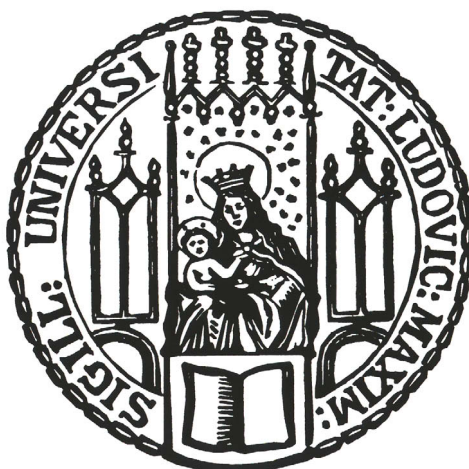


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Neue Aspekte der Chemie des supersauren Mediums
HF/GeF₄ und Beiträge zur Protonierung sehr starker
organischer Säuren**



THERESA SOLTNER

aus
Cottbus

2011

**New aspects in superacid chemistry of HF/GeF₄ and
protonation of strong organic acids**

THERESA SOLTNER

Cottbus

2011

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Herrn Prof. Dr. ANDREAS KORNATH betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 27.06.2011

.....

Dissertation eingereicht am: 30.06.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Kornath

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 12.12.2011

meinen Eltern

PETRA, ULRICH, KATHARINA, BRIGITTE, KARL-HEINZ,
HILDEGARD, VICTOR, HELENE, GERTRUD, RAINER,
KAORI, EMLYN, FLORIAN, NADINE, FABIAN, STEFAN,
HUBERT, PIET, FLORIAN, ASUKA, CAN, BEN, GABI

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung.....	4
3	Ergebnisse und Diskussion.....	5
3.1	Protonierung starker organischer Säuren.....	5
3.1.1	Trifluormethansulfonsäure	8
3.1.2	Monofluoressigsäure	16
3.1.3	Difluoressigsäure.....	25
3.1.4	Trifluoressigsäure.....	33
3.1.5	Trichloressigsäure	41
3.2	Tricyanomethan (Cyanoforn)	49
3.3	Die strukturelle Vielfalt von Fluorogermanaten.....	56
3.3.1	Umsetzung von HF/GeF ₄ mit Nitroaromaten.....	58
3.3.2	[(Me ₂ OH) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	65
3.3.3	[(Me ₂ OH) ₄] ⁴⁺ [Ge ₃ F ₁₆] ⁴⁻	70
3.3.4	[(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · 2 HF	74
3.3.5	[(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · HF	82
3.3.6	[(Me ₂ SH) ₂] ²⁺ [GeF ₆] ²⁻ · 2 HF	90
3.3.7	[(H ₃ O) ₂] ²⁺ [GeF ₆] ²⁻	94
3.3.8	Vergleich der Fluorogermanatanionen.....	97
4	Ausblick und Zusammenfassung.....	101
4.1	Protonierung starker organischer Säuren.....	101
4.2	Tricyanomethan (Cyanoforn)	102
4.3	Die strukturelle Vielfalt von Fluorogermanaten.....	103
5	Experimenteller Teil.....	104
5.1	Apparaturen und Chemikalien.....	104

5.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	104
5.1.2	Chemikalien.....	104
5.2	Analytik und quantenchemische Rechnungen.....	106
5.2.1	Raman-Spektroskopie	106
5.2.2	IR-Spektroskopie.....	106
5.2.3	Kernresonanzspektroskopie.....	107
5.2.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	108
5.2.5	Quantenchemische Rechnungen.....	109
5.3	Synthesen.....	110
5.3.1	Darstellung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	110
5.3.2	Darstellung von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	110
5.3.3	Darstellung von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	111
5.3.4	Darstellung von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	111
5.3.5	Darstellung von $[\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	112
5.3.6	Darstellung von $\text{HC}(\text{CN})_3$	112
5.3.7	Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	113
5.3.8	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	113
5.3.9	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$	114
5.3.10	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{HF}$	114
5.3.11	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$	115
5.3.12	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{HF}$	115
5.3.13	Darstellung von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$	116
5.3.14	Darstellung der deuterierten Verbindungen	116
6	Röntgenstrukturanalysen.....	117
7	Verzeichnisse.....	130
7.1	Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis.....	130
7.2	Abbildungsverzeichnis	131

7.3	Tabellenverzeichnis	134
7.4	Literaturverzeichnis	137

1 Einleitung

Säuren und Basen stellen seit Menschen Gedenken einen wichtigen Bestandteil unseres Lebens dar. Die keimtötende Wirkung der Essigsäure wurde zur Wundbehandlung eingesetzt und machte es römischen Legionären erst möglich, das bisweilen stark verkeimte Wasser zu trinken, indem sie es mit Essig mischten.^[1] Jedoch brachte die Essigsäure nicht nur Vorteile. Durch den süßen Geschmack des Bleiacetats zu reichlichem Genuss verleitet, starben viele römische Bürger an einer Bleivergiftung.^[2]

Der Begriff „Säure“ ist ein weitläufiger Begriff in der Chemie, der in zahlreichen Veröffentlichungen diskutiert wurde. Im 18. Jahrhundert sah unter anderem der französische Chemiker *Lavoisier* den Sauerstoff als maßgebliche Ursache saurer Eigenschaften eines Stoffes, da das Auflösen von Nichtmetalloxiden in Wasser zu sauren Lösungen führt. Das Element erhielt auf diesem Wege seinen Namen Sauerstoff oder auch Oxygenium (lateinisch: „es gebärt Säure“). Ende des 19. Jahrhunderts wurde durch den späteren Nobelpreisträger *Arrhenius* eine zutreffendere Theorie aufgestellt, in der er behauptete, Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung H^+ -Ionen abgeben. Die Bildung von OH^- -Ionen wurde durch Basen bewirkt. Die Definition von *Arrhenius* ist auf Wasser als Lösungsmittel beschränkt.^[3] Nach Ergänzungen von *Lowry* und *Brønsted* aus dem Jahr 1923 werden Protonen von Säuren abgegeben und von Basen aufgenommen. Die *Brønsted*-Definition ist nicht mehr auf Wasser als Lösungsmittel beschränkt.^[4-5]

Mit Hilfe dieser Theorie ließen sich beispielsweise die sauren Eigenschaften der Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure anschaulich erklären. Um aber das saure Verhalten einer Eisen(III)chlorid-Lösung verstehen zu können, bedurfte es einiger Erweiterungen dieses Konzeptes. In der umfassenden Theorie von *Lewis* aus dem Jahr 1923 bezeichnete dieser Säuren als Elektronenpaarakzeptoren und Basen als Elektronenpaardonatoren.^[6]

Das in den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts von *Lux* aufgestellte und von *Flood* weiterentwickelte Konzept übertrug den Säure-Base-Begriff auf protonenfreie Systeme, wie sie in anorganischen Schmelzen und Interhalogenen zu finden sind.^[7-9]

Durch diese Theorie waren nun auch basische Eigenschaften, beispielsweise von Calciumoxid, oder das saure Verhalten von Schwefeltrioxid in Wasser zu erklären, was wiederum mit den anfänglichen Erklärungsversuchen von *Lavoisier* im Einklang stand. Durch dieses Konzept war der Begriff „Säure“ weitestgehend definiert.

Um verschiedene Säuren hinsichtlich ihrer Säurestärke vergleichen zu können, wurde als Skala der pH -Wert eingeführt, der sich gemäß

$$pH = -\log (H_3O^+) \quad (1.1)$$

ausschließlich auf die Aktivität der in der Lösung vorhandenen Oxoniumionen bezieht.

Der pH -Wert ist definitionsgemäß aufgrund der folgenden zwei Sachverhalte eingeschränkt. Zum einen ist die Löslichkeit einer Säure in Wasser durch ihr Löslichkeitsprodukt beschränkt, somit kann je nach Säure nur eine spezifische Konzentration erreicht werden. Zum anderen lassen sich starke Säuren mit einer hohen Protolyse-Gleichgewichtskonstante ab einem Protolysegrad $\alpha \approx 1$ hinsichtlich ihrer Stärke nicht mehr unterscheiden, da die dissoziierte Spezies bereits zu annähernd 100 % vorliegt. Daher kann eine Einordnung der Säurestärke bei sehr starken Säuren nur in einem Medium stattfinden, welches eine schwächere Base als Wasser darstellt. Zur Berechnung der Säurestärke wurde von *Deyrup* und *Hammett* 1932 die *Hammett*-Konstante H_0 eingeführt, welche sich nach Gleichung (1.2) ergibt.^[10]

$$H_0 = -\log K_{BH^+} + \log\left(\frac{c_B}{c_{BH^+}}\right) \quad (1.2)$$

Gleichgewichtskonstante K_{BH^+} für die Reaktion: $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

Experimentell wird mittels UV/Vis-Spektroskopie der Protonierungsgrad $[BH^+]/[B]$ einer Indikatorbase B nach der Reaktion mit der zu bestimmenden Substanz ermittelt und somit auch die Säurestärke. Das Spektrum, der zur Aciditätsbestimmung verwendeten Indikatorbasen reicht von stärkeren Basen wie aromatischen Aminen bis hin zu schwächeren Basen wie Nitroverbindungen.^[11] Aufgrund der Vielzahl verschiedener Indikatoren und verwendeter Lösungsmittel lässt sich kein allgemeiner Wert für Säurestärken finden, jedoch erwiesen sich die H_0 -Werte als brauchbare Richtlinien. Eine einheitliche pH -Skala ist dabei schon lange das Ziel einiger Forschungsgruppen, entweder auf einem theoretischen^[12-13] oder einem experimentell vergleichenden Ansatz^[14] basierend.

Supersäuren werden als Säuren definiert, welche einen niedrigeren H_0 -Wert als 100%ige wasserfreie Schwefelsäure ($H_0 = -12$) aufweisen.^[15]

Der Begriff Supersäure wurde bereits 1927 von *Conant* und *Hall* eingeführt, blieb jedoch zu dieser Zeit eher unbeachtet.^[16] Erst als es *Olah* 1966 gelang, das Trimethylcarbeniumion nachzuweisen und kinetisch zu stabilisieren, wurde das Thema wieder aufgegriffen.^[17-18]

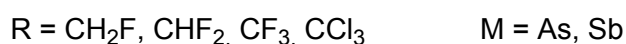
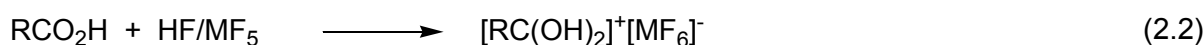
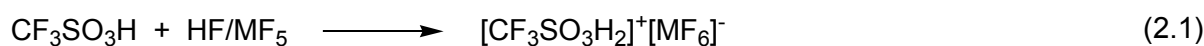
Eine von *Olah* häufig verwendete Supersäure war ein Gemisch aus Fluorsulfonsäure und Antimonpentafluorid, welches auch als *magic acid* bekannt ist. In den folgenden Jahrzehnten wurden weitere Systeme auf supersaure Eigenschaften untersucht, wobei sich Gemische aus starken *Brønsted*- und starken *Lewis*-Säuren als Systeme mit den niedrigsten H_0 -Werten herausstellten. Als stärkstes bisher untersuchtes System gilt HF/SbF₅, mit welchem sogar die *magic acid* selbst protoniert und isoliert werden konnte.^[19]



Die hohe Acidität wird dabei hauptsächlich durch die Stabilität des Anions bewirkt, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die rechte Seite geschoben wird (Gleichung (1.3)).

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Verbindungen hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens unter supersauren Bedingungen untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Protonierung starker organischer Säuren und deren vollständige Charakterisierung. Zu diesen Säuren zählen die Trifluormethansulfonsäure, welche zu den stärksten bekanntesten organischen Säuren zählt und selbst per Definition eine Supersäure ist, die Fluoressigsäuren und die Trichloressigsäure (Gleichung (2.1) und (2.2)). Die Salze sollen schwingungsspektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.



Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung ob Tricyanomethan im Festkörper als Cyanoform oder als Dicyanoketenimin vorliegt (Abbildung 2.1).

Da Umsetzungen mit HCl oder anderen protischen Säuren keine Ergebnisse lieferten,^[20] sollten zur Klärung dieser Frage Tricyanomethanide mit HF umgesetzt werden.



Abbildung 2.1: Strukturen von Cyanoform (links) und Dicyanoketenimin (rechts).

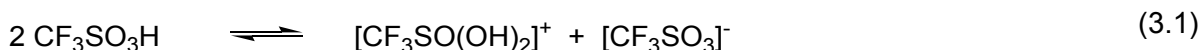
Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem supersauren System HF/GeF₄. Lange Zeit wurde angenommen, dass sich die Fluorogermanatanionen strukturell ähnlich verhalten wie die Anionen der sehr gut untersuchten Systeme HF/AsF₅ und HF/SbF₅. Es soll untersucht werden, ob die Fluorogermanatanionen eher als Monomere (oktaedrisches [GeF₆]²⁻ oder trigonal-bipyramidales [GeF₅]⁻) vorliegen oder Tendenzen zur Polymerisation zeigen, wie es schon von *Bartlett* für zwei Strukturen beschrieben wurde.^[21]

3 Ergebnisse und Diskussion

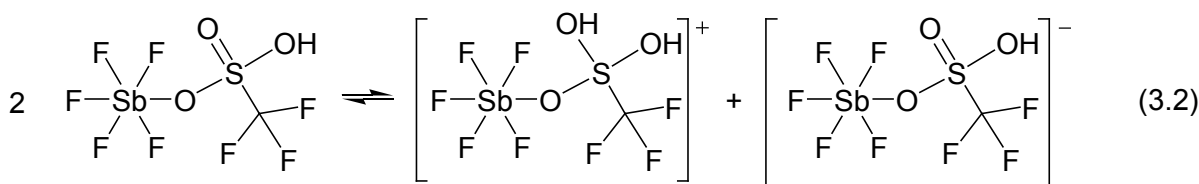
3.1 Protonierung starker organischer Säuren

Zu den stärksten bisher bekannten organischen Säuren zählen die Trifluormethansulfonsäure ($H_0 = -14.1$) und die Fluorsulfonsäure ($H_0 = -15.1$).^[11] Ihre Säurestärken sind vergleichbar mit der von Perchlorsäure ($H_0 = -13$) und sie sind per Definition Supersäuren, da ihre H_0 -Werte niedriger als der von konzentrierter Schwefelsäure sind ($H_0 = -12$).^[11,22] Eine Protonierung der Fluorsulfonsäure, wurde erst kürzlich im Arbeitskreis *Kornath* gezeigt, und das Produkt konnte als $[\text{FSO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ isoliert und charakterisiert werden.^[19]

Die Trifluormethansulfonsäure wurde 1954 entdeckt und ist aufgrund ihrer nicht-oxidierenden Eigenschaften und ihrer hohen Stabilität gegenüber Hitze, Wasser und Alkohol seitdem Gegenstand intensiver Forschung.^[23-24] Die Säure, ihre Salze und ihre organischen Derivate (bekannt als Triflate) sind Verbindungen, welche ein breites Anwendungsspektrum unter anderem in Polymerisationsreaktionen und der organischen Synthesechemie besitzen.^[25-27] Beispielsweise gelang erst kürzlich *Schulz et al.* die Verwendung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3(\text{SiMe}_3)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Silylierungsreagenz.^[28] Das Autoprotolysegleichgewicht der Trifluormethansulfonsäure lässt sich wie in Gleichung (3.1) beschreiben.



Das Gleichgewicht kann auf die rechte Seite verschoben werden, indem das Anion von starken Lewis-Säuren als Triflat gebunden wird. Hierbei erhöht sich die Konzentration der sauren Spezies gemäß dem Massenwirkungsgesetz. Die größte Säurestärke ($H_0 = -18.5$) wurde bisher mit den *Lewis*-Säuren $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ und SbF_5 gemessen.^[11] Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ in Trifluormethansulfonsäure ist zu erwarten, dass



eine noch größere Acidität von Trifluormethansulfonsäure-Systemen mit SbF_5 erreicht werden kann. In Anlehnung an Gleichung (3.1) sollte sich bei hohen SbF_5 -Konzentrationen das Gleichgewicht gemäß Gleichung (3.2) einstellen.^[11]

Tatsächlich, haben *Mootz et al.* eine Reaktion von Trifluormethansulfonsäure und SbF_5 beschrieben, in welcher ein Addukt gebildet wurde, welches kristallographisch nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3.1).^[29]

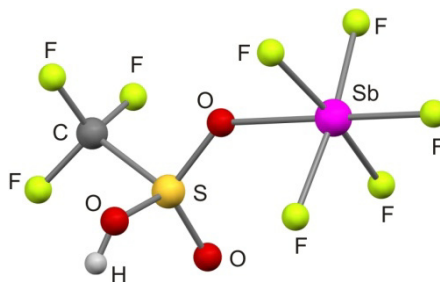


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5]$.^[29]

Für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Carbokationen erhielt *Olah* 1994 den Nobelpreis. Das Interesse an diesen Verbindungen ist dadurch begründet, dass viele Intermediate bei Reaktionsmechanismen der organischen Chemie Carbokationen sind.^[30]

Dihydroxycarbeniumionen sind eine bekannte und gut charakterisierte Substanzklasse. Bisher konnten einige Dihydroxycarbeniumsalze, unter anderem die protonierte Essigsäure und die protonierte Ameisensäure, isoliert und charakterisiert werden.^[31-32] Durch Substitution der Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Fluoratome nimmt der $-I$ -Effekt der Methylgruppe mit steigender Anzahl an Fluoratomen zu und dadurch die Stabilisierung des Carbokations ab.^[33] *Olah* gelang ein erster Nachweis der Mono-, Di- und Trifluormethyldihydroxycarbeniumionen in supersauren Lösungen von $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ mittels NMR-Spektroskopie. Er konnte jedoch keine strukturelle Aufklärung erreichen.^[34] Eine Isolierung der Salze ermöglicht zusätzlich die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und die Durchführung schwingungsspektroskopischer Untersuchungen, um genauere Informationen über die Struktur der Salze zu erhalten.

Das $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+$ -Kation ist aufgrund seiner Ähnlichkeit zur Fluorameisensäure ein für die Forschung sehr interessantes Molekül, da diese bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte und die Elektronegativität der CF_3 -Gruppe ähnlich der des Fluoratoms ist.^[35-36]

Von *Olah* wurde der Zerfall von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in supersauren Lösungen zu CF_4 untersucht, in welchem er sogar ein Dikation als Intermediat postulierte.^[37]

Die Trifluoressigsäure besitzt einen pK_s -Wert von 0.23 und ist somit bereits 100.000 mal saurer als Essigsäure.^[38]

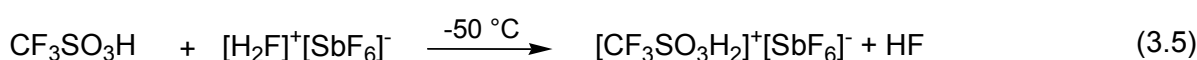
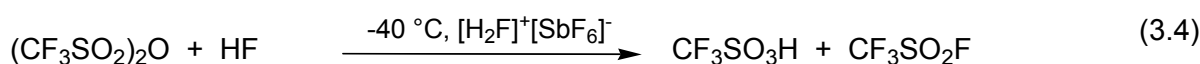
Untersuchungen der Di- und Trifluoressigsäure sowie der Trichloressigsäure als Hexafluoroantimonat-Salze wurden bereits von *Seelbinder* im Rahmen seiner Promotion im Arbeitskreis *Minkwitz* durchgeführt.^[39] Es gelang aber bisher nicht die protonierte Monofluoressigsäure strukturell zu untersuchen.

In dieser Arbeit konnte $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ synthetisiert und charakterisiert werden. Zusätzlich wurden die Salze $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ untersucht, da die Qualität der Datensätze der Hexafluoroantimonate nicht zufrieden stellend waren.^[39] Eine erneute Diskussion der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wird durchgeführt, da die bisherige Interpretation der Spektren zum Teil unschlüssig war. Aufgrund dessen wurden auch zusätzliche Isotopenstudien und theoretische Berechnungen durchgeführt.

3.1.1 Trifluormethansulfonsäure

3.1.1.1 Bildung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ wurde quantitativ in drei Schritten nach folgenden Gleichungen synthetisiert.



Die deuterierte Verbindung wurde analog mit DF anstelle von HF hergestellt. Im ersten Schritt wurde die Supersäure hergestellt, um die höchstmögliche Konzentration von $[\text{H}_2\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$ in der HF-Lösung zu erhalten (Gleichung (3.3)). Im zweiten Schritt wurde Trifluormethansulfonsäureanhydrid, welches flüchtiger als $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist und deshalb leichter quantitativ zu kondensieren, zu der gefrorenen Supersäure kondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erwärmt und die Supersäure schmolz bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, das Anhydrid wurde gespalten und bildete $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, wobei $[\text{H}_2\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$ als Katalysator diente (Gleichung (3.4)). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurde dann, wie in Gleichung (3.5) beschrieben, protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, welche bis $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Umsetzungen der Trifluormethansulfonsäure mit den supersauren Systemen HF/AsF₅ und HF/GeF₄ waren nicht erfolgreich. Wahrscheinlich ist die Säurestärke dieser Systeme nicht ausreichend, um $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu protonieren oder ein eventuell entstandenes Salz bei diesen Temperaturen nicht beständig. Die Bildung eines Addukts, wie bei Mootz *et al.* beschrieben, wurde in Gegenwart von HF nicht beobachtet.^[29]

3.1.1.2 Röntgenstrukturanalyse

$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in

Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Struktur des $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ -Kations und seine Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Fluoratomen der $[\text{SbF}_6]^-$ -Anionen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Abbildung 3.3 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung.

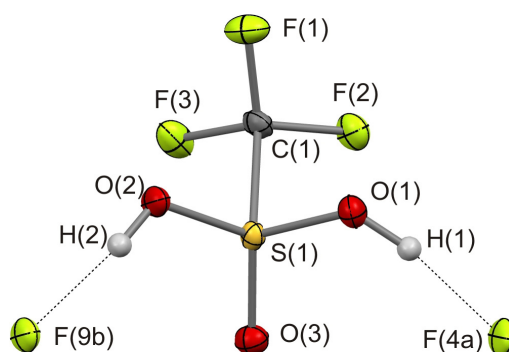


Abbildung 3.2: Struktur von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ im Kristall mit Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen der benachbarten $[\text{SbF}_6]^-$ -Anionen (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrieeoperationen: a: $x, y, z+1$, b: $x, y+1, z$).

Alle Atome einschließlich der Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Das $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ besitzt, wie erwartet, eine kurze S=O-Doppelbindung mit 140.5(2) pm, welche mit der S=O-Doppelbindung in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ vergleichbar ist. Die zwei S–O-Abstände mit Längen von 148.3(2) und 150.5(2) pm sind für eine durchschnittliche formale Einfachbindung ($d(\text{S–O}) = 170$ pm) verhältnismäßig kurz. Der Grund hierfür ist die elektronenziehende CF_3 -Gruppe. Dieser kurze S–O-Abstand zeigt sich auch bei der unprotonierten Säure. Der C–S-Abstand von 185.5(2) pm ist gegenüber der unprotonierten Trifluormethansulfonsäure etwas verlängert (183.2(3) pm). Die C–F-Bindungslängen und -winkel liegen in den typischen Bereichen. Die Geometrie der CF_3 -Gruppe wird durch eine Protonierung nicht beeinflusst.

Im Kristall ist jedes Kation zu den zwei benachbarten $[\text{SbF}_6]^-$ -Anionen über zwei starke, fast lineare Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abständen von 242.6(2) und 252.5(2) pm verknüpft. Diese Verknüpfung führt zu $([\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-)_n$ -Ketten entlang der [011]-Achse. Die Symmetrie des $[\text{SbF}_6]^-$ -Anions ist von einem idealen Oktaeder zu einer gestreckten quadratischen Bipyramide erniedrigt. Die Sb–F-Abstände in der äquatorialen Ebene sind annähernd gleich lang (von 185.1(2) bis 186.6(2) pm), während die *trans*-verknüpfenden Sb–F-Bindungslängen um rund 6 pm länger sind (190.6(2) und 192.7(2) pm).

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, das berechnete $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ und die berechnete $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit

	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ exp. ^[40]	$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ exp.	$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ C ₁ , ber. ^[a]	$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ C ₁ , ber. ^[b]
C(1)–S(1)	183.5(4)	185.5(2)	188.8	187.3
S(1)–O(1)	153.4(3)	150.5(2)	153.7	151.2
S(1)–O(2)	142.7(3)	148.3(2)	152.3	151.2
S(1)–O(3)	141.4(4)	140.5(2)	139.8	140.5
C(1)–F(1)	131.6(5)	130.5(2)	130.6	130.4
C(1)–F(2)	131.3(4)	130.7(2)	130.1	130.4
C(1)–F(3)	131.3(5)	132.0(2)	129.5	130.7
O(1)–H(1)	99(9)	84(4)	97.5	100.5
O(2)–H(2)		73(3)	97.5	100.5
O(1)⋯F(4a)		252.5(2)		254.1
O(2)⋯F(9b)		242.6(2)		254.1
O(1)–S(1)–C(1)	101.2(2)	102.26(9)	103.8	104.4
O(2)–S(1)–C(1)	105.2(2)	101.1(2)	105.3	104.4
O(3)–S(1)–C(1)	107.4(2)	111.8(2)	113.2	111.0
F(1)–C(1)–S(1)	109.2(3)	109.7(2)	106.7	108.6
F(2)–C(1)–S(1)	109.5(3)	107.5(2)	106.2	106.8
F(3)–C(1)–S(1)	110.2(3)	107.6(2)	107.1	106.8
S(1)–O(1)–H(1)	115(5)	117(3)	114.6	115.3
S(1)–O(2)–H(2)		114(2)	117.3	115.3
O(1)–H(1)⋯F(4a)		173.09(4)		177.7
O(2)–H(2)⋯F(9b)		162.84(4)		177.7

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd);
Symmetrieoperationen: a: x,y,z+1; b: x,y+1,z.

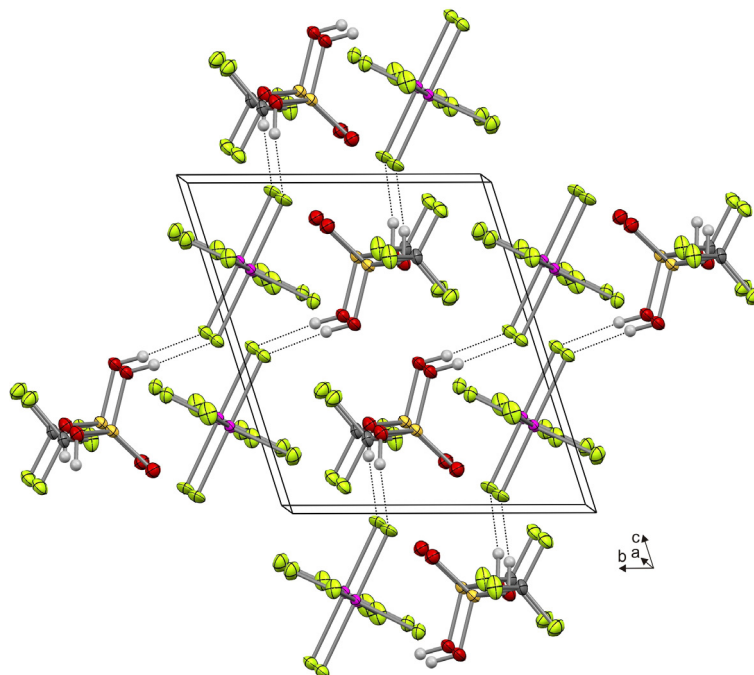


Abbildung 3.3: Kristallpackung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

3.1.1.3 Theoretische Berechnungen

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstruktur der freien $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2]^+$ -Kationen ($\text{A} = \text{H}, \text{D}$) wurden mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt.^[41-43] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Strukturen sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet. Die berechnete Struktur des freien Kations stimmt zufriedenstellend mit den experimentellen Daten der Kristallstruktur überein (Tabelle 3.1), zeigt jedoch große Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Schwingungsfrequenzen (Tabelle 3.2). Insbesondere die O–H-Streckschwingungen ($\nu_s = 3589$ und $\nu_{as} = 3578 \text{ cm}^{-1}$) werden bis zu 500 cm^{-1} überschätzt im Vergleich zu den experimentellen Daten ($\nu_s = 3076 \text{ cm}^{-1}$). Der Grund hierfür sind die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in der Kristallstruktur zu finden sind. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen führt im Allgemeinen zu einer Erniedrigung der korrespondierenden O–H-Streckschwingung.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurden zum freien $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2]^+$ -Kation ($\text{A} = \text{H}, \text{D}$) zwei HF-Moleküle hinzugefügt und diese $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz berechnet (Abbildung 3.4).^[41-44] Die berechnete Geometrie der $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit ist vergleichbar zu der in der Kristallstruktur gefundenen. Die Addition der zwei HF-Moleküle verändert die Geometrieparameter nur wenig, beeinflusst aber deutlich die Schwingungsfrequenzen. Insbesondere die O–H-Streckschwingungen des Kations ($\nu_s = 3059$ und $\nu_{as} = 3006 \text{ cm}^{-1}$) werden aufgrund der Bildung von $\text{S}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ -Wasserstoffbrücken in einen Bereich, der gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, rotverschoben. Insgesamt stimmen die beobachteten und die berechneten Schwingungen der $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten gut überein, obwohl die $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten nur eine sehr vereinfachte Simulation der Festphase darstellen.

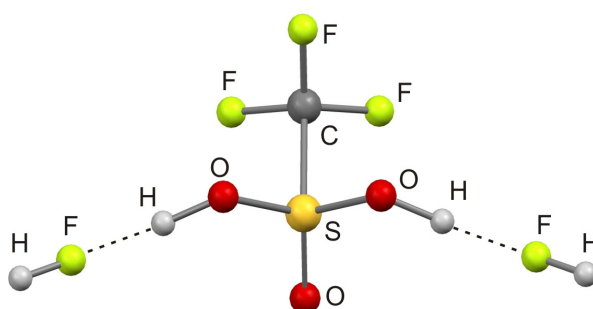


Abbildung 3.4: Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.

3.1.1.4 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ sind in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 dargestellt. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 zusammen mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2(\text{HF})_2]^+$ (A = H, D) aufgelistet. Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgt durch Vergleich mit dem Spektrum der Trifluormethansulfonsäure und den theoretisch berechneten Schwingungen der $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D).^[45-47]

Das Kation besitzt C_1 -Symmetrie, weshalb 24 Grundschnwingungen im Spektrum zu erwarten sind. Beide Spektren zeigen Schwingungsbanden für die CF_3 -Gruppe, die vergleichbar mit denen von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sind. Die $\nu_s(\text{OH})$ -Bande tritt bei 3076 cm^{-1} und die $\nu_s(\text{OD})$ -Bande bei 2162 cm^{-1} auf. Beide Frequenzen stimmen gut mit den berechneten Werten überein und sind im Einklang mit der Teller-Redlich-Regel ($\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD}) = 1.42$, theoretisch 1.41).^[48] Die breite Form der Banden ist typisch für Streck-schwingungen von O–H-Gruppen, die an Wasserstoffbrücken beteiligt sind.^[49]

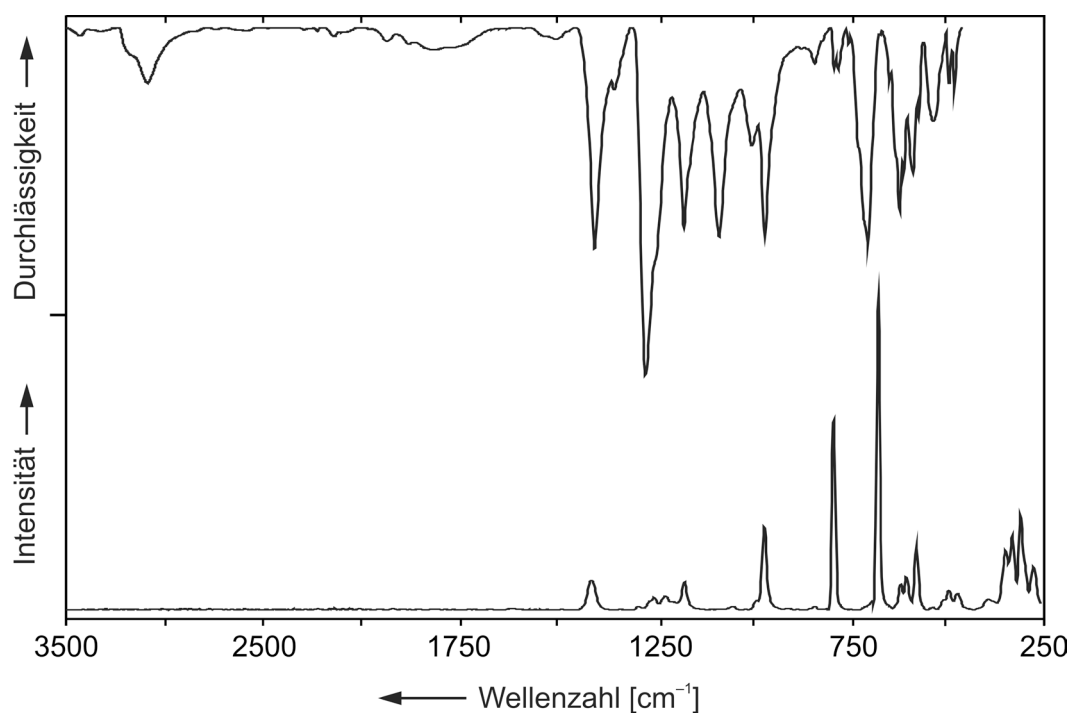


Abbildung 3.5: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$.

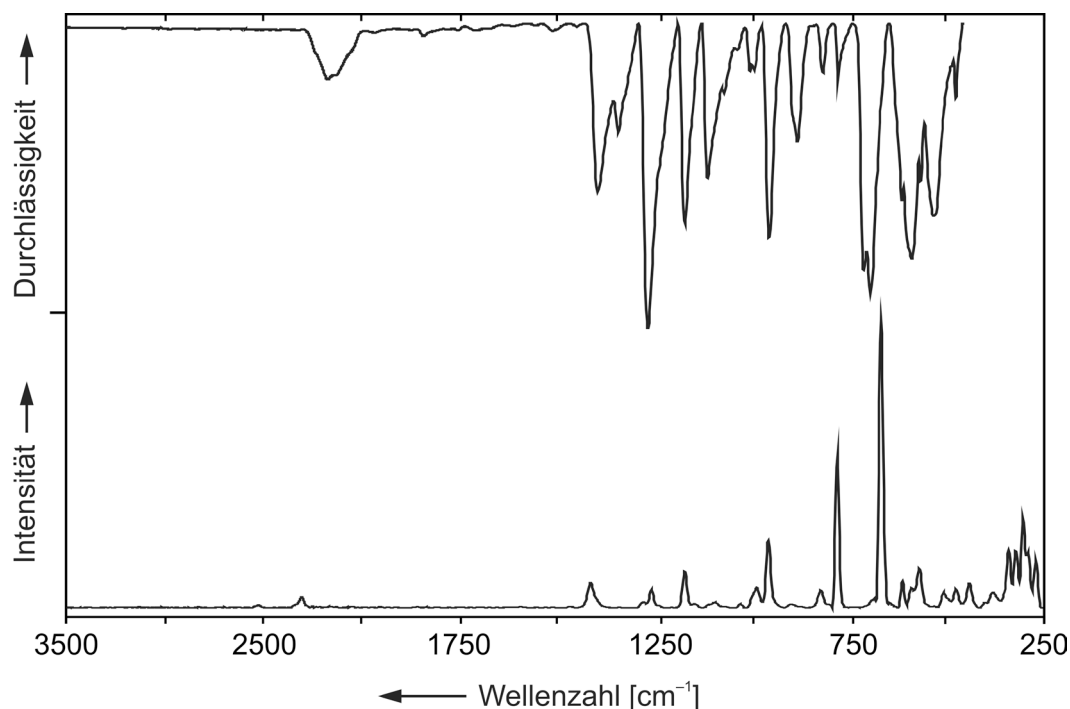


Abbildung 3.6: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$.

Die Streckschwingung der S=O-Doppelbindung ist bei ca. 1400 cm^{-1} zu finden, was vergleichbar mit der S–O-Schwingung im $[\text{H}_3\text{SO}_4]^+$ und $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}]^+$ ist.^[19,49] Die zwei S–O-Streckschwingungen bei 1073 und 956 cm^{-1} können als Schwingungen zwischen dem Schwefelatom und den Hydroxygruppen beschrieben werden.

Die C–S-Streckschwingung tritt bei der bemerkenswert niedrigen Wellenzahl von 267 cm^{-1} auf. Das ist noch niedriger als im $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ beobachtet (312 cm^{-1}). Offensichtlich führt die Protonierung der Trifluormethansulfonsäure zu einer Schwächung der C–S-Bindung, was in Übereinstimmung mit den kristallographischen Ergebnissen ist.^[46,50]

Für ein $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion mit idealer oktaedrischer Geometrie werden zwei Banden im IR-Spektrum und drei Banden im Raman-Spektrum mit gegenseitiger Auslöschung erwartet. Wie schon in der Kristallstruktur bestätigt ist das $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion mindestens bis zur D_{4h} -Symmetrie verzerrt, für welche fünf IR-aktive Schwingungen und fünf Schwingungen im Raman-Spektrum mit Alternativverbot erwartet werden. Diese erniedrigte Symmetrie erklärt die große Anzahl an Schwingungen im niedrigen Wellenzahlenbereich.

