Hydroxy-/Aldehyd-Gruppe koordiniert werden. Anschließend würde der gut lösliche Metalloligand  $\text{NaO}_3\text{SSa}-\text{M}^1$  mit einem weiteren Metall zum heterobimetallischen KP umgesetzt werden können:



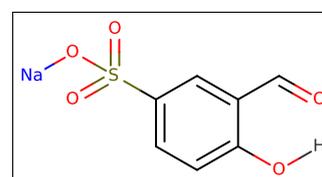
**Strukturen** Obgleich die Salze des  $\text{HO}_3\text{SSaH}$  bereits seit über 100 Jahren bekannt sind,<sup>42</sup> waren zu Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation noch keine Kristallstrukturen veröffentlicht. Im Jahr 2010 erschienen gleich zwei Publikationen mit den Kristallstrukturen des Bariumsalzes  $\text{BaO}_3\text{SSaH}$ ,<sup>43</sup> jener des Monohydrats des Mononatriumsalzes  $\text{NaO}_3\text{SSaH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>44</sup> und der des Dihydrats des Mononatriumsalzes  $\text{NaO}_3\text{SSaH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>43</sup>

In der Publikation von Delahaye u. a., in welcher auch verschiedene SB-Derivate des  $\text{HO}_3\text{SSaH}$  strukturell charakterisiert wurden,<sup>44</sup> sind Hinweise auf die allgemeine Schwierigkeit bei der Kristallisation zu finden. In Rahmen der vorliegenden Arbeit erhärtete sich der Verdacht, dass die sehr guten Löslichkeiten der Natriumsalze in Wasser einen nicht geringen Anteil an der schweren Reproduzierbarkeit der Kristallisation haben, da durchweg aus sehr hoch konzentrierten Lösungen kristallisiert werden musste.

## **NaO<sub>3</sub>SSaH**

 S. 73

Das Mononatriumsalz des  $\text{HO}_3\text{SSaH}$  kristallisiert in mindestens zwei verschiedenen Solvatomorphen  $\text{NaO}_3\text{SSaH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaO}_3\text{SSaH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Auch nach intensivsten Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens konnte keine Methode einer selektiven Kristallisation gefunden werden. Abgesehen von Faktoren wie Temperatur(-gradient), Konzentration und Art des Lösungsmittels\* wurden auch pH-



$\text{NaO}_3\text{SSaH}$

\* Das Salz löste sich nur in Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Methanol ( $\text{MeOH}$ ) - von DMF und ähnlichen sich gerne in die Kristallstruktur einbauenden Lösungsmitteln wurde für die Gewinnung der Hydrate Abstand genommen.

Wert, Fremdionenzusätze, Impfkristalle, offene vs. geschlossene Gefäße,\* Alterung, etc. geprüft.

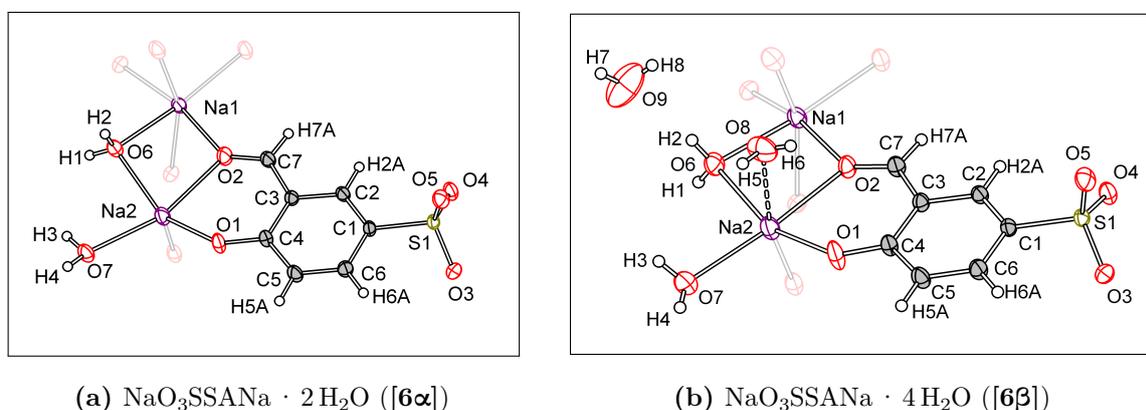
Die Literaturangaben zur Einkristallzucht<sup>†</sup> führen nicht zu den gewünschten Solvatomorphen. Die eigene Erfahrung und Häufigkeit der Literaturerwähnung des Monohydrats  $\text{NaO}_3\text{SSAH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  lässt aber darauf schließen, dass jenes im Normalfall die erste bei den Synthesearbeiten im Labor auftretende kristalline Form des  $\text{NaO}_3\text{SSAH}$  ist.

## $\text{NaO}_3\text{SSANa}$ [6]

✍ S. 74 🏠 S. 130

Vom Dinatriumsalz  $\text{NaO}_3\text{SSANa}$  ([6]) wurden zwei verschiedene Hydrate kristallisiert. Aus ethanolischer Lösung gewinnt man durch Überschichtung mit Diethylether (DEE) das Dihydrat  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ([6 $\alpha$ ]) und beim langsamen Verdampfen basischer, wässriger Lösungen entsteht das Tetrahydrat  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ([6 $\beta$ ]). Die Einkristalle des Tetrahydrats wachsen normalerweise unter einer geschlossenen basischen Kruste und verlieren nach Entfernen dieser Kruste recht schnell zwei ihrer Solvensmoleküle um das Dihydrat [6 $\alpha$ ] zu bilden. Dementsprechend weisen beide Hydrate auch sehr ähnliche Kristallstrukturen auf.

**Struktur** [6 $\alpha$ ] und [6 $\beta$ ] kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und sind aus Schichten aufgebaut, welche durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die Schichten selber haben die exakt gleiche Topologie und werden in [6 $\beta$ ] durch die Einlagerung zweier zusätzlicher Wassermoleküle auseinander geschoben.



**Abbildung 2.13:** Asymmetrische Einheiten der Solvatomorphe von  $\text{NaO}_3\text{SSANa}$  ([6])

Das Natriumatom **Na1** ist in beiden Solvatomorphen oktaedrisch vom Dianion  $[\text{O}_3\text{SSA}]^{2-}$  (**O2**), zwei Wasserliganden (**O6** und **O7**) sowie drei weiteren  $[\text{O}_3\text{SSA}]^{2-}$ -Liganden mit ihren Sulfonatgruppen (**O3** bzw. **O4**) umgeben. Für **Na2** ergibt sich

\* z.B. Möglichkeit des  $\text{CO}_2$ -Eintrags in die basischen Lösungen † Das  $\text{NaO}_3\text{SSAH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird z.B. nur als Hydrolyseprodukt eines Derivats gewonnen<sup>44</sup> und Kristallisation aus heißem Wasser<sup>43</sup> führte in den eigenen Experimenten nicht selektiv zur Kristallisation des Dihydrats  $\text{NaO}_3\text{SSAH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

in  $[6\alpha]$  ein quadratisch pyramidalen Koordinationspolyeder mit einer Sulfonatgruppe ( $O4$ ) eines Nachbarmoleküls an der apikalen Position. Diesem wird in  $[6\beta]$  ein schwach gebundener zusätzlicher Wasserligand ( $O8$ ) gegenübergestellt, um somit letztendlich einen stark verzerrten Oktaeder zu bilden (siehe Abb. 2.13).

Die quasi-äquatorialen Positionen dieser Koordinationspolyeder um  $Na2$  sind in beiden Verbindungen mit dem chelatisierenden, verbrückenden  $[O_3SSA]^{2-}$  (via  $O1$  und  $O2$ ) und zwei ebenfalls verbrückenden Wassermolekülen ( $O6$ ,  $O7$ ) besetzt. Die Natriumatome bilden mit diesen beiden verbrückenden Wassermolekülen Natrium-Wasser-Stränge entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Je zwei solcher Stränge sind mit jeweils einem Paar durch ein Inversionszentrum ineinander abgebildete  $[O_3SSA]^{2-}$ -Liganden miteinander verbunden (siehe Abb. 2.14).

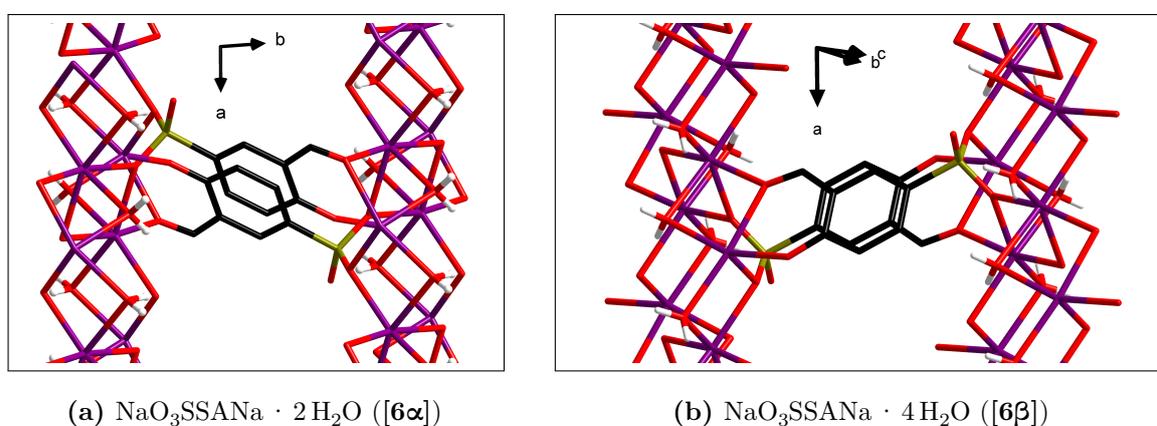
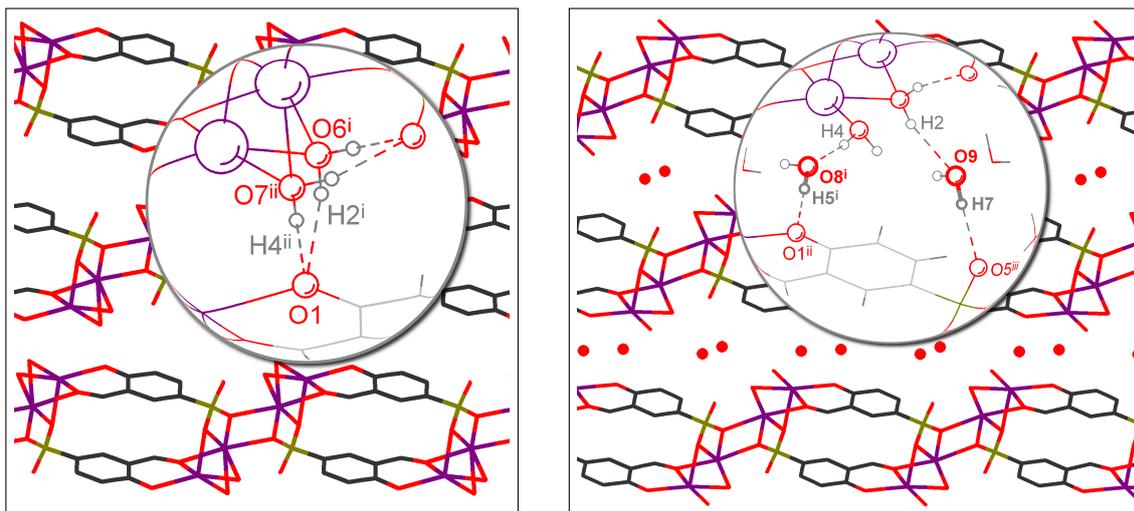


Abbildung 2.14: Natrium-Wasser-Stränge in  $NaO_3SSANa$  ( $[6]$ )

Die Schichten werden im Falle des Dihydrats  $[6\alpha]$  durch die beiden Wasserliganden in Form einer  $R_2^1(6)$ -Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft. Dabei ist  $O1$  eines Nachbarmoleküls der Akzeptor für jeweils ein Wasserstoffatom der beiden Wasserliganden ( $b$  und  $d$ , Tabelle 2.2). Die jeweils anderen Wasserstoffatome der Wasserliganden sind in eine Wasserstoffbrücke zu einer Sulfonatgruppe ( $O5$ ) innerhalb derselben Schicht ( $a$  und  $c$ , Tabelle 2.2) involviert und es bilden sich ebenfalls ein gemeinsame  $R_2^1(6)$ . Beide  $R_2^1(6)$  sind in Abb. 2.15a dargestellt.

	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$	$D(H) \cdots A$	$d[D \cdots A]$
$a$	$C_1^1(10)$						$O6(H1) \cdots O5$	278,3(1)
$b$	-	$R_2^2(8)$					$O6(H2) \cdots O1$	283,9(2)
$c$	$R_2^1(6)$	-	$C_1^1(10)$				$O7(H3) \cdots O5$	283,4(1)
$d$	-	$R_2^1(6)$	-	$R_2^2(8)$			$O7(H4) \cdots O1$	273,3(2)

Tabelle 2.1: Wasserstoffbrücken und Graph-Sets (s.S. 119) in  $[6\alpha]$



(a)  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\mathbf{6}\alpha]$ )

(b)  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $[\mathbf{6}\beta]$ )

**Abbildung 2.15:** Interlamellare Wechselwirkungen in  $\text{NaO}_3\text{SSANa}$  ( $[\mathbf{6}]$ )

Im Tetrahydrat  $[\mathbf{6}\beta]$  ist diese Verbindung der Schichten mittels Wasserstoffbrücken entsprechend um zwei weitere Wassermoleküle (**O8** und **O9**) verlängert. Die Wasserstoffbrücke zwischen **O7** und **O1** ( $d$  in Tabelle 2.1) wird aufgebrochen und um das Wassermolekül **O8** erweitert. Damit ergibt sich eine indirekte Verbindung zwischen **O7** und **O1** durch die Verkettung der Wasserstoffbrücken  $c$  und  $e$  (siehe Tabelle 2.2\* und Abb. 2.15b).

Das vierte Wasserstoffmolekül **O9** ist im Gegensatz zu **O8** ohne Koordination zu einem Natriumatom zwischen den beiden Schichten eingelagert und fungiert als Akzeptor der Wasserstoffbrücke  $b$  des Wasserliganden **O6**. Auch wenn **O9** stark fehlgeordnet vorliegt ( $U_{\text{eq}} = 0,0818(7)$ ), ist davon auszugehen, dass außerdem eine weitere Wasserstoffbrücke  $f$  mit einer Sulfonatgruppe (**O5**) der Nachbarschicht ausgebildet wird (siehe Abb. 2.15b).

	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$	$\mathbf{D(H)} \cdots \mathbf{A}$	$d[\mathbf{D} \cdots \mathbf{A}]$
$a$	$\text{C}_1^1(10)$						$\text{O6(H1)} \cdots \text{O5}$	276,5(2)
$b$	$\text{D}_3^3(15)$	$\text{D}_1^1(2)$					$\text{O6(H2)} \cdots \text{O9}$	288,1(3)
$c$	-	-	$\text{R}_1^1(4)$				$\text{O7(H4)} \cdots \text{O8}$	280,9(2)
$d$	$\text{R}_1^1(4)$	$\text{D}_3^3(11)$	-	$\text{R}_2^2(4)$			$\text{O8(H6)} \cdots \text{O8}$	298,9(2)
$e$	$\text{R}_4^4(24)$	$\text{D}_3^3(11)$	-	$\text{R}_2^2(10)$	$\text{R}_2^2(8)$		$\text{O8(H5)} \cdots \text{O1}$	267,6(2)
$f$	$\text{D}_3^3(13)$	$\text{R}_4^4(24)$	-	$\text{D}_3^3(21)$	$\text{D}_3^3(19)$	$\text{D}_1^1(2)$	$\text{O9(H7)} \cdots \text{O5}$	273,7(2)

**Tabelle 2.2:** Wasserstoffbrücken und Graph-Sets (s.S. 119) in  $[\mathbf{6}\beta]$

\* Wegen der nicht eindeutigen kristallographischen Positionierung wurde dieses höherwertige Motiv von der Software nicht erfasst und aus Konsistenzgründen auch nicht in die Tabelle aufgenommen.

Das Tetrahydrat [6 $\beta$ ] enthält zwei Wassermoleküle (O7 und O9) mit je einem am Wasserstoffbrückennetzwerk unbeteiligten Wasserstoffatom (H3 bzw. H8). Diese beiden Wasserstoffatome sind im IR-Spektrum in Abbildung 2.16 von [6 $\beta$ ] deutlich an ihrer isolierten, blauverschobenen Lage bei  $3618\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.<sup>45-49</sup>

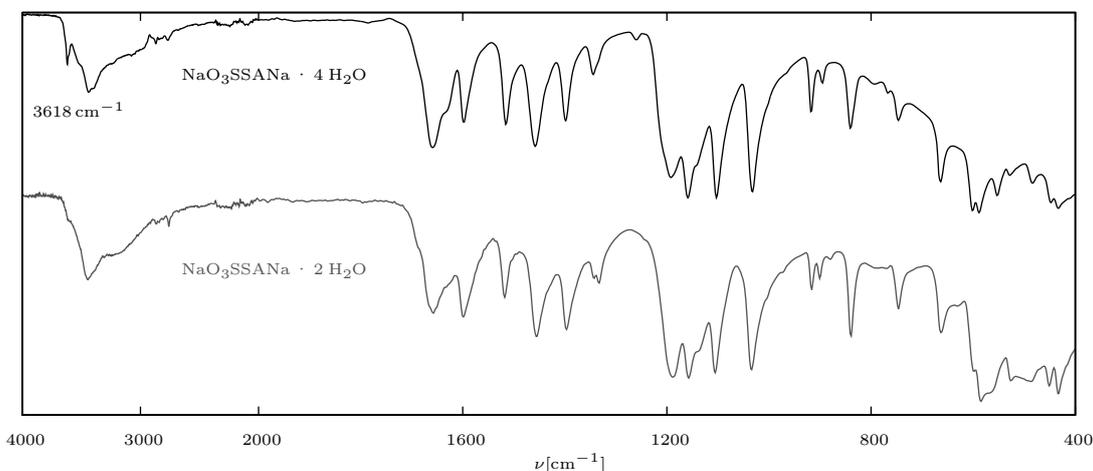


Abbildung 2.16: IR-Spektren von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ([6 $\alpha$ ]) und  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ([6 $\beta$ ])

### Topotaktische Dehydratation von $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ([6 $\beta$ ])

Das Tetrahydrat [6 $\beta$ ] wandelt sich beim Entwässern nicht nur vollständig in das Dihydrat [6 $\alpha$ ] um (siehe 5.3 auf S. 74), sondern dieser Vorgang findet im Einkristall sogar unter Erhaltung der Kristallinität statt.

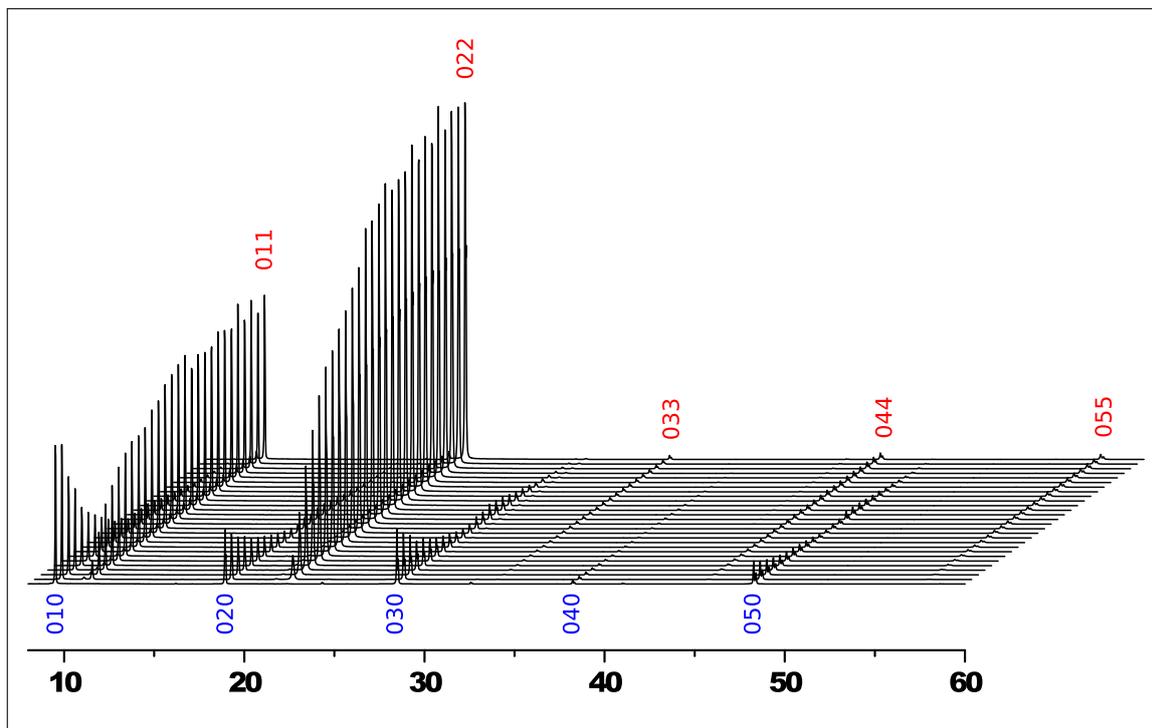
#### Topotaxie

Wenn eine kristallchemische Umwandlung unter teilweiser Beibehaltung der Kristallinität stattfindet, wird er *topotaktisch* genannt.<sup>50</sup> Bleibt die Kristallinität vollständig erhalten, heißen solche Prozesse „*Single Crystal to Single Crystal*“ (SCSC).

Um die Wasserabspaltung in ihrem zeitlichen Verlauf zu verfolgen, wurde ein Einkristall des Tetrahydrats [6 $\beta$ ] auf einem Siliziumeinkristallprobenträger mit Hilfe amorpher Schliffetts fixiert und in regelmäßigen Zeitabständen\* Röntgenpulverdiffraktogramme in Reflexion aufgenommen. Wie in Abb. 2.17 zu sehen ist, erhält man zu Beginn des Experiments nur eine Serie von Reflexen (0n0) des Tetrahydrats [6 $\beta$ ].<sup>†</sup> Der Wasserverlust und die damit einhergehende Umwandlung ins Dihydrat [6 $\alpha$ ] beginnt sofort nach dem Entfernen der Mutterlauge und eine neue Serie von Reflexen - die (0nn)-Reflexe des

\* ca. 20 min - für die Klarheit der Abbildungen wurden aber größere Zeitabstände gewählt † Der Kristall wurde auf seine größte Seite gelegt, so dass nur die entsprechend orientierten Netzebenenscharen zur Reflexion kommen.

Produkts - taucht auf. Die Tatsache, dass die neuen Reflexe\* im gleichen Maße entstehen wie die alten Reflexe verschwinden, spricht für eine topotaktische Umwandlung von  $[6\beta]$  in  $[6\alpha]$ .



**Abbildung 2.17:** Zeitaufgelöste Pulverdiffraktometrie der topotaktischen Dehydratation von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $[6\beta]$ , blau) zu  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $[6\alpha]$ , rot), auf der Abszisse ist der Reflexionswinkel  $2\theta$  aufgetragen, die Ordinate zeigt die Intensitäten der Reflexe und die Zeitachse ragt nach hinten, Details zum experimentellen Aufbau finden sich in 5.3 auf S. 75

Der Prozess dauert insgesamt fast zwei Tage<sup>†</sup>, und man kann die Umwandlungsgeschwindigkeit anhand der relativen Peakhöhen der Reflexe der beiden Phasen bestimmen. Die genaue Charakterisierung der Kinetik geschieht dem Protokoll von Sharp<sup>51</sup> folgend anhand einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Anstieg von **0,87** für die Zersetzung von  $[6\beta]$  bzw. **0,90** für das Entstehen von  $[6\alpha]$  legen eine rein diffusionskontrollierte Reaktion nahe (siehe Abb. 5.15 auf S. 76).

Der Kristall trübt sich während des Vorgangs ein, was sicherlich auf stärkere Domänenbildung als Folge von mechanischem Stress zurückzuführen ist. Wird der Vorgang behutsamer und mit kleineren Einkristallen durchgeführt, erhält man am Ende Einkristalle von  $[6\alpha]$ , welche mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse vermessen werden können. Sie lassen sich indizieren und die Struktur kann bis zu  $wR_2$ -Werten von immerhin 15 % verfeinert werden.<sup>‡</sup>

\* und auch nur diese eine Serie entsteht † bei einer Kristallgröße von ca.  $1 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}$  ‡ Strukturcode (i2t0449)



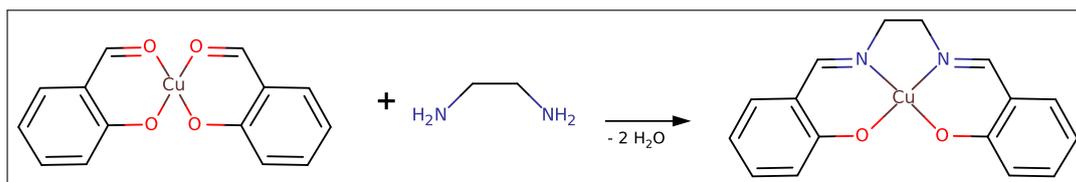
### 3 Synthesestufen für den Aufbau von heterobimetallischen Koordinationspolymeren durch Knüpfung kovalenter Bindungen

Nach der eingehenden Behandlung von Synthesestrategien zur Bildung von heterobimetallischen Koordinationspolymeren (KP) durch Knüpfung von koordinativen Bindungen wurde ein neuartiges Konzept zum Aufbau von Koordinationspolymeren studiert: die Verknüpfungsreaktion von Komplexen unter kovalenter Bindungsknüpfung.



**Schema 3.1:** Ein Metallkomplex reagiert mit einem bifunktionellen Molekül unter Ausbildung eines homometallischen KP.

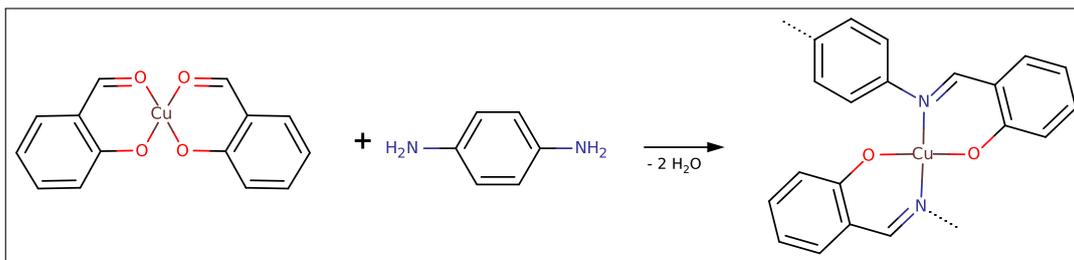
Um einen Komplex in einer Reaktion mit kovalenter Bindungsknüpfung umzusetzen, braucht es entsprechende funktionelle Gruppen am Liganden. Im Falle der klassischen SB-Bildung wären das Amino- bzw. Aldehydgruppen. Setzt man bifunktionelle Moleküle\* ein, erhält man symmetrische bimetallische Komplexe oder sogar Koordinationspolymere (siehe Darstellung in Schema 3.1).<sup>52-55</sup>



**Schema 3.2:** klassische Bildung eines Salenkomplexes aus  $\text{Cu}(\text{SA})_2$  und Ethylendiamin<sup>56</sup>

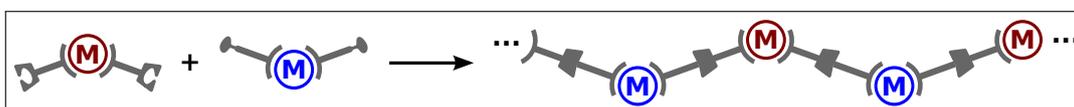
Es muss gewährleistet sein, dass die funktionellen Gruppen exo-orientiert vorliegen. Sonst entstehen wie bei der klassischen Salen-Synthese durch den Einsatz von flexiblen oder in räumliche Nachbarschaft dirigierenden Diaminen monometallische Chelatkomplexe (siehe Schema 3.2). Bei der Umsetzung von Salicylaldehyd-Komplexen mit ausreichend großen, starren Diaminen werden stattdessen homometallische KP gebildet<sup>52</sup> (siehe Schema 3.3).

\* Diese Moleküle müssen die gleiche funktionelle Gruppe zwei Mal enthalten - sonst ist eine Reaktion dieser Moleküle mit sich selbst nicht auszuschließen.



**Schema 3.3:** Bildung eines homometallischen KP aus  $\text{Cu}(\text{SA})_2$  und *p*-Phenyldiamin<sup>52</sup>

Da bei der Umsetzung mit Diaminen im Normalfall zwei Bindungen erzeugt werden,\* ist auf diese Weise keine Synthese heterobimetallischer Komplexe oder KP möglich. Um dies zu erreichen, muss die Reaktion zwischen zwei Metallkomplexen - z.B. einem Komplex mit Amin- und einem Komplex mit Aldehyd-Funktion - stattfinden (siehe Schema 3.4). Dieses Vorgehen wurde bereits erfolgreich bei der Synthese bimetallischer Ferrocen-basierter Komplexe angewandt.<sup>31,57,58</sup>



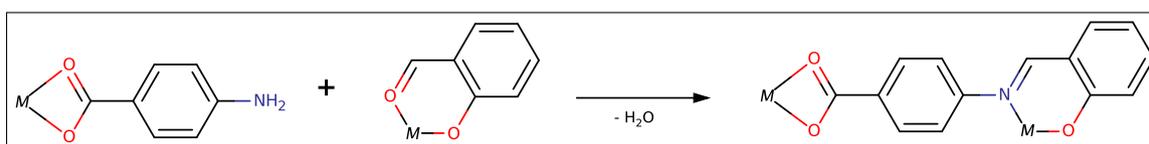
**Schema 3.4:** Bildung eines heterobimetallischen Koordinationspolymers unter Knüpfung kovalenter Bindungen

## 3.1 Amine

Es wurden zwei Verbindungen mit Aminogruppe hinsichtlich ihrer Verwendung als Ligand mit anschließender Umsetzung zu Schiffschen Basen untersucht: die Aminobenzoösäure (ABH) und das 3-Aminoacetylaceton ( $\text{HacacNH}_2$ ).

### 3.1.1 Aminobenzoösäure

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Komplexe des Salicylaldehyds (HSA) und der Aminobenzoösäure (ABH) gemäß Schema 3.5 umgesetzt werden.



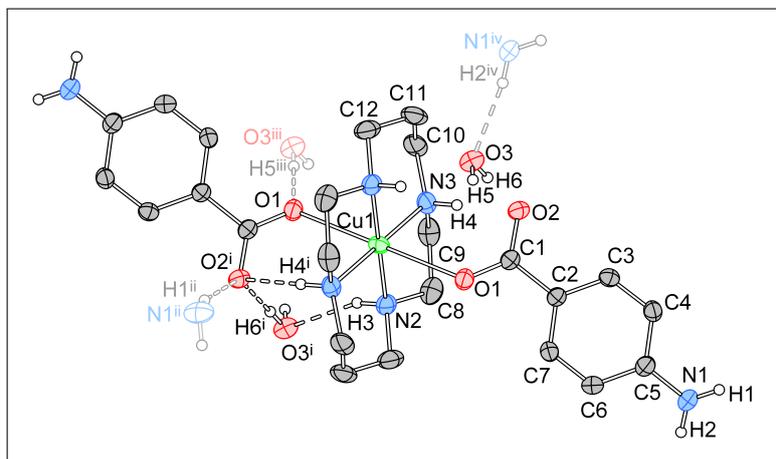
**Schema 3.5:** Reaktion zwischen Komplexen des Salicylaldehyds (MSA) und Komplexen der *p*-Aminobenzoösäure (*p*-ABM)

\* Wenn sich die chemischen Eigenschaften des einfach umgesetzten Produkts stark genug ändern (z.B. Löslichkeit oder Reaktivität gegenüber Aminen), kann man auch einfach umgesetzte Amine erhalten.

Dabei tritt allerdings das Problem auf, dass Aminokomplexe im allgemeinen unlösliche Verbindungen sind\*. So sind fast alle Aminobenzoatkomplexe unlösliche Verbindungen. Im Folgenden werden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte neue lösliche Aminokomplexe vorgestellt.

**$[(pAB)_2Cu(cyclam)] \cdot 2H_2O$  [7]**

✎ S. 76  $\hat{H}$  S. 106  $\blacktriangleright$  S. 133



M–A	d[M–A]
Cu1–N2	202,4(2)
Cu1–N3	201,7(1)
Cu1–O1	259,3(1)

(a) Darstellung ohne kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome

(b) Cu–Ligand-Bindungs-längen

**Abbildung 3.1:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für  $[(pAB)_2Cu(cyclam)] \cdot 2H_2O$  ([7])

[7] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Kupferkomplexen und insgesamt vier Wassermolekülen pro Elementarzelle. Das zentrale Kupferatom **Cu1** liegt dabei auf einem Inversionszentrum und ist oktaedrisch von 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (CYCLAM) (**N2**, **N3**) in den äquatorialen Positionen koordiniert. Die axialen Positionen werden vom Carboxylatsauerstoff (**O1**) zweier monodentat koordinierenden Aminobenzoatliganden besetzt (siehe Abb. 3.1a).

Das Wassermolekül (**O3**) ist in das intramolekulare Wasserstoffbrückensystem involviert und fungiert einerseits als Wasserstoffbrückenakzeptor von einer der Amingruppen des CYCLAM-Liganden (*a*, Tabelle 3.1) und andererseits als Donor für das nicht koordinierende Sauerstoffatom **O2** der Carboxylatgruppe des Aminobenzoatliganden (*f*, Tabelle 3.1).

Zudem besteht eine Wasserstoffbrücke (*e*) zwischen dem Wassermolekül (**O3**) und dem koordinierten Sauerstoffatom **O1** der Carboxylatgruppe eines Nachbarmoleküls. Weitere intermolekulare Wasserstoffbrücken existieren zwischen den exo-orientierten Aminogruppen und dem nicht koordinierten Sauerstoffatom **O2** sowie dem ins lokale Wasserstoffbrückensystem eingebauten Wassermolekül (**O3**).

\* Dies ist auf das ausgedehnte Wasserstoffbrückennetzwerk zurückzuführen, welches von der Aminogruppe ausgehend aufgebaut wird.

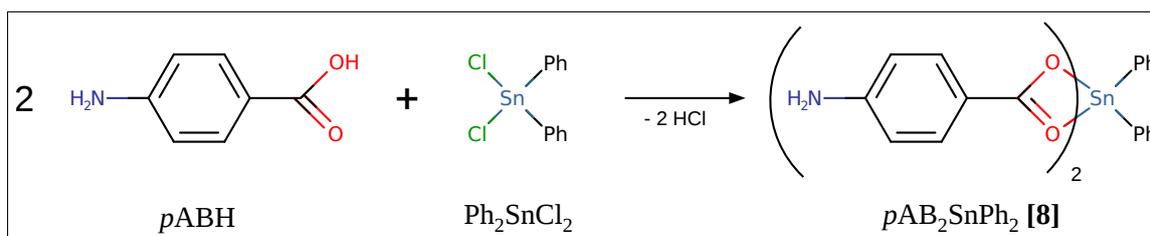
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	D(H) ... A	d[A ... D]
<i>a</i>	D <sub>1</sub> <sup>1</sup> (2)						N2(H3) ... O3	306,8(2)
<i>b</i>	-	S <sub>1</sub> <sup>1</sup> (6)					N3(H4) ... O2	305,1(2)
<i>c</i>	D <sub>3</sub> <sup>3</sup> (19)	-	C <sub>1</sub> <sup>1</sup> (8)				N1(H1) ... O2	304,5(2)
<i>d</i>	C <sub>2</sub> <sup>1</sup> (12)	-	D <sub>3</sub> <sup>3</sup> (13)	D <sub>2</sub> <sup>2</sup> (19)			N1(H2) ... O3	304,3(3)
<i>e</i>	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> (6)	-	D <sub>3</sub> <sup>3</sup> (13)	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)	D <sub>1</sub> <sup>1</sup> (2)		O3(H5) ... O1	304,3(3)
<i>f</i>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup> (8)	-	D <sub>3</sub> <sup>2</sup> (11)	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> (10)	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> (8)	D <sub>1</sub> <sup>1</sup> (2)	O3(H6) ... O2	281,9(2)

**Tabelle 3.1:** Wasserstoffbrücken und Graph-Sets (s.S. 119) in [7]

Diese intermolekularen Wechselwirkungen bauen ein (3,10)-koordiniertes dreidimensionales Netz mit dem Kupferkomplex und dem Wassermolekül als Knotenpunkte auf. Für die Topologie dieses relativ großen Netzes ( $\{4^{18}.6^{24}.8^3\}\{4^3\}_2$ ) lässt sich kein anderes Beispiel in der Literatur finden.

**$[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$  [8]**

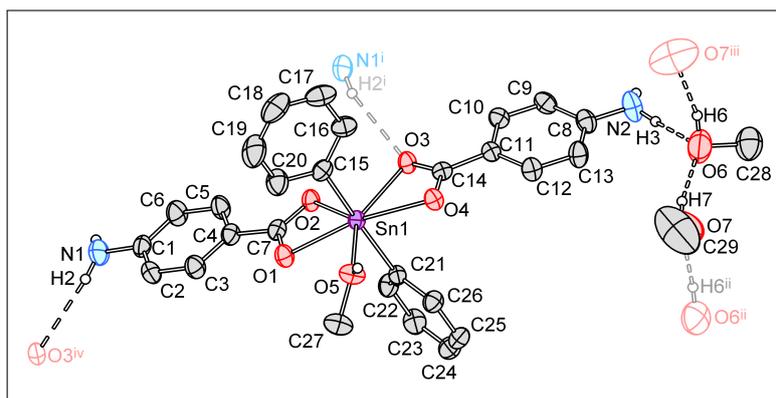
 S. 77  $\hat{H}$  S. 106  S. 134



**Schema 3.6:** Synthese von  $(pAB)_2SnPh_2$

**Synthese**  $(pAB)_2SnPh_2$  kann aus der Reaktion von Diphenylzinnchlorid ( $Ph_2SnCl_2$ ) und 4-Aminobenzoësäure ( $pABH$ ) mit Triethylamin ( $Et_3N$ ) in THF hergestellt werden. Der nach Abtrennen des Triethylaminhydrochlorid ( $Et_3NHCl$ ) gewonnene klebrige Rückstand kristallisiert aus MeOH zu Verbindung  $[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$  ([8]).

**Struktur** [8] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die drei Methanollmoleküle unterteilen sich in zwei nicht koordinierende, über Wasserstoffbrücken gebundene Solvensmoleküle und einen an das zentrale Zinn-IV-Atom koordinierten Methanolliganden (siehe Abb. 3.2a). **Sn1** wird außerdem noch von den beiden Phenylgruppen und den Carboxylatgruppen der beiden Aminobenzoatliganden koordiniert. Letztere sind  $\chi^2$ -koordiniert, mit Bindungslängen von 225 pm bis 241 pm (siehe Tabelle 3.2b).



(a) asymmetrische Einheit mit ausgewählten Wasserstoffbrücken (*a*, *c*, *e*, *f*, siehe Tabelle 3.2), ohne kohlenstoffgebundene H-Atome

Sn–O	d[Sn–O]
Sn1–O1	225,3(2)
Sn1–O2	227,6(2)
Sn1–O3	227,3(2)
Sn1–O4	240,5(2)
Sn1–O5	230,4(2)

(b) Sn–O-Bindungs-längen

Abbildung 3.2: Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für  $[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$  [8]

Ein auffälliges Strukturmotiv dieser Verbindung ist die Ausbildung eines Dimers welches durch eine  $R_2^2(8)$  der koordinierten Methanolmoleküle erzeugt wird (*d*, siehe Abbildung 3.3a). Eine weitere Dimerstruktur ergibt sich aus dem  $R_2^2(20)$ -Ring der Wasserstoffbrücke zwischen der Aminogruppe **N2** und dem Carboxylatsauerstoff **O2** (*b*, siehe Abbildung 3.3b).

Die beiden Solvensmoleküle sind miteinander zu  $C_2^2(4)$ -Ketten in Richtung der kristallographischen *c*-Achse verbunden (*e* und *f*, siehe Abb. 3.4a). An diese Kette sind die Zinnkomplexe entsprechend der zweizähligen *c*-Achse wechselseitig gebunden ( $D_1^1(2)$  (*c*), Abb. 3.4a). Während **H2** der Aminogruppe (**N2**) eine Zickzack-Kette  $C_1^1(10)$  (*a*) entlang der *c*-Achse ausbildet, geht von **H1** ungewöhnlicherweise keine erkennbare klassische Wasserstoffbrückenbindung ein. Dies ist allerdings sowohl im  $\alpha$ -Polymorph<sup>59,60</sup> als auch im  $\beta$ -Polymorph<sup>61</sup> der reinen 4-Aminobenzoësäure der Fall. In [8] existiert außerdem noch eine stabilisierende Wechselwirkung von H1 mit einem benachbarten Phenylsystem  $\Phi(C21, C26)$ , wie man im NCI-Plot in Abbildung 3.4b erkennt.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<b>D(H) ... A</b>	d[A ... D]
<i>a</i>	$C_1^1(10)$						N1(H2) ... O3	330,6(3)
<i>b</i>	$C_2^2(16)$	$R_2^2(20)$					N2(H4) ... O2	323,0(3)
<i>c</i>	$D_3^3(27)$	$D_3^3(15)$	$C_1^1(2)$				N2(H3) ... O6	320,6(4)
<i>d</i>	$C_2^2(14)$	$C_2^2(12)$	$D_3^3(21)$	$R_2^2(8)$			O5(H5) ... O4	267,5(3)
<i>e</i>	-	-	$D_2^2(4)$	-	$D_1^1(2)$		O6(H6) ... O7	274,2(5)
<i>f</i>	-	-	$D_2^2(3)$	-	$C_2^2(4)$	$D_1^1(2)$	O7(H7) ... O6	271,4(4)
							N1(H1) ... $\Phi(C21-C26)$	347,4(3)

Tabelle 3.2: Wasserstoffbrücken und Graph-Sets (s.S. 119) in [8]

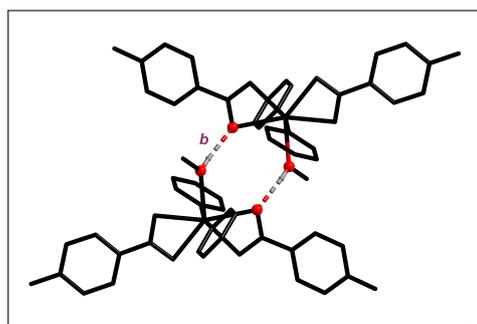
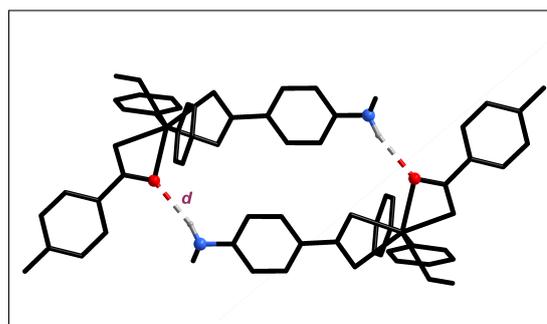
(a)  $R_2^2(8)$ (b)  $R_2^2(20)$ 

Abbildung 3.3: [8], Wasserstoffbrücken-Dimere

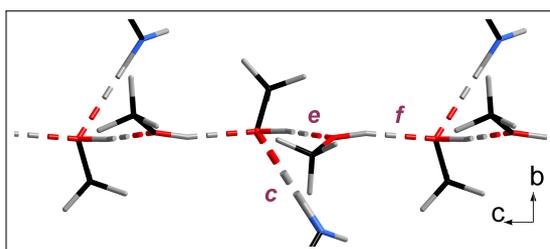
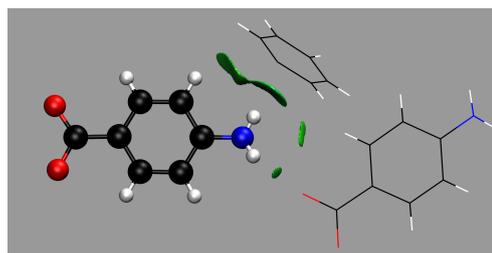
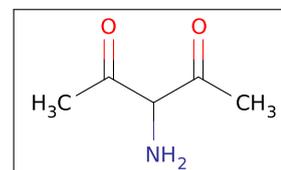
(a)  $C_2^2(4)$  (e, f) und  $D_1^1(2)$  (c)(b) NCI-Plot um die  $NH_2$ -Gruppe mit **H1**, **N2** und **H2**

Abbildung 3.4: [8], H-Brücken-Verkettung und Wechselwirkungen der Aminogruppe

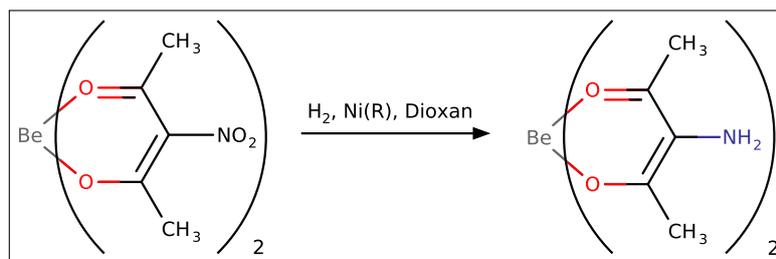
### 3.1.2 3-Aminoacetylaceton

Neben Carboxylaten sind auch Acetylacetonate ( $acac^-$ ) hervorragende Komplexligenanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, das amin-substituierte 3-Aminoacetylaceton ( $HacacNH_2$ ) herzustellen. Die Synthese eines Amins in Anwesenheit von Carbonylgruppen birgt aber die Gefahr der unerwünschten Bildung von Schiffischen Basen. So scheint auch  $HacacNH_2$  mit sich selbst in einer Kondensationsreaktion zu reagieren und nicht isolierbar zu sein (siehe Abb. 3.8 auf S. 37, erste Teilreaktion).



Im Jahr 1963 gelang die Synthese von  $Be(acacNH_2)_2$  durch eine Reduktionsreaktion am entsprechenden Komplex der Nitroverbindung ( $Be(acacNO_2)_2$ ) (siehe Abb. 3.5).<sup>62</sup> Eine Synthese von freiem  $HacacNH_2$  wurde von den Autoren der Publikation ausgeschlossen. Es ist davon auszugehen, dass frei gewordene Liganden miteinander zur Schiffische Base reagieren und die Produktausbeute (12 %) minimieren.

In einer umfassenden Publikation zur Funktionalisierung von Acetylacetonkomplexen aus dem Jahr 1962 wurden auch viele Reduktionsversuche zur Bildung von amin-substituierten Acetylacetonatkomplexen aus den entsprechenden Nitroverbindungen durchgeführt und konstatiert, dass eine selektive Reduktion der Nitrogruppe zu Ami-



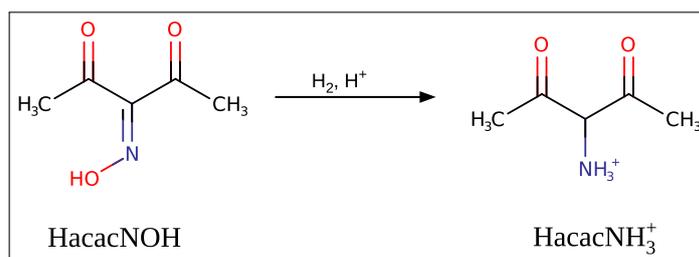
**Abbildung 3.5:** Synthese des Beryllium-HacacNH<sub>2</sub>-Komplexes Be(acacNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> durch Reduktion mit H<sub>2</sub> über Raney-Nickel<sup>62</sup>

nogruppen nicht möglich ist.<sup>63</sup> In späteren Literaturhinweisen<sup>64</sup> auf HacacNH<sub>2</sub> wurden keine analytischen Daten für eine isolierte Spezies angegeben, weswegen die Basis der Angaben fraglich ist.

Besser zugänglich ist das Hydrochlorid HacacNH<sub>3</sub>Cl,<sup>65,66</sup> dessen Struktur im Rahmen dieser Arbeit röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnte und von welchem ausgehend die Synthese von Aminoacetylacetonkomplexen realisiert werden sollte.

### HacacNH<sub>3</sub>Cl [9]

🔪 S. 78  $\hat{H}$  S. 106 🏠 S. 137

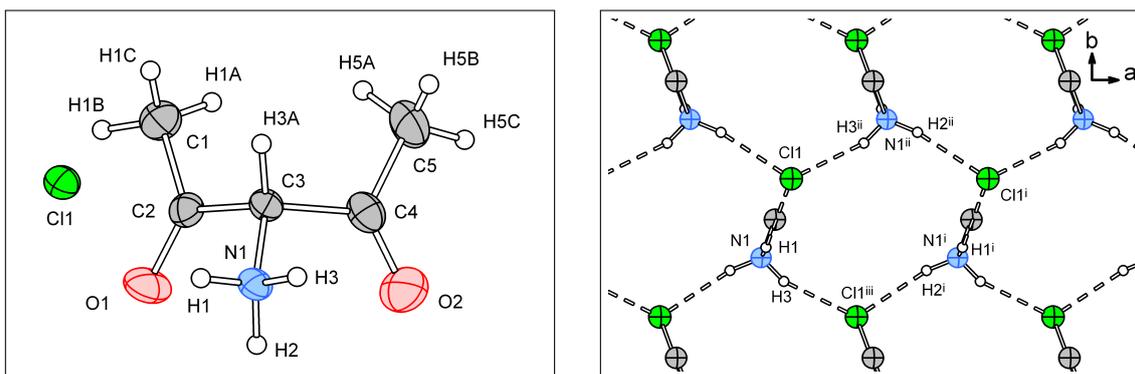


**Schema 3.7:** Synthese von HacacNH<sub>3</sub><sup>+</sup>

**Synthese** HacacNH<sub>3</sub>Cl wurde in leichter Abwandlung der Originalvorschrift<sup>65</sup> durch Reduktion von Hydroxylaminoacetylaceton (HacacNOH) (siehe Abschnitt 5.3 auf S. 78) in salzsaurem MeOH hergestellt.

**Struktur** [9] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub> mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das HacacNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation liegt dabei vollständig in der Ketoform (siehe Abbildung) vor, was einerseits durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen mit klarem Einfachbindungscharakter (d[C2–C3] = 152,8(5) pm, d[C3–C4] = 154,7(5) pm) sowie durch die Präsenz des Wasserstoffatoms **H3A**\* am zentralen Kohlenstoffatom **C3** gezeigt wird (siehe Abb. 3.6a).

\* durch Analyse der Elektronendichtendifferenzmaxima gefunden; für die endgültige Strukturverfeinerung aber rechnerisch positioniert - siehe Abschnitt 7.1.1 auf S. 117

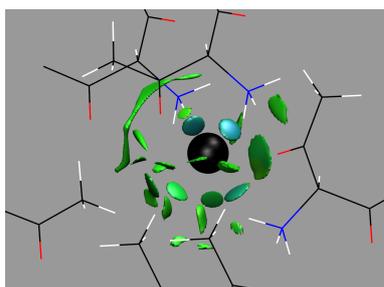


(a) asymmetrische Einheit

(b) Wasserstoffbrückennetzwerk aus  $R_6^3(12)$

**Abbildung 3.6:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von  $\text{HacacNH}_3\text{Cl}$  ([9])

Das Chlorid-Anion **C11** an drei starken Wasserstoffbrücken von jeweils zu unterschiedlichen Molekülen gehörenden Ammoniumgruppen beteiligt. Folglich bilden sich gemischte  $R_6^3(12)$ -Ringe, welche ein zweidimensionales (6/3)-Netz  $hcb^*$  aufspannen (siehe Abb. 3.6b). Dieses Netzwerk ist durch drei weitere, schwächere  $\text{C(H)} \cdots \text{Cl1}$ -Wasserstoffbrücken zwischen Wasserstoffatomen von Methylgruppen (**C1,C5**) und **C11** verknüpft (siehe NCI-Plot in Abb. 3.7a).



(a) NCI-Plot der Cl-Wechselwirkungen

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<b>D(H) ... A</b>	<b>d[D ... A]</b>
<i>a</i>	$D_1^1(2)$			N1(H2) ... Cl1	228(3)
<i>b</i>	$C_2^1(4)$	$D_1^1(2)$		N1(H1) ... Cl1	238(4)
<i>c</i>	$C_2^1(4)$	$C_2^1(4)$	$D_1^1(2)$	N1(H3) ... Cl1	226(3)

(b) starke Wasserstoffbrücken und Graph-Sets (s.S. 119)

**Abbildung 3.7:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für [9]

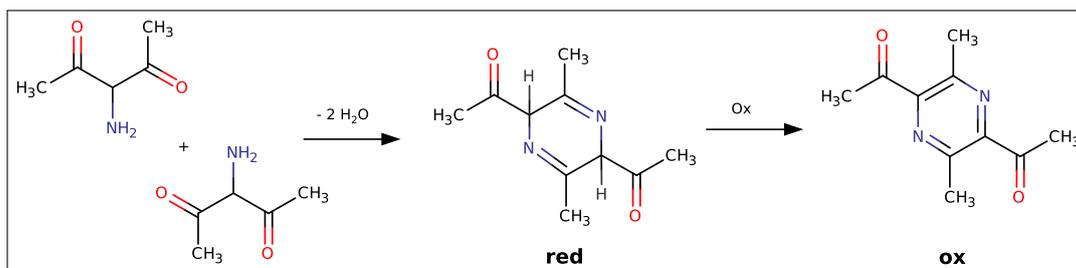
## (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin [10]

🔪 S. 79  $\hat{H}$  S. 107 🏠 S. 138

**Synthese** Alle Versuche der Deprotonierung von  $\text{HacacNH}_3\text{Cl}$  um das freie oder komplexierte  $\text{HacacNH}_2$  zu bilden resultierten in der Entstehung des Pyrazinderivats (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin.

Die Bildung vom (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin wurde bereits 1931 aus *in situ* nitrosiertem und anschließend mit Zink reduzierten Acetylaceton beschrieben.<sup>67</sup> 1937 wurde die

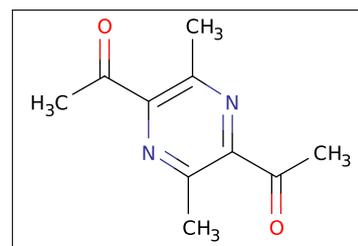
\*  $6^3$  - VS [6.6.6]



**Schema 3.8:** Schiff-Base Reaktion von zwei Molekülen HacacNH<sub>2</sub> zum vermuteten Zwischenprodukt (**red**), welches anschließend zu (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin (**ox**) oxidiert.

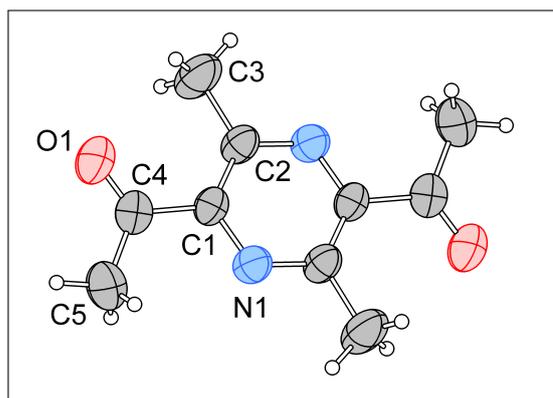
Entstehung des (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin als Folge einer Oxidation des Autokondensationsprodukts von HacacNH<sub>2</sub> postuliert<sup>68</sup> (siehe Schema **3.8**). Dort, wie auch in der dritten publizierten Erwähnung von (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin,<sup>69</sup> wurde eine Reduktion von HacacNOH in EtOH bzw. Benzol und in Anwesenheit von Eisessig durchgeführt. Die im folgenden vorgestellte Struktur wurde aus Kristallen ermittelt, wie als Nebenprodukt bei der Synthese oder bei Neutralisationsversuchen von HacacNH<sub>3</sub>Cl anfielen.

**Struktur** [10] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, welches über das Inversionszentrum zum kompletten Molekül in der Elementarzelle ergänzt wird. Trotz der mäßigen Qualität der Messung\* konnte die Frage, ob die reduzierte (**red**) oder oxidierte (**ox**) Form vorliegt (siehe Schema **3.8**), anhand der Bindungslängen zwischen den Nicht-Wasserstoff-Atomen (siehe Tabelle **3.9b**), den jeweils berechneten Geometrien in der Gasphase (siehe Abschnitt **6.4** auf S. 107) und zweier sehr ähnlicher Referenzstrukturen<sup>70,71</sup> geklärt werden. So ist z.B. die Bindung zwischen **C4** und **O1** von der Länge her eine Doppelbindung und alle Bindungen im Ringsystem kürzer als die eindeutigen Einfachbindungen zu den Methylgruppen (**C4–C5**, **C2–C3**), was für ein aromatisches Ringsystem und damit die oxidierte Form **ox** spricht (weitere Bindungslängen im Vergleich: siehe Tabelle **3.9b**).

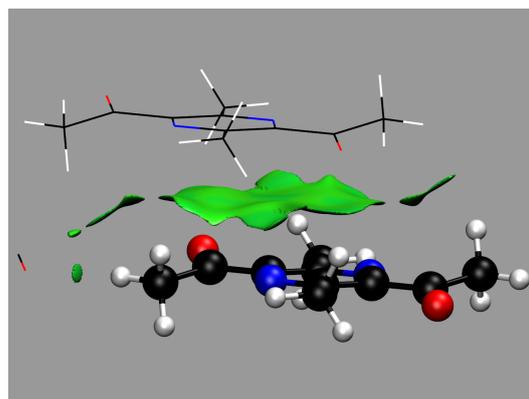


Die Moleküle sind in Schichten entlang der (**1 1 1**)-Richtung angeordnet (siehe Abb. **3.9a**). Neben den interlamellaren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen findet sich auch eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen **H5B** und **O1** (siehe Abb. **3.8b**).

\* Die Messung der triklinen Struktur wurde unvollständig an einem Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Details in Abschnitt **7.4** auf S. 138

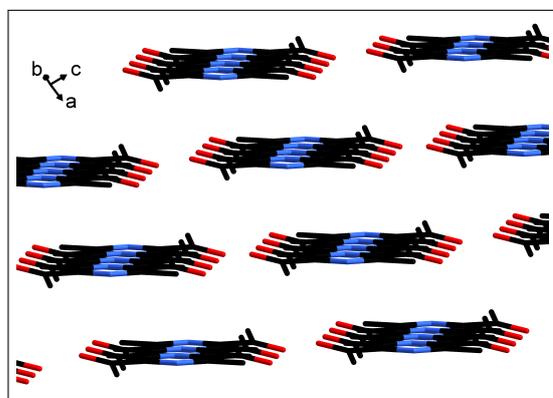


(a) Molekül



(b) NCI-Plot der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und der H-Brücke zwischen Sauerstoff und Methylgruppe (links unten)

Abbildung 3.8: (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin ([10]), Molekül und nicht kovalente Wechselwirkungen



(a) Schichten entlang der (111)-Richtung

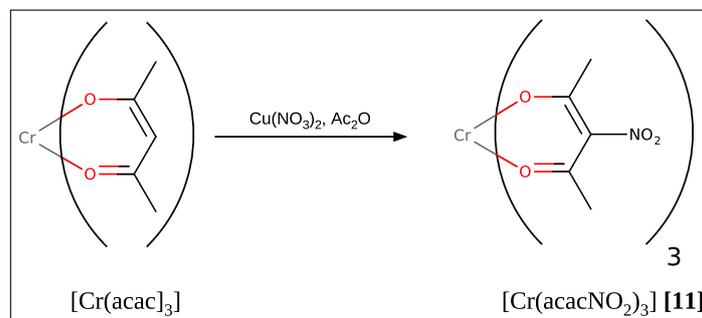
A–B	d[A–B]	ox	red
C4–O1	120,9(7)	122,1	121,6
C2–N1	134,1(4)	133,9	127,7
N1–C1	134,3(7)	134,0	145,8
C1–C2	140,3(7)	141,7	153,1
C4–C5	149,7(8)	151,3	151,0
C1–C4	150,0(5)	150,9	155,1
C2–C3	151,0(9)	150,3	150,4

(b) ausgewählte gemessen (d[A–B]) und berechnete (ox, red) Bindungslängen

Abbildung 3.9: Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin ([10]), Stapelung und Strukturparameter

### [Cr(acacNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] [11]

🔪 S. 80  $\hat{H}$  S. 108 🙌 S. 139



Schema 3.9: Synthese von [Cr(acacNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

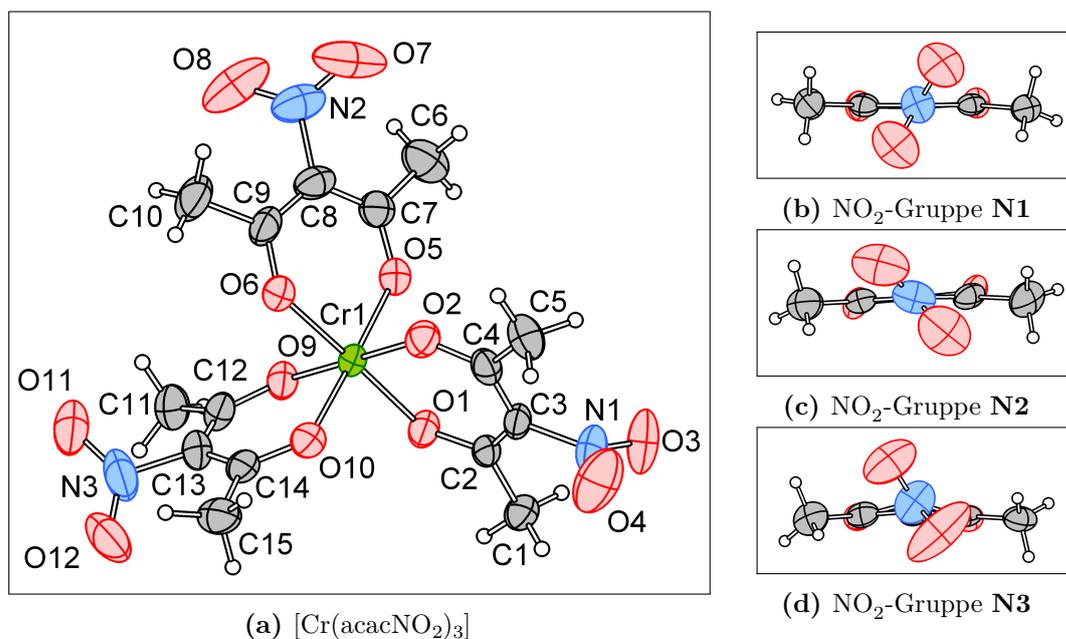
**Synthese**  $[\text{Cr}(\text{acacNO}_2)_3]$  wurde durch Nitrierung von  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  mithilfe von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in Essigsäureanhydrid ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) gemäß publizierter Methoden<sup>63</sup> synthetisiert.

**Struktur** [11] kristallisiert isomorph zu  $[\text{Co}(\text{acacNO}_2)_3]$ <sup>72</sup> in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1cd$ . Das Zentralatom ist dabei oktaedrisch von den drei bidentaten Liganden über deren Ketogruppen koordiniert (siehe Abb. 3.10). Es kommt dementsprechend zur Ausbildung von zwei Enantiomeren, die gemäß Kristallsymmetrie beide zu gleichen Maßen im Kristall vorliegen.

Die Nitrogruppen sind nicht an der Koordination beteiligt und sind gegenüber den Acetylacetonatebenen um  $51^\circ$  bis  $60^\circ$  verdreht\* (siehe Abb. 3.10b bis 3.10d). Der entsprechende Diederwinkel der in der Gasphase optimierten Struktur beträgt  $38^\circ$ .

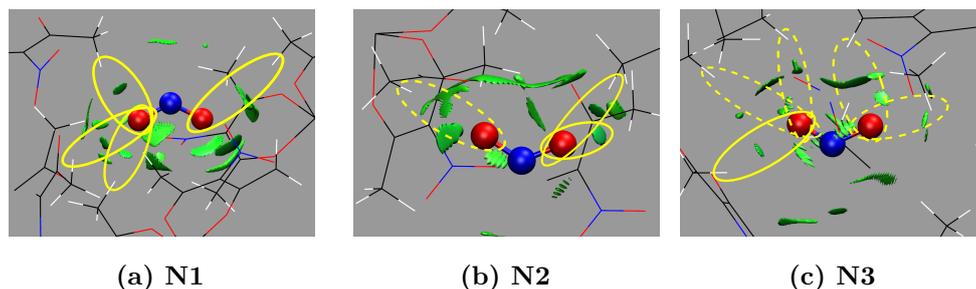
In Analogie zur Kobaltverbindung<sup>72</sup> kommt es auch im Fall der Chromverbindung zu Fehlordnungen im Bereich der Nitrogruppen. Die Tendenz zur Fehlordnung lässt sich gut mit den schwachen Wechselwirkungen der Nitrogruppen erklären (siehe Abb. 3.11). So sind **O3** und **O4** der Nitrogruppe **N1** in insgesamt vier mögliche  $\text{C}(\text{H}) \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen involviert. **O7** und **O8** der Nitrogruppe **N2** sind in drei solcher Wechselwirkungen eingebunden und **O11** und **O12** der Nitrogruppe **N3** sind Teil von einer stärkeren und drei schwächeren  $\text{C}(\text{H}) \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen. Diese Abstufung in Quantität und Qualität der intermolekularen Wechselwirkungen spiegelt sich auch in

\* Es wurde der Winkel zwischen den Ebenen aus den drei Atomen der Nitrogruppe und des  $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Grundgerüsts der zugehörigen Acetylacetonatgruppierung gemessen (N1:  $59,6(2)^\circ$ , N2:  $51,0(3)^\circ$ , N3:  $54,9(6)^\circ$ )



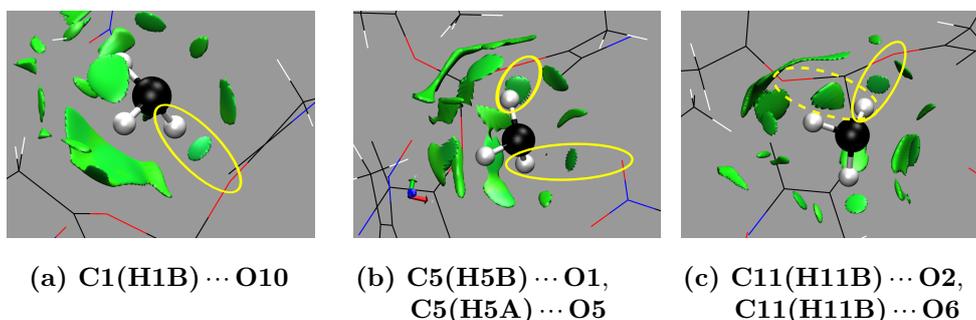
**Abbildung 3.10:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse für  $[\text{Cr}(\text{acacNO}_2)_3]$  ([11])

der Tendenz zur Fehlordnung wider - die Nitrogruppe **N1** ist am schwächsten und **N3** am stärksten fehlgeordnet.



**Abbildung 3.11:** NCI-Plots der NO<sub>2</sub>-Gruppen, durchgezogene Ellipsen markieren wesentlichere Wechselwirkungen als gestrichelte Ellipsen.

Das von unsubstituierten Acetylacetonatkomplexen bekannte Motiv der C(H) ... O-Wechselwirkung zwischen einer Methylgruppe und einem koordinierenden Ketosauerstoffatom<sup>73</sup> findet sich auch in [11] (siehe Abb. 3.12).



**Abbildung 3.12:** NCI-Plots der C(H) ... O-Wechselwirkungen einiger CH<sub>3</sub>-Gruppen in [11]

**Umsetzungen nitrierter Acetylacetonatkomplexe** Die literaturbekannten Komplexe\* mit dem acacNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Liganden wurden verschiedenen Methoden (Zn/H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>:Pd/C, H<sub>2</sub>:Raney-Ni) zur Reduktion der Nitrogruppe mittels H<sub>2</sub> unterworfen. Die Ergebnisse bestätigten die Erfahrungen aus der älteren Literatur;<sup>74</sup> es kam entweder zur Reduktion des Metalls oder zu nicht auftrennbaren Produktgemischen.

## 3.2 Iminophosphorane

Da Aminobenzoatkomplexe im allgemeinen schwerlöslich sind, wurden Alternativen zu klassischer Umsetzung von Aminen für die Herstellung von Schiffschen Basen gesucht. Iminophosphorane (Aza-Ylide) sind im allgemeinen sehr gut löslich und stellen das stickstoffhaltige Pendant zu den kohlenstoffbasierten Phosphoranen (Yliden) dar.

\* Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

---

Iminophosphorane können im Rahmen von Aza-Wittig-Reaktionen zu Schiffischen Basen umgesetzt werden:



Idealerweise werden dabei Iminophosphorane mit Phenylsubstituenten eingesetzt. Das Fehlen von starken gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. klassischen Wasserstoffbrücken, verursacht womöglich die Neigung der Iminophosphorane zur Ausbildung von Polymorphen bei der Kristallisation.

## Polymorphismus

### Polymorphismus

A polymorph is a solid crystalline phase of a given compound resulting from the possibility of at least two different arrangements of the molecules of that compound in the solid state.<sup>75</sup>

Diese Modifikationen entsprechen Potentialmulden auf der Energiehyperfläche der möglichen Anordnungen der Atome in den möglichen Elementarzellen und sind somit analog zu den verschiedenen Konformeren eines Moleküls mehr oder weniger gut erreichbar. Dabei spielen thermodynamische und - mehr noch als bei den Molekülkonformeren - kinetische Parameter eine Rolle. Leider sind die Voraussage von Polymorphen und teilweise auch ihre Unterscheidung noch immer ungelöste Probleme, die nach wie vor die wissenschaftliche Diskussion anheizen. Eine Übersicht über den Stand der fast zweihundert Jahre andauernden<sup>76</sup> Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet des Polymorphismus findet sich bei Bernstein<sup>77</sup>.

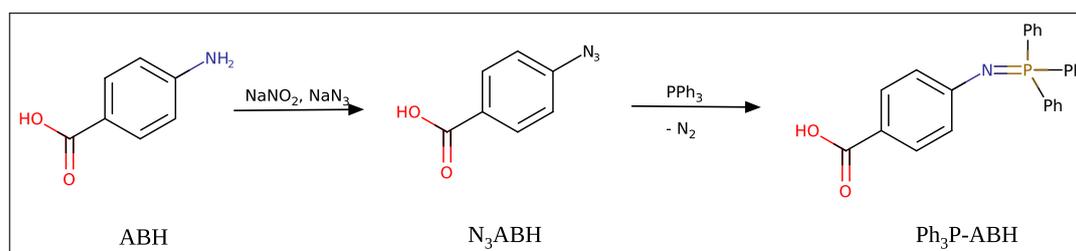
Grundsätzlich zeigt jede Verbindung Polymorphismus<sup>78</sup> und dem Postulat entsprechend, dass die Anzahl der Modifikationen einer Verbindung proportional zur Zeit der Beschäftigung mit ihr ist,<sup>75</sup> wurden im Verlaufe der Arbeit mit den Iminophosphoranen der Aminobenzoessäure und deren Estern auch jeweils mehrere Modifikationen gefunden.

### 3.2.1 Die Iminophosphorane der Aminobenzoessäure

Ogleich bereits seit den frühen 70er Jahren bekannt,<sup>79</sup> wurde den Iminophosphoranen der Aminobenzoessäuren ( $\text{Ph}_3\text{P-ABH}$ ) bisher nicht viel Aufmerksamkeit geschenkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Iminophosphorane  $\text{Ph}_3\text{P-}m\text{ABH}$  (**[12]**) und

$\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABH}$  ([13]) synthetisiert, analysiert und auf ihre Reaktivität gemäß der Aza-Wittig-Reaktion zur Bildung von Schiffischen Basen (Glg. 3.6) hin überprüft.