Tabelle 3.2: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$

$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$		$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	Lit. ^[46]	
3076 (w,br)		3059 (302/196)	3589 (237/68)	3000	$\nu_s(\text{OH})$
		3006 (3793/21)	3578 (453/33)		$\nu_{as}(\text{OH})$
1392 (s)	1400 (22)	1421 (205/10)	1439 (162/8)	1400	$\nu(\text{S}=\text{O})$
				1244	$\nu(\text{S}=\text{O})$
1261 (vs)		1288 (223/0.2)	1316 (229/0.2)	1232	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$
	1239 (7)	1288 (198/1)	1286 (202/1)		$\nu_{as}(\text{CF}_3)$
		1234 (38/1)	1080 (50/3)	1122	$\delta(\text{SOH})$
	1211 (10)	1212 (121/2)	1012 (85/5)		$\delta(\text{SOH})$
1163 (m)	1162 (14)	1145 (153/7)	1110 (178/5)	1152	$\nu_s(\text{CF}_3)$
1073 (m)		1029 (311/2)	945 (287/1)		$\nu_{as}(\text{S}-\text{O})$
989 (w)					
956 (s)	957 (41)	959 (252/9)	891 (226/4)	930	$\nu_s(\text{S}-\text{O})$
777 (vw)	779 (62)	778 (64/10)	758 (80/13)	775	$\delta(\text{CF}_3)$
		757 (81/3)	215 (124/0.8)	499	$\delta(\text{SOH})$
		714 (14/0.1)	203 (106/0.4)		$\delta(\text{SOH})$
610 (m)	607 (10)	593 (143/1)	576 (80/1)	620	$\delta(\text{SO}_3)$
576 (m)	567 (20)	560 (5/2)	550 (1/1)	570	$\delta(\text{CF}_3)$
524 (w)	525 (0.9)	558 (1/2)	552 (2/2)		$\delta(\text{CF}_3)$
483 (vw)	483 (11)	490 (25/2)	443 (11/0.9)	478	$\delta(\text{SO}_3)$
469 (w)	461 (8)	471 (0.2/2)	432 (27/2)		$\delta(\text{SO}_3)$
	338 (34)	329 (3/2)	335 (4/2)	340	$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
	321 (28)	325 (5/2)	310 (1/2)		$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
	267 (15)	275 (8/5)	262 (3/6)	312	$\nu(\text{C}-\text{S})$
		173 (2/0.2)	157 (21/0.3)		$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
		171 (7/0.03)	141 (8/1)		$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
		37 (0.01/0.03)	47 (4/0.01)		τ
691 (s)	665 (100)				} $[\text{SbF}_6]^-$
	592 (9)				
	384 (10)				
	299 (46)				

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.97 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.3: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+$

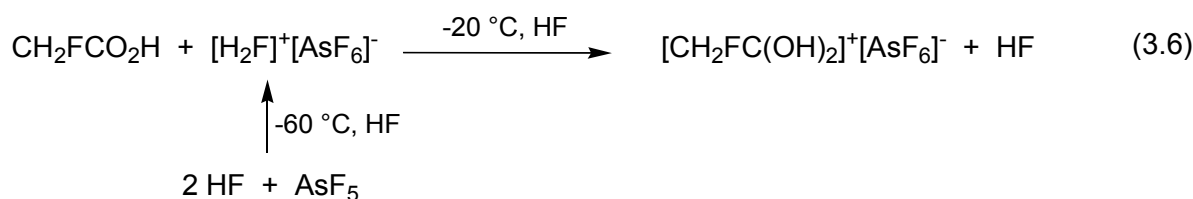
$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$		$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	
	2295 (10)	2241 (152/95)	2614 (133/33)	$\nu_s(\text{OD})$
2162 (w,br)	2333 (2)	2192 (1977/10)	2605 (260/15)	$\nu_{as}(\text{OD})$
1389 (m)	1408 (15)	1420 (184/9)	1435 (155/8)	$\nu(\text{S}=\text{O})$
1260 (vs)		1288 (205/1)	1315 (233/0.3)	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$
	1252 (7.4)	1285 (253/0.4)	1285 (206/0.5)	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$
1167 (m)	1167 (15)	1144 (148/6)	1106 (181/4)	$\nu_s(\text{CF}_3)$
1108 (m)		1077 (135/3)	998 (154/3)	$\nu_{as}(\text{S}-\text{O})$
989 (vw)	982 (10)			
950 (s)	952 (25)	955 (238/10)	906 (179/7)	$\nu_s(\text{S}-\text{O})$
	818 (9)	887 (73/2)	790 (93/2)	$\delta(\text{SOD})$
813 (w)		874 (104/0.2)	741 (108/4)	$\delta(\text{SOD})$
774 (w)	776 (42)	775 (22/13)	761 (27/10)	$\delta(\text{CF}_3)$
585 (s)		575 (48/2)	185 (13/0.1)	$\delta(\text{SOD})$
		533 (16/0.1)	169 (32/0.1)	$\delta(\text{SOD})$
610 (m)	609 (7)	591 (170/2)	572 (93/1)	$\delta(\text{SO}_3)$
562 (m)	566 (14)	563 (1/2)	549 (2/1)	$\delta(\text{CF}_3)$
530 (m)		554 (6/1)	548 (2/1)	$\delta(\text{CF}_3)$
472 (w)	472 (7)	457 (31/1)	427 (18/1)	$\delta(\text{SO}_3)$
	438 (10)	445 (6/1)	393 (23/2)	$\delta(\text{SO}_3)$
	336 (24)	327 (2/2)	324 (1/2)	$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
	318 (22)	323 (6/2)	307 (0.5/2)	$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
	267 (13)	274 (8/5)	261 (9/6)	$\nu(\text{C}-\text{S})$
		173 (2/0.2)	141 (80/0.5)	$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
		169 (7/0.02)	118 (7/0.8)	$\delta(\text{SO}_3/\text{CF}_3)$
		37 (0.01/0.03)	47 (4/0.04)	τ
691 (vs)	664 (100)			} $[\text{SbF}_6]^-$
	585 (8)			
	504 (8)			
	378 (9)			
	300 (42)			

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.97 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

3.1.2 Monofluoressigsäure

3.1.2.1 Bildung von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

$[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.6) hergestellt. Die deuterierte Verbindung wurde analog mit DF anstelle von HF synthetisiert.



Monofluoressigsäure wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und AsF_5 (1.5 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure $[\text{H}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$. Bei weiterem Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ löste sich die Monofluoressigsäure in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF und überschüssigem AsF_5 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, welche bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.1.2.2 Röntgenstrukturanalyse

$[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Edukts, von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und der berechneten $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Abbildung 3.7 zeigt die asymmetrische Einheit von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und Abbildung 3.8 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung. Alle Atome einschließlich der Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Kristallstruktur der Monofluoressigsäure wurde 1972 von *Kanters* und *Kroon* gelöst.^[51]

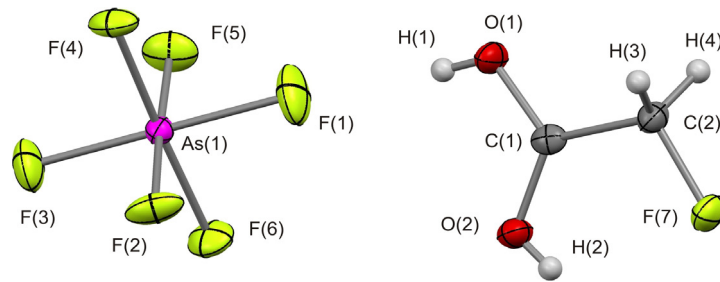


Abbildung 3.7: Asymmetrische Einheit $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Das $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+$ besitzt zwei gleich lange C–O-Bindungen (126.6(3) und 126.4(3) pm) mit Bindungsabständen, welche zwischen einer typischen Einfach- und einer Doppelbindung ($d(\text{C}–\text{O}) = 143$ pm und $d(\text{C}=\text{O}) = 119$ pm) liegen.^[52] Die C–C-Bindung ist gegenüber der unprotonierten Säure leicht verlängert, wobei die Länge der C–F-Bindung und die Geometrie der CH_2F -Gruppe von der Protonierung nicht beeinflusst werden.

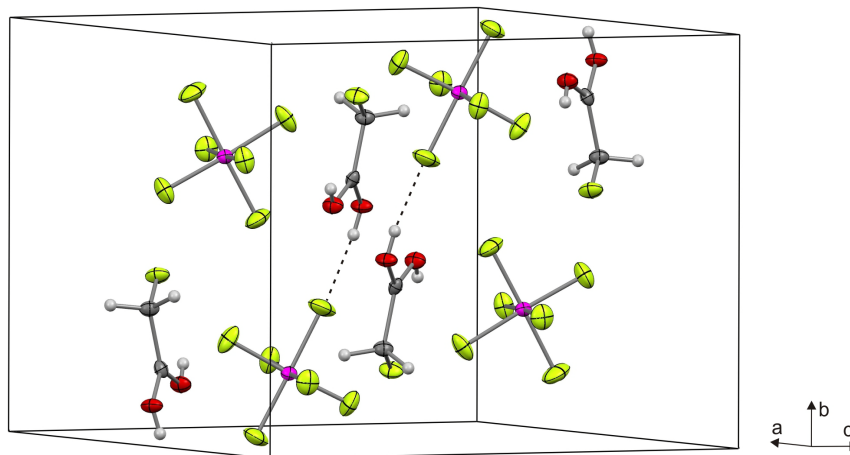


Abbildung 3.8: Kristallpackung von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für CH₂FCO₂H, [CH₂FC(OH)₂]⁺[AsF₆]⁻ und die berechnete [CH₂FC(OH)₂(HF)₂]⁺-Einheit

	CH ₂ FCO ₂ H exp. ^[51]	[CH ₂ FC(OH) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ exp.	[CH ₂ FC(OH) ₂ (HF) ₂] ⁺ C ₁ , ber. ^[a]
C(2)–F(7)	137(1)	137.2(2)	134.1
C(2)–H(3)	111(7)	93(2)	109.8
C(2)–H(4)	103(7)	96(2)	109.8
C(1)–C(2)	146(1)	148.1(3)	149.8
C(1)–O(1)	131(1)	126.6(3)	127.2
C(1)–O(2)	122(1)	126.4(3)	125.7
O(1)–H(1)	100(7)	68(3)	98.7
O(1)–H(2)		63(2)	99.6
H(1)⋯F(1)		190(3)	
H(2)⋯F(2a)		202(2)	
O(1)⋯F(1)		257.0(2)	
O(2)⋯F(2a)		261.1(2)	
C(1)–O(1)–H(1)	113(4)	114(2)	114.7
C(1)–O(2)–H(2)		111(3)	114.7
O(1)–C(1)–O(2)	123.9(5)	119.8(2)	119.8
C(2)–C(1)–O(1)	112.3(5)	116.18(19)	118.4
C(2)–C(1)–O(2)	123.8(5)	123.95(19)	121.9
F(7)–C(2)–C(1)	111.4(5)	108.51(17)	110.8
F(7)–C(2)–H(3)	109(4)	113.5(13)	110.7
C(1)–C(2)–H(3)	103(4)	110.4(13)	108.1
F(7)–C(2)–H(4)	106(4)	107.4(12)	110.7
C(1)–C(2)–H(4)	108(4)	108.8(12)	108.1
H(3)–C(2)–H(4)	119(6)	108.1(18)	108.2
O(1)–H(1)⋯F(1)		167(3)	
O(2)–H(2)⋯F(2a)		159(3)	

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd); Symmetrieoperationen: a: $-x, -y+1, -z+1$.

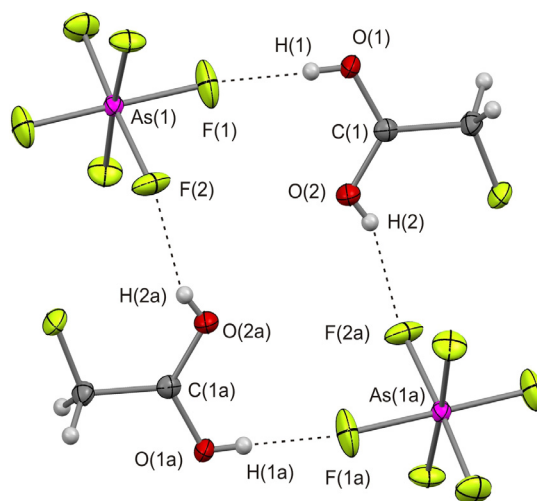


Abbildung 3.9: Wasserstoffbrückenbindungen in [CH₂FC(OH)₂]⁺[AsF₆]⁻ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrieoperationen: a: $-x, -y+1, -z+1$).

Die zwei aciden Protonen der Hydroxygruppen sind strukturell nicht äquivalent. Das eine Proton befindet sich in *cis*-, das andere in *trans*-Position zur CH₂F-Gruppe. Jedes Kation ist zu zwei benachbarten [AsF₆]⁻-Anionen über zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit O···F-Abständen von 257.0(2) und 261.1(2) pm und O–H···F-Winkeln von 167(3)° bzw. 159(3)° verknüpft. Diese Verknüpfung führt zu 4-gliedrigen Ringen aus 16 Atomen (Abbildung 3.9).

Die Struktur des [AsF₆]⁻-Anions ist verzerrt und weicht somit von der idealen Oktaedersymmetrie ab. Die As–F-Abstände, der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome, sind leicht verlängert (173.23(13) und 174.02(12) pm), wobei die übrigen As–F-Abstände zwischen 168.83(13) und 171.38(11) pm liegen. Die Fluoratome des Anions, die an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, befinden sich in *cis*-Position zueinander. Der F(1)–As(1)–F(2)-Winkel weicht daher mit 88.58(7)° von den idealen 90° ab.

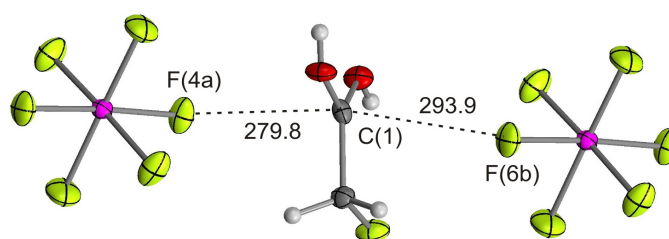


Abbildung 3.10: Koordination zweier [AsF₆]⁻-Anionen zur C(OH)₂-Gruppe (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrieoperationen: a: 1–x, 0.5+y, 1.5+z; b: –x, 0.5+y, 1.5+z).

Die C(OH)₂-Gruppe ist planar (Winkelsumme: 359.98°). Sie ist durch die Protonierung sehr elektronenarm und wird von oben und unten durch zwei Fluoratome der [AsF₆]⁻-Anionen koordiniert (Abbildung 3.10). Die C···F-Abstände betragen 279.8 und 293.9 pm, was deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von 320 pm liegt. Diese Koordination wird durch die negative Ladung der Fluoratome bedingt, welche in das leere *p_z*-Orbital des Kohlenstoffs donieren. Beide Fluoratome stehen annähernd in einer Linie über dem Kohlenstoffatom. Diese Art der Wechselwirkung wurde bereits bei *Christe* in [(CH₃)₂CF]⁺[AsF₆]⁻ beschrieben.^[53]

3.1.2.3 Theoretische Berechnungen

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstrukturen der $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D) wurden mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G++(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.11).^[41-44] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Strukturen, sowie deren IR- und Raman-Intensitäten berechnet. Eine Berechnung der freien $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2]^+$ -Kationen führte nur zu bedingt befriedigenden schwingungsspektroskopischen Ergebnissen, was bereits im Kapitel der Trifluormethansulfonsäure diskutiert wurde (siehe 3.1.1.4).

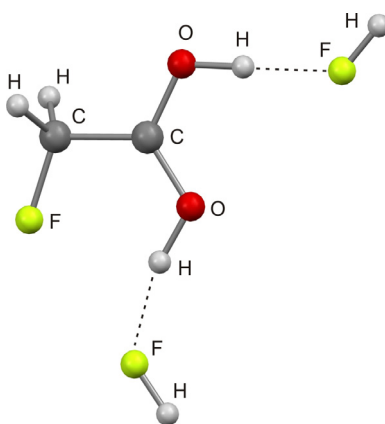


Abbildung 3.11: Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.

Die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in der Kristallstruktur zu finden sind, werden durch die $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten sehr gut wiedergegeben. Durch die Simulation von C–O–H···F–H-Wasserstoffbrückenbindungen werden die O–H-Deformationsschwingungen bedeutend besser berechnet (932 und 841 cm^{-1}) und sind im Vergleich zu denen des berechneten freien Kation um ca. 200 cm^{-1} blau verschoben.

Insgesamt stimmen die beobachteten und die berechneten Schwingungen der $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten zufriedenstellend überein, obwohl die $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten nur eine sehr vereinfachte Simulation der Festphase darstellen.

3.1.2.4 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sind in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 wiedergegeben. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ (A = H, D) aufgelistet. Das Kation besitzt C_1 Symmetrie, weshalb 21 Grundschnwingungen im Spektrum zu erwarten sind. Für die Zuordnung der Schwingungsbanden wird mit dem Spektrum der dimeren Monofluoressigsäure verglichen, da diese durch ihre Wasserstoffbrückenbindungen der Festphase stärker ähnelt als die monomere Form. Zusätzlich werden die theoretisch berechneten Schwingungen der $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D) berücksichtigt.^[54]

Beide Spektren zeigen Frequenzen für die CH_2F -Gruppe, die vergleichbar mit denen in $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ sind. Die $\nu(\text{OH})$ treten nur sehr schwach bei 3092 und 2995 cm^{-1} im IR-Spektrum auf, man kann sie aber im Raman-Spektrum als breite Bande unter den CH -Valenzschwingungen vermuten. Die $\nu(\text{OD})$ sind bei 2303 und 2274 cm^{-1} zu finden und stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Die breite Form der

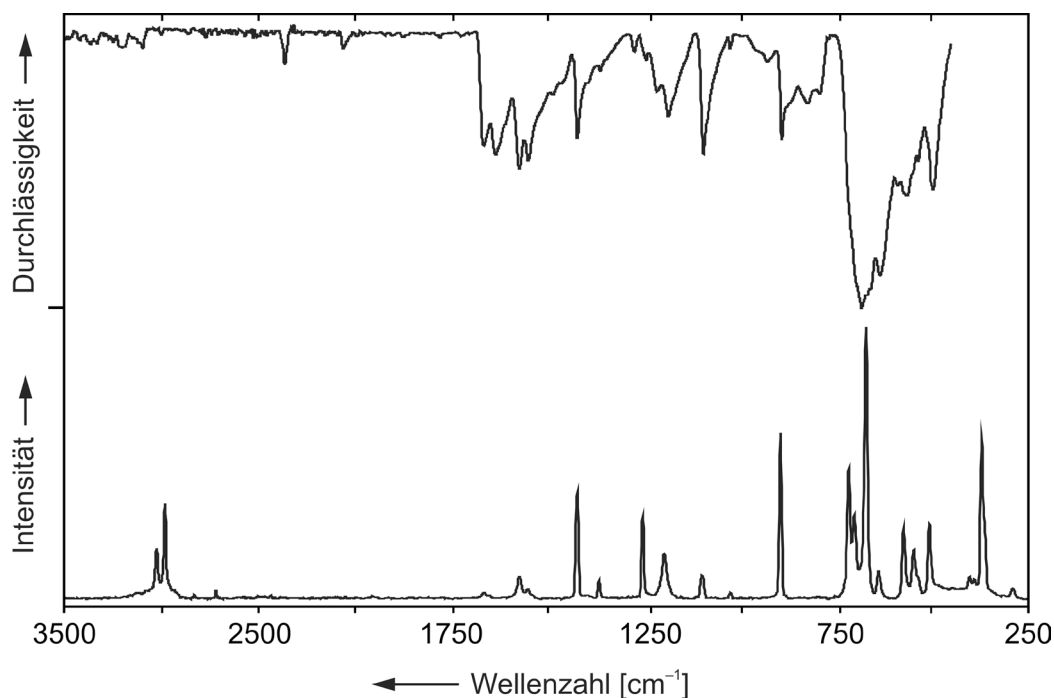


Abbildung 3.12: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.

Linien ist typisch für Streckschwingungen von O–H-Gruppen, welche an Wasserstoffbrücken beteiligt sind.^[49]

Im Raman-Spektrum von $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ sind zwei Streckschwingungen für die $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe bei 1662 und 1570 cm^{-1} zu finden. Im Vergleich zum Edukt zeigt sich hier sehr schön der Effekt der Protonierung, welcher die Streckschwingung der $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung durch Verlängerung dieser Bindung rotverschiebt und diejenige der $\text{C}-\text{O}$ -Einfachbindung aufgrund einer Verkürzung dieser Bindung um über 100 cm^{-1} blauverschiebt. Das steht auch im Einklang mit den in der Kristallstruktur gefundenen Bindungslängen für die $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe. Die $\nu(\text{C}-\text{C})$ ist schwach rotverschoben (ca. 40 cm^{-1}) und bestätigt die Schwächung der Bindung.

Die große Abweichung des Anions von der idealen Oktaedersymmetrie spiegelt sich, wie schon im kristallographischen Teil beschrieben, auch im Schwingungsspektrum wieder. Durch die erniedrigte Symmetrie, sind daher für das Anion in $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ acht und für $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sieben Schwingungsbanden zu beobachten.

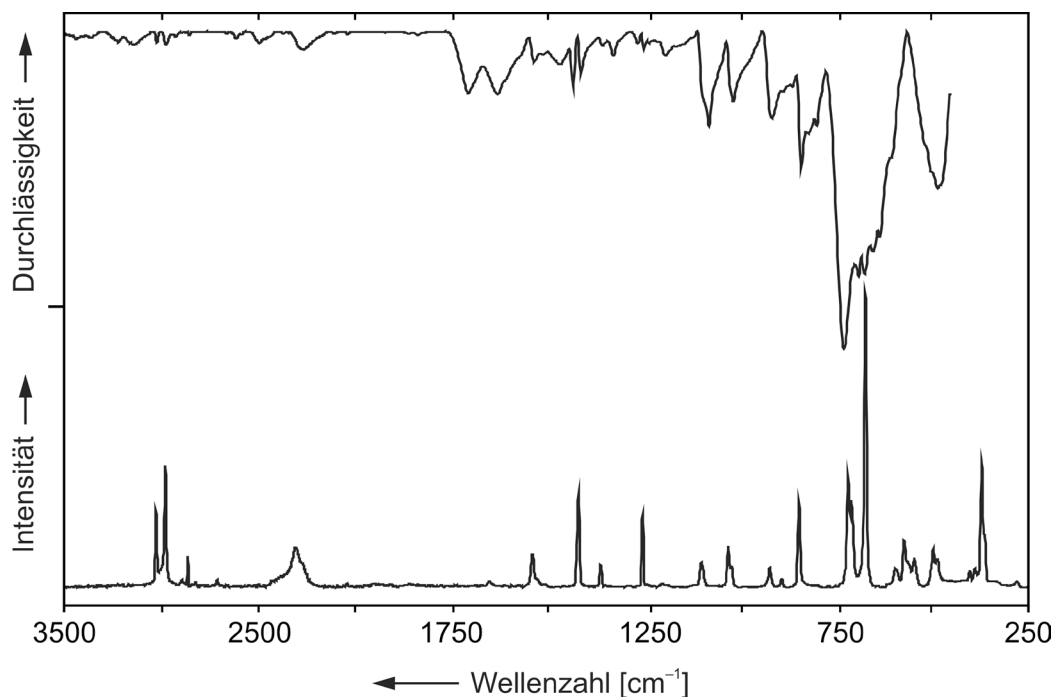


Abbildung 3.13: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.

Tabelle 3.5: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+$

$[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+$	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	Lit. ^[54]	
3092 (vw)		3234 (764/157)	3669 (226/49)	3140	$\nu(\text{OH})$
2995 (vw)		3192 (2054/65)	3609 (296/61)		$\nu(\text{OH})$
	3021 (13)	3048 (5/49)	2998 (4/48)	2957	$\nu(\text{CH}_2)$
	2977 (35)	3000 (33/117)	2959 (36/122)	2865	$\nu(\text{CH}_2)$
2356 (w)					
2054 (vw)					
				1729	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1663 (m)	1662 (2)	1677 (325/0.4)	1667 (237/2)		$\nu(\text{CO}_2)$
1633 (m)					
1570 (m)	1570 (8)	1576 (197/6)	1554 (179/4)		$\nu(\text{CO}_2)$
				1447	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1547 (m)	1549 (2)				
1419 (m)	1420 (39)	1416 (61/9)	1408 (47/10)	1302	$\delta(\text{CH}_2\text{F})$
1360 (vw)	1364 (6)	1355 (2/1)	1360 (61/1)	1219	$\delta(\text{CH}_2\text{F})$
1272 (vw)		1285 (108/0.6)	1174 (83/1)	1256	$\delta(\text{COH})_{\text{in plane}}$
1244 (vw)	1250 (30)	1237 (2/3)	1256 (0.2/4)	792	$\delta(\text{CH}_2\text{F})$
1214 (w)					
1183 (m)	1194 (16)	1198 (249/11)	1161 (167/6)		$\delta(\text{COH})_{\text{in plane}}$
1093 (m)	1096 (8)	1147 (161/1)	1194 (102/3)	1076	$\nu(\text{CF})$
1023 (vw)	1023 (3)	1016 (2/0.1)	1009 (1/0.2)	770	$\delta(\text{CCO})$
927 (vw)		924 (5/0.01)	744 (76/1)	899	$\delta(\text{COH})_{\text{out of plane}}$
889 (m)	893 (61)	892 (14/8)	865 (16/5)	931	$\nu(\text{CC})$
822 (w)		886 (191/0.02)	607 (207/1)		$\delta(\text{COH})_{\text{out of plane}}$
791 (w)					
635 (s)	639 (8)	645 (6/1)	608 (43/1)	646	$\delta(\text{CO}_2)$
		540 (2/0.09)	492 (0.1/0.3)	546	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
497 (m)	507 (25)	514 (23/3)	464 (13/3)	498	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
		275 (21/0.05)	252 (3/0.2)	483	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
	291 (3)	123 (4/2)	101 (4/0.4)	284	τ
713 (s,sh)	716 (41)				} $[\text{AsF}_6]^-$
698 (vs,sh)	702 (14)				
683 (vs,br)	671 (100)				
565 (m)	574 (25)				
	548 (14)				
	403 (3)				
	391 (2)				
	372 (59)				

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.6: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2(\text{HF})_2^+$ und $\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2^+$

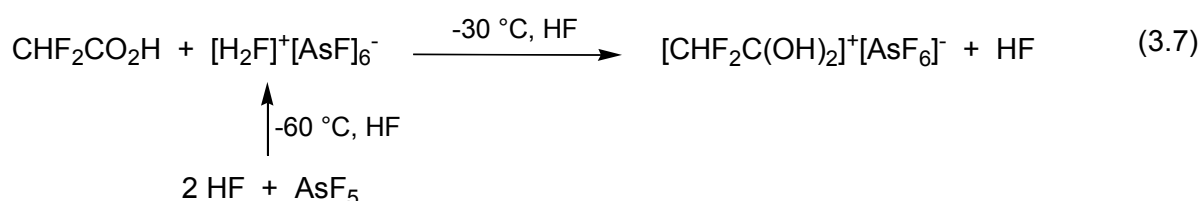
$[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2(\text{HF})_2^+$	$\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2^+$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	
3020 (vw)	3023 (21)	3048 (5/49)	2998 (5/48)	$\nu(\text{CH}_2)$
2972 (vw)	2975 (42)	3000 (24/126)	2959 (33/124)	$\nu(\text{CH}_2)$
	2859			
	2303 (14)	2361 (403/67)	2674 (127/23)	$\nu(\text{OD})$
2261 (w,br)	2274 (7)	2331 (1090/32)	2628 (176/28)	$\nu(\text{OD})$
1702 (w)				
1626 (w)	1647 (2)	1666 (379/0.4)	1649 (291/2)	$\nu(\text{CO}_2)$
1532 (vw)	1536 (11)	1539 (107/7)	1524 (110/5)	$\nu(\text{CO}_2)$
1431 (vw)				
1411 (vw)	1416 (32)	1412 (59/10)	1404 (57/11)	$\delta(\text{CH}_2\text{F})$
1357 (vw)	1359 (8)	1348 (18/1)	1358 (52/1)	$\delta(\text{CH}_2\text{F})$
1326 (vw)				
1263 (vw)	1250 (25)	1237 (2/3)	1256 (0.4/4)	$\delta(\text{CH}_2\text{F})$
1192 (vw)	1199 (1)	1150 (74/3)	1193 (87/3)	$\nu(\text{CF})$
1078 (m)	1098 (8)			
	1028 (14)	1038 (65/3)	1002 (47/5)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
1016 (w)	1020 (1)	1015 (3/0.1)	1008 (2/0.1)	$\delta(\text{CCO})$
916 (w)	920 (7)			
890 (m,sh)	890 (3)	911 (156/3)	883 (45/2)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
839 (m)	845 (29)	842 (16/7)	812 (26/3)	$\nu(\text{CC})$
	709 (9)	689 (6/0.02)	449 (110/0.1)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
		649 (95/0.001)	620 (35/0.1)	$\delta(\text{CO}_2)$
	595 (5)	602 (15/1)	439 (1/0.3)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
		520 (0.06/0.06)	565 (40/2)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
486 (m)	497 (12)	502 (26/3)	433 (19/2)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
		266 (20/0.04)	246 (3/0.2)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
	280 (2)	122 (16/7)	100 (4/0.4)	τ
729 (vs)	717 (34)			} $[\text{AsF}_6]^-$
676 (s)	673 (100)			
	572 (16)			
	546 (6)			
	402 (3)			
	389 (2)			
	371 (43)			

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

3.1.3 Difluoressigsäure

3.1.3.1 Bildung von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.7) synthetisiert. Die deuterierte Verbindung wurde analog mit DF anstelle von HF hergestellt.



Difluoressigsäure wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im großen Überschuss HF (150 : 1) und AsF_5 (1.5 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure $[\text{H}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$. Beim weiteren Erwärmen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ löste sich die Difluoressigsäure in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF und des überschüssigen AsF_5 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, welche bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.1.3.2 Röntgenstrukturanalyse

$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Edukts, des $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ -Salzes und der berechneten $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ Einheit sind in Tabelle 3.7 aufgelistet. Abbildung 3.14 zeigt die asymmetrische Einheit von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und Abbildung 3.15 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung. Alle Atome einschließlich der Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Von der Difluoressigsäure ist eine Gasphasenstruktur bekannt.^[55]

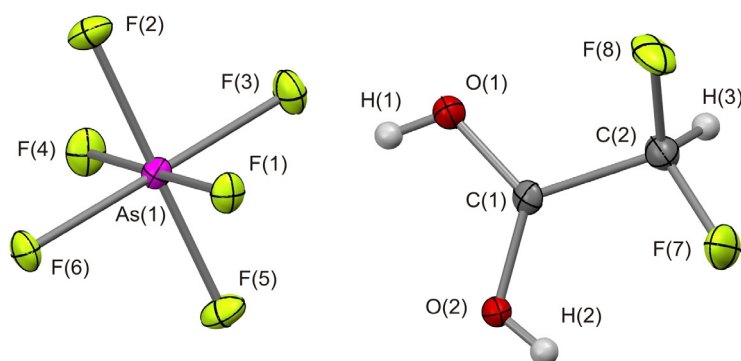


Abbildung 3.14: Asymmetrische Einheit $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Eine Diskussion der Struktur des Kations wurde bereits für $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ durchgeführt. Da die Kationen beider Verbindungen annähernd identisch sind, wird hier darauf verzichtet.^[39]

Jedes Kation ist zu den zwei benachbarten $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen über zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abständen von 258.4(2) und 259.7(2) pm sowie mit $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Winkeln von $173(4)^\circ$ bzw. $161(3)^\circ$ verknüpft. Diese Verknüpfung führt zu $([\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-)_n$ -Ketten entlang der $[001]$ -Achse.

Die Struktur des $[\text{AsF}_6]^-$ ist verzerrt und weicht von der idealen Oktaedersymmetrie ab. Die As–F-Bindungslängen, der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome, sind

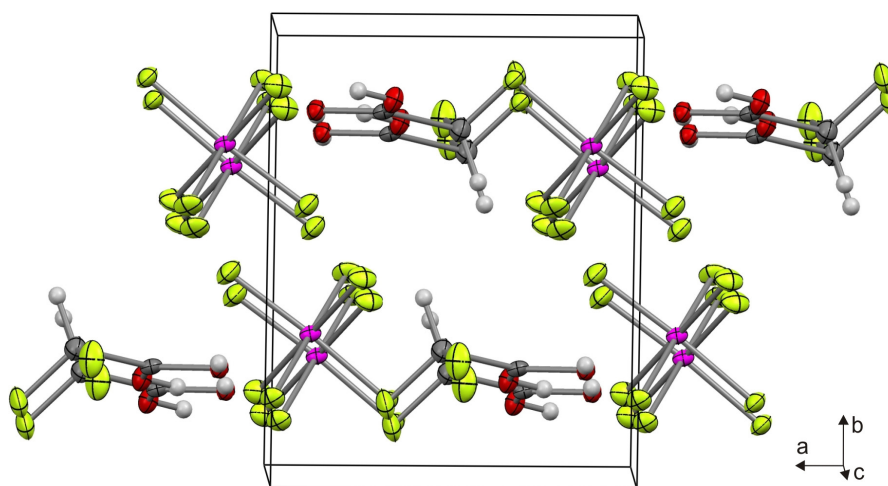


Abbildung 3.15: Kristallpackung von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

um ca. 4 – 5 pm länger (174.42(14) und 176.17(13) pm) als die übrigen As–F-Bindungen (170.00(13) und 171.72(14) pm). Die Fluoratome, welche an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, befinden sich in *cis*-Position zueinander.

Eine Koordination der Fluoratome der Anionen zum positiven Kohlenstoffzentrum der C(OH)₂-Gruppe tritt auch hier auf (Abbildung 3.16).

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für CHF₂CO₂H, [CHF₂C(OH)₂]⁺[AsF₆]⁻ und die berechnete [CHF₂C(OH)₂(HF)₂]⁺-Einheit

	CHF ₂ CO ₂ H exp. ^[55]	[CHF ₂ C(OH) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ exp.	[CHF ₂ C(OH) ₂ (HF) ₂] ⁺ C ₁ , ber. ^[a]
C(2)-F(7)	135.4(7)	133.8(3)	133.2
C(2)-F(8)	135.4(7)	134.2(3)	133.8
C(2)-H(3)	110.2	93(3)	109.3
C(1)-C(2)	151.7(6)	152.6(3)	153.5
C(1)-O(1)	134.5(9)	125.9(3)	125.7
C(1)-O(2)	121.2(4)	126.0(3)	125.7
O(1)-H(1)	96(2)	69(3)	100
O(1)-H(2)		69(3)	100
H(1)⋯F(1a)		190(3)	
H(2)⋯F(2b)		194(3)	
O(1)⋯F(1a)		258.4(2)	
O(2)⋯F(2b)		259.7(2)	
C(1)-O(1)-H(1)	107	113(3)	115.1
C(1)-O(2)-H(2)		114(2)	116.8
O(1)-C(1)-O(2)		121.3(2)	121.5
C(2)-C(1)-O(1)	110.6(10)	115.5(2)	115.7
C(2)-C(1)-O(2)	123.9(10)	123.2(2)	122.8
F(7)-C(2)-C(1)	108.7(7)	107.76(19)	106.8
F(8)-C(2)-C(1)	108.7(7)	109.0(2)	107.6
H(3)-C(2)-C(1)	109.5	111.0(15)	111.4
F(7)-C(2)-F(8)	108.6(6)	107.76(19)	109.7
F(7)-C(2)-H(3)		111.6(15)	110.8
F(8)-C(2)-H(3)		108.4(15)	110.4
O(1)-H(1)⋯F(1a)		173(4)	
O(2)-H(2)⋯F(2b)		161(3)	

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd); Symmetrioperationen: a: -x,-y+1,-z+2; b: -x,-y+1,-z+1.

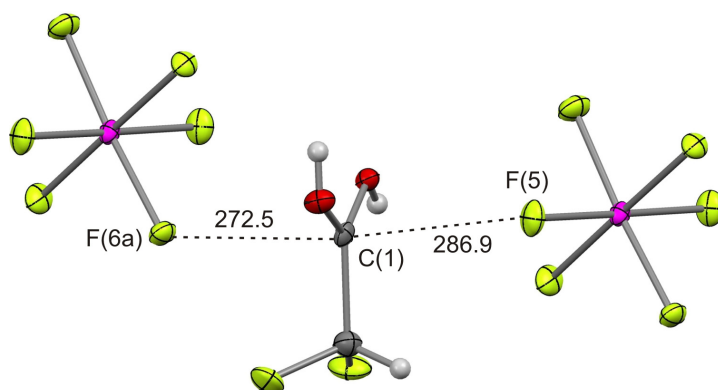


Abbildung 3.16: Koordination zweier $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen zur $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrieoperationen: a: $x, -1+y, z$).

3.1.3.3 Theoretische Berechnungen

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstrukturen der $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G++(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.17).^[41-44] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Strukturen, sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet. Eine Berechnung der freien $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2]^+$ -Kationen führte nur zu bedingt befriedigenden schwingungsspektroskopischen Ergebnissen (siehe 3.1.1.4).

Die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in der Kristallstruktur zu finden sind, werden durch die $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten sehr gut wiedergegeben. Durch die Simulation von $\text{C}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen werden tendenziell alle Frequenzen besser berechnet.

Man erhält somit eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Schwingungen der $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten, obwohl die $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten nur eine sehr vereinfachte Simulation der Festphase darstellen.

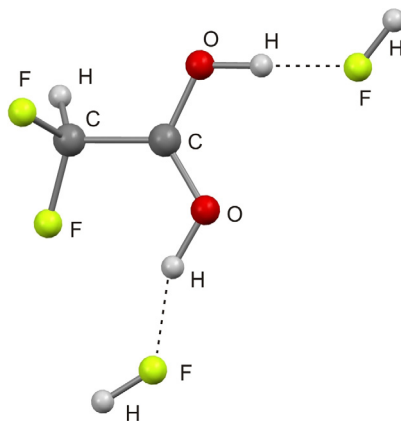


Abbildung 3.17: Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.

3.1.3.4 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sind in Abbildung 3.18 und Abbildung 3.19 dargestellt. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ (A = H, D) aufgelistet.

Das Kation besitzt C_1 -Symmetrie, weshalb 21 Grundschnwingungen im Spektrum zu erwarten sind. Für die Zuordnung der Schwingungsbanden wird mit dem Spektrum der dimeren Difluoressigsäure verglichen, da diese durch ihre Wasserstoffbrückenbindungen der Festphase stärker ähnelt als die monomere Form. Zusätzlich werden die theoretisch berechneten Schwingungen der $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D) berücksichtigt.^[54]

Die Zuordnung der beobachteten Banden und Intensitäten stimmt nur teilweise mit den in der Literatur veröffentlichten für $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+$ überein.^[39]

Die Bande bei 927 cm^{-1} (IR) bzw. 930 cm^{-1} (Raman) wurde hier der C–C-Streckschwingung zugeordnet (Seelbinder: 833 cm^{-1}), was mit den C–C-Schwingungsfrequenzen der protonierten Mono- und Trifluoressigsäure im Einklang steht.

Das Anion ist verzerrt, es sind daher für das Anion von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sechs und für das Anion von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ acht Schwingungsbanden im Spektrum zu beobachten. Das stimmt gut mit den geometrischen Parametern der Struktur überein.

Tabelle 3.8: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+$

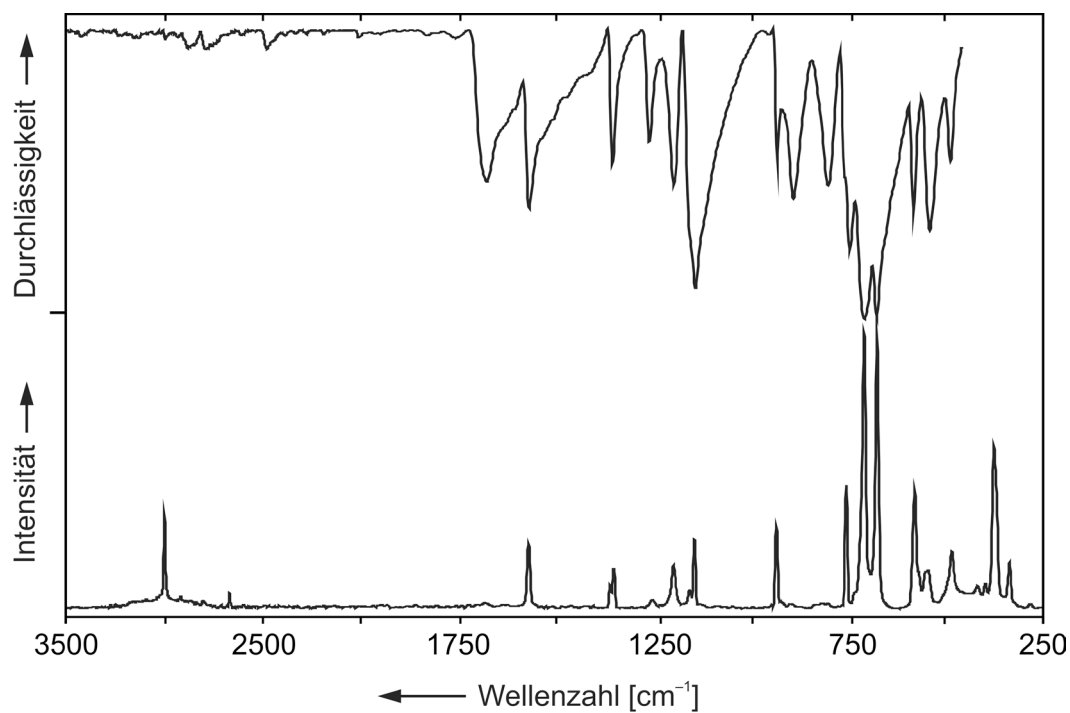
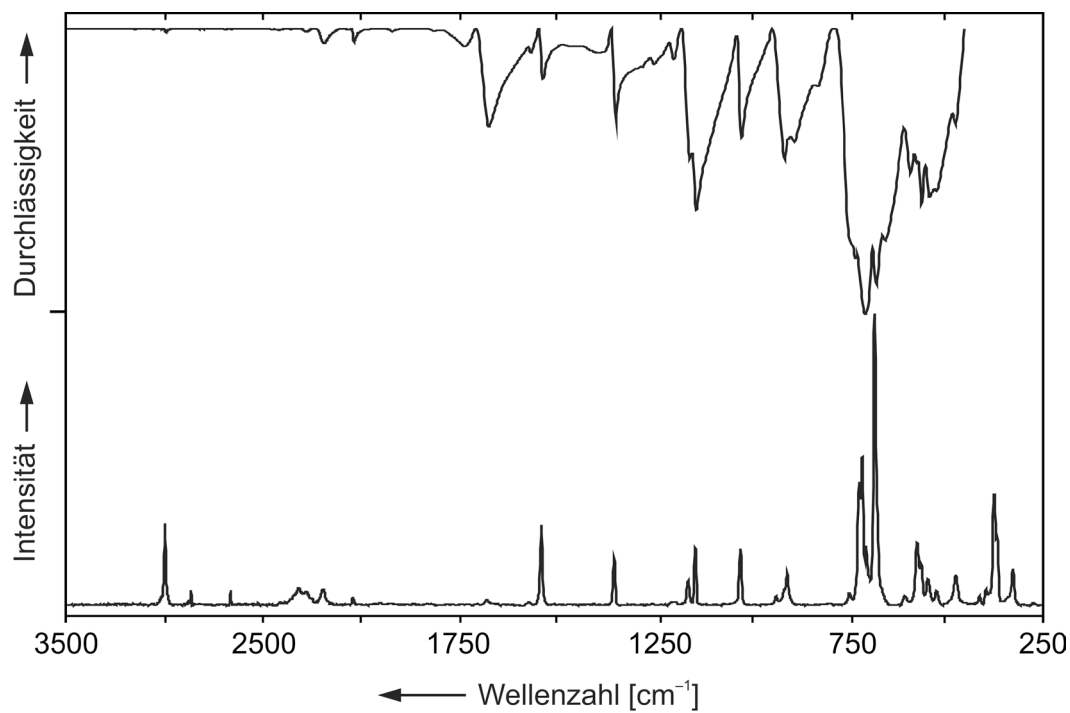
$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+$	$\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{H}$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	Lit. ^[54]	
		3149 (796/168)	3595 (225/79)	3180	$\nu(\text{OH})$
		3098 (2393/60)	3551 (353/25)		$\nu(\text{OH})$
	2995 (33)	3055 (8/64)	3043 (7/66)	2995	$\nu(\text{CH})$
	2661 (1)				
				1739	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1671 (m)	1676 (2)	1709 (340/0.7)	1700 (282/0.6)		$\nu(\text{CO}_2)$
1563 (m)	1564 (23)	1573 (141/7)	1563 (165/4)		$\nu(\text{CO}_2)$
				1455	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1350 (m)	1356 (3)	1346 (25/1)	1345 (25/2)	1346	$\delta(\text{CHF}_2)$
	1346 (15)	1338 (9/2)	1332 (29/1)	1122	$\delta(\text{CHF}_2)$
1255 (m)	1249 (3)	1294 (91/0.3)	1202 (63/5)	1255	$\delta(\text{COH})_{\text{in plane}}$
1192 (m)	1193 (15)	1235 (326/5)	1179 (93/1)		$\delta(\text{COH})_{\text{in plane}}$
	1151 (4)	1158 (188/3)	1175 (174/5)	1217	$\nu(\text{CF}_2)$
1137 (vs)	1139 (25)	1153 (171/1)	1135 (193/0.2)	1085	$\nu(\text{CF}_2)$
		944 (10/0.2)	732 (112/2)	936	$\delta(\text{COH})_{\text{out of plane}}$
927 (m)	930 (29)	921 (41/5)	907 (39/3)	897	$\nu(\text{CC})$
885 (m)		906 (165/0.4)	688 (169/2)		$\delta(\text{COH})_{\text{out of plane}}$
797 (m)					
741 (s)	750 (43)	765 (14/4)	770 (12/2)		$\delta(\text{CCO})$
577 (m)	575 (42)	635 (17/1)	583 (6/1)	574	$\delta(\text{CHF}_2)$
536 (m)	540 (9)	579 (4/2)	550 (29/0.8)	562	$\delta(\text{CO}_2)$
484 (w)	480 (18)	455 (41/2)	425 (1/1)	482	$\delta(\text{CO}_2/\text{CHF}_2)$
		298 (13/0.6)	292 (27/0.6)	338	$\delta(\text{CO}_2/\text{CHF}_2)$
		266 (5/0.2)	230 (1/0.4)		$\delta(\text{CO}_2/\text{CHF}_2)$
	278 (2)	24 (3/0.05)	56 (2/0.6)	275	τ
704 (vs)	705 (100)				} $[\text{AsF}_6]^-$
673 (vs)	671 (89)				
	414 (2)				
	394 (2)				
	372 (59)				
	333 (13)				

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.9: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2^+$ und $\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2^+$

$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	
2988 (vw)	2993 (28) 2859 (2) 2657 (3)	3055 (5/70)	3043 (7/67)	$\nu(\text{CH})$
2264 (vw)	2306 (6)	2302 (419/75)	2618 (125/38)	$\nu(\text{OD})$
2178 (vw)	2183 (5)	2264 (1255/30)	2585 (204/11)	$\nu(\text{OD})$
2024 (vw)	2030 (2)			
1667 (m)	1672 (2)	1698 (393/0.7)	1687 (329/1)	$\nu(\text{CO}_2)$
1529 (w)	1532 (28)	1534 (50/8)	1528 (78/5)	$\nu(\text{CO}_2)$
1342 (m)	1346 (16)	1342 (26/2)	1344 (23/2)	$\delta(\text{CHF}_2)$
		1336 (29/2)	1327 (33/1)	$\delta(\text{CHF}_2)$
1152 (m)	1157 (8)	1155 (86/3)	1145 (87/2)	$\nu(\text{CF}_2)$
1135 (s)	1138 (20)	1159 (167/3)	1184 (140/2)	$\nu(\text{CF}_2)$
1020 (m)	1023 (20)	1039 (87/3)	1006 (48/4)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
910 (m)	932 (2)	935 (232/2)	918 (124/1)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
894 (m)	903 (11)	893 (4/3)	866 (2/2)	$\nu(\text{CC})$
	744 (3)	755 (27/3)	711 (29/4)	$\delta(\text{CCO})$
728 (s)	719 (6)	682 (15/1)	546 (36/0.1)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
703 (vs)	701 (7)	659 (83/0.2)	502 (75/0.4)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
652 (s,sh)				
567 (m)	571 (21)	604 (14/1)	600 (25/1)	$\delta(\text{CHF}_2)$
559 (m)	559 (3) 521 (4)	566 (11/1)	516 (40/1)	$\delta(\text{CO}_2)$
472 (w)	471 (10)	449 (44/2)	410 (3/1)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CHF}_2)$
		289 (12/0.6)	279 (25/1)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
		261 (5/0.2)	223 (2/0.3)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{F})$
	273 (1)	24 (3/0.05)	55 (2/1)	τ
675 (vs)	711 (43)			} $[\text{AsF}_6]^-$
	680 (100)			
	601 (3)			
539 (m)	543 (7)			
	411 (3)			
	394 (2)			
	373 (38)			
	325 (12)			

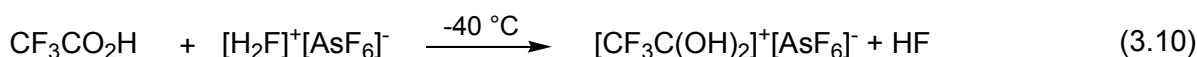
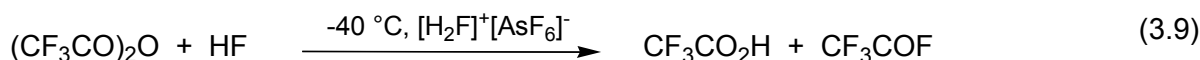
[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

Abbildung 3.18: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.Abbildung 3.19: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.

3.1.4 Trifluoressigsäure

3.1.4.1 Bildung von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ wurde quantitativ nach folgenden Gleichungen synthetisiert.



Die deuterierte Verbindung wurde analog mit DF anstelle von HF hergestellt. Trifluoressigsäureanhydrid wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im großen Überschuss HF (150 : 1) und AsF_5 (1.5 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut wurde, bildete sich zuerst die Supersäure $[\text{H}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ (Gleichung (3.8)), welche bei weiterer Erwärmung auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ das Anhydrid löst und mit diesem zu $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und CF_3COF reagiert (Gleichung (3.9)). $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ wurde dann, wie in Gleichung (3.10) beschrieben, protoniert. Nach langsamen Entfernen von HF, CF_3COF und des überschüssigen AsF_5 bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, welche bis $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.1.4.2 Röntgenstrukturanalyse

$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Edukts, des $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ -Salzes und der berechneten $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit sind in Tabelle 3.10 aufgelistet. Abbildung 3.20 zeigt die asymmetrische Einheit von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und Abbildung 3.21 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Alle Atome einschließlich der Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Kristallstruktur der Trifluoressigsäure wurde 1978 im Arbeitskreis von Andersen gelöst.^[56]

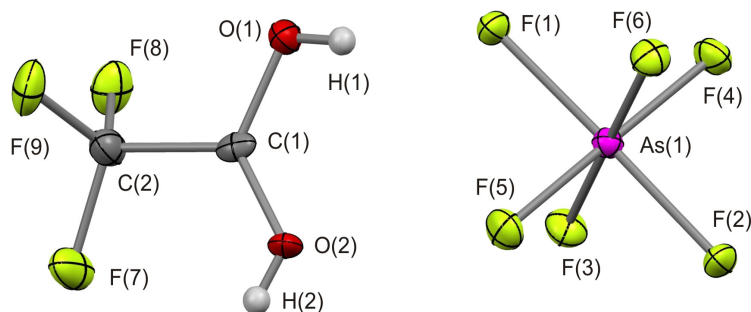


Abbildung 3.20: Asymmetrische Einheit von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

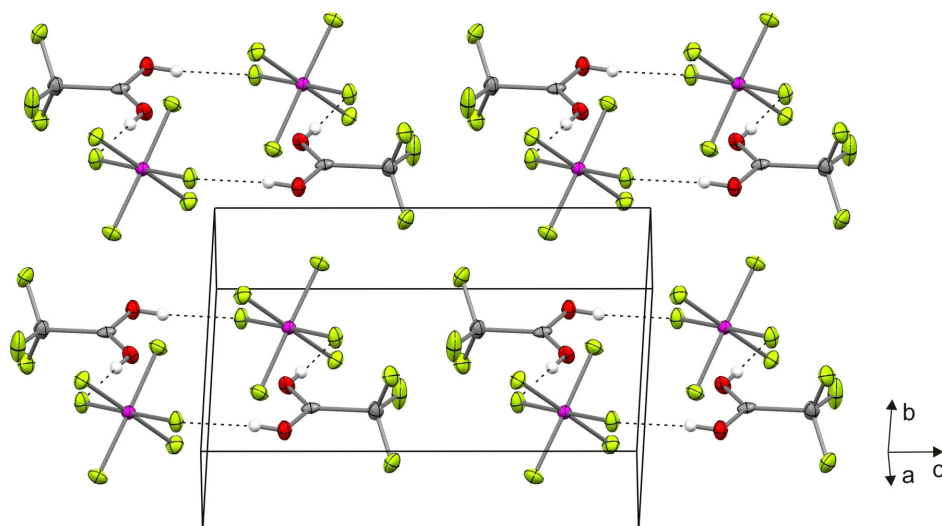


Abbildung 3.21: Kristallpackung von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Eine Diskussion der Struktur des Kations wurde bereits für $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ vorgenommen, daher wird hier darauf verzichtet, da die Kationen beider Verbindungen annähernd identisch sind.^[39]

Jedes Kation ist zu den zwei benachbarten $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen über zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abständen von 257.7(3) und 256.2(3) pm sowie $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Winkeln von 172(5)° bzw. 172(4)° verbunden. Diese Verknüpfung führt zu 4-gliedrigen Ringen aus 16 Atomen.

Die Geometrie des $[\text{AsF}_6]^-$ -Anions ist auch in dieser Struktur verzerrt und weicht von der idealen Oktaedersymmetrie ab. Die As–F-Bindungslängen, der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome, sind um ca. 4–5 pm länger (174.61(18) und 175.32(18) pm) als die übrigen As–F-Bindungen (170.05(18) bis 171.24(17) pm). Die Fluoratome, welche an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, befinden sich in *trans*-Position zueinander. Die Winkel liegen bei annähernd 90° . Das Anion ist daher ein schwach gestrecktes Oktaeder mit D_{4h} -Symmetrie.

Eine Stabilisierung der elektronenarmen $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe ist auch hier durch die Fluoratome der Anionen gegeben. In diesem Fall doniert aber nur ein Fluoratom (F(4a)) direkt in das p_z -Orbital des Carbeniumkohlenstoffs. Zwei Fluoratome des zweiten Anions (F(5b) und F(6b)) haben den kürzesten Abstand zu den Sauerstoffatomen der $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe (Abbildung 3.22). Die $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe ist, wie bei den anderen protonierten Fluoreessigsäuren, ebenfalls planar (Winkelsumme: 359.9°).

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ für $\text{CF}_3\text{CCO}_2\text{H}$, $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und die berechnete $[\text{CF}_3\text{CC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ Einheit

	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ exp. ^[56]	$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ exp.	$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ C ₁ , ber. ^[a]
C(2)–F(7)	143.0	132.2(4)	131.8
C(2)–F(8)	133.1	131.3(4)	131.4
C(2)–F(9)	132.4	131.5(4)	131.0
C(1)–C(2)	152.6	154.6(5)	155.4
C(1)–O(1)	130.3	125.3(4)	125.3
C(1)–O(2)	121.3	124.1(4)	125.7
O(1)–H(1)		72(4)	100.2
O(1)–H(2)		64(4)	100.1
H(1)⋯F(1)		186(4)	
H(2)⋯F(2a)		192(4)	
O(1)⋯F(1)		257.7(3)	
O(2)⋯F(2a)		256.2(3)	
C(1)–O(1)–H(1)	110.3	109(4)	115.6
C(1)–O(2)–H(2)		121(4)	117.3
O(1)–C(1)–O(2)	128.1	123.2(3)	121.8
C(2)–C(1)–O(1)	111.5	113.6(3)	115.3
C(2)–C(1)–O(2)	120.3	123.3(3)	122.8
F(7)–C(2)–C(1)	110.8	108.9(3)	108.6
F(8)–C(2)–C(1)	112.4	110.6(3)	108.0
F(9)–C(2)–C(1)	108.9	108.7(3)	109.4
F(7)–C(2)–F(8)	107.6	109.9(3)	110.1
F(7)–C(2)–F(9)	108.4	109.3(3)	110.3
F(8)–C(2)–F(9)	108.8	109.4(3)	110.7
O(1)–H(1)⋯F(1)		172(5)	
O(2)–H(2)⋯F(2a)		172(4)	

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd); Symmetrioperationen: a: $-x+1, -y+1, -z$.

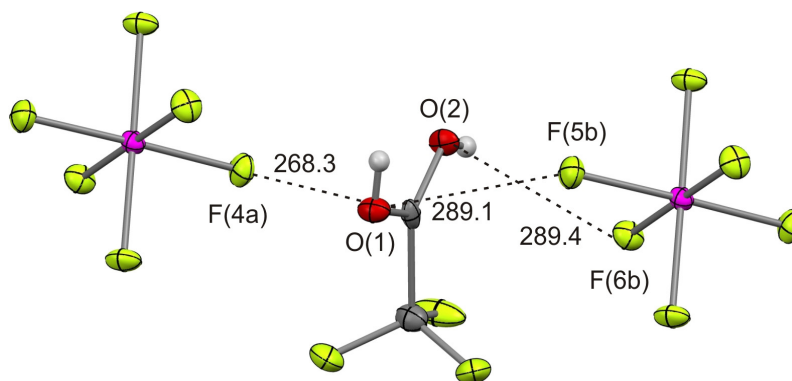


Abbildung 3.22: Koordination zweier $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen zur positiven $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrioperationen: a: $x, -1+y, z$, b: $-1+x, y, z$).

3.1.4.3 Theoretische Berechnungen

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstrukturen der $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G++(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.23).^[41-44] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Strukturen, sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet. Eine Berechnung der freien $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OA})_2]^+$ -Kationen führte nur zu bedingt befriedigenden schwingungsspektroskopischen Ergebnissen (siehe 3.1.1.4).

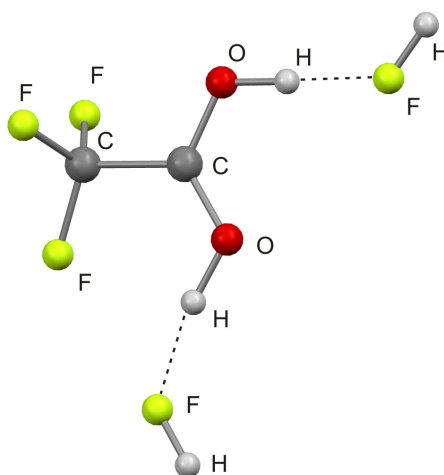


Abbildung 3.23: Quantenchemisch berechnete Struktur der $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2^+$ Einheit.

Die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in der Kristallstruktur zu finden sind, werden durch die $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten sehr gut wiedergegeben. Durch die Simulation von $\text{C}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ -Wasserstoffbrücken wird die O–H-Streckschwingung bedeutend genauer berechnet (3087 cm^{-1}) und weicht vom experimentell gefundenen Wert von 2781 cm^{-1} um 500 cm^{-1} weniger ab, als die berechnete Schwingung des freien Kations. Insgesamt stimmen die beobachteten und die berechneten Schwingungen der $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten gut überein.

3.1.4.4 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sind in Abbildung 3.24 und Abbildung 3.25 wiedergegeben. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2^+$ ($\text{A} = \text{H}, \text{D}$) aufgelistet.

Das Kation besitzt C_1 -Symmetrie, weshalb 21 Grundschnwingungen im Spektrum zu erwarten sind. Für die Zuordnung der Schwingungsbanden wird mit dem Spektrum der dimeren Trifluoressigsäure verglichen, da diese durch ihre Wasserstoffbrückenbindungen der Festphase stärker ähnelt als die monomere Form, und es werden die theoretisch berechneten Schwingungen der $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten ($\text{A} = \text{H}, \text{D}$) berücksichtigt.^[54]

Die Interpretation der Schwingungen des Kations in $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ weicht von den bereits diskutierten Schwingungen des Kations in $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ ab.^[39] Anstatt der Carboxyl-Gruppe drei Streckschwingungen zuzuweisen, kann man hier davon ausgehen, dass die Schwingungen bei 1705 und 1570 cm^{-1} von der Carboxyl-Gruppe stammen und die Bande bei 1766 cm^{-1} wahrscheinlich eine Kombination der Schwingungen bei 1254 und 512 cm^{-1} ist ($\Sigma = 1766\text{ cm}^{-1}$). Ebenfalls wurden die Deformationsschwingungen neu zugeordnet.

Tabelle 3.11: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von [CF₃C(OH)₂]⁺[AsF₆]⁻ und CF₃CO₂H sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von [CF₃C(OH)₂(HF)₂]⁺ und [CF₃C(OH)₂]⁺

[CF ₃ C(OH) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻		[CF ₃ C(OH) ₂ (HF) ₂] ⁺	[CF ₃ C(OH) ₂] ⁺	CF ₃ CO ₂ H	Zuordnung
IR	Raman	C ₁ , ber. ^[a]	C ₁ , ber. ^[b]	Lit. ^[54]	
		3134 (862/147)	3589 (139/85)	3180	ν(OH)
	2781 (4)	3078 (2508/72)	3572 (468/18)		ν(OH)
1766 (vw)					ν(CF ₃)+δ(CF ₃)= 1254+512=1766
				1739	ν(C=O)
1705 (w,br)		1714 (339/1)	1706 (275/0.8)		ν(CO ₂)
1570 (m)	1575 (7)	1571 (120/7)	1565 (123/5)		ν(CO ₂)
				1456	ν(C-O)
	1270 (2)	1276 (41/0.5)	1295 (259/1)	1290	ν(CF ₃)
		1293 (161/2)	1172 (82/2)	1207	δ(COH) _{in plane}
1254 (s,sh)	1229 (1)	1256 (253/2)	1277 (144/1)	1234	ν(CF ₃)
1215 (vs,sh)	1210 (1)	1184 (202/0.7)	1192 (343/3)	1162	ν(CF ₃)
1189 (vs)	1193 (3)	1217 (558/6)	1149 (180/2)		δ(COH) _{in plane}
		944 (10/0.03)	711 (47/0.9)	886	δ(COH) _{out of plane}
		907 (178/0.04)	674 (194/0.5)		δ(COH) _{out of plane}
819 (m)	823 (26)	827 (6/10)	811 (22/7)	962	ν(CC)
		767 (6/0.2)	793 (32/0.2)	449	δ(CCO)
667 (m)		700 (17/0.7)	645 (63/1)	675	δ(CO ₂)
633 (s)					
599 (m,sh)	598 (9)	597 (1/1)	593 (2/0.7)	700	δ(CF ₃)
535 (m)	538 (9)				
512 (m)		510 (6/0.4)	500 (0.5/0.3)	598	δ(CF ₃)
450 (m)	450 (7)	452 (42/2)	419 (2/1)	515	δ(CF ₃)
		244 (2/0.3)	366 (16/2)	435	δ(CO ₂ /CF ₃)
		198 (23/0.01)	228 (4/0.1)	401	δ(CO ₂ /CF ₃)
		177 (4/0.1)	221 (0.003/0.6)	284	δ(CO ₂ /CF ₃)
	260 (3)	20 (0.3/0.1)	41 (0.8/0.8)	261	τ
724 (vs)					} [AsF ₆] ⁻
691 (s)	691 (100)				
	427 (4)				
	384 (21)				
	371 (11)				
	359 (6)				

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in Å⁴μ⁻¹ bzw. in %.

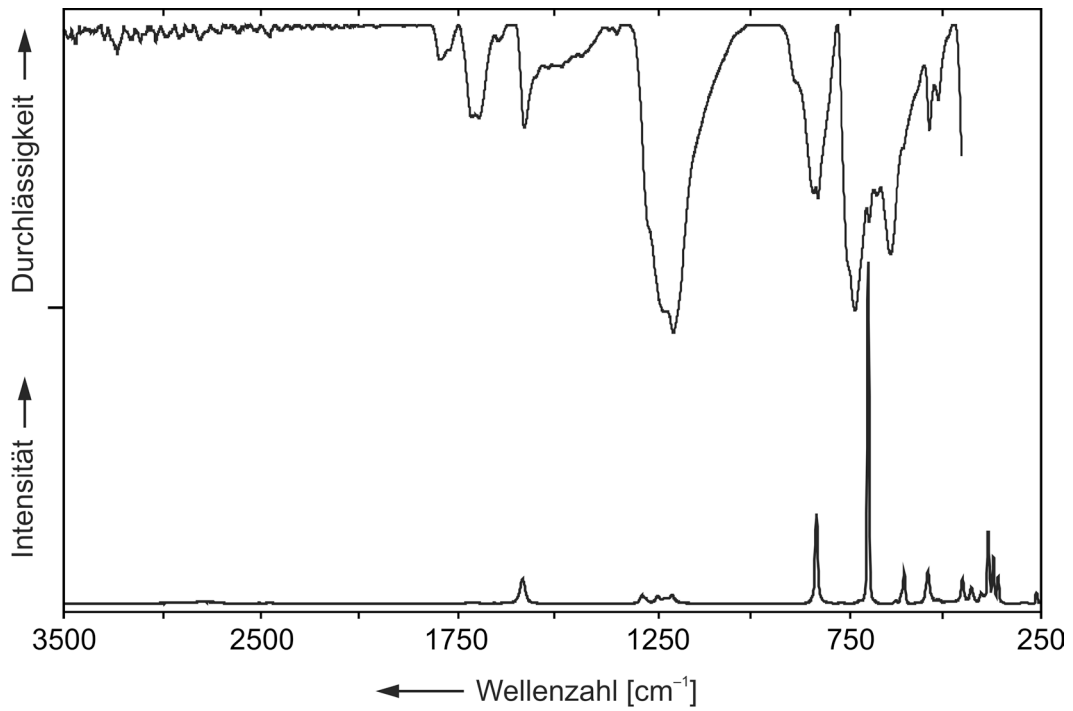
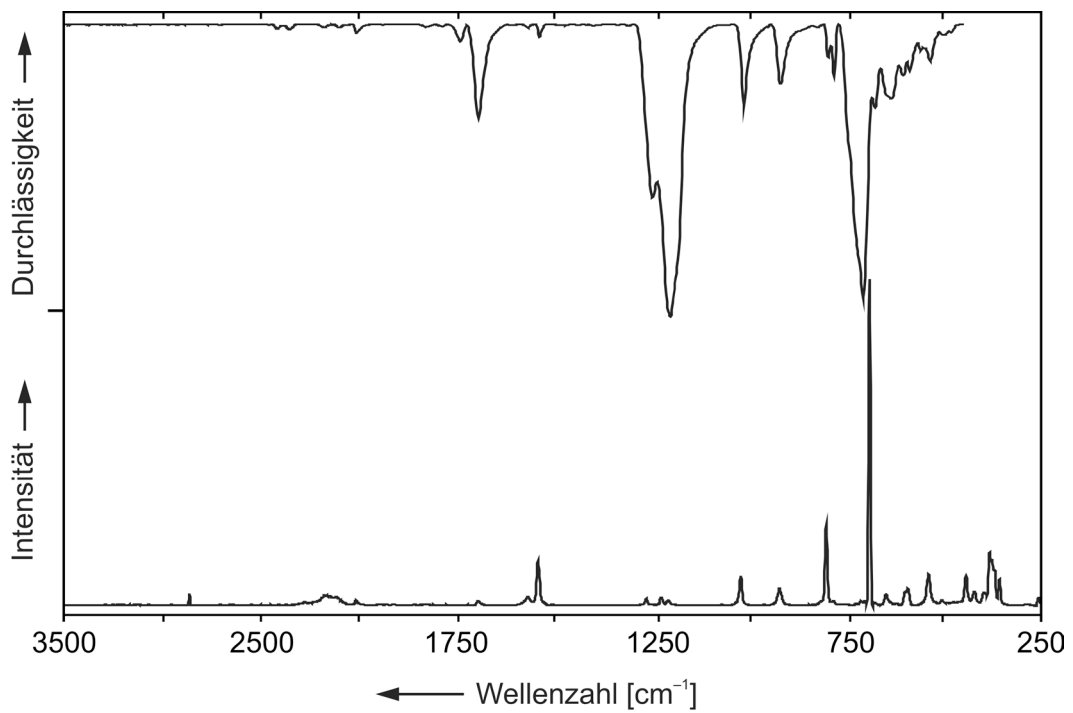
Abbildung 3.24: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.Abbildung 3.25: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.

Tabelle 3.12: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+$

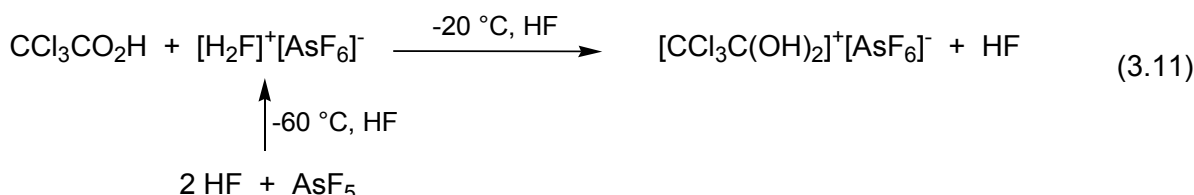
$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	
	2859 (1)			
2409 (vw)				
2349 (vw)				
2169 (vw)	2168 (10)	2292 (448/67)	2615 (70/41)	$\nu(\text{OD})$
2006 (vw)	2007 (1)	2247 (1325/36)	2601 (277/9)	$\nu(\text{OD})$
1737 (vw)				
1691 (m)	1691 (1)	1702 (392/0.8)	1692 (324/0.7)	$\nu(\text{CO}_2)$
1564 (vw)	1564 (1)			
1535 (vw)	1538 (14)	1535 (30/9)	1533 (47/6)	$\nu(\text{CO}_2)$
1246 (m)	1262 (2)	1291 (264/1)	1295 (251/1)	$\nu(\text{CF}_3)$
	1224 (2)	1237 (262/2)	1272 (227/0.6)	$\nu(\text{CF}_3)$
1200 (vs)	1206 (1)	1182 (227/1)	1169 (231/0.6)	$\nu(\text{CF}_3)$
1012 (m)	1019 (9)	1026 (101/3)	993 (66/4)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
919 (w)	921 (5)	930 (123/3)	886 (60/1)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
797 (vw)	802 (24)	804 (13/8)	792 (19/5)	$\nu(\text{CC})$
782 (w)		788 (27/0.2)	779 (21/0.1)	$\delta(\text{CCO})$
677 (m)		678 (5/0.1)	587 (2/0.6)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
635 (w)	649 (4)	657 (17/1)	579 (61/2)	$\delta(\text{CO}_2)$
604 (w)		653 (75/0.05)	554 (12/0.5)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
588 (w)	593 (5)	592 (0.3/1)	515 (89/0.03)	$\delta(\text{CF}_3)$
536 (vw)	540 (9)	509 (4/0.5)	471 (25/0.2)	$\delta(\text{CF}_3)$
	443 (8)	446 (38/1)	413 (2/1)	$\delta(\text{CF}_3)$
		237 (3/0.3)	350 (17/1)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CF}_3)$
		199 (24/0.01)	220 (5/0.1)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CF}_3)$
		179 (3/0.1)	216 (0.04/1)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CF}_3)$
	258 (2)	11 (1/0.2)	40 (0.7/0.7)	τ
707 (vs)	691 (100)			} $[\text{AsF}_6]^-$
	423 (3)			
	399 (2)			
	384 (16)			
	371 (9)			
	359 (6)			

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

3.1.5 Trichloressigsäure

3.1.5.1 Bildung von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.11) hergestellt. Die deuterierte Verbindung wurde analog mit DF anstelle von HF hergestellt.



Trichloressigsäure wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im großen Überschuss HF (150 : 1) und AsF_5 (1.5 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure $[\text{H}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$. Beim weiteren Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ löste sich die Trichloressigsäure in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF und des überschüssigen AsF_5 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, welche bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.1.5.2 Röntgenstrukturanalyse

$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Edukts, des $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ -Salzes und der berechneten $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2^+$ -Einheit sind in Tabelle 3.13 aufgelistet. Abbildung 3.26 zeigt die asymmetrische Einheit von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und Abbildung 3.27 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Alle Atome einschließlich der Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Kristallstruktur der Trichloressigsäure wurde 1972 im Arbeitskreis von *Jonsson* gelöst.^[57]

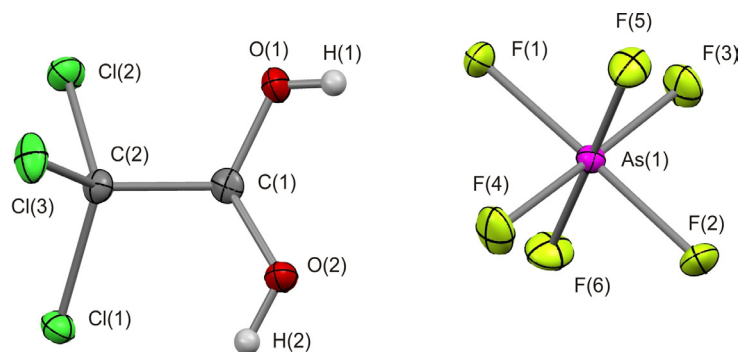


Abbildung 3.26: Asymmetrische Einheit $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

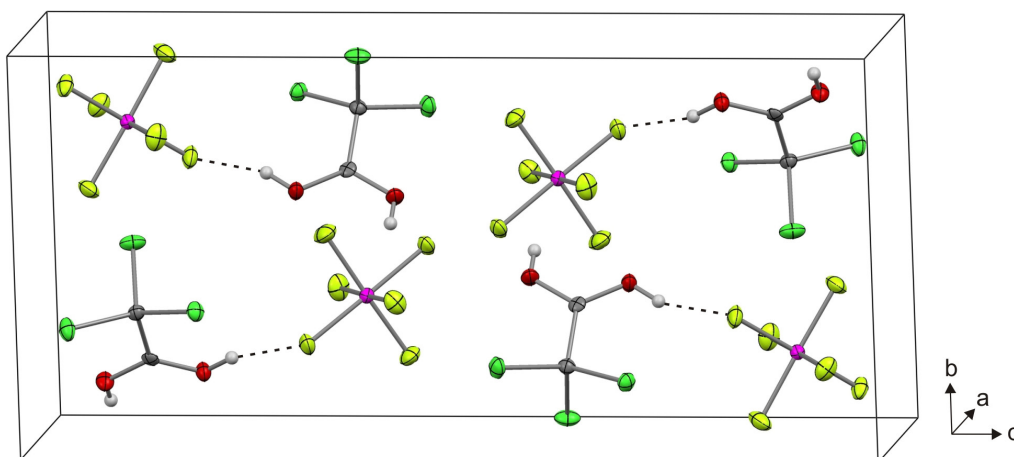


Abbildung 3.27: Kristallpackung von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Eine Diskussion der Struktur des Kations wurde bereits für $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ vorgenommen, daher wird hier darauf verzichtet, da die Geometrieparameter der Kationen beider Salze fast identisch sind.^[39]

Die Struktur des $[\text{AsF}_6]^-$ -Anions ist verzerrt und weicht von der idealen Oktaedersymmetrie ab. Die As–F-Bindungsängen, der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome, sind um ca. 4 – 5 pm länger (174.10(12) und 175.88(12) pm) als die übrigen As–F-Bindungen (von 169.67(12) bis 171.24(13) pm). Die Fluoratome, die an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, befinden sich in *trans*-Position zueinander. Die F–As–F-Winkel liegen bei fast 90°. Das Anion ist daher ein leicht gestrecktes Oktaeder mit annähernder D_{4h} -Symmetrie.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und die berechnete $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2^+$ Einheit

	$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ exp. ^[57]	$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ exp.	$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ C_1 , ber. ^[a]
C(2)–Cl(1)	173.9(4)	175.5(2)	173.5
C(2)–Cl(2)	174.2(4)	175.2(2)	176.3
C(2)–Cl(3)	174.5(4)	176.8(2)	176.4
C(1)–C(2)	153.9(4)	153.1(3)	153.2
C(1)–O(1)	129.0(4)	126.1(2)	126.4
C(1)–O(2)	120.5(4)	126.3(2)	125.7
O(1)–H(1)	100.9(11)	70(2)	99.4
O(1)–H(2)		83(2)	99.8
H(1)⋯F(1a)		185(2)	
H(2)⋯F(2b)		177(3)	
O(1)⋯F(1a)		255.0(2)	
O(2)⋯F(2b)		255.9(2)	
Cl(1)–C(2)–C(1)	109.7(3)	110.13(15)	111.7
Cl(2)–C(2)–C(1)	110.3(2)	111.00(15)	111.2
Cl(3)–C(2)–C(1)	106.9(2)	102.53(13)	105.4
Cl(1)–C(2)–Cl(2)	109.4(2)	110.71(11)	111.5
Cl(1)–C(2)–Cl(3)	109.4(2)	110.96(12)	111.2
Cl(2)–C(2)–Cl(3)	111.0(2)	111.25(12)	105.5
C(2)–C(1)–O(1)	112.9(3)	115.64(18)	118.1
C(2)–C(1)–O(2)	121.2(3)	123.47(19)	122.4
O(1)–C(1)–O(2)	125.9(3)	120.69(19)	119.6
C(1)–O(1)–H(1)	111.1(4)	116(2)	114.3
C(1)–O(2)–H(2)		117.4(18)	117.1
O(1)–H(1)⋯F(1a)		173(3)	
O(2)–H(2)⋯F(2b)		169(3)	

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd); Symmetrieoperationen: a: $x+1, y-1, z$; b: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

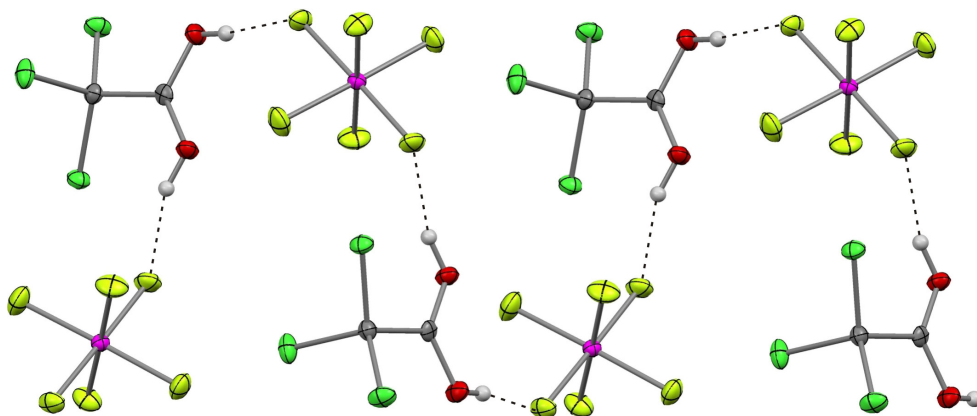


Abbildung 3.28: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Das Hexafluoroantimonat und das Hexafluoroarsenat unterscheiden sich jedoch in der Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen. Im Antimonat bilden sich $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ -Ketten entlang einer Achse.^[39] Im $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ hingegen bilden die Wasserstoffbrücken ein drei dimensionales Netzwerk (Abbildung 3.28).