**Synthesen** Der klassische Weg der Iminophosphoransynthese von Aminobenzoësauren beginnt mit der Umwandlung letzterer in die entsprechenden Azide. Diese werden dann mit Triphenylphosphin ( $\text{PPh}_3$ ) unter Stickstoffabspaltung in der Staudinger-Reaktion<sup>80</sup> zu den Iminophosphoranen umgesetzt:



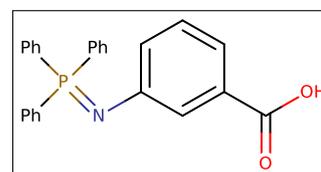
Schema 3.10: Klassische Synthese von Iminophosphoranen

### $\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABH}$ [12]

🔪 S. 84  $\hat{H}$  S. 109 🙌 S. 140

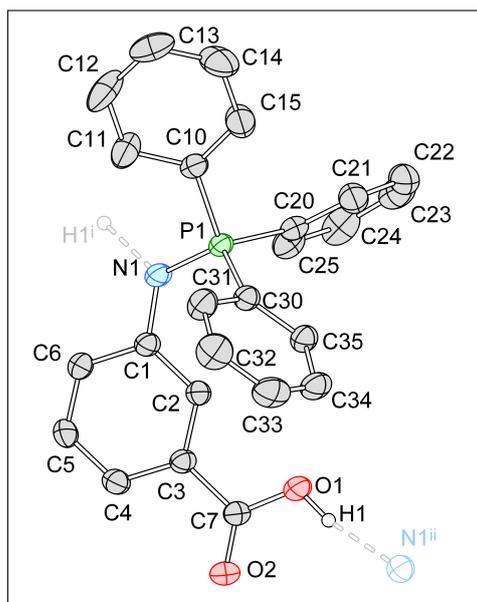
**Kristallisation** [12] zeigt einen interessanten Polymorphismus. Die erste\* Modifikation [12 $\alpha$ ] kristallisierte aus einer Übersättigung einer Lösung von [12] in MeOH mit DEE. Bereits nach wenigen Minuten waren schwalbenschwanzartige, ca. 1 cm große Kristalle sichtbar, welche noch drei Wochen<sup>†</sup> im Schlenk Kolben verblieben bis sie schließlich vermessen wurden. Wenige Wochen später entstand beim Versuch der Reproduktion der Kristallisation der zweite Polymorph [12 $\beta$ ] und auch alle weiteren Versuche der Rekristallisation des ersten Polymorphs [12 $\alpha$ ] schlugen fehl. Bereits das aus der Synthese gewonnene kristalline Pulver bestand ausschließlich aus der [12 $\beta$ ]-Modifikation.

**Strukturen** Beide Modifikationen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  (siehe Abbildung 3.13). Dabei unterscheiden sich die beiden Polymorphe lediglich in konformellen Aspekten, nicht jedoch in den supramolekularen Motiven. Es handelt sich dementsprechend um Konformationspolymorphe.<sup>81</sup>

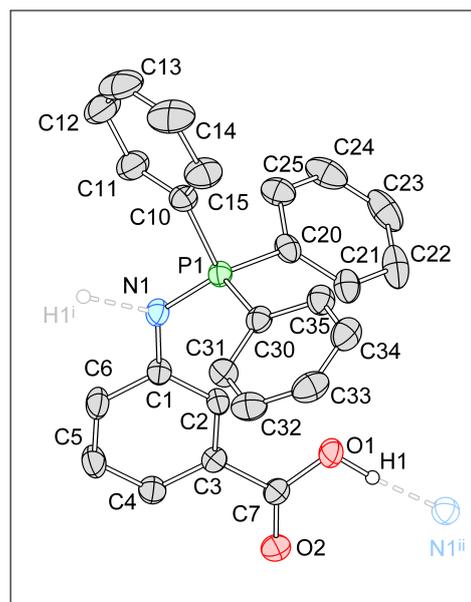


Beide Strukturen sind aus Strängen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse aufgebaut. Dafür existiert eine  $\text{C}_1^1(7)\mathbf{b}$  Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonsäuregruppe  $\text{O1}(\mathbf{H1})$  und dem Ylid-Stickstoff  $\mathbf{N1}$  (siehe Abb. 3.14).

\* Üblicherweise werden Polymorphe entsprechend der zeitlichen Abfolge ihres Auftretens mit griechischen Buchstaben gekennzeichnet. <sup>†</sup> Schließung des Labors zum Jahreswechsel

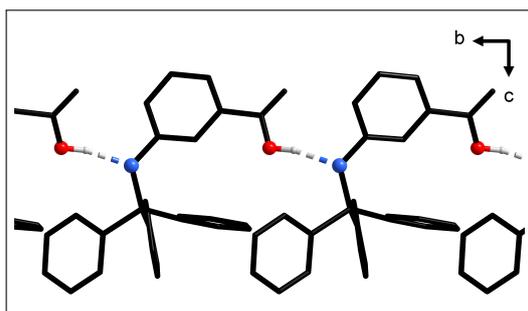


(a)  $\alpha$ -Polymorph [**12 $\alpha$** ],  $a = 14,8406(7) \text{ \AA}$ ,  
 $b = 14,8409(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,0438(9) \text{ \AA}$

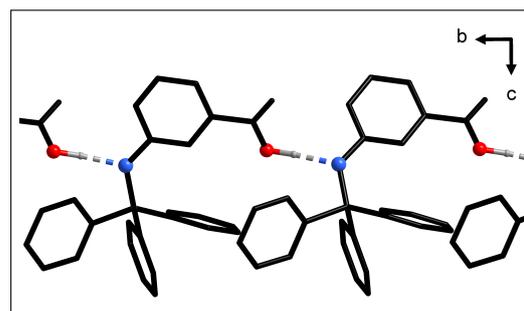


(b)  $\beta$ -Polymorph [**12 $\beta$** ],  $a = 14,7606(11) \text{ \AA}$ ,  
 $b = 15,2349(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,8321(19) \text{ \AA}$

Abbildung 3.13: Kristallstrukturen von [**12**], asymmetrische Einheit, Aryl-H nicht abgebildet



[**12 $\alpha$** ],  $d[\text{O1}(\text{H1}) \cdots \text{N1}] = 262,7(2) \text{ pm}$



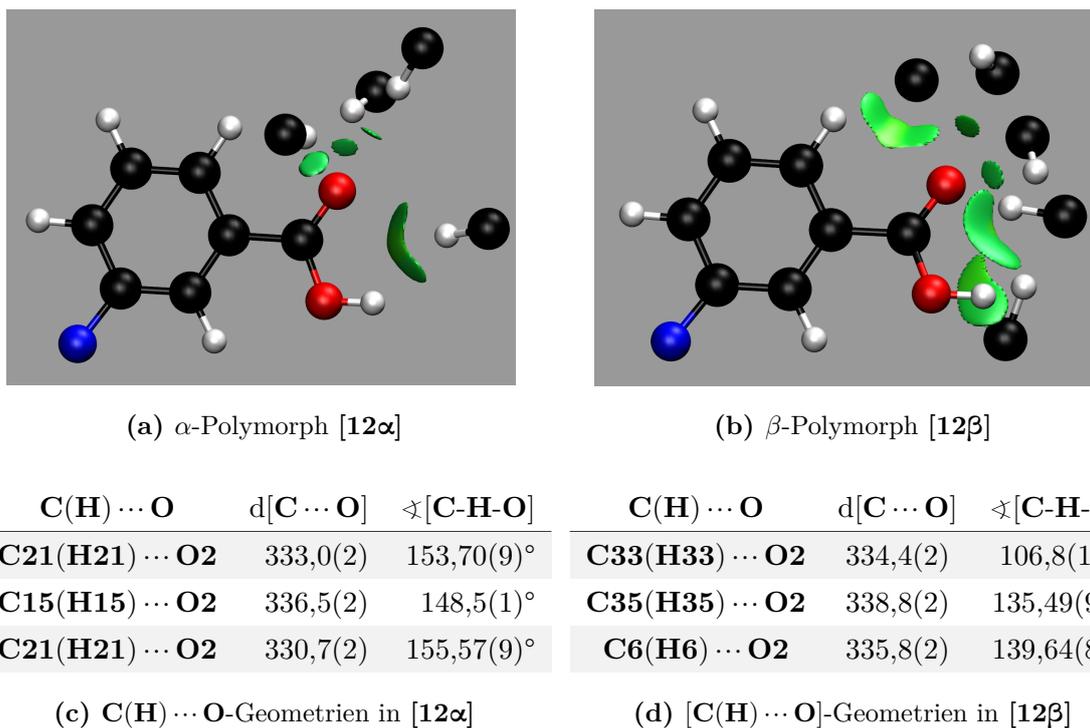
[**12 $\beta$** ],  $d[\text{O1}(\text{H1}) \cdots \text{N1}] = 265,7(1) \text{ pm}$

Abbildung 3.14:  $\text{C}_1^1(7)$  in [**12**]

Die weiteren intermolekularen Wechselwirkungen sind allesamt von schwächerer Natur. Sie machen den wesentliche Unterschied zwischen den beiden Modifikationen aus: So sind die  $\text{C}(\text{H}) \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken um **O2** in [**12 $\alpha$** ] deutlicher ausgeprägt als in [**12 $\beta$** ].

Eine gute Visualisierungshilfe für diesen Unterschied bieten die NCI-Plots in Abbildung 3.15. Während [**12 $\alpha$** ] gerichtete Wasserstoffbrücken aufweist, werden in [**12 $\beta$** ] nur noch ungerichtete van-der-Waals-Wechselwirkungen gefunden.

**Hirshfeld-Plots** Die entsprechenden konformellen Änderungen der Moleküle im Kristall und die resultierenden geänderten intermolekularen Wechselwirkungen lassen sich auch gut anhand der Hirshfeld-Oberflächen<sup>82</sup> (eine Einführung zu Hirshfeld-Plots findet



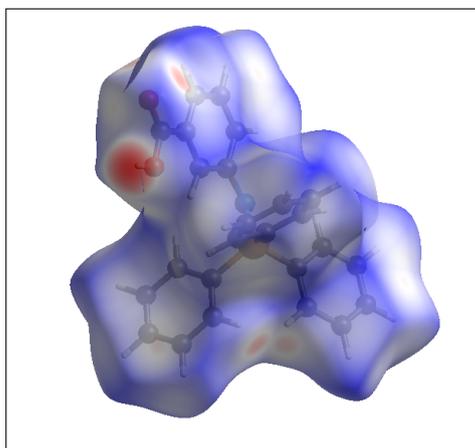
**Abbildung 3.15:** NCI-Plots der schwachen Wechselwirkungen (hauptsächlich C(H) ... O-Wasserstoffbrücken) von O<sub>2</sub> in den Polymorphen von [12]

sich in Abschnitt 6.3.2 auf S. 100) veranschaulichen. Auch wenn die Hirshfeld-Plots in Abb. 3.16 große Ähnlichkeiten zeigen, lassen sich doch hinreichend starke Unterschiede feststellen, um von zwei verschiedenen Polymorphen sprechen zu können. So wirkt die Verteilung in [12 $\alpha$ ] diffuser und es fehlen z.B. die in [12 $\beta$ ] gefundenen kurzreichweitigen H ... H-Wechselwirkung um  $d_e = d_i = 1,2 \text{ \AA}$ .

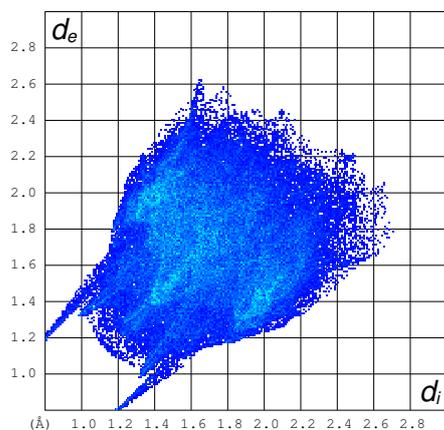
**DFT-Rechnungen** Es wurden quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau mit periodischen Randbedingungen durchgeführt (siehe Abschnitt 6.2 auf S. 96). Diese bestätigten beide Strukturen als lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche. [12 $\beta$ ] stellt mit einem Energieunterschied zwischen den beiden Strukturen von etwa  $0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  das thermodynamisch stabilere Produkt dar (siehe 6.4 auf S. 110). Dieser geringe Unterschied in den Energien der beiden Polymorphe könnte erklären, warum eine gezielte Rekristallation von [12 $\alpha$ ] nicht erfolgreich war\*.

[12 $\alpha$ ] kann auch als ein „*crystal on its way*“<sup>83</sup> - also ein Kristallisationsintermediat auf dem Weg zu [12 $\beta$ ] - aufgefasst werden. Dahinter steht die Annahme, dass sich

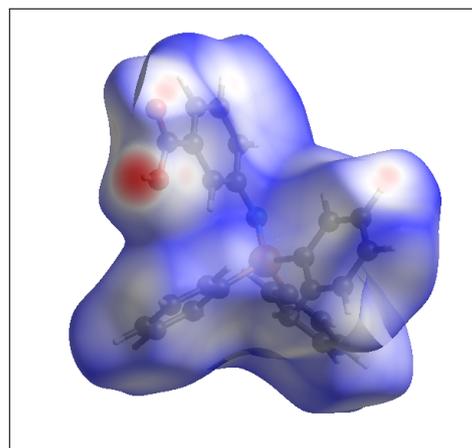
\* Energiebarrieren von Umwandlungspfaden zwischen den Modifikationen sind mit periodischem DFT derzeit noch nicht unter vertretbarem Aufwand zu berechnen.



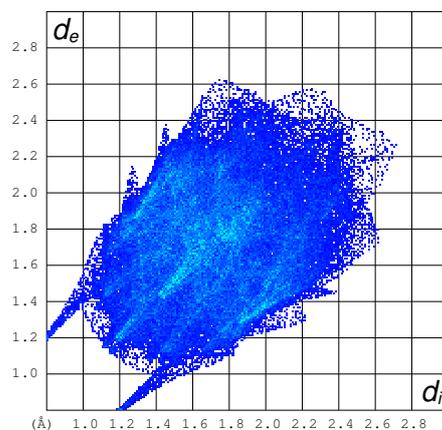
Hirshfeld-Oberfläche ( $d_{norm}$ ) [12 $\alpha$ ]



(a) Hirshfeld-Fingerprint [12 $\alpha$ ]



Hirshfeld-Oberfläche ( $d_{norm}$ ) [12 $\beta$ ]



(b) Hirshfeld-Fingerprint [12 $\beta$ ]

**Abbildung 3.16:** Hirshfeld-Plots von [12]

Moleküle zuerst durch Kräfte größerer Reichweite\* einander nähern, anordnen und ggf. anschließend in eine energetische tiefer liegende Modifikation relaxieren. Im Falle der Verbindung [12] wäre diese Relaxation mit einer Erniedrigung der Dichte und dem Verlust der gerichteteren C(H)  $\cdots$  O-Wasserstoffbrücken zugunsten des Aufbaus großflächiger *van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit kürzerer Reichweite<sup>†</sup> verbunden.

Eine weitere Theorie zum Auftreten derartiger Konformationspolymorphe stellt kristallographische Fehlernordnungen in den Mittelpunkt.<sup>84</sup> So könnte es sein, dass die Kristalle von [12 $\alpha$ ] besonders fehlgeordnet bzw. ein mit einer dominanten Fehlernordnung ausgestattete Kristalle der sonst weniger fehlgeordnetem (resp. mit einer anderen dominanten Fehlernordnung auftretenden) Kristalle [12 $\beta$ ] waren.

Mit ziemlicher Sicherheit handelt es sich bei [12 $\alpha$ ] aber um einen der sogenannten verschwundenen Polymorphe,<sup>85</sup> deren Existenz in der wissenschaftlichen Community nach wie vor noch diskutiert wird.<sup>86</sup>

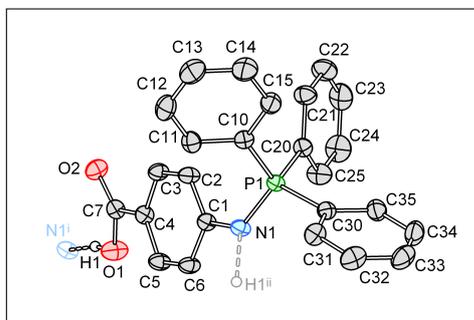
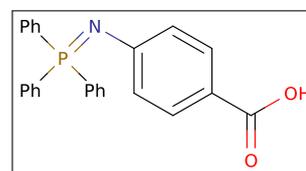
\* Wasserstoffbrücken sind letztendlich ja elektrostatische Kräfte mit einer  $1/r^2$ -Abstandsabhängigkeit

†  $1/r^6$ -Abstandsabhängigkeit

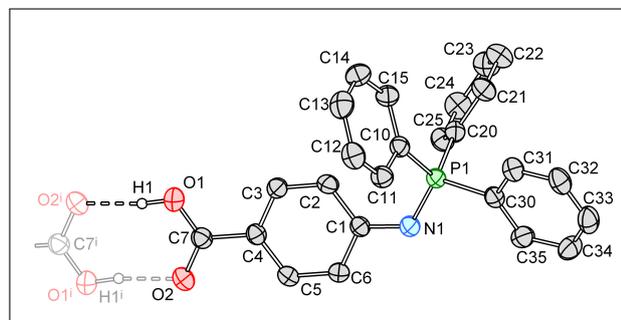
**Kristallisation** [13] kristallisiert in zwei verschiedenen Polymorphen. Der anfangs gebildete Polymorph [13 $\alpha$ ] kristallisierte aus einer heißen Lösung in MeOH. Der *zweite* Polymorph [13 $\beta$ ] trat bei späteren Kristallisationen aus Übersichtungen einer Lösung von [13] in MeOH mit DEE. Die erhaltenen Kristalle war stark verzwillingt.

Im Anschluss daran kristallisierten beide Polymorphe vermischt nebeneinander\*. In manchen Fällen von Übersichtungen von Lösungen von [13] in Dimethylformamid (DMF) mit DEE kam es zur phasenreinen Kristallisation von [13 $\beta$ ] - diese Ausnahmen konnten aber nicht sicher reproduziert werden.

**Strukturen** Beide Polymorphe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c mit je einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (siehe Abb. 3.17). Der augenfälligste Unterschied zwischen [13 $\alpha$ ] und [13 $\beta$ ] ist die Wasserstoffbrücke: In [13 $\alpha$ ] liegt eine C<sub>1</sub><sup>1</sup>(8) zwischen der Amino- (N1) und der Carbonsäuregruppe (O1(H1)) vor (siehe Abb. 3.18a), welche zur Ausbildung von Strängen entlang der kristallographischen *b*-Achse führt. [13 $\beta$ ] hingegen weist das klassische Carbonsäuredimer (R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8)) auf (siehe Abb. 3.18b).



(a) asymmetrische Einheit von [13 $\alpha$ ], aromatische H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt



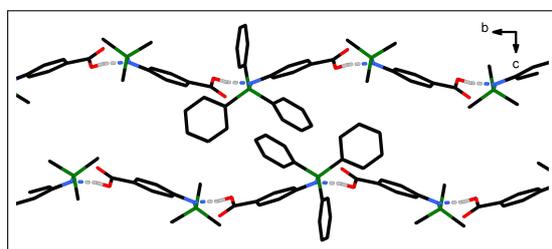
(b) asymmetrische Einheit von [13 $\beta$ ], aromatische H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt

**Abbildung 3.17:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen für [13]

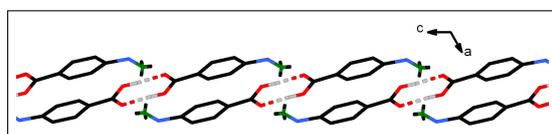
Unter den zahlreichen schwachen Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen fällt in [13 $\alpha$ ] die  $\pi$  –  $\pi$ -OFF-Wechselwirkung<sup>88</sup> auf, welche je zwei der C<sub>1</sub><sup>1</sup>(8)-Stränge verknüpft (siehe Abb. 3.18a).

\* sog. „concomitant polymorphs“,<sup>87</sup> welche im gleichen Ansatz nebeneinander kristallisieren

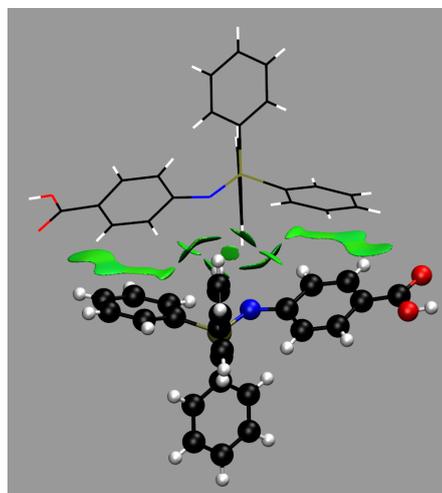
In **[13 $\beta$ ]** kommt es u.a. zur Ausbildung einer stark verzerrten PQPE-Wechselwirkung<sup>88</sup> unter Einbeziehung des Phenylsystems der Aminzobenzoensäuregruppierung (siehe Abb. 3.18c).



(a) **[13 $\alpha$ ]**,  $C_1^1(8)$  und OFF-Wechselwirkung zweier Triphenylphosphineinheiten



(b) **[13 $\beta$ ]**,  $R_2^2(8)$



(c)  $\beta$ -Polymorph **[13 $\beta$ ]**, NCI-Plot der stark verzerrten PQPE-Wechselwirkung

**Abbildung 3.18:** Supramolekulare Strukturelemente von **[13]**

**Kalorimetrie** Um festzustellen, ob sich die beiden Polymorphe ineinander umwandeln können, wurden DSC-Untersuchungen an den Polymorphen von **[13]** durchgeführt (siehe 5.3 auf S. 86). Beide Polymorphe zersetzen sich bei 249 °C, wodurch keine Umwandlung zu beobachten ist. Entsprechend der sehr unterschiedlichen Wasserstoffbrückennetze ist es auch nicht verwunderlich, dass die Polymorphe nicht einfach durch thermische Anregung ineinander umgewandelt werden können.

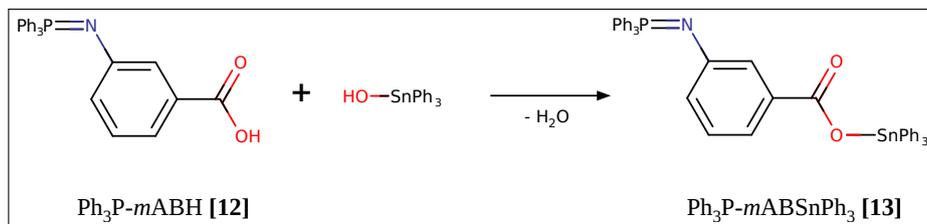
**DFT-Rechnungen** Die DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen ergaben, dass **[13 $\beta$ ]** der um ca. 7 kJ mol<sup>-1</sup> thermodynamisch stabilere Polymorph ist (siehe 6.4 auf S. 112). Dies erklärt, warum **[13 $\alpha$ ]** aus heißer Lösung (= unter kinetischer Kontrolle) kristallisiert werden konnte. Der Energieunterschied zwischen den beiden Polymorphen ist allerdings wiederum nicht besonders groß, was die gleichzeitige Kristallisation der beiden Polymorphe befördern könnte.

### 3.2.2 Triphenylzinnester der Iminophosphorane

Zusätzlich zu den Iminophosphoranen der ABH konnten die Triphenylzinnester [14] und [15], welche sich hervorragend für die Reaktionsverfolgung via NMR-Spektroskopie eignen, hergestellt und ihre Strukturen röntgenographisch aufgeklärt werden.

#### Ph<sub>3</sub>P-*m*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> [14]

🔪 S. 88  $\hat{H}$  S. 112 🙌 S. 146

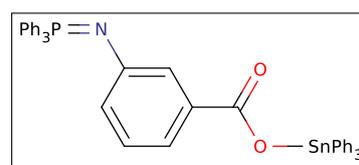


Schema 3.11: Synthese von Ph<sub>3</sub>P-*m*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> [14]

**Synthese** Ph<sub>3</sub>P-*m*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> ist aus der Reaktion von Ph<sub>3</sub>SnOH mit Ph<sub>3</sub>P-*m*ABH ([12]) in Dichlormethan erhältlich.

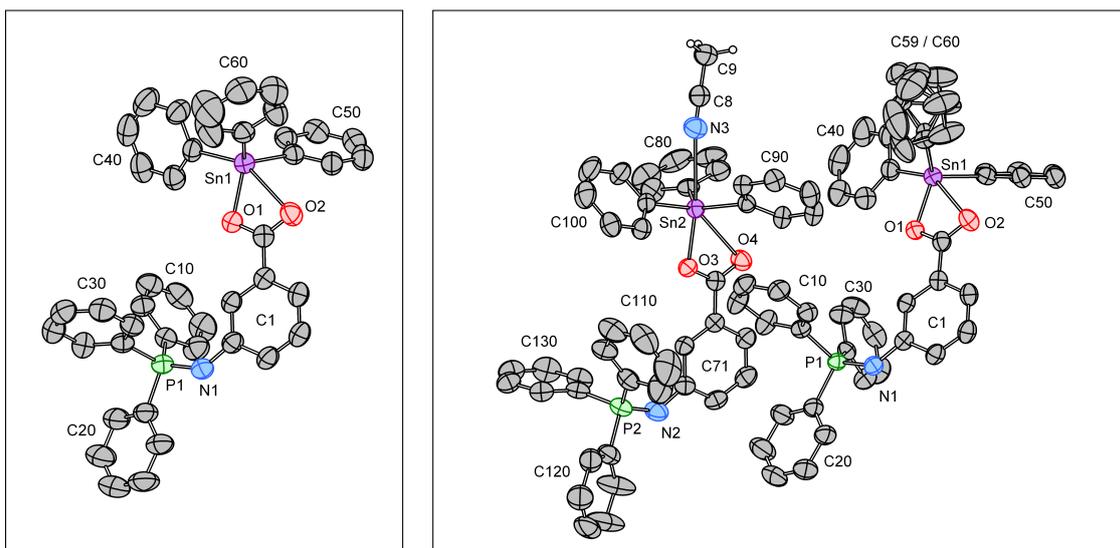
**Kristallisation** [14] kristallisiert in zwei Polymorphen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels vom Syntheseansatz (siehe Schema 3.11) kristallisiert [14 $\alpha$ ] in Form quadratischer Platten aus einem orangen Öl. Wird die Verbindung aus Lösung kristallisiert, bilden sich im Falle lewis-basischer Lösungsmittel die entsprechenden Solvate. Die Solvate sind alle isostrukturell und haben so stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle, dass deren Struktur nur im Fall des Acetonitrilsolvates [14 $\beta$ ] komplett gelöst und verfeinert werden konnte.

**Struktur** [14 $\alpha$ ] und [14 $\beta$ ] kristallisieren in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c. Dabei ist die asymmetrische Einheit des  $\beta$ -Polymorphs doppelt so groß wie jene der  $\alpha$ -Form und enthält ein zweites Molekül Ph<sub>3</sub>P-*m*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> mit einem zusätzlich am Zinn koordinierten Acetonitrilmolekül (siehe Abb. 3.19).



Die Struktur des ersten Moleküls in [14 $\beta$ ] entspricht weitestgehend jener des Moleküls in [14 $\alpha$ ]. Dort ist Sn1 ebenfalls jeweils von den drei Phenylsubstituenten und einer  $\chi^2$ -chelatisierenden Carboxylatgruppe umgeben. Im zweiten (Ph<sub>3</sub>P-*m*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub>)-Molekül in [14 $\beta$ ] koordiniert zusätzlich noch ein Acetonitrilmolekül mit einer sehr großen Bindungslänge ( $d[\text{Sn2-N3}] = 284,9(3) \text{ pm}^*$ ) an Sn2.

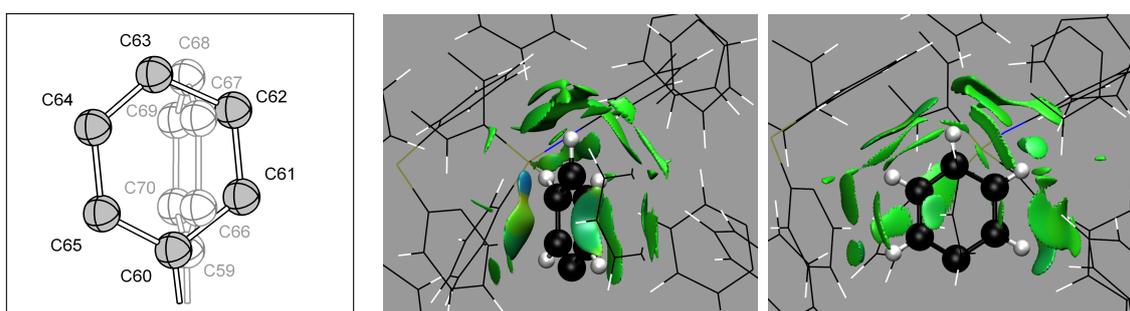
\* In der CSD-Datenbank,<sup>89</sup> Stand 27.01.2013, finden sich 10 Einträge für Bindungslängen von 225,7 pm bis 262,3 pm, mit einem Durchschnitt von 238,4 pm, einem Median von 237,4 pm und dem unteren Quantil 2,293 sowie dem oberen Quantil 2,441, z.B. bei Nugent, McKinney und Harlow<sup>90</sup>



(a) Asymmetrische Einheit von **[14 $\alpha$ ]**, Bezeichnung der Phenylringe durch korrespondierendes *ipso*-C  
 (b) Asymmetrische Einheit von **[14 $\beta$ ]** mit der fehlgeordneten Phenylgruppe (**C59/C60**), Bezeichnung der Phenylringe durch korrespondierendes *ipso*-C

**Abbildung 3.19:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen für **[14]**, Wasserstoffatome nicht mit abgebildet

Das  $(\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABSnPh}_3)$ -Molekül in **[14 $\beta$ ]** trägt im Unterschied zum entsprechenden Molekül in **[14 $\alpha$ ]** eine fehlgeordnete Phenylgruppe in der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Einheit. Diese Phenylgruppe ist auf mindestens zwei Lagen fehlorientiert. Die beiden Lagen wurden mithilfe der FLAT\*-Anweisung als jeweils planare Anordnung von sechs Kohlenstoffatomen durch ein Splitatom-Modell<sup>91</sup> verfeinert. Dabei wurden die jeweiligen Phenylgruppen durch ihre *ipso*-Kohlenstoffatome **C59** resp. **C60** benannt (Abb. 3.20a). Die Besetzungsfaktoren  $k$  der beiden Phenylgruppen wurden frei zu einem Verhältnis von **0,62:0,38** ( $k_{\text{C59}} : k_{\text{C60}}$ ) für die jeweiligen Phenylgruppenkonfigurationen verfeinert.



(a) Fehlgeordnete Phenylgruppe in **[14 $\beta$ ]**  
 (b) NCI-Plot um C59-Phenylgruppe  
 (c) NCI-Plot um C60-Phenylgruppe

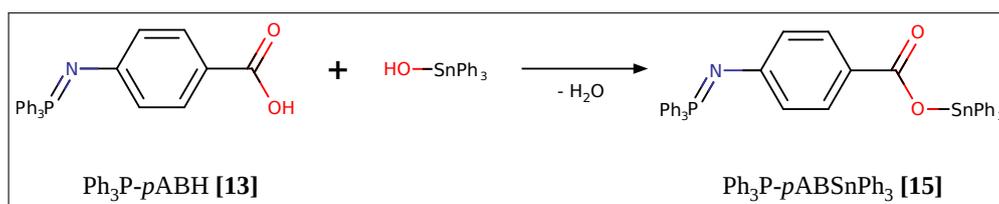
**Abbildung 3.20:** NCI-Plots zur Analyse der Fehlordnung in **[14 $\beta$ ]**, alle Abbildungen in gleicher Ausrichtung

\* [http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelxl\\_html.php#FLAT](http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelxl_html.php#FLAT)

Um die beiden Lagen genauer zu untersuchen, wurden die nicht-kovalenten Wechselwirkungen der jeweiligen Konfigurationen mit ihrer Umgebung analysiert. Im NCI-Plot der Phenylgruppe **C59** in Abbildung **3.20b** fällt die stark attraktive (blaue) Wechselwirkung auf. Diese wird jedoch von einer stark repulsiven Wechselwirkung überlagert\* und stellt somit eher eine chemisch nicht vernünftige Atomkonfiguration dar. Aus diesem Grund wird der Phenylgruppe **C60** trotz des geringeren Besetzungsfaktors der Vorzug gegenüber der Phenylgruppe **C59** gegeben.

### Ph<sub>3</sub>P-*p*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> [15]

 S. 90  $\hat{H}$  S. 113  S. 153

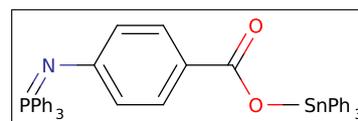


Schema 3.12: Synthese von Ph<sub>3</sub>P-*p*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> [15]

**Synthese** Die Umsetzung von Ph<sub>3</sub>P-*p*ABH ([12]) mit Ph<sub>3</sub>SnOH in Chloroform liefert [15].

**Kristallisation** Ph<sub>3</sub>P-*p*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> kristallisiert in zwei Polymorphen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels des Reaktionsansatzes (siehe Schema 3.12) kristallisiert der erste Polymorph [15 $\alpha$ ] aus dem verbliebenen orangen Öl. Beim Umkristallisieren aus Toluol, Essigsäureethylester oder Acetonitril gewinnt man den zweiten Polymorph [15 $\beta$ ].

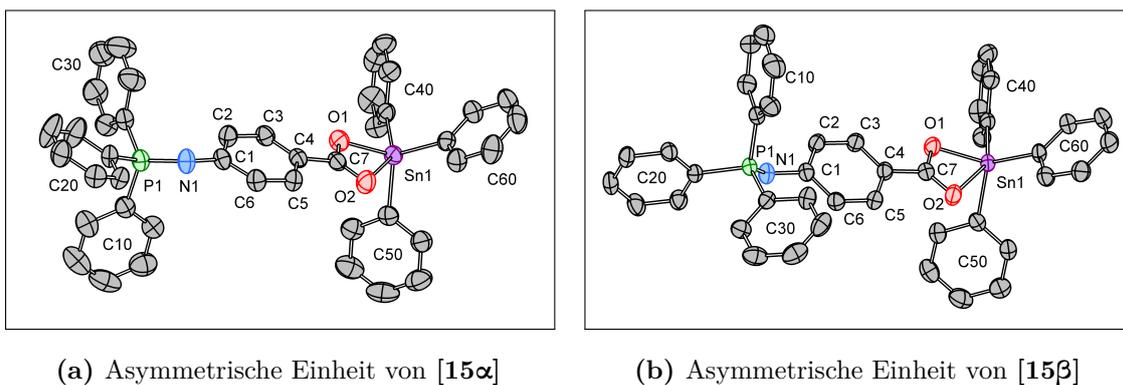
**Struktur** Beide Polymorphe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c und enthalten jeweils ein Molekül in der asymmetrischen Einheit (siehe Abbildung 3.21).



Wie bereits in [14] ist **Sn1** von den drei Phenylgruppen und einer  $\chi^2$ -chelatisierenden Carboxylatgruppe koordiniert. Betrachtet man die Moleküle entlang ihrer Längsachsen findet man als wesentlichen Unterschied in den Molekülgeometrien für die relative Anordnung des Ph<sub>3</sub>P- und Ph<sub>3</sub>Sn-Systems in [14 $\alpha$ ] eine pseudogestaffelte und in [14 $\beta$ ] eine pseudoekliptische Konformation.

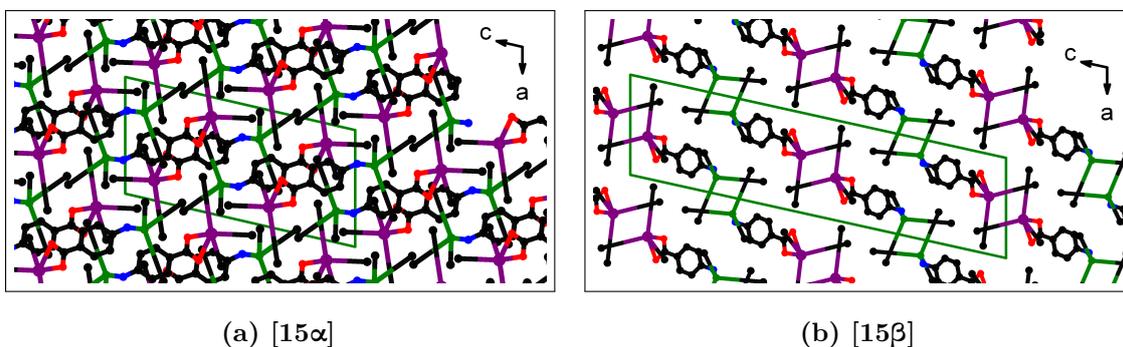
Auffällig sind außerdem die großen Torsionswinkel der Iminophosphorangruppen ( $\sphericalangle[\text{C2-C1-N1-P1}]$ ) in beiden Polymorphen mit **34,8(4)°** ([14 $\alpha$ ]) und **62,5(3)°** ([14 $\beta$ ]). Die in der Gasphase optimierte Struktur (siehe Abschnitt 6.4 auf S. 112) hat dagegen einen Torsionswinkel von  $\sphericalangle[\text{C-C-N-P}] = \mathbf{1,8^\circ}$ .

\* erkennbar am roten Saum im unteren Teil des blauen Teils der Isofläche



**Abbildung 3.21:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen für [15], Wasserstoffatome nicht mit abgebildet

Beim Betrachten der Packung entsteht der Verdacht, im Falle von [15 $\beta$ ] würden Ph<sub>3</sub>P- und Ph<sub>3</sub>Sn-Gruppen jeweils miteinander bevorzugt in Wechselwirkung stehen (siehe Abb. 3.22). Die ist aber lediglich die Folge der reduzierenden Darstellung der zweidimensionalen Projektionen entlang der kristallographischen *b*-Achse. Aufgrund der hantelartigen Form der Moleküle und der Vielzahl der Phenylgruppen ergeben sich unzählige Wechselwirkungen zwischen den Phenylsystemen benachbarter Moleküle in unterschiedlichsten Ausrichtungen zueinander, ohne dass jedoch markante supramolekulare Motive zu erkennen sind.

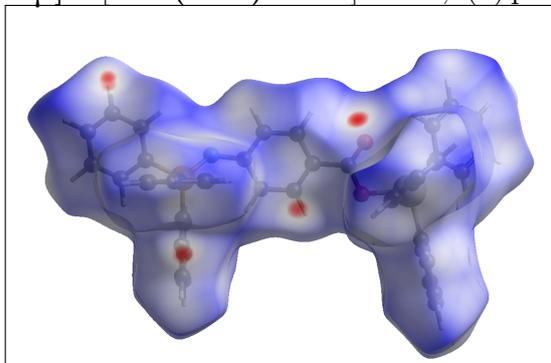


**Abbildung 3.22:** Packung entlang der kristallographischen *b*-Achse in [15], endständige Phenylsysteme durch den jeweiligen *ipso*-Kohlenstoff dargestellt, Zinnatome/-bindungen in lila und Phosphoratome/-bindungen in grün

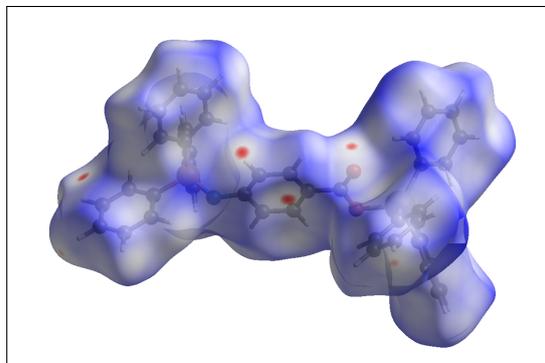
**Hirshfeld-Plots** Um den Unterschied der beiden Polymorphe dennoch greifbar zu machen, wurden die Hirshfeld-Oberflächen und Fingerprints der Kristallstrukturen berechnet und untersucht (siehe Abb. 3.23). Im Vergleich der Fingerprints miteinander fällt auf, dass im Falle von [15 $\alpha$ ] zusätzliche H-H-Wechselwirkungen\* auftreten. Ansonsten werden die Plots beider Polymorphe von den C-H-Wechselwirkungen beherrscht.<sup>82</sup>

\* nahe der Diagonale und mit kleinen (1,2 Å) Abständen sowohl nach innen als auch nach außen

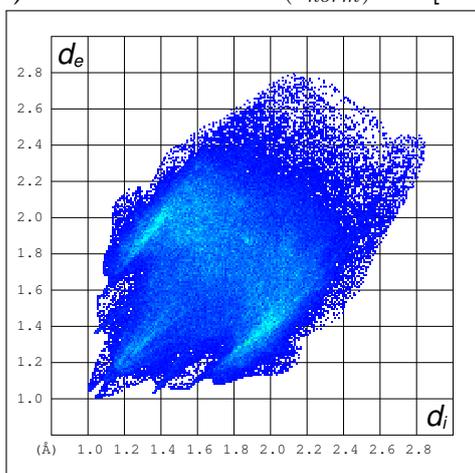
In den Hirshfeld-Oberflächen **3.23a** und **3.23b** erkennt man außerdem, dass beide Polymorphe eine schwache C(H)  $\cdots$  O-Wasserstoffbrücke ausbilden (siehe Abb. **3.23**). Diese befindet sich jeweils zwischen der Carboxylatgruppe (**O2**) und einem Phenylring (**C40**) einer gegenüberliegenden Ph<sub>3</sub>Sn-Gruppe ([**15 $\alpha$** ]:  $d[\text{C44}(\text{H44}) \cdots \text{O2}] = 338,3(3)$  pm, [**15 $\beta$** ]:  $d[\text{C44}(\text{H44}) \cdots \text{O2}] = 326,5(4)$  pm).



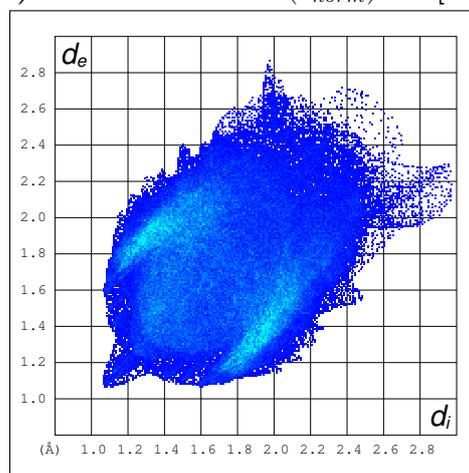
(a) Hirshfeld-Oberfläche ( $d_{norm}$ ) von [**15 $\alpha$** ]



(b) Hirshfeld-Oberfläche ( $d_{norm}$ ) von [**15 $\beta$** ]



(c) Hirshfeld-Fingerprint von [**15 $\alpha$** ]

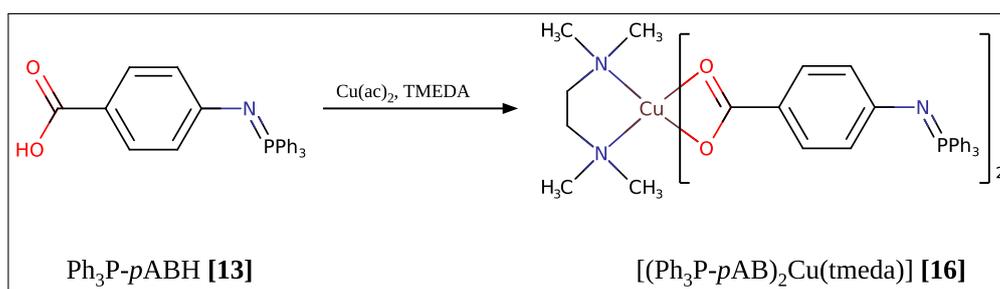


(d) Hirshfeld-Fingerprint von [**15 $\beta$** ]

**Abbildung 3.23:** Hirshfeld-Plots von [**15**]

### 3.2.3 Übergangsmetallkomplexe der Iminophosphorane

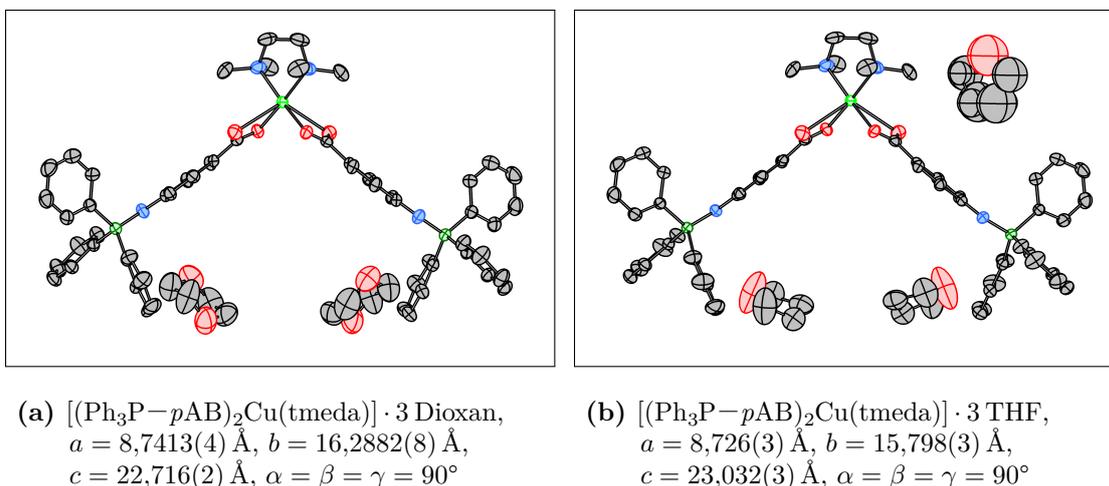
Die Carbonsäurefunktion der Iminophosphorane [**12**] und [**13**] können leicht deprotoniert und die Carboxylate anschließend an Übergangsmetalle koordiniert werden. Die auf diese Weise erhaltenen Komplexe erwiesen sich erwartungsgemäß als gut löslich und fallen normalerweise als Öl an. Von  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  konnten allerdings Einkristalle gezüchtet und röntgenographisch untersucht werden.



**Schema 3.13:** Synthese von  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  [16]

**Synthese** Bei der Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit [13] und TMEDA in MeOH entsteht  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  ([16]).

**Struktur** [16] kristallisiert unter Solvenseinlagerung. Es konnten ein Dioxan- und ein THF-Solvat strukturell charakterisiert werden. Aufgrund der schlechten Kristallqualitäten lassen sich jedoch keine genaueren Aussagen über die eingelagerten Solvensmoleküle machen. Beide Solvate kristallisieren mit zwei  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$ -Molekülen pro Elementarzelle und sehr ähnlichen Gitterparametern (siehe Abschnitt 7.4 auf S. 157) in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_22_1$ . Die Geometrie der Komplexmoleküle unterscheidet sich in den beiden Solvaten nicht; es stimmen sogar die relativen Orientierungen der Phenylgruppen überein (siehe Abbildung 3.24).



**Abbildung 3.24:** Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen für  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  ([16]), Wasserstoffatome nicht mit abgebildet

Die relativen Positionen der Solvensmoleküle sind ebenso die gleichen. An die Stelle des zweiten, stark fehlgeordneten THF-Moleküls auf einer Position mit zweizähliger

Symmetrie\* tritt in der Differenzfouriersynthese im Dioxan-Solvat eine hohe Restelektronendichte, die eine analoge Solvenseinlagerung vermuten lässt. Diese Position konnte jedoch nicht mit einem befriedigenden Modell verfeinert werden. Mithilfe von PLATON<sup>92-94</sup> wurde an jener Stelle ein 196 Å<sup>3</sup> großer Hohlraum in der Elementarzelle berechnet, welcher entsprechend gut für den Einbau zweier weiterer Dioxanmoleküle<sup>†</sup> geeignet ist. Damit ist klar, dass es sich beim Dioxan-Solvat ebenfalls um ein Trisolvat - also [(Ph<sub>3</sub>P-*p*AB)<sub>2</sub>Cu(tmeda)] · 3 Dioxan - handelt.

### 3.2.4 Reaktionen der Iminophosphorane

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Iminophosphorane wurden mit Komplexen von Aldehyden umgesetzt, um die korrespondierenden SB zu erhalten (siehe Gleichung 3.6 auf S. 41). In ersten Versuchen wurden dabei die Ph<sub>3</sub>Sn-Ester zur Reaktion gebracht. Deren Umsetzungen sollten sich gut via NMR verfolgen lassen und monomere anstatt polymere Produkte liefern, da sie nur monotopische Metalloliganden (siehe Kapitel 2 auf S. 7) darstellen.

**NMR-Untersuchungen** Es sollte zunächst mittels NMR-Experimenten gezeigt werden, dass die Reaktion wie gewünscht stattfindet.

#### Reaktion mit HSA



Um eine Reaktivität im Sinne der *Aza-Wittig*-Reaktion zu zeigen (siehe Gleichung 3.7 bzw. Abb. 3.25), wurde Ph<sub>3</sub>P-*p*ABSnPh<sub>3</sub> mit einem Überschuss von HSA versetzt.

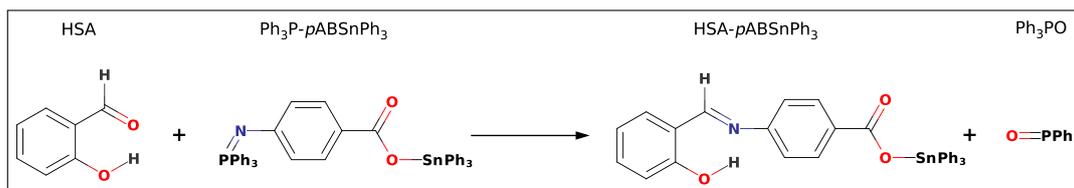
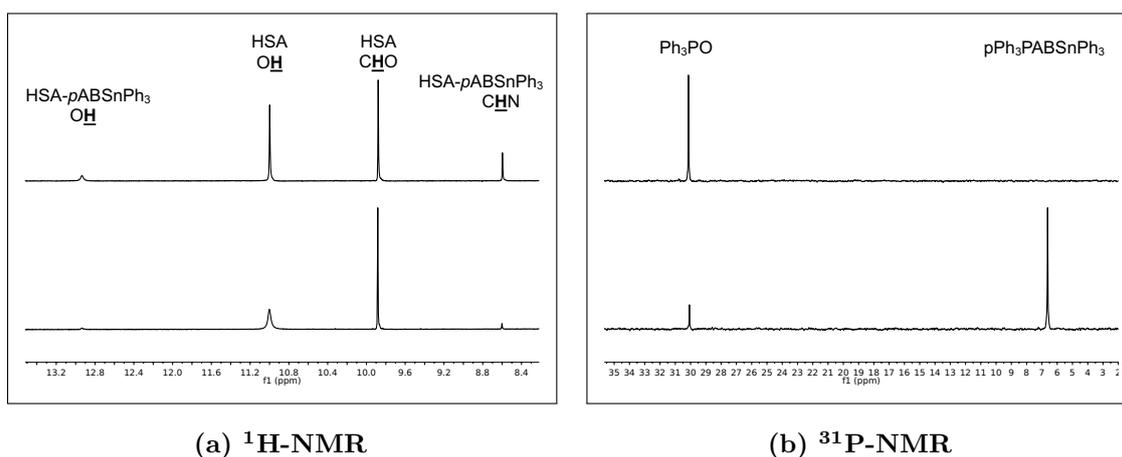


Abbildung 3.25: Reaktionsschema

Die Schiffische Base HSA-*p*ABSnPh<sub>3</sub> konnte anhand des Signals des Iminwasserstoffatoms bei **8,60 ppm** und dem der Phenolgruppe bei **12,93 ppm** identifiziert werden (siehe Abbildung 3.26). Im zugehörigen <sup>31</sup>P-NMR sieht man nach der Reaktion kein Signal des Iminophosphorans bei **6,6 ppm** mehr und stattdessen das Signal des Triphenylphosphinoxid (Ph<sub>3</sub>PO) bei **30,1 ppm**.

\* Da dies nur zur Hälfte zur asymmetrischen Einheit zählt, ist es im Prinzip das dritte Molekül der Elementarzelle. † pro Atom (H-Atome nicht mitgerechnet) werden üblicherweise 18 Å<sup>3</sup> veranschlagt, für Dioxan (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) also 6 × 18 Å<sup>3</sup> = 108 Å<sup>3</sup> pro Molekül



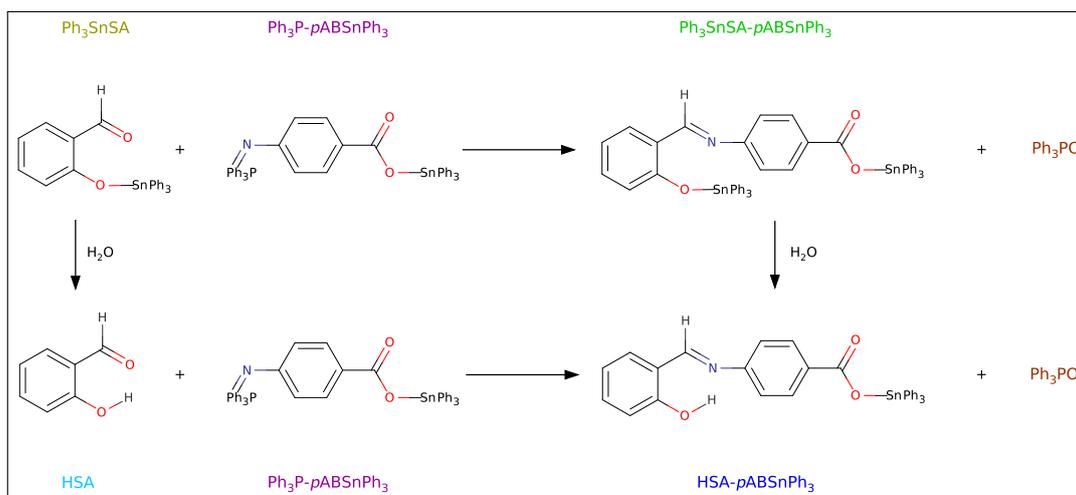
**Abbildung 3.26:** Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSsnPh}_3$  mit HSA (Überschuss) zu Beginn (unten) und nach Erwärmen (oben)

### Reaktion mit $\text{Ph}_3\text{SnSA}$

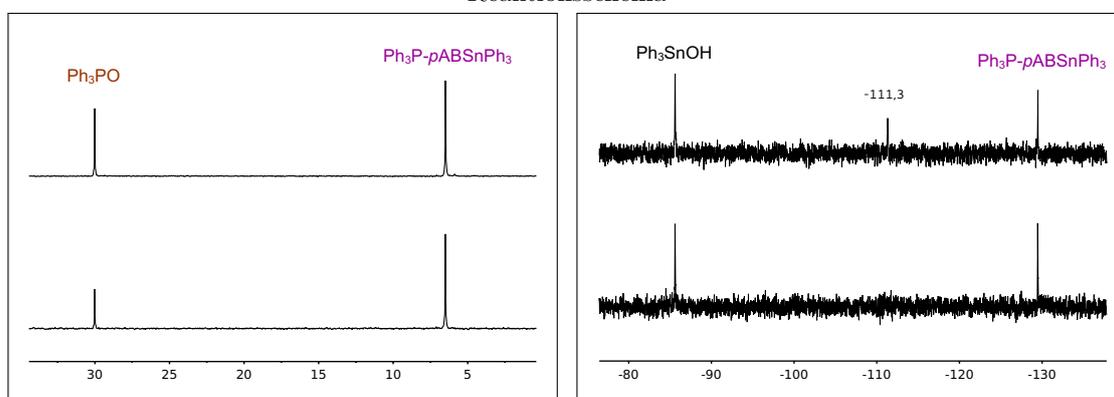


Die Zugabe von  $\text{Ph}_3\text{SnSA}$  zu  $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSsnPh}_3$  resultierte in der zu erwartenden Abnahme des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals des Iminophosphorans und entsprechender Zunahme des Signals von  $\text{Ph}_3\text{PO}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$  bestätigte aber nicht das erwartete Produkt  $\text{Ph}_3\text{SnSA}-p\text{ABSsnPh}_3$ , sondern, wie im vorangegangenen Fall, die Bildung des Hydrolyseprodukts  $\text{HSA}-p\text{ABSsnPh}_3$  (siehe Abb. 3.27).

Unklar bleibt allerdings, ob die Hydrolyse am Ausgangsstoff, während der Reaktion oder im Reaktionsprodukt stattgefunden hat. Im  $^{119}\text{Sn-NMR}$  sieht man die Ausbildung eines Peaks bei **111,3 ppm**, welcher zum Reaktionsprodukt gehören könnte. Dies ist aber unwahrscheinlich, da laut zugehörigen  $^1\text{H-NMR}$  bereits von Beginn der Messungen an signifikante Produktmengen vorliegen und damit auch im  $^{119}\text{Sn-NMR}$  sichtbar sein sollten! Da im  $^{119}\text{Sn-NMR}$  verschiedene Effekte (Signalverbreiterungen, Verschiebungen) insbesondere durch Assoziation (Verdünnungsgrad der Lösung) auftreten können, wird auf eine weitere spekulative Zuordnung dieses Signals verzichtet.

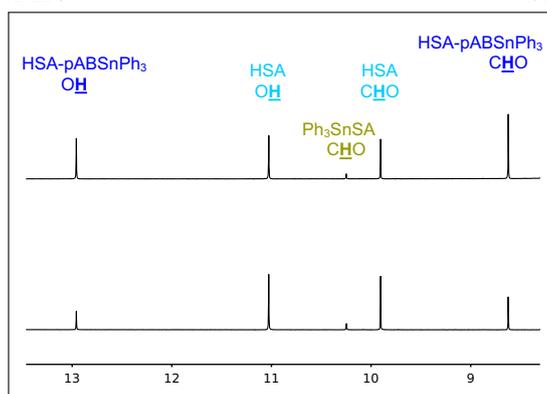


### Reaktionsschema



$^{31}\text{P-NMR}$

$^{119}\text{Sn-NMR}$



$^1\text{H-NMR}$

**Abbildung 3.27:** Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{P-pABSPh}_3$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnSA}$  (Überschuss) zu Beginn (jeweils unten) und nach 48 Stunden (jeweils oben), farbliche Hervorhebung zu besseren Zuordnung der jeweiligen Verbindungen

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Wege der Synthese von heterobimetallischen Koordinationspolymeren auf Basis von Schiffschen Basen untersucht. Dabei wurden zwei grundlegende Aufbauprinzipien betrachtet: der Aufbau der polymeren Struktur durch Knüpfen koordinativer Bindungen und der Aufbau der polymeren Struktur durch Knüpfen kovalenter Bindungen. Letzteres stellt einen neuartigen möglichen Zugang zu heterobimetallischen Koordinationspolymeren dar.

Das erste Aufbauprinzip beinhaltet das Erzeugen von Metalloliganden mit anschließender Umsetzung zu Koordinationspolymeren zuordnen. Es wurden drei verschiedene Kupferkomplexe (Verbindungen [1], [3] und [5]) als potentielle Vorstufen zum Aufbau polymerer Strukturen synthetisiert und charakterisiert.

Außerdem wurden die Natriumsalze des 5-Sulfosalicylaldehyd für die Herstellung weiterer Metalloliganden untersucht. Beim Studium des Dinatriumsalzes konnten ein Dihydrat ([6 $\alpha$ ]) und ein Tetrahydrat ([6 $\beta$ ]) identifiziert und strukturell charakterisiert werden. Es stellte sich heraus, dass die Dehydratisierung des Tetrahydrats zum Dihydrat unter weitestgehender Beibehaltung der Kristallinität - also topotaktisch - verläuft. Dieser Prozess konnte mit zeitaufgelöster Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgt und kinetisch ausgewertet werden.



**Abbildung 4.1:** Synthese eines Koordinationspolymers aus einem Metalloliganden und einem zweiten Metall

Der Aufbau der supramolekularen Struktur durch Knüpfung kovalenter Bindungen stellt einen bisher nicht praktizierten Zugang zu heterobimetallischen Koordinationspolymeren dar. Dabei werden zwei funktionalisierte ditopische Komplexe miteinander umgesetzt. Die asymmetrische Reaktionsführung in den Ligandsphären der Metallkomplexe würde eine gezielte Platzierung der beteiligten Metalle im entstehenden Koordinationspolymer (siehe Abb. 4.2) zur Folge haben. Dies würde eine bis dato nicht mögliche Synthese von heterobimetallischen Koordinationspolymeren mit gleicher Koordinationsumgebung an beiden Metallen ermöglichen.



Abbildung 4.2: asymmetrische Reaktion zwischen zwei Komplexen

Als Vorstufen für derartige Synthesen wurden neben den löslichen Aminobenzoatkomplexen [8] und [7] auch Iminophosphoranliganden auf Basis der Aminobenzoësäure untersucht, welche im Rahmen von Aza-Wittig-Reaktionen ebenfalls zu den gewünschten Schiffschen Basen bzw. letztendlich Koordinationspolymeren auf Basis jener Schiffschen Basen umgesetzt werden könnten.

Die Triphenylphosphin-substituierten Iminophosphorane [12] und [13] sowie deren Triphenylzinnester [14] und [15] zeigen Polymorphismus.

So kristallisiert [12] in zwei Konformationspolymorphen [12 $\alpha$ ] und [12 $\beta$ ], die sich nur in der Molekülgeometrie, nicht aber in der dreidimensionalen Packung im Kristall unterscheiden. Dadurch kommt es zu Unterschieden in den schwachen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander.

Die Iminophosphorane [13 $\alpha$ ] und [13 $\beta$ ] unterscheiden sich in der Art der intermolekularen Wasserstoffbrücke, wobei es in [13 $\alpha$ ] zur Ausbildung einer gemischten [O(H)  $\cdots$  N]-Wasserstoffbrücke zwischen Imino- und Carbonsäuregruppe kommt und in [13 $\beta$ ] ein Carbonsäuredimer vorliegt.

Beim Triphenylzinnderivat [14] kommt es zu Solvatomorphismus. Es konnten das solvatreie [14 $\alpha$ ] und ein Acetonitril-Solvat [14 $\beta$ ] kristallisiert werden. Die relativen Lagen und Ausrichtungen der Triphenylzinnester sind in beiden Strukturen weitestgehend gleich, wobei in [14 $\beta$ ] jedes zweite Molekül zusätzlich von einem Acetonitril-Solvatmolekül koordiniert wird.

Die beiden Polymorphe der Triphenylzinnderivate [15 $\alpha$ ] und [15 $\beta$ ] verfügen über jeweils verschiedene relative Anordnungen der Moleküle im Kristall. Im Gegensatz zu [13 $\alpha$ ] und [13 $\beta$ ] sind die Unterschiede aber nicht im Wasserstoffbrückennetzwerk, sondern im Bereich der schwachen Wechselwirkungen zu finden.

Der Kupferkomplex [16] kristallisiert unter Solvenseinlagerung. Dabei wurden für mehrere Lösungsmittel gleiche Elementarzellen gefunden und am Beispiel des Tetrahydrofuran- und des 1,4-Dioxan-Solvates gezeigt, dass pro Komplex je drei Solvensmoleküle an den jeweils gleichen relativen Positionen in die Kristallstruktur eingebaut werden.

[1]	$\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABH})_2$	Di(2-(((4-carboxyphenyl)imino)methyl)-benzolato- $\chi^2$ -N,O)kupfer(II)
[2]	$\text{HSA}-m\text{ABOH}$	3-(2-Hydroxymethylphenyliminomethyl)phenol
[3]	$\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABOH})_2$	Di(3-((2-Hydroxymethyl)phenyliminomethyl)phenolato- $\chi^2$ -N,O)kupfer(II)
[4]	$\text{Hsa}-m\text{abH}$	4-(((2-Hydroxyphenyl)methyl)amino)benzoesäure
[5]	$(\text{Hsa}-m\text{ab})_2\text{Cu}(\text{tmeda})$	Di(4-((2-hydroxyphenylmethyl)amino)-benzoato- $\chi^2$ -O, $\text{O}^{\text{I}}$ )(N,N,N <sup>I</sup> ,N <sup>I</sup> -tetramethylethylendiamin- $\chi^2$ -N,N <sup>I</sup> )kupfer(II)
[6 $\alpha$ ]	$\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Dinatrium- $\mu$ (2-formyl-4-oxidobenzolsulfonat) Dihydrat
[6 $\beta$ ]	$\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Dinatrium- $\mu$ (2-formyl-4-oxidobenzolsulfonat) Tetrahydrat
[8]	$[(p\text{AB})_2(\text{MeOH})\text{SnPh}_2] \cdot 2 \text{MeOH}$	Di(4-aminobenzoato- $\chi^2$ O, $\text{O}^{\text{I}}$ )(methylhydroxy)diphenylzinn(IV) Dimethanolsolvat
[7]	$[(p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Di(4-Aminobenzoato- $\chi^1$ -O)(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan- $\chi^4$ -N,N <sup>I</sup> ,N <sup>II</sup> ,N <sup>III</sup> )kupfer(II) Dihydrat
[9]	$\text{HacacNH}_3\text{Cl}$	2,4-Dioxopentan-3-ammoniumchlorid
[10]	$(\text{HacacNH}_2)$ -Pyrazin	1-(5-Acetyl-3,6-dimethylpyrazin-2-yl)ethanon
[11]	$[\text{Cr}(\text{acacNO}_2)_3]$	Tris(3-nitro-2,4-pentandionato- $\chi^2$ -O, $\text{O}^{\text{I}}$ )chrom(III)
[12 $\alpha$ ],[12 $\beta$ ]	$\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABH}$	3-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoösäure
[13 $\alpha$ ],[13 $\beta$ ]	$\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABH}$	4-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoösäure
[14 $\alpha$ ],[14 $\beta$ ]	$\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABSnPh}_3$	3-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoösäuretriphenylzinnester
[15 $\alpha$ ],[15 $\beta$ ]	$\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSnPh}_3$	4-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoösäuretriphenylzinnester
[16]	$[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$	(N,N,N <sup>I</sup> ,N <sup>I</sup> -Tetramethylethylendiamin- $\chi^2$ -N,N <sup>I</sup> )di(4-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoato- $\chi^2$ O, $\text{O}^{\text{I}}$ )kupfer(II)

**Tabelle 4.1:** Liste der Verbindungen, welche erstmalig durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Synthesen

Die Synthesen wurden entweder in offenen Gefäßen oder unter Verwendung von Schlenk-Techniken<sup>95,96</sup> mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Im zweiten Fall wurden die Lösungsmittel vor dem Einsatz unter Schutzgas und unter Zuhilfenahme wasserentziehender Zusätze destilliert. Dazu wurden **Natrium/Benzophenon** für die Trocknung von Diethylether (DEE), Tetrahydrofuran (THF), Toluol und einfachen Kohlenwasserstoffen; **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** für die Trocknung von 1,4-Dioxan (Dioxan) und Acetonitril; **CaH<sub>2</sub>** für die Trocknung von Dimethylformamid (DMF), Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Chloroform (CHCl<sub>3</sub>); **MgOMe** für die Trocknung von Methanol (MeOH); **Natrium/Phtalsäurediethylester** für die Trocknung von Ethanol (EtOH) und **Molsieb** (4 Å) für die Trocknung von Essigsäureethylester (EE) sowie Aceton verwendet.

**Schiffsche Basen (SB)-Synthese unter Wasserentzug** Um SB unter Wasserentzug herzustellen, wurde dem Vorschlag von Andreas Hentsch folgend ein Rundkolben mit den Reaktanden und einem möglichst wasserschleppenden Lösungsmittel (Toluol, DEE, MeOH) versehen. An diesen Kolben wurde dann eine mit Molsieb gefüllte Rohrfritte und ein Kühler aufgesetzt und die ganze Apparatur für einige Stunden unter Rückfluss betrieben. Das siedende, wasserhaltige Lösungsmittel steigt zum Molsieb auf, wo es getrocknet wird und um anschließend wieder zurück in den Reaktionsansatz zu fließen.

### 5.2 Analytik

Nach Georg Ernst Stahl ist die experimentelle Chemie im Wesentlichen ein Zusammenspiel von Analyse und Synthese.<sup>97</sup> Von daher ist ein unabdingbarer Teil jeder Synthesearbeit die sich anschließende oder auch begleitende Analyse des Produkts. Im Falle von KP stellte sich dabei insbesondere die Schwerlöslichkeit der Produkte als Problem heraus, da die Analysemethoden, für welche der Analyt in Lösung vorliegen muss, nicht mehr angewandt werden können.<sup>98</sup> Im Folgenden werden die üblichen Analysemethoden und ihre Anwendbarkeit auf die in dieser Arbeit dargestellten Produkte vorgestellt.

---

## 5.2.1 Infrarotspektroskopie

**Gerät** Die Infrarotspektren wurden an einem Tensor 27 der Firma Bruker mit CsI-Strahlteiler aufgenommen. Dabei kam die Platinum ATR-QL-Einheit mit einem Diamantkristall zum Einsatz, welche die Aufnahme der Spektren von Pulvern und Flüssigkeiten ermöglichte. Bei Koordinationspolymeren kann es allerdings auch zur Beeinträchtigung der Probenstruktur durch die mechanische Einwirkung beim Anpressen der Probe kommen.<sup>99</sup>

Sowohl Hintergrund- als auch Probenspektren wurden mit jeweils 12 Scans in einem Bereich von  $200\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

**Spektreninterpretation** Da die Komplexizität (Kopplung, Überlagerung, Bandenbreite) der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren eine einfache Zuordnung der Signale im IR-Spektrum zu den Schwingungen bzw. deren ursächlichen funktionellen Gruppen im Molekül nicht mehr zulässt, wurde die Infrarotspektroskopie hauptsächlich als Vergleichsmethode neu erzeugter Verbindungen mit den entsprechenden als gesichert geltenden Verbindungen (Edukte, analoge Produkte) eingesetzt.

Selbst im sonst für Infrarotspektroskopie als charakteristisch geltenden Carbonylschwingungsbereich kommt es aufgrund der Ähnlichkeiten der Bandenlagen relevanter funktioneller Gruppen ( $\text{NH}_2$ , CHO, CHN, ...) zu so starken Überlappungen, dass keine entscheidenden Aussagen über den Verlauf der Reaktionen mehr getätigt werden können. So liegen z.B. die Deformationsschwingungen der Aminogruppen im selben Bereich wie die Valenzschwingungen der Carbonylverbindungen und jenen der Schiffsche Basen, womit Betrachtungen von Reaktionen zwischen diesen Verbindungen (die klassische Schiffsche Base-Synthese - siehe Kapitel 3 auf S. 29) erheblich erschwert werden.

Um dennoch Informationen aus den Infrarotspektren unbekannter Verbindungen zu erhalten, wurden Vergleichsspektren aus quantenchemischen Frequenzierungsrechnungen erstellt. Die daraus gewonnen Informationen werden im entsprechenden Kapitel zu den quantenchemischen Rechnungen diskutiert (siehe Kapitel 6 auf S. 95)

Zur Bezeichnung der einzelnen Schwingungsmodi wurde die übliche Symbolik ( $\nu$  für Valenzschwingungen,  $\delta$  für Deformationsschwingungen) verwendet. Eine Erklärung zur Symbolik der Wasserstoffbrückennetzwerken findet sich im Abschnitt 7.2.2 auf S. 119.

**Abbildungen** Die Spektren wurde mithilfe der Software *OPUS 6.0*\* gemessen und in ein ASCII-Format exportiert,<sup>†</sup> welches dann von *gnuplot*<sup>100</sup> ausgelesen werden konnte, um die Abbildungen in dieser Arbeit zu erzeugen.

---

\* OPUS online † Die Software selber verwendet ein proprietäres Dateiformat.

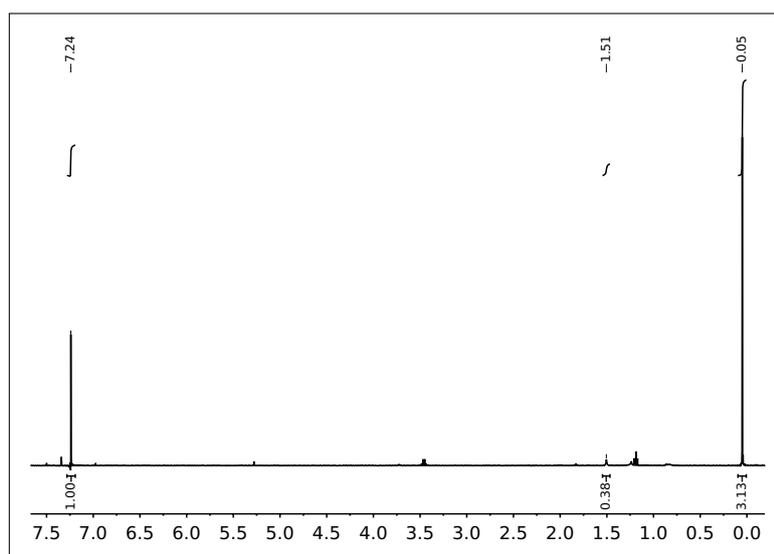


Abbildung 5.1:  $^1\text{H}$ -NMR vom  $\text{CDCl}_3$ -Trocknungsversuch

In den Abbildungen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf konkrete Achsenbeschriftungen verzichtet. Die y-Achsen stellen einheitenlose, zweckmäßig skalierte Transmissionen dar. Die Energiewerte der x-Achse sind den Konventionen entsprechend in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

## 5.2.2 NMR-Spektroskopie

**Geräte** Die NMR-Spektren wurden von dem NMR-Team des Instituts für Chemie an einem Gemini 2000 (200 MHz, 400 MHz) und Unity 500 (500 MHz) der Firma Varian aufgenommen.

**Methoden** Dabei wurde für die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren *TMS*, für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und für die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren  $\text{Me}_4\text{Sn}$  als Standard verwendet, wobei die Referenzierung im Falle der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren anhand der Restprotonensignale des deuterierten Lösungsmittels und ansonsten anhand der Signale des deuterierten Lösungsmittels geschah.

Die Heterokern-Spektren wurden entkoppelt (z.B.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) und die zweidimensionalen  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  Spektren mit der *gHMQC*-Methode<sup>101</sup> gemessen.

**Trocknung von Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ )** In Abbildung 5.1 ist das NMR-Spektrum für beste Resultat der Trocknungsversuche von  $\text{CDCl}_3$  dargestellt. Als Referenz für die Integration wurde der  $\text{CHCl}_3$ -Peak bei 7,24 ppm gewählt. Das Integral für das Signal für Wasser entspricht 38 % davon. Geht man von einem Anteil von 1 %  $\text{CHCl}_3$  im  $\text{CDCl}_3$  aus, erhält man einen Wasseranteil von 0,4 % im  $\text{CDCl}_3$ .

---

**Spektreninterpretationen** Die Zuordnungen der Signale zu bestimmten Atomen wurden nur angegeben, wenn Eindeutigkeit bestand. Dazu wurde neben chemischen Verschiebungen und Intensitäten insbesondere auf Kopplungen und daraus resultierende zweidimensionale Spektren zurückgegriffen.

Um Verwechslungen entgegenzuwirken wurden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in amerikanischer Notation - also mit Punkt anstatt Komma - angegeben und durch Kommas getrennt aufgelistet. Dabei wurde die übliche Bezeichnung der Multiplizitäten (s: Singulett, d: Dublett, dd: Doppeldublett, t: Triplett, td: Tripeldublett, m: Multiplett etc.) verwendet.

**Abbildungen** Die Abbildungen wurden allesamt mit *MestReNova*<sup>102</sup> erzeugt. Dabei wurden die Signalintensitäten frei skaliert auf der y-Achse aufgetragen und die x-Achse zeigt die chemische Verschiebung relativ zum jeweiligen Standard in **ppm**.

### 5.2.3 Thermogravimetrie

Die DTA- und TG-Analysen wurden in Korundtiegeln an einem STA 409 der Firma Netzsch durchgeführt. Dabei wurde für die hier aufgeführten Messungen ohne Einsatz eines Schutzgases gemessen.

### 5.2.4 DSC

Die Differential-Scanning-Calorimetrie-Messung wurden an einem Pyris 1 DSC von Perkin Elmer mit Julabo F32 Kryostaten durchgeführt. Es wurde mit jeweils unterschiedlichen Heizraten und wiederholten Heiz-/Abkühlzyklen gemessen, um etwaige kinetische Effekte und Reversibilität der beobachteten Prozesse zu erkennen.

Die Abbildungen wurden nach ASCII-Export mittels *gnuplot*<sup>100</sup> erstellt.

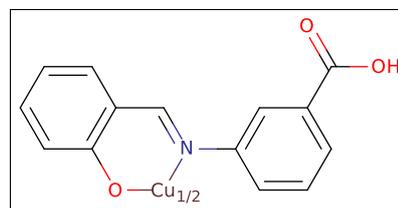
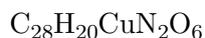
### 5.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur auf einem Bragg-Brentano Röntgenpulverdiffraktometer *D8 Advanced* der Firma *Bruker* mit Cu-K<sub>α</sub>-Röntgenstrahlung gemessen. Als Detektor kam der eindimensionale Silicon-Strip-Detektor *LynxEye*<sup>TM</sup> zum Einsatz.

## 5.3 Verbindungen

### $\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABH})_2$ [1]

📖 S. 11  $\hat{H}$  S. 101 🖐 S. 122



**Synthese** Zu einer Suspension von 7 g (22,9 mmol)  $\text{Cu}(\text{SA})_2$  in 200 mL MeOH wurden 6,3 g (45,9 mmol) 3-Aminobenzoësäure ( $m\text{ABH}$ ) gegeben und die Suspension über Nacht gerührt. Das grüne Pulver wurde abgesaugt und mit MeOH gewaschen, um 12,48 g (22,9 mmol)  $\cong 100\%$   $\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABH})_2$  zu ergeben.

**IR** In Abb. 5.2 ist dem gemessenen Spektrum der Verbindung das theoretische Spektrum des anionischen Liganden  $m\text{SA}-\text{ABH}^-$  gegenübergestellt. Die Ähnlichkeiten in den Lagen der Banden sind in Anbetracht des vereinfachenden Modellcharakters recht zufriedenstellend.

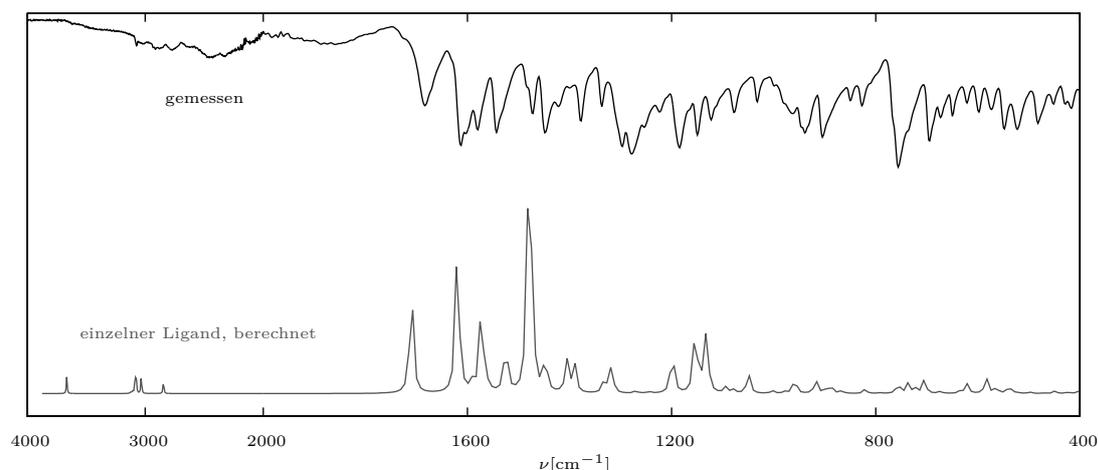


Abbildung 5.2: IR-Spektrum von [1], gemessen (oben) und berechnet (unten)

### Umsetzung mit KOH



0,45 g (0,8 mmol) Verbindung [1] wurden zu einer Lösung von 0,09 g (1,6 mmol) KOH in Wasser gegeben. Das grüne Pulver löste sich allmählich unter Braunfärbung der Lösung. Mehrmaliges Filtrieren des sehr feinen NS ergab nicht umgesetzte Verbindung

[1] und ein braunes hygroskopisches Öl. Das Öl ließ sich nicht kristallisieren. Das IR-Spektrum (siehe Abb. 5.3) zeigt erwartungsgemäß eine gute Ähnlichkeit mit der Ausgangsverbindung, mit den entsprechenden Veränderungen im Bereich der  $\delta(\text{OH})$  (abwesend) sowie  $\nu(\text{COOH})$  (verschoben).

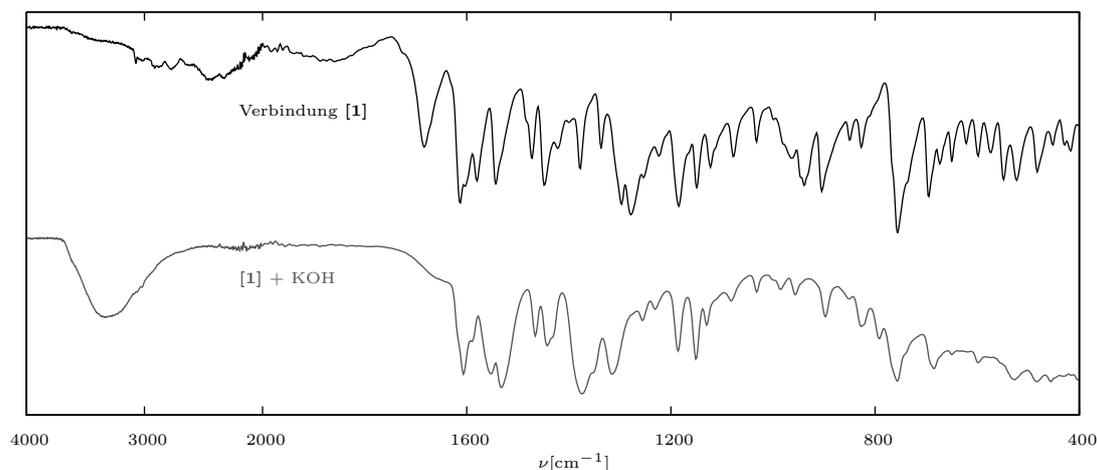
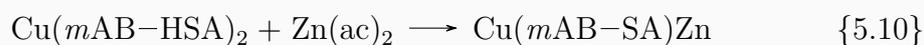


Abbildung 5.3: IR-Spektrum des Öls aus der Umsetzung von [1] (oben) mit KOH

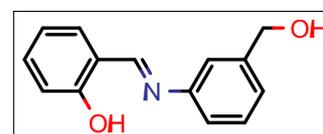
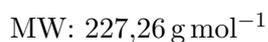
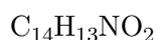
### Umsetzung mit $\text{Zn}(\text{ac})$



0,5 g (0,9 mmol) Verbindung [1] wurden zu einer Lösung von 0,2 g (2 mmol)  $\text{Zn}(\text{ac}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in MeOH. Trotz des Überschusses an  $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , mehreren Stunden Kochens unter Rückfluss und weiterem Rührenlassens über Nacht konnte aus dem Filtrat lediglich Ausgangsstoff in quantitativer Ausbeute rückgewonnen werden.

### HSA- $m\text{ABOH}$ [2]

📖 S. 14  $\hat{H}$  S. 102 🏰 S. 123



**Synthese** Zu einer Lösung von 1,17 g (10 mmol)  $m\text{ABOH}$  in 10 mL MeOH wurde 1 mL (10 mmol) HSA getropft. Nach dem Einrotieren blieben 2,2 g (10 mmol)  $\cong 100\%$  HSA- $m\text{ABOH}$  in Form eines orangen Sirups zurück.

**NMR** Neben den offensichtlichen Signalen im  $^1\text{H-NMR}$  (siehe Abb. 5.5) erforderte die Zuordnung der Signale der beiden überlappenden Arylsysteme die Anfertigung eines  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  (siehe Abb. 5.4), mit dessen Hilfe auch eine sichere Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C-NMR}$  (siehe Abb. 5.6) erfolgen konnte (die rein inkrement-basierte Zuordnungen mit z.B. *MarvinSketch*<sup>103</sup> stellte sich als fehlerbehaftet heraus). Der entscheidende Hinweis entsteht bei der Kopplungsanalyse vom Kohlenstoffsignal bei 129,7 ppm. Dieser koppelt im wesentlichen in das Multiplett zwischen 7,35 ppm und 7,42 ppm. Es sind aber auch zwei schwache Kopplungen zu den Protonen bei 7,20 ppm ( $J = 7.8\text{ Hz}$ ) und 7,27 ppm ( $J = 7.6\text{ Hz}$ ) zu beobachten. Letzteres Proton hat auf den ersten Blick eine triplett-artige Struktur, entpuppt sich aber als ein Singulett und ein Dublett die nebeneinander stehen und jeweils zu verschiedenen Kohlenstoffatomen koppeln.

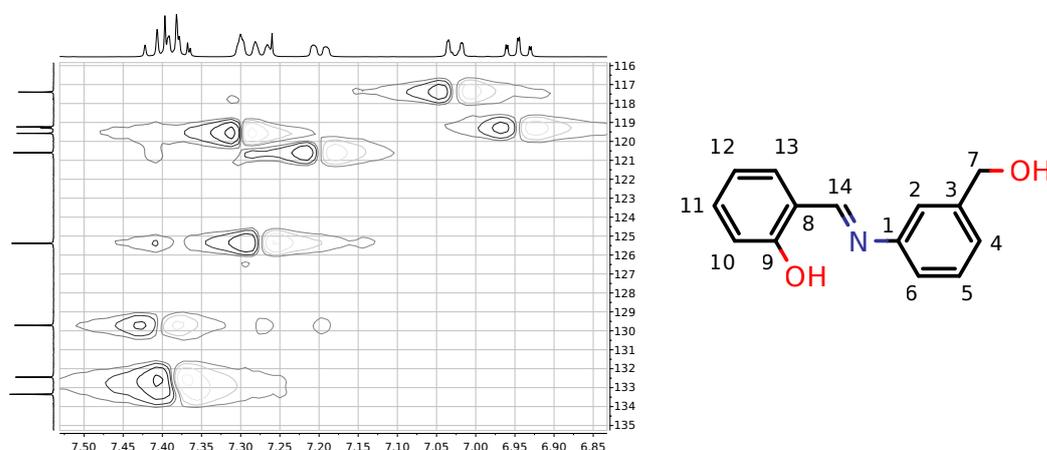
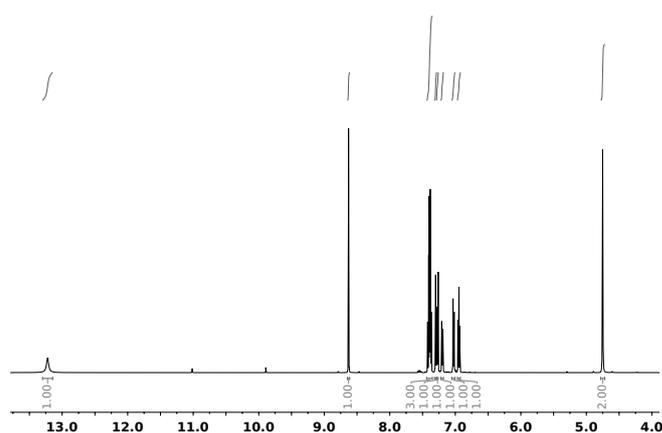


Abbildung 5.4:  $^1\text{H }^{13}\text{C}$  (gHSQC) von HSA-*m*ABOH ([2])



**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  
 $\delta$  (ppm) = 13.22 (s, 1H, Ar-OH),  
 8.63 (s, 1H, 14), 7.41 (t,  $J = 7.6$   
 Hz, 1H, 5), 7.42 – 7.34 (m, 2H,  
 11+13), 7.30 (s, 1H, 2) 7.27 (d,  
 $J = 7.6$  Hz, 1H, 6), 7.20 (d,  $J =$   
 7.8 Hz, 1H, 4), 7.03 (d,  $J = 8.8$  Hz,  
 1H, 10), 6.95 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz,  
 1H, 12), 4.75 (s, 2H, 7).

Abbildung 5.5:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HSA-*m*ABOH ([2])

Auf diese Weise ließen sich die drei Signale für das Triplet bei 7,41 ppm ( $J = 7.6\text{ Hz}$ ) endgültig identifizieren und der entsprechenden Gruppierung von Protonen (4, 5, 6) am meta-substituierten Aromaten zuordnen. Die restlichen Signale des Multipletts gehören

dann zu einem höher geordneten System mit 11 und 13, nachdem das Dublett bei 7,03 ppm ( $J = 8.8$  Hz) und das Triplet eines Dubletts bei 6,95 ppm ( $J = 7.5, 1.1$  Hz) aufgrund vom Kopplungsmuster und Verschiebung der zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -Signale **10** und **12** zugeordnet wurden.

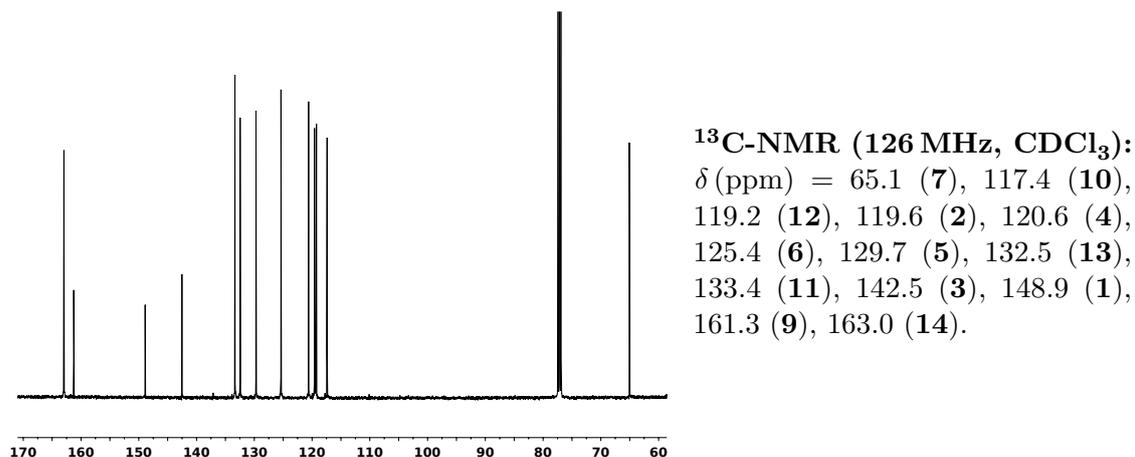


Abbildung 5.6:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von HSA-*m*ABOH ([2])

**IR** Da HSA-*m*ABOH ([2]) normalerweise als langsam kristallisierendes Öl anfällt, konnte ein IR-Spektrum (siehe Abb. 5.7) sowohl des Öls als auch des fertig kristallisierten Produkts angefertigt werden. Der auffälligste Unterschied ist die Verschmälerung des Signals im Bereich der OH-Valenzschwingungen, welche auf eine stärkere Fixierung des zugehörigen Wasserstoffatoms zurückzuführen sein sollte. Interessanterweise stimmt in diesem Fall das simulierte Spektrum eher mit demjenigen des kristallinen überein, obwohl letzteres verschiedene bei der Simulation nicht berücksichtigte intermolekulare Wechselwirkungen beinhaltet.

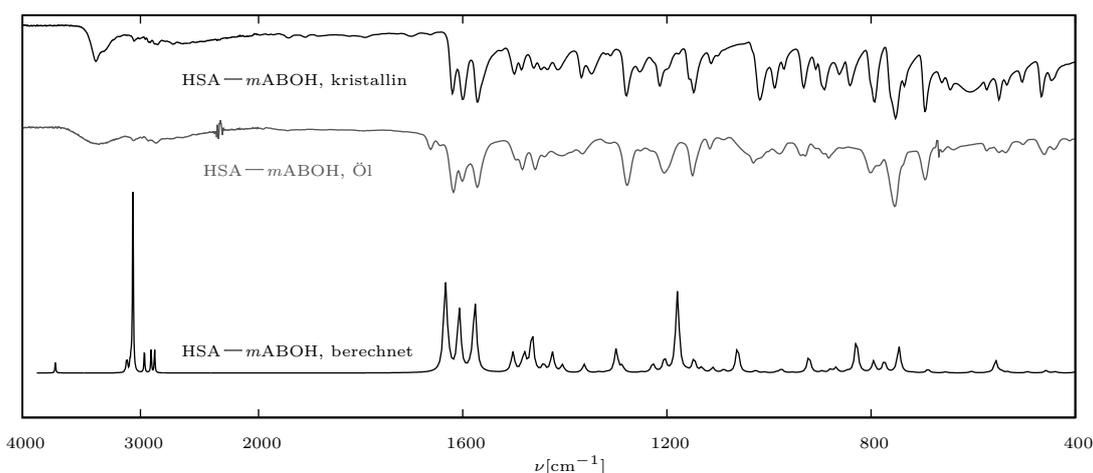
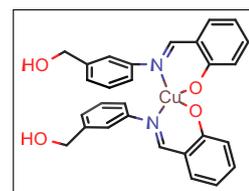
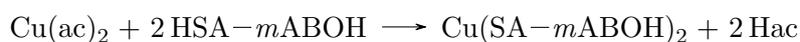
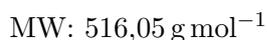
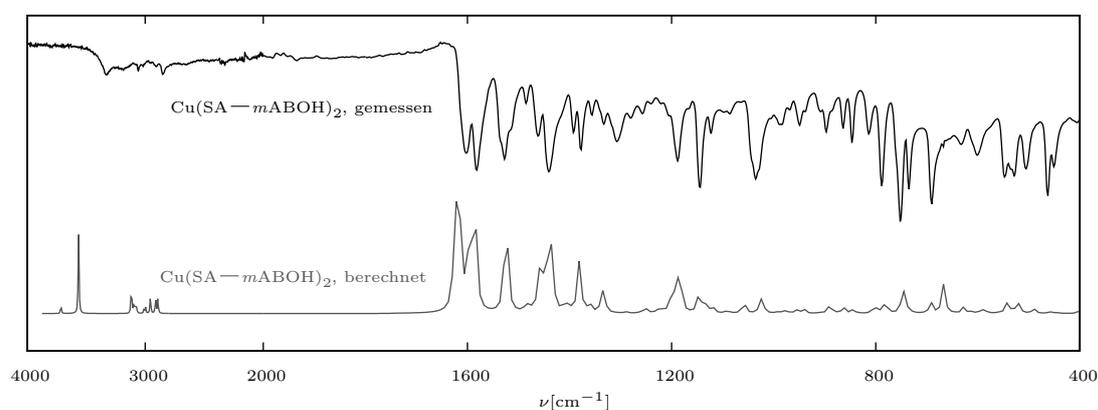


Abbildung 5.7: IR-Spektrum von HSA-*m*ABOH ([2]) als Kristall (oben), Öl (Mitte) und das zugehörige simulierte Spektrum (unten)



**Synthese** Zu einer Lösung von 1,1 g (0,22 mmol) Cu(ac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in MeOH\* wurden 2,2 g (0,5 mmol) HSA-*m*ABOH in MeOH gegeben. Die Lösung verfärbte sich sofort tief braun und wurde noch einige Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel abgezogen und Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> in 0,4 g (7,8 mmol)  $\cong$  70 % Ausbeute gewonnen werden konnte.

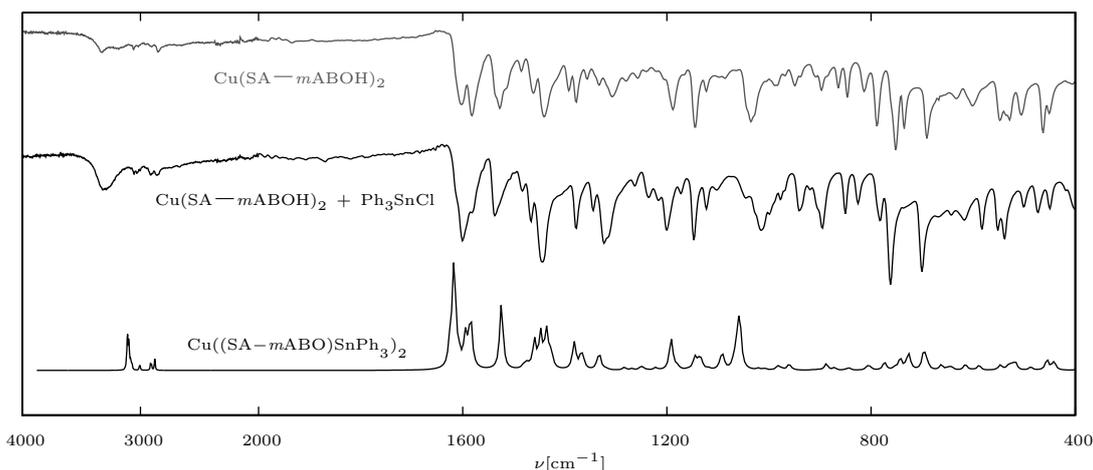
**Spektroskopie** Das gemessene IR-Spektrum (siehe Abb. 5.8) stimmt recht gut mit dem simulierten überein.



**Abbildung 5.8:** IR-Spektrum von Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> ([3]) im Vergleich mit dem simulierten Spektrum der Gasphase (unten)

**Umsetzung** In Abbildung 5.9 sind den gemessenen Spektren von Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> und dem Produkt der Umsetzung von Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> mit Triphenylzinnchlorid (Ph<sub>3</sub>SnCl) gemäß Gleichung 2.10 auf S. 17 einem berechneten Spektrum des erwarteten Produkts in der Gasphase gegenübergestellt.

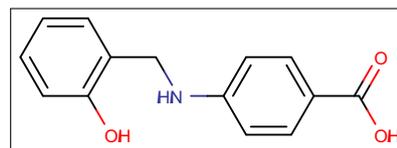
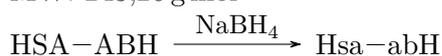
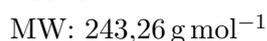
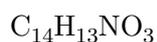
\* mit etwas H<sub>2</sub>O versetzt, um Cu(ac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O besser zu lösen



**Abbildung 5.9:** IR-Spektrum vom Reaktionsprodukt (Mitte) der Reaktion von **[3]** (oben) mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , sowie das gemessene Spektrum von  $\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABOH})_2$  (oben) und das simulierte Spektrum von  $\text{Cu}((\text{SA}-m\text{ABO})\text{SnPh}_3)_2$  (unten)

### Hsa-mabH **[4]**

📖 S. 17  $\hat{H}$  S. 104 📖 S. 126



**Synthese** Zu einer Lösung von 5 g (20 mmol) 4-(2-Hydroxybenzylidenamino)benzoesäure (HSA-ABH) in 100 mL MeOH wurden portionsweise 0,8 g (21 mmol)  $\text{NaBH}_4$  gegeben und die sich aufklärende Lösung etwas rühren gelassen. Anschließend wurden 10 mL verdünnte Salzsäure ( $\text{HCl}$ )\* zur wieder eingetrübten Lösung gegeben, die daraufhin abermals aufklärte. Anschließende Zugabe von 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  ergab einen Niederschlag von 4,2 g (17 mmol)  $\cong 85\%$  Hsa-mabH (**[4]**). Die Reaktion scheint insgesamt vollständig abzulaufen; aus dem Filtrat ließen sich nach Einengen und Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  noch weitere 0,8 g (3 mmol)  $\cong 15\%$  gewinnen.

**IR** Das im wahrsten Sinne des Wortes herausragendste Element des IR-Spektrums von Hsa-mabH (**[4]**) (siehe Abb. **5.10**) ist die starke Bande bei  $3279 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei handelt es sich entweder um eine  $\nu(\text{OH})$  oder  $\nu(\text{NH})$ .<sup>†</sup> Die Carbonsäuregruppe sorgt außerdem für die starken Banden bei  $1673 \text{ cm}^{-1}$  und  $1427 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>‡</sup> Dementsprechend gut ist die Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum des Carbonsäuredimers in der Gasphase (siehe auch Abschnitt **6.4** auf S. 104).

\* 2,5 mL  $\text{HCl}(\text{konz})$  + 7,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  † Die vergleichsweise hohe Intensität lässt auf das Carbonsäuredimer tippen. ‡ Die starke Bande bei  $1607 \text{ cm}^{-1}$  ist hauptsächlich  $\nu(\text{C}=\text{C})$  geschuldet

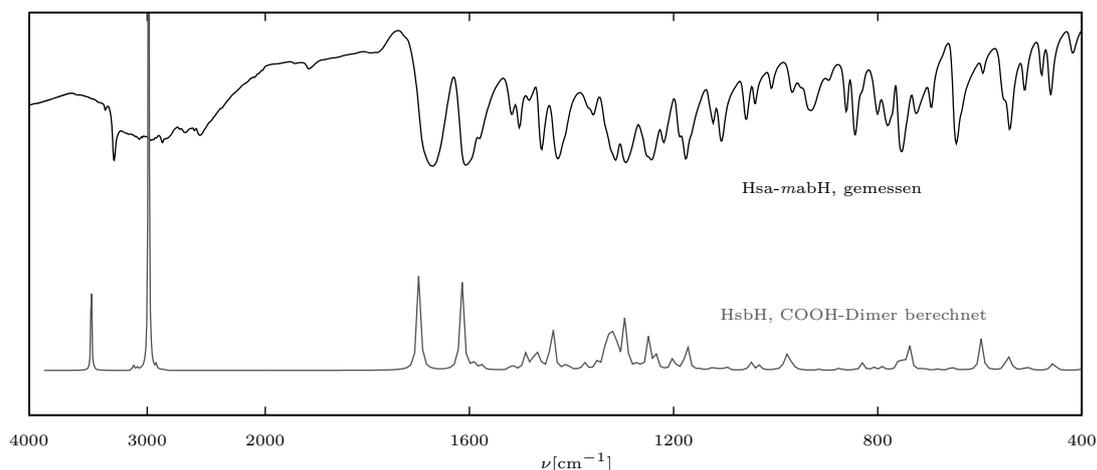
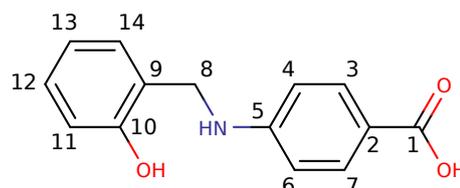
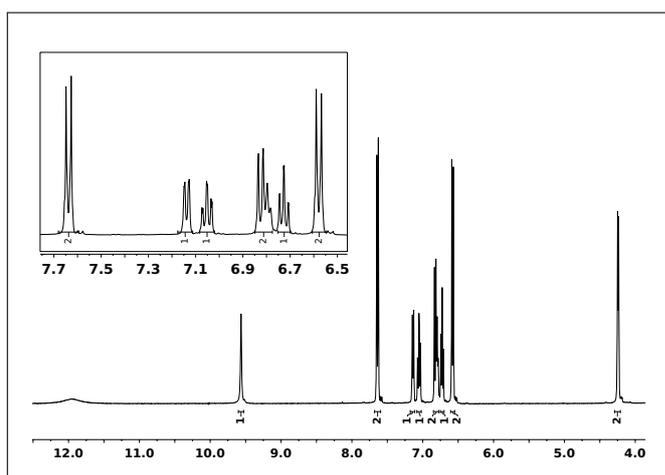


Abbildung 5.10: IR-Spektrum von Hsa-mabH ([4]) im Vergleich mit dem simulierten Spektrum des COOH-Dimers in der Gasphase (unten)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abb. 5.11) ließen sich nur wenige einwandfreie Zuordnungen ohne Zuhilfenahme aufwändigerer Zusatzspektren (2D-NMR) tätigen.



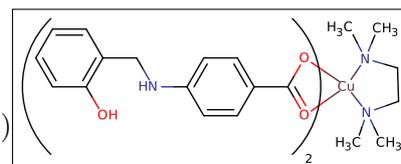
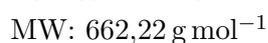
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,

$\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.56 (s, 1H, OH), 7.64 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, 3+7), 7.14 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.05 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.76-6.76 (m, 2H), 6.73 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 6.58 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, 4+6), 4.24 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H, 8).

Abbildung 5.11:  $^1\text{H-NMR}$  von Hsa-mabH ([4])

### $(\text{Hsa-mab})_2\text{Cu}(\text{tmeda})$ [5]

📖 S. 19  $\hat{H}$  S. 105 📖 S. 128



**Synthese** Zu einer Lösung von 0,2 g (0,01 mmol)  $\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 0,16 mL (0,01 mmol)  $\text{N,N,N',N'}$ -Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in 50 ml MeOH wurden 0,5 g (0,02 mmol) Hsa-mabH gegeben und das Ganze ein paar Minuten rühren gelassen. Nach einer kurzen Grünfärbung der Lösung scheidet sich  $(\text{Hsa-mab})_2\text{Cu}(\text{tmeda})$  als quantitativer violett-grauer NS ab.

**IR** Im IR-Spektrum in Abb 5.12 sieht man zwei recht gut abgegrenzte  $\nu(\text{XH})$  bei  $3317 \text{ cm}^{-1}$  und  $3170 \text{ cm}^{-1}$ . Da eine zweifelsfreie Zuordnung ohne experimentelle Verifizierung nicht möglich ist, soll im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Anwesenheit zweier verschiedener XH-Gruppen (nämlich der NH- und OH-Gruppen) festgestellt werden. Die Abweichungen zwischen gemessenem und berechneten Spektrum insbesondere im Fingerprintbereich sind auf die mannigfaltigen intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen, welche im Rahmen einer Gasphasen-Molekülrechnung nicht berücksichtigt werden könnten.

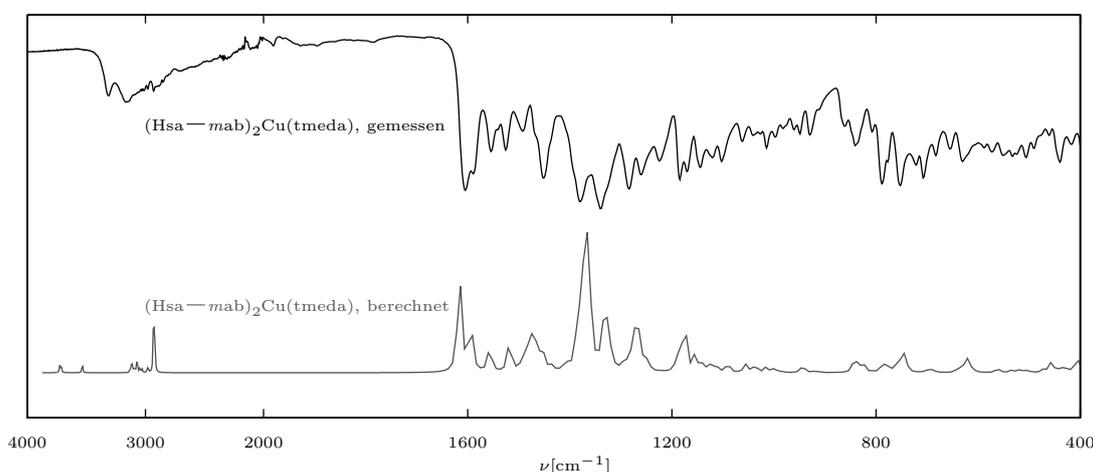
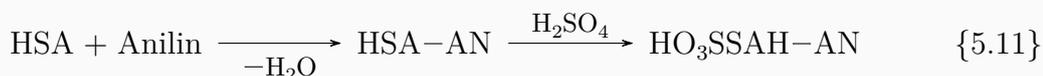


Abbildung 5.12: IR-Spektrum von  $(\text{Hsa-mab})_2\text{Cu}(\text{tmeda})$  ([5]) im Vergleich mit dem simulierten Spektrum in der Gasphase (unten)

## HO<sub>3</sub>SSAH-AN



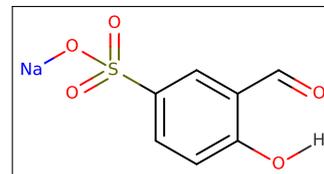
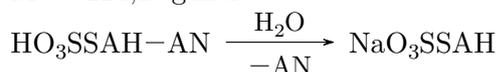
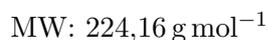
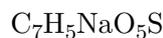
*N*-Phenylsalicylaldimin (HSA-AN) wurde durch einfache SB-Kondensation von HSA mit Anilin in EtOH hergestellt\*. Anschließend wurden 51,3 g (260 mmol) HSA-AN in 150 mL Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gelöst und zwei Stunden bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 750 mL Eis gegeben, das ganze bis zur vollständigen Auflösung nochmals

\* einfaches Abrotieren ergab quantitative Ausbeuten

aufgekocht und dann abkühlen gelassen. Der entstandene NS wurde abgesaugt und ergab 71,5 g (258 mmol)  $\cong 99\%$  **HO<sub>3</sub>SSAH-AN**.

## NaO<sub>3</sub>SSAH

 S. 22



**Synthese** Natrium 3-formyl-4-hydroxybenzolsulfonat (NaO<sub>3</sub>SSAH) wurde in Anlehnung an die publizierten Prozeduren<sup>104,105</sup> durch Verseifung von N-Phenylsalicylaldimin-5-sulfonsäure (HO<sub>3</sub>SSAH-AN) mit Natriumcarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) hergestellt.



25,5 g (81 mmol) HO<sub>3</sub>SSAH-AN wurden in 500 mL H<sub>2</sub>O gelöst und mit 8,4 g (80 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Anschließend wurde mehrere Stunden in einem offenen Becherglas gekocht, um das entstandene Anilin auszutreiben. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Eisessig auf eine pH von ca. 5 gebracht und das Produkt auskristallisieren gelassen. Aufgrund der hervorragenden Löslichkeit von NaO<sub>3</sub>SSAH in Wasser kam es normalerweise zu eher mäßigen Ausbeuten ( $\sim 50\%$ ), da die Nachfällungen aus der Mutterlauge selten sauber anfielen und im Kristallwassergehalt schwankten.

**IR** Die IR-Spektren in Abb. 5.13 zeigen die beiden Hydrate Natrium 3-formyl-4-hydroxybenzolsulfonat Monohydrat (NaO<sub>3</sub>SSAH · H<sub>2</sub>O) und Natrium 3-formyl-4-hydroxybenzolsulfonat Dihydrat (NaO<sub>3</sub>SSAH · 2 H<sub>2</sub>O), sowie das vollständig entwässerte NaO<sub>3</sub>SSAH. Man sieht insbesondere im Bereich der  $\nu(\text{OH})$  (um 3500 cm<sup>-1</sup>) die gut zu unterscheidenden Banden der verschiedenen Wassermoleküle.

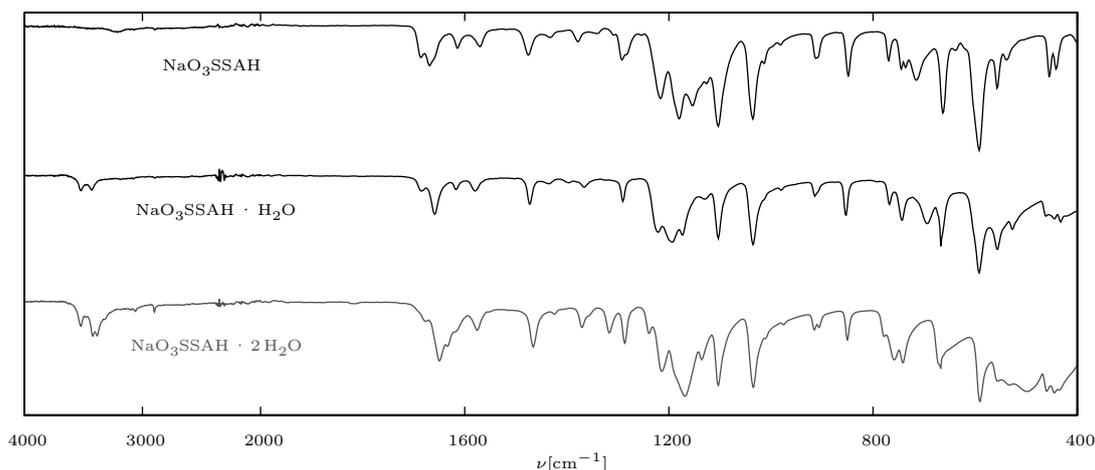
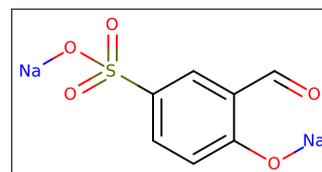


Abbildung 5.13: IR-Spektren der drei Hydratationsstufen von  $\text{NaO}_3\text{SSAH}$

## $\text{NaO}_3\text{SSANa}$ [6]

📖 S. 23 🏠 S. 130



### Synthese

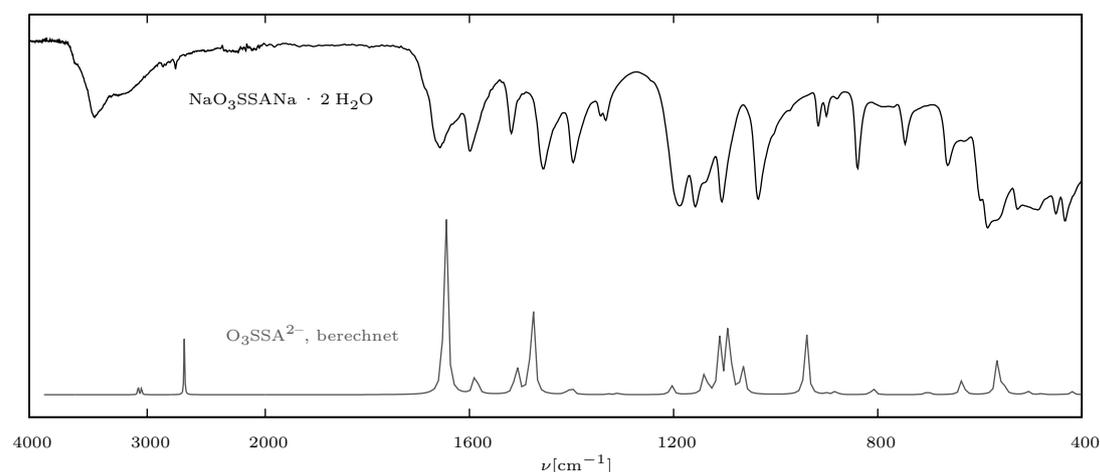


$\text{NaO}_3\text{SSANa}$  entsteht, wenn  $\text{NaO}_3\text{SSAH}$  ausreichend basischen Bedingungen ausgesetzt wird. Es empfiehlt sich, stöchiometrische Ansätze in  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig abzuziehen und den Rückstand aus EtOH/DEE-Überschichtungen als  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu kristallisieren.

**IR** In Abb. 5.14 ist das IR-Spektrum von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dem der Gasphasenstruktur des dianionischen Liganden  $\text{O}_3\text{SSA}^{2-}$  gegenübergestellt.

**TG** Die thermogravimetrische Untersuchung von [6β] \* musste aufgrund der hohen Tendenz zur Dehydratation ohne den sonst üblichen Fluss von Atmosphären im Gerät durchgeführt werden, da der entsprechende Vorgang sonst zu schnell für eine Messung ablaufen würde. Entsprechend findet man einen kontinuierlichen exothermen Vorgang, der bereits bei Raumtemperatur (RT) einsetzt und in einer ersten Stufe bei ca. 90 °C beendet ist. Der zugehörige Masseverlust von 13,69 % entspricht damit zwei Molekülen Wasser.†

\* 25 °C bis 150 °C, 10 K/min, Messungs-ID: 795\_NaO3SSANa\_4H2O.pdf † 13,69 % von 278,14 g mol<sup>-1</sup> sind 36,16 g mol<sup>-1</sup> ≈ 2 \* 18 g mol<sup>-1</sup> ≙ zwei Moleküle Wasser



**Abbildung 5.14:** IR-Spektrum von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Diesem schließt sich ein zweiter exothermer Vorgang zwischen  $95^\circ\text{C}$  und  $110^\circ\text{C}$  an, der mit einem Masseverlust von  $10,40\%$  in analoger Weise zwei Wassermolekülen zugeordnet werden kann.\*

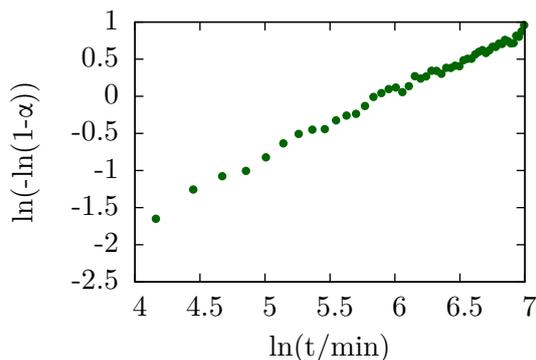
**Dehydration** Ein frisch aus der Mutterlauge entnommener Kristall von ca. 1 mm Länge wurde mittels Schliffett auf einem Silizium-Probenhalter so fixiert, dass seine größte Fläche in Reflexion gemessen werden konnte. Der Probenhalter wurde unter Beibehaltung dieser Ausrichtung zur Rotation gebracht und alle 20 min ein Röntgenpulverspektrum gemessen. Die Originaldaten wurden mithilfe von *powDLL*<sup>106</sup> in ASCII-Dateien umgewandelt, welche mit *gnuplot*<sup>100</sup> weiterverarbeitet wurden.

Zur besseren Übersichtlichkeit wurde in Abb. 2.17 auf S. 27 nur Messungen aller 110 min dargestellt. Die Abszisse zeigt dabei den Beugungswinkel  $2\theta$  in  $^\circ$  für erste Messung, die weiteren Spektren sind entsprechend horizontal und vertikal verschoben, so dass die Intensitäten der Röntgenreflexe auf der Ordinate auch jeweils als relativ zur Grundlinie des zugehörigen Spektrums aufzufassen sind.

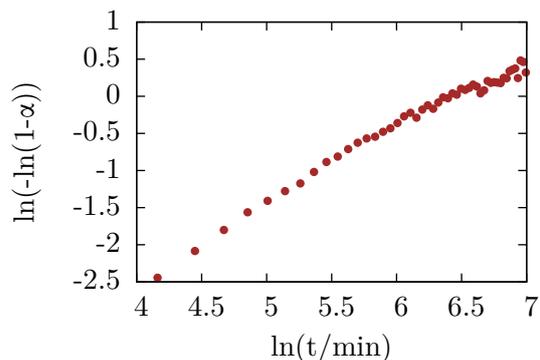
Die Zuordnung der Reflexe zu den entsprechenden Netzebenen erfolgte anhand von aus den Kristallstrukturdaten berechneten Pulverspektren.

Der Umwandlungsgrad  $\alpha$  für die Sharp-Plots in Abb. 5.15 entspricht dabei der prozentualen Abnahme (010) bzw. Zunahme (011) der Signalintensität des Reflexes.

\* Die leichte Abweichung vom erwarteten Ergebnis ist in Anbetracht der Tatsache, dass das Messgerät auf Hochtemperatur-Untersuchungen ausgelegt ist, gerne als Messunsicherheit in Kauf zu nehmen.



(a) **010** für die Zersetzung von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**[6β]**)

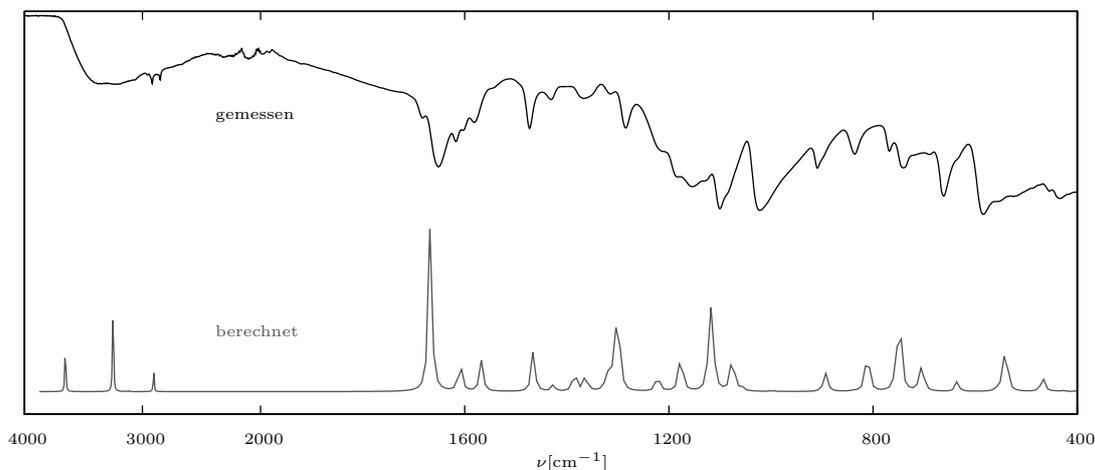


(b) **011** für die Bildung von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**[6α]**)

**Abbildung 5.15:** SHARP-Plots für die topotaktische Dehydratisierung von  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**[6β]**) zu  $\text{NaO}_3\text{SSANa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**[6α]**) im Bereich  $0,15 < \alpha < 0,80$

## HO<sub>3</sub>SSAH

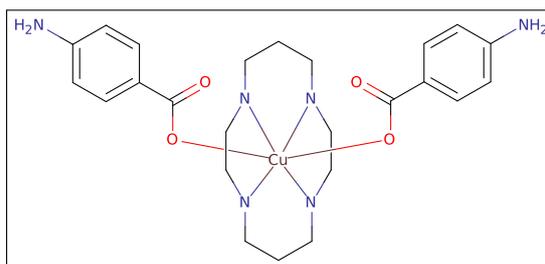
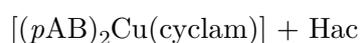
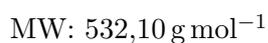
Die stark acide freie Säure HO<sub>3</sub>SSAH lässt sich ausgehend von NaO<sub>3</sub>SSAH mithilfe von Kationentauschern (Wofatit) als rötliches, stark hygroskopisches Öl gewinnen, dessen IR-Spektrum in Abb. 5.16 dem berechneten Spektrum der Gasphase gegenübergestellt ist.



**Abbildung 5.16:** IR-Spektrum von HO<sub>3</sub>SSAH

## **[(pAB)<sub>2</sub>Cu(cyclam)] · 2 H<sub>2</sub>O [7]**

📖 S. 31  $\hat{H}$  S. 106 🐾 S. 133



**Synthese** Zu einer Lösung von 0,1 g (0,5 mmol)  $pAB_2Cu$  werden 0,1 g (0,5 mmol) CYCLAM gegeben und gerührt. Nach Abrotieren der blauen Lösung erhält man  $[(pAB)_2Cu(cyclam)] \cdot 2H_2O$  (**[7]**) in quantitativer Ausbeute. Die Verbindung kann gut aus  $H_2O$  oder  $EtOH$  umkristallisiert werden.

**IR** Die in Abb. 5.17 gezeigten IR-Spektren stellen den Vergleich von **[7]** mit dem simulierten Spektrum eines kompletten Komplexmoleküls inklusive der beiden Wasserliganden dar. Insgesamt ist die Übereinstimmung in Anbetracht der fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen als sehr gut zu bezeichnen.

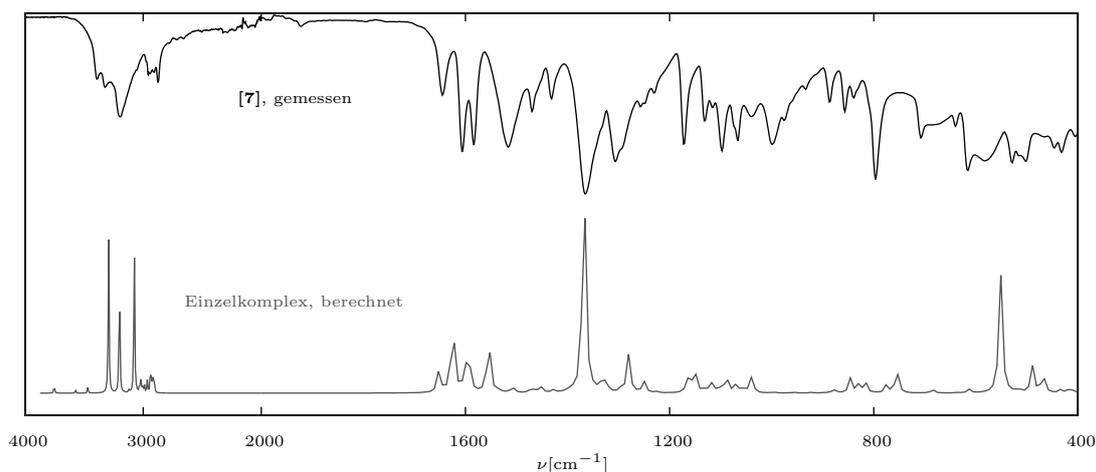
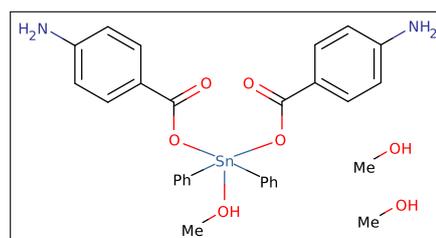
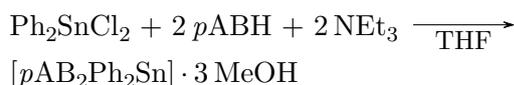
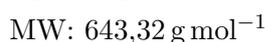


Abbildung 5.17: IR-Spektrum von **[7]**

### **$[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$ **[8]****

📖 S. 32  $\hat{H}$  S. 106 🏠 S. 134



**Synthese** Jeweils 2 g (5,8 mmol)  $Ph_2SnCl_2$  und 1,6 g (11,7 mmol)  $pABH$  wurden in THF gelöst und die beiden gelb gefärbten Lösungen vereinigt. Anschließendes Zutropfen von 1,6 mL (11,5 mmol)  $Et_3N$  lieferte einen sofortigen NS  $Et_3NHCl$ , von welchem nach sechs Stunden Rührens abfiltriert wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte der Rückstand als  $[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$  aus  $MeOH$  kristallisiert werden.

**IR** Der Vergleich des IR-Spektrums von **[8]** (siehe Abbildung 5.18) mit dem berechneten Spektrum fällt unbefriedigend aus. Dies ist nicht verwunderlich, da das ausgiebige

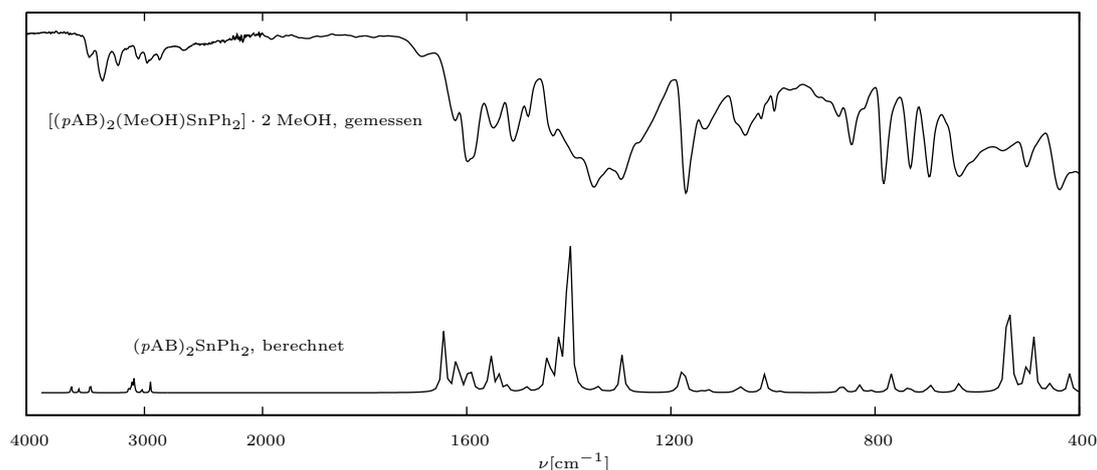
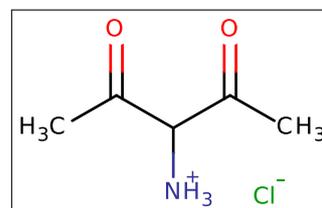
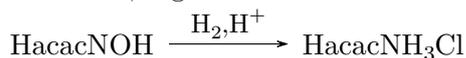
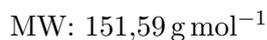


Abbildung 5.18: IR-Spektrum von  $[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$  ([8])

Wasserstoffbrückennetzwerk bei der Berechnung in der Gasphase nicht berücksichtigt werden kann. Abgesehen davon kann durch die Art der Probenaufbereitung (ATR) nicht sichergestellt werden, dass die ursprüngliche Kristallstruktur erhalten bleibt. Die Verkettung leichtflüchtiger Solvensmoleküle, wie es in [8] der Fall ist, birgt immer die Gefahr der schnellen Wegdiffusion des Lösungsmittels aus dem Kristall. Der mechanische Stress und das Pulverisieren der Probe (= größere Oberfläche) bei der Messung tun ihr übriges.

## HacacNH<sub>3</sub>Cl [9]

📖 S. 35  $\hat{H}$  S. 106 📖 S. 137



## Synthese

### HacacNOH



25,5 mL (250 mmol) Acetylaceton (Hacac) wurden in verdünnte Schwefelsäure (17,5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 250 mL H<sub>2</sub>O) gegeben und unter Eiskühlung 17,5 g (254 mmol) Natriumnitrit (NaNO<sub>2</sub>) hinzugegeben (Achtung: Entstehung nitroser Gase!). Das Produkt wurde mittels DEE extrahiert und im Tiefkühlschrank bei  $-20^\circ\text{C}$  gefällt, um 31,3 g (241 mmol)  $\cong 97\%$  3-(Hydroxyimino)pentan-2,4-dion (**HacacNOH**) zu erhalten.<sup>69</sup>

## HacacNH<sub>3</sub>Cl



2 g (15,5 mmol) HacacNOH wurden mit 0,4 g des Katalysators (Pd/C (10 %)) vermischt und in 20 mL MeOH gelöst. Nach Zugabe von 2 mL HCl wurde für 1,5 h bei 35 °C unter 1 bar Wasserstoffdruck gerüttelt. Anschließendes Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels ergab 1,99 g (13,2 mmol)  $\cong$  85 % [9].

**IR** Die Übereinstimmungen des gemessenen IR-Spektrums von [9] mit dem des als Modell dienenden Kations HacacNH<sub>3</sub><sup>+</sup> sind erwartungsgemäß begrenzt (siehe Abb. 5.19), weil das weitläufige Wasserstoffbrückennetzwerk bei der Simulation in der Gasphase unberücksichtigt bleiben musste.

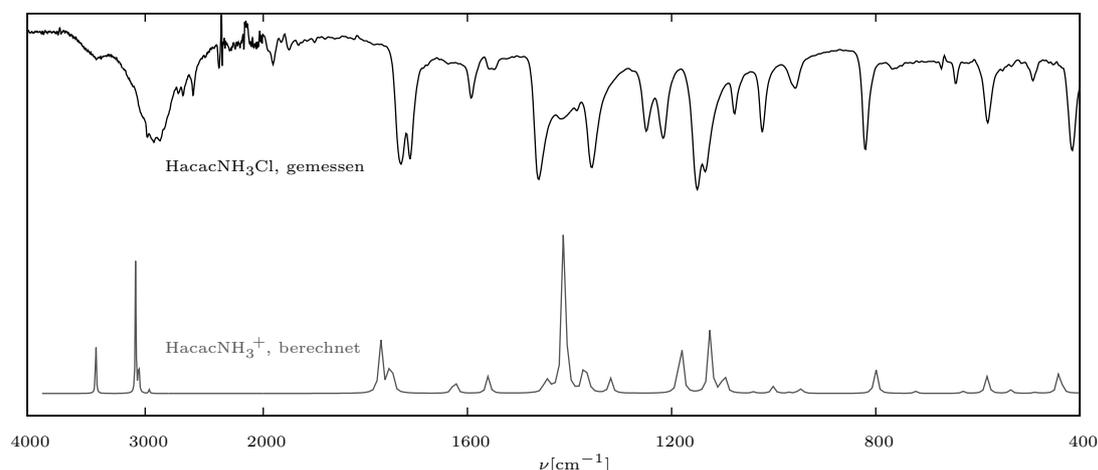
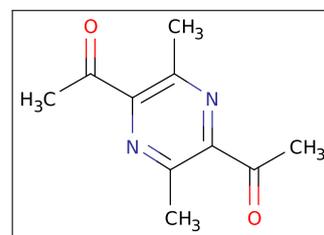
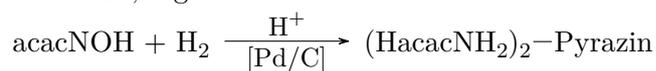
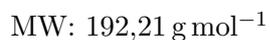
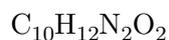


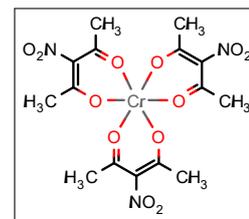
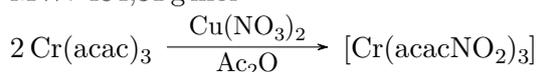
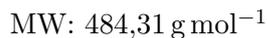
Abbildung 5.19: IR-Spektrum von HacacNH<sub>3</sub>Cl

## (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin [10]

📖 S. 36  $\hat{H}$  S. 107 🏠 S. 138



**Synthese** Die Kristalle von (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin fallen als Nebenprodukt bei den Versuchen der Synthese des entsprechenden Monomers resp. dessen Hydrochlorids (HacacNH<sub>3</sub>Cl) an.



### [Cr(acacNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] [11]

📖 S. 38  $\hat{H}$  S. 108 🏠 S. 139

Die im Rahmen dieser Promotion dargestellten und umgesetzten Komplexe mit dem acacNO<sub>2</sub>-Liganden wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.<sup>63,107</sup> Im Folgenden werden die Synthese und Umsetzungen am Beispiel von Tris(3-nitro-2,4-pentandionato- $\alpha^2$ -O,O<sup>1</sup>)chrom(III) ([Cr(acacNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) ([11]) dargestellt.

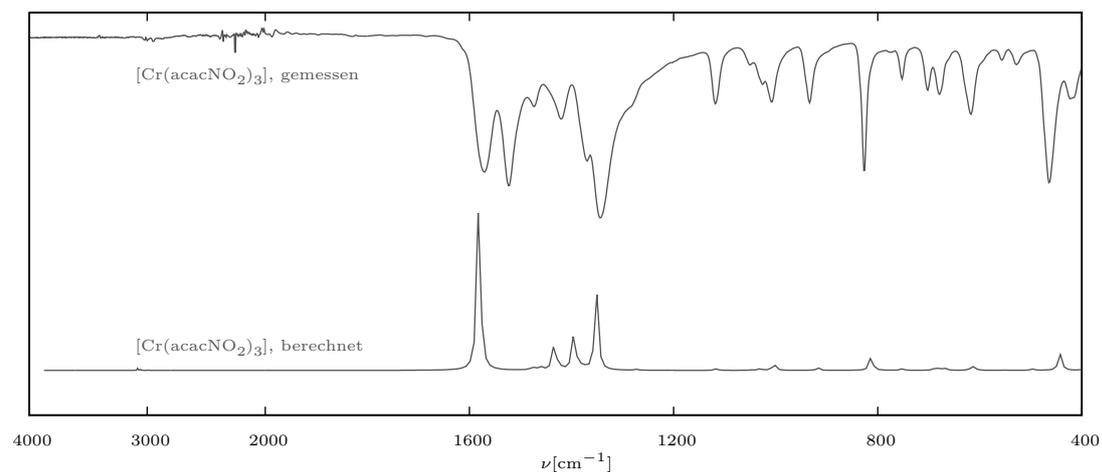
**Synthese** 10,75 g (44,5 mmol) Kupfer(II)-nitrat Trihydrat (CuNO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O) wurden in 200 ml Ac<sub>2</sub>O gelöst. Nach Zugabe von 5 g (14,3 mmol) Tris(2,4-pentandionato)chrom(III) ([Cr(acac)<sub>3</sub>]) wurde zwei Stunden auf dem Eisbad und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension durch Einrühren in eine Mischung aus Eis (600 ml), Wasser (600 ml) und Natriumacetat (15 g) hydrolysiert. Die ausfallenden blassvioletten Kristalle wurden abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 5,63 g (11,6 mmol)  $\cong$  82 %. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Aceton gezogen.

**IR** Der auffallendste Unterschied zwischen dem gemessenen und dem berechneten IR-Spektrum von [Cr(acacNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] ist die einzelne sehr starke Bande bei 1581 cm<sup>-1</sup> im Bereich der Doppelbindungsvalenzschwingungen (1400 cm<sup>-1</sup> bis 1800 cm<sup>-1</sup>) im simulierten Spektrum, während im gemessenen Spektrum zwei verschiedene starke Banden diesen Bereich dominieren. Dies ist die Folge der im Gasphasenspektrum vernachlässigten intermolekularen Wechselwirkungen, welche eine höhere Molekülsymmetrie ermöglichen. Dadurch kombinieren verschiedene  $\nu(\text{NO})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen miteinander und erzeugen diese einzelne starke Bande. In der Kristallstruktur sind die NO<sub>2</sub>-Gruppen nicht mehr entartet und es ergeben sich verschiedene Schwingungsmoden bei verschiedenen Energien.

### Reduktionsversuche

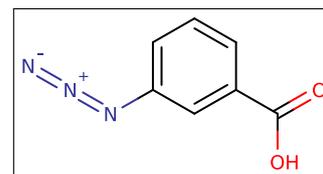
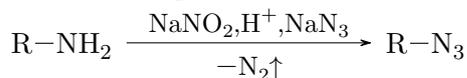
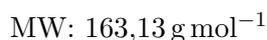


Als Reduktionsmittel kamen sowohl naszierender Wasserstoff (Zn/H<sup>+</sup>) als auch Wasserstoffgas unter Zuhilfenahme eines Katalysators zum Einsatz. Bei letzterem kamen typischerweise auf 1 g Edukt in 20 ml getrocknetem Lösungsmittel (EE, MeOH) 200 mg



**Abbildung 5.20:** IR-Spektrum von  $[\text{Cr}(\text{acacNO}_2)_3]$  ([11]) im Vergleich mit dem simulierten Spektrum der Gasphase (unten)

Katalysator (Pd/C (10%), Raney-Ni) und das Ganze wurde mehrere Stunden im Autoklaven unter 1 bar  $\text{H}_2$ -Druck geschüttelt.



Das Azid wurde in leichter Abwandlung der Originalsynthese<sup>79</sup> hergestellt. Die Kristallstruktur ist bereits bekannt.<sup>108-110</sup>

**Synthese** Zu einer Suspension von 3,0 g (22 mmol) *m*ABH in 200 mL verd. Schwefelsäure (175 mL H<sub>2</sub>O + 25 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurden unter Eiskühlung vorsichtig\* 1,7 g (25 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 30 mL Wasser gegeben und die Suspension 20 min unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wurden portionsweise 1,5 g (23 mmol) NaN<sub>3</sub> in 30 mL Wasser hinzugegeben (es kommt zu starkem Aufschäumen) und die Suspension noch 1,5 h weiter gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Nach Trocknung wurde aus heißem Ethanol (30 mL) umkristallisiert. Der voluminöse, filzartige Niederschlag wurde abfiltriert und mit DEE gewaschen, um 2,3 g (19 mmol)  $\cong$  86 % reines Produkt zu liefern.

**IR** Das gemessene IR-Spektrum von 3-Azidoaminobenzoësäure ( $\text{N}_3$ -*m*ABH) ist in Abb. 5.21) dem berechneten Spektrum des R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8)-COOH-Dimers gegenübergestellt. Dieses Strukturmotiv entspricht dem in der Kristallstruktur<sup>110</sup> gefundenen und dementsprechend gut ist die Übereinstimmung der beiden Spektren. Die sehr starke  $\nu(\text{OH})$  im simulierten Spektrum ist im experimentellen Spektrum aufgrund der niedrigeren Symmetrie auf einen größeren Bereich verteilt und dementsprechend weniger gut erkennbar.

\* Entwicklung von nitrosen Gasen!

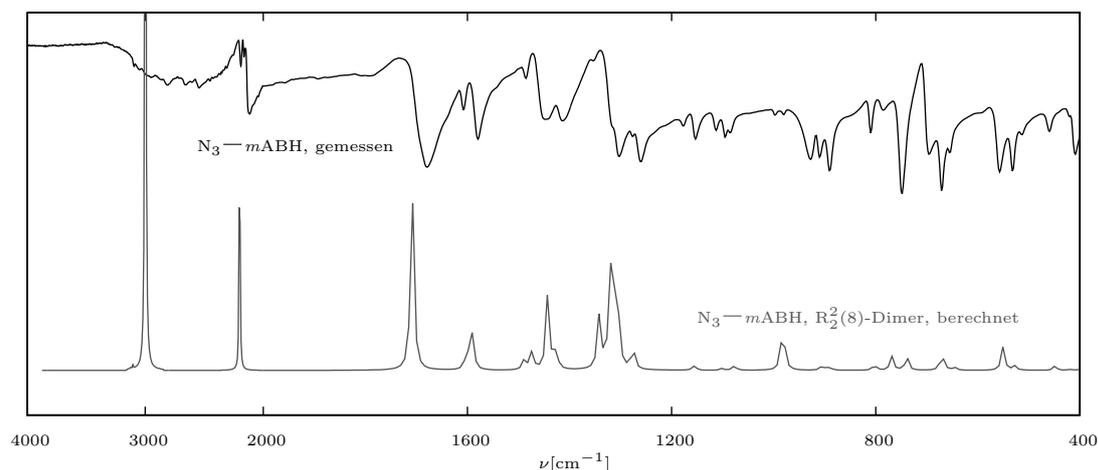
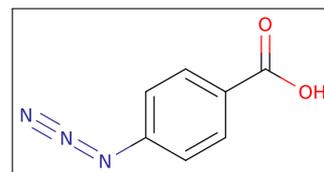
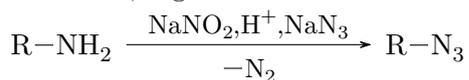
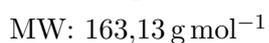


Abbildung 5.21: IR-Spektrum von  $N_3$ -*m*ABH

### $N_3$ -*p*ABH

$\hat{H}$  S. 109



**Synthese** Die Synthese der 4-Azidoaminobenzoësäure ( $N_3$ -*p*ABH) erfolgte analog zu der von  $N_3$ -*m*ABH (siehe 5.3), wobei die Reaktion mit einer heftigeren Gasentwicklung einher ging und die Gesamtausbeute nach Umkristallisation aus 40 mL EtOH 3,3 g (20 mmol)  $\cong$  92 % betrug.

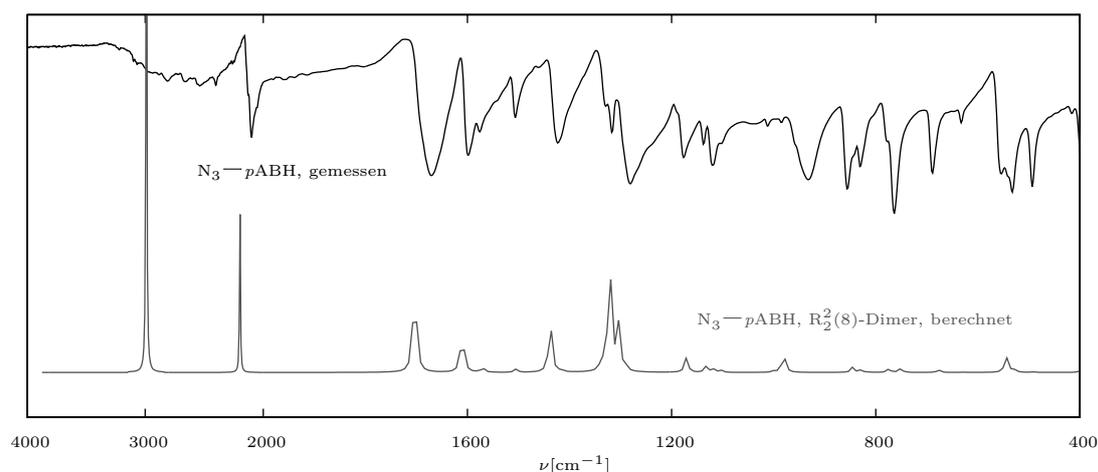
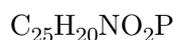


Abbildung 5.22: IR-Spektrum von  $N_3$ -*p*ABH

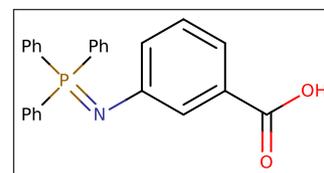
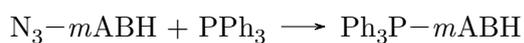
**IR** Da  $N_3$ -*p*ABH als Dimer vorliegt,<sup>108,111</sup> wurde das gemessene IR-Spektrum dem der in der Gasphase optimierten Struktur des  $R_2^2(8)$ -COOH-Dimers gegenübergestellt. Es zeigt sich auch wie im Falle von  $N_3$ -*m*ABH eine sehr gute Übereinstimmung.