3.1.5.3 Theoretische Berechnungen

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstrukturen der $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten (A = H, D) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G++(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.29).^[41-44] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Strukturen, sowie deren IR- und Raman-Intensitäten berechnet. Eine Berechnung der freien $[\text{CF}_3\text{F}(\text{OA})_2]^+$ -Kationen führte nur zu bedingt befriedigenden schwingungsspektroskopischen Ergebnissen (siehe 3.1.1.4).

Die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in der Kristallstruktur zu finden sind, werden durch $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten sehr gut wiedergegeben. Durch die Simulation von $\text{C}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ -Wasserstoffbrücken werden die Schwingungsfrequenzen bedeutend besser berechnet als bei den freien $\text{CF}_3\text{F}(\text{OA})_2^+$ Kationen. Die O–H-Streckschwingung weist zum Beispiel nur eine Abweichung von 50 cm^{-1} auf. Insgesamt stimmen die beobachteten und die berechneten Schwingungen der $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten gut überein.

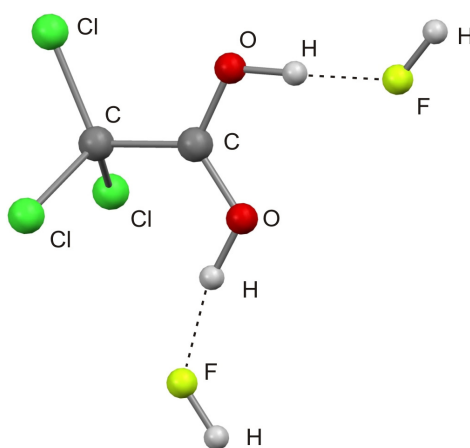


Abbildung 3.29: Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.

3.1.5.4 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sind in Abbildung 3.30 und Abbildung 3.31 dargestellt. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 3.14 und Tabelle 3.15, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ (A = H, D) aufgelistet.

Das Kation besitzt C_1 -Symmetrie, weshalb 21 Grundschnwingungen im Spektrum zu erwarten sind. Für die Zuordnung der Schwingungsbanden werden das Spektrum der Trichloressigsäure und die theoretisch berechneten Schwingungen der $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OA})_2(\text{HF})_2^+$ Einheiten (A = H, D) berücksichtigt.^[58]

Bei der Interpretation der Schwingungsspektren von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ gab es Unterschiede zu den bereits diskutierten Spektren von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$.^[39] Es erfolgt daher eine komplett neue Zuordnung der Banden von 3181 bis 961 cm^{-1} .

Die $\nu_{as}(\text{CCl}_3)$ sind bei 874 und 816 cm^{-1} und die $\nu_s(\text{CCl}_3)$ ist bei 516 cm^{-1} zu beobachten. Weitere Banden bei niedrigeren Wellenzahlen können den Deformationsschwingungen des Kations und den Schwingungen des Anions zugeordnet werden. Die Symmetrie des Anions ist zu D_{4h} erniedrigt und es weist daher sieben Schwingungen auf.

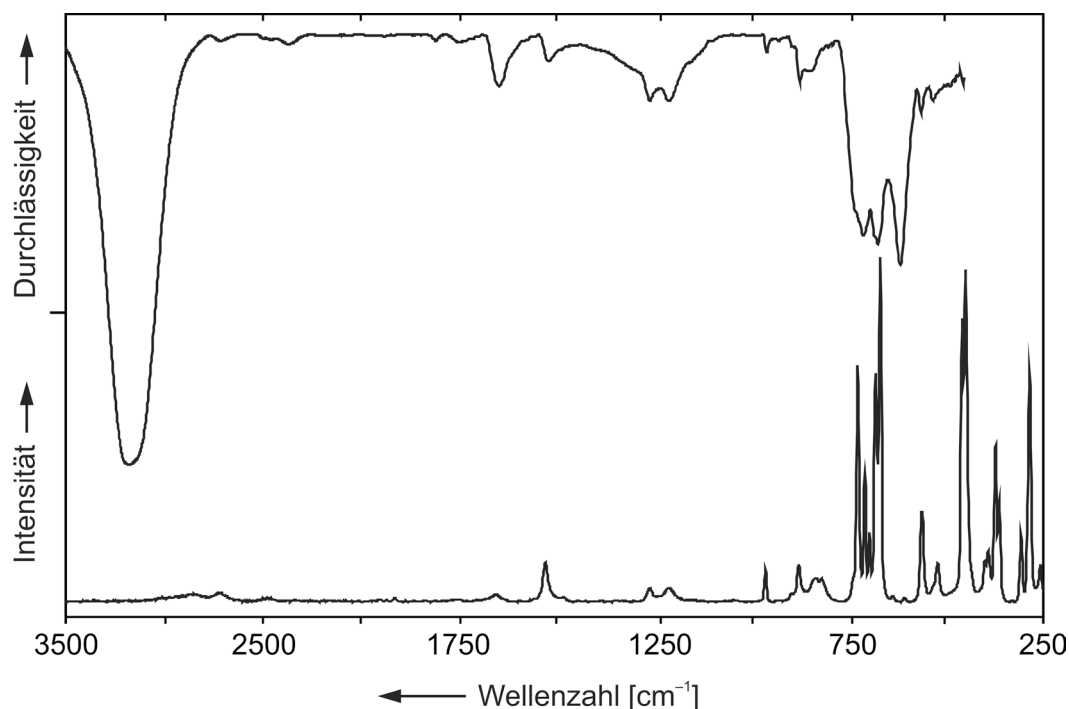


Abbildung 3.30: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.

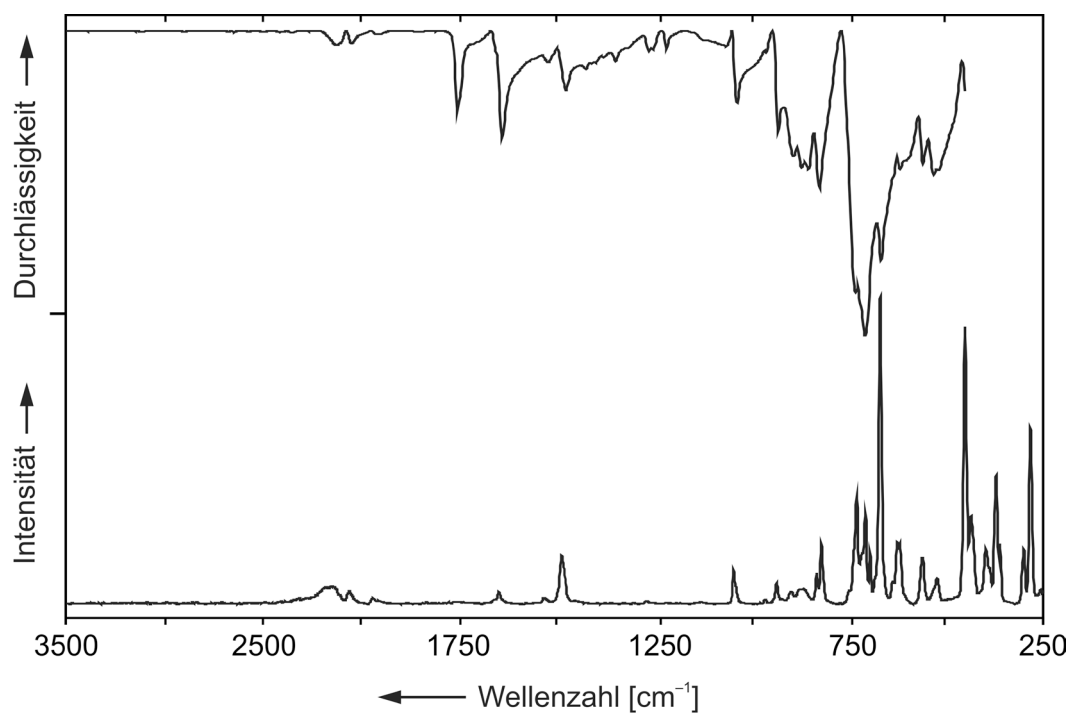


Abbildung 3.31: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$.

Tabelle 3.14: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+$

$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+$	$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	Lit. ^[58]	
3181 (vs,br)		3230 (857/101) 3163 (2061/142)	3620 (323/88) 3392 (293/25)	3100	$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$
				1694	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1640 (w)	1648 (1)	1675 (258/1)	1668 (233/1)		$\nu(\text{CO}_2)$
1513 (vw)	1522 (11)	1532 (180/10)	1536 (279/8)		$\nu(\text{CO}_2)$
				1433	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1255 (w)	1255 (4)	1285 (154/1)	1191 (193/5)	1260	$\delta(\text{COH})_{\text{in plane}}$
1206 (w)	1206 (4)	1220 (340/8)	1174 (103/7)		$\delta(\text{COH})_{\text{in plane}}$
956 (vw)	959 (10)	961 (26/2) 937 (95/0.1)	951 (13/2) 757 (2/0.8)	961	$\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{COH})_{\text{out of plane}}$
871 (vw)	874 (10)	870 (103/3)	860 (102/3)	852	$\nu(\text{CCl}_3)$
837 (vw)	832 (4)	855 (158/2)	613 (43/2)		$\delta(\text{COH})_{\text{out of plane}}$
	816 (4)	799 (0.2/3)	822 (67/5)	837	$\nu(\text{CCl}_3)$
725 (m,sh)	723 (62)	691 (14/6)	619 (60/5)	686	$\delta(\text{CO}_2)$
679 (m,sh)	677 (28)	685 (50/1)	728 (212/2)	456	$\delta(\text{CCO})$
614 (s,br)					
	518 (9)	459 (34/8)	444 (6/11)	433	$\nu(\text{CCl}_3)$
	455 (21)	454 (5/7)	419 (12/3)	400	$\delta(\text{CO}_2/\text{CCl}_3)$
	446 (95)	309 (3/1)	300 (20/1)	327	$\delta(\text{CO}_2/\text{CCl}_3)$
	361 (11)	278 (9/1)	275 (1/2)		$\delta(\text{CO}_2/\text{CCl}_3)$
		278 (0.2/2)	268 (1/2)	284	$\delta(\text{CCl}_3)$
	304 (17)	225 (2/1)	197 (0.3/1)	219	$\delta(\text{CCl}_3)$
	283 (65)	189 (0.2/1)	175 (1/1)		$\delta(\text{CCl}_3)$
	255 (7)	2 (10/0.06)	27 (1/0.4)	210	τ
708 (m)	704 (30)				} $[\text{AsF}_6]^-$
	693 (13)				
672 (m)	665 (100)				
561 (w)	559 (25)				
	397 (5)				
	389 (8)				
	370 (44)				

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.15: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+$

$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$	$[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+$	Zuordnung
IR	Raman	C_1 , ber. ^[a]	C_1 , ber. ^[b]	
2120 (vw)	2128 (4)	2361 (442/46)	2636 (188/42)	$\nu(\text{OD})$
2040 (vw)	2049 (3)	2309 (1093/69)	2469 (160/12)	$\nu(\text{OD})$
1748 (w)				$928+822=1750$
1634 (m)	1642 (4)	1662 (293/1)	1658 (250/1)	$\nu(\text{CO}_2)$
1518 (vw)	1527 (10)			
1471 (w)	1482 (15)	1484 (139/14)	1487 (196/11)	$\nu(\text{CO}_2)$
1258 (vw)				
1214 (vw)				
1033 (w)	1041 (11)	1043 (56/2)	1016 (25/3)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
928 (m)	932 (6)	935 (209/3)	931 (94/4)	$\nu(\text{CC})$
889 (m)	894 (11)	917 (64/2)	886 (33/0.5)	$\delta(\text{COD})_{\text{in plane}}$
867 (m)	863 (14)	863 (46/3)	856 (95/3)	$\nu(\text{CCl}_3)$
850				
	829 (9)			
822 (m)	817 (19)	815 (49/5)	821 (69/5)	$\nu(\text{CCl}_3)$
729 (vs)	727 (31)	734 (116/1)	716 (84/0.8)	$\delta(\text{CCO})$
665 (s)	633 (9)	639 (19/6)	559 (39/5)	$\delta(\text{CO}_2)$
	623 (11)	638 (2/1)	549 (31/3)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
616 (m)	616 (10)	608 (43/0.01)	468 (53/0.6)	$\delta(\text{COD})_{\text{out of plane}}$
529 (m)	521 (7)	456 (40/11)	433 (5/9)	$\nu(\text{CCl}_3)$
	449 (90)	443 (3/3)	407 (13/3)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CCl}_3)$
	434 (10)	305 (3/1)	292 (20/1)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CCl}_3)$
	361 (9)	278 (0.1/2)	273 (1/2)	$\delta(\text{CCl}_3)$
	299 (17)	273 (10/1)	264 (3/2)	$\delta(\text{CO}_2/\text{CCl}_3)$
	282 (42)	223 (2/1)	194 (0.3/1)	$\delta(\text{CCl}_3)$
		187 (0.2/1)	171 (2/1)	$\delta(\text{CCl}_3)$
	255 (5)	2 (10/0.1)	26 (1/0.4)	τ
705 (vs)	704 (16)			} $[\text{AsF}_6]^-$
	692 (10)			
	667 (100)			
557 (m)	559 (15)			
	396 (8)			
	389 (5)			
	370 (35)			

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

3.2 Tricyanomethan (Cyanofom)

Die Synthese und die Eigenschaften von Cyanofom ($\text{HC}(\text{CN})_3$) beschäftigen Chemiker seit über einem Jahrhundert.^[20,59-63] Bereits 1896 versuchte *Schmidtmann* diese Verbindung aus Schwefelsäure und Natriumtricyanomethanid zu synthetisieren.^[59]

Durch Zufügen von Ether erhielt er eine grünliche Flüssigkeit, die durch Einengen orange- bis rotbraun-gefärbte Kristalle ergab. Er führte dies auf die Bildung eines Polymers von Tricyanomethan zurück. *Hantzsch* und *Osswald* konnten 1899 die Ergebnisse größtenteils bestätigen und schlugen Dicyanoketenimin als gleichwertig neben Cyanofom existierendes Tautomer vor (Abbildung 3.32/Abbildung 4.2).^[63]

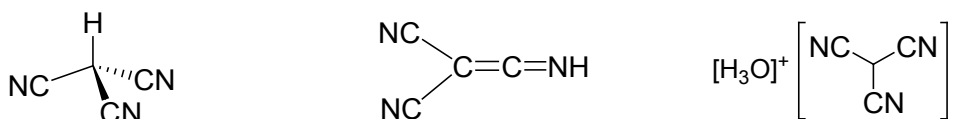


Abbildung 3.32: Strukturen von Cyanofom, Dicyanoketenimin und Oxoniumtricyanomethanid^[20].

Diese Befunde konnten *Fontaine* und *Cox* hingegen nicht reproduzieren und versuchten die Darstellung über einen neuen Reaktionsweg, indem sie Kaliumcyanid und Brommalonsäuredinitril bei -15 °C in Ether umsetzten.^[64] Während *Cox* und *Fontaine* angaben, bei Raumtemperatur stabile Kristalle erhalten zu haben, konnte *Trofimenko* 1963 diese Ergebnisse wiederum nicht bestätigen. Er erhielt einen kristallinen Feststoff, der bei Raumtemperatur polymerisierte.^[61-62] Das Infrarotspektrum deutete seiner Meinung nach auf das Dicyanoketenimin hin. *Dunitz* wiederholte 2010 die oben beschriebenen Experimente und identifizierte die erhaltenen Kristalle als Oxoniumtricyanomethanid (Abbildung 3.32).^[20]

Die Umsetzung von Natriumtricyanomethanid mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran lieferte hingegen ausschließlich Additionsprodukte mit HCl. Somit gelang es bisher nicht, Tricyanomethan in reiner Form darzustellen.^[20]

Tricyanomethan ist mit einem pK_s -Wert von -5.1 , eine sehr starke Säure.^[14,65] *Leito et al.* konnte diese Verbindung in sehr verdünnter Form untersuchen und deren Säurestärke bestimmen und damit auch den 1962 von *Boyd* bestimmten pK_s -Wert bestätigen.

In dieser Arbeit wurden zwei Wege beschrrieben, Tricyanomethan zu synthetisieren. Der eine Weg beschäftigte sich mit der Umsetzung von Alkali- und Erdalkali-Salzen des Tricyanomethans mit wasserfreier HF. Es bildete sich Tricyanomethan, welches NMR- und schwingungsspektroskopisch untersucht werden konnte. Bei Kristallisationsversuchen dieser Ansätze konnte zwar nicht ein für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall von Tricyanomethan gezüchtet werden, aber es gelang die Struktur des NaH_4F_5 aufzuklären. Bislang ist nur eine weitere Kristallstruktur dieses Anions bekannt und zwar das raumtemperaturbestandige KH_4F_5 .^[66] NaH_4F_5 bildet farblose Kristalle, welche bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind (weitere Informationen befinden sich in Kapitel 6).

Der andere Weg befasste sich mit der Synthese von Trimethylsilyltricyanomethan (TMS–TCM) und der anschließenden Umsetzung mit HF analog der Synthese der protonierten Blausäure.^[67-68] Durch die Umsetzung mit HF würde Trimethylsilylfluorid entstehen, welches durch seinen sehr niedrigen Siedepunkt leicht entfernt werden könnte. Der große Vorteil dieser Synthese wäre die Isolierung von Tricyanomethan und die Möglichkeit dieses auch kristallographisch untersuchen zu können. Die Synthese von TMS–TCM analog zur Herstellung von Trimethylsilylcyanid (TMS–CN) gelang jedoch nicht.^[68] Die beginnende Polymerisation des Produktes bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und die Wahl des Lösungsmittels bereiten bei dieser Reaktion große Schwierigkeiten. Anstatt des erwünschten TMS–TCM konnten mehrmals Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel beobachtet werden.

3.2.1.1 Bildung von $\text{HC}(\text{CN})_3$

Calciumtricyanomethanid, hergestellt nach Literaturvorschrift, wurde mit HF gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (3.12) umgesetzt.^[62,69-71]



Das Calciumtricyanomethanid wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurde in großem überschuss HF kondensiert. Die Reaktion wurde für 10 min bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, bis eine klare farblose Lösung vorlag. Nach langsamem Entfernen von HF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ blieb ein farbloser Rückstand im Reaktor zurück. Das Gemisch ist bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig und ändert die Farbe bei beginnender Zersetzung zu gelb und wird bei weiterer Erwärmung tiefrot. Das Gemisch besteht aus $\text{HC}(\text{CN})_3$ und $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$. Die deuterierte Verbindung wurde analog mit DF anstelle von HF hergestellt.

3.2.1.2 NMR-Spektren

Von der Umsetzung von $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ mit HF wurden NMR-Spektren bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ und SO_2 als Lösungsmittel gemessen. Es wurden ^1H -, ^{13}C - (^1H -gekoppelt und -entkoppelt), ^{14}N - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Als externer Standard wurde eine d^6 -Aceton/ CFCl_3 /Nitromethan-Mischung (3 : 1 : 1) eingesetzt.

^1H -NMR-Spektrum

In Abbildung 3.33 ist das ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung abgebildet. Das Singulett bei 6.68 ppm gehört zum $[\text{HF}_2]^-$ des Nebenprodukts $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$. Das Proton des Tricyanomethans ist bei 5.79 ppm zu beobachten. Die starke Verschiebung ins Tieffeld deckt sich mit der hohen Acidität des Protons ($pK_s = -5.1$).^[14,65] Die weiteren Signale gehören zu den eingesetzten Standards Nitromethan (4.41 ppm) und d^6 -Aceton (2.04 ppm).

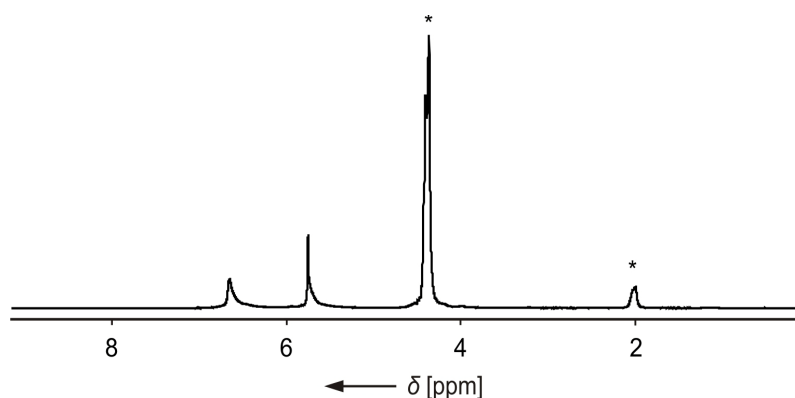


Abbildung 3.33: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ und HF (* Signale der externen Standards: d^6 -Aceton und Nitromethan).

^{13}C -NMR-Spektren

Von der Probe wurden zwei ^{13}C -NMR-Spektren gemessen, ^1H -gekoppelt und ^1H -entkoppelt (Abbildung 3.34). Das Singulett bei 106.10 ppm ist den Kohlenstoffatomen der drei äquivalenten ($\text{C}\equiv\text{N}$)-Gruppen zuzuordnen. Dieses Signal ist um ca. 15 ppm gegenüber dem Tricyanomethanid-Ion ins Hochfeld verschoben (121.97 ppm).^[72] Das Duplett im ^1H -gekoppelten Spektrum bei 16.91 ppm ist ein Beweis dafür, dass das Proton an dem zentralen Kohlenstoff gebunden ist ($^1J_{\text{CH}} = 147\text{ Hz}$). Im $\text{C}(\text{CN})_3^-$ liegt dieses Signal bei 6.72 ppm.^[72]

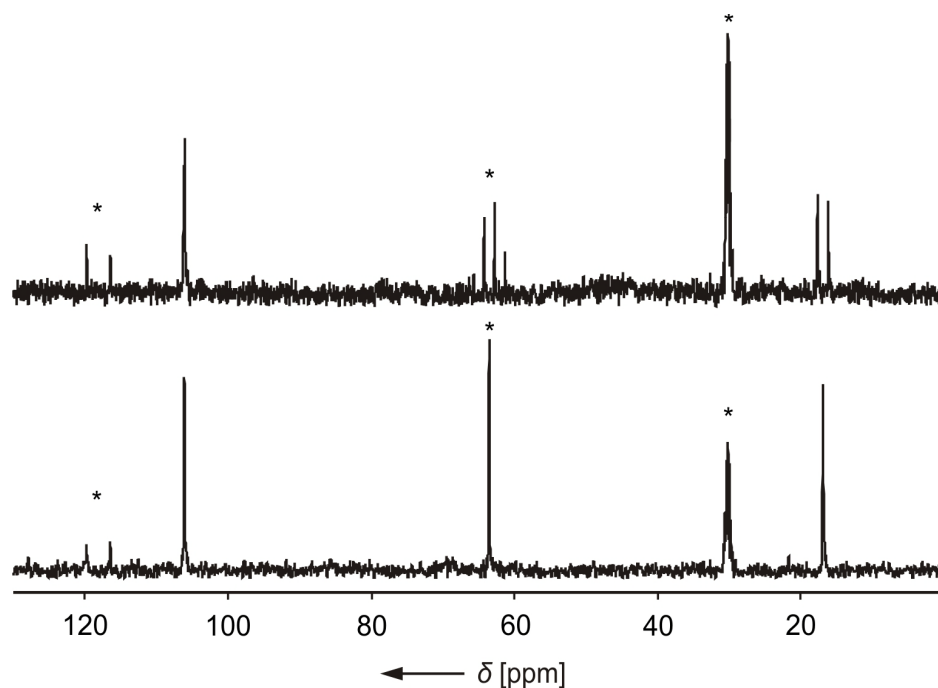


Abbildung 3.34: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (oben: ^1H -gekoppelt, unten: ^1H -entkoppelt, * Signale der externen Standards: d^6 -Aceton, CFCl_3 und Nitromethan).

^{19}F -NMR-Spektrum

Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett, das dem Nebenprodukt $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$ zugeordnet werden kann. Eine mögliche Addition von HF an eine oder mehrere Cyanogruppen des $\text{HC}(\text{CN})_3$ kann ausgeschlossen werden.

^{14}N -NMR-Spektrum

Im ^{14}N -NMR-Spektrum ist ein breites Singulett bei -127.1 ppm zu beobachten, das auf den Stickstoff der Cyanogruppen zurückzuführen ist. Bei $\text{C}(\text{CN})_3^-$ findet man diese Signal bei 124 ppm.^[72] Eine Protonierung einer der Cyanogruppen ist daher unwahrscheinlich, da in diesem Fall ein weiteres Signal im Bereich von ungefähr -300 ppm zu erwarten wäre.

3.2.1.3 Theoretische Berechnungen

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstrukturen des $AC(CN)_3$ ($A = H, D$) und des Isomers $C(CN)_2CNH$ wurden mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.35).^[41-43] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Strukturen, sowie deren IR- und Raman-Intensitäten berechnet. Dicyanoketenimin hat eine um 5.7 kJ/mol höhere Energie als das Cyanoform. Das ist im Einklang mit anderen literaturbekannten Berechnungen auf DFT-Level.^[73]

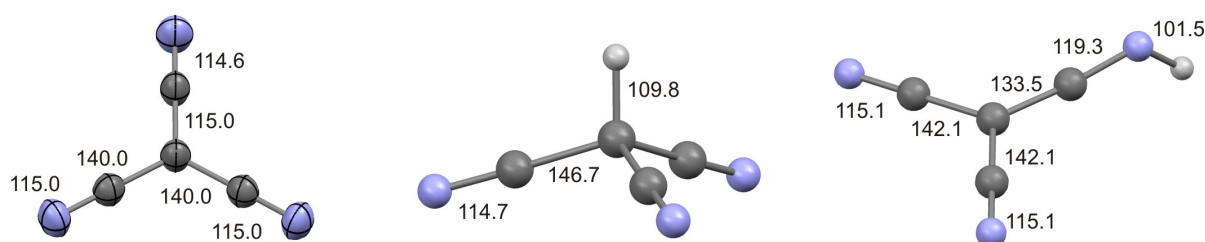


Abbildung 3.35: links: Struktur von $C(CN)_3^-$ in $Ca(C(CN)_3)_2$, mittig: berechnete Struktur von $HC(CN)_3$, rechts: berechnete Struktur von $C(CN)_2CNH$.

3.2.1.4 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von $HC(CN)_3$ und das Raman-Spektrum von $DC(CN)_3$ werden in Abbildung 3.36 wiedergegeben. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen von $AC(CN)_3$ ($A = H, D$) und dem Edukt in Tabelle 3.16 aufgelistet. Das berechnete freie $AC(CN)_3$ besitzt C_{3v} -Symmetrie. Die experimentellen Befunde zeigen jedoch, dass die Entartung einiger Schwingungen aufgehoben ist und das $AC(CN)_3$ im Festkörper somit eine niedrigere Symmetrie besitzt. Die Raman-Spektren von $HC(CN)_3$ und $DC(CN)_3$ belegen, dass das Tricyanomethan in der Cyanoform vorliegt.

Das entstandene Nebenprodukt $Ca(HF_2)_2$ störte die NMR- und schwingungsspektroskopische Auswertung der Spektren nicht, da alle Schwingungen von $Ca(HF_2)_2$ Raman-inaktiv sind. Im IR dagegen überlagern die starken Schwingungsbanden des $[HF_2]^-$ zum Teil die Banden von $HC(CN)_3$.

Tabelle 3.16: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{HC}(\text{CN})_3$ und $\text{DC}(\text{CN})_3$

IR	$\text{HC}(\text{CN})_3$		$\text{DC}(\text{CN})_3$		Ca($\text{C}(\text{CN})_3$) ₂ exp.	Zuordnung
	Raman	C_{3v} , ber. ^[a]	Raman	C_{3v} , ber. ^[a]		
2915 (s)						$\nu(\text{CH})$
2886 (m)	2885 (38)	2922 (14/57)				$\nu(\text{CH})$
2310 (vw)	2287 (100)	2316 (0.1/100)	2286 (100)	2316 (0.1/100)	2244	$\nu_s(\text{CN})$
2212 (vw)	2259 (7)	2310 (2/40)	2319 (13)	2310 (2/42)	2188	$\nu_{as}(\text{CN})$
			2126 (66)	2145 (4/30)		$\nu(\text{CD})$
1349 (w)	1259 (3)	1232 (6/4)			1265	$\delta(\text{CCH})$
1248 (vw)	1253 (5)				1256	$\delta(\text{CCH})$
1025 (s)	1022 (7)	1002 (32/2)	1116 (6)	1098 (30/2)	1045	$\nu_{as}(\text{CC})$
1006 (m)			861 (10)			$\delta(\text{CCD})$
918 (w)			849 (15)	831 (6/0.1)		$\delta(\text{CCD})$
829 (s)	825 (24)	813 (4/4)	806 (27)	794 (4/5)	683	$\nu_s(\text{CC})$
	575 (7)		570 (15)			$\delta(\text{CCC})$
569 (vs)	567 (16)	559 (0.1/2)	561 (7)	559 (0.1/2)		$\delta(\text{C}(\text{CN})_3)$
		556 (1/3)		556 (1/3)		$\omega(\text{C}(\text{CN})_3)$
		345 (0/0)		345 (0/0)		$\tau(\text{C}(\text{CN})_3)$
	347 (45)	345 (0.5/2)	339 (67)	336 (0.6/2)		$\delta(\text{C}(\text{CN})_3)$
		160 (23/1)		159 (23/1)		$\omega(\text{C}(\text{CN})_3)$
		126 (14/4)		126 (14/4)		$\delta(\text{C}(\text{CN})_3)$

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.96 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in %.

Die (C–H)-Valenzschwingung ist bei 2885 cm^{-1} zu beobachten. Durch die Deuterierung verschiebt sich die Schwingung nach 2126 cm^{-1} , was zu einem Frequenzverhältnis $\nu(\text{CH})/\nu(\text{CD})$ von 1.36 führt, welches gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 1.41 übereinstimmt.

Bei 2212 und 2310 cm^{-1} treten die $\nu(\text{CN})$ als intensivste Schwingungen auf und sind im Vergleich zum Edukt um ca. 80 cm^{-1} blauverschoben. Die (C–C)-Valenzschwingung ist von 1265 cm^{-1} nach 1022 cm^{-1} um ca. 240 cm^{-1} rotverschoben. Das lässt auf eine Verkürzung der C≡N-Bindung und eine Schwächung der C–C-Bindung schließen. Durch das Proton im $\text{HC}(\text{CN})_3$ wird das freie Elektronenpaar des $\text{C}(\text{CN})_3^-$ gebunden, was die geometrischen Veränderungen sehr gut erklärt. Theoretische Berechnungen der Geometrie des Anions und des Tricyanomethans bestätigen diese Beobachtungen (Abbildung 3.35).

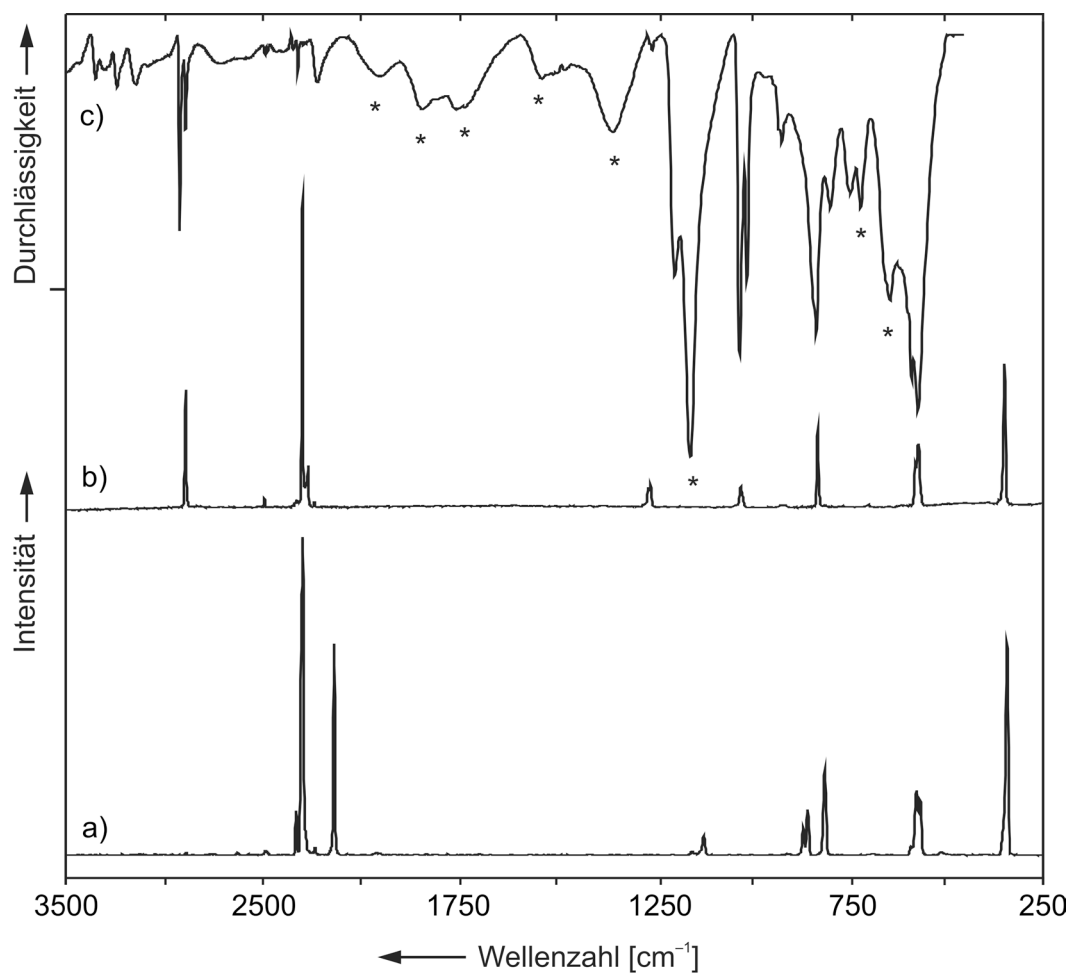


Abbildung 3.36: Schwingungsspektren der Umsetzung von $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ mit HF: b) Raman-Spektrum, c) IR Spektrum; und von der Umsetzung von $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ mit DF: a) Raman-Spektrum (* Schwingungsbanden von $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$).

3.3 Die strukturelle Vielfalt von Fluorogermanaten

Es sind nur wenige binäre Verbindungen bekannt, die ausschließlich Germanium und Fluor enthalten. Das GeF_4 , mit Ge–F-Abständen von 166.07(6) pm, wurde von *Hoppe* untersucht.^[74] Dieses ist isotyp mit SiF_4 und besteht aus nicht vernetzten Tetraedern. Das GeF_2 wurde 1966 von *Trotter et al.* beschrieben.^[75]

Es sind noch zwei gemischt valente Strukturen der binären Germaniumfluoride bekannt. Zum einen das Ge_5F_{12} , in welchem $[\text{Ge}_4\text{F}_6]^{2+}$ -Schichten über $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder verbunden sind, und zum anderen das Ge_7F_{16} , in der $[\text{Ge}_6\text{F}_{10}]^{2+}$ -Schichten vorliegen, welche auch über $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder verbrückt sind.^[76-77]

Die Struktureinheit des $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeders ist in der Literatur wohl bekannt. Bereits 1939 wurden die Kristallstrukturen von Fluorogermanaten in Form von $[\text{NH}_4]_2^+[\text{GeF}_6]^{2-}$ und $\text{K}_2^+[\text{GeF}_6]^{2-}$ von *Hoard* und *Vincent* beschrieben.^[78] Das monomere Hexafluorogermanat-anion wurde dabei als schwach verzerrtes Oktaeder beschrieben. Das $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Anion wurde schwingungsspektroskopisch von *Griffiths* im Jahr 1964 untersucht, wobei er die von *Hoard* und *Vincent* gefundene Struktur des Anions bestätigte.^[79] Nur drei Jahre später stieß *Clark* bei einer Elementaranalyse einer Tetraphenylarsonium-Fluorogermanatverbindung auf ein Ge-F-Verhältnis von 1 : 5, woraufhin er eine polymere Struktur des Anions vermutete.^[80] Diese Vermutung wurde 1976 von *Christe* durch seine Arbeit zum Dioxygenylpentafluorogermanat $[\text{O}_2]^+[\text{GeF}_5]^-$ gestützt.^[81] Er fand ein deutlich komplexeres Ramanspektrum, als es bei einem regulären $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder zu erwarten gewesen wäre. *Mallouk* und *Bartlett* konnten 1984 mittels einer Röntgenstrukturanalyse von $[\text{XeF}_5]^+[\text{GeF}_5]^-$ und $[\text{ClO}_2]^+[\text{GeF}_5]^-$ die ersten polymeren Fluorogermanate bestätigen.^[21] Bei beiden handelt es sich um eine Kettenstruktur, in der $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder über Ecken miteinander verknüpft sind. Bei $[\text{ClO}_2]^+[\text{GeF}_5]^-$ liegt eine *cis*- und bei $[\text{XeF}_5]^+[\text{GeF}_5]^-$ eine *trans*-Verknüpfung vor. *Mallouk* und *Bartlett* schließen aus ihren Ergebnissen, dass auch bei den $[\text{SF}_3]^+$ -, $[\text{NO}_2]^+$ - und $[\text{NF}_4]^+$ -Salzen polymere Strukturen vorhanden sein müssten.