### $Ph_3P$ -*m*ABH [12]

📖 S. 42  $\hat{H}$  S. 109 🙌 S. 140



MW: 397,41 g mol<sup>-1</sup>



**Synthese** In einem Becherglas wurden 2,2 g (14 mmol)  $N_3$ -*m*ABH in 50 mL Toluol gelöst und bei einer Temperatur von 75 °C mit 3,6 g (14 mmol)  $PPh_3$  in Portionen über einen Zeitraum von 10 min versetzt\*. Nach weiteren 10 min bei dieser Temperatur, wurde die Lösung bis zum Erreichen von RT weiter gerührt und das Produkt abfiltriert. Nach Waschen mit Toluol und Trocknen bei RT ergab sich eine Ausbeute von 4,8 g (12 mmol)  $\cong$  86 % eines beige-farbenen Pulvers, welches sich bei 215 °C zersetzt.

**IR** Die Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem IR-Spektrum (siehe Abb. 5.23) ist trotz der fehlenden Berücksichtigung der  $[O(H) \cdots N]$ -Wasserstoffbrücke recht gut. Die Intensität der  $\nu_{as}(COOH)$  bei 1759 cm<sup>-1</sup> ist im simulierten Spektrum deshalb verschoben und überproportional groß.

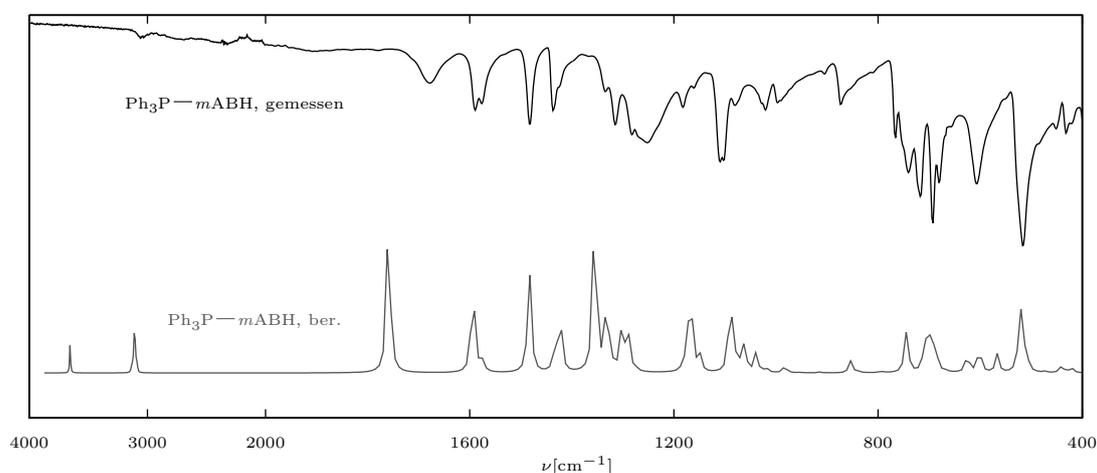


Abbildung 5.23: IR-Spektrum von  $Ph_3P$ -*m*ABH

**NMR** Die NMR-Spektren von [12] sind in Abb. 5.24 dargestellt. Leider kommt es auch bei Verwendung von getrockneten Lösungsmitteln zu einer Hydrolyse, wie im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abb. 5.24c) zu sehen ist. Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms

\* schäumt sehr stark!

von [12] und von  $\text{Ph}_3\text{PO}$  sind recht ähnlich, weshalb die Zuordnung der Signale durch gezielte Hydrolyse (Bildung von  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) der NMR-Probe geschah. Es zeigte sich, dass das Signal des  $\text{Ph}_3\text{PO}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weiter tieffeldverschoben ist als das Imin [12] liegt.

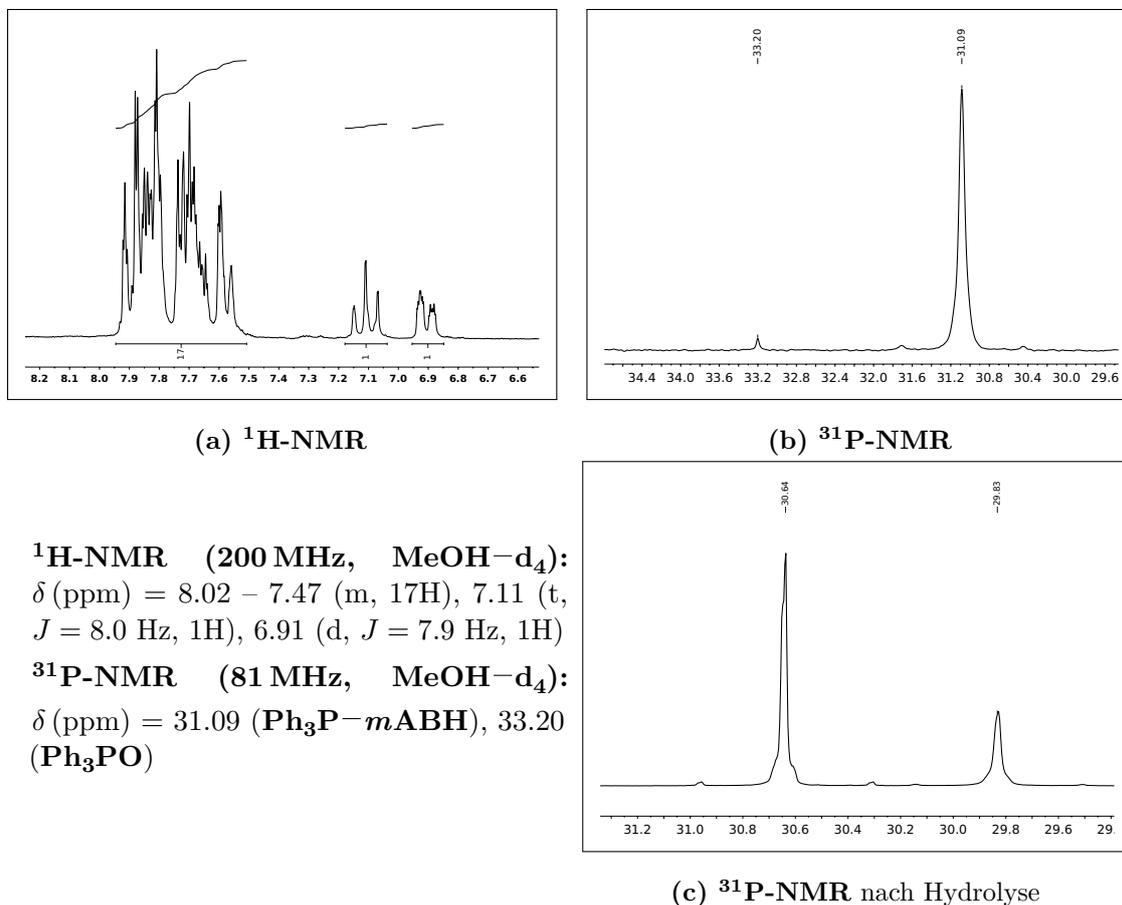
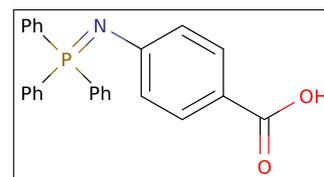
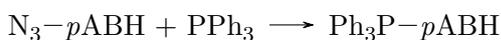
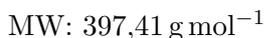
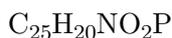
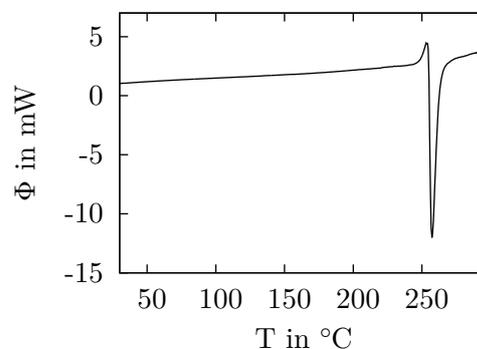


Abbildung 5.24: NMR-Spektren von  $\text{Ph}_3\text{P-mABH}$  in  $\text{MeOH-d}_4$



**Synthese** Zu einer Lösung von 3,6 g (14 mmol) PPh<sub>3</sub> in 50 mL Toluol wurden bei RT portionsweise 2,2 g (14 mmol) N<sub>3</sub>-*p*ABH gegeben und die Suspension noch 1,5 h gerührt. Anschließendes Filtrieren und Waschen mit Toluol ergab ein schwach zitronengelbes Pulver in einer Ausbeute von 5,3 g (13 mmol)  $\cong$  95 %.

**DSC** Es wurden DSC-Thermogramme der beiden Polymorphe von [13] aufgenommen. Es wird ein endothermer Schmelzvorgang bei 249 °C beobachtet. Während des Schmelzvorganges zersetzt sich [13]. Aufgrund der gemischten Kristallisation konnten keine phasenreinen Proben vermessen werden. Allerdings konnte [13] bei keinem der Experimente auch bei Verwendung unterschiedlicher Aufheizgeschwindigkeiten unzersetzt geschmolzen oder phasentransformiert werden.



repräsentatives DSC-Thermogramm von [13 $\beta$ ],  $m = 3,28$  mg, Aufheizrate: 10 K min<sup>-1</sup>

**IR** Die IR-Spektren der beiden Polymorphe sind in Abb. 5.25 und 5.26 zu sehen. [13 $\alpha$ ] lässt sich von [13 $\beta$ ] sehr gut durch die Unterschiede im intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk unterscheiden. Dabei sorgt die C<sub>1</sub><sup>1</sup>(8) zwischen Carbonsäure und Iminofunktion in [13 $\alpha$ ] für eine etwas weiter blauverschobene, aber weniger intensive  $\nu_{as}(\text{COO})$ -Bande bei mit **1670 cm<sup>-1</sup>** im Vergleich zur klassischen R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) bei **1651 cm<sup>-1</sup>** in [13 $\beta$ ]. Während sich letztere in der Gasphase noch problemlos simulieren lässt und entsprechend gute Übereinstimmungen mit dem gemessenen Spektrum zeigt, wurde für [13 $\alpha$ ] ein vereinfachtes Modell eines Dimers bestehend aus Ph<sub>3</sub>PBA und Ph<sub>3</sub>P-*p*ABH für die Simulation des Spektrums in der Gasphase herangezogen (siehe auch Abschnitt 6.4 auf S. 111).

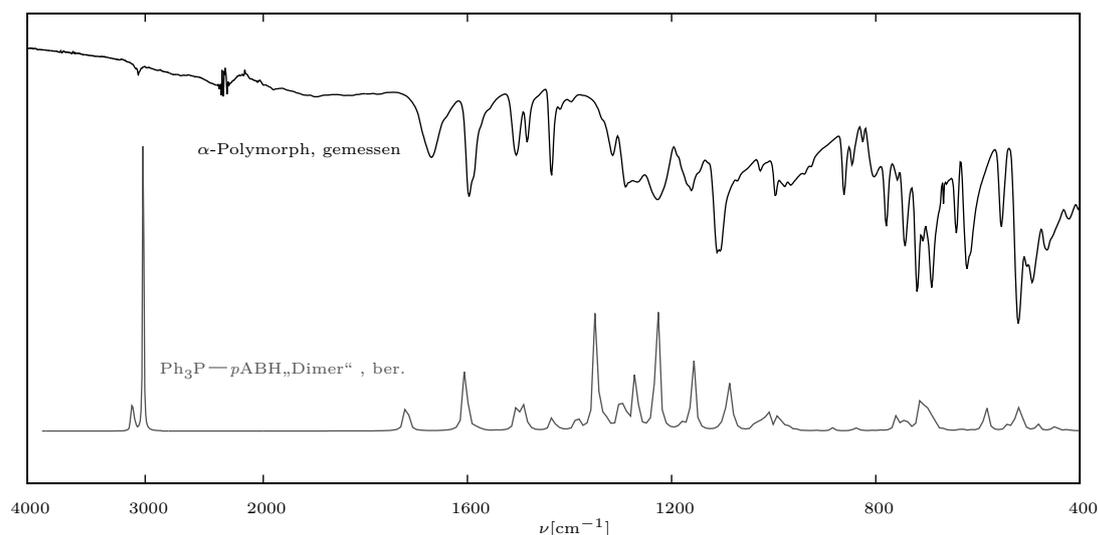


Abbildung 5.25: IR-Spektrum von [13 $\alpha$ ]

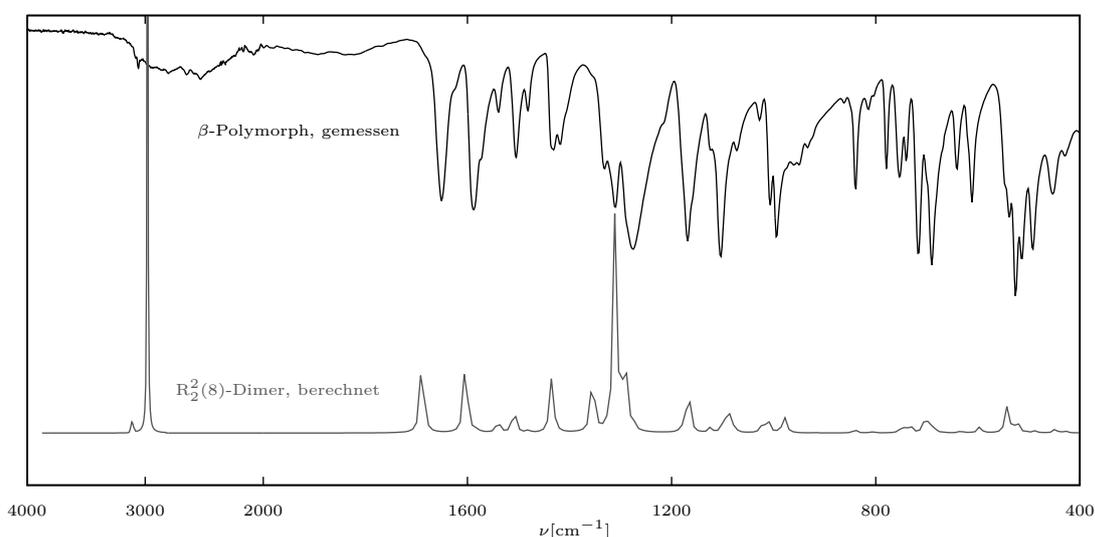
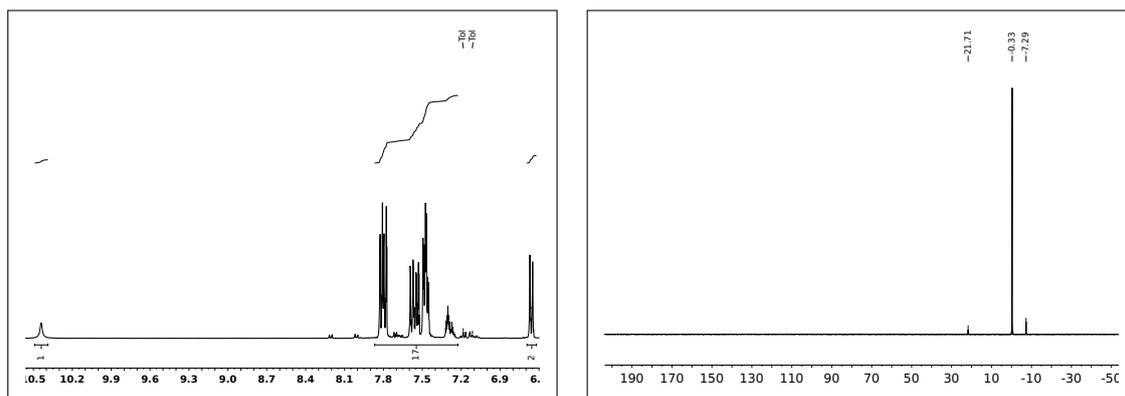


Abbildung 5.26: IR-Spektrum von [13 $\beta$ ]

**NMR** Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal des Phosphoratoms von [13] bei  $-0,33$  ppm (THF- $d_8$ ), während die analoge chemische Verschiebung in [12] zu  $-31,09$  ppm (MeOH- $d_4$ ) hochfeldverschoben ist.

Eine reine Verursachung dieses überraschend großen Effekts durch das jeweils unterschiedliche Lösungsmittel ist insofern unwahrscheinlich, als das das jeweils durch Hydrolyse ebenfalls vorliegende Oxid  $\text{Ph}_3\text{PO}$  davon weniger stark beeinflusst das Phosphoratom bei einer chemischen Verschiebung von  $21,71$  ppm in THF- $d_8$  (siehe Abb. 5.27b) bzw.  $33,20$  ppm in MeOH- $d_4$  (siehe Abb. 5.24b) sogar tieffeldverschoben zeigt.

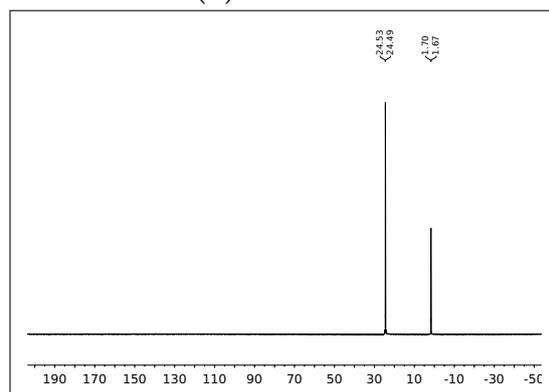


(a)  $^1\text{H-NMR}$

(b)  $^{31}\text{P-NMR}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  
 $\delta$  (ppm) = 10.44 (s, 1H,  $\text{COOH}$ ), 7.84 - 7.24 (m, 17H), 6.66 (d,  $J = 8$  Hz, 2H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  
 $\delta$  (ppm) = -0.33 ( $\text{Ph}_3\text{P-pABH}$ ), 21.71 ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ), -7.29 ( $\text{PPh}_3$ )



(c)  $^{31}\text{P-NMR}$  nach Hydrolyse

Abbildung 5.27: NMR von [13] in  $\text{THF-d}_8$

### $\text{Ph}_3\text{P-mABSnPh}_3$ [14]

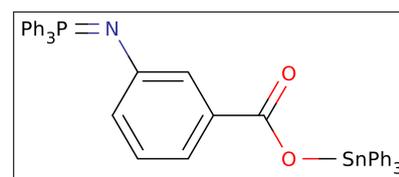
📖 S. 48  $\hat{H}$  S. 112 🐾 S. 146

$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{PSn}$

MW:  $746,42 \text{ g mol}^{-1}$

$\text{Ph}_3\text{P-mABH} + \text{Ph}_3\text{SnOH}$

$\rightarrow \text{Ph}_3\text{P-mABSnPh}_3 + \text{H}_2\text{O}$



**Synthese** 2,2 g (5,5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P-mABH}$  wurden in 50 mL THF mit 2,0 g (5,5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  versetzt, die Lösung abfiltriert und am Rotationsverdampfer abgezogen (Achtung: aufblähender, wachsartiger Schaum entsteht!). Die Umkristallisation erfolgt aus Essigester oder Acetonitril.

**IR** In Abb. 5.28 sind das berechnete und das gemessene Infrarotspektrum von  $\text{Ph}_3\text{P-mABSnPh}_3$  gegenübergestellt. Es zeigen sich sehr gute Übereinstimmungen der einzelnen Bandenlagen.

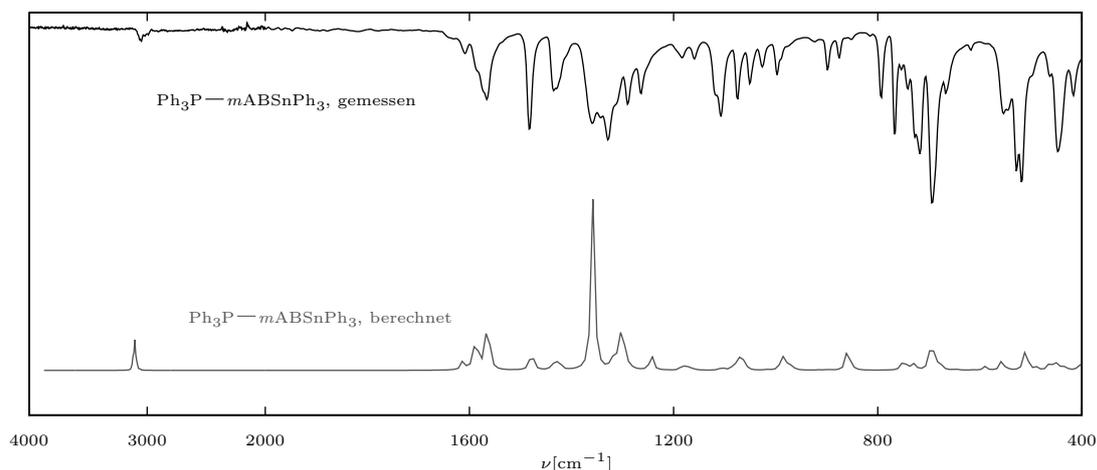


Abbildung 5.28: IR-Spektren von [14]

**NMR** Die NMR-Spektren von  $\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABSnP}_3$  sind in Abb. 5.29 zu sehen.

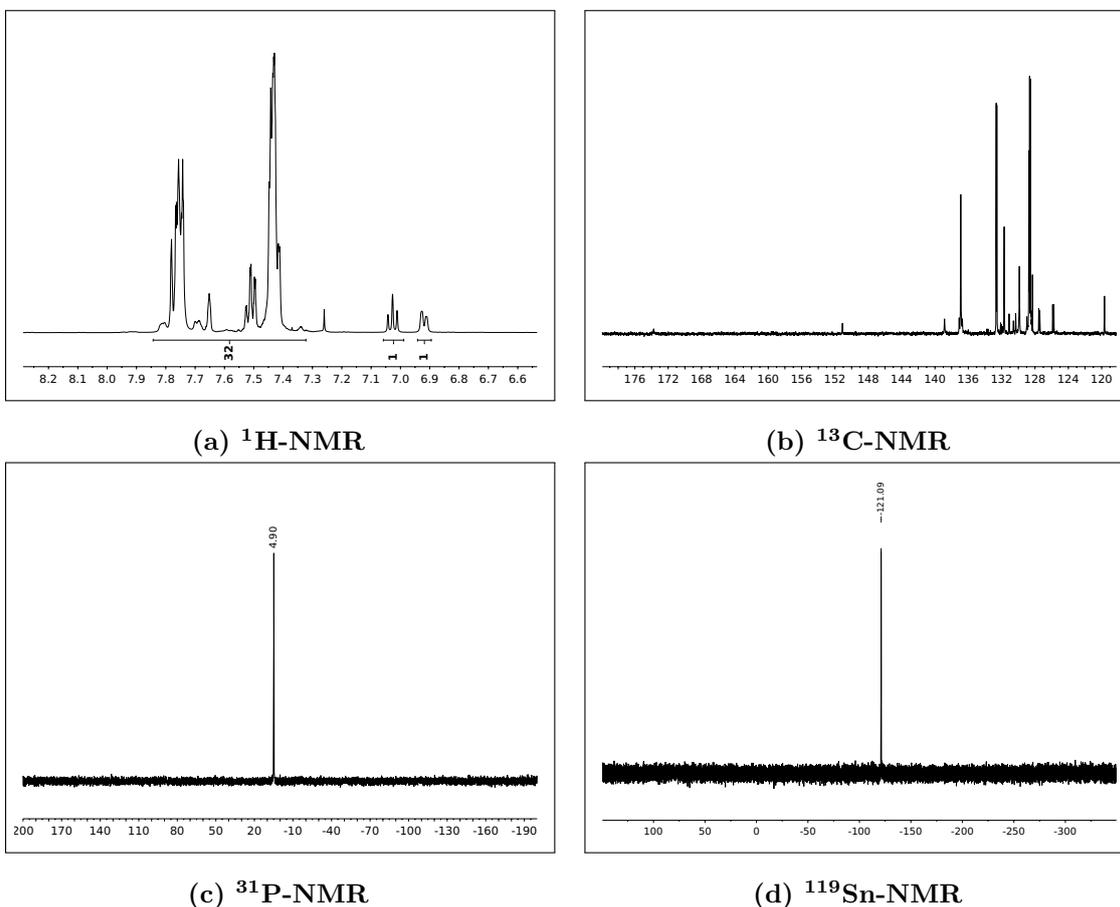
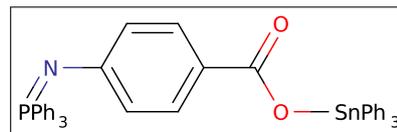
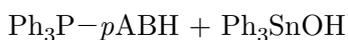
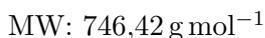


Abbildung 5.29: NMR-Spektren von [14] in  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.85 - 7.30 (m, 32H), 7.03 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 6.92 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.90 ( $\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABSnP}_3$ )

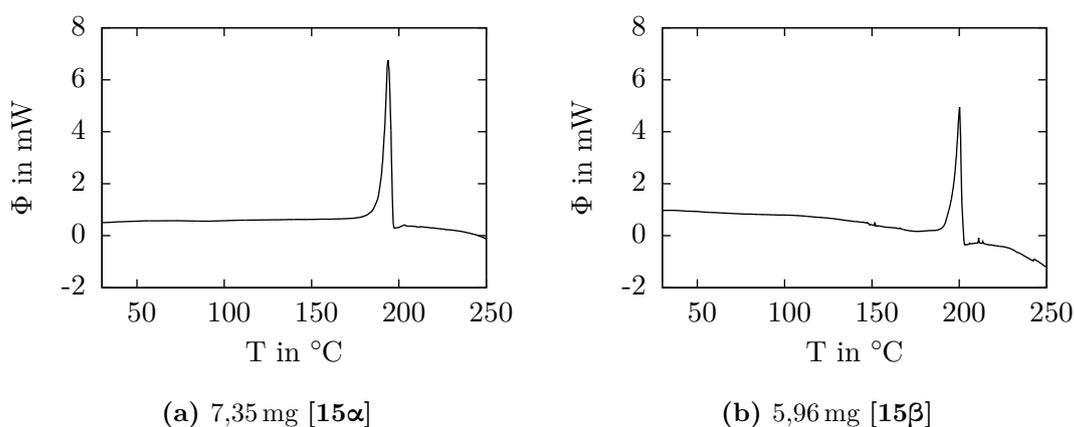
$^{119}\text{Sn-NMR}$  (186 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -121.09 ( $\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABSnP}_3$ )



**Synthese** 1,58 g (4,2 mmol) Ph<sub>3</sub>P-*p*ABH ([13]) wurden in 50 mL CHCl<sub>3</sub> mit 1,68 g (4,2 mmol) Ph<sub>3</sub>SnOH versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Aus dem öligen Rückstand kristallisierte innerhalb weniger Tage der Polymorph [15 $\alpha$ ]. Umkristallisation aus heißem Toluol oder Essigester ergab den Polymorphen [15 $\beta$ ].

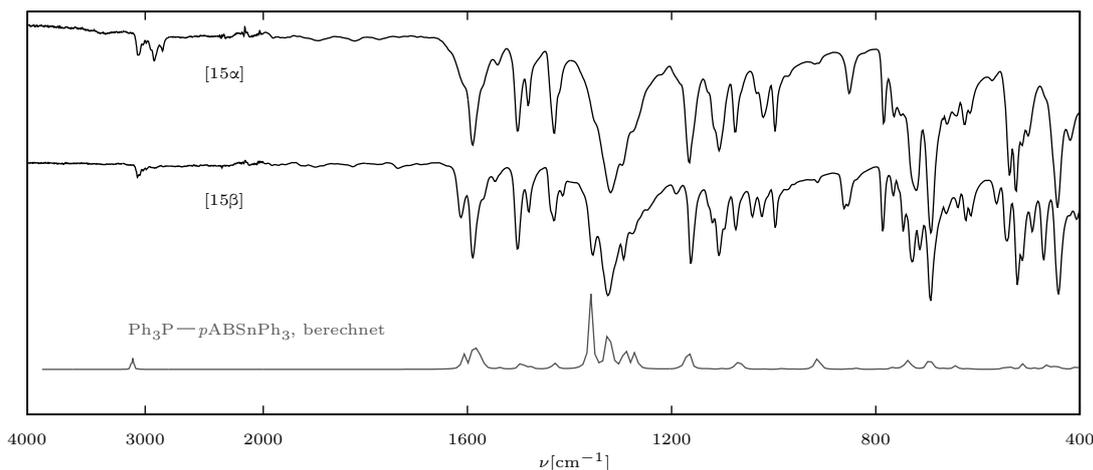
**DSC** Die DSC-Messungen von Ph<sub>3</sub>P-*p*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> ergaben Schmelzen ohne Zersetzung bei 200 °C für beide Polymorphe (siehe Abb. 5.30). Ausgehend vom Polymorph [15 $\alpha$ ] konnte auch nach mehreren Aufheiz-(bis zur Schmelze)/Kühlzyklen keine Kristallisation des anderen Polymorphs beobachtet werden. Zusätzlich wurde [15 $\alpha$ ] über mehrere Stunden bei 195 °C in einem Ofen erhitzt und der Rückstand mittels Pulverdiffraktometrie negativ auf das Vorhandensein von [15 $\beta$ ] überprüft.

Um die thermodynamische Stabilität als Ursache für dieses Phänomen auszuschließen, wurde das analoge Experiment für [15 $\beta$ ] ebenfalls ausgeführt und lieferte das gleiche Resultat (siehe Abb. 5.30b).



**Abbildung 5.30:** DSC-Thermogramme von Ph<sub>3</sub>P-*p*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> mit einer Aufheizrate von 5 K min<sup>-1</sup>

**IR** Die IR-Spektren von [15 $\alpha$ ] und [15 $\beta$ ] sind erwartungsgemäß einander sehr ähnlich. Es treten hauptsächlich Intensitätsunterschiede insbesondere im Bereich der Aromatenringschwingungen auf. Es könnte sich dabei aber auch um Artefakte des Messvorgangs handeln, da [15 $\alpha$ ] immer frisch aus dem Kristallisationsansatz entnommen wurde und es aufgrund der guten Löslichkeit keinen zuverlässigen Weg gab, das anhaftende Öl von [15] zu entfernen. Das Öl konnte die ATR-Einheit entsprechend weitaus besser benetzen als die pulverisierten Einkristalle von [15 $\beta$ ] und somit veränderte Intensitäten der ATR ermöglichen.



**Abbildung 5.31:** IR-Spektren der Polymorphe von [15]

**NMR** Die NMR-Spektren von  $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSnPh}_3$  sind in Abb. 5.32 zu sehen. Dabei sind die chemischen Verschiebungen sowohl im  $^{31}\text{P}$ -NMR als auch im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR sehr ähnlich zum Analogon  $\text{Ph}_3\text{P}-m\text{ABSnPh}_3$ . Außerdem ist die Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta = 0.84$ ) wenig verschieden von jener des freien Liganden  $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABH}$  ( $\delta = -0.33$ ), wobei an dieser Stelle wieder Lösungsmittelleffekte eine Rolle spielen könnten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.92 - 7.32 (m, 32H), 6.79 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H)

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 24.35 ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ), 0.84 ( $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSnPh}_3$ ), -10.11 ( $\text{PPh}_3$ )

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -127.85

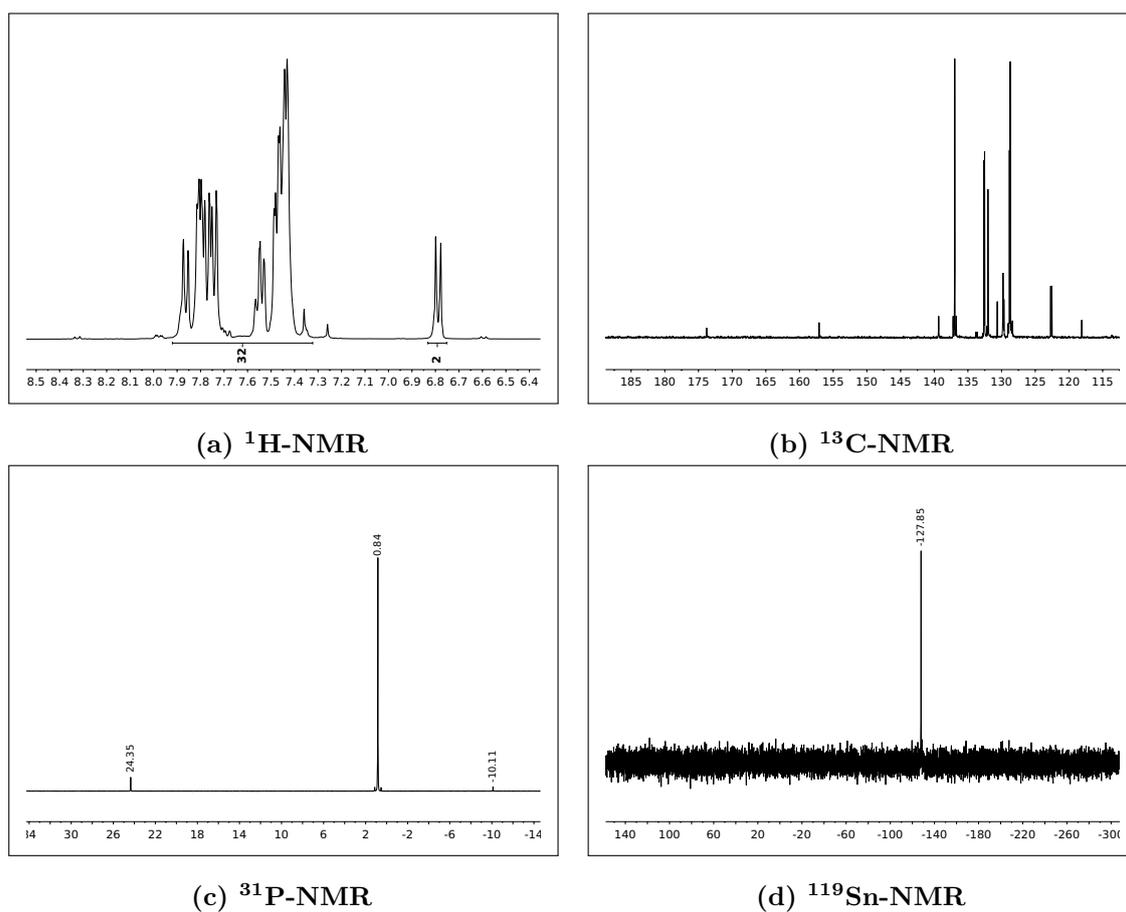
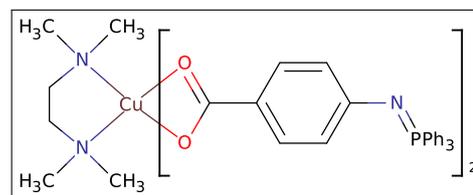
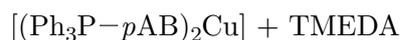
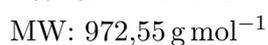


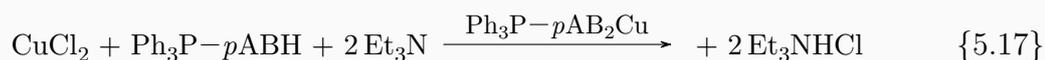
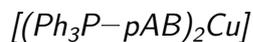
Abbildung 5.32: NMR-Spektren von [15] in  $\text{CDCl}_3$

### $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$ [16]

📖 S. 53  $\hat{H}$  S. 113 👑 S. 157

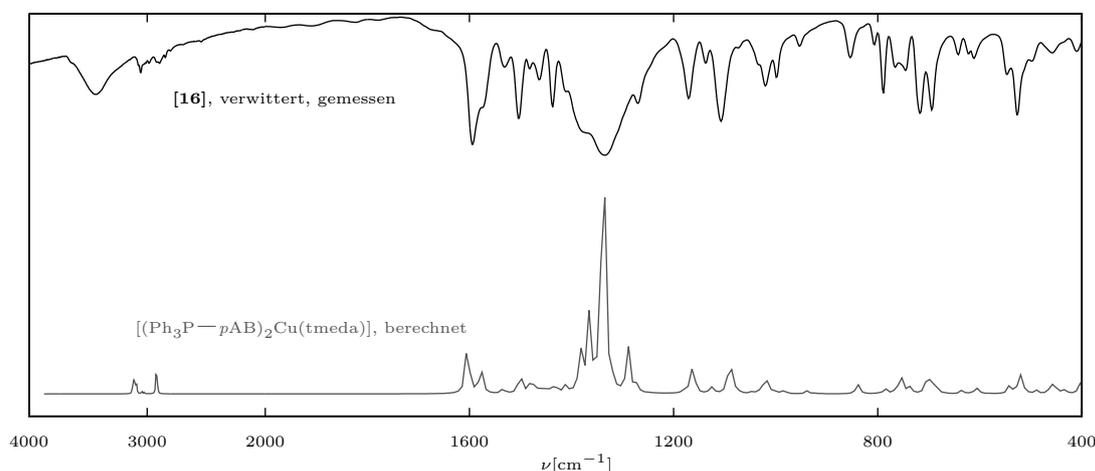


### Synthese



Zu einer Suspension von 1,19 g (3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABH}$  und 0,25 g (1,5 mmol) Kupfer(II)-chlorid Dihydrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in EtOH wurden 0,4 mL (3 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  gegeben und zwei Stunden auf dem Wasserbad gerührt. Anschließendes Abfiltrieren ergab  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}]$  in 1,27 g (1,5 mmol)  $\cong 100\%$  Ausbeute.

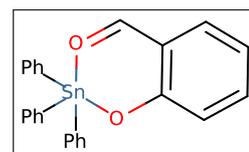
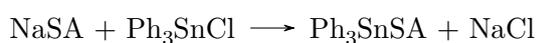
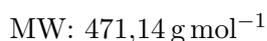
$[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  0,5 g (0,6 mmol)  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}]$  wurden in Dioxan suspendiert und mit einem Äquivalent (0,09 mL (0,6 mmol)) TMEDA versetzt. Da die Feststoffe der Suspension nur teilweise in Lösung gingen, wurde ein weiteres Äquivalent TMEDA hinzugefügt. Vom verbliebenen Niederschlag wurde abfiltriert und aus der Lösung kristallisierten die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle von **[16]**.



**Abbildung 5.33:** IR-Spektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  (**[16]**)

**IR** In Abb. 5.33 ist das IR-Spektrum eines längere Zeit an der Luft gelagerten Dioxan-Solvats von **[16]** abgebildet. Es ist davon auszugehen, dass es zum Zeitpunkt der Messung also weitestgehend solvatfrei vorlag und somit das Spektrum mit dem berechneten Gasphasenspektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  ohne Solvat-Molekül gut übereinstimmt.

### **Ph<sub>3</sub>SnSA**



**NaSA** 2 g (50 mmol) Natriumhydroxid (NaOH) und 6 g (50 mmol) Salicylaldehyd (HSA) wurden über Nacht bei RT in 40 mL EtOH gerührt. Der farblose Niederschlag von Natriumformylphenolat (NaSA) wurde abfiltriert und mit DEE gewaschen. An Luft verfärbte sich der noch feuchte Niederschlag schnell über dunkelgrün in eine grauschwarze Form; bei ausreichender Trocknung dauert der Vorgang mehrere Wochen.

$Ph_3SnSA$  1 g (7 mmol) NaSA und 2,7 g (7 mmol)  $Ph_3SnCl$  wurden 20 min bei  $50^\circ$  in EtOH gerührt. Anschließend wird vom Niederschlag abfiltriert und die gelbe Lösung eingengt, um gelbgrün fluoreszierendes **2-((Triphenylstannyloxy)benzaldehyd** ( $Ph_3SnSA$ ) in quantitativer Ausbeute zu erhalten.

**NMR** Wie aus den Spektren in Abbildung 5.34 zu sehen, ist  $Ph_3SnSA$  schwer zu reinigen. Die Reste von HSA ( $^1H$ -NMR:  $\delta$  (ppm) = 11,02) und Triphenylzinnhydroxid ( $Ph_3SnOH$ ) ( $^{119}Sn$ -NMR:  $\delta$  (ppm) =  $-85,56$ ) waren auch durch wiederholtes Umkristallisieren in EE nicht zu beseitigen.

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) =: **10,23** (s, 1H, CHO), 6,69 bis 7,71 (19H) (Ph)

$^{119}Sn$ -NMR (186 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) =:  **$-113,11$**

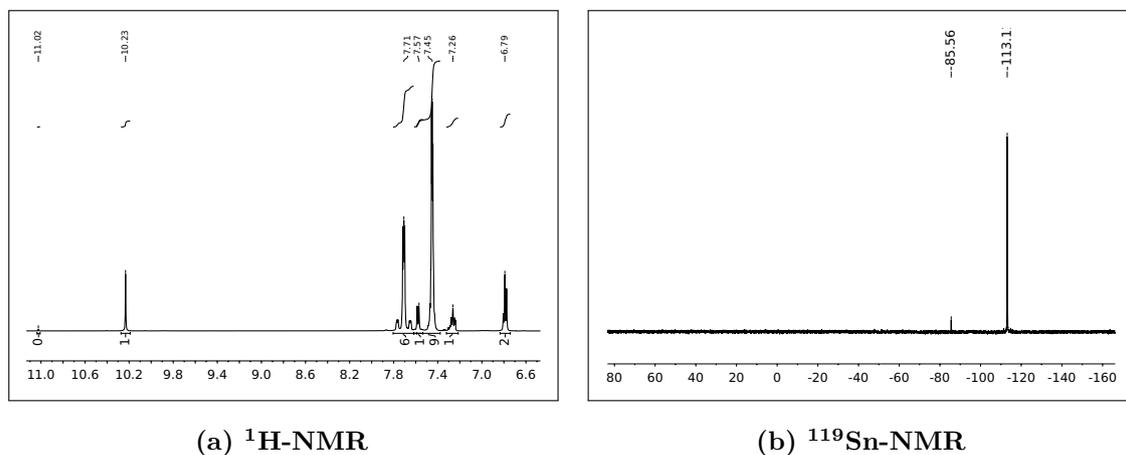


Abbildung 5.34: NMR-Spektren von  $Ph_3SnSA$  in  $CDCl_3$

## 6 Quantenmechanische und topologische Rechnungen zur Bestimmung von IR-/UV- und molekularen sowie strukturellen Parametern

Für eine bessere Bewertung der Ergebnisse der Analysen der synthetisierten Verbindungen und ein tieferes Verständnis der dreidimensionalen Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Moleküle und Kristallstrukturen wurden die notwendigen Parameter mit verschiedenen Methoden der theoretischen Chemie simuliert, um sie mit den experimentellen Daten zu vergleichen.

Dabei kamen einerseits topologische Methoden zur Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen und andererseits quantenmechanische Methoden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>112-114</sup> für die Untersuchungen der molekularen und elektronischen Strukturen zum Einsatz.

### 6.1 Konventionelle quantenmechanische Rechnungen in der Gasphase

Im Rahmen dieser Arbeit wurden quantenmechanische Rechnungen in der Gasphase auf DFT-Niveau durchgeführt.

#### 6.1.1 Software

Für die quantenmechanische Rechnungen in der Gasphase wurde das Programmpaket *Gaussian* in den Versionen *Gaussian 03*, Revision E.01<sup>115</sup> und *Gaussian 09*, Revision B.01<sup>116</sup> benutzt. Diese wurden auf den Rechenclustern der Universität compiliert und verwendet. *Gaussian 03* lief dabei auf der „Galaxy“\* und *Gaussian 09* auf der „IBM-575“†.

Zur Erstellung der Abbildungen der Molekülstrukturen wurde *XYZViewer*<sup>117</sup> und für die IR-Spektren *gnuplot*<sup>100</sup> (via *epslatex*) verwendet.

\* <http://www.itz.uni-halle.de/dienstleistungen/hpc/galaxy/>

† [http://www.itz.uni-halle.de/dienstleistungen/hpc/61458\\_2447048/](http://www.itz.uni-halle.de/dienstleistungen/hpc/61458_2447048/)

---

## 6.1.2 Funktional

Die Wahl des Funktionals fiel auf das **B3LYP**-Hybridfunktional<sup>118</sup> wie es in Gaussian implementiert wurde. Dieses gut charakterisierte und evaluierte Funktional ist hervorragend sowohl für rein organische Moleküle als auch Komplexe geeignet und stellt einen guten Kompromiss zwischen Zuverlässigkeit und Ressourceneffizienz für die Zwecke dieser Arbeit dar.

## 6.1.3 Basissätze

Als Basissatz wurde - insofern nicht anders angegeben - **6-31G(d,p)** für die Leichtatome (**H,C,N,O,P**) gewählt. Im Falle schwerer Atome (**Sn,Cu**) wurde auf **SDD** für Pseudopotential und restlichen Basissatz zurückgegriffen.

## 6.1.4 IR-Spektren

Es wurde die Gleichgewichtsgeometrie der Moleküle in der Gasphase bestimmt und das theoretische IR-Spektrum aus den Kraftkonstanten der Normalschwingungen berechnet. Da mit Rechnungen in der Gasphase nicht die spezifischen Interaktionen der mit Nachbarmolekülen wie sie im Festkörper auftreten berücksichtigt werden und im Rahmen dieser Arbeit nur mit der der Näherung des harmonischen Oszillators gearbeitet wurde, lassen die theoretischen IR-Spektren lediglich qualitative Vergleiche zu den gemessenen Infrarotspektren zu.

Es fiel auf, dass ein Großteil der Banden im für diese Arbeit relevanten Bereich Carbonylschwingungen nicht von isolierten funktionellen Gruppen verursacht werden, sondern oftmals kombinierte Schwingungen mehrere Strukturfragmente wie z.B.  $\nu(\text{C}=\text{N})$  und  $\delta(\text{Ring})$  sind.

## 6.2 Rechnungen unter periodischen Randbedingungen

Um den intermolekularen Wechselwirkungen in Kristallen Rechnung zu tragen, wurden die Möglichkeiten von quantenmechanischen Berechnungen unter periodischen Randbedingungen genutzt. Der wesentliche Unterschied zu konventionellen DFT-Rechnungen besteht in der Verwendung periodischer Basisfunktionen anstatt gauss-förmiger Basisfunktionen. Hierfür eignen sich die sogenannten plane waves ( $e^{i\cdot k\vec{r}}$ ) als Basissätze:

$$\psi(k, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c(k + \vec{G}) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (6.1)$$

---

$k$  = Wellenvektor,  $\vec{G}$  = reziproker Gittervektor,  $c$  = Koeffizient,  $\Omega$  = Zellvolumen

Durch die Periodizität von *plane waves* eignen sich diese hervorragend zum Durchführen von Rechnungen in periodischen Systemen wie Kristallen.

### 6.2.1 Software

*Quantum Espresso*<sup>119</sup> ist eine OpenSource Software Suite zum Durchführen von quantenmechanischen Rechnungen mit *plane wave*-Basissätzen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurde die von der Arbeitsgruppe Johnson modifizierte Version 4.3.2\* der Software mit integriertem Exchange-hole Dipole Moment (XDM)<sup>120</sup>-Code verwendet.<sup>121</sup>

Als Konvergenzkriterium für die totale Energie bei Self Consistent Field (SCF)-Rechnungen wurden  $10^{-6}$  a.u. und im Falle von Zellrelaxationen (bei 0,001 kbar) zusätzlich ein Konvergenzkriterium von 0,1 kbar für den Druck festgelegt.

### 6.2.2 Funktionale

Das in *Quantum Espresso* implementierte van-der-Waals-Dichtefunktional (vdW-DF) stellt den Versuch dar, die mangelnde Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) durch Local Density Approximation (LDA)-Methoden zu verbessern. Diese Wechselwirkungen sind von immenser Bedeutung für die Berechnungen in molekularen Kristallen. Auch wenn sich mit diesem Funktional eine Verbesserung der optimierten Geometrien erzielen lässt, sind die Ergebnisse nicht optimal. So werden Gitterparameter stets als zu groß ermittelt.<sup>122</sup>

Im Jahre 2012 wurde die XDM-Methode für Pseudopotential/*plane wave*-Rechnungen implementiert.<sup>121</sup> Damit wird die Dispersionswechselwirkung von Neutralteilchen auf der Basis der elektrostatischen Wechselwirkung ihrer Elektronen und ihren Austauschkorrelationslöchern berechnet. Dies führt insbesondere unter Verwendung des **PW86**-Funktionals<sup>123</sup> auch im Bereich schwacher Wechselwirkungen zu sehr guten Ergebnissen.<sup>124</sup>

### 6.2.3 Pseudopotentiale und Cutoffs

Aus Gründen der Effizienz werden *plane-wave*-Rechnungen fast ausschließlich mit Pseudopotentialen durchgeführt. Dafür wurden entsprechend der Empfehlung<sup>124</sup> Pseudopotentiale mittels der Projector-Augmented Wave (PAW)-Methode<sup>125</sup> unter Zuhilfenahme der *pslibrary*<sup>126</sup> und unter Verwendung des Funktionals **PW86** generiert.

---

\* <http://gatsby.ucmerced.edu/wiki/Qe-xdm>

Die Größe des verwendeten Basissatzes kann mithilfe zweier Cutoffs festgelegt werden. Der Cutoff für die kinetische Energie der Wellenfunktionen  $E_{kin}$  legt letztendlich die Anzahl der *plane-waves* fest, mit denen der Basissatz generiert wird.

Um den besten Kompromiss aus Genauigkeit und Rechenzeit zu finden, wurden Konvergenztests zum Auffinden geeigneter Cutoffs  $E_{kin}$  durchgeführt. Dazu wurden SCF-Rechnungen der beiden Polymorphe von  $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSnPh}_3$  ([**15**]) bei verschiedenen Paaren ([30 Ry, 31 Ry], [50 Ry, 51 Ry], [70 Ry, 71 Ry]) von benachbarten Cutoffs durchgeführt und die Energien ermittelt. Anschließend wurden die Energiedifferenzen innerhalb dieser Paare pro Polymorph berechnet ( $\Delta E_{[15\alpha]}$  bzw.  $\Delta E_{[15\beta]}$ ) und dann der Unterschied jener Differenzen von einem Polymorph zum anderen ermittelt:  $\Delta\Delta E = \Delta E_{[15\alpha]} - \Delta E_{[15\beta]}$ .

$E_{kin}$ [Ry]	$E_{[15\alpha]}$ [Ry]	$\Delta E_{[15\alpha]}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$E_{[15\beta]}$ [Ry]	$\Delta E_{[15\beta]}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\Delta E$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
30	-5748,21483525		-5802,46633450		
31	-5765,92452568	-5812,10	-5802,93303394	-153,16	-5658,93
50	-5804,10135556		-5804,19148879		
51	-5804,10773304	-2,09	-5804,19728184	-1,90	-0,19
70	-5804,19546507		-5804,28537286		
71	-5804,19794695	-0,81	-5804,28769600	-0,76	-0,05

**Tabelle 6.1:** Konvergenztests für  $E_{kin}$ , Ergebnisse der SCF-Rechnungen

Man sieht in Tabelle **6.1** dass die Differenzen  $\Delta\Delta E$  erheblich besser konvergieren als die Absolutenergiewerte der einzelnen Polymorphe ( $E_{[15\alpha]}$  bzw.  $E_{[15\beta]}$ ). Da es im Rahmen dieser Arbeit um Vergleiche polymorpher Strukturen miteinander und damit also um  $\Delta\Delta E$  geht, ist die Genauigkeit bei einem Cutoff von 50 Ry mit 0,19 kJ mol<sup>-1</sup> pro Ry ausreichend genau und alle weiteren Rechnungen wurden mit diesem Cutoff durchgeführt.

Der Cutoff für Ladungsdichte und -potential wurden als Vierfaches von  $E_{kin}$  gewählt.\*<sup>127</sup>

## 6.2.4 Grid

Für Berechnungen in molekularen Kristallen ist die Betrachtung des  $\Gamma$ -Punkts ( $k = (0, 0, 0)$ , das Zentrum der ersten Brillouin-Zone) ausreichend, so dass dieser bei allen Berechnungen für die Diskretisierung der Brillouin-Zone gewählt wurde.

\* Im Rahmen der Konvergenztests wurden höhere Multiplikatoren getestet, die aber keine signifikanten Verbesserungen der Energiedifferenzen zwischen zwei beispielhaft gewählten polymorphen Strukturen ergaben.

---

## 6.3 Topologische Methoden

Mit topologische Methoden können Moleküloberflächen ausgehend von Elektronendichteprofil und -verteilung und deren Eigenschaften berechnet werden. Die benötigten Elektronendichten können entweder quantenmechanisch (z.B. aus SCF-Rechnungen), promolekular (aus der Summe der kugelförmigen an den jeweiligen Atompositionen lokalisierten Ladungsdichten der Atome) oder aus Röntgenbeugungsexperimenten gewonnen werden.

Für die einfachen, qualitativen Betrachtungen in dieser Arbeit wurden promolekulare Dichten verwendet, welche für eine gegebene dreidimensionale Anordnung von Atomen einfach und schnell zu berechnen sind.

### 6.3.1 Non Covalent Interactions

**Theorie** Die Basis der NCI ist der Reduced Density Gradient (RDG) der Elektronendichte ( $\rho$ ):

$$rdg = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (6.2)$$

Diese dimensionslose Größe beschreibt die Abweichungen der Elektronendichte von der eines homogenen Elektronengas.<sup>128</sup>

Trägt man  $rdg$  gegen die Elektronendichte  $\rho$  auf, kann man intramolekulare Wechselwirkungen nicht-kovalenter Art (niedrige Elektronendichte  $\rho$ , niedriger Gradient  $rdg$ ) identifizieren. Das Vorzeichen des zweiten Eigenwerts  $\lambda_2$  der Elektronendichte-Hess-Matrix erlaubt außerdem die Wechselwirkungen nach ihrem Typ (bindend, nicht-bindend) zu charakterisieren.<sup>129</sup>

Erzeugt man Isoflächen auf Basis des Gradienten  $rdg$  und färbt diese mit diesem Vorzeichen von  $\lambda_2$  (Natur der Wechselwirkung) und der zugehörigen Elektronendichte an jenem Ort (= Stärke der Wechselwirkung) ein, sind quantitative Aussagen zu den schwachen Wechselwirkungen möglich.

**Software** Die NCI-Analysen wurden mit der Software *ncipLOT*,<sup>130</sup> Version 3.0, durchgeführt. Es wurde von den Ergebnissen der Rönteneinkristallstrukturanalysen ausgegangen, in welchen mittels *Mercury*<sup>131</sup> die Wasserstoffbindungsängen normalisiert wurden.

In *Diamond*\* wurden jeweils ein komplettes Molekül und sowie die unmittelbare Umgebung des gewählten Moleküls in der Kristallstruktur ausgeschnitten<sup>†</sup> und als *xyz*-Files abgespeichert. Diese beiden *xyz*-Files wurden dann in unter Verwendung des Keywords LIGAND mit *ncipLOT* auf ihre Wechselwirkungen miteinander untersucht.

---

\* Version 3.2, Crystal Impact † „fill fixed spheres directly“ mit 400 pm Radius, anschließend zwei Mal den Befehl „fill coordination spheres directly“

**Darstellungen** Die Ergebnisse wurden mit *VMD* 1.9.1<sup>132</sup> visualisiert. Dabei wurden Molekül und Molekülumgebung jeweils unterschiedlich (Ball-and-Stick resp. Stick-only) dargestellt.

### 6.3.2 Hirshfeld-Oberflächen

Eine zweite Variante der Visualisierung intermolekularer Wechselwirkungen ist die Untersuchung von Hirshfeld-Oberflächen<sup>82,133</sup> in Kristallen. Diese begrenzen das Raummolumen eines Moleküls (in einem Kristall) in dessen Inneren die eigene Elektronendichte  $\rho_{promolecule}(r)$  über jene der Nachbarmoleküle  $\rho_{procrystal}(r)$  dominiert ( $w > 0.5$ ):

$$w(r) = \frac{\rho_{promolecule}(r)}{\rho_{procrystal}(r)}$$

wobei diese Elektronendichten die Summe der entsprechenden Elektronendichten der Atome darstellen:

$$\rho_{promolecule}(r) = \sum_{A \in molecule} \rho_A(r) \quad \text{und} \quad \rho_{procrystal}(r) = \sum_{A \in crystal} \rho_A(r)$$

Auf die so gewonnenen Isooberflächen können verschiedene Eigenschaften abgebildet werden.<sup>134</sup> Normalerweise wird der normalisierte Kontaktabstand  $d_{norm}$  verwendet, welcher die Summe der Distanzen der Oberfläche zum nächsten Atom außerhalb ( $d_e$ ) und innerhalb ( $d_i$ ) eben jener Oberfläche darstellt. Das Ganze wird auf die zugehörigen van-der-Waals-Radien  $r_e^{vdW}$  und  $r_i^{vdW}$  normiert und Werte von  $d_{norm} < 0$  entsprechen sogar quantitativ<sup>135</sup> attraktiven Wechselwirkungen, welche mit einem rotem Farbton auf der Isooberfläche dargestellt werden.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Die beiden Distanzen  $d_e$  und  $d_i$  bezeichnen auch die Achsen in den Hirshfeld *Fingerprint Plots*.<sup>136</sup> Darin wird für jedes ( $d_e, d_i$ )-Paar die relative Fläche, welche Punkte mit diesen Werten auf der Isooberfläche ausmachen, als Farbcode dargestellt. Es ergeben sich Diagramme, in welchen man die verschiedenen Wechselwirkungen in verschiedenen Regionen findet. So sind z.B. symmetrische Wechselwirkungen wie z.B. H...H-Kontakte auf der Diagonalen zu finden, während nicht symmetrische Wechselwirkungen wie z.B. C(H)... $\pi$  eher zu den Flanken tendieren.

Insgesamt bieten diese Plots eine gute Möglichkeit zur Untersuchung polymorpher Verbindungen, bei denen die Unterschiede im komplexen Netzwerk der schwachen Wechselwirkungen liegen.<sup>137</sup>

---

**Software** Die Hirshfeld-Surface- und Fingerprint-Plots wurden mittels der Software *CrystalExplorer*,<sup>138</sup> Version 3.1, angefertigt.

## Einheiten

Es wurden die folgenden empfohlenen<sup>139,140</sup> Umrechnungsfaktoren verwendet (Tabelle 6.2):

	$\text{kJ mol}^{-1}$
Hartree (Ha)	2625,5
Ryberg (Ry)	1312,74969974506

**Tabelle 6.2:** Umrechnungsfaktoren für Energieeinheiten

## 6.4 Ergebnisse

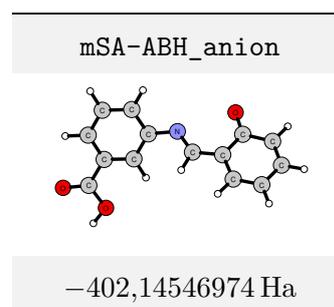
In der jeweils ersten Zeile der folgenden Unterkapitel sind die jeweiligen Bezeichner der zugehörigen Input- und Output-Files angegeben und auf der DVD zu den entsprechenden Ordnern verlinkt.

### **Cu(SA-*m*ABH)<sub>2</sub> [1]**

 S. 11  S. 65  S. 122

#### **Gaussian: CuSAmABH2**

**Geometrie** Die oktaedrische Koordination des Kupfers in der Kristallstruktur von [1] wird durch den polymeren Charakter der Verbindung erzeugt und ist keiner konventionellen Gasphasenrechnung zugänglich, da in diesen nur isolierte Moleküle simuliert werden können. Via konventioneller DFT-Rechnung wird eine stabile eine Tetraederkonfiguration gefunden. Es wurde mit einer Gesamtspinnultiplizität von 2 (Dublett), sowie SDD als Basissatz und effektives Kernpotential für das Kupferatom gerechnet.



**IR** Da die intermolekularen Wasserstoffbrücken in Rahmen von Gasphasenrechnungen nicht adäquat berücksichtigt werden können, wurde für die Simulation eines Vergleichsspektrums (siehe Abb. 5.2 auf S. 65) auf einen einzelnen Liganden *m*SA-ABH<sup>-</sup> zurückgegriffen.

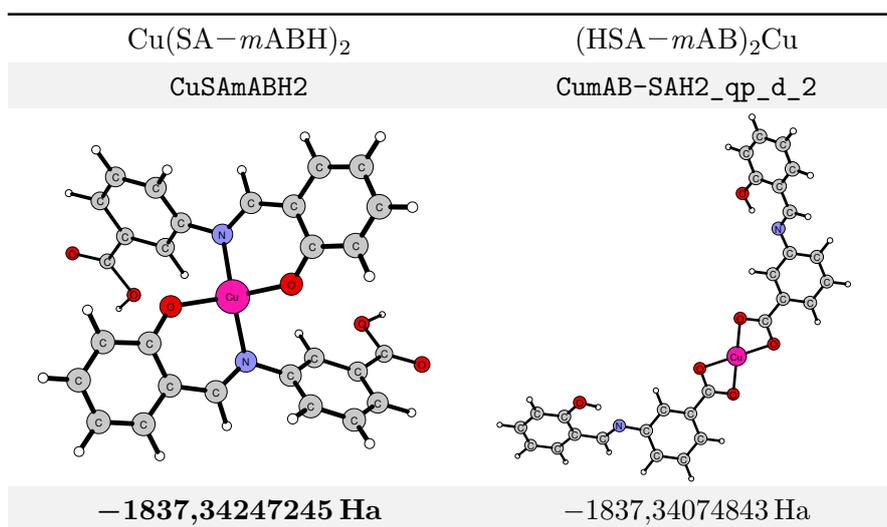


Abbildung 6.1: Energieberechnungen für  $\text{Cu}(\text{SA}-m\text{ABH})_2$  ([1])

**Koordinationsmodi** Zur Untermauerung der Vermutung dass die Koordination an der Schiffische Base-Funktion gegenüber der Koordination an der Carbonatfunktion begünstigt ist, wurde letztere Konfiguration ebenfalls berechnet (Abb. 6.1). Der SB-koordinierte Komplex ist  $4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ \* stabiler als das Carboxylat-koordinierte Analogon.

### HSA-mABOH [2]

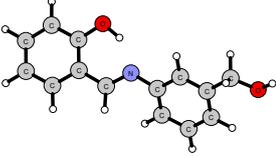
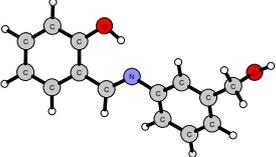
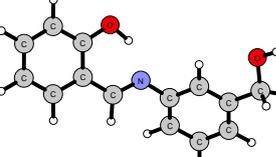
📖 S. 14 🖋️ S. 66 👑 S. 123

Gaussian: SAHmABOH NCIPLLOT: i2t0760

**Geometrie** Um den stark ausgelenkten Diederwinkel der  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ -Gruppe ( $\angle[\text{C4}-\text{C3}-\text{C7}-\text{O1}] = 76,7(2)^\circ$ ) in der Kristallstruktur zu untersuchen, wurde die Molekülstruktur ausgehend von der Geometrie aus der Röntgenstrukturanalyse in der Gasphase optimiert (Tabelle 6.3a). Dann wurde der Diederwinkel auf dem Wert aus der Röntgenstrukturanalyse ( $76,7^\circ$ ) eingefroren und erneut geometrieoptimiert (Tabelle 6.3b). Die Differenz der beiden Energien beträgt  $3,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zusätzlich wurde die Struktur ausgehend vom umgekehrten Diederwinkel optimiert ( $160^\circ$ ) um sicher zu stellen, dass die in 6.3a gefundene Konfiguration auch wirklich das globale Energieminimum darstellt (Tabelle 6.3c).

**NCI** Um die großflächige  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zu analysieren, wurden die NCI-Wechselwirkungen zweier entsprechend benachbarten Moleküle berechnet und in Abb. 2.5b auf S. 15 visualisiert.

\*  $(-1837,34247245 \text{ Ha} - (-1837,34074843 \text{ Ha})) * 2625,5 \text{ kJ/mol/Ha}$  † Teiloptimierung mit festgehaltenem Diederwinkel

a	b	c
i2t0760n_0	i2t0760n_0_d76.7_frozen	i2t0760n_0_d160
		
-746,53118139 Ha	-746,52982625 Ha	-746,53088399 Ha
21,4°	76,7° <sup>a</sup>	160,3°

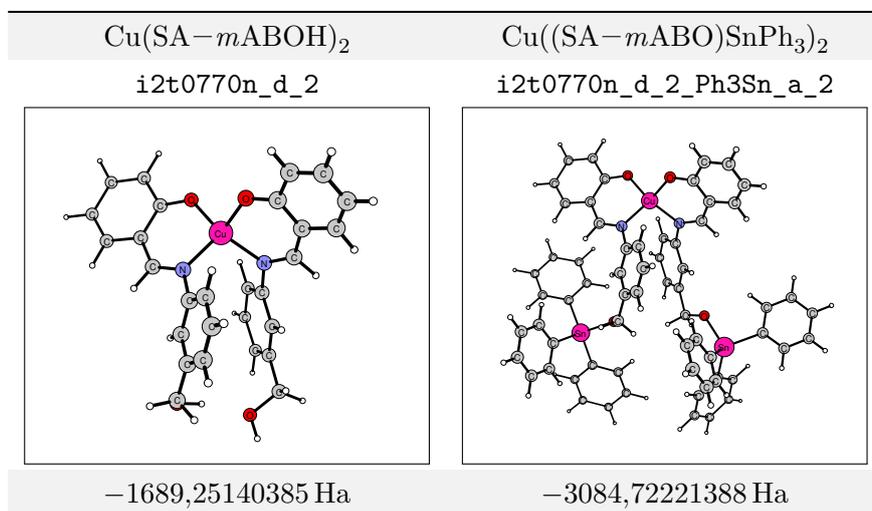
**Tabelle 6.3:** Energieberechnungen für die verschiedenen Torsionswinkel  $\varphi$ [C-C-C-O] in HSA-*m*ABOH ([2])

### Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> [3]

📖 S. 15 🖋️ S. 69 🏠 S. 125

Gaussian: CuSAmABOH2 NCI PLOT: i2t0770

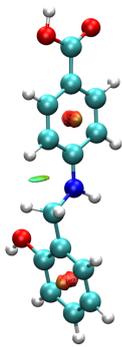
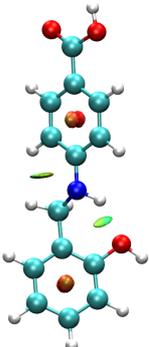
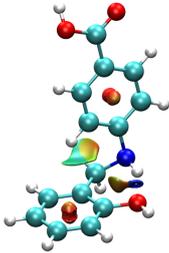
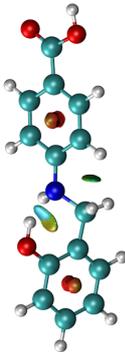
**IR** Die Geometrieoptimierung als Dublett mit anschließender Frequenzierung von Cu(SA-*m*ABOH)<sub>2</sub> verlief unter weitestgehender Aufrechterhaltung der Komplexgeometrie der Kristallstruktur und das zugehörige IR-Spektrum findet sich in Abb. 5.8 auf S. 69. Anschließend wurden die OH-Gruppen durch OSnPh<sub>3</sub>-Reste ausgetauscht und der gewonnene Komplex optimiert und frequenziert, um als Vergleichsspektrum in Abb. 5.9 auf S. 70 zu dienen.



**NCI** Um die Wechselwirkungen der beiden Liganden untereinander zu studieren, wurde eine intramolekulare NCI-Berechnung mit der Komplexgeometrie des Komplexes aus der Röntgenstruktur angefertigt (siehe Abb. 2.6b auf S. 16).

Gaussian: HsbH NCIPLLOT: ipds3747

**Geometrie** In der Annahme, dass die stabilste Molekülgeometrie eine intramolekulare Wasserstoffbrücke enthielte, wurden die verschiedenen möglichen Konfigurationen aufgestellt und ihre Geometrien vollständig relaxiert. Es ergaben sich drei lokale Minima auf der Energiepotentialhyperfläche, welche in Tabelle 6.4 mit den zugehörigen Energien und den NCI-Plots der intramolekularen Wechselwirkungen aufgeführt sind. Das stabilste Isomer ist eines mit einer N(H) ... O-Wasserstoffbrücke. Es ist um  $15,65 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler als die Verbindung ohne intramolekulare Wasserstoffbrücke.

	gau304a	gau303a	gau304c	gau304b
				
	-821,78425835 Ha	-821,78482842 Ha	<b>-821,78567639 Ha</b>	-821,721761 Ha
HBB	-	N(H) ... O <sup>a</sup>	N(H) ... O	O(H) ... N

**Tabelle 6.4:** Geometrieoptimierungen für die verschiedenen Wasserstoffbrücken (HBB) in Hsa-mabH ([4])

**IR** Außerdem wurden für verschiedene plausible dimere Formen die Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen durchgeführt, um die daraus ermittelten IR-Spektren mit den gemessenen Spektren zu vergleichen. Die optimierten Geometrien sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

**NCI** Um die großflächigen Wechselwirkungen von Hsa-mabH darzustellen, wurden die NCI-Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner näheren Umgebung berechnet und in Abb. 2.9b auf S. 18 dargestellt.