Es wurde viel darüber diskutiert, ob ein monomeres $[\text{GeF}_5]^-$ -Anion analog zu $[\text{SiF}_5]^-$ existiert. In $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^-$, welches erstmalig von *Wharf* und *Onyszchuk* synthetisiert wurde, wird das Anion schwingungsspektroskopisch auf Basis einer D_{3h} -Symmetrie durch den Vergleich mit anderen MX_5 -Verbindungen zugeordnet.^[21,82] Ein eindeutiger Beweis, dass in dieser Struktur $[\text{GeF}_5]^-$ als Monomer vorliegt, konnte aber nicht erbracht werden, da von dieser Struktur keine kristallographischen Daten, sondern nur Schwingungsspektren vorliegen.

Eine Fünffach-Koordination eines Ge(IV)-Atoms kann aber in der Tat durch große Liganden erreicht werden und wurde von *Brauer* in Tetramethylammonium-difluor-tris(trifluormethyl)germanat gefunden.^[83] Das Anion ist eine trigonale Bipyramide, in der die drei CF₃-Gruppen in der Äquatorialebene liegen und die zwei Fluor-Atome die axialen Positionen einnehmen.

Kondensierte MF₆-Oktaeder, welche über Ecken miteinander verknüpft sind, sind gerade im Bereich der Supersäurechemie wohl bekannt. Bei den Fluoroarsenaten ist es zwar nur das [As₂F₁₁]⁻, aber bei den Fluoroantimonaten wurden die Anionen des Typs [Sb_xF_{5x+1}]⁻ (x = 1 – 4) mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Doch können Oktaeder nicht nur linear miteinander verbunden werden, sondern auch Ringe bilden. *Vierer-Ringe*^[84] binärer Pentafluoride der Form M₄F₂₀ sind z.B. von Tantal^[85-86], Niob^[86], Ruthenium^[87-88], Platin^[89] und Vanadium^[90] bekannt.

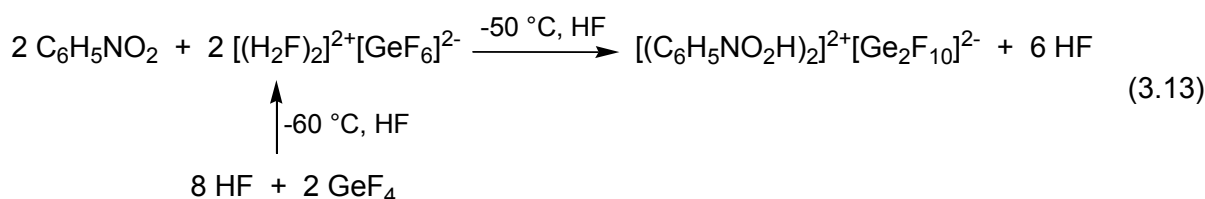
Eine dimere Einheit mit einer Kantenverknüpfung zweier Oktaeder war bisher hauptsächlich aus dem Bereich der binären Übergangsmetallhalogenide bekannt, wenn das Halogenid Chlor, Brom oder Iod ist. Beispiele hierfür wären Nb₂Cl₁₀, Ta₂Br₁₀ oder [Ti₂Cl₁₀]²⁻.^[91] Nur sehr wenige binäre Metallfluoride sind dagegen kristallographisch untersucht worden. [Al₂F₁₀]⁴⁻ und [Ti₂F₁₀]⁴⁻ konnten 2000 sowie 2001 von *Tang* und *Dadachov* als Piperazinium-Salze synthetisiert werden (d(Al...Al) = 296.0(1) pm, d(Ti...Ti) = 280.7(1)).^[92-93] *Becker* konnte 1996 erstmalig das isoelektronische [Sb₂F₁₀]⁴⁻ strukturell untersuchen, in welchem aber die [SbF₅]²⁻-Untereinheiten nur sehr schwach aneinander gebunden sind.^[94] Die Sb–F-Abstände zu den verbrückenden Fluoratomen betragen 199.2(2) und 296.7(2) pm, der Sb...Sb-Abstand 418.6(1) pm.

3.3.1 Umsetzung von HF/GeF₄ mit Nitroaromaten

Die Protonierung von Nitrobenzol ($pK_{\text{BH}^+} = -12.14$) erfolgte primär, um die Säurestärke des Systems HF/GeF₄ zu testen.^[11] Analog zu dieser Reaktion wurde auch 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) umgesetzt, welches einen pK_{BH^+} -Wert von -15.60 hat.^[11] Wie schon bei Götz beschrieben, ist die Protonierung von C₆H₅NO₂ mit den Systemen HF/AsF₅ und HF/SbF₅ möglich.^[95] Auch das System HF/GeF₄ ist stark genug, um C₆H₅NO₂ zu protonieren, es konnte aber kein Salz des protonierten TNT isoliert werden. Eine Protonierung von TNT gelang bisher nur mit dem stärksten bekannten supersauren System HF/SbF₅.^[96]

3.3.1.1 Umsetzung von C₆H₅NO₂ mit HF/GeF₄

$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.13) synthetisiert.



Nitrobenzol wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und GeF₄ (2.0 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure $[(\text{H}_2\text{F})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$. Bei weiterem Erwärmen auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ löste sich das Nitrobenzol in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h und bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h bildeten sich gelbe Kristalle von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$, welche bis $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.3.1.2 Umsetzung von 2,4,6-Trinitrotoluol mit HF/GeF₄

TNT wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und GeF₄ (2.0 : 1) dazu kondensiert. Das TNT löste sich bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ in der supersauren Lösung. Nach langsamem Entfernen der flüchtigen Verbindungen bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$

für 16 h und bei -60 °C für 24 h blieb ein farbloser Feststoff im Reaktor zurück, der sich mittels Raman-Spektroskopie als das Edukt identifizieren ließ. Das System HF/GeF₄ konnte TNT nicht protonieren. GeF₄ wurde mit dem Lösungsmittel HF ebenfalls entfernt.

3.3.1.3 Röntgenstrukturanalyse von $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$

$[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$ sind zusammen mit den berechneten Strukturdaten der $[Ge_2F_{10}]^{2-}$ -Einheit in Tabelle 3.17 aufgelistet.

Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome am Sauerstoff, wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome des Benzolrings wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit von $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$ besteht aus einem $[C_6H_5NO_2H]^+$ -Kation und einem halben $[Ge_2F_{10}]^{2-}$ -Anion, welches ein Inversionszentrum auf der Mitte der gemeinsamen Kante besitzt (Abbildung 3.37 und Abbildung 3.38). Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung ist in Abbildung 3.39 dargestellt.

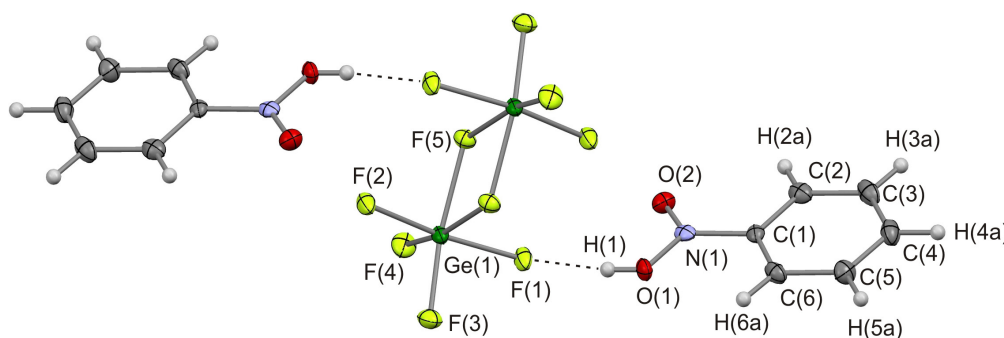
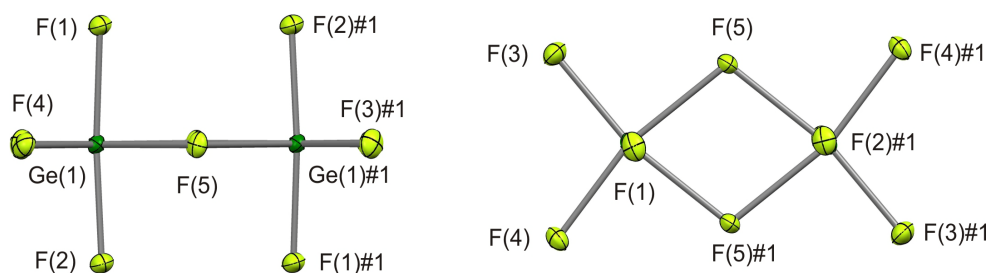


Abbildung 3.37: Struktur von $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$, Beschriftung der asymmetrischen Einheit (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Götz untersuchte Nitrobenzol schon mit den Systemen HF/AsF₅ und HF/SbF₅. Hierbei gelang die Isolierung von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$ und $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$. In beiden Fällen wurde das Nitrobenzol hemiprotoniert, d.h. zwei Nitrobenzolkoleküle teilen sich ein acids Proton.^[95,97] Bei $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$ liegt dagegen eine vollständige Protonierung vor.

Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$ und des berechneten $[Ge_2F_{10}]^{2-}$

$[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$		$[Ge_2F_{10}]^{2-}$	
exp.		D_{2h} , ber. ^[a]	
O(1)–N(1)	132.0(3)	Ge(1)–F(4)	172.47(17)
O(1)–H(1)	75(4)	Ge(1)–F(2)	173.36(15)
O(2)–N(1)	119.7(3)	Ge(1)–F(3)	173.76(16)
N(1)–C(1)	142.8(3)	Ge(1)–F(1)	179.20(15)
C(1)–C(5)	138.3(4)	Ge(1)–F(5)	192.01(16)
C(1)–C(2)	140.3(4)	Ge(1)–F(5)#1	194.48(16)
C(2)–C(3)	137.4(4)	Ge(1)–Ge(1)#1	308.11(5)
C(3)–C(6)	139.7(4)		
C(4)–C(6)	138.3(4)	F(4)–Ge(1)–F(2)	95.18(8)
C(4)–C(5)	138.6(4)	F(4)–Ge(1)–F(3)	101.46(8)
		F(2)–Ge(1)–F(3)	92.92(8)
N(1)–O(1)–H(1)	113(3)	F(4)–Ge(1)–F(1)	91.53(8)
O(2)–N(1)–O(1)	121.5(2)	F(2)–Ge(1)–F(1)	171.80(7)
O(2)–N(1)–C(1)	124.2(2)	F(3)–Ge(1)–F(1)	90.35(8)
O(1)–N(1)–C(1)	114.3(2)	F(4)–Ge(1)–F(5)	92.44(8)
C(5)–C(1)–C(2)	123.7(3)	F(2)–Ge(1)–F(5)	87.93(7)
C(5)–C(1)–N(1)	119.9(2)	F(1)–Ge(1)–F(5)	87.08(7)
C(2)–C(1)–N(1)	116.4(3)	F(2)–Ge(1)–F(5)#1	87.26(7)
C(3)–C(2)–C(1)	117.4(3)	F(3)–Ge(1)–F(5)#1	91.73(8)
C(2)–C(3)–C(6)	120.1(3)	F(1)–Ge(1)–F(5)#1	85.13(7)
C(6)–C(4)–C(5)	120.2(3)	F(5)–Ge(1)–F(5)#1	74.27(8)
C(1)–C(5)–C(4)	117.5(3)	Ge(1)–F(5)–Ge(1)#1	105.73(8)
C(4)–C(6)–C(3)	121.2(3)		
H(1)⋯F(1)	176(4)		
O(1)⋯F(1)	249.8(3)		
O(1)–H(1)⋯F(1)	173(4)		

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); Symmetrieoperation: #1: $-x, -y, -z$.Abbildung 3.38: Struktur des $[Ge_2F_{10}]^{2-}$ -Anions (Symmetrieoperation: #1: $-x, -y, -z$).

Die N=O-Doppelbindung ist mit einer Länge von 199.7(3) pm fast gleich lang wie bei der hemiprotonierten Spezies (120.6(3) pm). Die N–O-Einfachbindung ist mit einer Länge von 132.0(3) pm wie zu erwarten um ca. 4 pm verlängert. Ansonsten weist das Kation gegenüber der hemiprotonierten Spezies keine weiteren strukturellen Besonderheiten auf.

Sehr interessant an dieser Verbindung ist jedoch das Anion. Das $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Ion war bisher unbekannt. Es bildet sich nicht wie zuerst erwartet der $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder, sondern es liegen in dieser Struktur zwei kantenverknüpfte Oktaeder vor (Abbildung 3.38). In der Mitte dieses Anions befindet sich ein Inversionszentrum. Aufgrund der starken Spannungen im $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ ist diese Einheit stark verzerrt. Die längsten Ge–F-Bindungsabstände sind mit 192.01(16) und 194.48(16) pm die Bindungen zu den verbrückenden Fluoratomen. Diese sind damit um über 20 pm länger als der kürzeste Ge–F-Bindungsabstand (172.47(17) pm) in dieser Struktur. Verlängert ist auch die Ge–F-Bindung des axialen Fluoratoms, welches an der Wasserstoffbrückenbindung zum $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}]^+$ beteiligt ist. Es liegt eine starke, fast lineare Wasserstoffbrücke mit einem $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abstand von nur 249.8(3) pm vor.

In dieser Struktur beträgt der $\text{Ge}\cdots\text{Ge}$ -Abstand 308.11(5) pm, was mit den Abständen der vergleichbaren Zentralatome von $[\text{AlF}_5]_2^{4-}$ und $[\text{TiF}_5]_2^{4-}$ im Einklang ist ($(\text{Al}\cdots\text{Al}) = 296.0(1)$ pm, $\text{Ti}\cdots\text{Ti} = 280.7(1)$).^[92-93]

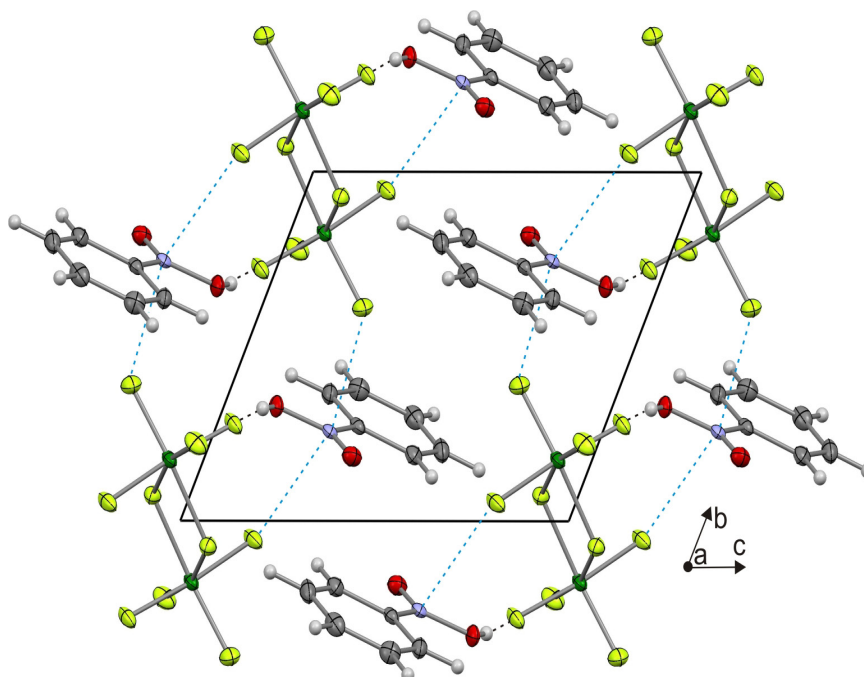


Abbildung 3.39: Kristallpackung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ mit interionischen Kontakten entlang der *a*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Die F–Ge–F-Winkel des $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ weichen ebenfalls deutlich von den idealen 90° eines Oktaeders ab. Die Verzerrung kommt durch das Herausrücken des Zentralatoms aus der

Polyedermite zustande. Die Abweichung ist mit $74.27(8)^\circ$ am stärksten beim $F(5)\text{--Ge}(1)\text{--F}(5)\#1$ -Winkel, an dem die verbrückenden Fluoratome beteiligt sind. Die größte Aufweitung befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite beim $F(4)\text{--Ge}(1)\text{--F}(3)$ -Winkel mit $101.46(8)^\circ$. Die Verzerrung wird zusätzlich durch die Koordination von $F(2)$ zum positiven Stickstoff der $\text{NO}(\text{OH})$ -Gruppe verstärkt (Abbildung 3.40). Diese Koordination wurde auch von Götz bei $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2\text{H}]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) beobachtet. Bei $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ bildet das Anion eine Wasserstoffbrückenbindung aus und koordiniert zusätzlich mit einem zweiten Fluoratom zum elektronenarmen Stickstoffatom der $\text{NO}(\text{OH})$ -Gruppe. Die zweite Koordination auf der Gegenseite erfolgt durch ein anderes $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion. Durch diese Kontakte werden $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Stränge entlang der b -Achse gebildet (Abbildung 3.39).

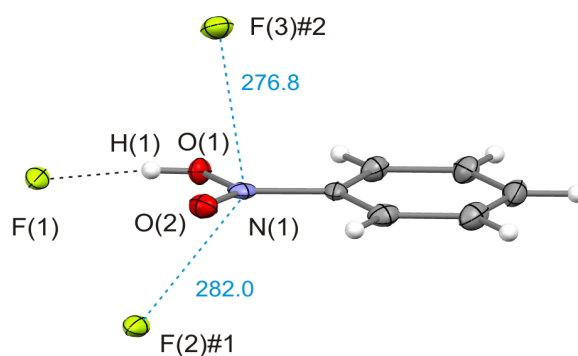


Abbildung 3.40: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}]^+$ mit interionischen Kontakten (thermische Auslenkungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrieeoperationen: #1: $-x, -y, -z$, #2: $-x, 1-y, -z$).

3.3.1.4 Theoretische Berechnungen von $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstruktur von $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ (D_{2h} -Symmetrie) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.41).^[41-43] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Struktur, sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet.

Die geometrischen Parameter der optimierten Struktur sind in Tabelle 3.17 aufgelistet. Man kann erkennen, dass das berechnete Anion in sehr guter Übereinstimmung mit der Geometrie des Anions in der Kristallstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ ist.

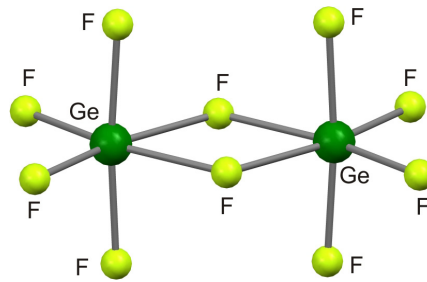


Abbildung 3.41: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$.

3.3.1.5 Schwingungsspektren

Das Kation weist im Verhältnis zum Anion in dieser Verbindung eine sehr starke Raman-Aktivität auf. Daher wird das $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion erst in Kapitel 3.2.2 schwingungsspektroskopisch näher betrachtet und diskutiert und hier hauptsächlich auf das Kation eingegangen.

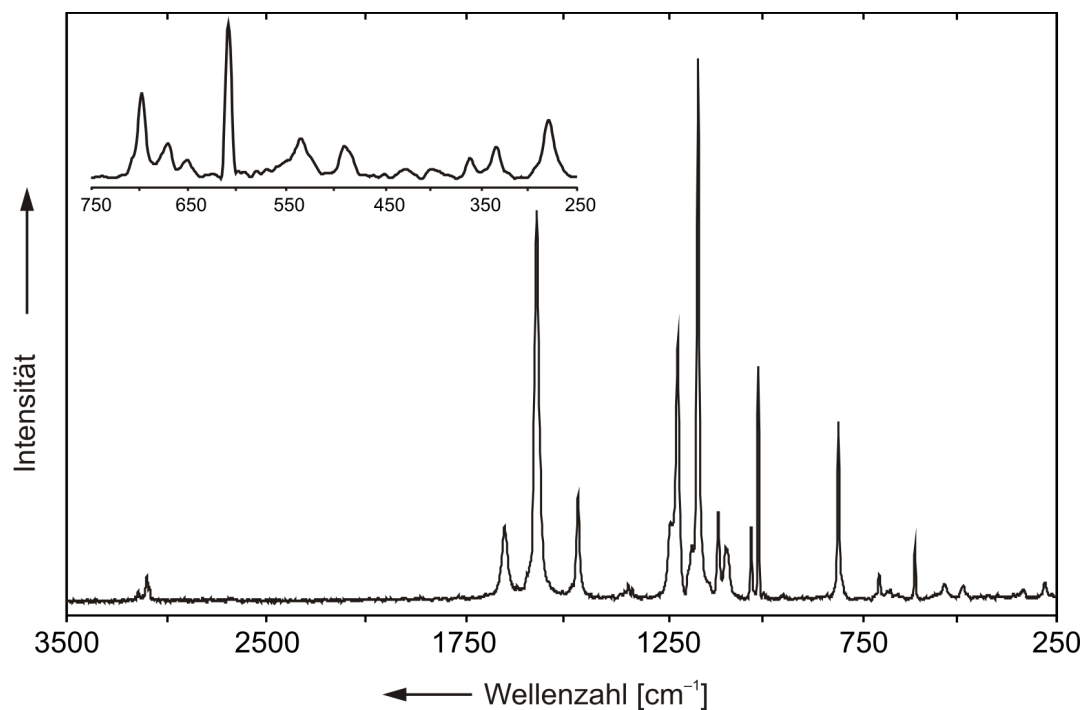


Abbildung 3.42: Raman-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$.

Tabelle 3.18: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ Raman	Zuordnung	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ Raman	Zuordnung
3138 (2)	$\nu(\text{CH})$	1004 (43)	$\delta(\text{CCC})$
3094 (5)	$\nu(\text{CH})$	828 (1)	$\delta(\text{CCH})_{\text{out of plane}}$
1644 (12)	$\nu(\text{N}=\text{O})$	801 (33)	$\delta(\text{ONO})$
1563 (71)	$\nu(\text{CC})$	670 (2)	$\delta(\text{CNO})_{\text{out of plane}}$
1459 (18)	$\delta(\text{CCH})_{\text{in plane}}$	651 (1)	$\delta(\text{CCC})_{\text{in plane}}$
1333 (1)	$\nu(\text{CC})$	533 (3)	$\delta(\text{CNO})_{\text{in plane}}$
1322 (1)	$\delta(\text{CCH})_{\text{in plane}}$	279 (3)	$\delta(\text{CCN})_{\text{in plane}}$
1207 (60)	$\delta(\text{CCH})_{\text{in plane}}$	698 (5)	} $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$
1170 (6)	$\delta(\text{CCH})_{\text{in plane}}$	608 (10)	
1156 (100)	$\nu(\text{CN})$	489 (2)	
1105 (15)	$\delta(\text{CCH})$	360 (1)	
1086 (6)	$\delta(\text{CCH})$	333 (2)	
1022 (13)	$\nu(\text{N}-\text{O})$		

Raman-Aktivität in %.

Das Raman-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ ist in Abbildung 3.42 wiedergegeben. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 3.18 aufgelistet.

Die (O–H)–Streckschwingung kann im Raman-Spektrum nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die starke O–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindung, die in $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ zu finden ist und zu einer Schwächung der Aktivität führt. Die Spektren zeigen zwei sehr unterschiedliche NO-Streckschwingungen, die $\nu(\text{N}=\text{O})$ ist bei 1644 cm^{-1} zu finden und die $\nu(\text{N}-\text{O})$ bei 1022 cm^{-1} . Im Vergleich zum unprotonierten Nitrobenzol ist die Schwingung der N=O-Doppelbindung daher blau- und die der N–O-Einfachbindung stark rotverschoben ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$: $\nu(\text{N}=\text{O}) = 1525 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}-\text{O}) = 1346 \text{ cm}^{-1}$), was ein guter Beweis für die erfolgreiche Protonierung des Nitrobenzols darstellt.

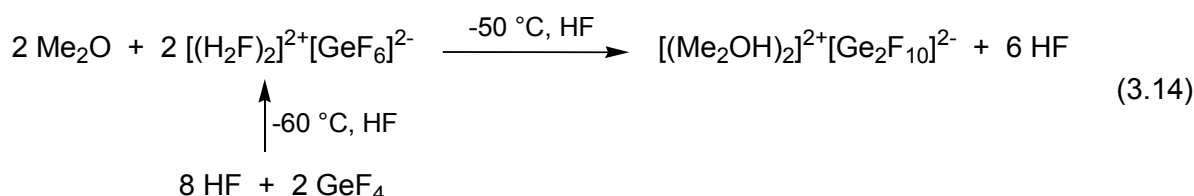
Die restlichen beobachteten Linien und Aktivitäten stimmen sehr gut mit denen der hemiprotonierten Spezies überein.^[95]

Die Linien bei 698, 608, 489, 360 und 333 cm^{-1} werden dem Anion zugeordnet, auf welches in Kapitel 3.3.2.3 näher eingegangen wird.

3.3.2 $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

3.3.2.1 Bildung von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

$[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.14) synthetisiert.



Dimethylether wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und GeF_4 (2.0/1.0/0.5 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure $[(\text{H}_2\text{F})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$. Bei weiterem Erwärmen auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ löste sich der Dimethylether in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF und, je nach Ansatz, überschüssigem GeF_4 oder Me_2O für 12 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und für 8 h bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$, welche bis $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.3.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

$[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ sowie der berechneten $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Einheit, welche schon in Kapitel 3.3.1.4 beschrieben wurde, sind in Tabelle 3.19 aufgelistet, zusammen mit den berechneten Strukturdaten der $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Einheit.

Abbildung 3.43 zeigt die asymmetrische Einheit von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ und Abbildung 3.44 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome am Sauerstoff wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

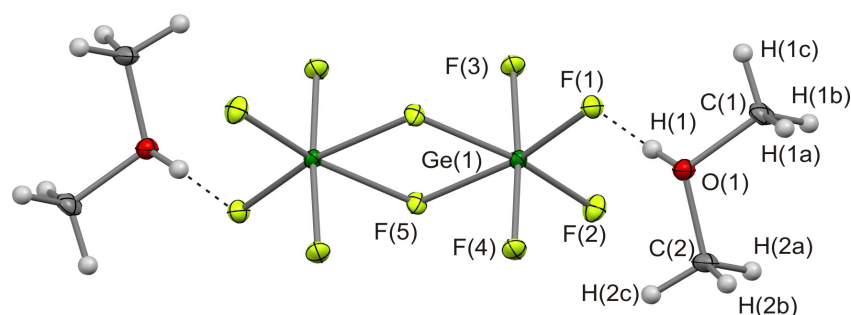


Abbildung 3.43: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$, Beschriftung der asymmetrischen Einheit (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ und des berechneten $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

	$[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$		$[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	
	exp.		D_{2h} , ber. ^[a]	
O(1)–C(2)	147.1(2)	Ge(1)–F(2)	173.93(12)	177.0
O(1)–C(1)	147.8(2)	Ge(1)–F(4)	174.26(12)	175.9
O(1)–H(1)	80(3)	Ge(1)–F(3)	174.50(12)	175.9
		Ge(1)–F(1)	179.18(12)	177.0
C(2)–O(1)–C(1)	114.51(16)	Ge(1)–F(5)	191.28(12)	195.7
C(2)–O(1)–H(1)	118(2)	Ge(1)–F(5)#1	195.15(12)	195.7
C(1)–O(1)–H(1)	112(2)	Ge(1)–Ge(1)#1	306.58(5)	312.4
		F(2)–Ge(1)–F(4)	92.47(6)	91.8
H(1)⋯F(1)	169(3)	F(2)–Ge(1)–F(3)	93.11(6)	91.8
O(1)⋯F(1)	249.30(19)	F(4)–Ge(1)–F(3)	174.30(6)	174.5
O(1)–H(1)⋯F(1)	175(4)	F(2)–Ge(1)–F(1)	101.16(6)	100.7
		F(4)–Ge(1)–F(1)	90.62(6)	91.8
		F(3)–Ge(1)–F(1)	89.46(6)	91.8
		F(2)–Ge(1)–F(5)	93.33(6)	92.6
		F(4)–Ge(1)–F(5)	88.88(5)	87.8
		F(3)–Ge(1)–F(5)	89.62(5)	87.8
		F(4)–Ge(1)–F(5)#1	87.15(5)	87.8
		F(3)–Ge(1)–F(5)#1	87.14(5)	87.8
		F(1)–Ge(1)–F(5)#1	90.51(5)	92.6
		F(5)–Ge(1)–F(5)#1	75.00(6)	74.1
		Ge(1)–F(5)–Ge(1)#1	105.00(5)	105.9

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); Symmetrieoperationen: #1: $-x, -y, -z$.

Die asymmetrische Einheit von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ besteht aus einem Dimethyloxoniumkation und einem halben $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion.

Das $[\text{Me}_2\text{OH}]^+$ -Kation ist pyramidal aufgebaut und ähnelt dem $[\text{Me}_2\text{OH}]^+$ -Kation in $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{SbCl}_5]^{2-}$, welches von *Jin et al.* beschrieben wurde.^[98]

Das Anion besteht, wie beim $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$, aus zwei kantenverknüpften Oktaedern und besitzt auf der verknüpfenden Kante ein Inversionszentrum. Die Oktaeder sind stark verzerrt, da sich auch hier die Zentralatome nicht mehr in der Polyedermitte befinden. Der kleinste in dieser Struktur gefundene F–Ge–F-Winkel beträgt $75.00(6)^\circ$ und der größte $101.16(6)^\circ$. Auch hier treten die längsten Ge–F-Bindungslängen mit $191.28(12)$ und $195.15(12)$ pm bei den verbrückenden Fluoratomen auf. Der kürzeste beobachtete Ge–F-Abstand beträgt nur $173.93(12)$ pm.

Eine fast lineare Wasserstoffbrückenbindung mit einem $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abstand von nur $249.8(3)$ pm liegt zwischen dem aciden Proton des $[\text{Me}_2\text{OH}]^+$ und einem äquatorialen Fluoratom des $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ vor.

In dieser Struktur beträgt der Ge–Ge-Abstand nur $306.58(5)$ pm und ist somit der kürzeste Ge–Ge-Abstand, der bisher für binäre oktaedrisch koordinierte Germaniumverbindungen gefunden wurde.

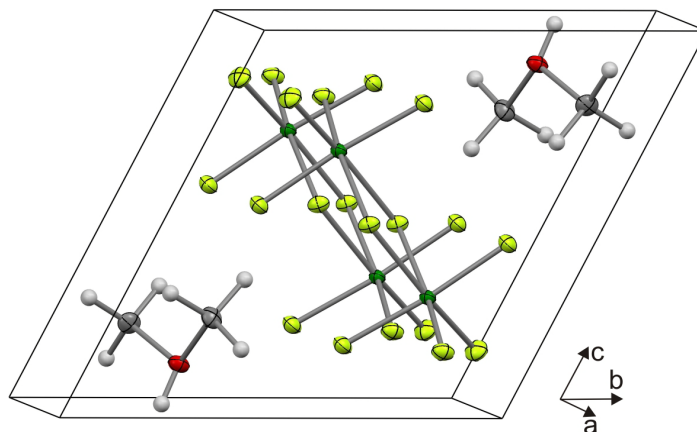


Abbildung 3.44: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

3.3.2.3 Schwingungsspektren

Für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des Dimethyloxoniumkations wurden ebenfalls Berechnungen einer $[\text{Me}_2\text{OH}(\text{HF})]^+$ -Einheit zu Hilfe genommen, sowie das Spektrum mit dem von Dimethylether verglichen.^[99]

Die $\nu(\text{CO}_2)$ verschieben sich durch die Protonierung auf 979 und 827 cm^{-1} , also zu niedrigeren Wellenzahlen (Me_2O : $\nu_{as}(\text{CO}_2) = 1095 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_s(\text{CO}_2) = 920 \text{ cm}^{-1}$), was durch die Schwächung der C–O-Bindung bedingt wird. Die Streckschwingungen der CH_3 -Gruppe verschieben sich leicht zu höheren Wellenzahlen, die Deformationsschwingungen bleiben durch die Protonierung nahezu unbeeinflusst.

In $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ werden bei 670, 489, 360 und 333 cm^{-1} die Schwingungen des Anions beobachtet. Das ist in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten bei $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$. Die kleinen Abweichungen lassen sich durch die unterschiedliche Ausbildung der Wasserstoffbrücken erklären. Die beteiligten Fluoratome sind bei $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ in axialer und bei $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ in äquatorialer Stellung.

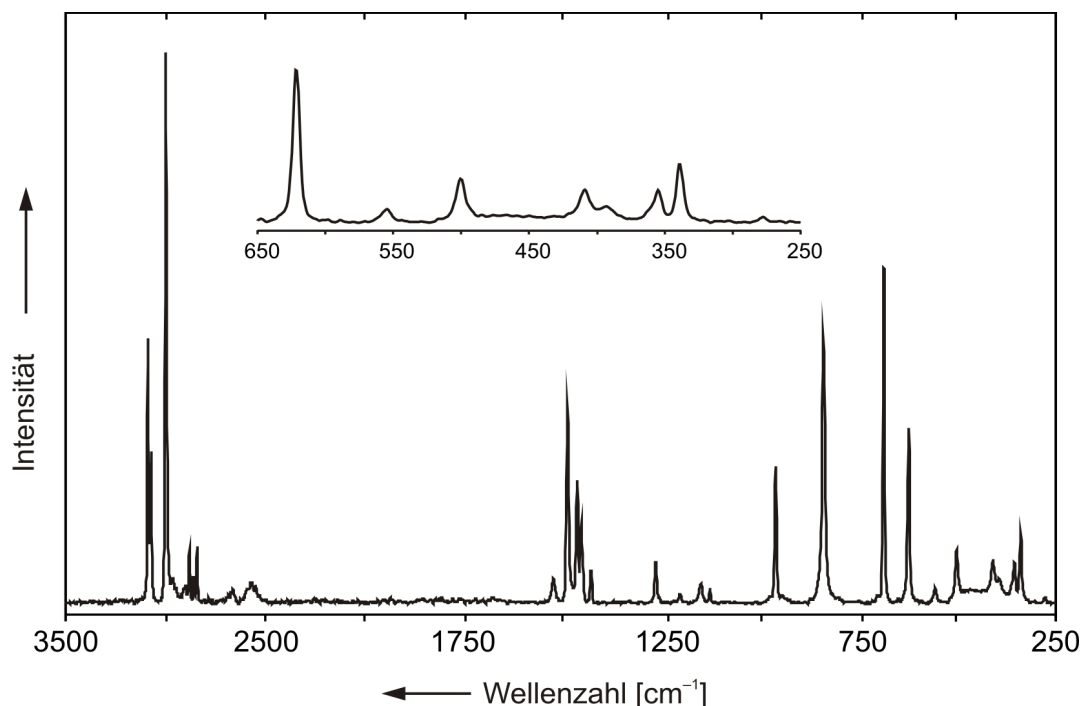


Abbildung 3.45: Raman-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$.

Tabelle 3.20: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{OH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

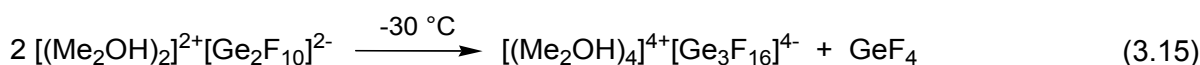
$[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	$[\text{Me}_2\text{OH}(\text{HF})]^+$	Zuordnung	$[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	$[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	Zuordnung
Raman	C_1 , ber. ^[a]		Raman	D_{2h} , ber. ^[b]	
	3279 (1267/79)	$\nu(\text{OH})$		739 (294/0)	$\nu_s(\text{Ge}-\text{F}_e)$
3082 (48)	3157 (0/45)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		720 (0/0)	$\nu_{as}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	3156 (1/22)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	684 (62)	684 (0/15)	$\nu_s(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	3141 (1/12)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		667 (265/0)	$\nu_{as}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
3066 (17)	3139 (1/51)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		666 (81/0)	$\nu_{as}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	3030 (0.4/1)	$\nu_s(\text{CH}_3)$		654 (0/1)	$\nu_{as}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
2992 (100)	3029 (4/245)	$\nu_s(\text{CH}_3)$	621 (32)	608 (0/4)	$\nu_s(\text{Ge}-\text{F}_e)$
2873 (9)				606 (180/0)	$\nu_{as}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
2834 (10)			554 (3)		$\nu(\text{Ge}-\text{F})$
2654 (3)			500 (8)	508 (0/2)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
2558 (4)				432 (115/0)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1517 (4)	1500 (48/2)	$\delta(\text{COH})$		425 (77/0)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1482 (36)	1467 (14/6)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		407 (0/0)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1458 (19)	1460 (28/1)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	393 (5)	382 (43/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1448 (9)	1449 (15/1)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		371 (0/0.5)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
	1446 (8/2)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	355 (5)	349 (33/0)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
	1435 (1/5)	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		347 (0/1)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
1423 (6)	1430 (2/1)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	339 (13)	341 (0/1)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
1260 (8)	1253 (2/2)	$\rho(\text{CH}_3)$		315 (248/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
1198 (23)	1187 (6/1)	$\rho(\text{CH}_3)$		311 (0/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
1146 (4)	1130 (4/1)	$\rho(\text{CH}_3)$		290 (17/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1123 (3)	1095 (1/0.3)	$\rho(\text{CH}_3)$		250 (0/0.04)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
957 (25)	979 (116/2)	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$		209 (0/0.3)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
	932 (77/1)	$\delta(\text{COH})$		208 (0/0.02)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
836 (48)	827 (60/8)	$\nu_s(\text{CO}_2)$		205 (1/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
409 (6)	384 (103/1)	$\delta(\text{COC})$		203 (0/0.4)	$\delta(\text{Gerüst})$
	190 (13/0.01)	$\tau(\text{CH}_3)_{i.p.}$		179 (0/0.8)	$\delta(\text{Gerüst})$
	145 (1/0.1)	$\tau(\text{CH}_3)_{o.o.p.}$		120 (0/0.04)	$\delta(\text{Gerüst})$
				115 (0.3/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				94 (0.3/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				92 (0/0)	τ

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 1.04 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{Å}^4\mu^{-1}$ bzw. in %; F_e : endständiges Fluoratom; F_μ : verbrückendes Fluoratom.

3.3.3 [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻

3.3.3.1 Bildung von [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻

Bei der Synthese von [(Me₂OH)₂]²⁺[Ge₂F₁₀]²⁻ bildeten sich, nachdem der Reaktor 6 Tage in einem Dewargefäß mit Trockeneis stehen gelassen wurde, im oberen Bereich des Reaktors farblose Kristalle. Die Temperatur an der Kristallisationsstelle lag bei ca. -30 °C. Die Kristalle konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht und als [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻ identifiziert werden. Sie sind hydrolyseempfindlich und bis ca. -15 °C beständig. Wahrscheinlich schmolz bei einer kurzen Erwärmung des oberen Teils des Reaktors ein Teil der Kristalle von [(Me₂OH)₂]²⁺[Ge₂F₁₀]²⁻ und kristallisierte anschließend als [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻ wieder aus. Es wurden somit 0.5 Äquivalente GeF₄ pro [(Me₂OH)₂]²⁺[Ge₂F₁₀]²⁻ aus dem Kristall entfernt. Da kein Überdruck im Reaktor vorlag, bildete sich wahrscheinlich im kälteren Teil des Reaktors [(H₂F)₂]²⁺[GeF₆]²⁻, dessen Existenz aber nicht nachgewiesen werden konnte (Gleichung (3.15)). Eine gezielte Synthese dieser Verbindung gelang nicht.



3.3.3.2 Röntgenstrukturanalyse von [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻

[(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Das [Ge₃F₁₆]⁴⁻-Ion war bisher unbekannt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻ sind in Tabelle 3.21 aufgelistet, zusammen mit den berechneten Strukturdaten der [Ge₃F₁₆]⁴⁻-Einheit. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome am Sauerstoff, wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit von [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻ besteht aus zwei Dimethyloxoniumkationen und einem halben [Ge₃F₁₆]⁴⁻-Anion (Abbildung 3.46). Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung ist in Abbildung 3.47 dargestellt.

Das $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ ist ein Trimer aus drei eckenverknüpften $[\text{GeF}_6]^-$ -Oktaedern und besitzt ein Inversionszentrum auf Ge(2). Die Verknüpfung über das mittlere Oktaeder erfolgt in *trans*-Position. Die Oktaeder sind in einer Zick-Zack-Kette angeordnet mit $157.08(9)^\circ$ gegeneinander verkippt sowie um ca. 20° gegeneinander verdreht (*staggered*). Eine ähnliche Struktur des Anions findet man in $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$. Auch hier sind die Oktaeder gegeneinander verkippt ($148(2)^\circ$) und *staggered* angeordnet ($36(2)^\circ$).^[100]

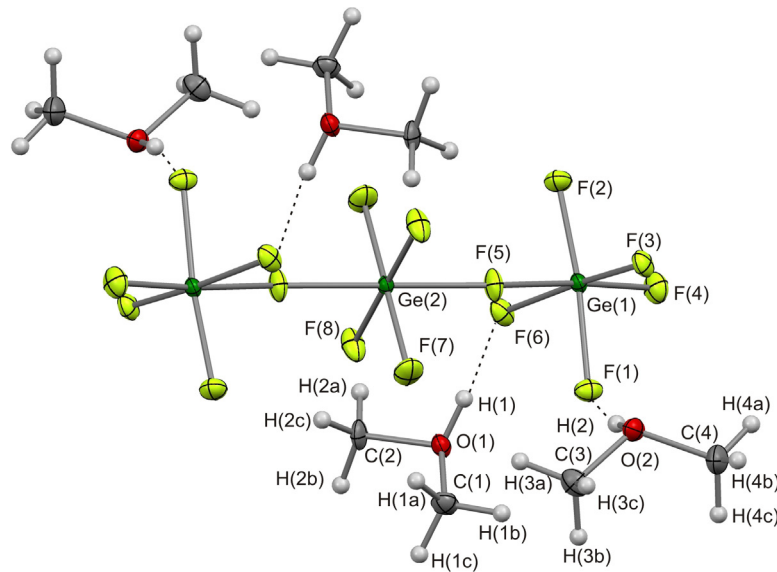


Abbildung 3.46: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ im Kristall, Beschriftung der asymmetrischen Einheit (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

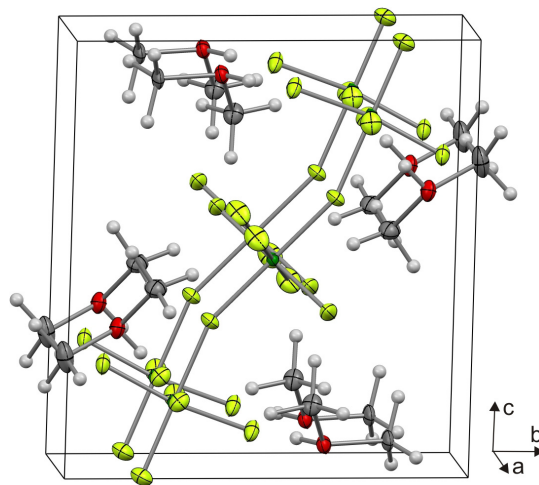


Abbildung 3.47: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Je zwei der Fluoratome der endständigen Oktaeder bilden Wasserstoffbrücken zu den aciden Protonen des $[\text{Me}_2\text{OH}]^+$ aus. Die Ge–F-Abstände sind bei diesen Bindungen gegenüber den restlichen endständigen Ge–F-Bindungen um bis zu 9 pm verlängert. Die längsten Ge–F-Abstände sind, wie zu erwarten, zum verbrückenden Fluoratom mit 190.10(14) und 193.20(14) pm zu finden. Die kürzeste beobachtete Ge–F-Bindungslänge liegt bei 174.06(14) pm.

Tabelle 3.21: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ und von der berechneten $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Einheit

	$[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$		$[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$	
	exp.		C _{2h} , ber. ^[a]	
O(1)–C(2)	147.0(3)	Ge(1)–F(4)	174.06(14)	182.6
O(1)–C(1)	148.2(3)	Ge(1)–F(2)	174.11(14)	178.9
O(1)–H(1)	89(4)	Ge(1)–F(3)	175.20(15)	178.9
O(2)–C(3)	146.2(3)	Ge(1)–F(6)	178.58(15)	178.9
O(2)–C(4)	146.4(3)	Ge(1)–F(1)	183.08(14)	178.9
O(2)–H(2)	79(4)	Ge(1)–F(5)	193.20(14)	199.8
C(2)–O(1)–C(1)	113.6(2)	Ge(2)–F(7)	174.06(14)	176.6
		Ge(2)–F(8)	175.15(15)	176.6
C(2)–O(1)–H(1)	111.3(19)	Ge(2)–F(5)	190.10(14)	200.1
C(1)–O(1)–H(1)	112.6(19)			
C(3)–O(2)–C(4)	114.7(2)	F(4)–Ge(1)–F(2)	95.08(7)	91.3
C(3)–O(2)–H(2)	104(3)	F(4)–Ge(1)–F(3)	95.01(7)	91.3
C(4)–O(2)–H(2)	113(3)	F(2)–Ge(1)–F(3)	93.12(7)	90.0
		F(4)–Ge(1)–F(6)	93.58(7)	91.3
H(1)⋯F(6)	158(4)	F(2)–Ge(1)–F(6)	91.84(7)	90.0
O(1)⋯F(6)	246.8(3)	F(3)–Ge(1)–F(6)	169.66(7)	90.0
O(1)–H(1)⋯F(6)	175(3)	F(4)–Ge(1)–F(1)	91.64(7)	91.3
		F(2)–Ge(1)–F(1)	173.10(7)	177.3
H(2)⋯F(1)	165(4)	F(3)–Ge(1)–F(1)	87.85(7)	90.0
O(2)⋯F(1)	242.7(2)	F(6)–Ge(1)–F(1)	86.15(7)	90.0
O(2)–H(2)⋯F(1)	167(5)	F(4)–Ge(1)–F(5)	176.11(7)	180.0
		F(2)–Ge(1)–F(5)	88.80(6)	88.7
		F(3)–Ge(1)–F(5)	84.98(7)	88.6
		F(6)–Ge(1)–F(5)	86.06(7)	88.7
		F(1)–Ge(1)–F(5)	84.48(6)	88.6
		F(7)–Ge(2)–F(8)	89.92(8)	90.0
		F(7)–Ge(2)–F(5)#1	91.04(7)	90.0
		F(8)–Ge(2)–F(5)#1	88.91(7)	90.0
		F(7)–Ge(2)–F(5)	88.96(7)	90.0
		F(8)–Ge(2)–F(5)	91.09(7)	90.0
		Ge(2)–F(5)–Ge(1)	157.08(9)	179.9

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); Symmetrieoperationen: #1: –x,–y+1,–z+1.

3.3.3.3 Theoretische Berechnungen von $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstruktur von $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ (C_{2h} -Symmetrie) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.48).^[41-43] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Struktur sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet.

Die geometrischen Parameter sind in Tabelle 3.21 aufgelistet. Die Geometrie des berechneten Anions ist in akzeptabler Übereinstimmung mit der Struktur des Anions im Kristall. In der berechneten Struktur ist die Kette linear aufgebaut, wohingegen der Ge–F–Ge-Winkel im Kristall $157.08(9)^\circ$ beträgt. Die Oktaeder sind jedoch genau wie im Kristall *staggered* angeordnet. Bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen fällt auf, dass die niedrigste Frequenz negativ ist. Dieser Wert ist mit -23 cm^{-1} aber relativ klein, daher kann davon ausgegangen werden, dass bei der Strukturoptimierung trotzdem ein energetisches Minimum und kein Übergangszustand gefunden wurde.

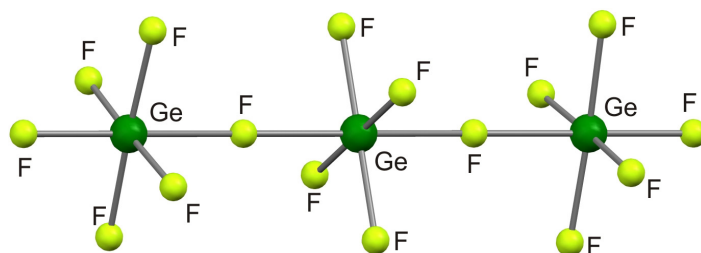
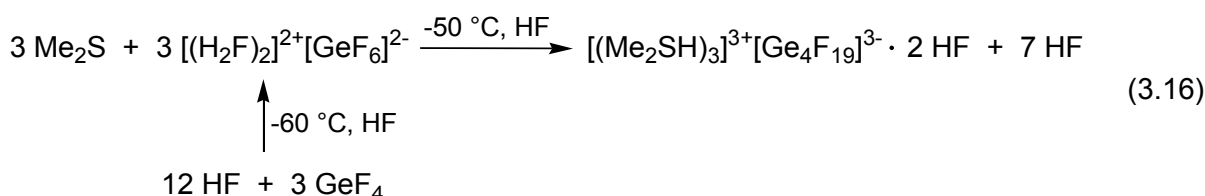


Abbildung 3.48: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$.

3.3.4 [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF

3.3.4.1 Bildung von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF

[(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.16) synthetisiert.



Dimethylsulfid wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und GeF₄ (0.5 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf –60 °C aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure [(H₂F)₂]²⁺[GeF₆]²⁻. Bei weiterem Erwärmen auf –50 °C löste sich das Dimethylsulfid in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF bei –78 °C für 48 h und bei –60 °C für 10 h bildeten sich farblose Kristalle von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF, welche bis –30 °C beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Es ist davon auszugehen, dass unprotoniertes Dimethylsulfid, welches einen Schmelzpunkt von –98 °C besitzt, beim Entfernen des Fluorwasserstoffs ebenfalls entfernt wurde, da die Stöchiometrie des Produktes von der Stöchiometrie der Edukte deutlich abweicht.

3.3.4.2 Röntgenstrukturanalyse von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF

[(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*–1 (Nr. 2) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ein [Ge₄F₁₉]³⁻-Ion mit dieser Struktur war bisher unbekannt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF und den berechneten Strukturdaten der [Ge₄F₂₀]⁴⁻-Einheit sind in Tabelle 3.22 aufgelistet. Abbildung 3.49 und Abbildung 3.50 zeigen die Strukturen der Ionen von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF. In Abbildung 3.51 wird ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur dargestellt. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome am Schwefel und am Fluor, wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

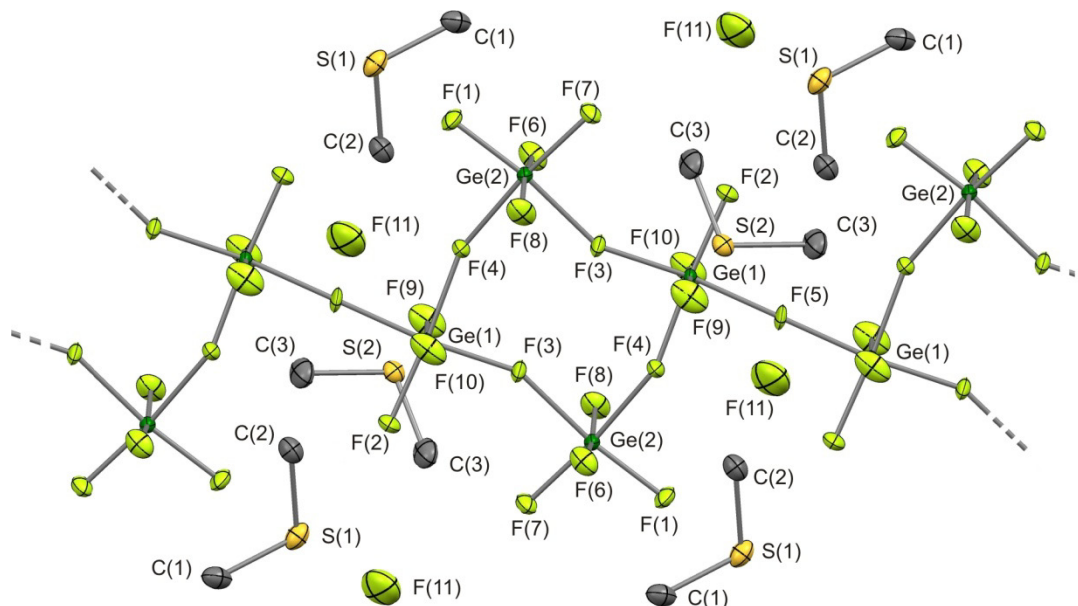


Abbildung 3.49: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{HF}$ im Kristall (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

In dieser Struktur liegen Inversionszentren zum einen in der Mitte des *vierer*-Rings^[84], auf F(5) und zwischen den zwei Kohlenstoffatomen (C(3)) eines Dimethylsulfoniumkations. Eine Verdoppelung der Zelle entlang der *a*-Achse, um die Fehlordnung des protonierten Dimethylsulfid Moleküls aufzuheben, führte zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.

Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Kationen vor, bei denen die S–H-Bindung aus der CSC-Ebene mit einem Winkel von 78.25° bzw. 82.46° herausstehen. Aufgrund der geringen Fähigkeit des Schwefels zur sp^2 -Hybridisierung ist das Proton stärker abgewinkelt als beim protonierten Dimethylether. Beide Kationen bilden je eine Wasserstoffbrückenbindung zum Anion aus. Bindungslängen und Bindungswinkel des Dimethylsulfoniumkations stehen mit den von *Mootz* und *Deeg* erhaltenen Werten bei $\text{Me}_2\text{S} \cdot 4 \text{HCl}$ und $\text{Me}_2\text{S} \cdot 5 \text{HCl}$ im Einklang.^[101]

Das Anion hat eine polymere Kettenstruktur. Darin bilden vier $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder durch *cis*-Fluor-Verknüpfungen einen *vierer*-Ring. Diese Ringe sind ebenfalls miteinander über ein weiteres Fluoratom verknüpft. Die dadurch entstehenden, zur *a*-Achse parallel verlaufenden Stränge, welche sich in eine Ebene anordnen und somit Schichten senkrecht zur *b*-Achse ausbilden. Dabei entsteht eine AB-Struktur, da die Bänder in jeder zweiten Schicht um eine halbe Einheit versetzt sind.

Die Ge–F-Abstände des Anions lassen sich in drei Kategorien unterteilen. Endständige Fluoratome weisen, bedingt durch die starke Verzerrung, sehr kurze Ge–F-Abstände auf (171.07(16)–175.71(14) pm), was deutlich kürzer ist als die Ge–F-Abstände eines regulären $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeders ($d(\text{Ge–F}) = 177 - 178 \text{ pm}$).^[102] Auffallend dabei ist, dass axiale Ge–F-Bindungen im Vergleich mit äquatorialen Ge–F-Bindungen die marginal kürzere Spezies darstellen.

Bei der dreifach verknüpften Oktaedereinheit des Ge(1)-Atoms liegen die Ge–F-Bindungslängen von verbrückenden Fluoratomen zwischen 182.51(14) und 186.86(14) pm. Bei der zweifach verknüpften Oktaedereinheit des Ge(2)-Atoms sind bei den verbrückenden Fluoratomen die längsten Ge–F-Bindungslängen der Struktur zu beobachten (191.71(14) bis 195.08(14) pm).

Innerhalb des *vierer*-Rings liegen alle Germaniumatome in einer Ebene. Um die Ringspannung zu erniedrigen und die Verknüpfung der Ringe untereinander zu ermöglichen, weisen zwei Fluoratome in den Ring hinein und zwei hinaus. Das führt zu F–Ge–F-Winkeln von $83.71(6)^\circ$ und $88.41(7)^\circ$ sowie Ge–F–Ge-Winkeln von $157.97(9)^\circ$ und $206.53(9)^\circ$ (Ring-Innenwinkel).

Die Dimethylsulfoniumkationen sind zwischen den erwähnten anionischen Schichten eingelagert und bilden je eine starke, fast lineare Wasserstoffbrückenbindung zu den Fluoratomen des Anions aus ($d(\text{S}\cdots\text{F}) = 330.00(17)$ und $325.2(2) \text{ pm}$).

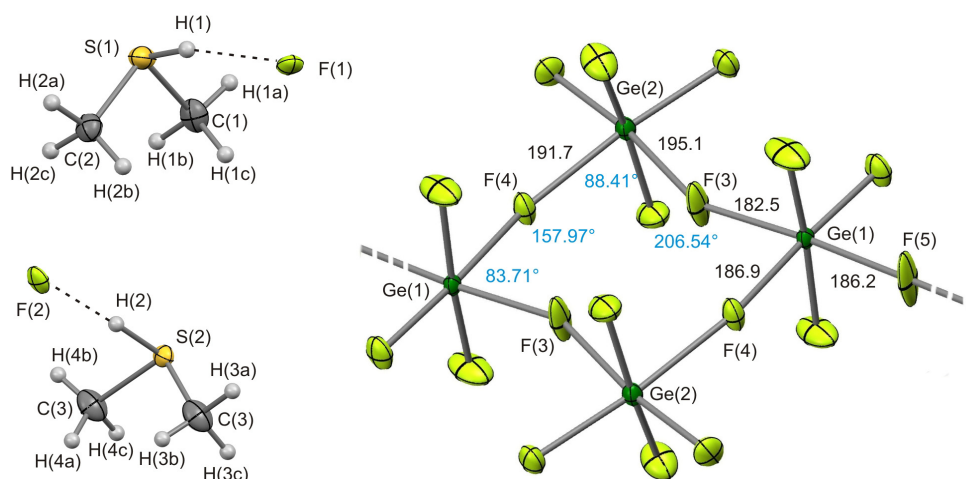


Abbildung 3.50: Links: Struktur der Kationen in $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$, rechts: repetitive Einheit des Anions mit Winkeln $[\circ]$ (blau) und Bindungslängen $[\text{pm}]$ (schwarz) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Tabelle 3.22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ und von der berechneten $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ -Einheit

	$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ exp.			$[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ C_{2h} , ber. ^[a]
S(1)–C(2)	177.9(3)	Ge(1)–F(9)	171.07(16)	175.7
S(1)–C(1)	178.4(3)	Ge(1)–F(10)	171.67(15)	175.7
S(1)–H(1)	110(3)	Ge(1)–F(2)	172.73(14)	178.4
		Ge(1)–F(3)	182.51(14)	194.3
S(2)–C(3)	169.0(3)	Ge(1)–F(5)	186.82(3)	178.4
S(2)–C(3)#3	181.6(3)	Ge(1)–F(4)	186.86(14)	194.5
S(2)–H(2)	133(5)	Ge(2)–F(8)	171.37(15)	175.7
		Ge(2)–F(6)	172.67(15)	175.7
F(11)–H(11)	74(4)	Ge(2)–F(1)	173.40(14)	178.4
		Ge(2)–F(7)	175.71(14)	178.4
C(2)–S(1)–C(1)	102.74(14)	Ge(2)–F(4)	191.71(14)	194.3
C(2)–S(1)–H(1)	93.7(15)	Ge(2)–F(3)#1	195.08(14)	194.5
C(1)–S(1)–H(1)	101.6(16)			
		F(9)–Ge(1)–F(10)	172.45(8)	172.8
C(3)–S(2)–C(3)#3	104.37(14)	F(10)–Ge(1)–F(2)	93.10(8)	90.5
C(3)–S(2)–H(2)	97(2)	F(2)–Ge(1)–F(3)	95.20(7)	90.5
C(3)#3–S(2)–H(2)	93(2)	F(2)–Ge(1)–F(5)	90.71(5)	93.6
		F(3)–Ge(1)–F(4)	88.41(7)	85.4
H(1)⋯F(1)#4	223(3)	F(5)–Ge(1)–F(4)	85.68(4)	90.5
S(1)⋯F(1)#4	330.00(17)	F(8)–Ge(2)–F(6)	167.81(7)	172.8
S(1)–H(1)⋯F(1)#4	163(2)	F(1)–Ge(2)–F(7)	96.97(7)	93.6
		F(1)–Ge(2)–F(4)	88.97(7)	90.5
H(2)⋯F(2)#5	193(5)	F(7)–Ge(2)–F(3)#1	90.33(7)	90.5
S(2)⋯F(2)#5	325.2(2)	F(4)–Ge(2)–F(3)#1	83.71(6)	85.4
S(2)–H(2)⋯F(2)#5	172(4)	Ge(1)–F(3)–Ge(2)#1	153.47(9)	175.1
		Ge(1)–F(4)–Ge(2)	157.97(9)	175.7
		Ge(1)#2–F(5)–Ge(1)	180.000(15)	-

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); Symmetrieoperationen: #1 $-x+1, -y, -z+1$; #2 $-x, -y, -z+1$; #3 $-x+2, -y+1, -z+1$; #4 $-x+1, -y+1, -z+1$; #5 $x+1, y+1, z$.

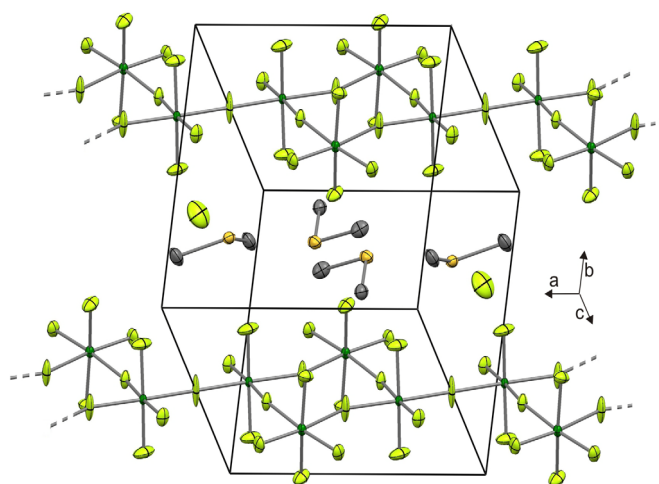


Abbildung 3.51: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

3.3.4.3 Theoretische Berechnungen von $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstruktur von $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ (C_{2h} -Symmetrie) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.48).^[41-43] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Struktur, sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet.

Die geometrischen Parameter des $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ -Anions sind in Tabelle 3.22 den strukturellen Daten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{HF}$ gegenübergestellt. Die Geometrie des berechneten vierer-Rings ist in akzeptabler Übereinstimmung mit der Geometrie des Anions im Kristall. Unterschiede ergeben sich deshalb, da nur die isolierte Einheit berechnet werden konnte, im Kristall diese Ringe jedoch untereinander zu einer Kette verknüpft sind. Die unterschiedlichen Ge–F-Bindungslängen in Abhängigkeit vom Verknüpfungsgrad des zugehörigen Oktaeders, sowie die unterschiedlichen Ge–F-Abstände bei axialer oder äquatorialer Stellung der Fluoratome werden trotzdem gut wiedergegeben. Die Fluor- und Germaniumatome, welche den Ring bilden, liegen auch in der berechneten Struktur in einer Ebene.

Typische Frequenzmuster im Spektrum, welche den Deformationsschwingungen des Rings zugeordnet werden können, finden sich auch im aufgenommenen Spektrum wieder.

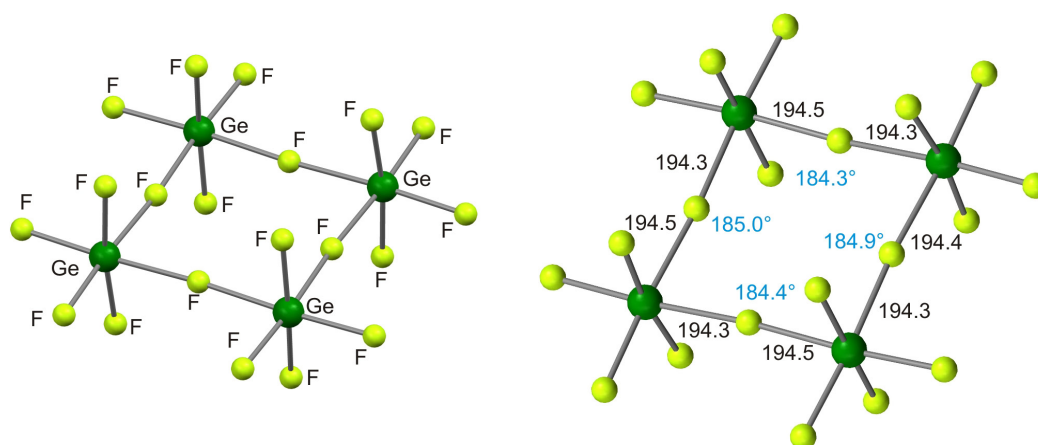


Abbildung 3.52: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen [pm] (schwarz).

3.3.4.4 Schwingungsspektren

Das erhaltene Raman-Spektrum stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse überein (Abbildung 3.53). Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte durch Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten und quantenchemischen Berechnungen der Schwingungsfrequenzen von $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ und $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$.^[21,81,103] Die beobachteten Linien und Aktivitäten stimmen gut mit den bereits veröffentlichten für $[\text{Me}_2\text{SH}]^+$ überein.^[103] Die vollständige Zuordnung ist in Tabelle 3.23 dargestellt.

Im Bereich zwischen 3100 und 830 cm^{-1} befinden sich ausschließlich die Linien des $[\text{Me}_2\text{SH}]^+$ -Kations. Insbesondere die (S–H)-Streckschwingung bei 2525 cm^{-1} ist gut zu beobachten und ein eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche Protonierung des Dimethylsulfids. Die Linienform ist breit und lässt auf eine starke Assoziation der Salze im Feststoff schließen.

Bei 784 cm^{-1} befindet sich die $\delta(\text{SCH})$ und die zwei $\nu(\text{C–S})$ sind bei 731 und 666 cm^{-1} zu beobachten. Die intensivste Bande im niederfrequenten Bereich bei 289 cm^{-1} wird der $\delta(\text{CSC})$ des Kations zugeordnet.

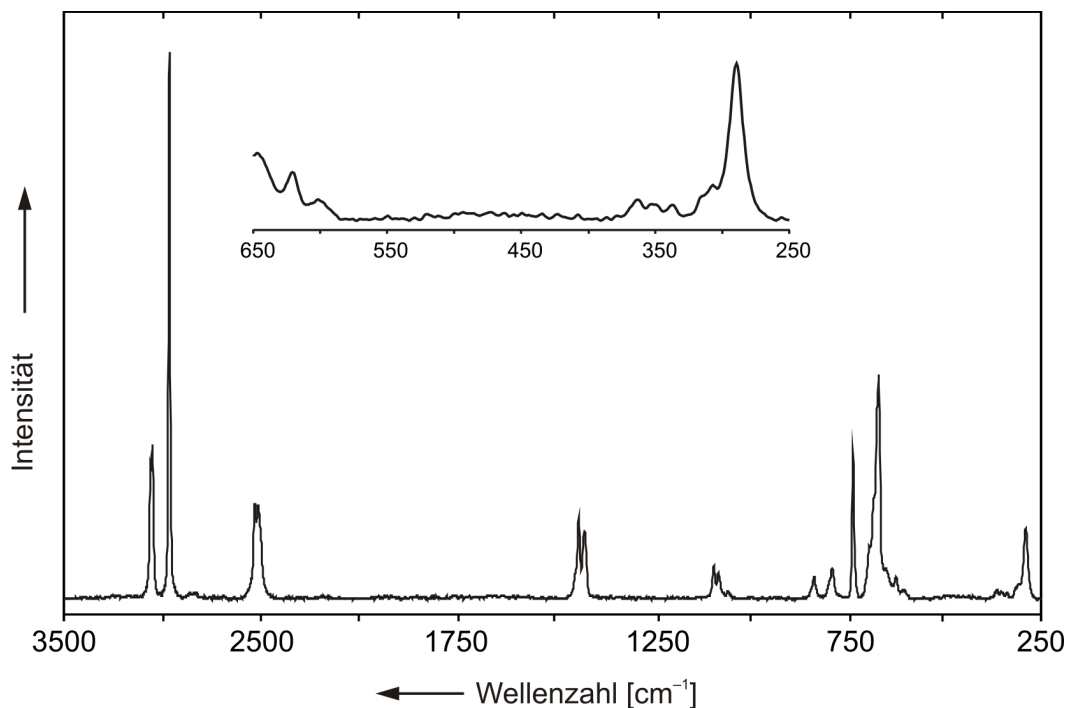


Abbildung 3.53: Raman-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2\text{ HF}$.

Die Schwingungen des Anions weisen deutlich geringere Aktivitäten gegenüber denen des Kations auf und werden teilweise durch dessen intensivere Schwingungsbanden überlagert. Die $\nu(\text{Ge-F})$ bei 677 cm^{-1} , welche der Berechnung zufolge die größte Raman-Aktivität aufweist, wird teilweise durch die (C-S)-Streckschwingung des Kations (666 cm^{-1}) überlagert. Eine weitere Linie bei 689 cm^{-1} wird ebenfalls zum Teil überlagert. Sie ist, bezogen auf die Berechnungen, nicht dem isolierten *vierer*-Ring zuzuordnen, sondern wird wahrscheinlich aufgrund der Symmetrierniedrigung durch die Polymerstruktur hervorgerufen. Die Linien bei 677 und 621 cm^{-1} werden den Streckschwingungen des Rings zugeordnet. Die Deformationsschwingungen des Rings werden bei 363 , 351 und 337 cm^{-1} beobachtet.

Im Vergleich mit den berechneten Werten zeigt sich eine akzeptable Übereinstimmung, wenn auch nicht alle beobachteten Schwingungen den berechneten zugeordnet werden können. Die theoretischen Berechnungen sind nur eine Annäherung an die experimentell gefundenen Strukturen, da aufgrund des resultierenden Rechenaufwands weder die Wechselwirkungen im Kristall, noch die Polymerstruktur des Anions wiedergegeben werden können.

Tabelle 3.23: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$

$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ Raman	$[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$ ber. ^[a]	Zuordnung	$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ Raman	$[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ C_{2h} , ber. ^[b]	Zuordnung
3058 (56)	3136 (2/12)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		752 (543/0)	$\nu_{\text{s}}(\text{Ge-F}_e)$
3048 (100)	3134 (9/60)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		737 (0/0.04)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F}_e)$
2962 (78)	3120 (12/65)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		730 (0.01/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F}_e)$
2821 (0)	3120 (5/31)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	689 (8)		$\nu(\text{Ge-F})$
	3018 (11/0.4)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	677 (21)	682 (0/30)	$\nu_{\text{s}}(\text{Ge-F}_e)$
	3016 (1/284)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		675 (2/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F})$
2525 (76)	2579 (170/136)	$\nu(\text{SH})$		675 (0.01/0.1)	$\nu(\text{Ge-F})$
1433 (16)	1432 (33/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	621 (4)	636 (0.1/0.5)	$\nu(\text{Ge-F})$
1419 (14)	1428 (12/7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		633 (1022/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F}_e)$
	1417 (0.03/8)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		618 (0/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F}_e)$
	1415 (16/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		614 (0/0.02)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F}_e)$
	1348 (2/0.1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	600 (1)	609 (0/7)	$\nu(\text{Ge-F}_e)$
	1325 (0.01/0.1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		608 (200/0)	$\nu(\text{Ge-F}_e)$
1088 (5)	1097 (4/2)	$\delta(\text{CSH})$		501 (0/0.1)	$\nu(\text{Ge-F}_\mu)$
1075 (4)	1069 (10/2)	$\rho(\text{CH}_3)$		478 (206/0)	$\nu(\text{Ge-F}_\mu)$
1052 (1)	1038 (8/1)	$\rho(\text{CH}_3)$		423 (0/0)	$\nu(\text{Ge-F}_\mu)$
	916 (3/0.1)	$\rho(\text{CH}_3)$		385 (0/1)	$\nu(\text{Ge-F}_\mu)$
830 (4)	812 (1/2)	$\rho(\text{CH}_3)$		370 (0/0)	$\nu(\text{Ge-F}_\mu)$

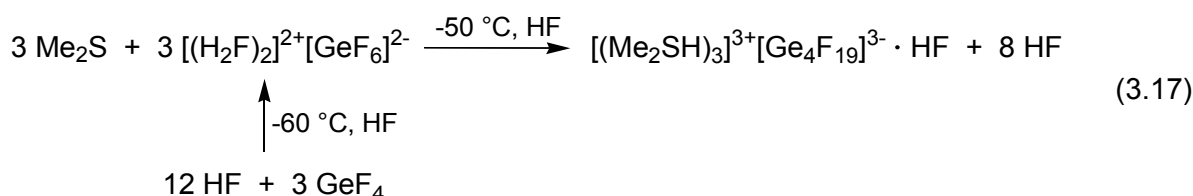
Fortsetzung Tabelle 3.23					
$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ · 2 HF	$[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$	Zuordnung	$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ · 2 HF	$[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$	Zuordnung
Raman	ber. ^[a]		Raman	C_{2h} , ber. ^[b]	
784 (7)	768 (16/4)	$\delta(\text{CSH})$	363 (2)	363 (119/0)	$\delta(\text{Ring})$
731 (17)	732 (0.2/5)	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$		362 (0.6/0)	$\delta(\text{F}_e\text{-Ge-F}_e)$
666 (45)	661 (5/16)	$\nu_s(\text{CS}_2)$	351 (1)	354 (0/1)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
289 (18)	258 (57/2)	$\delta(\text{CSC})$		348 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
	198 (1/0.3)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{i.p.}}$		339 (6/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
	174 (0.2/0.01)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{o.o.p.}}$		338 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				337 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
			337 (1)		$\delta(\text{F-Ge-F})$
				319 (0/0.3)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				314 (0/0.02)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				312 (1156/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
			307 (2)		$\delta(\text{F-Ge-F})$
				301 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				282 (0/2)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				272 (1/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				232 (0/0.5)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				215 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				209 (0/0.3)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				200 (0/0.01)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				199 (20/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				189 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				158 (12/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				151 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				141 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
				139 (0/2)	$\delta(\text{Gerüst})$
				137 (0/0.3)	$\delta(\text{Gerüst})$
				110 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				92 (0.8/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				69 (0/0.2)	$\delta(\text{Gerüst})$
				44 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				38 (0.2/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				31 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				29 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				15 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 1.05 skaliert; IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %; F_e : endständiges Fluoratom; F_μ : verbrückendes Fluoratom.

3.3.5 [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF

3.3.5.1 Bildung von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF

[(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.17) synthetisiert.



Dimethylsulfid wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und GeF₄ (1 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf –60 °C aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure [(H₂F)₂]²⁺[GeF₆]²⁻. Bei weiterem Erwärmen auf –50 °C löste sich das Dimethylsulfid in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF für 16 h bei –78 °C und für 15 h bei –40 °C bildeten sich farblose Kristalle von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF, welche bis –20 °C beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Es ist davon auszugehen, dass unprotoniertes Dimethylsulfid, wie im Fall von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF, beim Entfernen des Fluorwasserstoffs ebenfalls entfernt wurde, da die Stöchiometrie des Produktes von der Stöchiometrie der Edukte leicht abweicht.

3.3.5.2 Röntgenstrukturanalyse von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF

[(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das [Ge₄F₁₉]³⁻-Ion mit dieser Struktur war bisher unbekannt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF sind in Tabelle 3.24 aufgelistet, zusammen mit den berechneten Strukturdaten der [Ge₃F₁₅]³⁻-Einheit. Abbildung 3.54 und Abbildung 3.55 zeigen die Strukturen der Ionen von [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF und Abbildung 3.56 zeigt die

Kristallpackung und die Elementarzelle entlang der *a*- bzw. der *b*-Achse. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome am Schwefel und am Fluor, wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Es liegen drei kristallographisch unabhängige Kationen vor (Abbildung 3.55), welche auch hier in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind.^[101] Zwei dieser Kationen sind über je eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Anion koordiniert. Das acide Proton des dritten Kations weist zwei schwächere Wasserstoffbrückenbindungen auf (Tabelle 3.25).