<sup>‡</sup> Die Wechselwirkung ist im Vergleich zu 304c nur schwach attraktiv

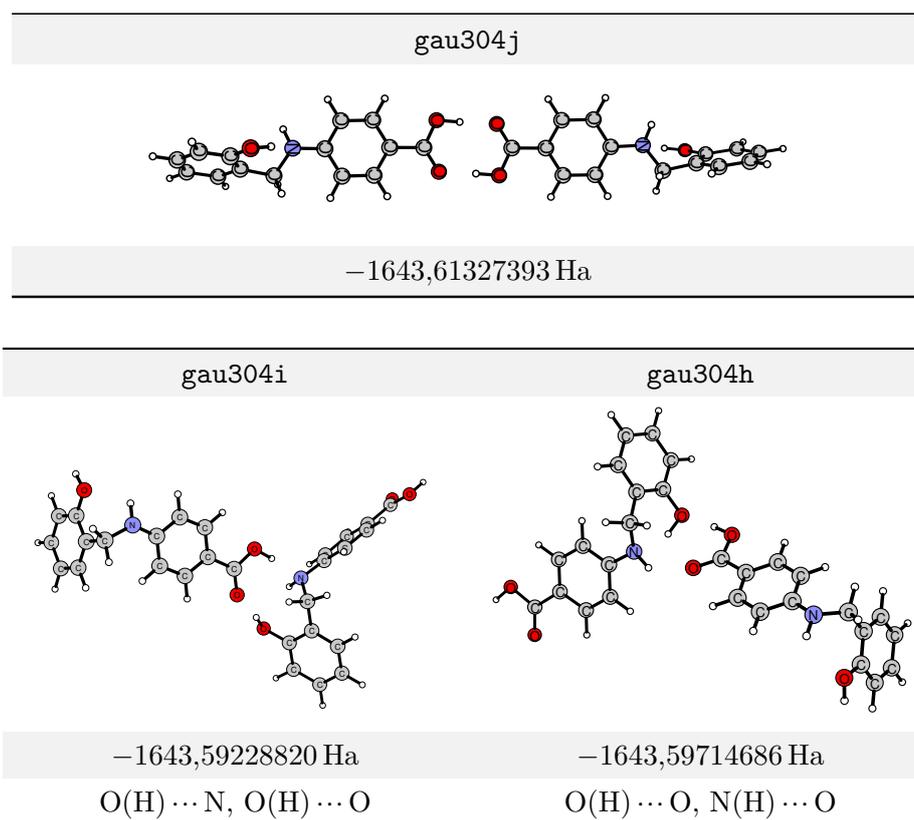


Tabelle 6.5: Dimere von Hsa-*mabH* ([4])

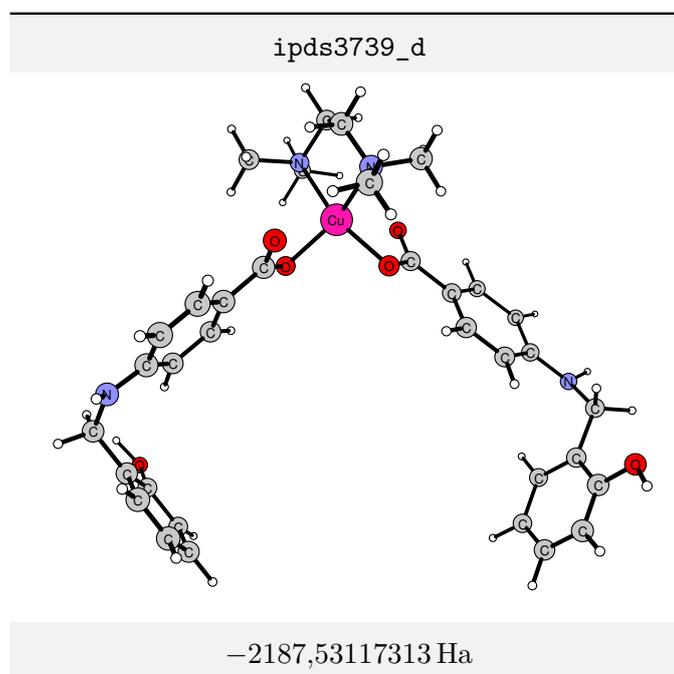
### (Hsa-*mab*)<sub>2</sub>Cu(*tmeda*) [5]

📖 S. 19 🖋️ S. 71 👑 S. 128

Gaussian: Hsb2Cutmeda NCIPLLOT: ipds3739

**IR** Die für die Frequenzierung geometrieoptimierte Struktur behält den recht großen Diederwinkel um die Amino-Gruppe des freien Liganden bei ( $\angle[\text{C-N-C-C}] = 66,68^\circ$ ), der somit nicht auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

**NCI** Eine NCI-Untersuchung der Wechselwirkung der Methylgruppe des TMEDA-Liganden mit den drei ihn umgebenden Phenylgruppen offenbarte die in Abb. 2.11b auf S. 20 gezeigten C(H) ...  $\pi$ -Brücken.



---

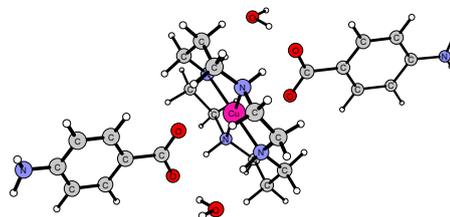
 **$[(pAB)_2Cu(cyclam)] \cdot 2 H_2O$  [7]**

📖 S. 31 🧪 S. 76 👑 S. 133

**Gaussian:** pAB2Cucyclam

**IR** Für den Vergleich der IR-Spektren und zur Bestätigung des Koordinationsmodus wurde ein Komplex mit den beiden wasserstoffbrückengebundenen Wassermolekülen einer Gasphasenoptimierung zugeführt. Die Struktur blieb erhalten und optimierte sich zur nebenstehenden Geometrie.

ipds3151\_d\_3



–1916,05646953 Ha

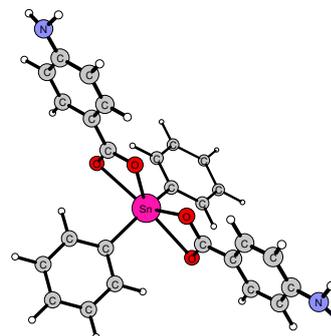
 **$[(pAB)_2(MeOH)SnPh_2] \cdot 2 MeOH$  [8]**

📖 S. 32 🧪 S. 77 👑 S. 134

**Gaussian:** pAB2SnPh2 **NCIPLLOT:** ipds3306

**IR** Als Modellverbindungen zum Berechnen des Infrarotspektrums für [8] wurde der entsprechende Komplex ohne Methanolliganden und -solvens aus der Kristallstruktur herausgeschnitten, geometrieoptimiert und einer Frequenzanalyse zugeführt.

ipds3306n\_noMeOH



–1417,87388289 Ha

**NCI** Zur Untersuchung der Wasserstoffbrücken der Aminogruppe um N1 wurden dessen Wechselwirkungen mit dem benachbarten Phenylsystem und der Carboxylatgruppe berechnet. Das Ergebnis in Abb. 3.4b auf S. 34 dargestellt.

Neben der diskutierten  $[N1(H2) \cdots O3]$  und der  $N1(H1) \cdots \pi$  sieht man noch Reste einer C(H)-N-Wechselwirkung und C(H)-(H)C-Wechselwirkungen.

**HacacNH<sub>3</sub>Cl [9]**

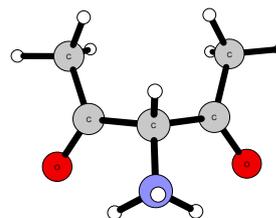
📖 S. 35 🧪 S. 78 👑 S. 137

**Gaussian:** acacNH3Cl **NCIPLLOT:** ipds3380

**NCI** Die Analyse der Wasserstoffbrücken unter Beteiligung des Chlorid-Anions geschah durch Inspektion der Wechselwirkungen desselben mit seiner Umgebung.

**IR** Um ein Vergleichsspektrum für die IR-Spektroskopie für  $\text{HacacNH}_3\text{Cl}$  zu berechnen, wurde das Kation  $\text{HacacNH}_3^+$  geometrieoptimiert und frequenziert. In einem ersten Schritt ergab sich eine Struktur mit einer imaginären Frequenz für Rotationen der Methylgruppen so dass unter Auslenkung derselben und Optimierung mit Starttrichtung gemäß eben dieser Bewegung (*Gaussian* Keyword `calcfc`) erneut relaxiert werden musste.

ipds3380\_cation\_b



-401,52815987 Ha

## (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin [10]

📖 S. 36 🖋️ S. 79 🏠 S. 138

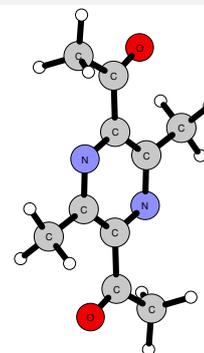
**Gaussian:** acacNH2dimer

**Geometrie** Aufgrund der schlechten Qualität der Röntgenstruktur, sollte anhand der in der Gasphase optimierten Strukturen die Entscheidung getroffen werden, ob die oxidierte oder die reduzierte Form des Dimers vorliegt. Dazu wurde der Ausschnitt der Kristallstruktur entsprechend mit (reduzierte Form) oder ohne (oxidierte Form) zusätzlichen Wasserstoff am  $\alpha$ -Carbonyl Kohlenstoffatom **C1** geometrieoptimiert.

Für die oxidierte Form ergab sich dabei von der Molekülgeometrie im Kristall ausgehend eine Erhöhung der Punktgruppensymmetrie des Moleküls von  $C_i$  auf  $C_{2h}$  durch Eindrehen der Acetylgruppe in die Molekülebene\* (siehe nebenstehende Abbildung).

Bei der Optimierung der reduzierten Form wurden verschiedene Isomere berücksichtigt. Neben einem zentrosymmetrischen Isomer mit cis-ständigen (R,S) Wasserstoffatomen an den die Acetylgruppen tragenden Ringkohlenstoffatomen, wurden mehrere lokale Minima für die trans-ständige (R,R bzw. S,S) Struktur gefunden. Neben einer  $C_2$ -symmetrischen Geometrie existiert eine dieser gegenüber stabilere nicht symmetrische Verbindung, sowie eine durch einen intramolekulare  $\text{C(H)} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke nochmals erheblich stabilisierte Struktur.

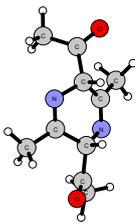
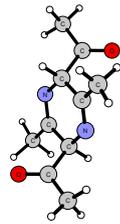
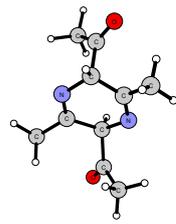
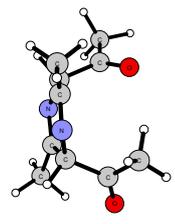
s1194



$C_{2h}$

-648,268671498 Ha

\* Suche nach Punktgruppen höherer Ordnung mittels GaussView<sup>141</sup> und Standard-Toleranz (default)

cis, $C_2$	trans, $C_i$	trans	trans, C(H) ... O
gau190a_cisCH	gau190a_transCH_i	acacNH2dim_CH_a	acacNH2dim_CH_d_C2
			
-649,440172724 Ha	-649,439851574 Ha	-649,440523284 Ha	<b>-649,444147497 Ha</b>

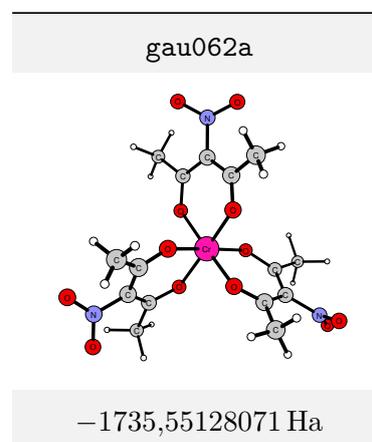
**Tabelle 6.6:** Ergebnisse der Geometrieoptimierung der reduzierten Formen von (HacacNH<sub>2</sub>)-Pyrazin

### [Cr(acacNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] [11]

📖 S. 38 🧪 S. 80 👤 S. 139

**Gaussian:** CracacNO2 **NCIPLLOT:** ipds3350

**Geometrie, IR** Ausgehend von der Molekülstruktur [11]s, ergab die Geometrieoptimierung in der Gasphase eine wesentlich symmetrischere Struktur mit der gleichen Geometrie der drei Liganden. Das erklärt auch das wesentlich linienärmere IR-Spektrum im Vergleich zur gemessenen Substanz (siehe Abb. 5.20 auf S. 81). Als Basissatz für Chrom wurde LANL2DZ verwendet und als Multiplizität das für einen d<sup>3</sup>-Cr(III) high-spin Oktaederkomplex zu erwartende Quartett gewählt\*.



**NCI** Es wurden NCI-Plots der Umgebungen von drei CH<sub>3</sub>- sowie der drei NO<sub>2</sub>-Gruppen berechnet, um die Existenz gerichteter Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) zu untersuchen. Die diskutierten Wechselwirkungen wurden in den entstandenen Grafiken (siehe Seite 40) markiert.

### N<sub>3</sub>-mABH

🧪 S. 82

**Gaussian:** N3-ABH

**IR** Zu Berechnung des IR-Spektrums in Abb. 5.21 auf S. 83 wurde das Carbonsäuredimer R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) geometrieoptimiert und frequenziert (siehe Abb. 6.2).

\* Es wurde außerdem die unwahrscheinliche Low-Spin-Variante (Dublett, gau061a) berechnet, die mit -1735,48296188 Hartree eine deutlich höhere Energie aufweist.

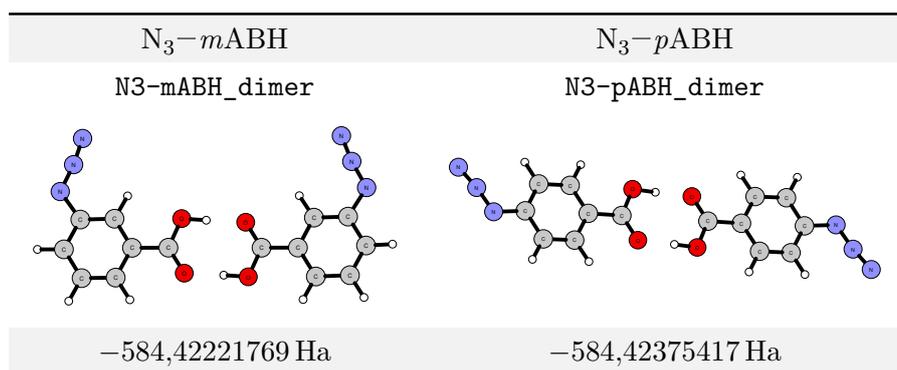


Abbildung 6.2: Dimer-Geometrien von  $N_3$ -*m*ABH und  $N_3$ -*p*ABH

### $N_3$ -*p*ABH

 S. 83

Gaussian: N3-ABH

**IR** In Analogie zu  $N_3$ -*m*ABH wurde für  $N_3$ -*p*ABH Carbonsäuredimer  $R_2^2(8)$  geometrieoptimiert und frequenziert (siehe Abb. 6.2).

### $Ph_3P$ -*m*ABH [12]

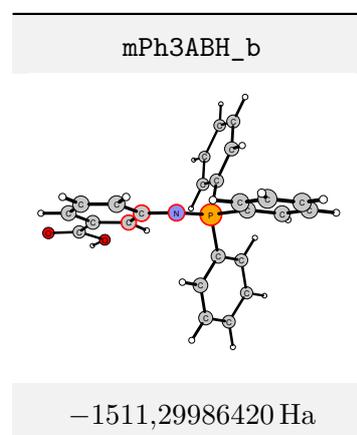
 S. 42  S. 84  S. 140

Gaussian: mPh3PABH NCIPLLOT: i2t0491 NCIPLLOT: i2t0511

QE: i2t0491 QE: i2t0511

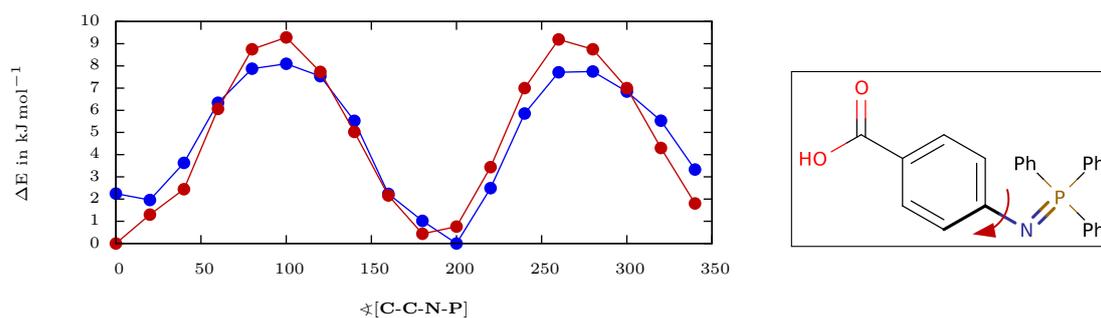
**Geometrie** Die Geometrieoptimierung ausgehend vom Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigte oszillierendes Verhalten mit einer imaginären Frequenz für die Rotation einer der Phenylgruppen. Die Ausgangsgeometrie wurde dementsprechend etwas verändert und die Optimierung von neuem gestartet. Die anschließende Frequenzierung ergab keine imaginären Frequenzen mehr und taugte als Vergleichsspektrum in 5.23 auf S. 84.

Für den Scan über den Diederwinkel ( $\sphericalangle[C-C-N-P]$ , hervorgehoben in der nebenstehenden Abbildung) mussten die einzelnen Geometrien von Hand erzeugt und unter Fixierung des Diederwinkels\* teiloptimiert werden, da der automatische Scan† an der Überlappung der Phenylgruppen scheiterte (bzw. überflüssig hohe Barrieren erzeugte). Die Energien der einzelnen Konformationen sind in Abb. 6.3 aufgetragen.



**NCI** Es wurden die spezifischen Wechselwirkungen in der Umgebung der Carboxylatgruppe (insbesondere **O2**) untersucht. Dazu wurden alle Wasserstoffatome in einem

\* vermittelt „modredundant“, Option „F“<sup>142</sup> † modredundant, Option „S“<sup>142</sup>



**Abbildung 6.3:** Scans um den Diederwinkel  $\sphericalangle$ [C-C-N-P] in  $\text{Ph}_3\text{P-ABH}$ , **blau:**  $\text{Ph}_3\text{P-mABH}$ , **rot:**  $\text{Ph}_3\text{P-pABH}$ , Details siehe 6.4 auf S. 109

Umkreis von 400 pm einzeln in Wechselwirkung mit dem Aminobenzoatfragment gebracht. Die Darstellungen **3.15a** und **3.15b** enthalten die jeweils gesammelten Wechselwirkungen.\*

**QE** Für  $[\mathbf{12}\alpha]$  und  $[\mathbf{12}\beta]$  wurden komplette Optimierungen (im Falle von  $[\mathbf{12}\alpha]$  in drei Etappen) der Geometrien durchgeführt, um die Stabilität der Phasen zu prüfen. Auch wenn die Energien der optimierten Strukturen (siehe Tabelle 6.7) sehr nah beieinander liegen, handelt es sich um zwei verschiedene Minima auf der Potentialhyperfläche. Wie aus Tabelle 6.8 ersichtlich, sind die Unterschiede der Gitterparameter von gemessener und optimierter Struktur ebenfalls zu gering, um von einem versehentlichen Übergang zwischen den Phasen sprechen zu können.

	$E_{[\mathbf{12}\alpha]}$	$E_{[\mathbf{12}\beta]}$	$\Delta E [E_{[\mathbf{12}\beta]}-E_{[\mathbf{12}\alpha]}]$	$\Delta E$ in $\text{kJ mol}^{-1}$
XDM	-5254.63431567	-5254.63599067	0.001675	0.27

**Tabelle 6.7:** Energien für die Polymorphe von  $[\mathbf{12}]$  für die vollständig optimierten Strukturen

\* Die WW wurden einzeln für jedes H-Atom mit dem Sauerstoff untersucht, um eventuell irreführende WW der H-Atome untereinander zu vermeiden.

		Messung	XDM	$\Delta_{\text{XDM-Messung}}$
<b>[12<math>\alpha</math>]</b>	a	14.8406	14.60656	-0.23404
	b	14.8409	14.86884	0.02794
	c	18.0438	17.8667	-0.1771
	V	3974	3880.34058	-93.65942
<b>[12<math>\beta</math>]</b>	a	14.7606	14.54922	-0.21138
	b	15.2349	15.24145	0.00655
	c	17.8321	17.6502	-0.1819
	V	4010	3913.95773	-96.04227

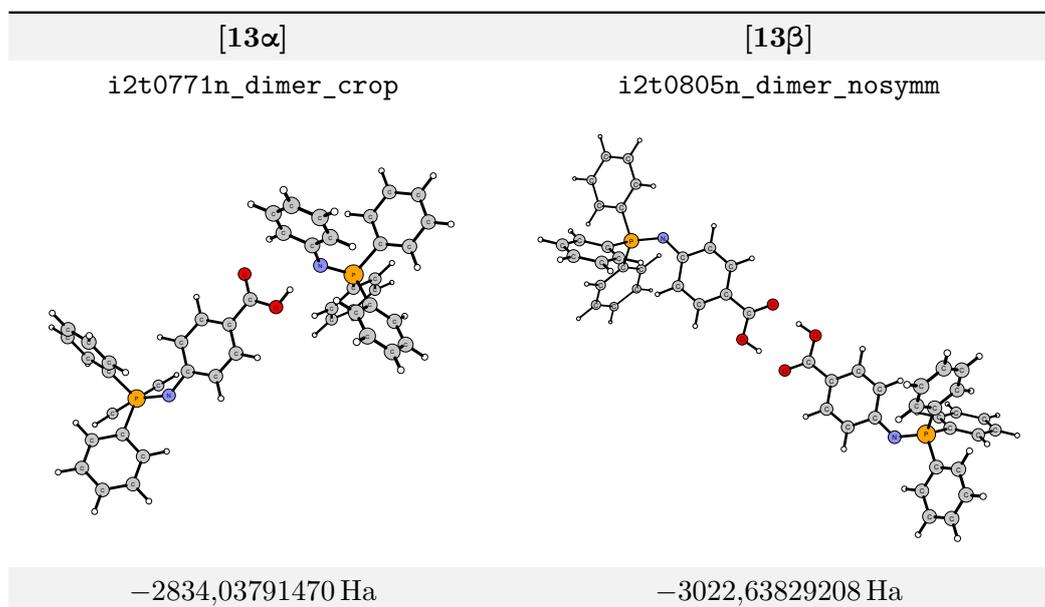
**Tabelle 6.8:** Geometriefaktoren für die Polymorphe von **[12]**, gemessen (siehe **7.4**) und optimiert (siehe Tabelle **6.7**)

### Ph<sub>3</sub>P–pABH **[13]**

📖 S. 46 🖋️ S. 86 🏠 S. 143

Gaussian: pPh3PABH NCIPLLOT: i2t0805 QE: i2t0771 QE: i2t0805

**IR** Um die Unterschiede der IR-Spektren der beiden Polymorphe **[13 $\alpha$ ]** und **[13 $\beta$ ]** von Ph<sub>3</sub>P–pABH besser zu verstehen, wurden die entsprechenden Dimer-Einheiten aus den Kristallstrukturen ausgeschnitten und geometrieoptimiert, sowie anschließend frequenziert. **[13 $\alpha$ ]** besitzt eine C<sub>1</sub><sup>1</sup>(8), deren Periodizität in diesen Gasphasenrechnungen nicht berücksichtigt werden kann. Daher wurde in diesem Fall die freie COOH-Gruppe des zweiten Moleküls durch ein Wasserstoffatom ersetzt, um den für die IR-Spektroskopie wichtigen Carbonylbereich frei von nicht-strukturelevanten Schwingungen zu halten.



**Abbildung 6.4:** Dimer-Geometrien von **[13 $\alpha$ ]** und **[13 $\beta$ ]**

**NCI** Unter den vielen untersuchten intermolekularen nicht-kovalenten Wechselwirkungen wurde die PQPE<sup>88</sup>-artige Wechselwirkung der Phenylsysteme zweier Moleküle des Polymorphs [13 $\beta$ ] untersucht und ist in Abb. 3.18c auf S. 47 dargestellt.

**QE** In den Tabellen 6.10 und 6.9 sind die Ergebnisse der vollständigen Geometrieoptimierungen mit *Quantum Espresso* dargestellt. Die Variationen der Gitterparameter sind ausreichend gering, um eine Transformation eines Polymorphs in einen anderen ausschließen zu können und [13 $\beta$ ] ist der mit 6,9 kJ mol<sup>-1</sup> thermodynamisch stabilere Polymorph von Ph<sub>3</sub>P-*p*ABH.

	[13 $\alpha$ ]			[13 $\beta$ ]		
	Messung	XDM	$\Delta_{\text{XDM-Messung}}$	Messung	XDM	$\Delta_{\text{XDM-Messung}}$
a	9.6304	9.61191	-0.01849	8.2548	8.1581	-0.0967
b	14.6949	14.74264	0.04774	17.0786	16.84431	-0.23429
c	16.3133	16.1435	-0.1698	16.2409	16.26676	0.02586
$\beta$	118.174	118.59714	0.42314	119.775	119.76234	-0.01266
V	2035.1	2008.54323	-26.55677	1987.4	1940.48094	-46.91906

**Tabelle 6.9:** Geometriefaktoren für [13 $\alpha$ ], gemessen und geometrieoptimiert

	[13 $\alpha$ ]	[13 $\beta$ ]	$\Delta E$ (E <sub>[13<math>\beta</math>]</sub> -E <sub>[13<math>\alpha</math>]</sub> )	$\Delta E$ in kJ mol <sup>-1</sup>
XDM	-2627.34116797	-2627.36217253	0.02100456	6.89

**Tabelle 6.10:** Energien für die Polymorphe von [13] für die vollständig optimierten Strukturen

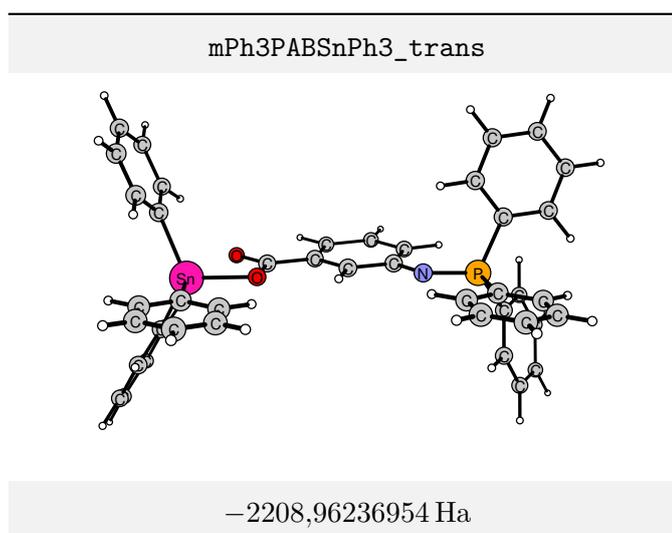
### Ph<sub>3</sub>P-*m*ABS<sub>n</sub>Ph<sub>3</sub> [14]

📖 S. 48 🖋️ S. 88 👤 S. 146

Gaussian: mPh3PABS<sub>n</sub>Ph3

**IR** Da die Geometrieoptimierung ausgehend von der Molekülstruktur im Kristall oszilliert, wurde die Ausgangsgeometrie angepasst und erneut optimiert. Anschließende Frequenzierung ergab das in Abb. 5.28 auf S. 89 gezeigte IR-Spektrum.

**NCI** Zur besseren Einschätzung der beiden verfeinerten Lagen des Phenylsystems wurden



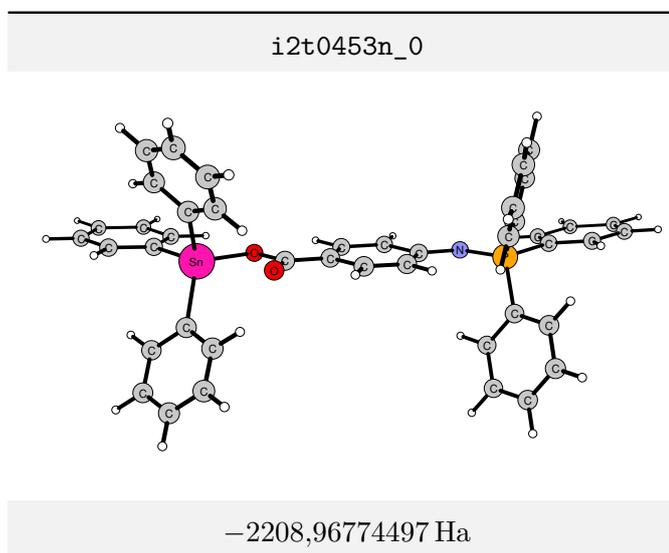
NCI-Plots der Wechselwirkungen des jeweiligen Rings mit seiner Umgebungen berechnet. Sie sind in Abb. 3.20 auf S. 49 einander gegenübergestellt.

### $\text{Ph}_3\text{P}-p\text{ABSnPh}_3$ [15]

📖 S. 50 🖋️ S. 90 🙌 S. 153

Gaussian: pPh3PABSnPh3

**IR** Da sich die Molekülstruktur von [15 $\alpha$ ] als ungünstig für Geometrieoptimierungen erwies (Abbrüche durch Divergenz etc.), wurde jene von [15 $\beta$ ] als Startgeometrie verwendet. Nach problemfreier Geometrieoptimierung ergab die Frequenzierung das in Abb. 5.31 auf S. 91 abgebildete IR-Spektrum.



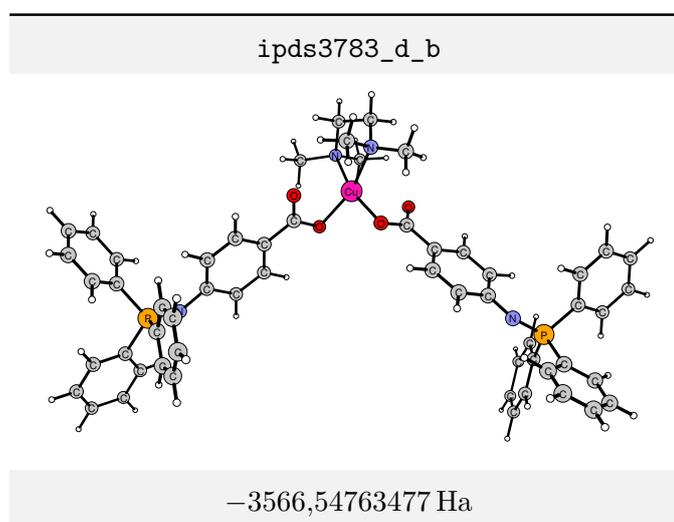
**QE** Die SCF-Rechnung mit einem  $E_{kin}$ -Cutoff von 50 Ry bricht nach 200 Zyklen ohne Konvergenz ab. Deshalb wurde zuerst mit einem  $E_{kin}$ -Cutoff von 20 Ry voroptimiert und die Endstruktur als Input für die Geometrieoptimierung mit dem  $E_{kin}$ -Cutoff von 50 Ry verwendet.

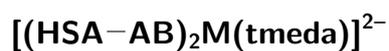
### $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$ [16]

📖 S. 53 🖋️ S. 92 🙌 S. 157

Gaussian: pPh3PAB2Cutmeda

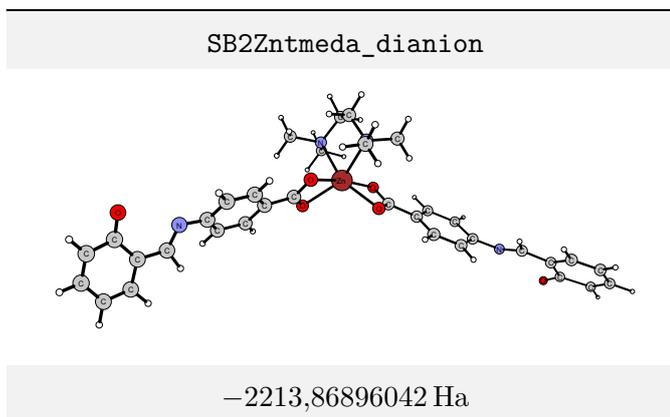
**IR** Die Geometrieoptimierung von  $[(\text{Ph}_3\text{P}-p\text{AB})_2\text{Cu}(\text{tmeda})]$  verlief ohne nennenswerte Geometrieänderungen und ergab das nebenstehend abgebildete  $C_2$ -symmetrische Molekül. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen Molekül und Solvens im Kristall wurde von einer Optimierung inklusive Solvensmolekülen abgesehen.





Gaussian: SB2Mtmeda

**IR** Als Modells substanz für das IR-Spektrum des potentiell polymeren Produkts wurde  $[(\text{HSA}-\text{AB})_2\text{M}(\text{tmeda})]^{2-}$  geometrieoptimiert und frequenziert. Dabei wurden um der zunehmenden Delokalisierung anionischer Verbindungen Rechnung zu tragen, dem Basissatz diffuse Funktionen hinzugefügt und mit 6-31+G(d,p) gerechnet. Als Zentralatom wurde Zink gewählt, welches mit SDD und entsprechendem effektivem Kernpotential eingebunden wurde.



# 7 Röntgenstrukturanalyse

Bei der Röntgenstrukturanalyse wird sich der Umstand zunutze gemacht, dass die Wellenlänge von Röntgenstrahlen ( $\lambda = 50 \text{ pm}$  bis  $230 \text{ pm}$ ) im Bereich interatomarer Distanzen ( $\lambda = 100 \text{ pm}$  bis  $300 \text{ pm}$ ) liegt. Wird nun Röntgenstrahlung auf Kristalle geschickt, kommt es aufgrund deren gitterartigen Aufbaus zu Interferenzen. Aus Lage und Intensität der in die verschiedenen Raumrichtungen abgelenkten Reflexe kann man daher auf die Kristallstruktur schließen.

## 7.1 Bestimmung der Kristallstrukturen

### 7.1.1 Strukturbestimmung

**Braggsche Gleichung** Wie Vater W.H. und Sohn W.L. Bragg gezeigt haben, ist diese Interferenz nur konstruktiv, wenn der vom Einstrahlwinkel  $\theta$  abhängige Gangunterschied  $2d \sin(\theta)$  eines Röntgenstrahls in einem Netzebenenabstand  $d$  (= Periodizität im Kristall) einem ganzzahligen Vielfachen  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  des Röntgenstrahls entspricht:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (7.1)$$

Aus der Lage der bei dieser Beugung auftretenden diskreten Maxima (Reflexe genannt) kann man auf die Kristallklasse und die entsprechende Laue-Gruppe sowie die Größe der Elementarzelle schließen. Berücksichtigt man die von den translationshaltigen Symmetrieelementen verursachten systematischen Auslöschungen mit in die Betrachtungen ein, kann man die Raumgruppe (mögliche Kombinationen translationshaltiger und nicht translationshaltiger Symmetrieelemente im dreidimensionalen Raum) der Kristallstruktur auf einige wenige der 230 möglichen Raumgruppen einschränken.

**Reflexintensitäten** Die Intensität der Reflexe gibt uns die Informationen über die Lage der einzelnen Atome in der Elementarzelle. Jedes Atom der Elementarzelle erzeugt eine Streuwelle, welche Strukturfaktor  $F$  genannt wird. Die Strukturfaktoren für jeden Reflex  $hkl$  ( $h, k$  und  $l$  sind die Millerschen Indizes der korrespondierenden Netzebene im reziproken Raum) werden durch Aufsummierung aller  $n$  Atomformfaktoren  $f_n$  unter

---

Berücksichtigung der Phasenverschiebung (Position  $x, y, z$  des korrespondierenden Atoms innerhalb der Elementarzelle) erhalten:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \{ \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \} \quad (7.2)$$

Die Elektronendichte  $\rho_{XYZ}$  (und damit die elektronische Struktur des Kristalls) an einem Punkt  $(x, y, z)$  der Elementarzelle mit dem Volumen  $V$  lässt sich aus der Fouriersynthese der einzelnen Einzelwellen (der Strukturfaktoren  $F_{hkl}$  mit ihren Phasen) wie folgt errechnen:

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \quad (7.3)$$

**Phasenproblem und -lösung** Leider werden bei klassischen Röntgenstrukturanalysen nur absolute Intensitäten und nicht die Phaseninformation (die Amplitude der Streuwelle) erfasst, womit ein direkter Zugang zur elektronischen Struktur aus den gemessenen Daten verwehrt ist. Um dieses sogenannte Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse zu lösen, werden hauptsächlich zwei Methoden angewandt: die *Patterson-Methode*<sup>143</sup> und die sogenannten *direkten Methoden*.<sup>144</sup>

Für die Strukturlösungen im Rahmen dieser Arbeit wurden das Programmpaket *Sir97*<sup>145</sup> für die direkten Methoden und *Shelxs*<sup>146</sup> für sowohl direkte Methoden als auch die Patterson-Methode verwendet.

**Differenz-Fouriersynthesen** Normalerweise sind die im Rahmen einer Strukturlösung erhaltenen Strukturmodelle noch nicht vollständig oder enthalten Fehler. Um diesen Umständen gerecht zu werden, werden die gemessenen Strukturfaktoren  $F_o$  resp. den zugehörigen Reflexintensitäten  $F_o^2$  den aus dem berechneten Modell gewonnene Strukturfaktoren  $F_c$  resp.  $F_c^2$  gegenübergestellt. Die beiden entsprechenden Elektronendichtekarten werden voneinander subtrahiert und man erhält die Differenz in Form einer weiteren Elektronendichtekarte. Mit dieser Information ändert man das Modell entsprechend und nähert sich so iterativ dem bestmöglichen Strukturmodell für die vorliegende Messung an.

**Strukturverfeinerung** Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte *Shelxl97*<sup>146</sup> verfeinert die Strukturmodelle mit der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* gegen die Quadrate der Strukturfaktoren ( $= F^2$ ). Es werden verschiedene Zuverlässigkeitsfaktoren für die Güte des Strukturmodells betrachtet. Der *konventionelle R-Wert*  $R_1$  gibt die mittlere

Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden ( $|F_o|$  und  $|F_c|$ ) an:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (7.4)$$

Außerdem wird noch der *gewichtete*  $wR_2$ -Wert berechnet. Dieser betrachtet die Abweichung zwischen den direkt zugänglichen Intensitäten ( $F_o^2$  und  $F_c^2$ ) und enthält zusätzlich noch einen Wichtungsfaktor  $w$ , welcher die verschiedenen Reflexe mit ihrer reziproken Messgenauigkeit wichtet:

$$w = 1/\sigma^2 \quad (7.5)$$

So hat die Auswertung eines gut bestimmten Reflexes mit einer kleinen Standardabweichung  $\sigma$  einen höheren Einfluss auf die Güte der gesamten Struktur als ein Reflex mit einer hohen Standardabweichung:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (7.6)$$

Die beiden R-Werte werden jeweils für alle Reflexe (*alle Daten*) und für nur die starken Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ,  $I$  = Intensität) angegeben.

Ein weiterer Zuverlässigkeitsfaktor ist der „*Goodness of fit*“ (*Goof*), welcher die Abweichung der gemessenen und berechneten Intensitäten unter Berücksichtigung der Überbestimmung der Struktur bewertet. Der Grad der Überbestimmung ist die Differenz der Zahl der Reflexe  $m$  und der Zahl  $n$  der im Modell verwendeten Parameter.

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad (7.7)$$

**Qualitätskontrolle** Das Ziel der Verfeinerung ist ein chemisch sinnvolles Modell, welches möglichst gut mit den gemessenen Reflexen übereinstimmt. Der  $R_1$ -Wert sollte dabei unter **0,05** und der  $wR_2$  unter **0,15** liegen. Für den *Goof* werden Werte möglichst nahe bei **1** angestrebt.

Alle Strukturen wurden mit dem Programm *checkcif*<sup>94</sup> auf Probleme geprüft und ggf. korrigiert. Falls erforderlich, wurden numerische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Außerdem wurde mittels *ADDSYMM*<sup>147</sup> im Programmpaket PLATON<sup>92-94</sup> geprüft, ob eine Standardaufstellung der Raumgruppe vorliegt und ggf. eine Transformation in selbige vorgenommen.

Unlösbare Probleme werden in den Abschnitten der einzelnen Verbindungen entsprechend kommentiert.

---

**Wasserstoffatome** Wasserstoffatome werden in Röntgenstrukturanalysen schlecht bestimmt. Das liegt zum einen an ihrer geringen Elektronendichte und der Verschiebung des Elektronendichtemaximums vom Wasserstoffatom weg zum elektronegativeren Bindungspartner. Außerdem kommt es bei dem leichten Wasserstoffatom zu verstärkter Libration, also einer Verkürzung der gemessenen Bindungslänge durch die Schwingung des Atoms.

Deshalb wurden im Rahmen der Verfeinerung die Wasserstoffbindungsängen auf die für die Messbedingungen empfohlenen Werte (entnommen den zugehörigen `.lst`-Dateien) festgesetzt und ihre Auslenkungsfaktoren  $U_{iso}$  bzw.  $U_{equiv}$ <sup>148</sup> auf das **1,5**-fache (OH) oder **1,2**-fache (CH) des jeweils bindenden Heteroatoms festgelegt. Normalerweise wurden die Wasserstoffatompositionen aus dem gegebenen Heteroatomarrangement berechnet (Shelx-Anweisung HFIX) und mittels *riding model* verfeinert. Im Falle von Methylgruppen wurde die Rotation der Gruppe durch Elektronendichtedifferenzanalyse (HFIX 137) bestimmt.

Die Wasserstoffatompositionen in OH-Gruppen wurden anhand ihrer Restelextronendichte mittels Differenzfouriersynthese identifiziert und verfeinert.

## 7.1.2 Geräte

Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen wurden an drei verschiedenen Geräten der Firma *Stoe*\* durchgeführt. Dabei standen ein Vierkreisdiffraktometer mit Szintillationszähler *Stadi IV* (ID: s\_\_\_\_) für Messungen bei Raumtemperatur, ein Flächendetektor *IPDS*<sup>†</sup> (ID: ipds\_\_\_\_) für Tieftemperaturmessungen bei  $-50\text{ °C}$  sowie ein Flächendetektor *IPDS 2T*<sup>‡</sup> (ID: i2t\_\_\_\_) für Tieftemperaturmessungen bei  $-70\text{ °C}$  zur Verfügung.

Alle drei Geräte waren an Röntgenquellen mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073\text{ Å}$ , Graphitmonochromator) angeschlossen.

Die Kristalle wurden an den Glasfäden der Goniometerköpfe mittels entweder Zweikomponentenkleber (*STADI*) oder Schliiffett fixiert (*IPDS*, *IPDS 2T*).

## 7.2 Interpretation der Kristallstrukturen

### 7.2.1 Bezeichner

Den Schweratomen wurden im Normalfall frei gewählte, der logischen Struktur der chemischen Verbindung entsprechende Bezeichner des Typs *En* (*E*= Element, *n* Nummer) gegeben. Symmetrieeerzeugte Atomlagen wurden mit römischen Superskripten indiziert

---

\* <http://www.stoe.com/> † <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/commercial/stoe/ipds.htm>

‡ <http://www.stoe.com/product/stoe-ipds-2t-dual-beam/>

---

und die zugehörigen Symmetrieoperationen im jeweils zur Struktur gehörigen Abschnitt in diesem Kapitel hinterlegt. Kleinere logische Gruppierungen wie Methylgruppen oder Wassermoleküle wurden im Text durch ihre Schweratome bezeichnet (also z.B. **O2** für das Wassermolekül aus **O2**, **H1** und **H2**) .

Die Nummerierung eines jeden Phenylsystems beginnt mit dem ipso-Atom, dessen Nummer jeweils ein Vielfaches von 10 ist (um eine schnelle Zuordnung der Atome in einem Phenylsystem zu ermöglichen). Referenzen auf gesamte Phenylsysteme erfolgen durch z.B.  $\Phi(10,16)$ , womit alle Kohlenstoffatome von **C10** bis einschließlich **C16** gemeint sind.

Wasserstoffatome wurden - insofern möglich - mit der gleichen Nummer wie die sie tragenden Heteroatome ausgestattet und ggf. durch die Buchstaben A,B und C ergänzt (automatisch generierte Positionen à la **H13A**). Wasserstoffbrücken wurden mit kleinen, lateinischen Buchstaben bezeichnet.

## 7.2.2 Wasserstoffbrücken

Die Identifikation von Wasserstoffbrücken wurde zum größten Teil anhand von Bindungslängen und -winkeln durchgeführt.<sup>149</sup> \* In den Tabellen dieser Arbeit sind jeweils die Donor-Akzeptor-Abstände **D(H) ... A** in pm der Wasserstoffbrücken aufgeführt.

Neben den klassischen **D(H) ... A**-Wasserstoffbrücken<sup>151</sup> mit eindeutig elektronegativen Akzeptoratomen **A** (N,O,X<sup>-</sup>,...) existieren auch solche mit **C(H)**-Donoratomen und **C(H) ...  $\pi$ -Wechselwirkungen**. Man geht inzwischen davon aus, dass der attraktive Charakter der **C(H) ...  $\pi$ -Wasserstoffbrücke** eher die Folge von Dispersionswechselwirkungen als rein elektrostatischer Natur<sup>152</sup> ist. Erstere sind die Ursache für *van-der-Waals*-Wechselwirkungen, während letztere die dominierende Kraft in klassischen Wasserstoffbrücken darstellen.

Es ergibt sich die Abstufung „typische“ **C(H) ...  $\pi$ -Wechselwirkungen**, welche ungerichtete Dispersionswechselwirkungen sind, „aktivierte“ **C(H) ...  $\pi$ -Wechselwirkungen**, bei denen der erhöhte Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auch eine stärkere Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung mit sich bringt<sup>153</sup> bis hin zu den **X(H) ...  $\pi$ -Wasserstoffbrückenbindungen**.<sup>152</sup>

**Graph-Sets** Eine attraktive Möglichkeit der Rationalisierung von Wasserstoffbrücken und den daraus entstehenden Netzwerken bieten sogenannte *Graph-Sets*.<sup>154,155</sup> Mithilfe der Graphentheorie werden die dreidimensionalen Strukturen der Wasserstoffbrückennetzwerke auf ihren intramolekular verknüpfenden (**S**), zwei Moleküle einfach verknüpfenden (**D**), verkettenden (**C**) oder gar ringbildenden (**R**) Charakter hin untersucht.

---

\* Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) empfiehlt inzwischen ein anderes Vorgehen<sup>150</sup>

---

Dabei ermittelt man für die Wasserstoffbrücken sogenannte Designatoren, welche neben dem oben genannten Charakter  $G$  noch die Anzahl der involvierten Wasserstoffbrückenakzeptoren  $a$  als Superskript, die Anzahl der Wasserstoffbrückendonoren  $b$  als Subskript und die Anzahl aller an diesem Motiv beteiligten kovalenten Bindungen  $n$  in Klammern enthalten:  $G_b^a(n)$

Wird der Designator für nur eine Wasserstoffbrücke in einem Kristall angegeben, handelt es sich bei diesem Motiv um ein Motiv erster Ordnung und damit um das „unitary graph set“. Man kann die Analyse aber auch für gemischte Wasserstoffbrücken durchführen, die ein aus verschiedenen Wasserstoffbrücken zusammengesetztes Motiv höherer Ordnung ergeben.

In dieser Arbeit wurde die Klassifizierung der *Graph-Sets* mithilfe von *Mercury*<sup>131</sup> realisiert und die Ergebnisse in Form von Matrizen angegeben, welche die Motive erster Ordnung auf der Diagonalen und die ausgewählten Motive zweiter Ordnung als Nebendiagonalelemente enthalten.<sup>155,156</sup> Die Reihenfolge der Benennung der einzelnen Wasserstoffbrücken ( $a, b, c$  etc.) wurde dabei direkt von *Mercury* übernommen und die verschiedenen Wasserstoffbrücken im Text entweder damit bezeichnet oder durch den ihnen entsprechenden eindeutigen Designator.

### 7.2.3 Topologische Netze

Für die Analyse der Strukturen zu erwartender und bereits hergestellter kristalliner Festkörper hat sich die Methode der topologischen Reduktion nach Wells<sup>157</sup> und ihre Weiterentwicklungen im Rahmen der *reticular chemistry*<sup>158</sup> bewährt.<sup>159,160</sup> Topologisch heißt in diesem Fall, dass von der genauen atomaren bzw. elektronischen Struktur abgesehen wird und die chemischen Verbindungen nur anhand ihrer Verknüpfungen - im Endeffekt also  $n$ -dimensionalen Knotenpunkten - analysiert werden.<sup>160</sup> Dadurch werden z.B. chemisch komplexe Liganden und Metallcluster auf ihre Wirkung auf die Topologie - ihren  $n$ -fach verzweigenden Charakter - reduziert.

Das Ergebnis einer solchen Reduktion ist das sogenannte *underlying net*<sup>\*</sup>, mit dessen Kenntnis es möglich werden soll, zielgerichtet z.B. homochirale und möglichst poröse Strukturen für potentielle Anwendungen in der Katalyse herzustellen.<sup>161-163</sup> Entsprechend der Anzahl  $N$  der ihnen entstammenden Verknüpfungen werden uninodale Netze<sup>†</sup> als *N-connected nets* bezeichnet. Für Netze mit weiteren Knoten  $N_i$  wird die entsprechende Zahl durch Kommata getrennt hinzugefügt:  $(N_1, N_2, \dots)$ -c.

Für die genauere Unterscheidung werden die Netze entweder mit Eigennamen (z.B. **dia** für das Netz vom kubischen Diamant) oder Punkt-Symbolen<sup>164</sup> (bzw. Schläfli-

---

<sup>\*</sup> manchmal auch *topological net* genannt    <sup>†</sup> Netze mit nur einem Knotentyp

Symbolen<sup>165</sup> \*) bezeichnet. Darin werden die kürzesten topologischen **Ringschlüsse**<sup>†</sup> ( $m$  Knotenpunkte werden durchlaufen) ausgehend von den jeweils topologisch unterschiedlichen Knotenpunkten aufgeführt. Die topologisch gleichen **Ringschlüsse** werden normalerweise mehrfach ( $n$ ) von einem Knoten ausgehend gebildet und es ergibt sich für jeden topologisch unterschiedenen Knotenpunkt ein Symbol der Art  $m^n$  (ein  $m$ -Ring wird  $n$  mal durchlaufen). Mehrere solcher **Ringschlüsse** werden dann aneinandergereiht und ergeben z.B.  $(4^{12} \cdot 6^3)$  für das primitive kubische Netz (**pcu**).

Außerdem wird noch das *vertex symbol* (oder *long symbol*) verwendet.<sup>166</sup> Darin werden die kürzesten **Ringe**<sup>‡</sup> (mit  $m$  Knoten) inklusive ihrer Multiplizität  $n$  als Index für jeden Winkel des Netzes aufgelistet:  $m_{n_1}^1 \cdot m_{n_2}^2 \cdot \dots$

Findet sich an einem Winkel kein **Ring**, wird stattdessen ein \* eingesetzt. So erhält man für **pcu** das *vertex symbol*:  $4 \cdot 4 \cdot * \cdot * \cdot * \cdot *$  bzw. das *Extended Point Symbol* (EPS)  $4 \cdot 4 \cdot 6_4 \cdot 6_4 \cdot 6_4$ , welches statt den **Ringen** die **Ringschlüsse** auflistet.

### 7.3 Darstellungen

Die Darstellungen von Kristallstrukturen wurden sofern nicht anders vermerkt mit dem Programmpaket *Diamond*<sup>167</sup> angefertigt. In den Darstellungen wurden alle Elemente außer Wasserstoff mit der Form ihrer Schwingungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeiten 50%) dargestellt, während die Wasserstoffatome im einfachen Kugelmodell dargestellt wurden. Sofern nicht anders angegeben wurde jede Wasserstoffbrücke nur einmal und ggf. an symmetrieeerzeugen Positionen dargestellt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Die Farben der Elemente wurden wie folgt gewählt:

Element	Linien	Füllungen	Element	Linien	Füllungen
<b>H</b>	schwarz	weiss	<b>Na</b>	pink	weiss
<b>C</b>	schwarz	grau (10%)	<b>Cl</b>	hellgrün	hellgrün
<b>N</b>	hellblau	helltürkis	<b>Cu</b>	hellgrün	weiss
<b>O</b>	rot	hellrosa	<b>Cr</b>	gelbrün	grün
<b>P</b>	grün	hellgrün	<b>Sn</b>	violett	lavendel

\* Das Schläfli-Symbol bezieht sich streng genommen auf die Kachelung und wird in einer anderen Notation ( $\{a \cdot b \cdot c\}$ ) angegeben. † *cycle* = Pfad, bei dem Anfangs- und Endpunkt gleich sind ‡ Pfad, der nicht aus zwei kleineren **Ringschlüssen** zusammengesetzt ist

## 7.4 Verbindungen

### Cu(SA-*m*ABH)<sub>2</sub> [1]

📖 S. 11 🖋️ S. 65  $\hat{H}$  S. 101

*Di(2-(((4-carboxyphenyl)imino)methyl)benzolato- $\kappa^2$ -N,O)kupfer(II)*

[1] kristallisierte in Form von dunkelgrünen Kristallen im Laufe eines Jahres aus einer Lösung der Reaktionspartner in DMF. Es gibt keine relevanten Fehlermeldungen seitens checkcif.

ID	ipds3199	Kristalldimensionen [mm]	0,38 x 0,152 x 0,152
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	gemessene Reflexe	9053
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	544,00	unabhängige Reflexe	2347
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0885]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1808
<i>a</i> [Å]	8,4972(8)	Parameter/Restriktionen	173/ 1
<i>b</i> [Å]	12,2344(10)	Messbereich $\theta$ [°]	2,43 bis 25,98
<i>c</i> [Å]	11,7471(11)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,362/ 0,477
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,955
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1203,78(19)	<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,501		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0417	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0604
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1004		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1084

Tabelle 7.1: Strukturdaten zu [1]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.1168(3)	0.2537(2)	0.3953(2)	0.0287(6)	C(11)	0.3088(3)	-0.0967(2)	-0.2217(2)	0.0297(6)
C(2)	0.1505(3)	0.1369(2)	0.3730(2)	0.0259(6)	C(12)	0.4452(3)	-0.1567(3)	-0.2252(3)	0.0340(7)
C(3)	0.1571(3)	0.1036(2)	0.2607(2)	0.0236(6)	C(13)	0.5336(3)	-0.1993(2)	-0.1250(3)	0.0358(7)
C(4)	0.1905(3)	-0.0047(2)	0.2388(2)	0.0243(5)	C(14)	0.4865(3)	-0.1776(2)	-0.0212(2)	0.0301(6)
C(5)	0.2153(4)	-0.0802(3)	0.3281(2)	0.0351(7)	Cu(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.02126(16)
C(6)	0.2074(5)	-0.0462(3)	0.4399(3)	0.0456(8)	O(3)	0.1263(2)	-0.01550(14)	-0.11860(15)	0.0244(4)
C(7)	0.1745(4)	0.0612(3)	0.4624(3)	0.0368(7)	N(1)	0.1922(3)	-0.03484(18)	0.12045(18)	0.0215(5)
C(8)	0.3162(3)	-0.0865(2)	0.0989(2)	0.0242(5)	O(2)	0.0723(3)	0.28593(17)	0.48357(18)	0.0355(5)
C(9)	0.3485(3)	-0.1153(2)	-0.0143(2)	0.0223(6)	O(1)	0.1428(3)	0.31916(18)	0.30997(18)	0.0373(5)
C(10)	0.2564(3)	-0.0754(2)	-0.1171(2)	0.0226(5)					

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [1]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(12)-C(13)	1.387(5)	O(2)-C(1)-C(2)	123.6(3)
Cu(1)-O(3)	1.9057(18)	C(5)-C(6)	1.390(4)	O(1)-C(1)-C(2)	112.5(2)
Cu(1)-N(1)	2.018(2)	C(6)-C(7)	1.379(5)	N(1)-C(8)-C(9)	126.0(2)
O(3)-C(10)	1.324(3)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(2)
N(1)-C(8)	1.289(3)	O(3)#1-Cu(1)-O(3)	180.00(9)	C(5)-C(4)-N(1)	122.3(3)
N(1)-C(4)	1.441(3)	O(3)#1-Cu(1)-N(1)	89.85(8)	C(3)-C(4)-N(1)	117.3(2)
O(2)-C(1)	1.227(3)	O(3)-Cu(1)-N(1)	90.15(8)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(3)
O(1)-C(1)	1.330(4)	O(3)-Cu(1)-N(1)#1	89.85(8)	C(7)-C(2)-C(3)	119.8(3)
O(1)-H(1)	0.98(5)	N(1)-Cu(1)-N(1)#1	180.00(19)	C(7)-C(2)-C(1)	120.9(2)
C(3)-C(4)	1.388(4)	C(10)-O(3)-Cu(1)	128.10(16)	C(3)-C(2)-C(1)	119.3(3)
C(3)-C(2)	1.391(4)	C(8)-N(1)-C(4)	117.1(2)	C(13)-C(14)-C(9)	121.7(3)
C(10)-C(11)	1.400(4)	C(8)-N(1)-Cu(1)	123.88(18)	C(11)-C(12)-C(13)	120.9(3)
C(10)-C(9)	1.412(4)	C(4)-N(1)-Cu(1)	118.93(16)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(3)
C(1)-C(2)	1.489(4)	C(1)-O(1)-H(1)	109(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120.6(3)
C(8)-C(9)	1.446(4)	C(4)-C(3)-C(2)	119.8(3)	C(10)-C(9)-C(14)	118.9(2)
C(4)-C(5)	1.386(4)	O(3)-C(10)-C(11)	118.7(2)	C(10)-C(9)-C(8)	122.6(2)
C(11)-C(12)	1.378(4)	O(3)-C(10)-C(9)	123.0(2)	C(14)-C(9)-C(8)	118.2(2)
C(2)-C(7)	1.390(4)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.0(3)
C(14)-C(13)	1.371(4)	O(2)-C(1)-O(1)	123.9(3)	C(6)-C(7)-C(2)	120.0(3)
C(14)-C(9)	1.412(4)				

Tabelle 7.3: Bindungslängen und -winkel zu [1] mit #1:  $-x, -y, -z$

Symbol	Symmetrieoperation
$i$	$x; 0.5 - y; -0.5 + z$

Tabelle 7.4: Symmetriesymbole in Abb. 2.3a auf S. 12

## HSA-*m*ABOH [2]

 S. 14  S. 66  $\hat{H}$  S. 102

### 3-(2-Hydroxymethylphenyliminomethyl)phenol

[2] kristallisierte in farblosen mit einem orangen Ölfilm überzogenen Kristallen aus EtOH. Checkcif meldet keine Probleme.

ID	i2t0760	Kristalldimensionen [mm]	0,44 x 0,11 x 0,10
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	gemessene Reflexe	5424
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	227,25	unabhängige Reflexe	2530
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0447]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1467
$a$ [Å]	19,9117(15)	Parameter/Restriktionen	160/ 0
$b$ [Å]	4,9229(5)	Messbereich $\theta$ [°]	3,80 bis 26,99
$c$ [Å]	12,2352(9)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,169/ 0,148
$\beta$ [°]	103,126(6)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,087
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1168,00(17)	$Z$	4
$D_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,292		
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0368$	$R$ (alle Daten)	$R_1 = 0,0664$
	$wR_2 = 0,0792$		$wR_2 = 0,0889$

Tabelle 7.5: Strukturdaten zu [2]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.29398(7)	0.6742(3)	0.34422(11)	0.0331(3)	C(10)	0.11255(7)	0.0136(3)	0.31486(12)	0.0413(3)
C(2)	0.32233(7)	0.8731(3)	0.28746(12)	0.0360(3)	C(11)	0.06711(8)	-0.1745(3)	0.25732(14)	0.0479(4)
C(3)	0.37685(7)	1.0332(3)	0.34238(13)	0.0397(3)	C(12)	0.06186(8)	-0.2077(3)	0.14356(14)	0.0538(4)
C(4)	0.40283(8)	0.9938(3)	0.45613(13)	0.0473(4)	C(13)	0.10207(9)	-0.0572(4)	0.08806(13)	0.0543(4)
C(5)	0.37517(8)	0.7958(3)	0.51332(12)	0.0486(4)	C(14)	0.20224(7)	0.3623(3)	0.32444(11)	0.0354(3)
C(6)	0.32120(7)	0.6356(3)	0.45841(11)	0.0406(3)	N(1)	0.24236(6)	0.5063(2)	0.27914(9)	0.0345(3)
C(7)	0.40790(8)	1.2436(3)	0.27940(15)	0.0495(4)	O(1)	0.47083(6)	1.1467(2)	0.25889(10)	0.0509(3)
C(8)	0.14837(8)	0.1324(3)	0.14547(12)	0.0415(3)	O(2)	0.18804(6)	0.2751(3)	0.08983(9)	0.0548(3)
C(9)	0.15399(7)	0.1704(3)	0.26117(11)	0.0348(3)					

**Tabelle 7.6:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [2]

X—Y	d[X—Y] [Å]	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]
C(1)-C(2)	1.3919(18)	C(2)-C(1)-C(6)	119.15(13)	C(12)-C(13)-C(8)	120.43(14)
C(1)-C(6)	1.3921(19)	C(2)-C(1)-N(1)	117.07(11)	N(1)-C(14)-C(9)	122.29(12)
C(1)-N(1)	1.4149(18)	C(6)-C(1)-N(1)	123.54(11)	C(14)-N(1)-C(1)	121.55(11)
C(2)-C(3)	1.386(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.33(13)	C(7)-O(1)-H(1)	103.8(13)
C(3)-C(4)	1.384(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.75(13)	C(8)-O(2)-H(2)	107.1(11)
C(3)-C(7)	1.5052(19)	C(4)-C(3)-C(7)	120.52(14)		
C(4)-C(5)	1.385(2)	C(2)-C(3)-C(7)	120.72(14)		
C(5)-C(6)	1.378(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.38(14)		
C(7)-O(1)	1.4156(16)	C(6)-C(5)-C(4)	120.79(14)		
C(8)-O(2)	1.3509(17)	C(5)-C(6)-C(1)	119.60(13)		
C(8)-C(13)	1.386(2)	O(1)-C(7)-C(3)	109.99(12)		
C(8)-C(9)	1.4070(19)	O(2)-C(8)-C(13)	119.52(13)		
C(9)-C(10)	1.3981(18)	O(2)-C(8)-C(9)	121.05(13)		
C(9)-C(14)	1.441(2)	C(13)-C(8)-C(9)	119.43(13)		
C(10)-C(11)	1.372(2)	C(10)-C(9)-C(8)	118.60(13)		
C(11)-C(12)	1.382(2)	C(10)-C(9)-C(14)	120.14(12)		
C(12)-C(13)	1.378(2)	C(8)-C(9)-C(14)	121.24(12)		
C(14)-N(1)	1.2842(16)	C(11)-C(10)-C(9)	121.49(14)		
O(1)-H(1)	0.88(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.13(14)		
O(2)-H(2)	0.98(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.91(15)		

**Tabelle 7.7:** Bindungslängen und -winkel zu [2]

Symbol	Symmetrieoperation
<i>i</i>	$1 - x; 0, 5 + y; 0, 5 - z$
<i>ii</i>	$1 - x; -0, 5 + y; 0, 5 - z$

**Tabelle 7.8:** Symmetriesymbole in Abb. 2.5a auf S. 15

*Di(3-((2-Hydroxymethyl)phenyliminomethyl)phenolato- $\kappa^2$ -N,O)kupfer(II)*

[3] kristallisierte in braunen Kristallen aus EtOH. Checkcif meldet keine Probleme.

ID	i2t0770	Kristalldimensionen [mm]	0,29 x 0,15 x 0,08
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	gemessene Reflexe	12780
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	516,03	unabhängige Reflexe	5588
Kristallsystem	triklin		[R(int) = 0,0554]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3910
<i>a</i> [Å]	10,5587(8)	Parameter/Restriktionen	322/ 0
<i>b</i> [Å]	11,0170(8)	Messbereich $\theta$ [°]	3,88 bis 28,00
<i>c</i> [Å]	11,6203(8)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	88,215(6)	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,557/ 0,302
$\beta$ [°]	65,050(5)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	73,273(6)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,974
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1167,37(15)	<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,468		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0297	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0471
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0616		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0647

Tabelle 7.9: Strukturdaten zu [3]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.19124(17)	0.80236(16)	0.57244(16)	0.0246(4)	C(15)	0.02290(17)	0.78590(15)	0.86556(16)	0.0245(4)
C(2)	0.27627(18)	0.67614(16)	0.52981(17)	0.0281(4)	C(16)	-0.02748(18)	0.69028(16)	0.84238(17)	0.0280(4)
C(3)	0.23456(19)	0.59746(17)	0.47121(18)	0.0315(4)	C(17)	0.05030(19)	0.56269(17)	0.83256(18)	0.0322(4)
C(4)	0.1070(2)	0.64495(19)	0.45563(19)	0.0371(4)	C(18)	0.1800(2)	0.53307(18)	0.8456(2)	0.0392(5)
C(5)	0.0220(2)	0.77053(19)	0.4978(2)	0.0369(4)	C(19)	0.2311(2)	0.62730(19)	0.8679(2)	0.0371(4)
C(6)	0.06274(18)	0.84856(17)	0.55622(18)	0.0301(4)	C(20)	0.15273(19)	0.75442(17)	0.87862(18)	0.0299(4)
C(7)	0.3300(2)	0.46111(19)	0.4236(2)	0.0434(5)	C(21)	-0.0034(2)	0.45847(19)	0.8062(2)	0.0431(5)
C(8)	0.33247(17)	1.07798(16)	0.71862(18)	0.0274(4)	C(22)	-0.23040(17)	1.18593(16)	0.87769(17)	0.0268(4)
C(9)	0.41847(17)	0.95518(16)	0.65287(17)	0.0263(4)	C(23)	-0.28226(17)	1.08882(17)	0.94676(17)	0.0268(4)
C(10)	0.56947(18)	0.91366(18)	0.62458(18)	0.0313(4)	C(24)	-0.43211(18)	1.11655(19)	1.0335(2)	0.0358(4)
C(11)	0.63319(19)	0.98853(19)	0.6589(2)	0.0346(4)	C(25)	-0.52928(19)	1.2350(2)	1.0476(2)	0.0436(5)
C(12)	0.54872(19)	1.11064(18)	0.72058(19)	0.0339(4)	C(26)	-0.4804(2)	1.32855(19)	0.9744(2)	0.0403(5)
C(13)	0.40220(19)	1.15393(17)	0.74891(19)	0.0336(4)	C(27)	-0.33524(18)	1.30615(17)	0.89171(19)	0.0326(4)
C(14)	0.36457(17)	0.87388(16)	0.60442(17)	0.0259(4)	C(28)	-0.19073(17)	0.96151(16)	0.93725(17)	0.0264(4)
N(1)	0.22791(14)	0.88899(13)	0.63307(14)	0.0243(3)	O(3)	-0.09311(12)	1.17263(11)	0.80329(12)	0.0307(3)
N(2)	-0.05000(14)	0.91751(13)	0.86694(14)	0.0249(3)	O(4)	0.10729(15)	0.37260(13)	0.70049(14)	0.0373(3)
O(1)	0.19061(12)	1.12495(11)	0.74897(14)	0.0351(3)	Cu(1)	0.06775(2)	1.02354(2)	0.76166(2)	0.02593(7)
O(2)	0.36662(14)	0.39411(13)	0.51579(16)	0.0433(4)					

Tabelle 7.10: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [3]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(25)-C(26)	1.390(3)	C(16)-C(15)-N(2)	121.60(15)
C(1)-C(2)	1.391(2)	C(26)-C(27)	1.374(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.85(16)
C(1)-C(6)	1.396(2)	C(28)-N(2)	1.302(2)	C(18)-C(17)-C(16)	118.42(17)
C(1)-N(1)	1.429(2)	N(1)-Cu(1)	1.9630(14)	C(18)-C(17)-C(21)	120.57(17)
C(2)-C(3)	1.385(3)	N(2)-Cu(1)	1.9674(14)	C(16)-C(17)-C(21)	121.00(17)
C(3)-C(4)	1.384(3)	O(1)-Cu(1)	1.9014(12)	C(19)-C(18)-C(17)	121.10(17)
C(3)-C(7)	1.513(3)	O(2)-H(2)	0.78(3)	C(18)-C(19)-C(20)	120.32(17)
C(4)-C(5)	1.384(3)	O(3)-Cu(1)	1.8887(11)	C(19)-C(20)-C(15)	119.39(17)
C(5)-C(6)	1.371(3)	O(4)-H(4)	0.75(3)	O(4)-C(21)-C(17)	111.00(15)
C(7)-O(2)	1.407(3)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	O(3)-C(22)-C(23)	124.28(15)
C(8)-O(1)	1.3249(19)	C(2)-C(1)-C(6)	119.15(16)	O(3)-C(22)-C(27)	118.11(17)
C(8)-C(13)	1.399(2)	C(2)-C(1)-N(1)	123.47(15)	C(23)-C(22)-C(27)	117.61(15)
C(8)-C(9)	1.418(2)	C(6)-C(1)-N(1)	117.37(14)	C(22)-C(23)-C(24)	119.70(16)
C(9)-C(10)	1.417(2)	C(3)-C(2)-C(1)	120.46(16)	C(22)-C(23)-C(28)	123.80(15)
C(9)-C(14)	1.428(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.60(16)	C(24)-C(23)-C(28)	116.49(17)
C(10)-C(11)	1.363(3)	C(4)-C(3)-C(7)	120.81(17)	C(25)-C(24)-C(23)	120.92(19)
C(11)-C(12)	1.396(3)	C(2)-C(3)-C(7)	119.58(16)	C(24)-C(25)-C(26)	119.53(17)
C(12)-C(13)	1.373(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.19(18)	C(27)-C(26)-C(25)	121.16(17)
C(14)-N(1)	1.296(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.35(17)	C(26)-C(27)-C(22)	120.92(19)
C(15)-C(20)	1.386(2)	C(5)-C(6)-C(1)	120.24(16)	N(2)-C(28)-C(23)	126.37(16)
C(15)-C(16)	1.388(2)	O(2)-C(7)-C(3)	113.61(17)	C(14)-N(1)-C(1)	119.21(14)
C(15)-N(2)	1.430(2)	O(1)-C(8)-C(13)	118.86(15)	C(14)-N(1)-Cu(1)	122.41(12)
C(16)-C(17)	1.389(2)	O(1)-C(8)-C(9)	122.90(16)	C(1)-N(1)-Cu(1)	118.35(10)
C(17)-C(18)	1.385(3)	C(13)-C(8)-C(9)	118.21(15)	C(28)-N(2)-C(15)	118.70(14)
C(17)-C(21)	1.509(3)	C(10)-C(9)-C(8)	118.63(16)	C(28)-N(2)-Cu(1)	123.13(12)
C(18)-C(19)	1.376(3)	C(10)-C(9)-C(14)	117.42(15)	C(15)-N(2)-Cu(1)	118.18(10)
C(19)-C(20)	1.385(3)	C(8)-C(9)-C(14)	123.78(15)	C(8)-O(1)-Cu(1)	124.02(10)
C(21)-O(4)	1.412(2)	C(11)-C(10)-C(9)	121.71(16)	C(22)-O(3)-Cu(1)	127.41(11)
C(22)-O(3)	1.303(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.34(16)	O(3)-Cu(1)-O(1)	89.89(5)
C(22)-C(23)	1.415(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.37(17)	O(3)-Cu(1)-N(1)	149.34(6)
C(22)-C(27)	1.422(2)	C(12)-C(13)-C(8)	121.70(17)	O(1)-Cu(1)-N(1)	93.38(6)
C(23)-C(24)	1.417(2)	N(1)-C(14)-C(9)	125.70(15)	O(3)-Cu(1)-N(2)	94.90(5)
C(23)-C(28)	1.433(2)	C(20)-C(15)-C(16)	119.91(15)	O(1)-Cu(1)-N(2)	147.06(6)
C(24)-C(25)	1.373(3)	C(20)-C(15)-N(2)	118.32(15)	N(1)-Cu(1)-N(2)	98.68(6)

Tabelle 7.11: Bindungslängen und -winkel zu [3]

Symbol	Symmetrieoperation
$i$	$x; 1 + y; z$
$ii$	$x; -1 + y; z$

Tabelle 7.12: Symmetriesymbole in Abb. 2.6a auf S. 16

## Hsa-mabH [4]

 S. 17  S. 70  $\hat{H}$  S. 104

### 4-(((2-Hydroxyphenyl)methyl)amino)benzoësäure

Checkcif meldet keine Probleme und weist darauf hin, dass eine vorteilhaftere Aufstellung in  $P 2_1/n$  möglich wäre, was sich allerdings als Trugschluss erwies.

ID	ipds3747	Kristalldimensionen [mm]	0,46 x 0,27 x 0,15
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	gemessene Reflexe	8249
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	243,25	unabhängige Reflexe	2194
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0385]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1605
<i>a</i> [Å]	12,0366(12)	Parameter/Restriktionen	175/ 3
<i>b</i> [Å]	5,3202(3)	Messbereich $\theta$ [°]	2,09 bis 25,83
<i>c</i> [Å]	21,009(3)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,161/ 0,197
$\beta$ [°]	121,778(9)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,100
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1143,7(2)	<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,413		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0340	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0565
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0762		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0826

Tabelle 7.13: Strukturdaten zu [4]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.13428(13)	0.9663(3)	0.60316(8)	0.0241(3)	C(8)	0.63899(14)	0.6753(3)	0.93114(8)	0.0265(3)
C(2)	0.23742(13)	0.9384(3)	0.68325(8)	0.0225(3)	C(9)	0.72918(13)	0.6581(3)	1.01491(7)	0.0229(3)
C(3)	0.32419(14)	0.7392(3)	0.70532(8)	0.0256(3)	C(10)	0.71152(13)	0.4708(3)	1.05536(8)	0.0220(3)
C(4)	0.42307(14)	0.7089(3)	0.77941(8)	0.0250(3)	C(11)	0.79866(14)	0.4492(3)	1.13228(8)	0.0270(3)
C(5)	0.43531(13)	0.8778(3)	0.83373(7)	0.0205(3)	C(12)	0.90129(14)	0.6177(3)	1.16863(9)	0.0303(4)
C(6)	0.34799(14)	1.0791(3)	0.81134(8)	0.0263(3)	C(13)	0.91831(14)	0.8072(3)	1.12948(9)	0.0318(4)
C(7)	0.25054(14)	1.1091(3)	0.73711(8)	0.0264(3)	C(14)	0.83282(14)	0.8249(3)	1.05278(9)	0.0292(3)
N(1)	0.52750(11)	0.8431(2)	0.91040(7)	0.0230(3)	O(1)	0.06213(10)	1.1670(2)	0.58636(6)	0.0334(3)
O(2)	0.12129(10)	0.8084(2)	0.55621(5)	0.0324(3)	O(3)	0.60864(10)	0.3070(2)	1.01640(6)	0.0292(3)

Tabelle 7.14: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [4]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(12)-C(13)	1.383(2)	C(6)-C(7)-C(2)	120.49(14)
C(1)-O(2)	1.2412(18)	C(13)-C(14)	1.385(2)	N(1)-C(8)-C(9)	111.46(11)
C(1)-O(1)	1.3023(18)	N(1)-H(3)	0.890(14)	C(14)-C(9)-C(10)	119.05(13)
C(1)-C(2)	1.4813(19)	O(1)-H(1)	0.887(15)	C(14)-C(9)-C(8)	120.48(14)
C(2)-C(3)	1.385(2)	O(3)-H(2)	0.857(15)	C(10)-C(9)-C(8)	120.46(13)
C(2)-C(7)	1.393(2)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	O(3)-C(10)-C(11)	121.98(14)
C(3)-C(4)	1.383(2)	O(2)-C(1)-O(1)	123.54(13)	O(3)-C(10)-C(9)	117.87(12)
C(4)-C(5)	1.398(2)	O(2)-C(1)-C(2)	120.96(13)	C(11)-C(10)-C(9)	120.12(14)
C(5)-C(6)	1.3971(19)	O(1)-C(1)-C(2)	115.49(13)	C(12)-C(11)-C(10)	119.63(15)
C(5)-N(1)	1.4060(18)	C(3)-C(2)-C(7)	118.93(13)	C(13)-C(12)-C(11)	120.82(14)
C(6)-C(7)	1.381(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.34(13)	C(12)-C(13)-C(14)	119.30(15)
C(8)-N(1)	1.4738(18)	C(7)-C(2)-C(1)	121.73(13)	C(13)-C(14)-C(9)	121.06(15)
C(8)-C(9)	1.5072(19)	C(4)-C(3)-C(2)	121.05(13)	C(5)-N(1)-C(8)	117.69(11)
C(9)-C(14)	1.390(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.15(13)	C(5)-N(1)-H(3)	112.7(11)
C(9)-C(10)	1.397(2)	C(6)-C(5)-C(4)	118.72(13)	C(8)-N(1)-H(3)	111.7(11)
C(10)-O(3)	1.3767(17)	C(6)-C(5)-N(1)	119.10(13)	C(1)-O(1)-H(1)	109.7(14)
C(10)-C(11)	1.393(2)	C(4)-C(5)-N(1)	122.08(13)	C(10)-O(3)-H(2)	110.5(14)
C(11)-C(12)	1.385(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.65(14)		

Tabelle 7.15: Bindungslängen und -winkel zu [4]

Symbol	Symmetrieoperation
<i>i</i>	$-x; 2 - y; 1 - z$
<i>ii</i>	$1 - x; 1 - y; 2 - z$
<i>iii</i>	$x; 1 + y; z$
<i>iv</i>	$x; -1 + y; z$

Tabelle 7.16: Symmetriesymbole in Abb. 2.9a auf S. 18

*Di(4-((2-hydroxyphenylmethyl)amino)benzoato- $\kappa^2$ -O, O<sup>I</sup>)(N,N,N<sup>I</sup>,N<sup>I</sup>-tetramethylethylen-diamin- $\kappa^2$ -N,N<sup>I</sup>)kupfer(II)*

Von [5] konnte nur ein sehr kleiner Kristall vermessen werden. Entsprechend zahlreich sind die Kritikpunkte checkcifs.

ID	ipds3739	Kristalldimensionen [mm]	nicht vermessen
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	gemessene Reflexe	10961
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	664,24	unabhängige Reflexe	3106
Kristallsystem	orthorhombisch		[R(int) = 0,1923]
Raumgruppe	<i>F d d 2</i>	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1769
<i>a</i> [Å]	20,931(2)	Parameter/Restriktionen	208/ 3
<i>b</i> [Å]	39,259(6)	Messbereich $\theta$ [°]	2,21 bis 25,99
<i>c</i> [Å]	7,8725(16)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,733/ 0,424
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,726
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6469,1(18)	<i>Z</i>	8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,360	Flack-Parameter	0,05(4)
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0740	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1303
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1685		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1947

**Tabelle 7.17:** Strukturdaten zu [5]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.4019(4)	0.00343(19)	0.0770(9)	0.0364(17)	C(13)	0.3354(6)	0.1216(3)	-0.6767(16)	0.076(3)
C(2)	0.3518(4)	0.02180(19)	-0.0252(10)	0.0367(17)	C(14)	0.2844(7)	0.1088(3)	-0.5833(16)	0.068(4)
C(3)	0.3548(5)	0.0565(2)	-0.0457(11)	0.046(2)	C(15)	0.4937(6)	0.0184(3)	0.6481(12)	0.071(3)
C(4)	0.3097(4)	0.0741(2)	-0.1340(11)	0.047(2)	C(16)	0.3885(6)	0.0205(4)	0.498(2)	0.091(5)
C(5)	0.2584(4)	0.05641(18)	-0.2091(11)	0.0436(18)	C(17)	0.4692(7)	0.0648(3)	0.4536(17)	0.082(3)
C(6)	0.2562(4)	0.02116(17)	-0.1907(11)	0.0434(17)	Cu(1)	0.5000	0.0000	0.29971(17)	0.0380(3)
C(7)	0.3015(4)	0.00378(19)	-0.0987(9)	0.0408(18)	O(1)	0.4471(3)	0.02176(14)	0.1342(8)	0.0485(15)
C(8)	0.2107(5)	0.1095(3)	-0.3273(16)	0.054(3)	O(2)	0.3977(3)	-0.02816(14)	0.1059(9)	0.0444(15)
C(9)	0.2666(4)	0.12378(19)	-0.4307(14)	0.049(2)	O(3)	0.2828(3)	0.16561(16)	-0.2222(8)	0.0645(18)
C(10)	0.3016(4)	0.1516(2)	-0.3767(12)	0.051(2)	N(1)	0.2125(4)	0.07294(17)	-0.3080(11)	0.055(2)
C(11)	0.3538(5)	0.1643(2)	-0.4656(14)	0.062(2)	N(2)	0.4604(4)	0.0280(2)	0.4865(10)	0.058(2)
C(12)	0.3698(6)	0.1489(3)	-0.6179(14)	0.070(3)					

**Tabelle 7.18:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [5]

X—Y	d[X—Y] [Å]				
Cu(1)-O(1)	1.911(6)	C(11)-C(12)	1.385(15)	C(3)-C(2)-C(7)	119.2(8)
Cu(1)-N(2)	2.015(8)	C(12)-C(13)	1.373(16)	C(3)-C(2)-C(1)	120.4(7)
O(1)-C(1)	1.272(10)	C(13)-C(14)	1.390(17)	C(7)-C(2)-C(1)	120.3(7)
O(2)-C(1)	1.264(9)	C(15)-C(15)#1	1.47(2)	C(4)-C(3)-C(2)	122.2(8)
O(3)-C(10)	1.392(11)	X—Y—Z	∠[X-Y-Z] [°]	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(7)
N(1)-C(5)	1.396(11)	O(1)-Cu(1)-O(1)#1	94.0(4)	C(6)-C(5)-N(1)	119.8(7)
N(1)-C(8)	1.446(12)	O(1)-Cu(1)-N(2)	90.9(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.2(7)
N(1)-H(1)	0.91(2)	O(1)#1-Cu(1)-N(2)	168.5(3)	N(1)-C(5)-C(4)	121.9(7)
N(2)-C(17)	1.476(13)	N(2)-Cu(1)-N(2)#1	86.3(5)	C(7)-C(6)-C(5)	121.7(7)
N(2)-C(15)	1.499(12)	C(1)-O(1)-Cu(1)	114.8(5)	C(6)-C(7)-C(2)	119.2(7)
N(2)-C(16)	1.537(14)	C(10)-O(3)-H(3)	93.4	N(1)-C(8)-C(9)	113.5(8)
C(1)-C(2)	1.505(10)	C(5)-N(1)-C(8)	122.6(8)	C(10)-C(9)-C(14)	117.3(10)
C(2)-C(3)	1.375(11)	C(5)-N(1)-H(1)	102(7)	C(10)-C(9)-C(8)	122.0(10)
C(2)-C(7)	1.395(11)	C(8)-N(1)-H(1)	135(7)	C(14)-C(9)-C(8)	120.7(8)
C(3)-C(4)	1.361(12)	C(17)-N(2)-C(15)	109.7(8)	C(9)-C(10)-C(11)	123.1(9)
C(4)-C(5)	1.409(12)	C(17)-N(2)-C(16)	108.7(10)	C(9)-C(10)-O(3)	115.6(9)
C(5)-C(6)	1.392(10)	C(15)-N(2)-C(16)	110.9(10)	C(11)-C(10)-O(3)	121.2(8)
C(6)-C(7)	1.374(11)	C(17)-N(2)-Cu(1)	110.8(7)	C(12)-C(11)-C(10)	117.9(9)
C(8)-C(9)	1.531(15)	C(15)-N(2)-Cu(1)	106.9(6)	C(13)-C(12)-C(11)	120.4(11)
C(9)-C(10)	1.381(12)	C(16)-N(2)-Cu(1)	109.9(7)	C(12)-C(13)-C(14)	120.5(11)
C(9)-C(14)	1.388(16)	O(2)-C(1)-O(1)	122.9(7)	C(9)-C(14)-C(13)	120.8(10)
C(10)-C(11)	1.392(14)	O(2)-C(1)-C(2)	121.2(7)	C(15)#1-C(15)-N(2)	109.3(7)
		O(1)-C(1)-C(2)	115.9(6)		

**Tabelle 7.19:** Bindungslängen und -winkel zu [5] mit #1:  $-x + 1, -y, z$

Symbol	Symmetrieoperation
<i>i</i>	$1 - x; -y; z$
<i>ii</i>	$0.5 + x; y; 0.5 + z$
<i>iii</i>	$0.25 + x; 0.25 - y; 0.25 + z$
<i>iv</i>	$0.25 + x; -0.25 - y; -0.25 + z$
<i>v</i>	$0.5 + x; y; -0.5 + z$

**Tabelle 7.20:** Symmetriesymbole in Abb. 2.11a auf S. 20

*Dinatrium 2-formyl-4-sulfonatobenzolat*

Während checkcif keine Beanstandungen an [6 $\alpha$ ] zu vermelden hat, werden bei [6 $\beta$ ] verständlicherweise die ungewöhnlichen Positionen der freien Wasserliganden kritisiert. Um eine chemisch vernünftige asymmetrische Einheit zeichnen zu können, muss außerdem der Schwerpunkt des Moleküls an einer Position außerhalb der Elementarzelle liegen.

ID	i2t0418	Kristalldimensionen [mm]	0,518 x 0,168 x 0,087
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	gemessene Reflexe	6545
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	282,17	unabhängige Reflexe	2920
Kristallsystem	triklin		[R(int) = 0,0343]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2431
$a$ [Å]	5,9152(5)	Parameter/Restriktionen	170/ 4
$b$ [Å]	9,9473(9)	Messbereich $\theta$ [°]	3,52 bis 29,13
$c$ [Å]	9,9996(9)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	72,420(7)	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,351/ 0,562
$\beta$ [°]	76,563(7)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	89,583(7)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,396
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	544,29(8)	$Z$	2
$D_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,722		
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0252$	$R$ (alle Daten)	$R_1 = 0,0327$
	$wR_2 = 0,0647$		$wR_2 = 0,0663$

Tabelle 7.21: Strukturdaten zu [6 $\alpha$ ]

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{Å}^2$		$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{Å}^2$
C(1)	1.18823(19)	1.11752(11)	0.19647(12)	0.0162(2)	O(1)	0.81696(16)	0.73135(9)	0.40876(10)	0.02344(19)
C(2)	1.25240(19)	1.02569(12)	0.31283(13)	0.0175(2)	O(2)	1.12640(16)	0.69473(10)	0.59819(10)	0.0264(2)
C(3)	1.12862(19)	0.89436(12)	0.38928(12)	0.0168(2)	O(3)	1.18263(15)	1.37985(9)	0.05241(10)	0.02224(19)
C(4)	0.93179(19)	0.85306(12)	0.34615(12)	0.0173(2)	O(4)	1.46660(15)	1.31615(9)	0.19826(10)	0.02254(19)
C(5)	0.8713(2)	0.95152(13)	0.22553(14)	0.0224(2)	O(5)	1.51714(15)	1.25506(9)	-0.02327(10)	0.02388(19)
C(6)	0.9952(2)	1.07975(13)	0.15268(13)	0.0214(2)	O(6)	0.92264(15)	0.40121(10)	0.78664(11)	0.02398(19)
C(7)	1.2117(2)	0.80835(13)	0.51127(14)	0.0218(2)	O(7)	0.45707(16)	0.40787(10)	0.69943(11)	0.02442(19)
Na(1)	1.18528(8)	0.55114(5)	0.82591(5)	0.01975(11)	S(1)	1.35048(5)	1.27877(3)	0.09901(3)	0.01577(8)
Na(2)	0.75730(8)	0.58112(5)	0.63365(6)	0.02339(12)					

Tabelle 7.22: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [6 $\alpha$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]		
C(1)–C(2)	1.3750(15)	C(2)–C(1)–C(6)	119.51(10)	O(6)–Na(2)–O(4)#3	100.92(4)
C(1)–C(6)	1.4050(16)	C(2)–C(1)–S(1)	120.62(9)	O(2)–Na(2)–O(4)#3	99.25(4)
C(1)–S(1)	1.7570(11)	C(6)–C(1)–S(1)	119.84(9)	O(1)–Na(2)–S(1)#3	116.82(3)
C(2)–C(3)	1.4063(15)	C(1)–C(2)–C(3)	121.33(10)	O(7)–Na(2)–S(1)#3	103.86(3)
C(3)–C(4)	1.4345(16)	C(2)–C(3)–C(4)	120.20(10)	O(6)–Na(2)–S(1)#3	85.79(3)
C(3)–C(7)	1.4503(16)	C(2)–C(3)–C(7)	115.91(10)	O(2)–Na(2)–S(1)#3	79.52(3)
C(4)–O(1)	1.2944(13)	C(4)–C(3)–C(7)	123.89(10)	O(4)#3–Na(2)–S(1)#3	23.09(2)
C(4)–C(5)	1.4226(16)	O(1)–C(4)–C(5)	120.52(10)	C(4)–O(1)–Na(2)	132.40(8)
C(5)–C(6)	1.3781(16)	O(1)–C(4)–C(3)	122.92(10)	C(7)–O(2)–Na(2)	128.62(8)
C(7)–O(2)	1.2241(15)	C(5)–C(4)–C(3)	116.52(10)	C(7)–O(2)–Na(1)	134.91(9)
Na(1)–O(6)	2.3373(10)	C(6)–C(5)–C(4)	122.13(11)	Na(2)–O(2)–Na(1)	93.80(4)
Na(1)–O(4)#1	2.3785(10)	C(5)–C(6)–C(1)	120.31(11)	S(1)–O(3)–Na(1)#8	132.11(5)
Na(1)–O(3)#2	2.3845(10)	O(2)–C(7)–C(3)	128.03(11)	S(1)–O(3)–Na(1)#3	134.43(5)
Na(1)–O(2)	2.3965(10)	O(6)–Na(1)–O(4)#1	161.08(4)	Na(1)#8–O(3)–Na(1)#3	93.36(3)
Na(1)–O(3)#3	2.4373(10)	O(6)–Na(1)–O(3)#2	89.37(4)	S(1)–O(4)–Na(2)#3	117.48(5)
Na(1)–O(7)#4	2.5151(12)	O(4)#1–Na(1)–O(3)#2	97.52(4)	S(1)–O(4)–Na(1)#1	135.54(5)
Na(2)–O(1)	2.2414(10)	O(6)–Na(1)–O(2)	79.69(4)	Na(2)#3–O(4)–Na(1)#1	93.13(4)
Na(2)–O(7)	2.3180(10)	O(4)#1–Na(1)–O(2)	93.47(3)	Na(1)–O(6)–Na(2)	95.86(4)
Na(2)–O(6)	2.3485(11)	O(3)#2–Na(1)–O(2)	168.90(4)	Na(1)–O(6)–H(1)	121.1(15)
Na(2)–O(2)	2.3672(10)	O(6)–Na(1)–O(3)#3	79.63(4)	Na(2)–O(6)–H(1)	113.7(14)
Na(2)–O(4)#3	2.3679(11)	O(4)#1–Na(1)–O(3)#3	118.21(4)	Na(1)–O(6)–H(2)	111.2(13)
Na(2)–S(1)#3	3.3077(7)	O(3)#2–Na(1)–O(3)#3	86.64(3)	Na(2)–O(6)–H(2)	109.3(13)
O(3)–S(1)	1.4599(9)	O(2)–Na(1)–O(3)#3	89.52(4)	H(1)–O(6)–H(2)	105.4(19)
O(3)–Na(1)#8	2.3845(10)	O(6)–Na(1)–O(7)#4	78.50(4)	Na(2)–O(7)–Na(1)#6	90.89(4)
O(3)–Na(1)#3	2.4373(10)	O(4)#1–Na(1)–O(7)#4	83.92(3)	Na(2)–O(7)–H(3)	106.3(14)
O(4)–S(1)	1.4623(9)	O(3)#2–Na(1)–O(7)#4	89.56(4)	Na(1)#6–O(7)–H(3)	92.9(14)
O(4)–Na(2)#3	2.3679(11)	O(2)–Na(1)–O(7)#4	90.09(4)	Na(2)–O(7)–H(4)	140.5(13)
O(4)–Na(1)#1	2.3785(10)	O(3)#3–Na(1)–O(7)#4	157.85(4)	Na(1)#6–O(7)–H(4)	111.8(13)
O(5)–S(1)	1.4605(9)	O(6)–Na(1)–Na(2)#4	117.91(3)	H(3)–O(7)–H(4)	104.4(19)
O(6)–H(1)	0.823(15)	O(1)–Na(2)–O(7)	115.73(4)	O(3)–S(1)–O(5)	112.03(5)
O(6)–H(2)	0.840(15)	O(1)–Na(2)–O(6)	143.72(4)	O(3)–S(1)–O(4)	112.67(6)
O(7)–Na(1)#6	2.5151(12)	O(7)–Na(2)–O(6)	82.29(4)	O(5)–S(1)–O(4)	111.95(5)
O(7)–H(3)	0.843(15)	O(1)–Na(2)–O(2)	77.09(4)	O(3)–S(1)–C(1)	106.04(5)
O(7)–H(4)	0.824(15)	O(7)–Na(2)–O(2)	161.74(4)	O(5)–S(1)–C(1)	107.00(6)
S(1)–Na(2)#3	3.3077(7)	O(6)–Na(2)–O(2)	80.06(3)	O(4)–S(1)–C(1)	106.65(5)
		O(1)–Na(2)–O(4)#3	110.25(4)	O(3)–S(1)–Na(2)#3	79.96(4)
		O(7)–Na(2)–O(4)#3	88.62(4)	O(5)–S(1)–Na(2)#3	148.67(4)
				O(4)–S(1)–Na(2)#3	39.43(4)
				C(1)–S(1)–Na(2)#3	96.38(4)

**Tabelle 7.23:** Bindungslängen und -winkel zu [6 $\alpha$ ] mit #1:  $-x + 3, -y + 2, -z + 1$ , #2:  $x, y - 1, z + 1$ , #3:  $-x + 2, -y + 2, -z + 1$ , #4:  $x + 1, y, z$ , #6:  $x - 1, y, z$ , #8:  $x, y + 1, z - 1$

Symbol	Operation
$i$	$-x, 1 - y, -1 - z$
$ii$	$1 - x, 1 - y, -1 - z$

**Tabelle 7.24:** Symmetriesymbole in Abb. 2.15a auf S. 25

ID	i2t0429	Kristalldimensionen [mm]	0,414 x 0,328 x 0,231
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S	gemessene Reflexe	7503
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	318,21	unabhängige Reflexe	3291
Kristallsystem	triklin		[R(int) = 0,0426]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3091
$a$ [Å]	5,6436(5)	Parameter/Restriktionen	197/ 8
$b$ [Å]	10,2174(10)	Messbereich $\theta$ [°]	3,26 bis 29,16
$c$ [Å]	11,6904(11)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	70,774(8)	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,494/ 0,521
$\beta$ [°]	83,040(8)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	75,126(8)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,372
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	614,68(10)	$Z$	2
$D_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,719		
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0354$	$R$ (alle Daten)	$R_1 = 0,0372$
	$wR_2 = 0,0985$		$wR_2 = 0,0999$

**Tabelle 7.25:** Strukturdaten zu [6 $\beta$ ]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	-0.1000(2)	0.35581(13)	0.75056(11)	0.0175(2)	O(4)	-0.48475(17)	0.54146(11)	0.79060(9)	0.0241(2)
C(2)	-0.1738(2)	0.37439(13)	0.63716(11)	0.0182(2)	O(5)	-0.40738(19)	0.30292(11)	0.93255(10)	0.0281(2)
C(3)	-0.0130(2)	0.32127(13)	0.55292(11)	0.0178(2)	O(6)	0.27991(19)	0.21296(12)	0.12777(9)	0.0267(2)
C(4)	0.2345(2)	0.24618(14)	0.58330(11)	0.0202(2)	O(7)	0.8120(2)	0.11810(14)	0.25169(13)	0.0379(3)
C(5)	0.3012(2)	0.22763(15)	0.70263(12)	0.0242(3)	O(8)	0.2072(2)	0.00570(14)	0.40719(16)	0.0453(3)
C(6)	0.1408(2)	0.28122(15)	0.78299(12)	0.0226(3)	O(9)	0.2419(5)	-0.02137(19)	0.0513(2)	0.0818(7)
C(7)	-0.1111(2)	0.35276(14)	0.43536(11)	0.0208(2)	Na(1)	-0.10891(9)	0.37165(6)	0.14117(5)	0.02331(14)
O(1)	0.39145(19)	0.19697(13)	0.50998(10)	0.0336(3)	Na(2)	0.40830(10)	0.22058(7)	0.30985(5)	0.02803(15)
O(2)	-0.00484(17)	0.32281(11)	0.34641(8)	0.0235(2)	S(1)	-0.29984(5)	0.42048(3)	0.85702(2)	0.01687(11)
O(3)	-0.14924(17)	0.45924(11)	0.92772(9)	0.0241(2)					

**Tabelle 7.26:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [6 $\beta$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	H(2)-O(9)-H(7)	148(4)
C(1)-C(2)	1.3764(16)	C(2)-C(1)-C(6)	119.31(11)	H(8)-O(9)-H(7)	96(4)
C(1)-C(6)	1.4050(17)	C(2)-C(1)-S(1)	121.81(9)	O(3)#5-Na(1)-O(4)#3	100.97(4)
C(1)-S(1)	1.7540(12)	C(6)-C(1)-S(1)	118.87(9)	O(3)#5-Na(1)-O(6)	93.37(4)
C(2)-C(3)	1.4039(16)	C(1)-C(2)-C(3)	121.37(11)	O(4)#3-Na(1)-O(6)	160.23(4)
C(3)-C(4)	1.4338(16)	C(2)-C(3)-C(4)	120.41(11)	O(3)#5-Na(1)-O(2)	166.08(4)
C(3)-C(7)	1.4494(16)	C(2)-C(3)-C(7)	115.76(10)	O(4)#3-Na(1)-O(2)	84.85(4)
C(4)-O(1)	1.2819(15)	C(4)-C(3)-C(7)	123.78(11)	O(6)-Na(1)-O(2)	84.32(4)
C(4)-C(5)	1.4284(17)	O(1)-C(4)-C(5)	120.36(11)	O(3)#5-Na(1)-O(3)#2	76.07(4)
C(5)-C(6)	1.3713(17)	O(1)-C(4)-C(3)	123.50(12)	O(4)#3-Na(1)-O(3)#2	116.32(4)
C(7)-O(2)	1.2242(16)	C(5)-C(4)-C(3)	116.14(11)	O(6)-Na(1)-O(3)#2	80.17(4)
O(1)-Na(2)	2.2642(12)	C(6)-C(5)-C(4)	122.27(11)	O(2)-Na(1)-O(3)#2	90.01(4)
O(2)-Na(2)	2.3478(11)	C(5)-C(6)-C(1)	120.49(11)	O(3)#5-Na(1)-O(7)#6	116.64(4)
O(2)-Na(1)	2.3986(11)	O(2)-C(7)-C(3)	127.90(11)	O(4)#3-Na(1)-O(7)#6	85.64(4)
O(3)-S(1)	1.4563(9)	C(4)-O(1)-Na(2)	135.47(9)	O(6)-Na(1)-O(7)#6	75.73(4)
O(3)-Na(1)#1	2.3752(11)	C(7)-O(2)-Na(2)	131.22(9)	O(2)-Na(1)-O(7)#6	76.15(4)
O(3)-Na(1)#2	2.4183(11)	C(7)-O(2)-Na(1)	135.20(9)	O(3)#2-Na(1)-O(7)#6	153.18(4)
O(4)-S(1)	1.4567(10)	Na(2)-O(2)-Na(1)	93.07(4)	O(1)-Na(2)-O(2)	77.03(4)
O(4)-Na(1)#3	2.3793(10)	S(1)-O(3)-Na(1)#1	127.19(6)	O(1)-Na(2)-O(6)	156.90(5)
O(4)-Na(2)#2	2.4520(12)	S(1)-O(3)-Na(1)#2	128.87(6)	O(2)-Na(2)-O(6)	86.16(4)
O(5)-S(1)	1.4617(10)	Na(1)#1-O(3)-Na(1)#2	103.93(4)	O(1)-Na(2)-O(7)	109.25(5)
O(6)-Na(2)	2.3609(12)	S(1)-O(4)-Na(1)#3	127.67(6)	O(2)-Na(2)-O(7)	173.58(5)
O(6)-Na(1)	2.3929(12)	S(1)-O(4)-Na(2)#2	123.30(6)	O(6)-Na(2)-O(7)	87.43(5)
O(6)-H(1)	0.797(16)	Na(1)#3-O(4)-Na(2)#2	94.30(4)	O(1)-Na(2)-O(4)#2	104.17(5)
O(6)-H(2)	0.845(16)	Na(2)-O(6)-Na(1)	92.89(4)	O(2)-Na(2)-O(4)#2	90.15(4)
O(7)-Na(2)	2.3704(13)	Na(2)-O(6)-H(1)	107.8(17)	O(6)-Na(2)-O(4)#2	91.44(4)
O(7)-Na(1)#4	2.6133(15)	Na(1)-O(6)-H(1)	109.9(17)	O(7)-Na(2)-O(4)#2	89.58(4)
O(7)-H(3)	0.818(17)	Na(2)-O(6)-H(2)	122.1(16)	O(1)-Na(2)-O(8)	77.14(6)
O(7)-H(4)	0.856(17)	Na(1)-O(6)-H(2)	111.1(15)	O(2)-Na(2)-O(8)	75.25(4)
O(8)-Na(2)	2.5929(16)	H(1)-O(6)-H(2)	111(2)	O(6)-Na(2)-O(8)	83.39(5)
O(8)-H(6)	0.743(17)	Na(2)-O(7)-Na(1)#4	90.46(5)	O(7)-Na(2)-O(8)	104.44(5)
O(8)-H(5)	0.830(17)	Na(2)-O(7)-H(3)	108(2)	O(4)#2-Na(2)-O(8)	164.76(4)
O(9)-H(2)	2.059(17)	Na(1)#4-O(7)-H(3)	131(2)	O(3)-S(1)-O(4)	112.89(6)
O(9)-H(8)	0.833(19)	Na(2)-O(7)-H(4)	125.7(18)	O(3)-S(1)-O(5)	111.12(6)
O(9)-H(7)	0.824(19)	Na(1)#4-O(7)-H(4)	106.6(19)	O(4)-S(1)-O(5)	111.94(6)
Na(1)-O(3)#5	2.3752(11)	H(3)-O(7)-H(4)	98(3)	O(3)-S(1)-C(1)	106.34(6)
Na(1)-O(4)#3	2.3793(10)	Na(2)-O(8)-H(6)	110(3)	O(4)-S(1)-C(1)	107.75(6)
Na(1)-O(3)#2	2.4183(11)	Na(2)-O(8)-H(5)	105(2)	O(5)-S(1)-C(1)	106.36(6)
Na(1)-O(7)#6	2.6133(15)	H(6)-O(8)-H(5)	102(3)		
Na(2)-O(4)#2	2.4520(12)	H(2)-O(9)-H(8)	81(3)		

**Tabelle 7.27:** Bindungslängen und -winkel zu [6 $\beta$ ] mit #1:  $x, y, z + 1$ , #2:  $-x, -y + 1, -z + 1$ , #3:  $-x - 1, -y + 1, -z + 1$ , #4:  $x + 1, y, z$ , #5:  $x, y, z - 1$ , #6:  $x - 1, y, z$

Symbol	Operation
<i>i</i>	$1 + x, y, z$
<i>ii</i>	$2 - x, -y, 1 - z$
<i>iii</i>	$-x, -y, 1 - z$

**Tabelle 7.28:** Symmetriesymbole in Abb. 2.15b auf S. 25

*Di(4-Aminobenzoato-κ<sup>1</sup>-O)(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-κ<sup>4</sup>-N,N<sup>I</sup>,N<sup>II</sup>,N<sup>III</sup>)kupfer(II)  
Dihydrat*

Checkcif beanstandet verschiedene unwesentliche Fehler auf Level G. So bestand PLATON<sup>92-94</sup> z.B. auf die von checkcif kritisierte Beibehaltung der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c. Die außerdem bemängelte Position des Solvatmoleküles außerhalb des Gravitationszentrums wurde aus Gründen der besseren Assoziation mit dem Gesamtmolekül aber beibehalten. Es wurde ein neues topologisches Netz ermittelt.

ID	ipds3151	Kristalldimensionen [mm]	0,35 x 0,30 x 0,25
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	gemessene Reflexe	8100
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	572,16	unabhängige Reflexe	2599
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0395]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit I > 2σ(I)	2231
a [Å]	10,4795(10)	Parameter/Restriktionen	188/ 6
b [Å]	7,8949(5)	Messbereich θ [°]	2,86 bis 25,89
c [Å]	17,350(2)	Messtemperatur [K]	223(2)
α [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,446/ 0,267
β [°]	109,165(10)	Absorptionskorrektur	keine
γ [°]	90	μ[mm <sup>-1</sup> ]	0,855
V [Å <sup>3</sup> ]	1355,9(2)	Z	2
D <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,401		
R (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0290	R (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0356
	wR <sub>2</sub> = 0,0762		wR <sub>2</sub> = 0,0787

**Tabelle 7.29:** Strukturdaten zu [7]

	x	y	z	U <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		x	y	z	U <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.80913(16)	0.1680(2)	0.39684(9)	0.0228(3)	C(11)	1.1397(2)	0.4660(3)	0.35144(13)	0.0427(5)
C(2)	0.66838(16)	0.0981(2)	0.37261(9)	0.0219(3)	C(12)	1.2356(2)	0.4548(3)	0.43885(13)	0.0392(5)
C(3)	0.61383(17)	0.0068(2)	0.29981(10)	0.0242(3)	Cu(1)	1.0000	0.5000	0.5000	0.02430(11)
C(4)	0.48594(17)	-0.0630(2)	0.27741(10)	0.0266(4)	O(1)	0.86488(12)	0.21881(16)	0.46972(7)	0.0294(3)
C(5)	0.40389(17)	-0.0394(2)	0.32668(10)	0.0263(4)	O(2)	0.86576(12)	0.17471(17)	0.34248(7)	0.0299(3)
C(6)	0.45595(18)	0.0575(2)	0.39792(11)	0.0303(4)	O(3)	1.12420(14)	0.03180(18)	0.41424(8)	0.0326(3)
C(7)	0.58628(17)	0.1216(2)	0.42115(10)	0.0269(4)	N(2)	0.83123(15)	0.61786(19)	0.50479(9)	0.0289(3)
C(8)	0.73779(19)	0.6303(3)	0.41967(12)	0.0378(4)	N(3)	0.93047(16)	0.54891(19)	0.37923(8)	0.0280(3)
C(9)	0.8201(2)	0.6741(2)	0.36517(11)	0.0372(4)	N(1)	0.27619(16)	-0.1073(3)	0.30569(10)	0.0395(4)
C(10)	1.0289(2)	0.5968(3)	0.33818(11)	0.0385(5)					

**Tabelle 7.30:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (U<sub>eq</sub>) zu [7]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(5)—C(6)	1.403(3)	Cu(1)—N(3)—H(4)	100.9(14)
Cu(1)—N(3)	2.0170(14)	C(12)—N(2)#1	1.492(2)	C(5)—N(1)—H(1)	120.5(16)
Cu(1)—N(2)	2.0242(15)	C(7)—C(6)	1.386(2)	C(5)—N(1)—H(2)	117.8(16)
O(1)—C(1)	1.271(2)	O(3)—H(5)	0.805(16)	H(1)—N(1)—H(2)	121(2)
O(2)—C(1)	1.270(2)	O(3)—H(6)	0.799(16)	O(2)—C(1)—O(1)	123.45(15)
N(2)—C(8)	1.483(2)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	O(2)—C(1)—C(2)	117.63(14)
N(2)—C(12)#1	1.492(2)	N(3)—Cu(1)—N(3)#1	180.0	O(1)—C(1)—C(2)	118.92(14)
N(2)—H(3)	0.881(16)	N(3)—Cu(1)—N(2)	86.11(6)	N(2)—C(8)—C(9)	108.16(15)
N(3)—C(9)	1.480(2)	N(3)#1—Cu(1)—N(2)	93.89(6)	C(10)—C(11)—C(12)	114.41(16)
N(3)—C(10)	1.482(2)	N(3)—Cu(1)—N(2)#1	93.89(6)	C(7)—C(2)—C(3)	117.43(15)
N(3)—H(4)	0.863(15)	N(3)#1—Cu(1)—N(2)#1	86.11(6)	C(7)—C(2)—C(1)	121.65(14)
N(1)—C(5)	1.375(2)	N(2)—Cu(1)—N(2)#1	180.00(8)	C(3)—C(2)—C(1)	120.92(14)
N(1)—H(1)	0.846(16)	C(8)—N(2)—C(12)#1	112.31(15)	C(3)—C(4)—C(5)	120.34(15)
N(1)—H(2)	0.848(16)	C(8)—N(2)—Cu(1)	106.85(11)	N(1)—C(5)—C(6)	120.60(16)
C(1)—C(2)	1.500(2)	C(12)#1—N(2)—Cu(1)	117.04(12)	N(1)—C(5)—C(4)	121.49(16)
C(8)—C(9)	1.514(3)	C(8)—N(2)—H(3)	106.5(14)	C(6)—C(5)—C(4)	117.91(16)
C(11)—C(10)	1.515(3)	C(12)#1—N(2)—H(3)	108.4(13)	N(3)—C(10)—C(11)	111.89(15)
C(11)—C(12)	1.522(3)	Cu(1)—N(2)—H(3)	105.1(14)	N(3)—C(9)—C(8)	108.63(15)
C(2)—C(7)	1.400(2)	C(9)—N(3)—C(10)	112.34(15)	N(2)#1—C(12)—C(11)	112.15(16)
C(2)—C(3)	1.403(2)	C(9)—N(3)—Cu(1)	107.18(11)	C(4)—C(3)—C(2)	121.95(15)
C(4)—C(3)	1.382(2)	C(10)—N(3)—Cu(1)	118.50(12)	C(6)—C(7)—C(2)	121.21(15)
C(4)—C(5)	1.410(2)	C(9)—N(3)—H(4)	110.3(14)	C(7)—C(6)—C(5)	121.07(16)
C(4)—H(4A)	0.9400	C(10)—N(3)—H(4)	106.9(14)	H(5)—O(3)—H(6)	104(3)

Tabelle 7.31: Bindungslängen und -winkel zu [7] mit #1:  $-x + 2, -y + 1, -z + 1$

Symbol	Symmetrieoperation
<i>i</i>	$2 - x; 1 - y; 1 - z$
<i>ii</i>	$1 + x; 0, 5 - y; 0, 5 + z$
<i>iii</i>	$x; 1 + y; z$
<i>iv</i>	$1 + x; y; z$

Tabelle 7.32: Symmetriesymbole in Abb. 3.1a auf S. 31

**[(pAB)<sub>2</sub>(MeOH)SnPh<sub>2</sub>] · 2 MeOH [8]**

📖 S. 32 📝 S. 77  $\hat{H}$  S. 106

*Di(4-aminobenzoato-κ<sup>2</sup>O, O<sup>I</sup>)(methylhydroxy)diphenylzinn(IV) Dimethanolsolvat*

Der bereits diskutierte Mangel an Wasserstoffbrückenakzeptoren wird auch von checkcif beanstandet.

ID	ipds3306	Kristalldimensionen [mm]	0,41 x 0,30 x 0,23
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Sn	gemessene Reflexe	22779
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	641,27	unabhängige Reflexe	5690
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0525]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4594
<i>a</i> [Å]	11,920(3)	Parameter/Restriktionen	355/ 2
<i>b</i> [Å]	27,243(8)	Messbereich $\theta$ [°]	2,32 bis 25,90
<i>c</i> [Å]	9,507(3)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,610/ 0,623
$\beta$ [°]	105,24(3)	Absorptionskorrektur	numerisch
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,904
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2978,7(15)	<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,430		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0277	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0403
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0633		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0679

Tabelle 7.33: Strukturdaten zu [8]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.2503(2)	0.83470(9)	0.9028(3)	0.0356(6)	C(21)	0.2092(2)	0.56348(8)	1.0082(3)	0.0267(5)
C(2)	0.3301(3)	0.81085(9)	1.0166(3)	0.0394(6)	C(22)	0.1081(2)	0.59141(9)	0.9915(3)	0.0350(6)
C(3)	0.3431(2)	0.76043(9)	1.0130(3)	0.0375(6)	C(23)	0.0246(3)	0.57830(10)	1.0638(3)	0.0418(6)
C(4)	0.2794(2)	0.73242(8)	0.8954(3)	0.0312(5)	C(24)	0.0404(3)	0.53753(11)	1.1529(3)	0.0428(7)
C(5)	0.2030(3)	0.75650(9)	0.7805(3)	0.0381(6)	C(25)	0.1396(3)	0.50935(10)	1.1702(3)	0.0392(6)
C(6)	0.1878(3)	0.80707(9)	0.7838(3)	0.0421(7)	C(26)	0.2231(2)	0.52211(9)	1.0974(3)	0.0344(6)
C(7)	0.2961(2)	0.67868(9)	0.8966(3)	0.0296(5)	C(27)	0.4707(3)	0.58229(12)	1.2596(3)	0.0460(7)
C(8)	0.0676(2)	0.37956(9)	0.5258(3)	0.0361(6)	C(28)	0.0441(3)	0.20621(14)	0.6060(5)	0.0683(10)
C(9)	0.0536(2)	0.42628(9)	0.4596(3)	0.0355(6)	C(29)	0.3509(5)	0.2313(3)	0.9841(8)	0.149(3)
C(10)	0.1212(2)	0.46513(9)	0.5266(3)	0.0309(5)	N(1)	0.2349(2)	0.88475(8)	0.9077(3)	0.0472(6)
C(11)	0.2052(2)	0.45935(8)	0.6609(3)	0.0269(5)	N(2)	0.0007(2)	0.34070(9)	0.4598(3)	0.0507(6)
C(12)	0.2198(2)	0.41259(9)	0.7250(3)	0.0346(6)	O(1)	0.36748(16)	0.65836(6)	1.00541(18)	0.0330(4)
C(13)	0.1528(3)	0.37344(9)	0.6589(3)	0.0400(6)	O(2)	0.24104(15)	0.65106(6)	0.79114(18)	0.0308(4)
C(14)	0.2670(2)	0.50216(9)	0.7379(2)	0.0266(5)	O(3)	0.23634(15)	0.54584(6)	0.69342(18)	0.0301(4)
C(15)	0.4885(2)	0.59381(9)	0.8157(3)	0.0311(5)	O(4)	0.34938(15)	0.49710(6)	0.85546(18)	0.0294(4)
C(16)	0.5078(3)	0.56597(11)	0.7002(3)	0.0394(6)	O(5)	0.47365(16)	0.56572(7)	1.11673(18)	0.0352(4)
C(17)	0.6081(3)	0.57313(12)	0.6514(3)	0.0508(8)	O(6)	0.1205(2)	0.24643(9)	0.6397(3)	0.0748(7)
C(18)	0.6884(3)	0.60827(13)	0.7164(4)	0.0604(9)	O(7)	0.2365(3)	0.24750(18)	0.9265(4)	0.1245(14)
C(19)	0.6707(3)	0.63558(13)	0.8310(4)	0.0639(10)	Sn(1)	0.339669(14)	0.583696(5)	0.899985(16)	0.02428(6)
C(20)	0.5723(3)	0.62837(11)	0.8807(4)	0.0468(7)					

**Tabelle 7.34:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [8]

X—Y	d[X—Y] [Å]	O(5)-Sn(1)	2.3035(19)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)
C(1)-N(1)	1.378(3)	O(5)-H(5)	0.7383	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(2)
C(1)-C(2)	1.398(4)	O(6)-H(6)	0.8559	C(21)-C(26)-C(25)	121.1(3)
C(1)-C(6)	1.399(4)	O(7)-H(7)	0.8627	C(1)-N(1)-H(2)	116.5
C(2)-C(3)	1.384(4)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(1)-N(1)-H(1)	118.0
C(3)-C(4)	1.401(4)	N(1)-C(1)-C(2)	120.2(3)	H(2)-N(1)-H(1)	116.0
C(4)-C(5)	1.390(4)	N(1)-C(1)-C(6)	120.8(3)	C(8)-N(2)-H(4)	116.0
C(4)-C(7)	1.477(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119.0(2)	C(8)-N(2)-H(3)	114.8
C(5)-C(6)	1.391(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120.0(2)	H(4)-N(2)-H(3)	123.1
C(7)-O(1)	1.280(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.3(2)	C(7)-O(1)-Sn(1)	92.42(14)
C(7)-O(2)	1.287(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.5(2)	C(7)-O(2)-Sn(1)	91.18(14)
C(7)-Sn(1)	2.638(2)	C(5)-C(4)-C(7)	122.2(2)	C(14)-O(3)-Sn(1)	95.35(14)
C(8)-N(2)	1.374(3)	C(3)-C(4)-C(7)	119.3(2)	C(14)-O(4)-Sn(1)	89.25(13)
C(8)-C(13)	1.409(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.8(2)	C(27)-O(5)-Sn(1)	126.43(16)
C(8)-C(9)	1.410(4)	C(5)-C(6)-C(1)	120.4(3)	C(27)-O(5)-H(5)	108.9
C(9)-C(10)	1.380(4)	O(1)-C(7)-O(2)	118.1(2)	Sn(1)-O(5)-H(5)	124.7
C(10)-C(11)	1.409(4)	O(1)-C(7)-C(4)	119.6(2)	C(28)-O(6)-H(6)	92.9
C(11)-C(12)	1.403(3)	O(2)-C(7)-C(4)	122.2(2)	C(29)-O(7)-H(7)	124.3
C(11)-C(14)	1.468(3)	O(1)-C(7)-Sn(1)	58.59(12)	C(15)-Sn(1)-C(21)	169.69(9)
C(12)-C(13)	1.381(4)	O(2)-C(7)-Sn(1)	59.62(11)	C(15)-Sn(1)-O(1)	90.62(8)
C(14)-O(3)	1.284(3)	C(4)-C(7)-Sn(1)	176.43(19)	C(21)-Sn(1)-O(1)	93.37(8)
C(14)-O(4)	1.287(3)	N(2)-C(8)-C(13)	120.9(3)	C(15)-Sn(1)-O(3)	92.80(9)
C(15)-C(20)	1.394(4)	N(2)-C(8)-C(9)	120.4(3)	C(21)-Sn(1)-O(3)	90.08(8)
C(15)-C(16)	1.402(4)	C(13)-C(8)-C(9)	118.7(2)	O(1)-Sn(1)-O(3)	140.98(6)
C(15)-Sn(1)	2.148(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(2)	C(15)-Sn(1)-O(2)	96.05(8)
C(16)-C(17)	1.405(4)	C(9)-C(10)-C(11)	121.5(2)	C(21)-Sn(1)-O(2)	94.12(8)
C(17)-C(18)	1.380(5)	C(12)-C(11)-C(10)	118.2(2)	O(1)-Sn(1)-O(2)	58.16(6)
C(18)-C(19)	1.381(5)	C(12)-C(11)-C(14)	121.0(2)	O(3)-Sn(1)-O(2)	82.83(6)
C(19)-C(20)	1.389(4)	C(10)-C(11)-C(14)	120.5(2)	C(15)-Sn(1)-O(5)	85.11(9)
C(21)-C(26)	1.394(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.8(2)	C(21)-Sn(1)-O(5)	86.34(8)
C(21)-C(22)	1.399(4)	C(12)-C(13)-C(8)	120.8(2)	O(1)-Sn(1)-O(5)	78.91(6)
C(21)-Sn(1)	2.149(2)	O(3)-C(14)-O(4)	118.1(2)	O(3)-Sn(1)-O(5)	140.11(6)
C(22)-C(23)	1.397(4)	O(3)-C(14)-C(11)	120.7(2)	O(2)-Sn(1)-O(5)	137.04(6)
C(23)-C(24)	1.379(4)	O(4)-C(14)-C(11)	121.1(2)	C(15)-Sn(1)-O(4)	88.70(8)
C(24)-C(25)	1.383(4)	C(20)-C(15)-C(16)	117.8(3)	C(21)-Sn(1)-O(4)	84.68(8)
C(25)-C(26)	1.398(4)	C(20)-C(15)-Sn(1)	119.1(2)	O(1)-Sn(1)-O(4)	162.85(6)
C(27)-O(5)	1.441(3)	C(16)-C(15)-Sn(1)	123.0(2)	O(3)-Sn(1)-O(4)	56.15(6)
C(28)-O(6)	1.407(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.8(3)	O(2)-Sn(1)-O(4)	138.93(6)
C(29)-O(7)	1.401(7)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0(3)	O(5)-Sn(1)-O(4)	83.96(6)
N(1)-H(2)	0.8256	C(17)-C(18)-C(19)	119.6(3)	C(15)-Sn(1)-C(7)	92.80(8)
N(1)-H(1)	0.7920	C(18)-C(19)-C(20)	120.7(3)	C(21)-Sn(1)-C(7)	95.29(8)
N(2)-H(4)	0.9164	C(19)-C(20)-C(15)	121.0(3)	O(1)-Sn(1)-C(7)	28.99(7)
N(2)-H(3)	0.8617	C(26)-C(21)-C(22)	118.0(2)	O(3)-Sn(1)-C(7)	111.99(7)
O(1)-Sn(1)	2.2532(17)	C(26)-C(21)-Sn(1)	120.87(19)	O(2)-Sn(1)-C(7)	29.20(7)
O(2)-Sn(1)	2.2762(17)	C(22)-C(21)-Sn(1)	121.11(18)	O(5)-Sn(1)-C(7)	107.90(7)
O(3)-Sn(1)	2.2727(18)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(2)	O(4)-Sn(1)-C(7)	168.12(7)
O(4)-Sn(1)	2.4049(17)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(3)		

**Tabelle 7.35:** Bindungslängen und -winkel zu [8]

---

Symbol	Symmetrieoperation
<i>i</i>	$x; 1, 5 - y; -0, 5 + z$
<i>ii</i>	$x; 0, 5 - y; 0, 5 + z$
<i>iii</i>	$x; 0, 5 - y; -0, 5 + z$
<i>iv</i>	$x; 1, 5 - y; 0, 5 + z$

**Tabelle 7.36:** Symmetriesymbole in Abb. **3.2a** auf S. 33

## 2,4-Dioxopentan-3-ammoniumchlorid

[9] wurde zum Vervollständigen des Datensatzes in zwei von Hand variierten Orientierungen gemessen und die Datensätze (ipds3380+ipds3381) zusammengefaßt. Checkcif kritisiert die geringe Standardabweichung der C-C-Bindungen (0,55 pm).

ID	ipds3380	Kristalldimensionen [mm]	0,30 x 0,28 x 0,22
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub>	gemessene Reflexe	2495
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	151,59	unabhängige Reflexe	1443
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0288]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1345
a [Å]	5,3591(9)	Parameter/Restriktionen	96/ 4
b [Å]	7,5351(12)	Messbereich $\theta$ [°]	2,21 bis 25,87
c [Å]	9,2904(17)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,336/ 0,225
$\beta$ [°]	97,48(2)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,444
V [Å <sup>3</sup> ]	371,96(11)	Z	2
$D_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,353	Flack-Parameter	-0,01(12)
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0331$	R (alle Daten)	$R_1 = 0,0385$
	$wR_2 = 0,0973$		$wR_2 = 0,1084$

Tabelle 7.37: Strukturdaten zu [9]

	x	y	z	$U_{eq}/\text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq}/\text{Å}^2$
C(1)	0.6649(8)	0.7646(5)	0.2477(5)	0.0356(9)	N(1)	0.6806(5)	0.2940(4)	0.3918(3)	0.0241(6)
C(2)	0.5721(5)	0.5895(6)	0.2912(3)	0.0254(6)	O(1)	0.3651(4)	0.5668(5)	0.3275(3)	0.0386(6)
C(3)	0.7510(6)	0.4317(5)	0.2908(4)	0.0230(7)	O(2)	0.6004(6)	0.2249(4)	0.1062(3)	0.0511(8)
C(4)	0.7397(6)	0.3499(5)	0.1374(4)	0.0308(8)	Cl(1)	0.83433(12)	0.57943(8)	0.63633(8)	0.0273(2)
C(5)	0.8990(9)	0.4300(7)	0.0367(4)	0.0492(11)					

Tabelle 7.38: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [9]

X—Y	d[X—Y] [Å]	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	O(2)-C(4)-C(3)	118.6(3)
C(1)-C(2)	1.484(6)	O(1)-C(2)-C(1)	123.5(4)	C(5)-C(4)-C(3)	117.7(3)
C(2)-O(1)	1.213(4)	O(1)-C(2)-C(3)	119.2(4)	C(3)-N(1)-H(2)	118(2)
C(2)-C(3)	1.528(5)	C(1)-C(2)-C(3)	117.3(3)	C(3)-N(1)-H(1)	112(3)
C(3)-N(1)	1.480(4)	N(1)-C(3)-C(2)	109.4(3)	H(2)-N(1)-H(1)	108(4)
C(3)-C(4)	1.546(5)	N(1)-C(3)-C(4)	108.8(3)	C(3)-N(1)-H(3)	109(2)
C(4)-O(2)	1.213(5)	C(2)-C(3)-C(4)	111.3(3)	H(2)-N(1)-H(3)	111(4)
C(4)-C(5)	1.476(5)	O(2)-C(4)-C(5)	123.7(4)	H(1)-N(1)-H(3)	97(4)
N(1)-H(2)	0.908(19)				
N(1)-H(1)	0.914(19)				
N(1)-H(3)	0.899(19)				

Tabelle 7.39: Bindungslängen und -winkel zu [9]

Symbol	Symmetrieoperation
<i>i</i>	$1 + x, y, z$
<i>ii</i>	$2 - x, 0.5 + y, 1 - z$
<i>iii</i>	$2 - x, -0.5 + y, 1 - z$

Tabelle 7.40: Symmetriesymbole in Abb. 3.6b auf S. 36

*1-(5-Acetyl-3,6-dimethylpyrazin-2-yl)ethanon*

Die Messung der Struktur erfolgte am Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur und unvollständig. Außerdem waren die Kristalle von eher mittelmäßiger Qualität, so dass Checkcif ein Großzahl von Fehlermeldungen ausgibt.

ID	s1194	Kristalldimensionen [mm]	nicht vermessen
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	gemessene Reflexe	1814
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	192,22	unabhängige Reflexe	901
Kristallsystem	triklin		[R(int) = 0,0828]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	424
<i>a</i> [Å]	4,403(5)	Parameter/Restriktionen	66/ 0
<i>b</i> [Å]	7,975(5)	Messbereich $\theta$ [°]	2,75 bis 24,95
<i>c</i> [Å]	8,394(5)	Messtemperatur [K]	293(2)
$\alpha$ [°]	115,897(5)	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,158/ 0,160
$\beta$ [°]	96,118(5)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	99,279(5)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,088
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	256,4(4)	<i>Z</i>	1
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,245		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0724	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1713
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1416		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1872

Tabelle 7.41: Strukturdaten zu [10]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
N(1)	0.8644(8)	0.3322(5)	0.5007(5)	0.0528(10)	C(4)	0.4621(10)	0.2340(7)	0.2398(6)	0.0604(13)
C(2)	0.8847(9)	0.5469(6)	0.3718(5)	0.0512(11)	C(5)	0.3795(11)	0.0420(6)	0.2350(7)	0.0830(16)
O(1)	0.3044(8)	0.2725(5)	0.1390(5)	0.0856(12)	C(3)	0.7723(12)	0.6085(7)	0.2338(7)	0.0847(17)
C(1)	0.7459(9)	0.3770(6)	0.3741(5)	0.0470(10)					

Tabelle 7.42: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [10]

X—Y	d[X—Y] [Å]	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]
N(1)-C(2)#1	1.341(5)	C(2)#1-N(1)-C(1)	119.5(3)
N(1)-C(1)	1.342(5)	N(1)#1-C(2)-C(1)	119.6(3)
C(2)-C(1)	1.404(5)	N(1)#1-C(2)-C(3)	115.5(4)
C(2)-C(3)	1.510(5)	C(1)-C(2)-C(3)	124.8(4)
O(1)-C(4)	1.210(5)	N(1)-C(1)-C(2)	120.8(3)
C(1)-C(4)	1.500(5)	N(1)-C(1)-C(4)	115.3(4)
C(4)-C(5)	1.497(6)	C(2)-C(1)-C(4)	123.9(4)
		O(1)-C(4)-C(5)	121.0(4)
		O(1)-C(4)-C(1)	121.2(4)
		C(5)-C(4)-C(1)	117.8(4)

Tabelle 7.43: Bindungslängen und -winkel zu [10] mit #1:  $-x + 2, -y + 1, -z + 1$

*Tris(3-nitro-2,4-pentandionato- $\kappa^2$ -O,O')chrom(III)*

Die starke Fehlordnung der Struktur bringt entsprechende Fehlermeldungen im Checkcif mit sich. Es wird außerdem das schlechte Reflexe/Strukturparameter-Verhältnis kritisiert - was ebenso eine Folge der starken Fehlordnung (und damit schlechteren Streuung) im Kristall ist. Da dies ein natürliches, strukturinhärentes Problem ist, sollte diesen Fehlermeldungen keine allzu große Bedeutung zugemessen werden.

ID	ipds3350	Kristalldimensionen [mm]	0,456 x 0,228 x 0,228
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> CrN <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	gemessene Reflexe	19441
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	484,32	unabhängige Reflexe	4003
Kristallsystem	tetragonal		[R(int) = 0,0479]
Raumgruppe	I 4 <sub>1</sub> c d	unabh. Reflexe mit I > 2 $\sigma$ (I)	3306
a [Å]	33,0262(18)	Parameter/Restriktionen	286/ 1
b [Å]	33,0262(18)	Messbereich $\theta$ [°]	1,95 bis 26,04
c [Å]	7,5436(5)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,391/ 0,530
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,625
V [Å <sup>3</sup> ]	8228,0(8)	Z	16
$D_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,564	Flack-Parameter	-0,02(3)
R (I > 2 $\sigma$ (I))	R <sub>1</sub> = 0,0446	R (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0576
	wR <sub>2</sub> = 0,1134		wR <sub>2</sub> = 0,1227

Tabelle 7.44: Strukturdaten zu [11]

	x	y	z	$U_{eq}/\text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq}/\text{Å}^2$
C(1)	0.81793(12)	0.24936(12)	0.0440(6)	0.0458(9)	O(2)	0.88340(8)	0.34017(8)	0.3590(4)	0.0448(6)
C(2)	0.84212(10)	0.28049(9)	0.1392(5)	0.0348(7)	O(3)	0.85240(15)	0.20857(10)	0.3549(7)	0.0937(14)
C(3)	0.85124(11)	0.27790(10)	0.3193(5)	0.0383(8)	O(4)	0.81498(17)	0.24347(14)	0.5333(7)	0.1008(16)
C(4)	0.87163(11)	0.30685(11)	0.4229(5)	0.0402(8)	O(5)	0.93219(8)	0.33965(8)	0.0669(4)	0.0464(7)
C(5)	0.88106(15)	0.30028(13)	0.6141(7)	0.0559(10)	O(6)	0.90263(8)	0.41215(8)	0.1834(4)	0.0481(7)
C(6)	1.00103(16)	0.32926(17)	0.0378(7)	0.0668(13)	O(7)	1.03753(12)	0.3922(2)	0.2173(7)	0.1121(18)
C(7)	0.96636(12)	0.35601(12)	0.0824(5)	0.0440(9)	O(8)	1.01962(17)	0.44324(18)	0.0631(8)	0.121(2)
C(8)	0.97069(12)	0.39666(14)	0.1333(6)	0.0479(9)	O(9)	0.87318(8)	0.38192(7)	-0.1220(4)	0.0433(6)
C(9)	0.93887(13)	0.42377(12)	0.1718(6)	0.0469(10)	O(10)	0.82554(8)	0.38389(8)	0.1727(4)	0.0442(6)
C(10)	0.94395(18)	0.46861(14)	0.2066(8)	0.0698(14)	O(11)	0.82581(14)	0.49367(12)	-0.1692(10)	0.118(2)
C(11)	0.86010(16)	0.42497(14)	-0.3597(7)	0.0629(12)	O(12)	0.76809(13)	0.46632(18)	-0.1452(13)	0.173(4)
C(12)	0.85212(13)	0.41117(11)	-0.1754(6)	0.0487(10)	N(1)	0.83891(13)	0.24063(11)	0.4094(5)	0.0572(10)
C(13)	0.82168(13)	0.42860(12)	-0.0662(7)	0.0525(11)	N(2)	1.01217(13)	0.41233(15)	0.1410(6)	0.0694(12)
C(14)	0.80826(11)	0.41317(10)	0.0976(6)	0.0438(9)	N(3)	0.80318(15)	0.46489(13)	-0.1327(9)	0.0836(14)
C(15)	0.77213(13)	0.42980(14)	0.1972(7)	0.0581(12)	Cr(1)	0.878168(17)	0.360919(16)	0.11714(8)	0.03593(16)
O(1)	0.85263(9)	0.31066(8)	0.0466(4)	0.0408(6)					

Tabelle 7.45: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [11]

X—Y	d[X—Y] [Å]	O(10)-Cr(1)	1.942(3)	C(13)-C(14)-C(15)	123.6(4)
C(1)-C(2)	1.487(5)	O(11)-N(3)	1.240(6)	C(2)-O(1)-Cr(1)	130.0(3)
C(2)-O(1)	1.265(4)	O(12)-N(3)	1.164(6)	C(4)-O(2)-Cr(1)	129.4(3)
C(2)-C(3)	1.394(6)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	C(7)-O(5)-Cr(1)	130.3(3)
C(3)-C(4)	1.407(6)	O(1)-C(2)-C(3)	121.8(3)	C(9)-O(6)-Cr(1)	130.0(3)
C(3)-N(1)	1.464(5)	O(1)-C(2)-C(1)	115.2(4)	C(12)-O(9)-Cr(1)	128.3(3)
C(4)-O(2)	1.263(5)	C(3)-C(2)-C(1)	123.0(3)	C(14)-O(10)-Cr(1)	127.6(3)
C(4)-C(5)	1.491(6)	C(2)-C(3)-C(4)	127.1(3)	O(3)-N(1)-O(4)	123.9(4)
C(6)-C(7)	1.485(6)	C(2)-C(3)-N(1)	116.4(3)	O(3)-N(1)-C(3)	118.2(4)
C(7)-O(5)	1.257(5)	C(4)-C(3)-N(1)	116.5(3)	O(4)-N(1)-C(3)	117.9(4)
C(7)-C(8)	1.404(6)	O(2)-C(4)-C(3)	121.8(3)	O(8)-N(2)-O(7)	123.7(5)
C(8)-C(9)	1.411(6)	O(2)-C(4)-C(5)	115.6(4)	O(8)-N(2)-C(8)	118.1(5)
C(8)-N(2)	1.466(5)	C(3)-C(4)-C(5)	122.6(4)	O(7)-N(2)-C(8)	118.0(5)
C(9)-O(6)	1.260(5)	O(5)-C(7)-C(8)	121.9(4)	O(12)-N(3)-O(11)	123.4(5)
C(9)-C(10)	1.513(6)	O(5)-C(7)-C(6)	114.6(4)	O(12)-N(3)-C(13)	119.1(5)
C(11)-C(12)	1.487(7)	C(8)-C(7)-C(6)	123.5(4)	O(11)-N(3)-C(13)	117.5(4)
C(12)-O(9)	1.257(5)	C(7)-C(8)-C(9)	126.0(4)	O(1)-Cr(1)-O(9)	90.80(11)
C(12)-C(13)	1.421(7)	C(7)-C(8)-N(2)	116.4(4)	O(1)-Cr(1)-O(6)	178.30(13)
C(13)-C(14)	1.408(7)	C(9)-C(8)-N(2)	117.6(4)	O(9)-Cr(1)-O(6)	87.89(12)
C(13)-N(3)	1.436(6)	O(6)-C(9)-C(8)	121.9(3)	O(1)-Cr(1)-O(10)	90.25(12)
C(14)-O(10)	1.257(5)	O(6)-C(9)-C(10)	113.0(4)	O(9)-Cr(1)-O(10)	89.13(11)
C(14)-C(15)	1.513(6)	C(8)-C(9)-C(10)	125.0(4)	O(6)-Cr(1)-O(10)	88.65(12)
O(1)-Cr(1)	1.937(3)	O(9)-C(12)-C(13)	121.1(4)	O(1)-Cr(1)-O(5)	92.08(12)
O(2)-Cr(1)	1.956(3)	O(9)-C(12)-C(11)	115.9(4)	O(9)-Cr(1)-O(5)	91.47(11)
O(3)-N(1)	1.220(5)	C(13)-C(12)-C(11)	122.9(4)	O(6)-Cr(1)-O(5)	89.04(12)
O(4)-N(1)	1.228(6)	C(14)-C(13)-C(12)	125.8(4)	O(10)-Cr(1)-O(5)	177.59(12)
O(5)-Cr(1)	1.954(3)	C(14)-C(13)-N(3)	118.3(4)	O(1)-Cr(1)-O(2)	89.68(11)
O(6)-Cr(1)	1.940(3)	C(12)-C(13)-N(3)	115.9(5)	O(9)-Cr(1)-O(2)	179.51(13)
O(7)-N(2)	1.214(7)	O(10)-C(14)-C(13)	122.0(4)	O(6)-Cr(1)-O(2)	91.62(12)
O(8)-N(2)	1.203(7)	O(10)-C(14)-C(15)	114.4(4)	O(10)-Cr(1)-O(2)	90.85(12)
O(9)-Cr(1)	1.940(3)			O(5)-Cr(1)-O(2)	88.53(12)

Tabelle 7.46: Bindungslängen und -winkel zu [11]

## Ph<sub>3</sub>P–mABH [12]

 S. 42  S. 84  S. 109

### 3-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoësäure

[12 $\alpha$ ] und [12 $\beta$ ] passieren checkcif ohne Beanstandungen.

ID	i2t0491	Kristalldimensionen [mm]	0,433 x 0,229 x 0,162
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P	gemessene Reflexe	22586
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	397,39	unabhängige Reflexe	5341
Kristallsystem	orthorhombisch		[R(int) = 0,0507]
Raumgruppe	<i>P b c a</i>	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3579
<i>a</i> [Å]	14,8406(7)	Parameter/Restriktionen	265/ 1
<i>b</i> [Å]	14,8409(6)	Messbereich $\theta$ [°]	2,97 bis 29,24
<i>c</i> [Å]	18,0438(9)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,251/ 0,405
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,160
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3974,1(3)	<i>Z</i>	8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,328		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0358	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0599
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0848		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0902

Tabelle 7.47: Strukturdaten zu [12 $\alpha$ ]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.19451(8)	0.40266(9)	0.42942(7)	0.0271(2)	C(22)	0.42365(11)	0.40387(12)	0.70676(10)	0.0492(4)
C(2)	0.22334(8)	0.31333(9)	0.43494(7)	0.0278(3)	C(23)	0.49356(10)	0.41547(12)	0.65674(12)	0.0522(4)
C(3)	0.20850(8)	0.25229(9)	0.37753(6)	0.0261(2)	C(24)	0.47538(10)	0.42759(12)	0.58292(11)	0.0512(4)
C(4)	0.16954(9)	0.28125(10)	0.31159(7)	0.0324(3)	C(25)	0.38701(10)	0.43304(11)	0.55833(9)	0.0389(3)
C(5)	0.14526(10)	0.37093(10)	0.30423(7)	0.0344(3)	C(30)	0.13566(9)	0.34351(9)	0.59457(7)	0.0283(3)
C(6)	0.15601(9)	0.43044(9)	0.36227(7)	0.0311(3)	C(31)	0.04231(9)	0.35143(11)	0.58776(8)	0.0391(3)
C(7)	0.23028(8)	0.15472(9)	0.38701(7)	0.0272(3)	C(32)	-0.01208(11)	0.27599(13)	0.59293(10)	0.0495(4)
C(10)	0.15533(8)	0.53465(9)	0.62319(7)	0.0292(3)	C(33)	0.02621(11)	0.19232(12)	0.60539(9)	0.0464(4)
C(11)	0.10553(11)	0.59943(12)	0.58616(9)	0.0447(4)	C(34)	0.11813(11)	0.18381(10)	0.61309(8)	0.0391(3)
C(12)	0.06569(13)	0.66938(13)	0.62522(11)	0.0599(5)	C(35)	0.17310(9)	0.25913(9)	0.60811(7)	0.0323(3)
C(13)	0.07556(11)	0.67464(12)	0.70078(11)	0.0533(5)	N(1)	0.20087(8)	0.46660(7)	0.48690(6)	0.0316(2)
C(14)	0.12467(12)	0.61206(15)	0.73768(10)	0.0594(5)	O(1)	0.26504(9)	0.13494(7)	0.45169(6)	0.0447(3)
C(15)	0.16444(12)	0.54180(13)	0.69911(9)	0.0536(5)	O(2)	0.21584(7)	0.09928(7)	0.33883(6)	0.0399(2)
C(20)	0.31606(8)	0.42312(9)	0.60816(7)	0.0290(3)	P(1)	0.20306(2)	0.44125(2)	0.573065(17)	0.02530(8)
C(21)	0.33476(10)	0.40557(11)	0.68241(8)	0.0389(3)					

**Tabelle 7.48:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [12 $\alpha$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(30)-P(1)	1.8042(14)	C(23)-C(24)-C(25)	120.30(15)
C(7)-O(2)	1.2159(15)	C(35)-C(34)	1.387(2)	C(24)-C(25)-C(20)	120.16(15)
C(7)-O(1)	1.3095(16)	C(34)-C(33)	1.377(2)	C(15)-C(10)-C(11)	118.54(14)
C(7)-C(3)	1.4935(18)	C(33)-C(32)	1.384(3)	C(15)-C(10)-P(1)	121.27(11)
C(3)-C(4)	1.3909(17)	C(32)-C(31)	1.383(2)	C(11)-C(10)-P(1)	120.15(11)
C(3)-C(2)	1.3936(17)	N(1)-P(1)	1.5998(11)	C(10)-C(15)-C(14)	120.96(16)
C(2)-C(1)	1.3966(18)	O(1)-H(1)	0.886(16)	C(13)-C(14)-C(15)	119.87(17)
C(1)-C(6)	1.4016(17)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(14)-C(13)-C(12)	120.41(16)
C(1)-N(1)	1.4090(17)	O(2)-C(7)-O(1)	123.70(13)	C(13)-C(12)-C(11)	120.09(17)
C(6)-C(5)	1.3793(19)	O(2)-C(7)-C(3)	122.42(12)	C(10)-C(11)-C(12)	120.14(16)
C(5)-C(4)	1.385(2)	O(1)-C(7)-C(3)	113.87(11)	C(35)-C(30)-C(31)	119.17(13)
C(20)-C(25)	1.3923(19)	C(4)-C(3)-C(2)	120.04(12)	C(35)-C(30)-P(1)	122.68(10)
C(20)-C(21)	1.3927(19)	C(4)-C(3)-C(7)	119.17(11)	C(31)-C(30)-P(1)	117.63(11)
C(20)-P(1)	1.8127(13)	C(2)-C(3)-C(7)	120.73(11)	C(34)-C(35)-C(30)	120.13(13)
C(21)-C(22)	1.391(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.04(11)	C(33)-C(34)-C(35)	120.14(15)
C(22)-C(23)	1.386(3)	C(2)-C(1)-C(6)	117.76(11)	C(34)-C(33)-C(32)	120.37(15)
C(23)-C(24)	1.371(3)	C(2)-C(1)-N(1)	124.49(11)	C(31)-C(32)-C(33)	119.83(15)
C(24)-C(25)	1.387(2)	C(6)-C(1)-N(1)	117.75(12)	C(32)-C(31)-C(30)	120.34(15)
C(10)-C(15)	1.381(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.01(13)	C(1)-N(1)-P(1)	123.95(9)
C(10)-C(11)	1.384(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.82(12)	C(7)-O(1)-H(1)	112.3(14)
C(10)-P(1)	1.8003(13)	C(5)-C(4)-C(3)	119.15(12)	N(1)-P(1)-C(10)	107.41(6)
C(15)-C(14)	1.386(2)	C(25)-C(20)-C(21)	119.36(13)	N(1)-P(1)-C(30)	112.75(6)
C(14)-C(13)	1.355(3)	C(25)-C(20)-P(1)	117.28(11)	C(10)-P(1)-C(30)	107.03(6)
C(13)-C(12)	1.373(3)	C(21)-C(20)-P(1)	123.24(10)	N(1)-P(1)-C(20)	113.16(6)
C(12)-C(11)	1.387(2)	C(22)-C(21)-C(20)	119.76(14)	C(10)-P(1)-C(20)	107.63(6)
C(30)-C(35)	1.3916(19)	C(23)-C(22)-C(21)	120.14(16)	C(30)-P(1)-C(20)	108.56(6)
C(30)-C(31)	1.3958(19)	C(24)-C(23)-C(22)	120.11(14)		

**Tabelle 7.49:** Bindungslängen und -winkel zu [12 $\alpha$ ]

Symbol	Operation
<i>i</i>	$0.5 - x, 0.5 + y, z$
<i>ii</i>	$0.5 - x, -0.5 + y, z$

**Tabelle 7.50:** Symmetriesymbole in Abb. 3.13 auf S. 43

ID	i2t0511	Kristalldimensionen [mm]	0,342 x 0,342 x 0,112
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P	gemessene Reflexe	18540
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	397,39	unabhängige Reflexe	5379
Kristallsystem	orthorhombisch		[R(int) = 0,0342]
Raumgruppe	<i>Pbc</i> a	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3439
<i>a</i> [Å]	14,7606(11)	Parameter/Restriktionen	265/ 1
<i>b</i> [Å]	15,2349(14)	Messbereich $\theta$ [°]	2,67 bis 29,14
<i>c</i> [Å]	17,8321(19)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,246/ 0,229
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,159
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4010,0(6)	<i>Z</i>	8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,316		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0328	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0668
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0683		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0742

Tabelle 7.51: Strukturdaten zu [12β]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.25105(9)	0.14972(7)	0.43259(7)	0.0256(2)	C(16)	0.39551(13)	0.40250(12)	0.69107(12)	0.0618(5)
C(2)	0.24073(9)	0.05920(8)	0.44323(7)	0.0253(3)	C(17)	0.45441(13)	0.44275(11)	0.64271(13)	0.0607(5)
C(3)	0.20397(8)	0.00620(7)	0.38743(7)	0.0248(3)	C(18)	0.47279(12)	0.40623(10)	0.57434(12)	0.0547(4)
C(4)	0.17502(10)	0.04232(8)	0.32037(7)	0.0314(3)	C(19)	0.42959(11)	0.32936(9)	0.55283(9)	0.0419(4)
C(5)	0.18366(12)	0.13192(9)	0.30947(8)	0.0392(3)	C(20)	0.38716(9)	0.09783(8)	0.58980(7)	0.0295(3)
C(6)	0.22169(11)	0.18434(8)	0.36428(7)	0.0363(3)	C(21)	0.35428(11)	0.01570(9)	0.61102(8)	0.0358(3)
C(7)	0.19360(9)	-0.09077(7)	0.39811(7)	0.0271(3)	C(22)	0.41390(14)	-0.05424(10)	0.62043(9)	0.0483(4)
C(8)	0.21310(9)	0.17560(8)	0.62835(7)	0.0283(3)	C(23)	0.50577(14)	-0.04249(11)	0.60864(9)	0.0523(5)
C(9)	0.21785(10)	0.14518(8)	0.70212(8)	0.0339(3)	C(24)	0.53871(12)	0.03846(11)	0.58742(9)	0.0488(4)
C(10)	0.14029(11)	0.14127(9)	0.74552(8)	0.0404(4)	C(25)	0.47987(10)	0.10846(9)	0.57845(9)	0.0386(3)
C(11)	0.05824(11)	0.16809(10)	0.71644(9)	0.0439(4)	N(1)	0.28901(8)	0.20854(6)	0.48474(6)	0.0280(2)
C(12)	0.05292(10)	0.19867(11)	0.64364(9)	0.0431(4)	O(1)	0.23898(7)	-0.12251(6)	0.45563(5)	0.0348(2)
C(13)	0.13004(10)	0.20237(9)	0.59975(8)	0.0351(3)	O(2)	0.14790(7)	-0.13531(6)	0.35602(6)	0.0380(2)
C(14)	0.36957(10)	0.28804(8)	0.60109(8)	0.0312(3)	P(1)	0.31228(2)	0.189798(19)	0.570411(18)	0.02508(8)
C(15)	0.35326(12)	0.32424(10)	0.67100(9)	0.0460(4)					

Tabelle 7.52: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [12β]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(8)-P(1)	1.8048(14)	C(17)-C(16)-C(15)	120.40(17)
C(1)-C(6)	1.3965(18)	C(13)-C(12)	1.383(2)	C(14)-C(15)-C(16)	119.65(16)
C(1)-C(2)	1.4003(16)	C(12)-C(11)	1.382(2)	C(25)-C(20)-C(21)	119.06(13)
C(1)-N(1)	1.4078(16)	C(11)-C(10)	1.379(2)	C(25)-C(20)-P(1)	118.69(10)
C(2)-C(3)	1.3915(17)	C(10)-C(9)	1.383(2)	C(21)-C(20)-P(1)	122.12(11)
C(3)-C(4)	1.3839(18)	N(1)-P(1)	1.5916(11)	C(22)-C(21)-C(20)	119.97(15)
C(3)-C(7)	1.4973(16)	O(1)-H(1)	0.888(13)	C(23)-C(22)-C(21)	120.13(16)
C(4)-C(5)	1.3847(18)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(24)-C(23)-C(22)	120.20(15)
C(5)-C(6)	1.3812(19)	C(6)-C(1)-C(2)	117.15(11)	C(23)-C(24)-C(25)	119.96(16)
C(7)-O(2)	1.2161(15)	C(6)-C(1)-N(1)	117.35(11)	C(24)-C(25)-C(20)	120.66(15)
C(7)-O(1)	1.3171(16)	C(2)-C(1)-N(1)	125.50(11)	C(13)-C(8)-C(9)	119.18(13)
C(14)-C(15)	1.384(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.13(11)	C(13)-C(8)-P(1)	118.07(10)
C(14)-C(19)	1.386(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.49(11)	C(9)-C(8)-P(1)	122.56(11)
C(14)-P(1)	1.8040(13)	C(4)-C(3)-C(7)	118.08(11)	C(12)-C(13)-C(8)	120.46(14)
C(19)-C(18)	1.387(2)	C(2)-C(3)-C(7)	121.43(11)	C(11)-C(12)-C(13)	119.92(15)
C(18)-C(17)	1.367(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.01(12)	C(10)-C(11)-C(12)	120.21(15)
C(17)-C(16)	1.369(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.53(12)	C(11)-C(10)-C(9)	120.24(14)
C(16)-C(15)	1.392(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.67(12)	C(10)-C(9)-C(8)	119.99(14)
C(20)-C(25)	1.393(2)	O(2)-C(7)-O(1)	123.91(11)	C(1)-N(1)-P(1)	127.28(8)
C(20)-C(21)	1.3943(19)	O(2)-C(7)-C(3)	121.92(12)	C(7)-O(1)-H(1)	111.6(11)
C(20)-P(1)	1.8179(13)	O(1)-C(7)-C(3)	114.16(11)	N(1)-P(1)-C(14)	104.09(6)
C(21)-C(22)	1.392(2)	C(15)-C(14)-C(19)	119.29(13)	N(1)-P(1)-C(8)	113.32(6)
C(22)-C(23)	1.384(3)	C(15)-C(14)-P(1)	121.47(11)	C(14)-P(1)-C(8)	107.82(6)
C(23)-C(24)	1.379(3)	C(19)-C(14)-P(1)	119.22(11)	N(1)-P(1)-C(20)	116.87(6)
C(24)-C(25)	1.385(2)	C(14)-C(19)-C(18)	120.36(16)	C(14)-P(1)-C(20)	107.26(6)
C(8)-C(13)	1.389(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.92(17)	C(8)-P(1)-C(20)	106.98(6)
C(8)-C(9)	1.3965(19)	C(18)-C(17)-C(16)	120.35(15)		

Tabelle 7.53: Bindungslängen und -winkel zu [12β]

## 4-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoësäure

[13 $\alpha$ ] und [13 $\beta$ ] passieren checkcif ohne Beanstandungen.