Das Anion bildet eine polymere Struktur. Darin bilden drei $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder durch *cis*-Fluor-Verknüpfungen einen *dreier*-Ring^[84]. Dieser Ring ist über einen weiteren *cis*-verbrückenden $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder mit dem nächsten *dreier*-Ring verbunden. Die dadurch entstehenden Bänder verlaufen entlang der *b*-Achse und bilden Schichten in der [011]-Ebene. Dabei entsteht eine AB-Schichtstruktur, in welcher die Bänder in jeder zweiten Schicht um eine halbe Einheit versetzt sind.

Die Ge–F-Bindungslängen gleichen denen, der bereits diskutierten Struktur, aus Abschnitt 3.2.4. Auch hier weisen endständige Fluoratome die kürzesten Ge–F-Bindungslängen mit Werten zwischen 171.17(14) und 174.97(16) pm auf. Bei den verbrückenden Fluoratomen der dreifachverknüpfenden Oktaeder von Ge(1) und Ge(3) sind Ge–F-Abstände von 182.48(16) bis 188.63(16) pm zu beobachten. Die längsten interatomaren Ge–F-Bindungslängen befinden sich auch hier bei verbrückenden Fluoratomen an den zweifachverknüpfenden Oktaedern von Ge(2) und Ge(4) mit Ge–F-Abständen von 192.01(16) bis 197.09(17) pm.

Die drei F–Ge–F-Winkel innerhalb des *dreier*-Rings liegen bei den dreifach-verbrückenden Oktaedern bei annähernd 90° (88.20(7)° und 89.54(7)°), bei dem zweifachverknüpfenden Oktaeder ist er mit 85.64(7)° deutlich kleiner. Der kleinste F–Ge–F-Winkel der gesamten Struktur befindet sich mit 80.32(7)° in der Oktaedereinheit des Ge(4), welcher die *dreier*-Ringe miteinander verbindet.

Die Dimethylsulfoniumionen sind zwischen den anionischen Schichten eingelagert und über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen des Anions koordiniert.

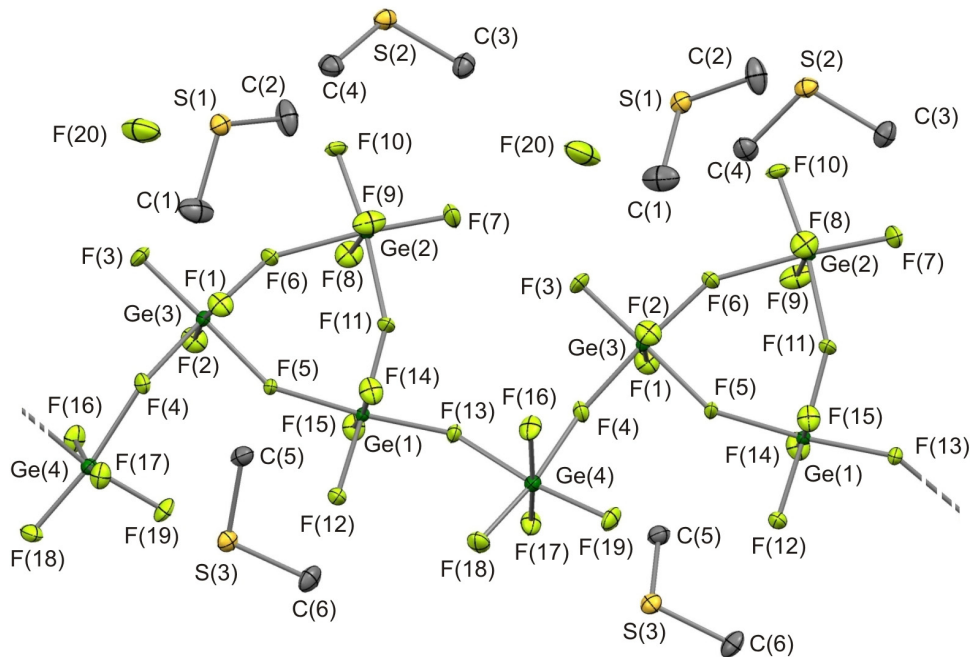


Abbildung 3.54: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ im Kristall (die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

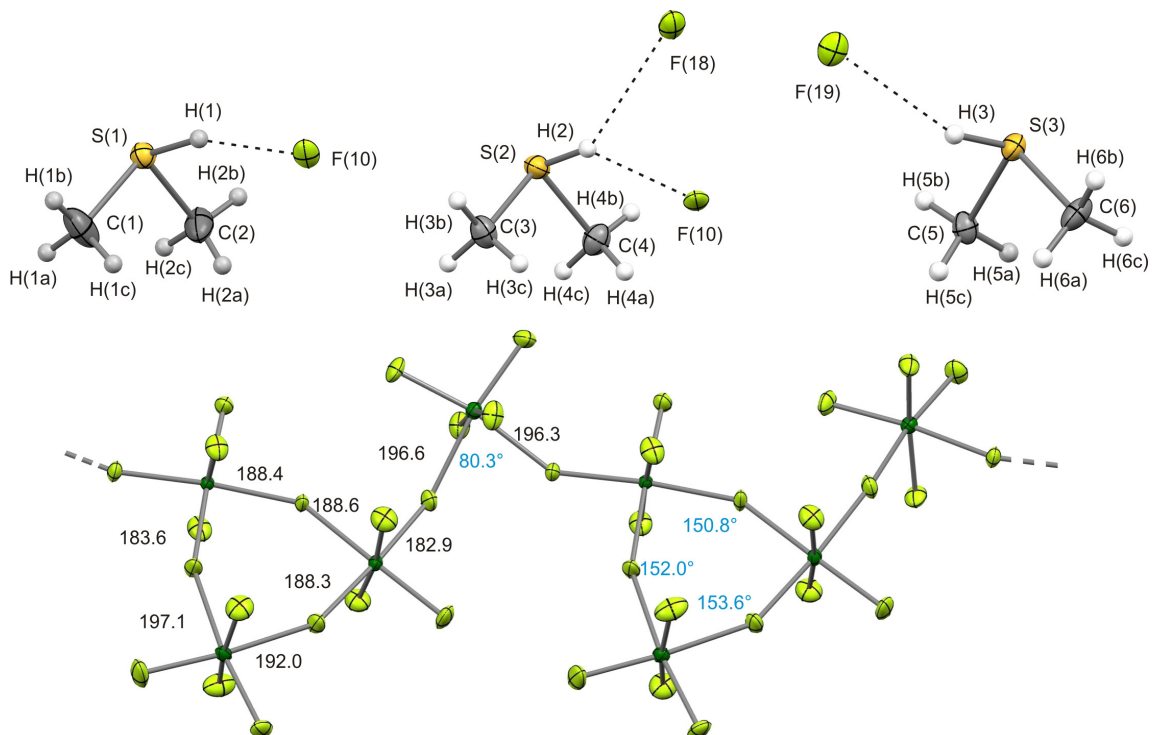


Abbildung 3.55: Oben: Struktur der Kationen in $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$, unten: repetitive Einheit des Anions mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen (schwarz) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

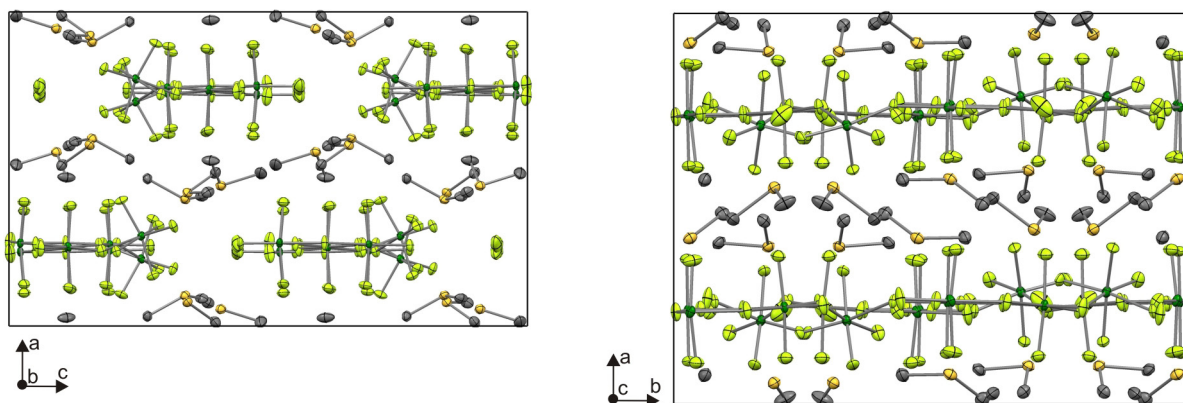
Tabelle 3.24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ und vom berechneten $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$

	$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$		$[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$	
	exp.		C_{3v} , ber. ^[a]	
S(1)–C(1)	177.1(3)	Ge(1)–F(15)	171.17(14)	176.0
S(1)–C(2)	177.9(3)	Ge(1)–F(14)	171.77(14)	176.0
S(1)–H(1)	124(3)	Ge(1)–F(12)	173.77(15)	178.5
		Ge(1)–F(13)	182.93(16)	-
S(2)–C(4)	177.7(3)	Ge(1)–F(11)	188.26(16)	-
S(2)–C(3)	179.0(3)	Ge(1)–F(5)	188.63(16)	-
S(2)–H(2)	110(3)	Ge(2)–F(9)	172.14(15)	176.0
		Ge(2)–F(8)	172.29(15)	176.0
S(3)–C(6)	178.1(3)	Ge(2)–F(7)	172.86(17)	178.5
S(3)–C(5)	178.6(3)	Ge(2)–F(10)	174.97(16)	178.5
S(3)–H(3)	112(3)	Ge(2)–F(11)	192.01(16)	193.7
		Ge(2)–F(6)	197.09(17)	193.9
F(20)–H(20)	68(5)	Ge(3)–F(2)	171.53(15)	176.0
		Ge(3)–F(1)	172.24(15)	176.0
C(1)–S(1)–C(2)	101.67(17)	Ge(3)–F(3)	174.18(17)	178.5
C(1)–S(1)–H(1)	100.6(14)	Ge(3)–F(4)	182.48(16)	-
C(2)–S(1)–H(1)	100.3(14)	Ge(3)–F(6)	183.58(16)	193.7
		Ge(3)–F(5)	188.39(16)	193.9
C(4)–S(2)–C(3)	102.82(17)	Ge(4)–F(16)	170.95(15)	-
C(4)–S(2)–H(2)	95.3(16)	Ge(4)–F(17)	173.10(14)	-
C(3)–S(2)–H(2)	97.4(16)	Ge(4)–F(18)	173.43(17)	-
		Ge(4)–F(19)	174.09(17)	-
C(6)–S(3)–C(5)	103.00(16)	Ge(4)–F(4)	196.35(16)	-
C(6)–S(3)–H(3)	99.3(15)	Ge(4)–F(13)#1	196.64(16)	-
C(5)–S(3)–H(3)	98.2(14)	F(15)–Ge(1)–F(14)	172.70(8)	173.3
		F(12)–Ge(1)–F(13)	95.91(7)	95.2
		F(13)–Ge(1)–F(11)	86.51(7)	89.7
		F(12)–Ge(1)–F(5)	89.37(7)	89.7
		F(11)–Ge(1)–F(5)	88.20(7)	85.4
		F(9)–Ge(2)–F(8)	166.82(9)	173.3
		F(7)–Ge(2)–F(10)	97.79(8)	95.2
		F(7)–Ge(2)–F(11)	89.67(8)	89.7
		F(10)–Ge(2)–F(6)	86.91(7)	89.7
		F(11)–Ge(2)–F(6)	85.64(7)	84.4
		F(2)–Ge(3)–F(1)	172.70(8)	173.3
		F(3)–Ge(3)–F(4)	92.31(8)	95.2
		F(3)–Ge(3)–F(6)	91.64(8)	89.7
		F(4)–Ge(3)–F(5)	86.51(7)	89.7
		F(6)–Ge(3)–F(5)	89.54(7)	84.5
		F(16)–Ge(4)–F(17)	166.94(8)	-
		F(18)–Ge(4)–F(19)	99.31(9)	-
		F(19)–Ge(4)–F(4)	89.65(8)	-
		F(18)–Ge(4)–F(13)#1	90.62(8)	-
		F(4)–Ge(4)–F(13)#1	80.32(7)	-
		Ge(3)–F(4)–Ge(4)	154.31(9)	-
		Ge(3)–F(5)–Ge(1)	150.81(9)	154.5
		Ge(3)–F(6)–Ge(2)	151.96(9)	154.5
		Ge(1)–F(11)–Ge(2)	153.56(10)	154.6
		Ge(1)–F(13)–Ge(4)#2	147.76(9)	-

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); Symmetrieeoperationen: #1: $-x+1/2, y-1/2, z$; #2: $-x+1/2, y+1/2, z$.

Tabelle 3.25: Wasserstoffbrückenbindungen von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ (Bindungslängen [pm] und -winkel [°])

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
S(1)–H(1)···F(10)#2	124(3)	212(3)	330.45(18)	160(2)
S(2)–H(2)···F(10)#2	110(3)	241(3)	335.32(18)	143(2)
S(2)–H(2)···F(18)#1	110(3)	253(3)	347.77(18)	143(2)
S(3)–H(3)···F(19)	112(3)	227(3)	327.34(18)	148(2)
F(20)–H(20)···F(3)#1	68(5)	196(5)	258.6(3)	154(6)
F(20)–H(20)···F(7)	68(5)	239(5)	283.4(3)	125(6)

Symmetrieoperationen: #1: $-x+1/2, y+1/2, z$; #2: $-x+1/2, -y, z+1/2$.Abbildung 3.56: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$, links: entlang der b-Achse, rechts: entlang der c-Achse (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

3.3.5.3 Theoretische Berechnungen von $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$

Die DFT-Berechnungen der Gasphasenstruktur von $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$ (C_{3v} -Symmetrie) wurde mit der Methode PBE1PBE und dem 6-311G(3df,3pd)-Basissatz durchgeführt (Abbildung 3.57).^[41–43] Anschließend wurden die Schwingungsfrequenzen der relaxierten Struktur sowie die IR- und Raman-Intensitäten berechnet.

Die geometrischen Parameter sind in Tabelle 3.24 den experimentellen Daten gegenüber gestellt. Man erkennt, dass das berechnete Anion in akzeptabler Übereinstimmung mit der Struktur des Anions im Kristall ist. Unterschiede ergeben sich, wie schon in Abschnitt 3.3.4.3 erwähnt, weil nur eine isolierte Ringeinheit berechnet werden konnte, im Kristall diese Ringe aber über ein weiteres Oktaeder zu einer Kette verknüpft sind. Die unterschiedlichen Ge–F-Bindungslängen in Abhängigkeit vom Verknüpfungsgrad des

zugehörigen Oktaeders, sowie die unterschiedlichen Ge–F-Abstände bei axialer oder äquatorialer Stellung der Fluoratome werden dennoch gut wiedergegeben. Die Fluor- und Germaniumatome, welche den Ring bilden liegen auch in der berechneten Struktur in einer Ebene.

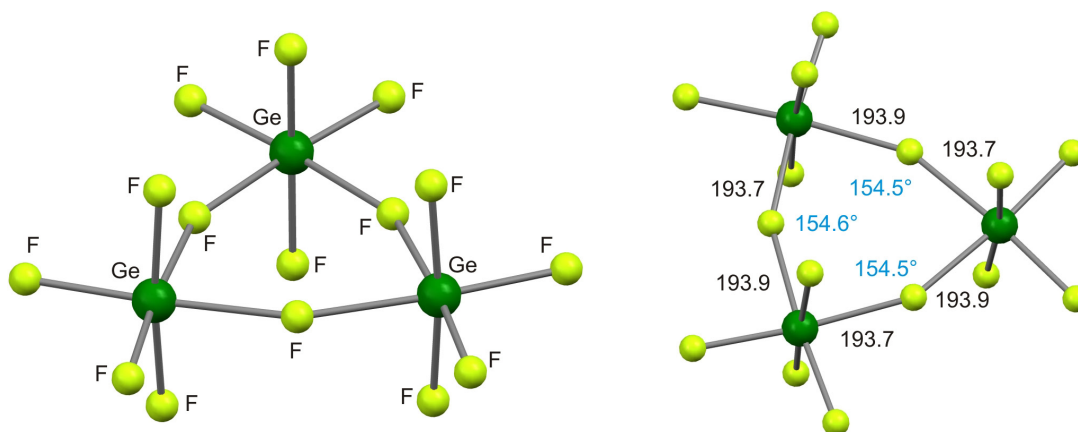


Abbildung 3.57: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$ mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen [pm] (schwarz).

3.3.5.4 Schwingungsspektren

Das erhaltene Raman-Spektrum ist mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse im Einklang (Abbildung 3.58). Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte durch Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten und quantenchemischen Berechnungen der Schwingungsfrequenzen von $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$ und $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$.^[21,81,103] Die beobachteten Linien und Intensitäten stimmen gut mit den bereits für $[\text{Me}_2\text{SH}]^+$ veröffentlichten Daten überein.^[103] Die vollständige Zuordnung ist in Tabelle 3.26 aufgelistet.

Im Bereich zwischen 3100 und 830 cm^{-1} befinden sich auch in dieser Verbindung ausschließlich die Schwingungen des $[\text{Me}_2\text{SH}]^+$ -Kations. Die breite $\nu(\text{S-H})$, bei 2526 cm^{-1} , ist ein eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche Protonierung von Dimethylsulfid.

Bei den Schwingungen für das Anion unterscheidet sich das Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2\text{HF}$ in zwei Bereichen (siehe Kapitel 3.3.4.4). Zum einen ist eine neue Schwingungsbande bei 573 cm^{-1} zu beobachten. Nach *Bartlett* liegen Streckschwingungen einer *cis*-verknüpften Fluorogermanat-Kette im Bereich von $560\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.^[21] Eine solche Zuordnung der Bande bei 573 cm^{-1} würde mit

den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Einklang stehen, da sich in der gefundenen Struktur ein *cis*-verknüpfendes $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder befindet, welcher in der in Kapitel 3.3.4 diskutierten Struktur nicht vorkommt.

Zum Anderen tritt eine Veränderung des Frequenzmusters im Bereich um 350 cm^{-1} auf. Im Schwingungsspektrum von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2\text{ HF}$ (*vierer*-Ring) waren bei 363, 352 und 337 cm^{-1} drei relativ schwache Schwingungen zu beobachten. In diesem Spektrum ist nur noch eine breitere und intensivere Bande bei 337 cm^{-1} vorhanden. Die Schwingung bei 675 cm^{-1} ist eine Überlagerung der symmetrischen $\nu_s(\text{Ge-F})$ des Anions und der $\delta(\text{CSC})$ des Kations. Hierfür spricht auch die relativ große Aktivität der Linie.

Beim Vergleich vom berechneten mit dem gemessenen Spektrum des $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$ -Anions müssen größere Abweichungen in Kauf genommen werden. Eine Berechnung der Polymerstruktur ist zu rechenintensiv, daher erfolgte nur die Berechnung des *dreier*-Rings. Die intensivsten Schwingungen des $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$ -Anions, die Streckerschwingungen, stimmen trotzdem gut mit den experimentellen Werten überein.

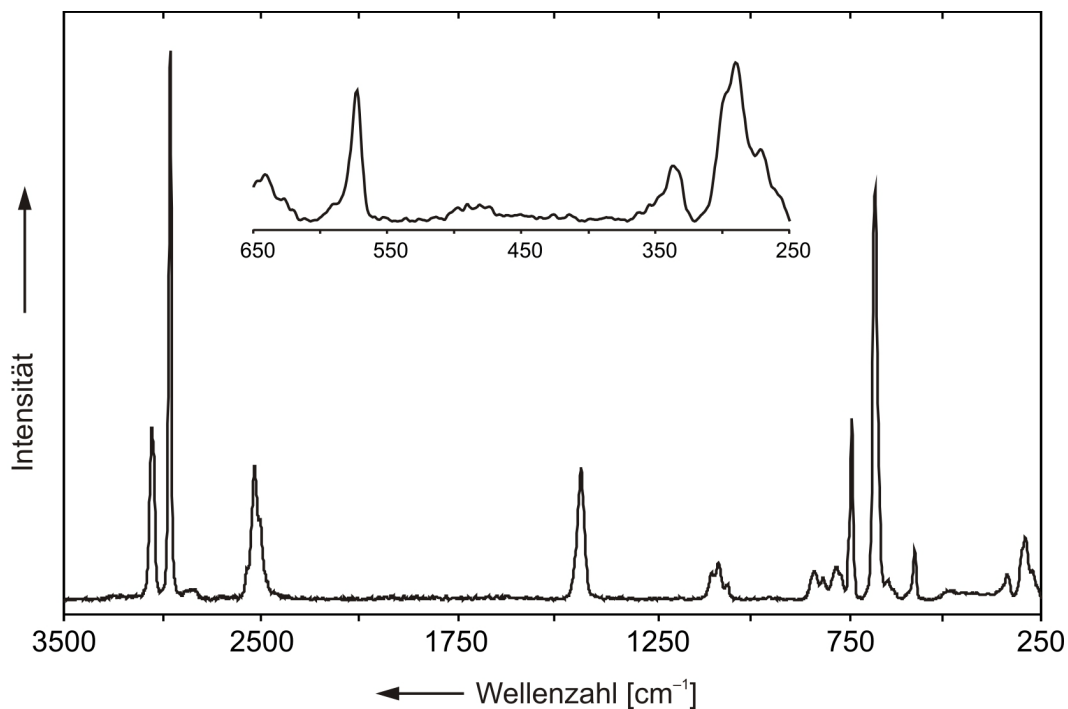


Abbildung 3.58: Raman-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$.

Tabelle 3.26: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen von $[(\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF}))^+]^+$ und $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$

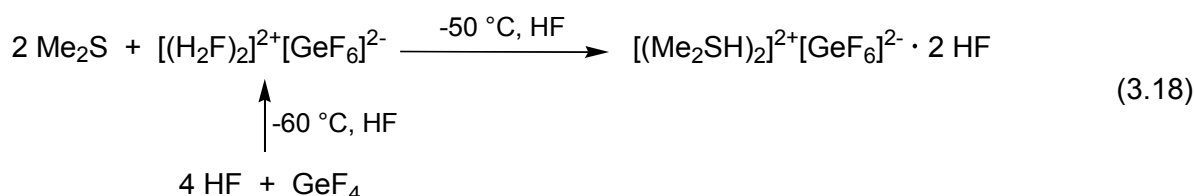
$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$	$[(\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF}))^+]^+$	Zuordnung	$[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$	$[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$	Zuordnung
Raman	C_{1v} , ber. ^[a]		Raman	C_{3v} , ber. ^[b]	
	3136 (2/12)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		737 (418/0)	$\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	3134 (9/60)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		719 (0/0.02)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
3050 (55)	3120 (12/65)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	675* (75)	671 (0/23)	$\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	3120 (5/31)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		665 (2/0.02)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	3018 (11/0.4)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	641 (3)		$\nu(\text{Ge}-\text{F})$
2956 (100)	3016 (1/284)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		632 (628/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
2526 (84)	2579 (170/136)	$\nu(\text{SH})$		622 (0/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{F}_e)$
1427 (34)	1432 (33/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		605 (294/0.02)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	1428 (12/7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		605	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	1417 (0/8)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		598 (0/5)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_e)$
	1415 (16/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	573 (6)		$\nu(\text{Ge}-\text{F})$
	1348 (2/0)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	497 (1)	488 (142/0.02)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
	1325 (0/0)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		445 (0/0)	$\nu(\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1093 (4)	1097 (4/2)	$\delta(\text{CSH})$		374 (0/0.08)	$\delta(\text{Ring})$
1075 (7)	1069 (10/2)	$\rho(\text{CH}_3)$		370 (73/1)	$\delta(\text{F}_\mu-\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
1052 (3)	1038 (8/1)	$\rho(\text{CH}_3)$		363 (80/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_\mu)$
830 (5)	916 (3/0)	$\rho(\text{CH}_3)$		346 (0/1)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
808 (2)	812 (1/2)	$\rho(\text{CH}_3)$	337 (4)	341 (0/1)	$\delta(\text{Ring})$
774 (6)	768 (16/4)	$\delta(\text{CSH})$		338 (21/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
734 (18)	732 (0/5)	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$		335 (0/0.1)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
675* (75)	661 (5/16)	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$		315 (652/0.2)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
290 (14)	258 (57/2)	$\delta(\text{CSC})$		299 (0/0)	$\delta(\text{F}_e-\text{Ge}-\text{F}_e)$
	198 (1/0.3)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{i.p.}}$		267 (0/0.1)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
	174 (0.2/0.01)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{o.o.p.}}$	272 (4)	251 (0.3/0.2)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
				211 (0/0)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
				210 (5/0.3)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
				210 (0/0.3)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
				172 (5/0.3)	$\delta(\text{F}-\text{Ge}-\text{F})$
				164 (0/1)	$\delta(\text{Gerüst})$
				142 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				122 (5/0.3)	$\delta(\text{Gerüst})$
				109 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				109 (2/0.3)	$\delta(\text{Gerüst})$
				46 (0.1/0)	$\delta(\text{Gerüst})$
				35 (0/0)	$\delta(\text{Gerüst})$

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 1.03 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{Å}^4\mu^{-1}$ bzw. in %; * Linie wird dem Anion und dem Kation zugeordnet; F_e : endständiges Fluoratom; F_μ : verbrückendes Fluoratom.

3.3.6 [(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF

3.3.6.1 Bildung von [(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF

[(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF wurde quantitativ in einem Schritt nach Gleichung (3.18) synthetisiert.



Dimethylsulfid wurde in einem Reaktor vorgelegt und anschließend wurden im hohen Überschuss HF (150 : 1) und GeF₄ (2.0 : 1) kondensiert. Als das Reaktionsgemisch langsam auf -60 °C aufgetaut wurde, bildete sich die Supersäure [(H₂F)₂]²⁺[GeF₆]²⁻. Bei weiterem Erwärmen auf -50 °C löste sich das Dimethylsulfid in der supersauren Lösung und wurde protoniert. Nach langsamem Entfernen von HF und überschüssigem GeF₄ für 30 h bei -78 °C und für 13 h bei -40 °C bildeten sich farblose Kristalle von [(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF, welche bis -40 °C beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

3.3.6.2 Röntgenstrukturanalyse von [(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF

[(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* (Nr. 43) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF sind in Tabelle 3.27 aufgelistet, zusammen mit den berechneten Strukturdaten des [GeF₆]²⁻-Oktaeders. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome am Sauerstoff, wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit von [(Me₂SH)₂]²⁺[GeF₆]²⁻ · 2 HF besteht aus einem Dimethylsulfoniumkation, einem Lösungsmittel HF und einem halben [GeF₆]²⁻-Anion (Abbildung 3.59). Das [GeF₆]²⁻-Anion hat eine zweizählige Drehachse entlang F(4)–Ge(1)–F(1).

Das Anion ist ein leicht verzerrtes $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder, welcher zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Die Ge–F-Bindungen der Fluoratome, welche die Wasserstoffbrücken ausbilden, sind um 3–4 pm gegenüber den anderen Ge–F-Abständen verlängert. Die Winkel des Oktaeders liegen alle bei annähernd 90° .

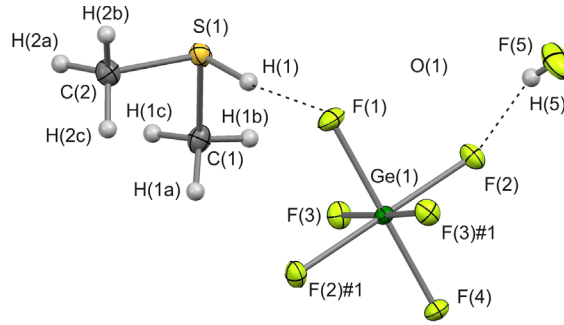


Abbildung 3.59: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$ im Kristall (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrioperationen: #1: $-x, 1-y, z$).

Tabelle 3.27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$ und vom berechneten $[\text{GeF}_6]^{2-}$

	$[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$		$[\text{GeF}_6]^{2-}$	
	exp.		O_h , ber. ^[a]	
S(1)–C(2)	179.35(13)	Ge(1)–F(3)	176.92(6)	181.9
S(1)–C(1)	179.60(14)	Ge(1)–F(4)	177.52(14)	181.9
S(1)–H(1)	119.2(15)	Ge(1)–F(1)	179.55(14)	181.9
		Ge(1)–F(2)	182.49(6)	181.9
F(5)–H(5)	59(3)	F(3)–Ge(1)–F(3)#1	178.19(6)	180
C(2)–S(1)–C(1)	102.70(6)	F(3)–Ge(1)–F(4)	90.90(3)	90
C(2)–S(1)–H(1)	97.5(7)	F(3)–Ge(1)–F(1)	89.10(3)	90
C(1)–S(1)–H(1)	100.1(7)	F(3)–Ge(1)–F(2)	89.86(3)	90
		F(4)–Ge(1)–F(2)	89.93(3)	90
S(1)⋯F(1)	324.01(7)	F(1)–Ge(1)–F(2)	90.07(3)	90
H(1)⋯F(1)	205.0(16)	F(3)–Ge(1)–F(2)#1	90.15(3)	90
S(1)–H(1)⋯F(1)	175.9(12)	F(2)–Ge(1)–F(2)#1	179.86(6)	180
F(5)⋯F(2)#2	246.18(12)			
H(5)⋯F(2)#2	190(3)			
F(5)–H(5)⋯F(2)#2	163(4)			

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd); Symmetrioperationen: #1: $-x, -y+1, z$; #2: $x, y, z+1$.

3.3.6.3 Schwingungsspektren

Das erhaltene Raman-Spektrum steht mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse im Einklang (Abbildung 3.58). Die Zuordnung des Spektrums ist in Tabelle 3.28 aufgelistet. Im Bereich zwischen 3100 und 830 cm^{-1} befinden sich auch hier ausschließlich die Schwingungslinien des $[\text{Me}_2\text{SH}]^+$ -Kations.

Die Abweichung des Anions von der idealen Oktaedersymmetrie spiegelt sich auch im Schwingungsspektrum wieder. Durch die erniedrigte Geometrie, sind für das Anion vier Linien zu beobachten. Die Streckschwingungen des Anions sind bei 629 und 495 cm^{-1} zu beobachten und eine Deformationsschwingung bei 333 cm^{-1} .

Tabelle 3.28: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2\text{ HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{GeF}_6]^{2-}$

$[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2\text{ HF}$	$[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$	Zuordnung	$[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2\text{ HF}$	$[\text{GeF}_6]^{2-}$	Zuordnung
Raman	C_1 , ber. ^[a]		Raman	O_h , ber. ^[b]	
3061 (11)	3136 (2/12)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		621 (263/0)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F})$
3050 (25)	3134 (9/60)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	629 (20)	616 (0/10)	$\nu_{\text{s}}(\text{Ge-F})$
3041 (14)	3120 (12/65)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	495 (3)	483 (0/1)	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge-F})$
	3120 (5/31)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		370 (150/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
2965 (43)	3018 (11/0.4)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	333 (7)	326 (0/2)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
2957 (85)	3016 (1/284)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		207 (0/0)	$\delta(\text{F-Ge-F})$
2538 (48)		} $\nu(\text{SH})$			
2462 (77)	2579 (170/136)				
2412 (92)					
1449 (29)	1432 (33/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$			
1438 (14)	1428 (12/7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$			
1425 (24)	1417 (0.03/8)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$			
	1415 (16/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$			
	1348 (2/0.1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$			
	1325 (0.01/0.07)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$			
1097 (11)	1097 (4/2)	$\delta(\text{CSH})$			
1086 (13)	1069 (10/2)	$\rho(\text{CH}_3)$			
	1038 (8/1)	$\rho(\text{CH}_3)$			
843 (8)	916 (3/0.1)	$\rho(\text{CH}_3)$			
805 (12)	812 (1/2)	$\rho(\text{CH}_3)$			
731 (35)	768 (16/4)	$\delta(\text{CSH})$			
	732 (0.2/5)	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$			
666 (100)	661 (5/16)	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$			
289 (31)	258 (57/2)	$\delta(\text{CSC})$			
	198 (0.8/0.3)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{i.p.}}$			
	174 (0.2/0.01)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{o.o.p.}}$			

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.98 skaliert; [b] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 1.05 skaliert; IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

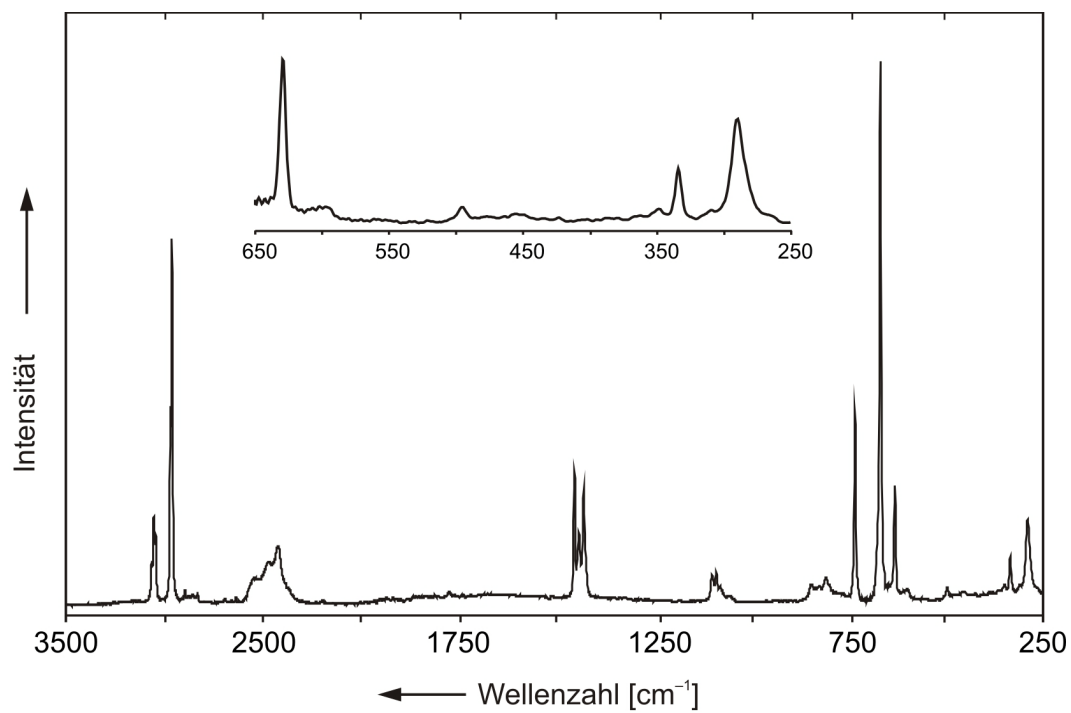


Abbildung 3.60: Raman-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$.

3.3.7 $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$

3.3.7.1 Bildung von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$

Bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit HF/GeF₄ wurde bei einer Synthese ein Gemisch aus gelben und farblosen Kristallen erhalten. Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten die farblosen Kristalle als $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ identifiziert werden. Die Kristalle sind hydrolyseempfindlich und bis ca. -5 °C beständig. Wahrscheinlich wurde bei einem Arbeitsschritt Wasser in den Reaktor eingeschleppt.

3.3.7.2 Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$

$[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ sind in Tabelle 3.29 aufgelistet, zusammen mit den berechneten Strukturdaten des $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeders. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome, wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ besteht aus einem Oxoniumkation und einem halben $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Anion (Abbildung 3.61). Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung ist in Abbildung 3.62 dargestellt.

Das Anion ist ein $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder mit annähernder O_h -Symmetrie, welches ein Inversionszentrum auf Ge(1) besitzt. Diese hohe Symmetrie wird erreicht, weil jedes Fluoratom eine ähnliche Umgebung hat und eine Wasserstoffbrückenbindung

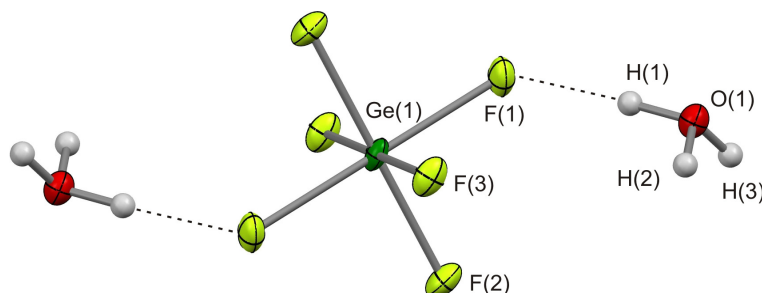


Abbildung 3.61: Struktur von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ im Kristall, Beschriftung der asymmetrischen Einheit (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

Tabelle 3.29: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ und des berechneten $[\text{GeF}_6]^{2-}$

		$[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ exp.	$[\text{GeF}_6]^{2-}$ O_h , ber. ^[a]	
O(1)–H(2)	101(4)	Ge(1)–F(1)	179.65(13)	181.9
O(1)–H(1)	87(3)	Ge(1)–F(2)	179.02(14)	181.9
O(1)–H(3)	77(4)	Ge(1)–F(3)	178.42(14)	181.9
H(2)–O(1)–H(1)	114(3)	F(2)–Ge(1)–F(1)	89.53(6)	90
H(2)–O(1)–H(3)	109(3)	F(3)–Ge(1)–F(1)	89.78(7)	90
H(1)–O(1)–H(3)	110(3)	F(3)–Ge(1)–F(2)	90.73(6)	90
		F(2)#1–Ge(1)–F(1)	90.47(6)	90
		F(3)–Ge(1)–F(2)#1	89.27(6)	90
		F(3)#1–Ge(1)–F(1)	90.22(7)	90

[a] berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3pd).