ID	i2t0771	Kristalldimensionen [mm]	0,38 x 0,28 x 0,26
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P	gemessene Reflexe	22618
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	397,39	unabhängige Reflexe	5468
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0464]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4266
a [Å]	9,6304(6)	Parameter/Restriktionen	265/ 1
b [Å]	14,6949(7)	Messbereich $\theta$ [°]	3,88 bis 29,23
c [Å]	16,3133(13)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,300/ 0,451
$\beta$ [°]	118,174(5)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,156
V [Å <sup>3</sup> ]	2035,1(2)	Z	4
$D_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,297		
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0338$	R (alle Daten)	$R_1 = 0,0443$
	$wR_2 = 0,0927$		$wR_2 = 0,0955$

Tabelle 7.54: Strukturdaten zu [13 $\alpha$ ]

	x	y	z	$U_{eq}/\text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq}/\text{Å}^2$
C(1)	0.18734(12)	-0.05327(7)	0.73952(7)	0.0220(2)	C(22)	0.52337(17)	0.07778(10)	0.59726(10)	0.0411(3)
C(2)	0.29391(13)	0.01879(7)	0.77959(8)	0.0259(2)	C(23)	0.38473(19)	0.11456(9)	0.53042(10)	0.0408(3)
C(3)	0.24861(13)	0.09915(7)	0.80394(8)	0.0255(2)	C(24)	0.24295(18)	0.07393(10)	0.50959(10)	0.0420(3)
C(4)	0.09536(13)	0.11122(7)	0.78895(8)	0.0229(2)	C(25)	0.23984(15)	-0.00491(9)	0.55553(9)	0.0352(3)
C(5)	-0.00917(13)	0.03810(8)	0.75388(9)	0.0275(2)	C(30)	0.33004(12)	-0.24040(7)	0.61034(8)	0.0234(2)
C(6)	0.03624(13)	-0.04295(7)	0.73090(8)	0.0267(2)	C(31)	0.33564(14)	-0.32670(8)	0.64735(9)	0.0301(2)
C(7)	0.04718(13)	0.20146(7)	0.80769(8)	0.0235(2)	C(32)	0.30079(16)	-0.40288(9)	0.59090(10)	0.0378(3)
C(10)	0.55427(12)	-0.15953(7)	0.78366(8)	0.0232(2)	C(33)	0.26478(16)	-0.39421(10)	0.49860(10)	0.0416(3)
C(11)	0.56822(15)	-0.14875(8)	0.87206(8)	0.0288(2)	C(34)	0.26164(17)	-0.30894(10)	0.46233(10)	0.0400(3)
C(12)	0.71361(17)	-0.15839(9)	0.95023(9)	0.0381(3)	C(35)	0.29279(15)	-0.23208(9)	0.51728(9)	0.0321(3)
C(13)	0.84437(17)	-0.18024(11)	0.94052(10)	0.0439(3)	N(1)	0.22206(11)	-0.13414(6)	0.70724(7)	0.02333(19)
C(14)	0.83128(15)	-0.19252(11)	0.85337(10)	0.0430(3)	O(1)	-0.10623(10)	0.21154(6)	0.77224(7)	0.0352(2)
C(15)	0.68699(14)	-0.18235(9)	0.77459(9)	0.0316(2)	O(2)	0.14219(10)	0.26089(5)	0.85027(6)	0.02942(18)
C(20)	0.37963(13)	-0.04323(7)	0.62271(8)	0.0240(2)	P(1)	0.36548(3)	-0.142251(17)	0.683626(19)	0.02009(8)
C(21)	0.52165(14)	-0.00108(9)	0.64351(9)	0.0318(3)					

Tabelle 7.55: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [13 $\alpha$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]				
C(1)-C(6)	1.4025(14)	C(30)-P(1)	1.8003(11)	C(13)-C(12)-C(11)	119.91(13)
C(1)-N(1)	1.4027(13)	C(35)-C(34)	1.3839(18)	C(12)-C(11)-C(10)	120.18(11)
C(1)-C(2)	1.4030(15)	C(34)-C(33)	1.380(2)	C(21)-C(20)-C(25)	119.11(11)
C(2)-C(3)	1.3807(15)	C(33)-C(32)	1.382(2)	C(21)-C(20)-P(1)	123.15(9)
C(3)-C(4)	1.3887(15)	C(32)-C(31)	1.3864(17)	C(25)-C(20)-P(1)	117.63(9)
C(4)-C(5)	1.3969(15)	N(1)-P(1)	1.6039(9)	C(22)-C(21)-C(20)	120.18(12)
C(4)-C(7)	1.4837(14)	O(1)-H(1)	0.897(14)	C(23)-C(22)-C(21)	120.22(12)
C(5)-C(6)	1.3803(15)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	C(22)-C(23)-C(24)	120.24(12)
C(7)-O(2)	1.2175(14)	C(6)-C(1)-N(1)	118.29(9)	C(23)-C(24)-C(25)	120.02(13)
C(7)-O(1)	1.3162(13)	C(6)-C(1)-C(2)	117.46(9)	C(24)-C(25)-C(20)	120.23(12)
C(10)-C(11)	1.3927(16)	N(1)-C(1)-C(2)	124.25(9)	C(35)-C(30)-C(31)	119.34(10)
C(10)-C(15)	1.3952(15)	C(3)-C(2)-C(1)	121.24(10)	C(35)-C(30)-P(1)	121.65(9)
C(10)-P(1)	1.7977(11)	C(2)-C(3)-C(4)	120.83(10)	C(31)-C(30)-P(1)	118.98(9)
C(15)-C(14)	1.3851(18)	C(3)-C(4)-C(5)	118.32(10)	C(34)-C(35)-C(30)	120.04(12)
C(14)-C(13)	1.379(2)	C(3)-C(4)-C(7)	119.18(10)	C(33)-C(34)-C(35)	120.61(12)
C(13)-C(12)	1.379(2)	C(5)-C(4)-C(7)	122.47(10)	C(34)-C(33)-C(32)	119.62(12)
C(12)-C(11)	1.3859(18)	C(6)-C(5)-C(4)	121.03(10)	C(33)-C(32)-C(31)	120.44(13)
C(20)-C(21)	1.3896(16)	C(5)-C(6)-C(1)	120.85(10)	C(32)-C(31)-C(30)	119.93(12)
C(20)-C(25)	1.3919(16)	O(2)-C(7)-O(1)	123.73(10)	C(1)-N(1)-P(1)	122.55(7)
C(20)-P(1)	1.8031(11)	O(2)-C(7)-C(4)	122.33(10)	C(7)-O(1)-H(1)	111.8(12)
C(21)-C(22)	1.3873(17)	O(1)-C(7)-C(4)	113.92(9)	N(1)-P(1)-C(10)	114.14(5)
C(22)-C(23)	1.374(2)	C(11)-C(10)-C(15)	119.46(11)	N(1)-P(1)-C(30)	107.71(5)
C(23)-C(24)	1.378(2)	C(11)-C(10)-P(1)	119.06(8)	C(10)-P(1)-C(30)	106.44(5)
C(24)-C(25)	1.3877(18)	C(15)-C(10)-P(1)	121.48(9)	N(1)-P(1)-C(20)	111.72(5)
C(30)-C(35)	1.3907(17)	C(14)-C(15)-C(10)	119.70(12)	C(10)-P(1)-C(20)	107.88(5)
C(30)-C(31)	1.3945(16)	C(13)-C(14)-C(15)	120.39(13)	C(30)-P(1)-C(20)	108.70(5)
		C(14)-C(13)-C(12)	120.34(13)		

Tabelle 7.56: Bindungslängen und -winkel zu [13 $\alpha$ ]

Symbol	Operation
$i$	$-x, 0.5 + y, 1.5 - z$
$ii$	$-x, -0.5 + y, 1.5 - z$

Tabelle 7.57: Symmetriesymbole in Abb. 3.17a auf S. 46

ID	i2t0805	Kristalldimensionen [mm]	0,33 x 0,19 x 0,18
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P	gemessene Reflexe	15133
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	397,39	unabhängige Reflexe	5338
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0518]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3324
$a$ [Å]	8,2548(6)	Parameter/Restriktionen	265/ 1
$b$ [Å]	17,0786(12)	Messbereich $\theta$ [°]	3,86 bis 29,21
$c$ [Å]	16,2409(12)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,543/ 0,266
$\beta$ [°]	119,775(5)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,160
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1987,4(2)	$Z$	4
$D_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,328		
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0406$	$R$ (alle Daten)	$R_1 = 0,0708$
	$wR_2 = 0,0961$		$wR_2 = 0,1125$

Tabelle 7.58: Strukturdaten zu [13 $\beta$ ]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.2821(2)	0.06741(9)	0.58175(11)	0.0281(3)	C(22)	0.0628(3)	0.36678(11)	0.37516(14)	0.0448(4)
C(2)	0.3642(2)	0.12434(9)	0.65374(11)	0.0324(3)	C(23)	-0.0804(3)	0.36110(11)	0.39578(14)	0.0445(4)
C(3)	0.4090(2)	0.10858(9)	0.74574(11)	0.0316(3)	C(24)	-0.1017(3)	0.29358(11)	0.43575(14)	0.0439(4)
C(4)	0.3680(2)	0.03588(9)	0.77042(11)	0.0296(3)	C(25)	0.0187(2)	0.23106(10)	0.45502(12)	0.0373(4)
C(5)	0.2754(2)	-0.01939(9)	0.69878(11)	0.0311(3)	C(30)	0.2955(2)	0.13069(9)	0.34336(11)	0.0306(3)
C(6)	0.2330(2)	-0.00429(9)	0.60677(11)	0.0305(3)	C(31)	0.4114(3)	0.16935(10)	0.31753(12)	0.0378(4)
C(7)	0.4263(2)	0.01897(9)	0.86931(11)	0.0321(3)	C(32)	0.3894(3)	0.15901(11)	0.22809(13)	0.0427(4)
C(10)	0.5516(2)	0.18104(9)	0.53343(11)	0.0299(3)	C(33)	0.2509(3)	0.11071(11)	0.16385(13)	0.0456(5)
C(11)	0.6876(2)	0.12309(10)	0.55755(12)	0.0352(4)	C(34)	0.1355(3)	0.07149(11)	0.18905(13)	0.0469(5)
C(12)	0.8735(3)	0.14073(11)	0.61707(13)	0.0414(4)	C(35)	0.1581(3)	0.08083(10)	0.27907(12)	0.0384(4)
C(13)	0.9256(3)	0.21531(12)	0.65350(13)	0.0449(4)	N(1)	0.2472(2)	0.07683(8)	0.49001(9)	0.0318(3)
C(14)	0.7915(3)	0.27261(11)	0.63205(13)	0.0420(4)	O(1)	0.5300(2)	0.06912(7)	0.93221(8)	0.0440(3)
C(15)	0.6049(2)	0.25556(9)	0.57165(12)	0.0345(3)	O(2)	0.3742(2)	-0.04418(7)	0.89069(9)	0.0462(3)
C(20)	0.1638(2)	0.23629(9)	0.43494(11)	0.0307(3)	P(1)	0.31217(6)	0.15157(2)	0.45627(3)	0.02803(11)
C(21)	0.1846(3)	0.30487(10)	0.39469(13)	0.0379(4)					

**Tabelle 7.59:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [13 $\beta$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(30)-P(1)	1.8051(15)	C(15)-C(14)-C(13)	119.87(17)
C(1)-N(1)	1.3794(18)	C(31)-C(32)	1.383(2)	C(14)-C(15)-C(10)	120.23(16)
C(1)-C(2)	1.409(2)	C(32)-C(33)	1.375(3)	C(25)-C(20)-C(21)	119.01(15)
C(1)-C(6)	1.412(2)	C(33)-C(34)	1.382(3)	C(25)-C(20)-P(1)	118.81(12)
C(2)-C(3)	1.376(2)	C(34)-C(35)	1.388(2)	C(21)-C(20)-P(1)	122.10(12)
C(3)-C(4)	1.397(2)	N(1)-P(1)	1.5840(13)	C(22)-C(21)-C(20)	120.35(16)
C(4)-C(5)	1.395(2)	O(1)-H(1)	0.876(16)	C(23)-C(22)-C(21)	120.17(16)
C(4)-C(7)	1.458(2)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(24)-C(23)-C(22)	119.85(17)
C(5)-C(6)	1.379(2)	N(1)-C(1)-C(2)	124.90(14)	C(23)-C(24)-C(25)	120.46(17)
C(7)-O(2)	1.2713(19)	N(1)-C(1)-C(6)	118.45(14)	C(24)-C(25)-C(20)	120.17(15)
C(7)-O(1)	1.281(2)	C(2)-C(1)-C(6)	116.65(13)	C(35)-C(30)-C(31)	119.54(15)
C(10)-C(15)	1.388(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.69(14)	C(35)-C(30)-P(1)	120.48(12)
C(10)-C(11)	1.399(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.84(15)	C(31)-C(30)-P(1)	119.79(13)
C(10)-P(1)	1.8083(17)	C(5)-C(4)-C(3)	118.20(13)	C(32)-C(31)-C(30)	120.41(17)
C(11)-C(12)	1.381(3)	C(5)-C(4)-C(7)	121.93(14)	C(33)-C(32)-C(31)	119.97(17)
C(12)-C(13)	1.380(3)	C(3)-C(4)-C(7)	119.85(14)	C(32)-C(33)-C(34)	120.10(16)
C(13)-C(14)	1.386(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.09(14)	C(33)-C(34)-C(35)	120.27(18)
C(14)-C(15)	1.385(3)	C(5)-C(6)-C(1)	121.28(14)	C(30)-C(35)-C(34)	119.70(17)
C(20)-C(25)	1.392(2)	O(2)-C(7)-O(1)	122.13(14)	C(1)-N(1)-P(1)	122.87(11)
C(20)-C(21)	1.393(2)	O(2)-C(7)-C(4)	119.83(14)	C(7)-O(1)-H(1)	113.6(16)
C(20)-P(1)	1.8143(16)	O(1)-C(7)-C(4)	118.04(14)	N(1)-P(1)-C(30)	108.91(7)
C(21)-C(22)	1.383(2)	C(15)-C(10)-C(11)	119.42(16)	N(1)-P(1)-C(10)	115.20(7)
C(22)-C(23)	1.383(3)	C(15)-C(10)-P(1)	124.04(13)	C(30)-P(1)-C(10)	105.35(7)
C(23)-C(24)	1.377(3)	C(11)-C(10)-P(1)	116.50(12)	N(1)-P(1)-C(20)	113.35(7)
C(24)-C(25)	1.385(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.00(16)	C(30)-P(1)-C(20)	105.06(7)
C(30)-C(35)	1.387(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.20(17)	C(10)-P(1)-C(20)	108.19(7)
C(30)-C(31)	1.388(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.24(18)		

**Tabelle 7.60:** Bindungslängen und -winkel zu [13 $\beta$ ]

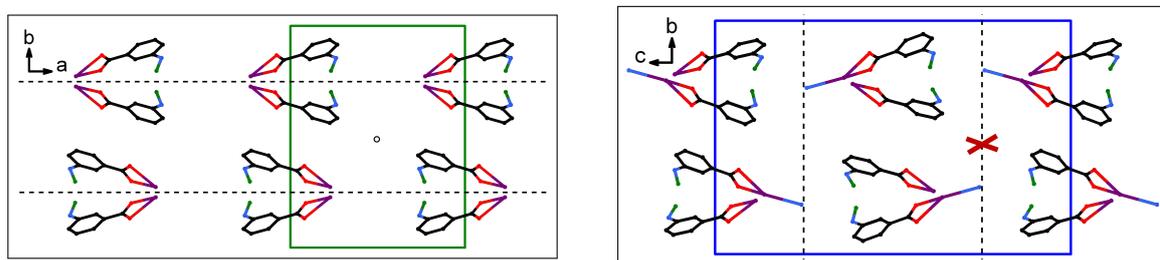
Symbol	Operation
$i$	$1 - x, -y, 2 - z$

**Tabelle 7.61:** Symmetriesymbole in Abb. 3.17b auf S. 46

*3-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoësäuretriphenylzinnester*

Da es in den beiden Strukturen keine starken intermolekularen Wechselwirkungen gibt, sind die Rotationen der Phenylsysteme um ihre eigene Achse wenig eingeschränkt und checkcif bemängelt z.B. zu stark schwankende Auslenkungsfaktoren und zu große Differenzen beim Hirshfeld-Test. Die nur an einem Phenylsystem ausverfeinerte Fehlordnung in [14 $\beta$ ] führt zu entsprechenden Meldungen unpassender intermolekularer Abstände.

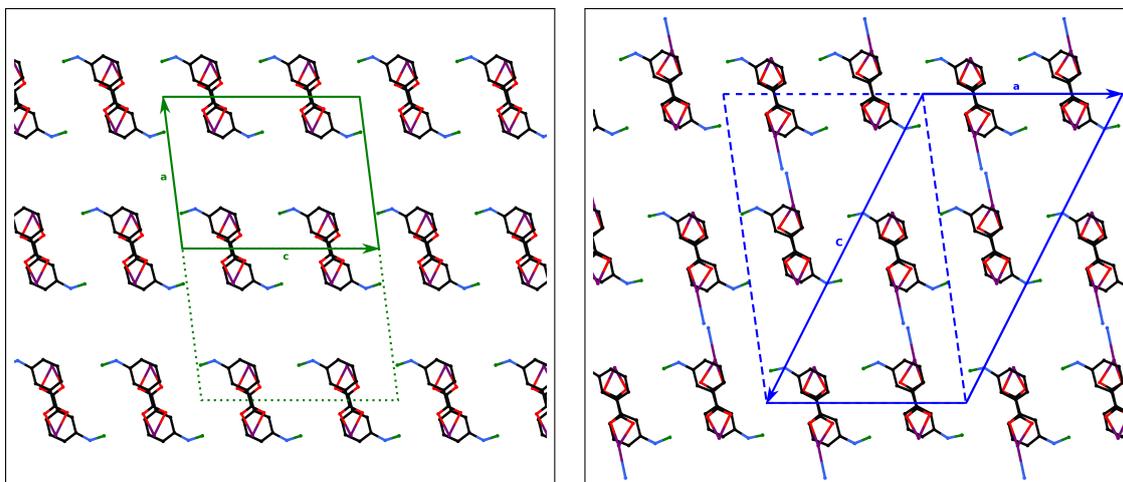
**Raumgruppentransformation** Es zeigt sich, dass eine einfache Verdopplung der Elementarzelle von [14 $\alpha$ ] und das Entfernen der entsprechend doppelten Symmetrieeoperationen nicht ausreicht, um [14 $\alpha$ ] in [14 $\beta$ ] zu überführen. Die vorher paarweise durch die Gleitspiegelebene verknüpften Moleküle werden durch das Einführen des Solvatmoleküls getrennt. Durch die damit einhergehende Erniedrigung der Symmetrie entlang der *a*-Achse ([14 $\alpha$ ]) von einem Inversionszentrum auf eine Gleitspiegelebene und ähnliche Transformationen ergibt sich für die doppelte Elementarzelle die neue Raumgruppe  $P 2_1/n$  (siehe 7.2). Für die Betrachtungen wurde trotzdem die Standardaufstellung in  $P 2_1/c$  für [14 $\beta$ ] gewählt.



(a) [14 $\alpha$ ] mit Gleitspiegelebene (gestrichelte Linie) und ausgewähltem Inversionszentrum

(b) [14 $\beta$ ] mit Gleitspiegelebene. Das rote Kreuz markiert das verschwundene Inversionszentrum, welches zu einer Gleitspiegelebene reduziert wurde.

**Abbildung 7.1:** Beispiel einer Symmetrieveränderung zwischen [14 $\alpha$ ] und [14 $\beta$ ]



(a) Elementar- und mögliche Supercelle (grün gestrichelt) von [14 $\alpha$ ]

(b) Elementarzelle und alternative Aufstellung in  $P 2_n/n$  (blau gestrichelt) von [14 $\beta$ ]

Abbildung 7.2: Elementarzellen von [14]

ID	i2t0441	Kristalldimensionen [mm]	0,343 x 0,293 x 0,083
Summenformel	$C_{43}H_{34}NO_2PSn$	gemessene Reflexe	23322
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	746,37	unabhängige Reflexe	7705
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0263]
Raumgruppe	$P 2_1/c$	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5805
$a$ [Å]	13,0563(7)	Parameter/Restriktionen	434/ 0
$b$ [Å]	16,5089(7)	Messbereich $\theta$ [°]	2,76 bis 27,00
$c$ [Å]	16,6635(10)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,454/ 0,670
$\beta$ [°]	97,172(4)	Absorptionskorrektur	Integration
$\gamma$ [°]	90	$T_{min}/T_{max}$	0,7692 / 0,9195
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3563,6(3)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,799
$D_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,391	$Z$	4
$R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0403$	$R$ (alle Daten)	$R_1 = 0,0542$
	$wR_2 = 0,1034$		$wR_2 = 0,1091$

Tabelle 7.62: Strukturdaten zu [14 $\alpha$ ]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	-0.2122(2)	0.12826(17)	0.34130(18)	0.0537(6)	C(35)	-0.0960(3)	0.08735(19)	0.5492(2)	0.0615(7)
C(2)	-0.1108(2)	0.15025(17)	0.33143(17)	0.0516(6)	C(60)	0.3230(2)	0.1212(2)	0.2711(2)	0.0602(7)
C(3)	-0.0678(2)	0.12903(17)	0.26148(18)	0.0523(6)	C(61)	0.3587(3)	0.0880(2)	0.2047(2)	0.0773(10)
C(4)	-0.1253(3)	0.08473(18)	0.20055(19)	0.0590(7)	C(62)	0.4230(4)	0.0210(3)	0.2116(3)	0.0927(13)
C(5)	-0.2254(3)	0.06275(19)	0.2101(2)	0.0629(8)	C(63)	0.4501(4)	-0.0141(3)	0.2828(3)	0.0938(13)
C(6)	-0.2684(3)	0.08426(19)	0.27835(19)	0.0608(8)	C(64)	0.4198(6)	0.0202(4)	0.3503(4)	0.142(3)
C(7)	0.0384(2)	0.15341(17)	0.25012(17)	0.0540(6)	C(65)	0.3575(5)	0.0894(4)	0.3444(3)	0.127(2)
C(10)	-0.1806(2)	0.29867(19)	0.45654(18)	0.0540(6)	C(50)	0.2098(2)	0.29385(18)	0.15262(18)	0.0533(6)
C(11)	-0.2328(3)	0.3411(2)	0.3915(2)	0.0758(10)	C(51)	0.1658(3)	0.2609(2)	0.07973(19)	0.0615(7)
C(12)	-0.1926(4)	0.4118(2)	0.3645(3)	0.0860(12)	C(52)	0.1550(3)	0.3079(2)	0.0102(2)	0.0707(9)
C(13)	-0.1009(3)	0.4420(2)	0.4022(2)	0.0765(10)	C(53)	0.1902(3)	0.3870(2)	0.0133(2)	0.0710(9)
C(14)	-0.0485(3)	0.4005(2)	0.4657(2)	0.0708(9)	C(54)	0.2362(3)	0.4198(2)	0.0847(2)	0.0683(8)
C(15)	-0.0873(2)	0.32925(18)	0.4930(2)	0.0587(7)	C(55)	0.2453(3)	0.37327(19)	0.1546(2)	0.0595(7)
C(20)	-0.3493(3)	0.2227(2)	0.5253(2)	0.0649(8)	C(40)	0.2838(3)	0.31117(19)	0.35664(17)	0.0584(7)
C(21)	-0.3548(3)	0.2868(3)	0.5782(3)	0.0797(10)	C(45)	0.3897(3)	0.3217(3)	0.3757(2)	0.0773(10)
C(22)	-0.4417(4)	0.2971(4)	0.6178(3)	0.1072(16)	C(44)	0.4279(4)	0.3792(3)	0.4321(3)	0.0974(14)
C(23)	-0.5216(4)	0.2442(4)	0.6040(4)	0.1064(15)	C(43)	0.3613(4)	0.4261(3)	0.4703(2)	0.0890(13)
C(24)	-0.5192(3)	0.1825(3)	0.5501(3)	0.0935(13)	C(42)	0.2573(4)	0.4167(2)	0.4515(2)	0.0827(11)
C(25)	-0.4325(3)	0.1707(2)	0.5096(2)	0.0730(9)	C(41)	0.2183(3)	0.3592(2)	0.3945(2)	0.0678(8)
C(30)	-0.1456(2)	0.15901(17)	0.56375(19)	0.0533(6)	N(1)	-0.2623(2)	0.14425(17)	0.40807(16)	0.0614(6)
C(31)	-0.1308(3)	0.1924(2)	0.6409(2)	0.0650(8)	O(1)	0.08831(16)	0.20066(13)	0.30486(12)	0.0566(5)
C(32)	-0.0667(3)	0.1546(2)	0.7021(2)	0.0714(9)	O(2)	0.07989(19)	0.13216(14)	0.19056(13)	0.0646(5)
C(33)	-0.0178(3)	0.0833(2)	0.6867(2)	0.0725(9)	P(1)	-0.23268(6)	0.20232(5)	0.48169(5)	0.05225(18)
C(34)	-0.0330(3)	0.0497(2)	0.6107(2)	0.0716(9)	Sn(1)	0.228262(16)	0.226893(12)	0.263100(12)	0.05360(10)

**Tabelle 7.63:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [14 $\alpha$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(53)-C(54)	1.375(5)	C(32)-C(31)-C(30)	120.3(3)
C(1)-N(1)	1.385(4)	C(54)-C(55)	1.388(5)	C(33)-C(32)-C(31)	119.9(3)
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(40)-C(41)	1.376(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(3)
C(1)-C(6)	1.405(4)	C(40)-C(45)	1.390(5)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5(3)
C(2)-C(3)	1.400(4)	C(40)-Sn(1)	2.147(3)	C(34)-C(35)-C(30)	120.2(3)
C(3)-C(4)	1.393(4)	C(45)-C(44)	1.385(6)	C(65)-C(60)-C(61)	117.8(4)
C(3)-C(7)	1.479(4)	C(44)-C(43)	1.377(7)	C(65)-C(60)-Sn(1)	119.8(3)
C(4)-C(5)	1.384(5)	C(43)-C(42)	1.365(7)	C(61)-C(60)-Sn(1)	122.1(2)
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(42)-C(41)	1.394(5)	C(60)-C(61)-C(62)	121.1(4)
C(7)-O(2)	1.239(4)	N(1)-P(1)	1.567(3)	C(63)-C(62)-C(61)	121.0(4)
C(7)-O(1)	1.310(3)	O(1)-Sn(1)	2.080(2)	C(62)-C(63)-C(64)	119.0(4)
C(10)-C(15)	1.387(4)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	C(63)-C(64)-C(65)	120.5(5)
C(10)-C(11)	1.395(5)	N(1)-C(1)-C(2)	126.4(3)	C(60)-C(65)-C(64)	120.3(5)
C(10)-P(1)	1.800(3)	N(1)-C(1)-C(6)	116.3(3)	C(51)-C(50)-C(55)	119.4(3)
C(11)-C(12)	1.378(5)	C(2)-C(1)-C(6)	117.3(3)	C(51)-C(50)-Sn(1)	122.8(2)
C(12)-C(13)	1.374(6)	C(3)-C(2)-C(1)	121.0(3)	C(55)-C(50)-Sn(1)	117.8(2)
C(13)-C(14)	1.370(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)	C(52)-C(51)-C(50)	120.0(3)
C(14)-C(15)	1.380(4)	C(4)-C(3)-C(7)	118.6(3)	C(53)-C(52)-C(51)	119.9(3)
C(20)-C(25)	1.383(5)	C(2)-C(3)-C(7)	121.2(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120.7(3)
C(20)-C(21)	1.384(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.0(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.5(3)
C(20)-P(1)	1.799(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121.0(3)	C(54)-C(55)-C(50)	120.5(3)
C(21)-C(22)	1.392(6)	C(5)-C(6)-C(1)	121.4(3)	C(41)-C(40)-C(45)	118.7(3)
C(22)-C(23)	1.357(8)	O(2)-C(7)-O(1)	119.8(3)	C(41)-C(40)-Sn(1)	122.3(2)
C(23)-C(24)	1.361(7)	O(2)-C(7)-C(3)	122.4(3)	C(45)-C(40)-Sn(1)	118.9(3)
C(24)-C(25)	1.402(6)	O(1)-C(7)-C(3)	117.7(3)	C(44)-C(45)-C(40)	120.3(4)
C(30)-C(35)	1.384(4)	C(15)-C(10)-C(11)	118.4(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(4)
C(30)-C(31)	1.390(5)	C(15)-C(10)-P(1)	123.8(2)	C(42)-C(43)-C(44)	119.9(4)
C(30)-P(1)	1.813(3)	C(11)-C(10)-P(1)	117.5(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(4)
C(31)-C(32)	1.384(5)	C(12)-C(11)-C(10)	120.7(4)	C(40)-C(41)-C(42)	120.7(4)
C(32)-C(33)	1.379(5)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(4)	C(1)-N(1)-P(1)	130.6(2)
C(33)-C(34)	1.374(5)	C(14)-C(13)-C(12)	119.7(3)	C(7)-O(1)-Sn(1)	105.78(18)
C(34)-C(35)	1.380(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120.8(4)	N(1)-P(1)-C(20)	106.96(16)
C(60)-C(65)	1.355(6)	C(14)-C(15)-C(10)	120.3(3)	N(1)-P(1)-C(10)	114.96(15)
C(60)-C(61)	1.367(5)	C(25)-C(20)-C(21)	119.6(4)	C(20)-P(1)-C(10)	106.99(15)
C(60)-Sn(1)	2.133(3)	C(25)-C(20)-P(1)	119.4(3)	N(1)-P(1)-C(30)	114.82(15)
C(61)-C(62)	1.384(5)	C(21)-C(20)-P(1)	120.9(3)	C(20)-P(1)-C(30)	104.61(15)
C(62)-C(63)	1.328(7)	C(20)-C(21)-C(22)	120.3(4)	C(10)-P(1)-C(30)	107.72(14)
C(63)-C(64)	1.360(8)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(5)	O(1)-Sn(1)-C(60)	109.59(11)
C(64)-C(65)	1.400(7)	C(22)-C(23)-C(24)	120.8(4)	O(1)-Sn(1)-C(50)	112.76(10)
C(50)-C(51)	1.388(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(4)	C(60)-Sn(1)-C(50)	118.64(12)
C(50)-C(55)	1.390(4)	C(20)-C(25)-C(24)	119.0(4)	O(1)-Sn(1)-C(40)	97.07(11)
C(50)-Sn(1)	2.135(3)	C(35)-C(30)-C(31)	119.2(3)	C(60)-Sn(1)-C(40)	110.16(13)
C(51)-C(52)	1.386(5)	C(35)-C(30)-P(1)	117.9(2)	C(50)-Sn(1)-C(40)	106.38(12)
C(52)-C(53)	1.384(5)	C(31)-C(30)-P(1)	122.9(2)		

Tabelle 7.64: Bindungslängen und -winkel zu [14 $\alpha$ ]

ID	i2t0455	Kristalldimensionen [mm]	0,347 x 0,286 x 0,227
Summenformel	C <sub>88</sub> H <sub>71</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	gemessene Reflexe	43819
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1533,80	unabhängige Reflexe	15759
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0281]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11960
a [Å]	16,5265(5)	Parameter/Restriktionen	944/ 6
b [Å]	16,9626(8)	Messbereich $\theta$ [°]	2,66 bis 27,00
c [Å]	28,8710(12)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,563/ 0,836
$\beta$ [°]	116,666(3)	Absorptionskorrektur	Integration
$\gamma$ [°]	90	$T_{min}/T_{max}$	0,8145 / 0,8568
V [Å <sup>3</sup> ]	7232,6(5)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,790
$D_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,409	Z	4
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0355$	R (alle Daten)	$R_1 = 0,0529$
	$wR_2 = 0,0832$		$wR_2 = 0,0885$

Tabelle 7.65: Strukturdaten zu [14 $\beta$ ]

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.54840(17)	0.64036(14)	0.39284(10)	0.0412(5)	C(73)	0.24156(17)	0.86903(14)	0.48994(10)	0.0413(5)
C(2)	0.60932(17)	0.65833(14)	0.44429(10)	0.0410(5)	C(74)	0.2793(2)	0.91499(16)	0.46478(11)	0.0492(6)
C(3)	0.70090(17)	0.63886(15)	0.46403(10)	0.0427(6)	C(75)	0.2242(2)	0.94287(18)	0.41538(12)	0.0559(7)
C(4)	0.73350(19)	0.60055(16)	0.43314(12)	0.0488(6)	C(76)	0.1335(2)	0.92420(17)	0.39095(11)	0.0522(7)
C(5)	0.6739(2)	0.58313(17)	0.38230(12)	0.0519(7)	C(77)	0.30265(17)	0.84005(15)	0.54322(10)	0.0429(6)
C(6)	0.5836(2)	0.60290(16)	0.36250(11)	0.0471(6)	C(80)	0.39268(19)	0.86523(15)	0.67870(10)	0.0465(6)
C(7)	0.76635(18)	0.66073(16)	0.51777(11)	0.0461(6)	C(81)	0.3249(3)	0.8982(2)	0.68784(14)	0.0664(9)
C(8)	0.5371(2)	0.70390(18)	0.78362(12)	0.0530(7)	C(82)	0.3381(3)	0.9692(2)	0.71388(17)	0.0870(12)
C(9)	0.6083(2)	0.6917(2)	0.83572(12)	0.0650(8)	C(83)	0.4183(4)	1.0068(2)	0.73096(14)	0.0843(13)
C(10)	0.37699(18)	0.65849(15)	0.43860(10)	0.0430(6)	C(84)	0.4871(3)	0.9749(2)	0.72337(13)	0.0834(14)
C(11)	0.40724(19)	0.58165(16)	0.45183(11)	0.0488(6)	C(85)	0.4750(2)	0.9032(2)	0.69667(12)	0.0645(9)
C(12)	0.3841(2)	0.53901(19)	0.48502(12)	0.0573(7)	C(90)	0.46409(16)	0.68963(16)	0.62472(10)	0.0426(6)
C(13)	0.3312(2)	0.57182(18)	0.50519(12)	0.0571(7)	C(91)	0.47891(18)	0.61220(16)	0.64335(11)	0.0463(6)
C(14)	0.3011(3)	0.6484(2)	0.49260(14)	0.0654(8)	C(92)	0.5411(2)	0.56476(18)	0.63680(12)	0.0547(7)
C(15)	0.3243(2)	0.69161(18)	0.45986(13)	0.0592(8)	C(93)	0.5882(2)	0.5942(2)	0.61139(14)	0.0633(8)
C(20)	0.28725(19)	0.71568(18)	0.33466(10)	0.0484(6)	C(94)	0.5732(2)	0.6698(2)	0.59220(14)	0.0630(8)
C(21)	0.2654(2)	0.6709(2)	0.29051(11)	0.0569(7)	C(95)	0.51154(19)	0.71774(18)	0.59909(12)	0.0513(6)
C(22)	0.1783(2)	0.6749(3)	0.25001(13)	0.0755(11)	C(100)	0.27885(17)	0.67607(15)	0.65164(10)	0.0437(6)
C(23)	0.1148(3)	0.7212(3)	0.25396(15)	0.0886(13)	C(101)	0.2742(2)	0.6744(2)	0.69839(12)	0.0610(8)
C(24)	0.1357(3)	0.7662(3)	0.29776(16)	0.0890(13)	C(102)	0.2199(3)	0.6200(3)	0.70697(16)	0.0821(11)
C(25)	0.2227(2)	0.7642(2)	0.33802(13)	0.0687(9)	C(103)	0.1703(3)	0.5667(2)	0.66927(16)	0.0740(10)
C(30)	0.43924(16)	0.80436(15)	0.41001(10)	0.0415(5)	C(104)	0.1732(2)	0.56758(19)	0.62257(15)	0.0619(8)
C(31)	0.4360(2)	0.85664(17)	0.37233(12)	0.0549(7)	C(105)	0.22782(19)	0.62255(17)	0.61376(12)	0.0519(7)
C(32)	0.4787(3)	0.92916(19)	0.38597(15)	0.0663(9)	C(110)	-0.01368(19)	0.70614(18)	0.42218(13)	0.0573(8)
C(33)	0.5247(2)	0.94976(18)	0.43735(15)	0.0652(9)	C(111)	0.0297(3)	0.6660(3)	0.3984(2)	0.0992(15)
C(34)	0.5264(2)	0.89948(18)	0.47485(13)	0.0658(9)	C(112)	0.0678(4)	0.5925(3)	0.4166(3)	0.122(2)
C(35)	0.4844(2)	0.82643(17)	0.46152(11)	0.0541(7)	C(113)	0.0648(3)	0.5605(2)	0.4587(2)	0.0940(15)
C(40)	0.78862(19)	0.81489(19)	0.64233(12)	0.0538(7)	C(114)	0.0233(3)	0.6001(2)	0.48287(17)	0.0801(12)
C(41)	0.7020(2)	0.84224(18)	0.61355(13)	0.0562(7)	C(115)	-0.0158(2)	0.67301(19)	0.46544(13)	0.0630(9)
C(42)	0.6656(3)	0.9004(2)	0.63282(16)	0.0688(9)	C(120)	-0.1552(2)	0.7814(2)	0.33382(12)	0.0614(8)
C(43)	0.7165(3)	0.9331(2)	0.68000(18)	0.0814(11)	C(121)	-0.2025(2)	0.7111(3)	0.32427(14)	0.0752(10)
C(44)	0.8028(3)	0.9070(3)	0.70937(18)	0.1000(16)	C(122)	-0.2777(3)	0.7005(4)	0.27657(17)	0.1044(17)
C(45)	0.8388(3)	0.8479(3)	0.69085(15)	0.0873(13)	C(123)	-0.3045(3)	0.7566(4)	0.23950(17)	0.108(2)
C(50)	0.95548(17)	0.79321(17)	0.60562(10)	0.0463(6)	C(124)	-0.2584(4)	0.8258(4)	0.24875(17)	0.121(2)
C(51)	1.01551(19)	0.75748(19)	0.59093(12)	0.0526(7)	C(125)	-0.1829(3)	0.8388(3)	0.29583(16)	0.1061(18)
C(52)	1.0811(2)	0.8021(2)	0.58577(13)	0.0610(8)	C(130)	-0.11315(19)	0.84132(16)	0.43423(10)	0.0494(7)
C(53)	1.0874(2)	0.8818(2)	0.59596(14)	0.0646(9)	C(131)	-0.0878(2)	0.91593(18)	0.45557(13)	0.0631(9)
C(54)	1.0291(2)	0.9176(2)	0.61169(14)	0.0658(9)	C(132)	-0.1324(3)	0.9516(2)	0.48047(15)	0.0765(11)
C(55)	0.9627(2)	0.87310(18)	0.61621(12)	0.0552(7)	C(133)	-0.2028(3)	0.9145(2)	0.48443(13)	0.0670(9)
C(59)	0.8957(7)	0.6346(7)	0.6674(4)	0.036(3)	C(134)	-0.2296(2)	0.84001(19)	0.46348(12)	0.0600(8)
C(60)	0.8843(5)	0.6189(4)	0.6554(2)	0.0530(16)	C(135)	-0.1848(2)	0.80386(17)	0.43881(11)	0.0540(7)
C(61)	0.9697(4)	0.6117(4)	0.6976(2)	0.095(3)	N(1)	0.45621(15)	0.65641(13)	0.36904(8)	0.0449(5)
C(62)	0.9926(7)	0.5459(5)	0.7289(3)	0.116(4)	N(2)	0.00237(17)	0.86043(16)	0.38629(10)	0.0601(7)
C(63)	0.9282(10)	0.4853(7)	0.7186(5)	0.112(4)	N(3)	0.48275(18)	0.71248(17)	0.74252(11)	0.0629(7)
C(64)	0.8496(6)	0.4944(5)	0.6779(4)	0.138(4)	O(1)	0.73699(12)	0.70485(12)	0.54432(7)	0.0474(4)
C(65)	0.8275(4)	0.5597(4)	0.6468(3)	0.104(3)	O(2)	0.84681(13)	0.64033(13)	0.53725(8)	0.0567(5)
C(66)	0.9276(8)	0.5669(6)	0.6535(4)	0.096(5)	O(3)	0.26778(12)	0.79054(11)	0.56416(7)	0.0440(4)
C(67)	0.9594(8)	0.5047(7)	0.6899(5)	0.104(5)	O(4)	0.38220(13)	0.86127(12)	0.56595(8)	0.0541(5)
C(68)	0.9574(10)	0.5121(10)	0.7356(8)	0.072(4)	P(1)	0.39790(4)	0.70548(4)	0.38892(2)	0.03922(14)
C(69)	0.9270(6)	0.5787(8)	0.7476(4)	0.082(4)	P(2)	-0.06104(5)	0.80146(4)	0.39601(3)	0.05068(18)
C(70)	0.8963(6)	0.6393(6)	0.7130(3)	0.072(3)	Sn(1)	0.850934(12)	0.729437(12)	0.613653(7)	0.04567(6)
C(71)	0.09367(19)	0.87659(15)	0.41444(11)	0.0469(6)	Sn(2)	0.366823(12)	0.756103(10)	0.638138(7)	0.04124(6)
C(72)	0.14982(18)	0.84968(15)	0.46528(10)	0.0429(6)					

**Tabelle 7.66:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [14 $\beta$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]				
C(1)-N(1)	1.388(3)	C(80)-C(81)	1.380(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.8(3)
C(1)-C(6)	1.402(4)	C(80)-Sn(2)	2.129(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(4)
C(1)-C(2)	1.404(3)	C(81)-C(82)	1.384(5)	C(20)-C(25)-C(24)	119.9(3)
C(2)-C(3)	1.397(4)	C(82)-C(83)	1.350(7)	C(35)-C(30)-C(31)	118.9(3)
C(3)-C(4)	1.393(4)	C(83)-C(84)	1.363(7)	C(35)-C(30)-P(1)	123.6(2)
C(3)-C(7)	1.486(4)	C(84)-C(85)	1.405(5)	C(31)-C(30)-P(1)	116.9(2)
C(4)-C(5)	1.383(4)	C(90)-C(95)	1.382(4)	C(32)-C(31)-C(30)	120.7(3)
C(5)-C(6)	1.379(4)	C(90)-C(91)	1.399(4)	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(3)
C(7)-O(2)	1.238(3)	C(90)-Sn(2)	2.136(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(3)
C(7)-O(1)	1.310(3)	C(91)-C(92)	1.384(4)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5(3)
C(8)-N(3)	1.131(4)	C(92)-C(93)	1.381(5)	C(30)-C(35)-C(34)	120.1(3)
C(8)-C(9)	1.449(4)	C(93)-C(94)	1.375(5)	C(41)-C(40)-C(45)	117.6(3)
C(10)-C(11)	1.387(4)	C(94)-C(95)	1.385(4)	C(41)-C(40)-Sn(1)	123.0(2)
C(10)-C(15)	1.390(4)	C(100)-C(105)	1.380(4)	C(45)-C(40)-Sn(1)	119.3(2)
C(10)-P(1)	1.805(3)	C(100)-C(101)	1.386(4)	C(40)-C(41)-C(42)	121.1(3)
C(11)-C(12)	1.384(4)	C(100)-Sn(2)	2.149(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(4)
C(12)-C(13)	1.368(5)	C(101)-C(102)	1.386(5)	C(42)-C(43)-C(44)	119.6(4)
C(13)-C(14)	1.380(5)	C(102)-C(103)	1.368(6)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(4)
C(14)-C(15)	1.378(5)	C(103)-C(104)	1.371(5)	C(40)-C(45)-C(44)	121.0(4)
C(20)-C(25)	1.385(5)	C(104)-C(105)	1.398(4)	C(55)-C(50)-C(51)	119.7(3)
C(20)-C(21)	1.385(4)	C(110)-C(111)	1.374(6)	C(55)-C(50)-Sn(1)	117.8(2)
C(20)-P(1)	1.805(3)	C(110)-C(115)	1.384(5)	C(51)-C(50)-Sn(1)	122.6(2)
C(21)-C(22)	1.390(4)	C(110)-P(2)	1.807(3)	C(52)-C(51)-C(50)	119.9(3)
C(22)-C(23)	1.356(6)	C(111)-C(112)	1.390(6)	C(53)-C(52)-C(51)	120.2(3)
C(23)-C(24)	1.382(6)	C(112)-C(113)	1.352(8)	C(54)-C(53)-C(52)	120.3(3)
C(24)-C(25)	1.385(5)	C(113)-C(114)	1.356(7)	C(53)-C(54)-C(55)	119.5(3)
C(30)-C(35)	1.383(4)	C(114)-C(115)	1.382(5)	C(50)-C(55)-C(54)	120.5(3)
C(30)-C(31)	1.386(4)	C(120)-C(125)	1.382(6)	C(70)-C(59)-C(66)	120.4(11)
C(30)-P(1)	1.810(3)	C(120)-C(121)	1.384(5)	C(70)-C(59)-Sn(1)	121.9(9)
C(31)-C(32)	1.385(4)	C(120)-P(2)	1.804(3)	C(66)-C(59)-Sn(1)	117.7(8)
C(32)-C(33)	1.374(5)	C(121)-C(122)	1.392(5)	C(65)-C(60)-C(61)	116.9(6)
C(33)-C(34)	1.369(5)	C(122)-C(123)	1.350(8)	C(65)-C(60)-Sn(1)	125.0(5)
C(34)-C(35)	1.388(4)	C(123)-C(124)	1.357(8)	C(61)-C(60)-Sn(1)	117.9(5)
C(40)-C(41)	1.374(4)	C(124)-C(125)	1.390(6)	C(62)-C(61)-C(60)	121.0(7)
C(40)-C(45)	1.386(5)	C(130)-C(131)	1.388(4)	C(61)-C(62)-C(63)	119.5(9)
C(40)-Sn(1)	2.148(3)	C(130)-C(135)	1.401(4)	C(64)-C(63)-C(62)	116.9(11)
C(41)-C(42)	1.394(5)	C(130)-P(2)	1.808(3)	C(63)-C(64)-C(65)	123.2(9)
C(42)-C(43)	1.357(6)	C(131)-C(132)	1.380(6)	C(60)-C(65)-C(64)	122.4(7)
C(43)-C(44)	1.366(6)	C(132)-C(133)	1.371(6)	C(59)-C(66)-C(67)	117.5(11)
C(44)-C(45)	1.389(6)	C(133)-C(134)	1.384(5)	C(68)-C(67)-C(66)	119.8(13)
C(50)-C(55)	1.383(4)	C(134)-C(135)	1.381(5)	C(67)-C(68)-C(69)	120.7(16)
C(50)-C(51)	1.382(4)	N(1)-P(1)	1.564(2)	C(68)-C(69)-C(70)	120.3(13)
C(50)-Sn(1)	2.137(3)	N(2)-P(2)	1.563(3)	C(59)-C(70)-C(69)	121.3(11)
C(51)-C(52)	1.383(5)	O(1)-Sn(1)	2.0842(17)	N(2)-C(71)-C(76)	117.2(2)
C(52)-C(53)	1.377(5)	O(3)-Sn(2)	2.1082(17)	N(2)-C(71)-C(72)	125.5(3)
C(53)-C(54)	1.378(5)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(76)-C(71)-C(72)	117.3(3)
C(54)-C(55)	1.385(5)	N(1)-C(1)-C(6)	116.8(2)	C(73)-C(72)-C(71)	120.7(3)
C(59)-C(70)	1.315(16)	N(1)-C(1)-C(2)	126.0(2)	C(74)-C(73)-C(72)	120.4(2)
C(59)-C(66)	1.397(15)	C(6)-C(1)-C(2)	117.3(2)	C(74)-C(73)-C(77)	117.9(2)
C(59)-Sn(1)	2.125(13)	C(3)-C(2)-C(1)	120.8(2)	C(72)-C(73)-C(77)	121.7(2)
C(60)-C(65)	1.321(9)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(2)	C(75)-C(74)-C(73)	119.2(3)
C(60)-C(61)	1.395(9)	C(4)-C(3)-C(7)	118.4(2)	C(76)-C(75)-C(74)	120.7(3)
C(60)-Sn(1)	2.162(7)	C(2)-C(3)-C(7)	121.0(2)	C(75)-C(76)-C(71)	121.8(3)
C(61)-C(62)	1.380(10)	C(5)-C(4)-C(3)	118.9(3)	O(4)-C(77)-O(3)	121.8(2)
C(62)-C(63)	1.411(16)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)	O(4)-C(77)-C(73)	121.3(3)
C(63)-C(64)	1.313(16)	C(5)-C(6)-C(1)	121.8(3)	O(3)-C(77)-C(73)	116.9(2)
C(64)-C(65)	1.368(10)	O(2)-C(7)-O(1)	119.9(3)	C(85)-C(80)-C(81)	119.2(3)
C(66)-C(67)	1.413(15)	O(2)-C(7)-C(3)	122.3(3)	C(85)-C(80)-Sn(2)	122.3(2)
C(67)-C(68)	1.34(3)	O(1)-C(7)-C(3)	117.8(2)	C(81)-C(80)-Sn(2)	118.5(2)
C(68)-C(69)	1.34(2)	N(3)-C(8)-C(9)	178.4(4)	C(80)-C(81)-C(82)	120.8(4)
C(69)-C(70)	1.363(14)	C(11)-C(10)-C(15)	118.6(3)	C(83)-C(82)-C(81)	120.0(4)
C(71)-N(2)	1.383(4)	C(11)-C(10)-P(1)	117.4(2)	C(82)-C(83)-C(84)	120.5(4)
C(71)-C(76)	1.395(4)	C(15)-C(10)-P(1)	123.6(2)	C(83)-C(84)-C(85)	120.5(4)
C(71)-C(72)	1.415(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(3)	C(80)-C(85)-C(84)	119.0(4)
C(72)-C(73)	1.394(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(3)	C(95)-C(90)-C(91)	119.1(3)
C(73)-C(74)	1.390(4)	C(12)-C(13)-C(14)	119.6(3)	C(95)-C(90)-Sn(2)	124.7(2)
C(73)-C(77)	1.494(4)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2(3)	C(91)-C(90)-Sn(2)	116.2(2)
C(74)-C(75)	1.386(4)	C(14)-C(15)-C(10)	120.6(3)	C(92)-C(91)-C(90)	120.4(3)
C(75)-C(76)	1.377(4)	C(25)-C(20)-C(21)	120.0(3)	C(93)-C(92)-C(91)	119.5(3)
C(77)-O(4)	1.231(3)	C(25)-C(20)-P(1)	120.6(2)	C(94)-C(93)-C(92)	120.6(3)
C(77)-O(3)	1.310(3)	C(21)-C(20)-P(1)	119.4(2)	C(93)-C(94)-C(95)	120.1(3)
C(80)-C(85)	1.379(4)	C(20)-C(21)-C(22)	119.5(3)	C(90)-C(95)-C(94)	120.3(3)
		C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)	C(105)-C(100)-C(101)	118.5(3)

Tabelle 7.67: Bindungslängen und -winkel zu [14β]

C(105)-C(100)-Sn(2)	119.6(2)	C(123)-C(124)-C(125)	120.6(5)	N(2)-P(2)-C(110)	116.64(15)
C(101)-C(100)-Sn(2)	121.8(2)	C(120)-C(125)-C(124)	119.7(5)	C(120)-P(2)-C(110)	105.42(15)
C(102)-C(101)-C(100)	120.8(3)	C(131)-C(130)-C(135)	118.1(3)	N(2)-P(2)-C(130)	114.31(15)
C(103)-C(102)-C(101)	120.2(4)	C(131)-C(130)-P(2)	118.7(3)	C(120)-P(2)-C(130)	104.09(14)
C(102)-C(103)-C(104)	120.2(3)	C(135)-C(130)-P(2)	122.8(2)	C(110)-P(2)-C(130)	108.36(15)
C(103)-C(104)-C(105)	119.8(3)	C(132)-C(131)-C(130)	120.4(3)	O(1)-Sn(1)-C(59)	114.7(2)
C(100)-C(105)-C(104)	120.6(3)	C(133)-C(132)-C(131)	120.9(3)	O(1)-Sn(1)-C(50)	115.02(9)
C(111)-C(110)-C(115)	118.6(3)	C(132)-C(133)-C(134)	120.0(4)	C(59)-Sn(1)-C(50)	115.4(3)
C(111)-C(110)-P(2)	117.3(3)	C(135)-C(134)-C(133)	119.3(3)	O(1)-Sn(1)-C(40)	97.03(9)
C(115)-C(110)-P(2)	124.0(3)	C(134)-C(135)-C(130)	121.3(3)	C(59)-Sn(1)-C(40)	107.4(3)
C(110)-C(111)-C(112)	120.4(5)	C(1)-N(1)-P(1)	130.00(18)	C(50)-Sn(1)-C(40)	104.54(12)
C(113)-C(112)-C(111)	120.4(5)	C(71)-N(2)-P(2)	131.6(2)	O(1)-Sn(1)-C(60)	104.9(2)
C(112)-C(113)-C(114)	119.7(4)	C(7)-O(1)-Sn(1)	105.30(15)	C(59)-Sn(1)-C(60)	10.9(3)
C(113)-C(114)-C(115)	121.2(4)	C(77)-O(3)-Sn(2)	110.05(15)	C(50)-Sn(1)-C(60)	118.88(19)
C(114)-C(115)-C(110)	119.7(4)	N(1)-P(1)-C(20)	106.48(13)	C(40)-Sn(1)-C(60)	114.62(18)
C(125)-C(120)-C(121)	119.5(3)	N(1)-P(1)-C(10)	115.20(13)	O(3)-Sn(2)-C(80)	100.92(8)
C(125)-C(120)-P(2)	119.2(3)	C(20)-P(1)-C(10)	104.56(13)	O(3)-Sn(2)-C(90)	105.53(9)
C(121)-C(120)-P(2)	121.2(3)	N(1)-P(1)-C(30)	114.50(13)	C(80)-Sn(2)-C(90)	125.25(11)
C(120)-C(121)-C(122)	118.8(4)	C(20)-P(1)-C(30)	106.60(13)	O(3)-Sn(2)-C(100)	94.47(8)
C(123)-C(122)-C(121)	121.5(5)	C(10)-P(1)-C(30)	108.64(12)	C(80)-Sn(2)-C(100)	115.76(11)
C(122)-C(123)-C(124)	119.8(4)	N(2)-P(2)-C(120)	106.88(16)	C(90)-Sn(2)-C(100)	108.96(10)

**Tabelle 7.68:** Bindungswinkel zu [14 $\beta$ ]

*4-(Triphenylphosphoranyliden)aminobenzoësäuretriphenylzinnester*

Neben den bereits bei [14] (7.4) bemängelten schlechten Ergebnissen des Hirshfeld-Tests, kritisiert checkcif bei [15 $\alpha$ ] außerdem den schlechten „Goodness Of Fit“ von 0,692. Dies ist evtl. auf nicht berücksichtigte Fehlorderungen oder Verzwilligungen zurückzuführen bzw. ganz allgemein auf die Tatsache, dass [15 $\alpha$ ] nur aus seinem Öl kristallisiert werden kann.

ID	i2t0435	Kristalldimensionen [mm]	0,407 x 0,169 x 0,153
Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>2</sub> PSn	gemessene Reflexe	28326
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	746,37	unabhängige Reflexe	9520
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0491]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5255
<i>a</i> [Å]	9,6414(8)	Parameter/Restriktionen	433/ 0
<i>b</i> [Å]	19,4772(13)	Messbereich $\theta$ [°]	2,83 bis 29,22
<i>c</i> [Å]	19,3481(17)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,426/ 0,683
$\beta$ [°]	103,110(7)	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,805
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3538,6(5)	<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,401		
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0269	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0707
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0469		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0514

Tabelle 7.69: Strukturdaten zu [15 $\alpha$ ]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.3734(2)	0.15690(11)	0.05657(11)	0.0399(5)	C(35)	0.5098(3)	0.17973(16)	-0.12167(16)	0.0711(8)
C(2)	0.5142(2)	0.13162(12)	0.06678(11)	0.0451(5)	C(40)	1.0317(2)	0.02267(12)	0.35876(10)	0.0413(5)
C(3)	0.5959(2)	0.11915(12)	0.13409(11)	0.0421(5)	C(41)	1.0663(2)	-0.04607(14)	0.35806(12)	0.0533(6)
C(4)	0.5427(2)	0.13024(11)	0.19396(11)	0.0383(5)	C(42)	1.1981(3)	-0.06693(15)	0.34754(14)	0.0680(8)
C(5)	0.4050(2)	0.15665(12)	0.18503(11)	0.0421(5)	C(43)	1.2950(2)	-0.01860(17)	0.33783(13)	0.0631(8)
C(6)	0.3246(2)	0.16984(12)	0.11790(11)	0.0434(5)	C(44)	1.2641(2)	0.04966(17)	0.33821(12)	0.0588(6)
C(7)	0.6230(2)	0.11107(11)	0.26624(11)	0.0403(5)	C(45)	1.1320(2)	0.07058(13)	0.34889(12)	0.0504(6)
C(10)	0.1798(2)	0.05218(14)	-0.08658(11)	0.0461(5)	C(50)	0.70833(19)	-0.03365(11)	0.39218(11)	0.0414(5)
C(11)	0.2070(2)	0.01116(14)	-0.02685(13)	0.0579(7)	C(51)	0.6721(2)	-0.08403(13)	0.34068(14)	0.0535(6)
C(12)	0.1352(3)	-0.05068(16)	-0.02632(16)	0.0722(7)	C(52)	0.6027(3)	-0.14281(15)	0.35331(18)	0.0682(8)
C(13)	0.0355(3)	-0.07020(15)	-0.0863(2)	0.0789(9)	C(53)	0.5697(3)	-0.15175(16)	0.4179(2)	0.0749(9)
C(14)	0.0111(3)	-0.03091(17)	-0.14638(19)	0.0799(9)	C(54)	0.6034(3)	-0.10245(17)	0.46972(16)	0.0699(8)
C(15)	0.0821(2)	0.03073(14)	-0.14669(14)	0.0646(8)	C(55)	0.6723(2)	-0.04286(14)	0.45672(12)	0.0521(6)
C(20)	0.1521(2)	0.18851(12)	-0.14753(11)	0.0428(5)	C(60)	0.8514(2)	0.13251(12)	0.45051(10)	0.0406(5)
C(21)	0.0342(2)	0.21907(12)	-0.13103(11)	0.0459(6)	C(61)	0.7374(2)	0.16827(14)	0.46601(12)	0.0523(6)
C(22)	-0.0574(2)	0.25826(13)	-0.18097(12)	0.0517(6)	C(62)	0.7602(3)	0.21981(15)	0.51626(13)	0.0655(8)
C(23)	-0.0349(3)	0.26663(15)	-0.24698(13)	0.0625(7)	C(63)	0.8961(3)	0.23645(15)	0.55189(13)	0.0681(8)
C(24)	0.0838(3)	0.23752(19)	-0.26405(13)	0.0875(11)	C(64)	1.0093(3)	0.20078(16)	0.53862(13)	0.0668(8)
C(25)	0.1749(3)	0.19868(17)	-0.21422(13)	0.0736(9)	C(65)	0.9881(2)	0.14895(13)	0.48871(12)	0.0520(6)
C(30)	0.4262(2)	0.12263(13)	-0.11640(11)	0.0448(6)	N(1)	0.28466(18)	0.17111(10)	-0.00857(9)	0.0466(5)
C(31)	0.4687(2)	0.05948(15)	-0.13570(12)	0.0540(6)	O(1)	0.74985(13)	0.08433(8)	0.27099(7)	0.0453(4)
C(32)	0.5932(3)	0.05336(18)	-0.16044(14)	0.0683(7)	O(2)	0.57591(15)	0.11823(9)	0.31948(8)	0.0542(4)
C(33)	0.6733(3)	0.1088(2)	-0.16556(16)	0.0804(10)	P(1)	0.26758(5)	0.13502(3)	-0.08283(3)	0.04129(14)
C(34)	0.6311(3)	0.1727(2)	-0.14658(19)	0.0927(11)	Sn(1)	0.828276(14)	0.053095(8)	0.374315(8)	0.03873(5)

Tabelle 7.70: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [15 $\alpha$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]				
C(7)-O(2)	1.224(3)	C(53)-C(54)	1.373(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.2(3)
C(7)-O(1)	1.313(2)	C(54)-C(55)	1.388(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120.7(3)
C(7)-C(4)	1.484(3)	C(60)-C(65)	1.394(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6(3)
C(4)-C(3)	1.386(3)	C(60)-C(61)	1.390(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.6(3)
C(4)-C(5)	1.398(3)	C(60)-Sn(1)	2.113(2)	C(34)-C(35)-C(30)	120.1(3)
C(5)-C(6)	1.377(3)	C(61)-C(62)	1.380(3)	C(41)-C(40)-C(45)	118.3(2)
C(6)-C(1)	1.395(3)	C(62)-C(63)	1.374(4)	C(41)-C(40)-Sn(1)	120.14(17)
C(1)-N(1)	1.381(2)	C(63)-C(64)	1.366(4)	C(45)-C(40)-Sn(1)	121.60(17)
C(1)-C(2)	1.415(3)	C(64)-C(65)	1.380(3)	C(40)-C(41)-C(42)	121.0(2)
C(2)-C(3)	1.382(3)	N(1)-P(1)	1.5744(18)	C(43)-C(42)-C(41)	119.6(3)
C(10)-C(11)	1.380(3)	O(1)-Sn(1)	2.0622(13)	C(44)-C(43)-C(42)	120.9(2)
C(10)-C(15)	1.385(3)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	C(43)-C(44)-C(45)	119.6(3)
C(10)-P(1)	1.816(3)	O(2)-C(7)-O(1)	120.24(18)	C(40)-C(45)-C(44)	120.8(2)
C(11)-C(12)	1.390(4)	O(2)-C(7)-C(4)	123.38(19)	C(55)-C(50)-C(51)	118.3(2)
C(12)-C(13)	1.382(4)	O(1)-C(7)-C(4)	116.4(2)	C(55)-C(50)-Sn(1)	120.62(17)
C(13)-C(14)	1.367(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118.36(17)	C(51)-C(50)-Sn(1)	120.35(17)
C(14)-C(15)	1.383(4)	C(3)-C(4)-C(7)	122.38(18)	C(52)-C(51)-C(50)	121.0(3)
C(20)-C(25)	1.372(3)	C(5)-C(4)-C(7)	119.1(2)	C(53)-C(52)-C(51)	118.4(3)
C(20)-C(21)	1.383(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.0(2)	C(52)-C(53)-C(54)	120.8(3)
C(20)-P(1)	1.805(2)	C(5)-C(6)-C(1)	122.88(19)	C(53)-C(54)-C(55)	119.7(3)
C(21)-C(22)	1.382(3)	N(1)-C(1)-C(6)	118.81(18)	C(50)-C(55)-C(54)	120.1(2)
C(22)-C(23)	1.353(3)	N(1)-C(1)-C(2)	125.0(2)	C(65)-C(60)-C(61)	118.0(2)
C(23)-C(24)	1.383(4)	C(6)-C(1)-C(2)	116.21(17)	C(65)-C(60)-Sn(1)	118.39(17)
C(24)-C(25)	1.374(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.1(2)	C(61)-C(60)-Sn(1)	123.62(15)
C(30)-C(31)	1.375(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.37(19)	C(62)-C(61)-C(60)	120.6(2)
C(30)-C(35)	1.391(4)	C(11)-C(10)-C(15)	119.5(2)	C(63)-C(62)-C(61)	120.4(3)
C(30)-P(1)	1.808(2)	C(11)-C(10)-P(1)	118.86(16)	C(64)-C(63)-C(62)	119.8(3)
C(31)-C(32)	1.394(3)	C(15)-C(10)-P(1)	121.6(2)	C(63)-C(64)-C(65)	120.4(2)
C(32)-C(33)	1.345(4)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5(2)	C(64)-C(65)-C(60)	120.7(2)
C(33)-C(34)	1.384(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(3)	C(1)-N(1)-P(1)	131.17(16)
C(34)-C(35)	1.370(4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.9(3)	C(7)-O(1)-Sn(1)	108.41(13)
C(40)-C(41)	1.381(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(3)	N(1)-P(1)-C(20)	107.19(10)
C(40)-C(45)	1.388(3)	C(14)-C(15)-C(10)	120.1(3)	N(1)-P(1)-C(30)	117.75(10)
C(40)-Sn(1)	2.135(2)	C(25)-C(20)-C(21)	118.1(2)	C(20)-P(1)-C(30)	105.47(10)
C(41)-C(42)	1.392(3)	C(25)-C(20)-P(1)	122.03(18)	N(1)-P(1)-C(10)	112.61(11)
C(42)-C(43)	1.369(4)	C(21)-C(20)-P(1)	119.88(17)	C(20)-P(1)-C(10)	106.05(10)
C(43)-C(44)	1.363(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(2)	C(30)-P(1)-C(10)	106.96(11)
C(44)-C(45)	1.396(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.9(2)	O(1)-Sn(1)-C(60)	114.70(7)
C(50)-C(55)	1.382(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(2)	O(1)-Sn(1)-C(50)	107.43(7)
C(50)-C(51)	1.386(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.4(2)	C(60)-Sn(1)-C(50)	116.41(8)
C(50)-Sn(1)	2.120(2)	C(20)-C(25)-C(24)	121.7(2)	O(1)-Sn(1)-C(40)	95.27(7)
C(51)-C(52)	1.375(4)	C(31)-C(30)-C(35)	118.8(2)	C(60)-Sn(1)-C(40)	110.28(8)
C(52)-C(53)	1.368(4)	C(31)-C(30)-P(1)	123.09(19)	C(50)-Sn(1)-C(40)	110.76(8)
		C(35)-C(30)-P(1)	118.1(2)		

Tabelle 7.71: Bindungslängen und -winkel zu [15 $\alpha$ ]

ID	i2t0453	Kristalldimensionen [mm]	0,364 x 0,329 x 0,219
Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> PSn	gemessene Reflexe	7508
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	746,37	unabhängige Reflexe	7508
Kristallsystem	monoklin		[R(int) = 0,0000]
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6224
a [Å]	9,7709(8)	Parameter/Restriktionen	434 / 0
b [Å]	9,8645(5)	Messbereich $\theta$ [°]	2,66 bis 27,00
c [Å]	37,231(2)	Messtemperatur [K]	203(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-1,848 / 0,864
$\beta$ [°]	102,574(6)	Absorptionskorrektur	Integration
$\gamma$ [°]	90	$T_{min}/T_{max}$	0,7646 / 0,8571
V [Å <sup>3</sup> ]	3502,4(4)	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,813
$D_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,415	Z	4
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0405$	R (alle Daten)	$R_1 = 0,0471$
	$wR_2 = 0,1171$		$wR_2 = 0,1195$

Tabelle 7.72: Strukturdaten zu [15 $\beta$ ]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.2527(3)	0.4111(3)	0.18837(7)	0.0318(6)	C(35)	-0.1183(4)	0.2030(3)	0.23211(10)	0.0412(7)
C(2)	0.3860(3)	0.4284(3)	0.18128(8)	0.0372(6)	C(40)	0.6422(3)	0.8208(3)	0.05055(8)	0.0340(6)
C(3)	0.4059(3)	0.4959(3)	0.15010(8)	0.0367(6)	C(41)	0.6973(4)	0.9470(4)	0.06315(9)	0.0416(7)
C(4)	0.2908(3)	0.5487(3)	0.12479(7)	0.0330(6)	C(42)	0.8400(4)	0.9729(4)	0.06818(10)	0.0513(8)
C(5)	0.1580(3)	0.5330(3)	0.13175(8)	0.0340(6)	C(43)	0.9295(4)	0.8730(4)	0.06130(11)	0.0527(9)
C(6)	0.1379(3)	0.4669(3)	0.16298(8)	0.0345(6)	C(44)	0.8767(4)	0.7469(4)	0.04884(10)	0.0483(8)
C(7)	0.3086(3)	0.6241(3)	0.09174(8)	0.0342(6)	C(45)	0.7340(4)	0.7218(3)	0.04317(9)	0.0392(7)
C(10)	0.2426(3)	0.0632(3)	0.21404(8)	0.0355(6)	C(50)	0.3371(3)	0.9630(3)	0.06417(8)	0.0355(6)
C(11)	0.3887(4)	0.0559(4)	0.22431(9)	0.0455(7)	C(51)	0.3575(4)	0.9866(4)	0.10173(9)	0.0507(9)
C(12)	0.4579(4)	-0.0574(4)	0.21556(10)	0.0533(9)	C(52)	0.3050(5)	1.1013(5)	0.11510(10)	0.0595(10)
C(13)	0.3838(5)	-0.1630(4)	0.19639(11)	0.0592(10)	C(53)	0.2312(5)	1.1951(4)	0.09087(12)	0.0604(10)
C(14)	0.2395(5)	-0.1571(4)	0.18631(11)	0.0605(10)	C(54)	0.2088(5)	1.1727(5)	0.05333(12)	0.0644(11)
C(15)	0.1679(4)	-0.0438(4)	0.19524(10)	0.0457(7)	C(55)	0.2625(4)	1.0566(4)	0.04022(9)	0.0481(8)
C(20)	0.1877(3)	0.2024(3)	0.27754(8)	0.0301(6)	C(60)	0.3278(4)	0.7027(3)	-0.00690(8)	0.0364(6)
C(21)	0.1975(4)	0.3189(3)	0.29904(9)	0.0396(7)	C(61)	0.1871(4)	0.6731(4)	-0.01621(9)	0.0430(7)
C(22)	0.2167(4)	0.3073(4)	0.33706(9)	0.0478(8)	C(62)	0.1245(4)	0.6269(4)	-0.05149(9)	0.0488(8)
C(23)	0.2264(4)	0.1813(4)	0.35356(8)	0.0445(7)	C(63)	0.2060(4)	0.6117(4)	-0.07733(9)	0.0493(8)
C(24)	0.2181(3)	0.0668(4)	0.33253(8)	0.0410(7)	C(64)	0.3470(4)	0.6403(4)	-0.06832(9)	0.0515(9)
C(25)	0.1980(3)	0.0759(3)	0.29431(8)	0.0366(6)	C(65)	0.4089(4)	0.6865(4)	-0.03322(9)	0.0425(7)
C(30)	-0.0227(3)	0.1992(3)	0.20930(8)	0.0340(6)	N(1)	0.2388(3)	0.3504(3)	0.22113(7)	0.0365(5)
C(31)	-0.0734(4)	0.1884(4)	0.17133(9)	0.0428(7)	O(1)	0.4381(2)	0.6508(2)	0.08906(6)	0.0376(5)
C(32)	-0.2161(4)	0.1803(4)	0.15676(11)	0.0506(9)	O(2)	0.2083(2)	0.6644(3)	0.06800(6)	0.0448(5)
C(33)	-0.3100(4)	0.1852(4)	0.17980(12)	0.0545(9)	P(1)	0.16385(8)	0.21572(7)	0.228229(19)	0.02957(16)
C(34)	-0.2609(4)	0.1974(4)	0.21733(12)	0.0521(9)	Sn(1)	0.42332(2)	0.78558(2)	0.045655(5)	0.03162(10)

**Tabelle 7.73:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [15 $\beta$ ]

X—Y	d[X—Y] [Å]				
C(7)-O(2)	1.234(4)	C(43)-C(44)	1.387(6)	C(10)-C(15)-C(14)	119.6(4)
C(7)-O(1)	1.317(4)	C(44)-C(45)	1.387(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120.3(4)
C(7)-C(4)	1.480(4)	C(50)-C(55)	1.377(5)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0(4)
C(4)-C(5)	1.386(4)	C(50)-C(51)	1.389(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.4(4)
C(4)-C(3)	1.401(4)	C(50)-Sn(1)	2.121(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(4)
C(5)-C(6)	1.384(4)	C(55)-C(54)	1.392(5)	C(61)-C(60)-C(65)	119.2(3)
C(6)-C(1)	1.412(4)	C(54)-C(53)	1.384(6)	C(61)-C(60)-Sn(1)	121.7(2)
C(1)-N(1)	1.391(4)	C(53)-C(52)	1.381(6)	C(65)-C(60)-Sn(1)	119.0(3)
C(1)-C(2)	1.395(4)	C(52)-C(51)	1.380(6)	C(60)-C(61)-C(62)	121.0(3)
C(2)-C(3)	1.388(4)	N(1)-P(1)	1.567(3)	C(63)-C(62)-C(61)	119.2(3)
C(30)-C(35)	1.393(5)	O(1)-Sn(1)	2.073(2)	C(64)-C(63)-C(62)	120.4(3)
C(30)-C(31)	1.397(4)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	C(63)-C(64)-C(65)	120.3(3)
C(30)-P(1)	1.813(3)	O(2)-C(7)-O(1)	120.5(3)	C(64)-C(65)-C(60)	120.0(3)
C(31)-C(32)	1.384(5)	O(2)-C(7)-C(4)	122.6(3)	C(45)-C(40)-C(41)	118.2(3)
C(32)-C(33)	1.386(6)	O(1)-C(7)-C(4)	116.9(3)	C(45)-C(40)-Sn(1)	123.1(2)
C(33)-C(34)	1.380(6)	C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)	C(41)-C(40)-Sn(1)	118.7(2)
C(34)-C(35)	1.383(5)	C(5)-C(4)-C(7)	119.7(3)	C(42)-C(41)-C(40)	120.8(3)
C(20)-C(25)	1.389(4)	C(3)-C(4)-C(7)	121.6(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(4)
C(20)-C(21)	1.391(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121.3(3)	C(42)-C(43)-C(44)	119.9(3)
C(20)-P(1)	1.804(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120.6(3)	C(43)-C(44)-C(45)	119.9(4)
C(21)-C(22)	1.391(4)	N(1)-C(1)-C(2)	119.5(3)	C(44)-C(45)-C(40)	121.0(3)
C(22)-C(23)	1.380(5)	N(1)-C(1)-C(6)	122.7(3)	C(55)-C(50)-C(51)	118.6(3)
C(23)-C(24)	1.367(5)	C(2)-C(1)-C(6)	117.6(3)	C(55)-C(50)-Sn(1)	122.3(2)
C(24)-C(25)	1.396(4)	C(3)-C(2)-C(1)	121.6(3)	C(51)-C(50)-Sn(1)	119.0(2)
C(10)-C(15)	1.384(5)	C(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)	C(50)-C(55)-C(54)	120.8(3)
C(10)-C(11)	1.398(5)	C(35)-C(30)-C(31)	118.8(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.7(4)
C(10)-P(1)	1.819(3)	C(35)-C(30)-P(1)	120.8(2)	C(52)-C(53)-C(54)	119.9(4)
C(15)-C(14)	1.397(5)	C(31)-C(30)-P(1)	120.4(3)	C(51)-C(52)-C(53)	119.7(3)
C(14)-C(13)	1.379(7)	C(32)-C(31)-C(30)	120.4(3)	C(52)-C(51)-C(50)	121.2(3)
C(13)-C(12)	1.376(6)	C(31)-C(32)-C(33)	120.1(3)	C(1)-N(1)-P(1)	130.6(2)
C(12)-C(11)	1.381(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(3)	C(7)-O(1)-Sn(1)	106.41(18)
C(60)-C(61)	1.374(5)	C(33)-C(34)-C(35)	120.3(4)	N(1)-P(1)-C(20)	105.75(13)
C(60)-C(65)	1.397(4)	C(34)-C(35)-C(30)	120.5(3)	N(1)-P(1)-C(30)	118.55(14)
C(60)-Sn(1)	2.138(3)	C(25)-C(20)-C(21)	119.6(3)	C(20)-P(1)-C(30)	106.59(14)
C(61)-C(62)	1.399(4)	C(25)-C(20)-P(1)	120.2(2)	N(1)-P(1)-C(10)	114.17(15)
C(62)-C(63)	1.384(5)	C(21)-C(20)-P(1)	120.2(2)	C(20)-P(1)-C(10)	105.43(13)
C(63)-C(64)	1.374(6)	C(20)-C(21)-C(22)	119.6(3)	C(30)-P(1)-C(10)	105.40(14)
C(64)-C(65)	1.392(5)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)	O(1)-Sn(1)-C(50)	103.95(10)
C(40)-C(45)	1.393(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)	O(1)-Sn(1)-C(40)	98.01(10)
C(40)-C(41)	1.396(5)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(3)	C(50)-Sn(1)-C(40)	107.42(12)
C(40)-Sn(1)	2.135(3)	C(20)-C(25)-C(24)	119.8(3)	O(1)-Sn(1)-C(60)	114.23(11)
C(41)-C(42)	1.390(5)	C(15)-C(10)-C(11)	119.6(3)	C(50)-Sn(1)-C(60)	119.19(12)
C(42)-C(43)	1.379(6)	C(15)-C(10)-P(1)	124.6(3)	C(40)-Sn(1)-C(60)	111.70(12)
		C(11)-C(10)-P(1)	115.8(3)		

Tabelle 7.74: Bindungslängen und -winkel zu [15β]

(*N,N,N*<sup>I</sup>,*N*<sup>I</sup>-Tetramethylethylendiamin- $\kappa^2$ -*N,N*<sup>I</sup>)*di*(4-(Triphenylphosphoranyliden)amino-benzoato- $\kappa^2$ O,*O*<sup>I</sup>)kupfer(II)

Checkcif kritisiert zu Recht die fehlende Vermessung der Kristalle und vermeldet für das Dioxansolvat den in Abschnitt 3.2.3 auf S. 53 diskutierten Hohlraum von 196 Å<sup>3</sup>.

ID	ipds3783	Kristalldimensionen [mm]	
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>70</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	gemessene Reflexe	13622
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1148,72	unabhängige Reflexe	6244
Kristallsystem	orthorhombisch		[R(int) = 0,0564]
Raumgruppe	<i>P</i> 2 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	unabh. Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	5130
<i>a</i> [Å]	8,7413(4)	Parameter/Restriktionen	357/ 0
<i>b</i> [Å]	16,2882(8)	Messbereich $\theta$ [°]	2,33 bis 25,96
<i>c</i> [Å]	22,716(2)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,641/ 0,970
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,440
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3234,3(4)	<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,180	Flack-Parameter	-0,003(19)
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0581	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0714
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1543		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1611

Tabelle 7.75: Strukturdaten zu [16], Dioxansolvat

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /Å <sup>2</sup>
C(1)	0.8267(5)	0.3044(2)	0.30666(18)	0.0313(8)	C(31)	1.0354(6)	0.2404(3)	0.1393(2)	0.0465(12)
C(2)	0.7482(5)	0.3799(3)	0.2999(2)	0.0355(9)	C(32)	1.0971(7)	0.2350(4)	0.0830(3)	0.0579(15)
C(3)	0.6599(6)	0.4125(2)	0.34452(19)	0.0346(8)	C(33)	1.2090(7)	0.1784(3)	0.0707(3)	0.0542(14)
C(4)	0.6453(5)	0.3726(2)	0.39893(17)	0.0294(8)	C(34)	1.2618(6)	0.1256(3)	0.1142(2)	0.0470(12)
C(5)	0.7253(5)	0.2992(3)	0.4070(2)	0.0348(9)	C(35)	1.1989(5)	0.1292(3)	0.1700(2)	0.0392(10)
C(6)	0.8141(5)	0.2665(3)	0.36234(19)	0.0353(9)	C(40)	0.0217(6)	0.4700(4)	0.4758(3)	0.0580(14)
C(7)	0.5374(5)	0.4046(3)	0.44545(18)	0.0307(9)	C(41)	0.1650(8)	0.5437(4)	0.3997(3)	0.0659(16)
C(10)	1.1566(5)	0.1803(2)	0.30775(19)	0.0358(9)	C(42)	0.1849(7)	0.3984(4)	0.4061(3)	0.0681(18)
C(11)	1.2899(6)	0.2244(3)	0.2965(2)	0.0435(11)	C(50)	1.3664(19)	0.2128(6)	0.5680(6)	0.144(5)
C(12)	1.4073(6)	0.2255(4)	0.3386(3)	0.0546(14)	C(51)	1.4177(14)	0.2039(8)	0.6307(6)	0.126(4)
C(13)	1.3887(7)	0.1873(4)	0.3908(3)	0.0624(16)	C(52)	1.330(2)	0.0762(7)	0.6329(5)	0.144(5)
C(14)	1.2559(7)	0.1434(4)	0.4029(3)	0.0599(15)	C(53)	1.2819(16)	0.0766(6)	0.5716(5)	0.119(4)
C(15)	1.1403(6)	0.1387(3)	0.3610(2)	0.0469(11)	N(1)	0.9084(4)	0.2753(2)	0.25887(17)	0.0373(8)
C(20)	0.8822(5)	0.0999(3)	0.26199(19)	0.0344(9)	N(2)	0.1667(5)	0.4737(2)	0.44093(17)	0.0422(9)
C(21)	0.9445(6)	0.0210(3)	0.2663(2)	0.0435(11)	O(1)	0.4907(4)	0.47787(16)	0.43843(13)	0.0349(7)
C(22)	0.8514(8)	-0.0472(3)	0.2666(3)	0.0561(13)	O(2)	0.4956(4)	0.35872(19)	0.48648(13)	0.0414(7)
C(23)	0.6939(7)	-0.0377(4)	0.2643(3)	0.0629(16)	O(3)	1.2374(9)	0.1573(5)	0.5574(3)	0.112(2)
C(24)	0.6318(7)	0.0402(4)	0.2614(3)	0.0618(16)	O(4)	1.4497(11)	0.1238(6)	0.6458(4)	0.137(3)
C(25)	0.7244(5)	0.1083(3)	0.2600(2)	0.0447(11)	P(1)	0.99999(12)	0.19121(6)	0.25575(5)	0.0306(2)
C(30)	1.0859(5)	0.1882(3)	0.1832(2)	0.0341(9)	Cu(1)	0.34038(7)	0.5000	0.5000	0.02654(17)

Tabelle 7.76: Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (*U*<sub>eq</sub>) zu [16], Dioxansolvat

X—Y	d[X—Y] [Å]	C(50)-C(51)	1.499(18)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(5)
C(1)-N(1)	1.383(5)	C(51)-O(4)	1.377(15)	C(25)-C(24)-C(23)	120.8(5)
C(1)-C(6)	1.412(6)	C(52)-O(4)	1.334(15)	C(24)-C(25)-C(20)	120.3(5)
C(1)-C(2)	1.417(6)	C(52)-C(53)	1.455(14)	C(31)-C(30)-C(35)	119.3(4)
C(2)-C(3)	1.381(6)	C(53)-O(3)	1.409(11)	C(31)-C(30)-P(1)	120.5(3)
C(3)-C(4)	1.402(6)	N(1)-P(1)	1.588(4)	C(35)-C(30)-P(1)	120.1(4)
C(4)-C(5)	1.398(6)	N(2)-Cu(1)	2.071(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.1(5)
C(4)-C(7)	1.510(6)	O(1)-Cu(1)	1.952(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(5)
C(5)-C(6)	1.383(6)	Cu(1)-O(1)#1	1.952(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.6(5)
C(7)-O(2)	1.250(5)	Cu(1)-N(2)#1	2.071(4)	C(35)-C(34)-C(33)	119.6(5)
C(7)-O(1)	1.271(5)	X—Y—Z	∠[X—Y—Z] [°]	C(34)-C(35)-C(30)	120.1(5)
C(10)-C(11)	1.393(7)	N(1)-C(1)-C(6)	126.4(4)	C(40)#1-C(40)-N(2)	111.7(4)
C(10)-C(15)	1.394(7)	N(1)-C(1)-C(2)	117.5(4)	O(3)-C(50)-C(51)	109.1(8)
C(10)-P(1)	1.817(5)	C(6)-C(1)-C(2)	116.1(4)	O(4)-C(51)-C(50)	112.9(10)
C(11)-C(12)	1.404(7)	C(3)-C(2)-C(1)	121.7(4)	O(4)-C(52)-C(53)	115.8(11)
C(12)-C(13)	1.348(9)	C(2)-C(3)-C(4)	121.3(4)	O(3)-C(53)-C(52)	107.7(9)
C(13)-C(14)	1.390(9)	C(5)-C(4)-C(3)	117.8(4)	C(1)-N(1)-P(1)	126.2(3)
C(14)-C(15)	1.390(8)	C(5)-C(4)-C(7)	121.1(4)	C(42)-N(2)-C(41)	107.7(5)
C(20)-C(25)	1.387(7)	C(3)-C(4)-C(7)	120.9(4)	C(42)-N(2)-C(40)	110.1(4)
C(20)-C(21)	1.399(6)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(4)	C(41)-N(2)-C(40)	111.1(4)
C(20)-P(1)	1.814(5)	C(5)-C(6)-C(1)	122.2(4)	C(42)-N(2)-Cu(1)	116.2(3)
C(21)-C(22)	1.378(7)	O(2)-C(7)-O(1)	124.1(4)	C(41)-N(2)-Cu(1)	105.0(4)
C(22)-C(23)	1.387(10)	O(2)-C(7)-C(4)	119.9(4)	C(40)-N(2)-Cu(1)	106.6(3)
C(23)-C(24)	1.381(9)	O(1)-C(7)-C(4)	115.9(4)	C(7)-O(1)-Cu(1)	107.4(3)
C(24)-C(25)	1.374(8)	C(11)-C(10)-C(15)	119.7(4)	C(53)-O(3)-C(50)	109.0(9)
C(30)-C(31)	1.382(7)	C(11)-C(10)-P(1)	117.4(4)	C(52)-O(4)-C(51)	109.7(9)
C(30)-C(35)	1.410(6)	C(15)-C(10)-P(1)	122.3(4)	N(1)-P(1)-C(30)	105.8(2)
C(30)-P(1)	1.812(4)	C(10)-C(11)-C(12)	119.5(5)	N(1)-P(1)-C(20)	114.7(2)
C(31)-C(32)	1.391(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.4(5)	C(30)-P(1)-C(20)	106.5(2)
C(32)-C(33)	1.373(8)	C(12)-C(13)-C(14)	120.8(5)	N(1)-P(1)-C(10)	115.8(2)
C(33)-C(34)	1.389(8)	C(15)-C(14)-C(13)	120.0(6)	C(30)-P(1)-C(10)	106.1(2)
C(34)-C(35)	1.383(7)	C(14)-C(15)-C(10)	119.5(5)	C(20)-P(1)-C(10)	107.3(2)
C(40)-C(40)#1	1.469(12)	C(25)-C(20)-C(21)	118.7(5)	O(1)#1-Cu(1)-O(1)	95.43(19)
C(40)-N(2)	1.497(7)	C(25)-C(20)-P(1)	118.7(4)	O(1)#1-Cu(1)-N(2)	174.62(15)
C(41)-N(2)	1.475(7)	C(21)-C(20)-P(1)	122.5(3)	O(1)-Cu(1)-N(2)	89.48(14)
C(42)-N(2)	1.469(7)	C(22)-C(21)-C(20)	120.7(5)	O(1)#1-Cu(1)-N(2)#1	89.48(14)
C(50)-O(3)	1.466(15)	C(21)-C(22)-C(23)	119.7(5)	O(1)-Cu(1)-N(2)#1	174.62(15)
				N(2)-Cu(1)-N(2)#1	85.7(2)

Tabelle 7.77: Bindungslängen und -winkel zu [16], Dioxansolvat, mit #1:  $x, -y + 1, -z + 1$

ID	ipds3768	Kristalldimensionen [mm]	
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>70</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub>	gemessene Reflexe	24276
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1180,76	unabhängige Reflexe	6186
Kristallsystem	orthorhombisch		[R(int) = 0,0397]
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub>	unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5713
<i>a</i> [Å]	8,726(3)	Parameter/Restriktionen	369/ 16
<i>b</i> [Å]	15,798(3)	Messbereich $\theta$ [°]	2,19 bis 26,01
<i>c</i> [Å]	23,032(3)	Messtemperatur [K]	223(2)
$\alpha$ [°]	90	Restelektronendichte min/max [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0,360/ 0,539
$\beta$ [°]	90	Absorptionskorrektur	keine
$\gamma$ [°]	90	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,449
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3175,2(12)	<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,235	Flack-Parameter	0,000(10)
<i>R</i> ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0355	<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0396
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0954		<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0977

Tabelle 7.78: Strukturdaten zu [16], THF-Solvat

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C(1)	0.1716(3)	0.30226(13)	0.68984(9)	0.0281(4)	C(33)	-0.2204(3)	0.1932(2)	0.92398(12)	0.0504(7)
C(2)	0.2540(3)	0.37826(15)	0.69599(9)	0.0306(5)	C(34)	-0.2591(3)	0.12966(18)	0.88626(11)	0.0419(6)
C(3)	0.3431(3)	0.41057(14)	0.65144(9)	0.0296(4)	C(35)	-0.1936(3)	0.12764(16)	0.83109(10)	0.0353(5)
C(4)	0.3557(2)	0.36800(14)	0.59820(9)	0.0283(4)	C(40)	0.9855(3)	0.4656(2)	0.52257(13)	0.0550(8)
C(5)	0.2748(3)	0.29276(15)	0.59148(9)	0.0305(5)	C(41)	0.8198(4)	0.3876(2)	0.58794(15)	0.0643(9)
C(6)	0.1836(3)	0.26092(14)	0.63549(9)	0.0303(5)	C(42)	0.8447(4)	0.5375(2)	0.60000(13)	0.0620(8)
C(7)	0.4644(2)	0.39947(16)	0.55223(9)	0.0296(5)	C(50)	-0.3661(14)	0.1064(4)	0.3667(3)	0.159(4)
C(10)	-0.1550(3)	0.16764(14)	0.69297(9)	0.0317(4)	C(51)	-0.4313(7)	0.1870(3)	0.3508(2)	0.0978(15)
C(11)	-0.2895(3)	0.21530(17)	0.70086(11)	0.0387(5)	C(52)	-0.3622(6)	0.2487(3)	0.3921(2)	0.0934(14)
C(12)	-0.4059(3)	0.2120(2)	0.66034(13)	0.0490(7)	C(53)	-0.3211(9)	0.1955(4)	0.4420(2)	0.125(2)
C(13)	-0.3900(4)	0.1623(3)	0.61171(15)	0.0632(9)	C(60)	0.8479(18)	0.4321(11)	0.0259(10)	0.112(8)
C(14)	-0.2602(4)	0.1143(3)	0.60361(15)	0.0662(10)	C(61)	0.6985(18)	0.4493(6)	0.0012(13)	0.164(12)
C(15)	-0.1408(3)	0.1165(2)	0.64415(12)	0.0489(7)	C(62)	0.8454(19)	0.4725(18)	0.0505(8)	0.249(11)
C(20)	0.1261(2)	0.09465(15)	0.74173(9)	0.0287(4)	C(63)	0.7000(19)	0.501(2)	0.0350(4)	0.326(15)
C(21)	0.0712(3)	0.01203(16)	0.74019(11)	0.0387(5)	N(1)	0.0878(2)	0.27412(13)	0.73708(8)	0.0311(4)
C(22)	0.1715(4)	-0.05553(16)	0.74274(12)	0.0476(6)	N(2)	0.8413(2)	0.46819(14)	0.55647(8)	0.0393(5)
C(23)	0.3268(4)	-0.04191(18)	0.74596(13)	0.0509(6)	O(1)	0.51566(19)	0.47456(10)	0.55976(6)	0.0330(4)
C(24)	0.3833(3)	0.0401(2)	0.74605(14)	0.0489(7)	O(2)	0.5021(2)	0.35297(11)	0.51143(6)	0.0406(4)
C(25)	0.2842(3)	0.10828(16)	0.74425(11)	0.0387(5)	O(3)	-0.3007(11)	0.1164(3)	0.4233(3)	0.212(4)
C(30)	-0.0878(3)	0.18958(15)	0.81453(10)	0.0307(5)	O(4)	0.9402(17)	0.5000	0.0000	0.336(8)
C(31)	-0.0490(3)	0.25311(18)	0.85343(11)	0.0422(6)	P(1)	0.00108(6)	0.18677(4)	0.74359(2)	0.02685(13)
C(32)	-0.1150(4)	0.2548(2)	0.90805(13)	0.0581(8)	Cu(1)	0.66663(4)	0.5000	0.5000	0.02484(10)

**Tabelle 7.79:** Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ ) zu [16], THF-Solvat

X—Y	d[X—Y] [Å]				
C(1)-N(1)	1.385(3)	C(61)-C(61)#2	1.602(19)	C(35)-C(30)-P(1)	120.81(18)
C(1)-C(2)	1.406(3)	C(62)-C(63)	1.394(16)	C(32)-C(31)-C(30)	119.9(3)
C(1)-C(6)	1.416(3)	C(62)-O(4)	1.492(15)	C(31)-C(32)-C(33)	120.2(3)
C(2)-C(3)	1.385(3)	C(63)-C(63)#2	1.613(19)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(2)
C(3)-C(4)	1.403(3)	N(1)-P(1)	1.581(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.6(2)
C(4)-C(5)	1.391(3)	N(2)-Cu(1)	2.066(2)	C(34)-C(35)-C(30)	120.2(2)
C(4)-C(7)	1.506(3)	O(1)-Cu(1)	1.9472(15)	N(2)-C(40)-C(40)#1	110.1(2)
C(5)-C(6)	1.383(3)	O(4)-C(60)#2	1.468(14)	O(3)-C(50)-C(51)	106.9(5)
C(7)-O(2)	1.237(3)	O(4)-C(62)#2	1.492(15)	C(50)-C(51)-C(52)	104.8(5)
C(7)-O(1)	1.280(3)	Cu(1)-O(1)#1	1.9472(15)	C(53)-C(52)-C(51)	103.0(4)
C(10)-C(15)	1.390(4)	Cu(1)-N(2)#1	2.066(2)	O(3)-C(53)-C(52)	108.4(4)
C(10)-C(11)	1.406(3)	X—Y—Z	$\angle$ [X—Y—Z] [°]	C(61)-C(60)-O(4)	101.4(12)
C(10)-P(1)	1.818(2)	N(1)-C(1)-C(2)	117.71(19)	C(60)-C(61)-C(61)#2	101.6(11)
C(11)-C(12)	1.380(4)	N(1)-C(1)-C(6)	125.9(2)	C(63)-C(62)-O(4)	102.1(13)
C(12)-C(13)	1.375(5)	C(2)-C(1)-C(6)	116.42(19)	C(62)-C(63)-C(63)#2	104.5(12)
C(13)-C(14)	1.376(5)	C(3)-C(2)-C(1)	121.8(2)	C(1)-N(1)-P(1)	127.43(16)
C(14)-C(15)	1.399(4)	C(2)-C(3)-C(4)	121.0(2)	C(41)-N(2)-C(40)	110.0(2)
C(20)-C(21)	1.391(3)	C(5)-C(4)-C(3)	117.8(2)	C(41)-N(2)-C(42)	107.9(2)
C(20)-C(25)	1.398(3)	C(5)-C(4)-C(7)	121.6(2)	C(40)-N(2)-C(42)	111.1(2)
C(20)-P(1)	1.819(2)	C(3)-C(4)-C(7)	120.4(2)	C(41)-N(2)-Cu(1)	115.15(17)
C(21)-C(22)	1.381(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121.4(2)	C(40)-N(2)-Cu(1)	107.55(15)
C(22)-C(23)	1.375(5)	C(5)-C(6)-C(1)	121.5(2)	C(42)-N(2)-Cu(1)	105.08(18)
C(23)-C(24)	1.386(4)	O(2)-C(7)-O(1)	124.1(2)	C(7)-O(1)-Cu(1)	109.38(14)
C(24)-C(25)	1.382(4)	O(2)-C(7)-C(4)	120.3(2)	C(53)-O(3)-C(50)	110.2(5)
C(30)-C(31)	1.387(4)	O(1)-C(7)-C(4)	115.51(19)	C(60)#2-O(4)-C(60)	113.5(14)
C(30)-C(35)	1.398(3)	C(15)-C(10)-C(11)	119.3(2)	C(60)#2-O(4)-C(62)#2	33.6(11)
C(30)-P(1)	1.809(2)	C(15)-C(10)-P(1)	123.28(19)	C(60)-O(4)-C(62)#2	103.0(12)
C(31)-C(32)	1.384(4)	C(11)-C(10)-P(1)	116.96(18)	C(60)#2-O(4)-C(62)	103.0(12)
C(32)-C(33)	1.388(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)	C(60)-O(4)-C(62)	33.6(11)
C(33)-C(34)	1.370(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)	C(62)#2-O(4)-C(62)	112.7(15)
C(34)-C(35)	1.394(3)	C(12)-C(13)-C(14)	120.5(3)	N(1)-P(1)-C(30)	105.63(11)
C(40)-N(2)	1.481(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(3)	N(1)-P(1)-C(10)	116.28(10)
C(40)-C(40)#1	1.505(7)	C(10)-C(15)-C(14)	119.2(3)	C(30)-P(1)-C(10)	105.20(11)
C(41)-N(2)	1.477(4)	C(21)-C(20)-C(25)	119.0(2)	N(1)-P(1)-C(20)	114.14(10)
C(42)-N(2)	1.485(4)	C(21)-C(20)-P(1)	123.01(17)	C(30)-P(1)-C(20)	107.34(10)
C(50)-O(3)	1.433(8)	C(25)-C(20)-P(1)	117.90(19)	C(10)-P(1)-C(20)	107.52(11)
C(50)-C(51)	1.443(8)	C(22)-C(21)-C(20)	120.4(2)	O(1)#1-Cu(1)-O(1)	94.85(10)
C(51)-C(52)	1.490(7)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(3)	O(1)#1-Cu(1)-N(2)	173.96(8)
C(52)-C(53)	1.468(7)	C(22)-C(23)-C(24)	119.8(2)	O(1)-Cu(1)-N(2)	90.22(7)
C(53)-O(3)	1.333(7)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(2)	O(1)#1-Cu(1)-N(2)#1	90.23(8)
C(60)-C(61)	1.448(16)	C(24)-C(25)-C(20)	119.9(2)	O(1)-Cu(1)-N(2)#1	173.96(8)
C(60)-O(4)	1.468(14)	C(31)-C(30)-C(35)	119.4(2)	N(2)-Cu(1)-N(2)#1	84.90(12)
		C(31)-C(30)-P(1)	119.76(19)		

**Tabelle 7.80:** Bindungslängen und -winkel zu [16], THF-Solvat mit #1:  $x, -y + 1, -z + 1$ , #2  $x, -y + 1, -z$

# Abkürzungsverzeichnis

## Allgemeines

RT	Raumtemperatur
NS	Niederschlag
Glg.	Gleichung
KP	Koordinationspolymer
SB	Schiffsche Base
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DFT	Dichtefunktionaltheorie
XDM	Exchange-hole Dipole Moment
vdW-DF	van-der-Waals-Dichtefunktional
LDA	Local Density Approximation
PAW	Projector-Augmented Wave
SCF	Self Consistent Field
NCI	Non Covalent Interactions
RDG	Reduced Density Gradient

## Chemische Gruppen und Verbindungen

Hacac	Acetylaceton
ABH	Aminobenzoësäure
H <sub>2</sub> O	Wasser
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
CDCl <sub>3</sub>	Deuteriochloroform
THF	Tetrahydrofuran
EE	Essigsäureethylester
MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
DEE	Diethylether
Dioxan	1,4-Dioxan
DMF	Dimethylformamid
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
Cu(ac) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Kupfer(II)-acetat Monohydrat

---

<b>CuNO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O</b>	Kupfer(II)-nitrat Trihydrat
<b>CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</b>	Kupfer(II)-chlorid Dihydrat
<b>KOH</b>	Kaliumhydroxid
<b>NaOH</b>	Natriumhydroxid
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Natriumcarbonat
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	Triethylamin
<b>Et<sub>3</sub>NHCl</b>	Triethylaminhydrochlorid
<b>HCl</b>	Salzsäure
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Schwefelsäure
<b>IBX</b>	2-Iodoxybenzoësäure
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Natriumborhydrid
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	Natriumnitrit
<b>HSA</b>	Salicylaldehyd
<b>ABOH</b>	Aminobenzylalkohol
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Triphenylphosphin
<b>Ph<sub>3</sub>PO</b>	Triphenylphosphinoxid
<b>Ph<sub>3</sub>SnCl</b>	Triphenylzinnchlorid
<b>Ph<sub>3</sub>SnOH</b>	Triphenylzinnhydroxid

# Literaturverzeichnis

Die DOI eines jeden Eintrags verlinkt auf die entsprechende Onlineversion des Artikels. Die Literaturangaben sind in der Reihenfolge ihres Auftretens in der Arbeit durchnummeriert und Angaben von Autoren im Text beziehen sich grundsätzlich auf den Erstautor. Alle gekennzeichneten Webseiten sind auf dem Stand vom April 2015 zitiert.

- [1] J. C. Bailar Jr. „Coordination polymers.“ In: *Preparative Inorg. Reactions* 1 (1964), S. 1–27.
- [2] B. Block und G. Barth-Wehrenalp. „Inorganic co-ordination polymer—I General considerations“. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 24.4 (Apr. 1962), S. 365–369. DOI: 10.1016/0022-1902(62)80031-1.
- [3] C. Janiak. „Engineering coordination polymers towards applications“. en. In: *Dalton Transactions* 14 (Juli 2003), S. 2781. DOI: 10.1039/b305705b.
- [4] K. Biradha, A. Ramanan und J. J. Vittal. „Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks“. In: *Crystal Growth & Design* 9.7 (Juli 2009), S. 2969–2970. DOI: 10.1021/cg801381p.
- [5] S. R. Batten u. a. „Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines“. en. In: *CrystEngComm* 14.9 (Apr. 2012), S. 3001. DOI: 10.1039/c2ce06488j.
- [6] S. R. Batten u. a. „Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers“. In: *Pure and Applied Chemistry* 85.8 (2013), S. 1715–1724.
- [7] I. Manners. „Materials science. Putting metals into polymers.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 294.5547 (Nov. 2001), S. 1664–6. DOI: 10.1126/science.1066321.
- [8] U. S. Schubert und C. Eschbaumer. „Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: towards metallosupramolecular polymers.“ In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 41.16 (Aug. 2002), S. 2892–926. DOI: 10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2892::AID-ANIE2892>3.0.CO;2-6.

- 
- [9] F. S. Arimoto und A. C. Haven. „Derivatives of Dicyclopentadienyliron 1“. In: *Journal of the American Chemical Society* 77.23 (Dez. 1955), S. 6295–6297. DOI: 10.1021/ja01628a068.
- [10] X. Yao u. a. „Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by two novel chiral poly-salen–Mn(III) complexes“. In: *Tetrahedron Letters* 41.52 (Dez. 2000), S. 10267–10271. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)01843-8.
- [11] J.-M. Lehn. „Supramolekulare Chemie – Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten (Nobel-Vortrag)“. In: *Angewandte Chemie* 100.1 (Jan. 1988), S. 91–116. DOI: 10.1002/ange.19881000110.
- [12] G. Schmidt. „Photodimerization in the solid state“. In: *Pure and Applied Chemistry* 27.4 (1971), S. 647–678. DOI: 10.1351/pac197127040647.
- [13] G. R. Desiraju. *Organic Solid State Chemistry*. Hrsg. von Elsevier. Studies in. Amsterdam, 1987.
- [14] B. Moulton und M. J. Zaworotko. „From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids“. In: *Chemical Reviews* 101.6 (Juni 2001), S. 1629–1658. DOI: 10.1021/cr9900432.
- [15] G. R. Desiraju und J. A. R. P. Sarma. „Crystal engineering via donor acceptor interactions. X-Ray crystal structure and solid state reactivity of the 1 : 1 complex, 3,4-dimethoxycinnamic acid 2,4-dinitrocinnamic acid“. en. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1 (Jan. 1983), S. 45. DOI: 10.1039/c39830000045.
- [16] G. R. Desiraju. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*. Materials. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [17] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail und R. Robson. „Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels“. In: *Nature* 369.6483 (Juni 1994), S. 727–729. DOI: 10.1038/369727a0.
- [18] R. Hoffmann. „How should chemists think?“ In: *Scientific American* February (1993), S. 66–73.
- [19] O. M. Yaghi u. a. „Reticular synthesis and the design of new materials.“ In: *Nature* 423.6941 (Juni 2003), S. 705–14. DOI: 10.1038/nature01650.
- [20] M. O’Keeffe und O. M. Yaghi. „Reticular chemistry - Present and future prospects“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005), S. v–vi.
- [21] S. Kitagawa, R. Kitaura und S.-i. Noro. „Functional porous coordination polymers.“ In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 43.18 (Apr. 2004), S. 2334–75. DOI: 10.1002/anie.200300610.

- 
- [22] D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O’Keeffe und O. M. Yaghi. „Reticular chemistry of metal-organic polyhedra.“ In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 47.28 (Jan. 2008), S. 5136–47. DOI: 10.1002/anie.200705008.
- [23] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe und O. M. Yaghi. „Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks.“ en. In: *Chemical Society reviews* 38.5 (Mai 2009), S. 1257–83. DOI: 10.1039/b817735j.
- [24] M. O’Keeffe. „Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view.“ en. In: *Chemical Society reviews* 38.5 (Mai 2009), S. 1215–7. DOI: 10.1039/b802802h.
- [25] V. R. Pedireddi und S. Varughese. „Solvent-dependent coordination polymers: cobalt complexes of 3,5-dinitrobenzoic acid and 3,5-dinitro-4-methylbenzoic acid with 4,4'-bipyridine.“ In: *Inorganic chemistry* 43.2 (Jan. 2004), S. 450–7. DOI: 10.1021/ic0349499.
- [26] Y. B. Go, X. Wang, E. V. Anokhina und A. J. Jacobson. „Influence of the reaction temperature and pH on the coordination modes of the 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) ligand: a case study of the Ni(II)(BDC)/2,2'-bipyridine system.“ In: *Inorganic chemistry* 44.23 (Nov. 2005), S. 8265–71. DOI: 10.1021/ic050644d.
- [27] A. D. Burrows u. a. „Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal-organic frameworks“. en. In: *CrystEngComm* 7.89 (Aug. 2005), S. 548. DOI: 10.1039/b509460g.
- [28] R. Robson. „A net-based approach to coordination polymers“. en. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 21 (Jan. 2000), S. 3735–3744. DOI: 10.1039/b003591m.
- [29] F. Otón, A. Espinosa, A. Tárraga und P. Molina. „Synthesis of Multifunctional Aza-Substituted Ruthenocene Derivatives Displaying Charge-Transfer Transitions and Selective Zn(II) Ions Sensing Properties“. In: *Organometallics* 26.25 (Dez. 2007), S. 6234–6242. DOI: 10.1021/om700757m.
- [30] M. Fuentealba, J.-R. Hamon, D. Carrillo und C. Manzur. „Trinuclear  $\pi$ -conjugated chromophores formed by a neutral ferrocenyl group and a cationic mixed ruthenium sandwich linked through an unsymmetrical Schiff-base complex spacer“. en. In: *New Journal of Chemistry* 31.10 (Okt. 2007), S. 1815. DOI: 10.1039/b707934f.

- 
- [31] A. Trujillo u. a. „Synthesis, spectral, structural, second-order nonlinear optical properties and theoretical studies on new organometallic donor-acceptor substituted nickel(II) and copper(II) unsymmetrical Schiff-base complexes.“ In: *Inorganic chemistry* 49.6 (März 2010), S. 2750–64. DOI: 10.1021/ic902126a.
- [32] K. M. Fromm, J. L. Sagué und L. Mirolo. „Coordination Polymer Networks: An Alternative to Classical Polymers?“ In: *Macromolecular Symposia* 291-292.1 (Juni 2010), S. 75–83. DOI: 10.1002/masy.201050509.
- [33] M.-D. Şerb, M. Speldrich, H. Lueken und U. Englert. „Isomorphous Catena Transition Metal Squarates [MII(C4O4)(dmsO)2(OH2)2] (M = Co, Mn) and Magnetic Investigation into their Solid Solution M = CoxMn1-x“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 637.5 (Apr. 2011), S. 536–542. DOI: 10.1002/zaac.201000425.
- [34] S. Das, H. Kim und K. Kim. „Metathesis in single crystal: complete and reversible exchange of metal ions constituting the frameworks of metal-organic frameworks.“ In: *Journal of the American Chemical Society* 131.11 (März 2009), S. 3814–5. DOI: 10.1021/ja808995d.
- [35] J. A. Navarro und B. Lippert. „Simple 1:1 and 1:2 complexes of metal ions with heterocycles as building blocks for discrete molecular as well as polymeric assemblies“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 222.1 (Nov. 2001), S. 219–250. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00390-3.
- [36] S. Kitagawa, S.-i. Noro und T. Nakamura. „Pore surface engineering of microporous coordination polymers.“ en. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 7 (Feb. 2006), S. 701–7. DOI: 10.1039/b511728c.
- [37] A. D. Burrows, K. Cassar, M. F. Mahon und J. E. Warren. „The stepwise formation of mixed-metal coordination networks using complexes of 3-cyanoacetylacetonate.“ en. In: *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* 24 (Juni 2007), S. 2499–509. DOI: 10.1039/b702074k.
- [38] M. Kondracka und U. Englert. „Bimetallic coordination polymers via combination of substitution-inert building blocks and labile connectors.“ In: *Inorganic chemistry* 47.22 (Nov. 2008), S. 10246–57. DOI: 10.1021/ic800748f.
- [39] J. Woodward. „Praeparatio Caerulei Prussiaci Ex Germania Missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S.“ In: *Philosophical Transactions* 33.381-391 (Jan. 1724), S. 15–17. DOI: 10.1098/rstl.1724.0005.

- 
- [40] G. Schmidt. „Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der 4-Aminobenzoesäure und daraus abgeleiteter Schiffscher Basen“. Diplomarbeit. Halle (Saale), 2006.
- [41] R. Kitaura u. a. „Immobilization of a Metallo Schiff Base into a Microporous Coordination Polymer“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43.20 (Mai 2004), S. 2684–2687. DOI: 10.1002/anie.200352596.
- [42] F. Blau. „Zur Kenntniss des Salicylaldehyds“. In: *Monatshefte für Chemie* 18.1 (Dez. 1897), S. 123–137. DOI: 10.1007/BF01518238.
- [43] S.-N. Li, Q.-G. Zhai, M.-C. Hu und Y.-C. Jiang. „Two Coordination Polymers Constructed from Pillared M-O (M = Na<sup>+</sup> or Ba<sup>2+</sup>) Subunits with 3-Formyl-4-hydroxybenzenesulfonic Acid as Ligand“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 636.6 (Mai 2010), S. 1142–1146. DOI: 10.1002/zaac.200900450.
- [44] É. Delahaye u. a. „From Salicylaldehyde to Chiral Salen Sulfonates - Syntheses, Structures and Properties of New Transition Metal Complexes Derived from Sulfonato Salen Ligands“. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2010.28 (Juli 2010), S. 4450–4461. DOI: 10.1002/ejic.201000487.
- [45] W. White. „Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals“. In: *Am Mineral* 56.1965 (1971), S. 46–53.
- [46] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz und Y. R. Shen. „Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interface“. In: *Physical Review Letters* 70.15 (1993), S. 2313–2316.
- [47] A. L. Gillon u. a. „Solid state dehydration processes: mechanism of water loss from crystalline inosine dihydrate.“ In: *The journal of physical chemistry. B* 109.11 (März 2005), S. 5341–7. DOI: 10.1021/jp0461221.
- [48] Z. Zhang u. a. „Temperature- and pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates.“ In: *The journal of physical chemistry. B* 110.26 (Juli 2006), S. 12969–73. DOI: 10.1021/jp061261j.
- [49] M. Bartolomei, A. Rodomonte, E. Antoniella, G. Minelli und P. Bertocchi. „Hydrate modifications of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac sodium: Solid-state characterisation of a trihydrate form.“ In: *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 45.3 (Nov. 2007), S. 443–9. DOI: 10.1016/j.jpba.2007.07.002.

- 
- [50] S. Bailey u. a. „Report of the International Mineralogical Association (IMA)-International Union of Crystallography (IUCr) Joint Committee on Nomenclature“. In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 33.4 (1977), S. 681–684.
- [51] J. D. Hancock und J. H. Sharp. „Method of Comparing Solid-state Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO<sub>3</sub>“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 55.2 (1972), S. 74–77.
- [52] P. L. Maurya, B. V. Agarwala und A. K. Dey. „Novel chain polymers by condensation of metal(II) coordinated salicylaldehyde with diamines“. en. In: *Die Makromolekulare Chemie* 183.3 (März 1982), S. 511–516. DOI: 10.1002/macp.1982.021830301.
- [53] R. D. Archer und B. Wang. „Synthesis and characterization of the thermally stable copolymer of tetrakis(salicylaldehydato-O,O')zirconium(IV) and 3,3'-diaminobenzidine“. In: *Inorganic Chemistry* 29.1 (Jan. 1990), S. 39–43. DOI: 10.1021/ic00326a009.
- [54] H. Chen, J. A. Cronin und R. D. Archer. „Synthesis and Characterization of Linear Cerium(IV) Schiff-Base Coordination Polymers“. In: *Macromolecules* 27.8 (Apr. 1994), S. 2174–2180. DOI: 10.1021/ma00086a029.
- [55] J. Chen und F. M. MacDonnell. „Stereoselective synthesis of chiral coordination polymers with partial control of the rigid main chain topology“. en. In: *Chemical Communications* 24 (Jan. 1999), S. 2529–2530. DOI: 10.1039/a906645d.
- [56] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke und T. Tsumaki. „Tricyclische orthokondensierte Nebenvale n z r i n g e“. In: *Justus Liebig's Annalen der Chemie* 503.1 (1933), S. 84–130. DOI: 10.1002/jl1ac.19335030106.
- [57] A. Trujillo u. a. „Organometallic–Inorganic Conjugated Unsymmetrical Schiff-Base Hybrids. Synthesis, Characterization, Electrochemistry and X-ray Crystal Structures of Functionalized Trinuclear Iron–Nickel–Ruthenium Dipolar Chromophores“. In: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 18.1 (Nov. 2007), S. 81–99. DOI: 10.1007/s10904-007-9181-9.
- [58] S. K. Pal, A. Krishnan, P. K. Das und A. G. Samuelson. „Schiff base linked ferrocenyl complexes for second-order nonlinear optics“. In: *Journal of Organometallic Chemistry* 604.2 (Juni 2000), S. 248–259. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00278-3.

- 
- [59] T. F. Lai und R. E. Marsh. „The crystal structure of p-aminobenzoic acid“. In: *Acta Crystallographica* 22.6 (Juni 1967), S. 885–893. DOI: 10.1107/S0365110X67001720.
- [60] S. Athimoolam. „4-Carboxyanilinium (2R, 3R)-tartrate and a redetermination of the polymorph of 4-aminobenzoic acid“. In: *Acta Crystallographica Section C*: (2007), S. 514–517. DOI: 10.1107/S0108270107022469.
- [61] S. Gracin und A. Fischer. „Redetermination of the  $\beta$ -polymorph of p-aminobenzoic acid“. In: *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* 61.5 (Apr. 2005), o1242–o1244. DOI: 10.1107/S160053680500961X.
- [62] R. M. Klein und J. C. Bailar. „Preparation and Reduction of Bis-(3-nitro-2,4-pentanediono)-beryllium“. In: *Inorganic Chemistry* 2.6 (Dez. 1963), S. 1187–1190.
- [63] J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young und S. D. Goldby. „Reactions of Metal Chelates. III. Nitration and Formylation of Metal Acetylacetonates“. In: *Inorganic Chemistry* 1.3 (Aug. 1962), S. 704–710.
- [64] M. Outirite, F. Bentiss, E. Buisine, F. Capet und M. Lagrenée. „Synthesis and crystal structure of 3,5-diacetyl-4-methylpyrazole“. In: *Journal of Heterocyclic Chemistry* 47.5 (Juli 2010), S. 1025–1030. DOI: 10.1002/jhet.411.
- [65] K. L. Hoy und W. H. Hartung. „Methyl Ketone Isosters of  $\alpha$ -Amino Acids“. In: *J. Org. Chem.* 23.7 (1958), S. 967–971. DOI: 10.1021/jo011101a008.
- [66] E. Cohnen und R. Dewald. „A Simple Synthesis of Pyrroles“. EN. In: *Synthesis* 1987.06 (1987), S. 566–568. DOI: 10.1055/s-1987-28006.
- [67] H. Fischer, M. Goldschmidt und W. Nüssler. „Synthese der Tetramethyl-tetrapropylporphine I–IV und von Octapropylporphin“. In: *Justus Liebig's Annalen der Chemie* 486.1 (1931), S. 1–54. DOI: 10.1002/jlac.19314860102.
- [68] E. Ochiai und Y. Miyamoto. „Pyrrole synthesis by catalytic reduction.“ In: *Yakugaku Zasshi* 57 (1937), S. 583–587.
- [69] K. Yamada, K. Katsuura, H. Kasimura und H. Iida. „The photoreaction of pyrazine derivatives.“ In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 49.10 (1976), S. 2805–2810. DOI: 10.1246/bcsj.49.2805.
- [70] J. a. Silva u. a. „C–H  $\cdots \pi$  and C=O  $\cdots \pi$  Intermolecular Interactions in Dibenzyl-3,6-dimethylpyrazine-2,5-dicarboxylate“. In: *Journal of Chemical Crystallography* 38.4 (Nov. 2007), S. 301–303. DOI: 10.1007/s10870-007-9307-5.

- 
- [71] V. H. Rambaran, S. Balof, L. Moody, D. VanDerveer und A. A. Holder. „A new and efficient synthetic route for the synthesis of 3,6-dimethylpyrazine-2,5-dicarboxylic acid hydrate: molecular structure and unique supramolecular interactions“. en. In: *CrystEngComm* 11.4 (März 2009), S. 580. DOI: 10.1039/b822030c.
- [72] D. H. Johnston, J. T. Brangham und C. D. Rapp. „Tris(3-nitro-pentane-2,4-dionato- $\kappa$ O,O')-cobalt(III).“ In: *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online* 68.Pt 3 (März 2012), S. m312–3. DOI: 10.1107/S160053681200668X.
- [73] L. S. von Chrzanowski, M. Lutz und A. L. Spek. „alpha-Tris(2,4-pentanedionato-kappa(2)O,O')cobalt(III) at 240, 210, 180, 150 and 110 K.“ en. In: *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications* 63.Pt 7 (Juli 2007), S. m283–8. DOI: 10.1107/S0108270107022950.
- [74] J. P. Collman, M. Yamada und J. P. Collman. „Reactions of metal chelates. VI. The synthesis and reactions of a stable chelate diazonium salt.“ In: *Journal of Organic Chemistry* 28.11 (1963), S. 3017–3021. DOI: 10.1021/jo01046a020.
- [75] W. C. McCrone. *Polymorphism in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, vol. II*. Hrsg. von D. Fox, M. M. Labes und A. Weissenberg. New York: Interscience, 1965, S. 725–767.
- [76] E. M. Mitscherlich. „Über das Verhältniss der Krystallform zu den chemischen Proportionen. Vierte Abhandlung: über die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisieren“. In: *Abhl. Akad. Berlin* (1823), S. 43–48.
- [77] J. Bernstein. „Polymorphism - A Perspective“. In: *Crystal Growth & Design* 11.3 (März 2011), S. 632–650. DOI: 10.1021/cg1013335.
- [78] M. Kuhnert-Brandstätter. „Polymorphie bei Arzneistoffen“. In: *Pharmazie in Unserer Zeit* 4.5 (1975), S. 131–137. DOI: 10.1002/pauz.19750040501.
- [79] V. P. Kukhar, A. A. Petrashenko, I. N. Zhumurova, A. A. Tukhar und S. N. Solodushenkov. „Basicity of phosphazo compounds. I.“ In: *Zhurnal Obshchei Khimii* 40.8 (1970), S. 1696–1699.
- [80] H. Staudinger und J. Meyer. „Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylderivate und Phosphinimine“. In: *Helvetica Chimica Acta* 2.1 (1919), S. 635–646. DOI: 10.1002/hlca.19190020164.
- [81] A. Nangia. „Conformational polymorphism in organic crystals.“ In: *Accounts of chemical research* 41.5 (Mai 2008), S. 595–604. DOI: 10.1021/ar700203k.

- 
- [82] J. J. McKinnon, M. A. Spackman und A. S. Mitchell. „Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals.“ en. In: *Acta crystallographica. Section B, Structural science* 60.Pt 6 (Dez. 2004), S. 627–68. DOI: 10.1107/S0108768104020300.
- [83] D. Singhal und W. Curatolo. „Drug polymorphism and dosage form design: a practical perspective.“ In: *Advanced drug delivery reviews* 56.3 (Feb. 2004), S. 335–47. DOI: 10.1016/j.addr.2003.10.008.
- [84] R. C. B. Copley u. a. „Predictable Disorder versus Polymorphism in the Rationalization of Structural Diversity: A Multidisciplinary Study of Eniluracil“. In: *Crystal Growth & Design* 8.9 (Sep. 2008), S. 3474–3481. DOI: 10.1021/cg800517h.
- [85] J. D. Dunitz und J. Bernstein. „Disappearing Polymorphs“. In: *Accounts of Chemical Research* 28.4 (Apr. 1995), S. 193–200. DOI: 10.1021/ar00052a005.
- [86] J. Bernstein. „Disappearing polymorphs“. In: *Polymorphism in Molecular Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 2002. Kap. 3.6, S. 89–92.
- [87] S. Mekki, V. Rolland, S. Bellahouel, A. van der Lee und M. Rolland. „Concomitant polymorphism in the stereoselective synthesis of a  $\beta$ -benzyl- $\beta$ -hydroxyaspartate analogue.“ en. In: *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications* 67.Pt 8 (Aug. 2011), o301–5. DOI: 10.1107/S0108270111024632.
- [88] I. Dance und M. Scudder. „Supramolecular Motifs: Concerted Multiple Phenyl Embraces between Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> Cations Are Attractive and Ubiquitous“. In: *Chemistry - A European Journal* 2.5 (Mai 1996), S. 481–486. DOI: 10.1002/chem.19960020505.
- [89] F. H. Allen. „The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising“. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 58.3 (Mai 2002), S. 380–388. DOI: 10.1107/S0108768102003890.
- [90] W. Nugent, R. McKinney und R. Harlow. „Solvated triorganotin cations. Structure and use as catalysts for Diels-Alder additions to furan“. In: *Organometallics* 1 (1984), S. 1315–1317.
- [91] W. Massa. „10.1.2 Lagefehlordnung und Orientierungsfehlordnung“. In: *Kristallstrukturbestimmung*. Wiesbaden: Teubner, 2007. Kap. 10 Speziell, S. 169–171.
- [92] A. L. Spek. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht, The Netherlands, 1998.

- 
- [93] A. L. Spek. „Single-crystal structure validation with the program PLATON“. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 36.1 (Jan. 2003), S. 7–13. DOI: 10.1107/S0021889802022112.
- [94] A. L. Spek. „Structure validation in chemical crystallography“. In: *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography* 65 (2009), S. 148–155. DOI: 10.1107/S0907444490804362X.
- [95] T. T. Tidwell. „Wilhelm Schlenk: The Man Behind the Flask“. In: *Angewandte Chemie International Edition* (2001), S. 331–337.
- [96] S. Herzog und J. Dehnert. „Eine rationelle anaerobe Arbeitsmethode“. In: *Zeitschrift für Chemie* 4.1 (Sep. 2010), S. 1–11. DOI: 10.1002/zfch.19640040102.
- [97] G. E. Stahl. *Fundamenta chymiae dogmaticae et experimentalis*. Norimberga, 1723.
- [98] J. Vittal. „Supramolecular structural transformations involving coordination polymers in the solid state“. In: *Coordination chemistry reviews* 251.13-14 (Juli 2007), S. 1781–1795. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.02.002.
- [99] T. L. Threlfall. „Analysis of organic polymorphs. A review“. en. In: *The Analyst* 120.10 (Jan. 1995), S. 2435. DOI: 10.1039/an9952002435.
- [100] T. Williams, C. Kelley und M. others. *Gnuplot 4.6: an interactive plotting program*. 2013.
- [101] R. E. Hurd und B. K. John. „Gradient-enhanced proton-detected heteronuclear multiple-quantum coherence spectroscopy“. In: *Journal of Magnetic Resonance* 91.3 (Feb. 1991), S. 648–653. DOI: 10.1016/0022-2364(91)90395-A.
- [102] Mestrelab. *MestReNova 9.0.0-12811*. 2013.
- [103] ChemAxon. *NMR Predictor (Calculation plugins)*. 2013.
- [104] K. J. Berry, F. Moya, K. S. Murray, A. M. B. van den Bergen und B. O. West. „Water-soluble cobalt(II) complexes of NN'-substituted bis(salicylaldimine-5-sulphonic acids). Oxygen-carrying properties and conversion into cobalt(III) organometallic compounds“. en. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1 (Jan. 1982), S. 109. DOI: 10.1039/dt9820000109.
- [105] M. Botsivali, D. F. Evans, P. H. Missen und M. W. Upton. „Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 2. Water-soluble square-planar nickel complexes as quenchers“. en. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 6 (Jan. 1985), S. 1147. DOI: 10.1039/dt9850001147.

- 
- [106] N. Kourkouvelis. „PowDLL, a reusable .NET component for interconverting powder diffraction data: Recent developments“. In: *ICDD Annual Spring Meetings (2013)*. 2013, S. 137–148.
- [107] P. Singh und R. Sahai. „Nitration reaction and spectroscopic studies on metal 1,3-diketonates“. In: *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* 4.9 (1968), S. 513–516.
- [108] A. Sasaki, L. Mahe; A. Izuoka und T. Sugawara. „Chemical Consequences of Arylnitrenes in the Crystalline Environment“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 71.6 (1998), S. 1259–1275. DOI: 10.1246/bcsj.71.1259.
- [109] M. Kawano u. a. „Structure Analysis of Photo-induced Triplet Phenylnitrene Using Synchrotron Radiation“. In: *Chemistry Letters* 32.10 (2003), S. 922–923. DOI: 10.1246/cl.2003.922.
- [110] T. Takayama u. a. „Direct observation of aryl nitrene formation in the photoreaction of arylazide crystals.“ In: *Acta crystallographica. Section B, Structural science* 66.Pt 6 (Dez. 2010), S. 639–46. DOI: 10.1107/S0108768110036608.
- [111] L. Mahe, A. Izuoka und T. Sugawara. „How a crystalline environment can provide outstanding stability and chemistry for aryl nitrenes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 114.20 (Sep. 1992), S. 7904–7906. DOI: 10.1021/ja00046a042.
- [112] P. Hohenberg. „Inhomogeneous Electron Gas“. In: *Physical Review* 136.3B (Nov. 1964), B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [113] W. Kohn und L. J. Sham. „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects“. In: *Physical Review* 140.4A (Nov. 1965), A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [114] W. Kohn. *Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals*. 1999.
- [115] M. J. Frisch u. a. *Gaussian 03, Revision E.01*. 2004.
- [116] M. J. Frisch u. a. *Gaussian 09, Revision B.01*. 2010.
- [117] S. de Marothy. *XYZViewer 0.970*. 2010.
- [118] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch. „Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98.45 (Nov. 1994), S. 11623–11627. DOI: 10.1021/j100096a001.

- 
- [119] P. Giannozzi u. a. „QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.“ In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 21.39 (Sep. 2009), S. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [120] A. D. Becke und E. R. Johnson. „A unified density-functional treatment of dynamical, nondynamical, and dispersion correlations.“ In: *The Journal of chemical physics* 127.12 (Sep. 2007), S. 124108. DOI: 10.1063/1.2768530.
- [121] A. Otero-de-la-Roza und E. R. Johnson. „Van der Waals interactions in solids using the exchange-hole dipole moment model.“ In: *The Journal of chemical physics* 136.17 (Mai 2012), S. 174109. DOI: 10.1063/1.4705760.
- [122] J. Klimeš, D. Bowler und A. Michaelides. „Van der Waals density functionals applied to solids“. In: *Physical Review B* 83.19 (Mai 2011), S. 1–13. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195131.
- [123] J. P. Perdew und W. Yue. „Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation“. In: *Physical Review B* 33.12 (Juni 1986), S. 8800–8802. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
- [124] A. Otero-de-la-Roza und E. R. Johnson. „A benchmark for non-covalent interactions in solids.“ In: *The Journal of chemical physics* 137.5 (Aug. 2012), S. 054103. DOI: 10.1063/1.4738961.
- [125] P. E. Blöchl. „Projector augmented-wave method“. In: *Physical Review B* 50.24 (1994), S. 17953–17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [126] A. Dal Corso. „Pseudopotentials periodic table: From H to Pu“. In: *Computational Materials Science* 95 (Dez. 2014), S. 337–350. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.07.043.
- [127] *Quantum Espresso User Manual, ecutrho.*
- [128] A. D. Becke. „Exchange-correlation Approximations in Density-functional Theory“. In: *Modern Electronic Structure Theory*. Hrsg. von D. Yarkony. River Edge: World Scientific, 1995. Kap. 15, S. 1022–1046.
- [129] E. R. Johnson u. a. „Revealing noncovalent interactions.“ In: *Journal of the American Chemical Society* 132.18 (Mai 2010), S. 6498–506. DOI: 10.1021/ja100936w.
- [130] J. Contreras-García u. a. „NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* (2011), S. 625–632.

- 
- [131] C. F. Macrae u. a. „Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures“. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 41.2 (März 2008), S. 466–470. DOI: 10.1107/S0021889807067908.
- [132] W. Humphrey, A. Dalke und K. Schulten. „VMD: visual molecular dynamics.“ In: *Journal of molecular graphics* 14.1 (Feb. 1996), S. 33–8, 27–8.
- [133] M. A. Spackman und D. Jayatilaka. „Hirshfeld surface analysis“. en. In: *CrystEngComm* 11.1 (Jan. 2009), S. 19. DOI: 10.1039/b818330a.
- [134] M. A. Spackman, J. J. McKinnon und D. Jayatilaka. „Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals“. en. In: *CrystEngComm* 10.4 (März 2008), S. 377–388. DOI: 10.1039/b715227b.
- [135] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka und M. A. Spackman. „Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces“. en. In: *Chemical Communications* 37 (Sep. 2007), S. 3814. DOI: 10.1039/b704980c.
- [136] M. A. Spackman und J. J. McKinnon. „Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystalsBased on the presentation given at CrystEngComm Discussion, 29th June-1st July 2002, Bristol, UK.“ en. In: *CrystEngComm* 4.66 (Aug. 2002), S. 378. DOI: 10.1039/b203191b.
- [137] J. J. McKinnon, F. P. A. Fabbiani und M. A. Spackman. „Comparison of Polymorphic Molecular Crystal Structures through Hirshfeld Surface Analysis“. In: *Crystal Growth & Design* 7.4 (Apr. 2007), S. 755–769. DOI: 10.1021/cg060773k.
- [138] S. Wolff u. a. *CrystalExplorer*. 2012.
- [139] P. J. Mohr und B. N. Taylor. „CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 1998, Fundamental Physical Constants — Complete Listing“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28.2 (1999), S. 1–7. DOI: 10.1103/RevModPhys.80.633.
- [140] P. J. Mohr, B. N. Taylor und D. B. Newell. „CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010“. In: *Reviews of Modern Physics* 84. June (2012), S. 1527–1605. DOI: 10.1103/RevModPhys.84.1527.
- [141] R. Dennington, T. Keith und J. Millam. *GaussView {V}ersion {5.0.9}*. 2009.
- [142] *G09 Keyword: Opt*.
- [143] A. Patterson. „A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals“. In: *Physical Review* 46.5 (Sep. 1934), S. 372–376. DOI: 10.1103/PhysRev.46.372.

- 
- [144] M. M. Woolfson. „Direct methods in crystallography“. In: *Reports on Progress in Physics* 34.2 (Mai 1971), S. 369–434. DOI: 10.1088/0034-4885/34/2/301.
- [145] A. Altomare u. a. „SIR 97: a new tool for crystal structure determination and refinement“. In: *Journal of Applied Crystallography* 32.1 (Feb. 1999), S. 115–119. DOI: 10.1107/S0021889898007717.
- [146] G. M. Sheldrick. „A short history of SHELX.“ en. In: *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* 64.Pt 1 (Jan. 2008), S. 112–22. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
- [147] Y. Le Page. „MISSYM 1.1 – a flexible new release“. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 21.6 (Dez. 1988), S. 983–984. DOI: 10.1107/S0021889888007022.
- [148] D. Watkin. „Uequiv: its past, present and future.“ en. In: *Acta crystallographica. Section B, Structural science* 56 ( Pt 5).5 (Okt. 2000), S. 747–9. DOI: 10.1107/S0108768100008466.
- [149] A. Jeffrey und W. Saenger. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin: Springer, 1991.
- [150] E. Arunan u. a. „Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)“. en. In: *Pure and Applied Chemistry* 83.8 (Juli 2011), S. 1619–1636. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-01-01.
- [151] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1939.
- [152] S. Tsuzuki. „CH/ $\pi$  interactions“. en. In: *Annual Reports Section "C"(Physical Chemistry)* 108.1 (Mai 2012), S. 69. DOI: 10.1039/c2pc90003c.
- [153] O. Takahashi, Y. Kohno und K. Saito. „Molecular orbital calculations of the substituent effect on intermolecular CH/ $\pi$  interaction in C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X–C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> complexes (X=H, F, Cl, Br, and OH)“. In: *Chemical Physics Letters* 378.5-6 (Sep. 2003), S. 509–515. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01173-4.
- [154] M. C. Etter, J. C. MacDonald und J. Bernstein. „Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals.“ en. In: *Acta crystallographica. Section B, Structural science* 46.2 (Apr. 1990), S. 256–262. DOI: 10.1107/S0108768189012929.
- [155] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni und N.-L. Chang. „Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 34.15 (Aug. 1995), S. 1555–1573. DOI: 10.1002/anie.199515551.

- 
- [156] J. Grell, J. Bernstein und G. Tinhofer. „Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns: some mathematical concepts“. In: *Acta Crystallographica Section B* 55.6 (1999), S. 1030–1043. DOI: 10.1107/S0108768199007120.
- [157] A. F. Wells. *Three-dimensional nets and polyhedra*. New York: John Wiley, 1977.
- [158] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe und O. M. Yaghi. „Taxonomy of periodic nets and the design of materials.“ en. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 9.9 (März 2007), S. 1035–43. DOI: 10.1039/b615006c.
- [159] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke und O. Yaghi. „Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 152.1 (Juni 2000), S. 3–20. DOI: 10.1006/jssc.2000.8723.
- [160] O. Delgado-Friedrichs und M. O’Keeffe. „Crystal nets as graphs: Terminology and definitions“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 178.8 (Aug. 2005), S. 2480–2485. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.011.
- [161] K. Biradha, C. Seward und M. J. Zaworotko. „Helicale Koordinationspolymere mit großen chiralen Hohlräumen“. In: *Angewandte Chemie* 111.4 (Feb. 1999), S. 584–587. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(19990215)111:4<584::AID-ANGE584>3.0.CO;2-Z.
- [162] J. Seo u. a. „A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis“. In: *Nature* 404.6781 (Apr. 2000), S. 982–6. DOI: 10.1038/35010088.
- [163] N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz und H.-C. zur Loye. „Noninterpenetrating Square-Grid Coordination Polymers With Dimensions of  $25 \times 25 \text{ \AA}^2$  Prepared by Using N,N'-Type Ligands: The First Chiral Square-Grid Coordination Polymer“. In: *Angewandte Chemie* 114.4 (Feb. 2002), S. 603–605. DOI: 10.1002/1521-3757(20020215)114:4<603::AID-ANGE603>3.0.CO;2-U.
- [164] A. F. Wells. *Further studies of three-dimensional nets*. Amer. Crystallogr. Assoc. Monogr., 1979.
- [165] J. V. Smith. „Enumeration of 4-connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates, II. Perpendicular and near-perpendicular linkages from 4.82, 3.122 and 4.6.12 nets.“ In: *American Mineralogist* 63.9-10 (1978), S. 960–969.
- [166] M. O’Keeffe und S. Hyde. „Vertex symbols for zeolite nets“. In: *Zeolites* 19.5-6 (Nov. 1997), S. 370–374. DOI: 10.1016/S0144-2449(97)00133-4.
- [167] K. Brandenburg. *Diamond*. 2014.



# Angaben zur Person und zum Bildungsgang

## Guntram Schmidt

- geb. am 18.07.1980 in Halle (Saale)
- zwei Kinder

## Bildungsgang

1999	Abitur
2000-2006	Studium Chemie
2003-2004	Auslandsstudium Montpellier, Frankreich
2006	Diplom Chemie
2006-2011	Promotionsstudium Chemie
2015-...	Bachelorstudium Informatik
2017-...	Studium Lehramt an Gymnasien Chemie/Informatik

## Berufliche Tätigkeit

1999-2000	Zivildienst, Sozialstation Halle
2006-2010	wiss. Mitarbeiter am Institut für Chemie, MLU Halle
2012	Homme de Cave, Cave de Durfort, Frankreich
2013	Gastwissenschaftler, Institut Charles Gerhardt, Montpellier, Frankreich
2014-2015	Professeur des Sciences et Musique, Ecole ERIDAN, Montpellier, Frankreich
2016	Lehrer für Chemie, Francke-Schule Halle
2017-...	Lehrer für Chemie, Heinrich-Heine Schule Halle



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Guntram Schmidt, dass die von mir am Institut für Chemie, Lebensmittelchemie und Umweltchemie an der **Naturwissenschaftlichen Fakultät II** der *Universität Halle-Wittenberg* eingereichte zum Thema

## **Neuartige Vorstufen zur Synthese von heterobimetallischen Koordinationspolymeren**

selbstständig verfasst wurde und ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Halle(Saale), den 29. Januar 2019  
Guntram Schmidt