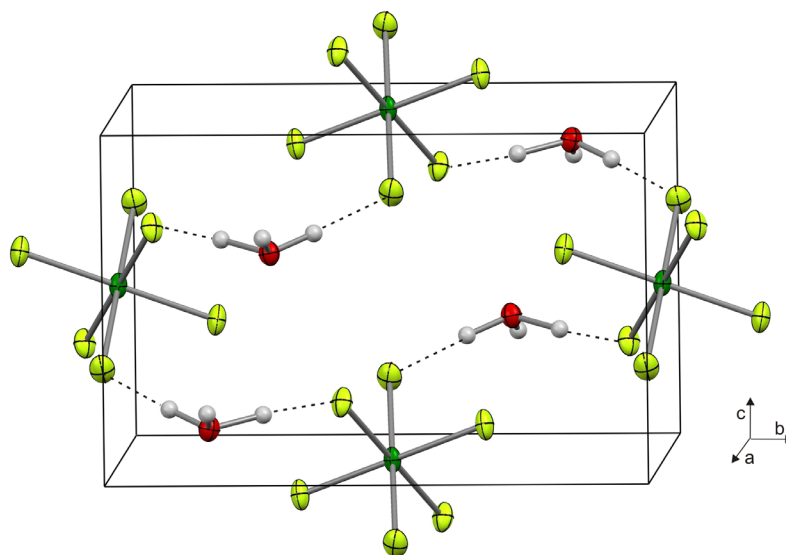


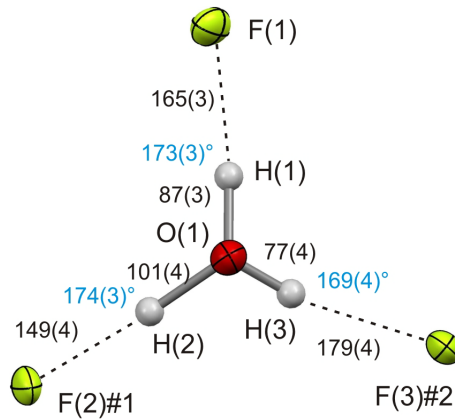
Abbildung 3.62: Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ mit interionischen Kontakten (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome).

zu einem Kation ausbildet. Die Ge–F-Bindungslängen sind gegenüber den Literaturbekannten Daten für $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder um ca. 10 pm verlängert, was durch Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird.^[78] Die Winkel des Oktaeders liegen alle bei annähernd 90°.

Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 3.63 dargestellt und in Tabelle 3.30 aufgelistet. Durch diese Bindungen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Das Kation ist gewinkelt und weist eine Winkelsumme der H–O–H-Winkel von 333° auf.

Tabelle 3.30: Wasserstoffbrückenbindungen von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ (Bindungslängen [pm] und -winkel $[\text{^\circ}]$)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...F(1)	87(3)	165(3)	252.2(3)	173(3)
O(1)-H(2)...F(2)#1	101(4)	149(4)	250.3(3)	174(3)
O(1)-H(3)...F(3)#2	077(4)	179(4)	255.4(3)	169(4)

Symmetrieoperationen: #1: $x, -y+1/2, z-1/2$; #2 $x+1, y, z$.Abbildung 3.63: $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Kation mit Wasserstoffbrückenbindungen (schwarz: Bindungslängen [pm], blau: Bindungswinkel, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome, Symmetrieoperationen: #1: $x, 1/2-y, -1/2+z$, #2: $1+x, y, z$).

3.3.8 Vergleich der Fluorogermanatanionen

Die bisher bekannten Strukturen der binären Fluorogermanaten waren der $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder und die *cis*- und *trans*-eckenverknüpften polymeren $([\text{GeF}_5]^-)_n$ -Ketten.^[21,104-105] Die Strukturen des $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Dimers, des $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Trimers sowie die zwei polymeren Ringstrukturen von $[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ waren bisher nicht bekannt (Abbildung 3.64 und Abbildung 3.65).

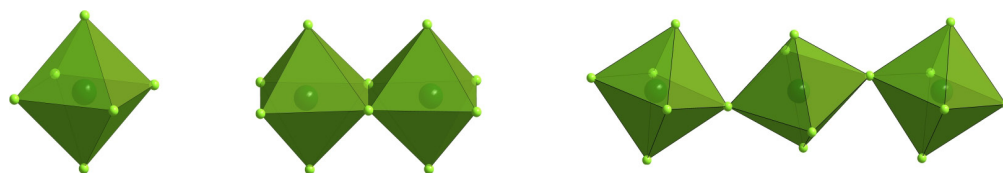


Abbildung 3.64: Isolierte Fluorogermanate: links: $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder in $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$; mittig: $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Dimer in $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$; rechts: $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Trimer in $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$.

Durch die starke Verzerrung der Oktaeder in den Strukturen kann man sowohl extrem kurze als auch sehr lange Ge–F-Bindungen beobachten. Der kürzeste Ge–F-Abstand der bisher beschriebenen Anionen ist mit 170.95(15) pm im *dreier*-Ring zu finden. In der Struktur des $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anions ist sowohl der kleinste bisher gefundene F–Ge–F-Winkel für oktaedrisch koordiniertes Ge(IV) mit nur 74.27(8)° zu beobachten, sowie der größte Winkel mit 105.73(8)°. Betrachtet man die Ge-F-Stöchiometrien der verschiedenen Anionen, so stellt man fest, dass alle ein ähnliches oder sogar identisches Verhältnis besitzen. Eine Übersicht liefert hierfür Tabelle 3.31. Drei der verschiedenen Anionen haben exakt die gleiche Ge-F-Stöchiometrie von 1 : 5 wie das $[\text{GeF}_5]^-$ -Monomer, und drei weitere sind im Verhältnis doch sehr ähnlich.

Tabelle 3.31: Vergleich der Ge:F-Stöchiometrien der Fluorogermanatanionen

Anion	Verhältnis Ge : F	Anion	Verhältnis Ge : F
$[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder	1:6	<i>cis</i> - μ - $([\text{GeF}_5]^-)_n$	1:5
$[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Dimer	1:5	<i>trans</i> - μ - $([\text{GeF}_5]^-)_n$	1:5
$[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Trimer	1:5.33	$([\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-})_n$ (<i>vierer</i> -Ringe)	1:4.75
		$([\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-})_n$ (<i>dreier</i> -Ringe)	1:4.75

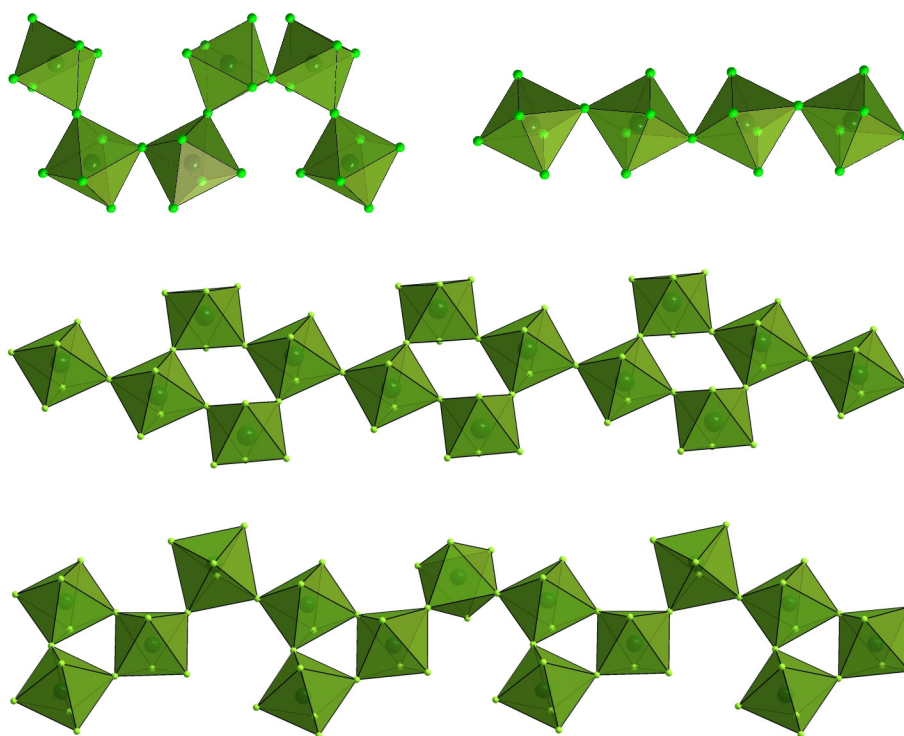


Abbildung 3.65: Polymere Fluorgermanate: oben/links: $cis-\mu-([GeF_5]^-)_n$ in $[XeF_5]^+[GeF_5]^{-[21]}$; oben/rechts: $trans-\mu-([GeF_5]^-)_n$ in $[XeF_5]^+[GeF_5]^{-[21]}$; mittig: $([Ge_4F_{19}]^{3-})_n$ in $[(Me_2SH)_3]^{3+}[Ge_4F_{19}]^{3-} \cdot 2 HF$; unten: $([Ge_4F_{19}]^{3-})_n$ in $[(Me_2SH)_3]^{3+}[Ge_4F_{19}]^{3-} \cdot HF$.

Bisher war eine Vorhersage der Struktur unbekannter Fluorgermanatanionen nur anhand von schwingungsspektroskopischen Experimenten so gut wie unmöglich. Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten sind nun grundlegende Strukturmerkmale der Anionen zumindest mit hoher Wahrscheinlichkeit zu identifizieren (Abbildung 3.66). Eine Auflistung der Raman-Schwingungen der bisher gefundenen Fluorgermanatanionen ist in Tabelle 3.32 wiedergegeben.

Tabelle 3.32: Vergleich der Ramanfrequenzen der Fluorgermanatanionen

$cis-\mu-([GeF_5]^-)_n$ ^[21]	$trans-\mu-([GeF_5]^-)_n$ ^[21]	$[GeF_6]^{2-}$	$[Ge_2F_{10}]^{2-}$	$([Ge_4F_{19}]^{3-})_n$ (dreier-Ringe)	$([Ge_4F_{19}]^{3-})_n$ (vierer-Ringe)	Zuordnung
713	700	629	684	675	689	} $\nu(Ge-F)$
657	654	495	621	641	677	
603	526	455	554	573	621	
590	518		500	497	600	
559	463					
399	381	333	393	337	363	} $\delta(F-Ge-F)$
337	339		355	272	351	
303	331		339		337	
					307	

Trotzdem ist zu bedenken, dass eine Unterschiedliche kristallographische Umgebung des Anions durchaus zu Abweichungen führen kann, wie im Fall des $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Ions gezeigt werden konnte. Die zwei Raman-Spektren des $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Dimers sind in Abbildung 3.67 vergrößert dargestellt. Das Muster der Linien bleibt zwar erhalten, aber man erkennt eine systematische Abweichung, gerade im Bereich der Streckschwingungen. Durch die unterschiedlich ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen tritt bei den asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Verbindungen eine Umkehr der Intensitätsverhältnisse auf.

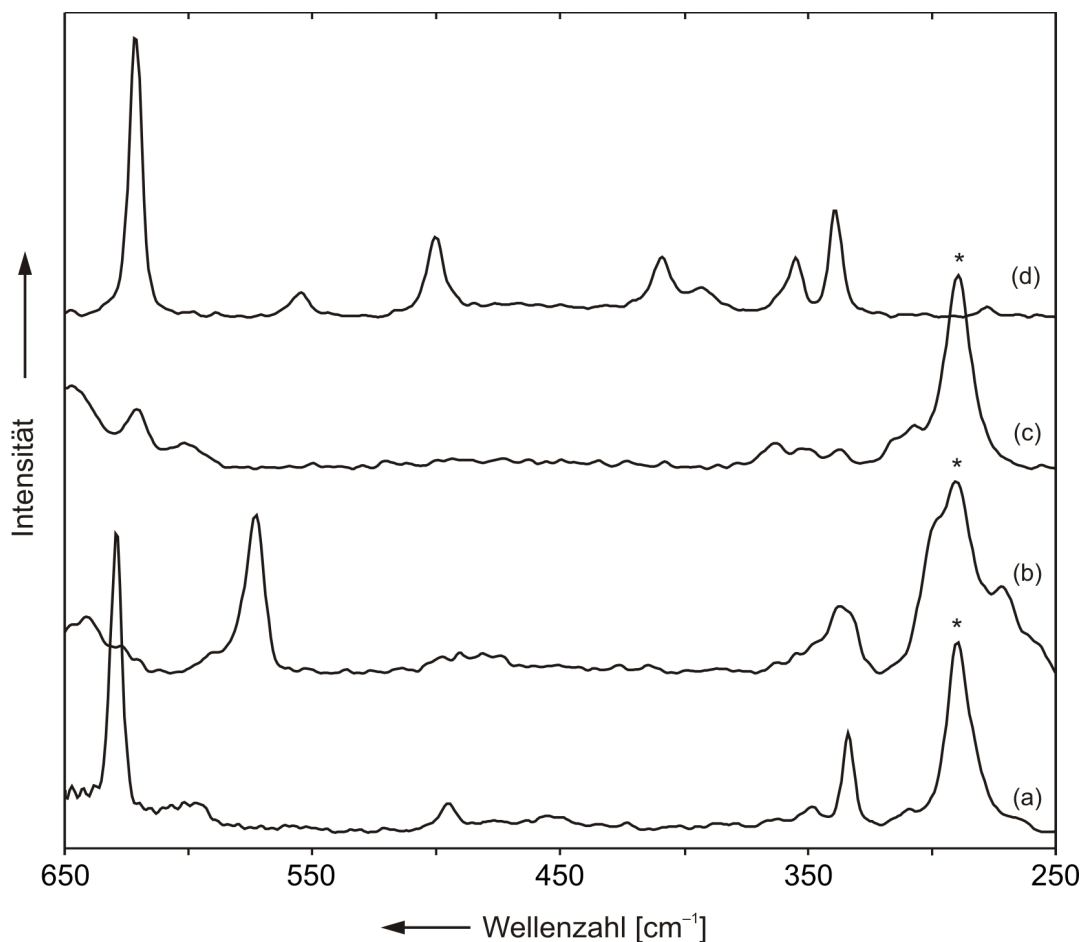


Abbildung 3.66: Raman-Spektren von: a) $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$; b) $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{ HF}$; c) $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$; d) $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$; (* Schwingung des Kations).

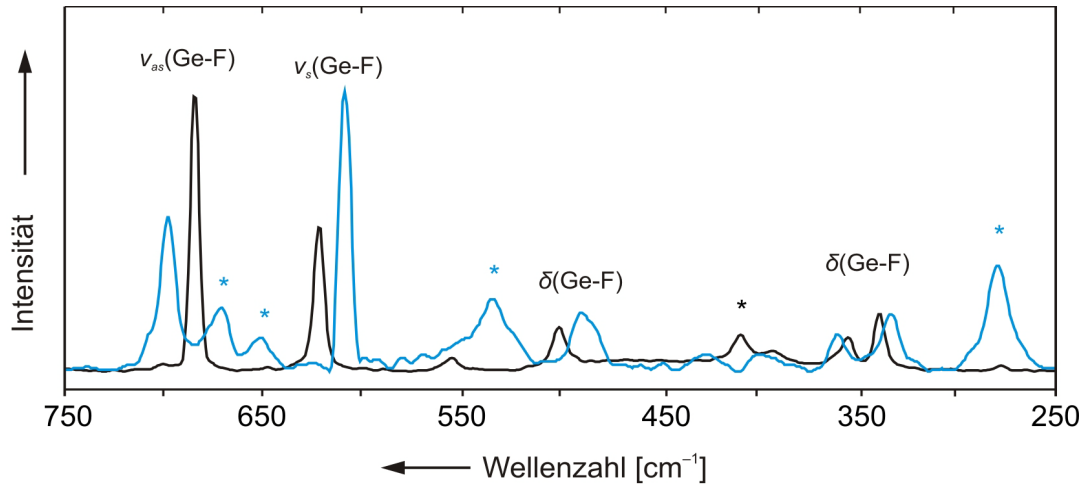


Abbildung 3.67: Raman-Spektren der Anionen von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ (schwarz) und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ (blau) (* Schwingungen des Kations).

Die schwingungsspektroskopische Zuordnung für das $[\text{GeF}_5]^-$ in $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^-$ erfolgte damals auf Grundlage der D_{3h} -Symmetrie, da das Schwingungsmuster, den *bis dato* gefunden Anionen nicht glich.^[21,82] Stellt man aber die Anionenschwingungen von $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^-$ denen des Dimers in $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ gegenüber, so kann es durchaus sein, dass auch in $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^-$ zwei kantenverknüpfte Oktaeder vorliegen (Tabelle 3.33).

Tabelle 3.33: Gegenüberstellung der Schwingungen von $[\text{GeF}_5]^-$ in $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^-$ und $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

$[\text{GeF}_5]^-$ in $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^{-[21]}$	$[\text{GeF}_5]^-$ in $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$
690	684
665	
654	621
520	554
	500
345	355
337	339
317	
~117	

4 Ausblick und Zusammenfassung

4.1 Protonierung starker organischer Säuren

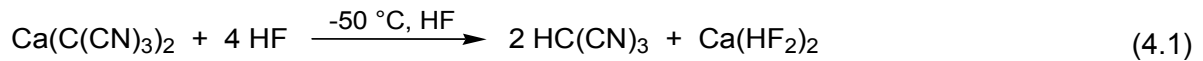
Das $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ -Kation konnte zum ersten Mal synthetisiert und charakterisiert werden. Die Darstellung erfolgte durch die Reaktion von $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ mit einer supersauren Lösung von HF/SbF_5 , bei welcher sich *in situ* $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bildet, das anschließend protoniert wird. Das entstandene $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ -Salz wurde mittels Schwingungsspektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Bildung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ kann als das Ergebnis einer Konkurrenzreaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ und HF/SbF_5 gesehen werden und zeigt somit, dass $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ eine schwächere konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure ist, als das HF/SbF_5 -System.

Ebenfalls gelang die Darstellung der Reihe der Fluormethyldihydroxycarbeniumionen und des Trichlordihydroxycarbeniumions als Hexafluoroarsenat-Salze. Alle Salze konnten isoliert und schwingungsspektroskopisch, sowie mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Im Festkörper dieser Verbindungen werden starke $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen und den Fluoratomen der benachbarten Anionen beobachtet. Daher beschreiben Berechnungen der freien $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{A}_2]^+$ - und $[\text{RC}(\text{OA})_2]^+$ -Kationen ($\text{A} = \text{H}, \text{D}; \text{R} = \text{CH}_2\text{F}, \text{CHF}_2, \text{CF}_3, \text{CCl}_3$) die experimentellen Schwingungsfrequenzen nur ungenügend. Um den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen zu berücksichtigen, wurden $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ -, bzw. $[\text{RC}(\text{OA})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheiten berechnet, welche zwei Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$) zwischen den Hydroxygruppen und den Fluoratomen der HF -Moleküle besitzen. Dieses einfache Modell führte zu guten Übereinstimmungen zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Schwingungsfrequenzen, sowie der Geometrie der Kationen.

4.2 Tricyanomethan (Cyanoforn)

Tricyanomethan konnte erstmalig als Feststoff untersucht werden. Die Synthese gelang durch die Umsetzung von Calciumtricyanomethanid mit wasserfreier HF (Gleichung (4.1)).



Durch NMR- und Schwingungsspektroskopie, unterstützt durch quantenchemische Berechnungen konnte belegt werden, dass Tricyanomethan im Feststoff als Cyanoforn vorliegt (Abbildung 4.2). Bereits bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt eine Polymerisierung des Produkts ein, wobei diese durch eine mit steigender Temperatur immer intensiver werdende Rotfärbung einhergeht.

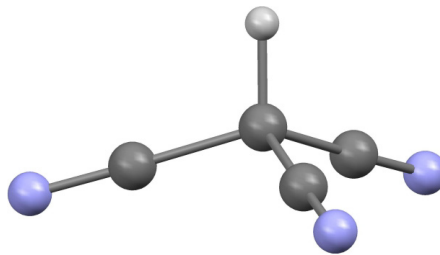


Abbildung 4.1: Berechnete Struktur von Cyanoforn.

Calciumtricyanomethanid ist nicht das einzige untersuchte Edukt für die Darstellung von Tricyanomethan. Es konnten auch das Natrium-, Magnesium- und Bleitricyanomethanid erfolgreich umgesetzt werden. Die entstehenden Metallhydrogenfluoride überlagerten jedoch im IR-Spektrum stark die Banden des Tricyanomethans.

Wenn es künftig gelingen sollte Cyanoforn in reiner Form zu isolieren, sollte es möglich sein, dieses auch strukturell untersuchen zu können. Interessant wäre dann auch, ob sich Cyanoforn mit den bekannten supersauren Systemen HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) protonieren ließe.

4.3 Die strukturelle Vielfalt von Fluorogermanaten

Bei Untersuchungen der Säurestärke des Systems HF/GeF₄ stellte sich heraus, dass das [GeF₆]²⁻-Anion stark zur Polymerisation neigt. Erstmals konnten Ringstrukturen binärer Germaniumfluoride synthetisiert werden. Die gleichzeitige spektroskopische Untersuchung dieser Anionen ermöglicht einen Ansatz für eine spektroskopische Bibliothek für Fluorogermanatanionen.

Es wurden vier neue strukturell unterschiedliche Anionen gefunden. Dabei wurden erstmals Ringstrukturen von Fluorogermanaten beschrieben. Die Strukturen des [Ge₂F₁₀]²⁻-Dimers, des [Ge₃F₁₆]⁴⁻-Trimer sowie die zwei polymeren Ringstrukturen von [Ge₄F₁₉]³⁻ waren bisher nicht bekannt (Abbildung 4.2).

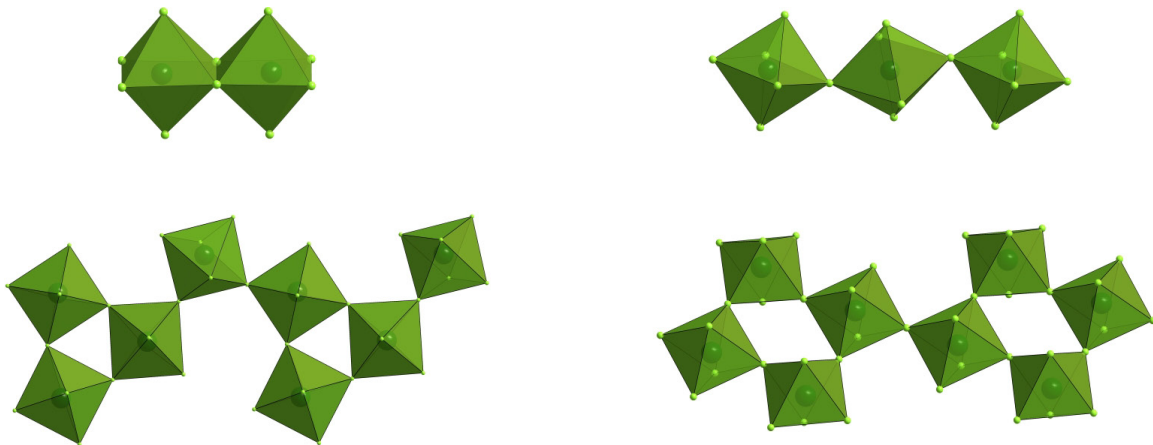


Abbildung 4.2: Oben: Isolierte Fluorogermanate: links: [Ge₂F₁₀]²⁻-Dimer in [(Me₂OH)₂]²⁺[Ge₂F₁₀]²⁻; rechts: [Ge₃F₁₆]⁴⁻-Trimer in [(Me₂OH)₄]⁴⁺[Ge₃F₁₆]⁴⁻; unten: polymere Fluorogermanate: links: ([Ge₄F₁₉]³⁻)_n in [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · HF, rechts: ([Ge₄F₁₉]³⁻)_n in [(Me₂SH)₃]³⁺[Ge₄F₁₉]³⁻ · 2 HF.

Ein Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte und der resultierenden Struktur des Anions konnte nicht festgestellt werden. Die Ausbildung der verschiedenen Strukturen wird wahrscheinlich über die Kristallisationstemperatur und die Größe der Kationen bestimmt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung lassen auf neue Strukturen hoffen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Apparaturen und Chemikalien

5.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Reaktionen mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Reagenzien bzw. Produkten wurden soweit nicht anders angegeben mittels Standard-Schlenck-Technik durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff (5.0, Fa. Messner Griesheim), welcher zusätzlich über Orangegel und Sicapent[®] geleitet wurde, um Restspuren von Wasser zu entfernen.

Kondensierbare, Glas nicht angreifende Verbindungen, wurden in Hochvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Fa. Young) gehandhabt.

Reaktionen mit Fluor oder Fluorwasserstoff wurden an einer Vakuum-Linie aus elektropoliertem Edelstahl durchgeführt. Als Reaktoren dienten Röhren aus FEP (Perfluorethylenpropylen-Copolymer, $\varnothing_{\text{außen}} = 3/8''$; $\varnothing_{\text{innen}} = \text{ca. } 6 \text{ mm}$), welche auf einer Seite verschlossen sind und auf der anderen Seite ein Nadelventil aus Edelstahl (Swagelok[®]) besitzen. Vor jeder Reaktion wurden die Edelstahllinie und die Reaktoren mit Fluor chemisch getrocknet. Das verwendete Fluor wurde anschließend über eine Säule mit Sodalime[®] geleitet und auf diese Weise vernichtet.

5.1.2 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in den üblichen Qualitäten puriss., p.a. und purum bezogen. Herkunft und ggf. Aufreinigung der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden.

DF

DF wurde aus der Umsetzung von trockenem CaF_2 und D_2SO_4 gewonnen, unter Vakuum destilliert und anschließend mit F_2 für zwei Wochen in einem Edelstahlzylinder getrocknet. D_2SO_4 wurde durch Umsetzung von D_2O mit SO_3 erhalten (SO_3 aus H_2SO_4 , 65%, Merck).

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	chem. Formel	Reinheit	Herkunft	Reinigung
Antimon(V)-fluorid	SbF ₅	98%	ABCR	dreifach destilliert
Arsen(V)-fluorid	AsF ₅		Solvay	
Brom	Br ₂		Acros	
Calciumchlorid	CaCl ₂		Fluka	
Chlortrimethylsilan	SiCl(CH ₃) ₃	>99%	Merck	
Deuteriumfluorid	DF		Arbeitskreis	Trocknung mit F ₂
Difluoressigsäure	CHF ₂ COOH	98%	ABCR	Umkondensation
1,2-Dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂		Fluka	
Dimethylether	Me ₂ O		Linde	
Dimethylmercaptan	Me ₂ S		Alfa Aesar	
Fluorwasserstoff	HF		Linde	Trocknung mit F ₂
Germanium(IV)-fluorid	GeF ₄		Arbeitskreis	
Kaliumbromid	KBr		Fluka	
Kaliumcyanid	KCN		Fluka	
Malonsäuredinitril	CH ₂ (CN) ₂		VWR	
Monofluoressigsäure	CH ₂ FCOOH	98%	ABCR	
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂		VWR	
Silbernitrat	AgNO ₃		VWR	
Trichloressigsäure	CCl ₃ COOH	>99%	Sigma-Aldrich	
Trifluoressigsäureanhydrid	(CF ₃ CO) ₂ O	99.5%	ABCR	
Trifluorsulfonsäureanhydrid	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	99%	ABCR	

5.2 Analytik und quantenchemische Rechnungen

5.2.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden in einer Tieftemperatur-Schutzgasküvette (Abbildung 5.1) unter Schutzgas (Stickstoff) und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (-196 °C) durchgeführt. Für die Messung wurde die Küvette evakuiert.

Die Küvette war mit einem Young[®]-Hahn verschlossen. Nach der Messung wurden die Proben mit Wasser hydrolysiert. Die Messungen wurden an dem MultiRAM FT-Ramanspektrometer der Fa. Bruker mit einer Nd:YAG Laser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064\text{ nm}$ durchgeführt. Die Spektren wurden mit der OPUS-6.5-Software ausgewertet.^[106] Falls nötig wurde eine Grundlinienkorrektur angewendet. Die Spektren werden ab 250 cm^{-1} dargestellt.

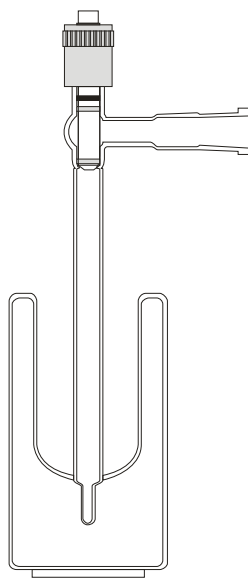
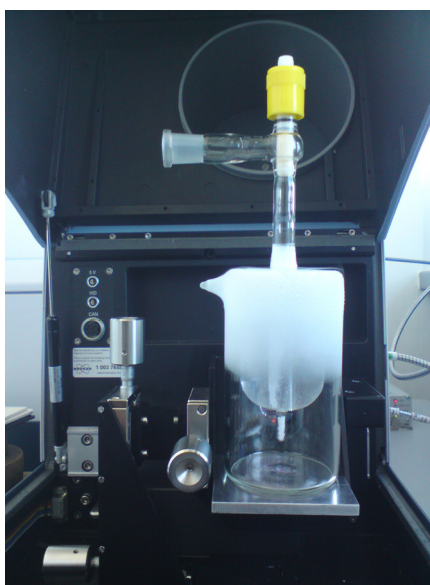


Abbildung 5.1: Tieftemperatur-Schutzgasküvette.

5.2.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden in einer speziell angefertigten Tieftemperatur-IR-Zelle aus Aluminium mit kühlbarem CsBr-Einkristallfenster aufgenommen (Abbildung 5.2).^[107] Das Einkristallfenster wurde durch eine Kupferwendel mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Substanzen wurden unter Schutzgas auf das gekühlte Fenster aufgebracht und verrieben. Die

Messungen wurden an einem Vertex-80V-FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker mit evakuierbarer Probenkammer durchgeführt. Die Spektren wurden mit der OPUS-6.5-Software ausgewertet.^[106] Falls nötig wurde eine Grundlinienkorrektur angewendet. Die Spektren werden ab 450 cm^{-1} dargestellt.

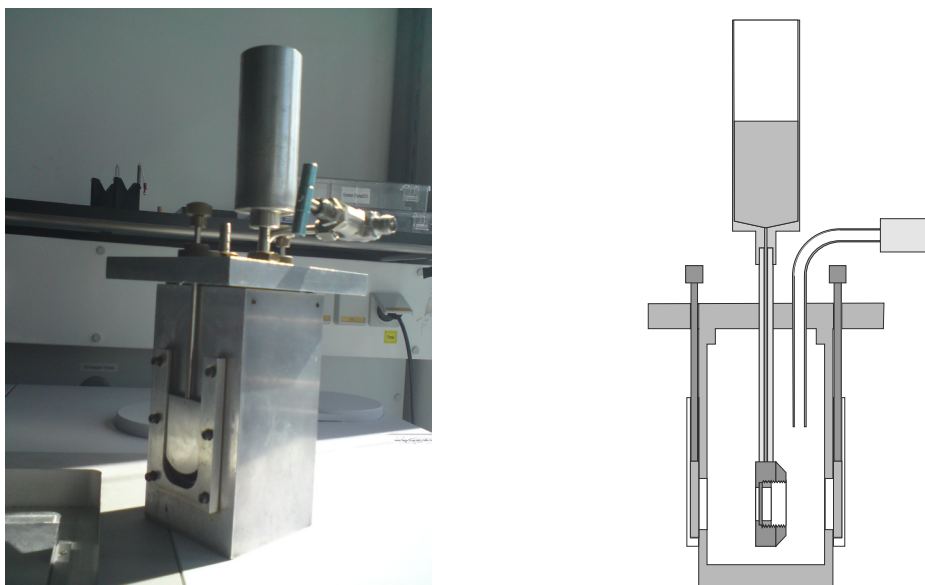


Abbildung 5.2: Tieftemperatur-IR-Zelle.

5.2.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Eclipse 400+ der Firma JEOL aufgenommen. Die Messfrequenzen des NMR-Spektrometers sind bei $^1\text{H-NMR}$ 399.782 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ 100.535 MHz, $^{19}\text{F-NMR}$ 376.171 MHz, und $^{14}\text{N-NMR}$ 28.918 MHz.

Für die NMR-Experimente wurden die Synthesen der zu messenden Substanzen in FEP-Reaktoren ($\varnothing_{\text{außen}} = 4\text{ mm}$) durchgeführt und die Menge auf 0.25 mmol reduziert. In die Reaktoren wurde nach der Synthese SO_2 kondensiert, welches als Lösungsmittel diente. Anschließend wurden die Reaktoren abgeschmolzen und in ein Standard-NMR-Rohr aus Glas ($\varnothing_{\text{innen}} = 4\text{ mm}$) eingesetzt. Als externer Standard konnte zwischen Glaswandung und FEP-Reaktor noch ein Gemisch aus einem deuteriertem Lösungsmittel und einer Referenzsubstanz gegeben werden.

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf die eingesetzten Standardverbindungen. Die eingesetzten Standards mit den entsprechenden Referenzverschiebungen sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.2: Deuterierte Lösungsmittel und Standards für die NMR-Spektroskopie

Isotop	Standard	Verschiebung
^1H	d^6 -Aceton	2.05
^{13}C	d^6 -Aceton	28.84 / 206.26
^{19}F	CFCl_3	0.00
^{14}N	CH_3NO_2	0.00

Die Messtemperatur ist explizit zusammen mit den jeweiligen Daten angegeben. Kopplungskonstanten nJ über n Bindungen werden in Hertz angegeben. Zur Beschreibung der Spektren und der darin auftretenden Signalmultiplizität werden die üblichen Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett). Verbreiterte Signale sind mit br (broad bzw. breit) gekennzeichnet. Die Auswertung und Darstellung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA 4.3.6 der Firma Jeol.^[108]

5.2.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

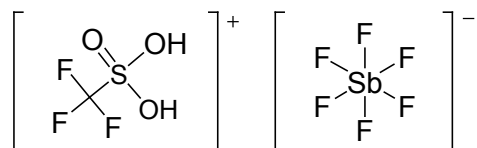
Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Oxford Diffraction XCalibur3 Diffraktometer mit einem Sapphire CCD-Detektor durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Mo-K_α Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Einkristalle wurden im gekühlten Schutzgasstrom (N_2) an einem Polarisations-Stereomikroskop überprüft und mit Hilfe eines Tieftemperatur-PFPE-Öls auf einem Polyimid-Loop (Hampton Research) fixiert, welcher auf bis zu $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt werden konnte. Die Datensätze wurden mit den Programmpaketen des Diffraktometers reduziert. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit Differenz-Fourier Rechnung mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 F_c^2$ verfeinert (SHELXL-97).^[109-110] Die Überprüfung der Raumgruppe wurde mit dem Programm PLATON durchgeführt.^[111] Die Abbildung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm MERCURY 2.3 und die der Polyeder erfolgte mit DIAMOND 3.2f, aus den entsprechenden cif-Dateien.^[112-113] Die ergänzenden kristallographischen Daten einiger Verbindungen (Röntgenstrukturanalysen \rightarrow CCDC-Nummer) sind in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt und können dort kostenfrei unter http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif abgerufen werden.

5.2.5 Quantenchemische Rechnungen

Theoretische Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian03 durchgeführt.^[114] Die jeweils angewendeten Methoden und Basissätze sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben. Soweit nicht anders erwähnt wurden die Strukturoptimierungen mit dem GDIIIS-Algorithmus und die Kationen zusätzlich mit dem Konvergenzkriterium *tight* berechnet.^[115]

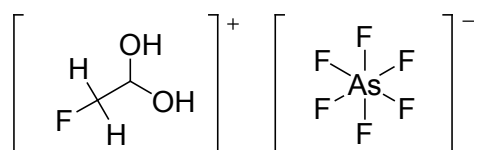
5.3 Synthesen

5.3.1 Darstellung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$



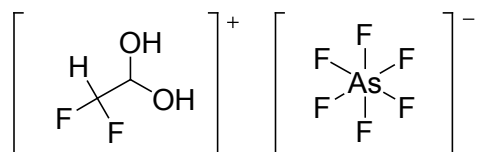
SbF_5 (1.00 mmol, 0.22 g) wurde in einen gekühlten FEP-Reaktor ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) kondensiert. Anschließend wurde HF (ca. 150 : 1) im Überschuss kondensiert und das Gemisch auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wurde wieder auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ (0.28 g, 1.00 mmol) wurde unter Stickstoff zur gefrorenen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose und klare Lösung vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ wurden im dynamischen Vakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.2 Darstellung von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$



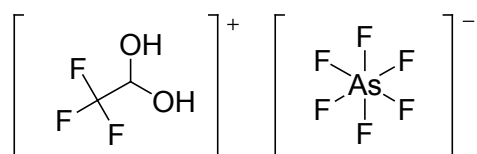
$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ (0.08 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend AsF_5 (0.25 g, 1.50 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 10 min auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose Phase vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und AsF_5 wurden im dynamischen Vakuum für 15 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und für 7 h bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.3 Darstellung von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$



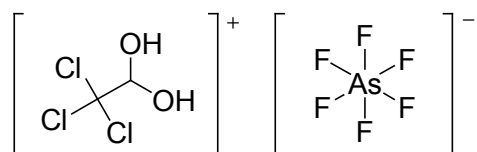
$\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{H}$ (0.08 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend AsF_5 (0.25 g, 1.50 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 10 min auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose Phase vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und AsF_5 wurden im dynamischen Vakuum für 16 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.4 Darstellung von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$



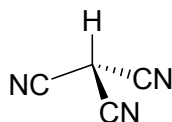
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (0.21 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und HF (ca. 150 : 1) im Überschuss und anschließend AsF_5 (0.25 g, 1.50 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 15 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene farblose Phase vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF, CF_3COF und AsF_5 wurden im dynamischen Vakuum für 5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und für 2 h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.5 Darstellung von $[\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$



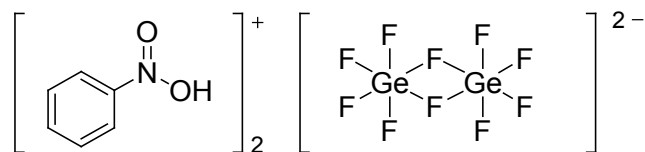
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (0.16 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend AsF_5 (0.26 g, 1.50 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 5 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose Phase vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und AsF_5 wurden im dynamischen Vakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.6 Darstellung von $\text{HC}(\text{CN})_3$



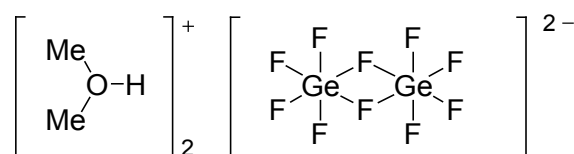
$\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$, hergestellt nach Literaturvorschrift, wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und HF (ca. 150 : 1) im Überschuss kondensiert.^[62,69-71] Das Gemisch wurde für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose Phase vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF wurde im dynamischen Vakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht entfernt. Es blieb ein farbloser Rückstand im Reaktor zurück, welcher eine Mischung aus $\text{HC}(\text{CN})_3$ und $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$ war. Das Gemisch war bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig, veränderte bei beginnender Zersetzung die Farbe nach gelb und wurde bei weiterer Erwärmung tiefrot.

5.3.7 Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$



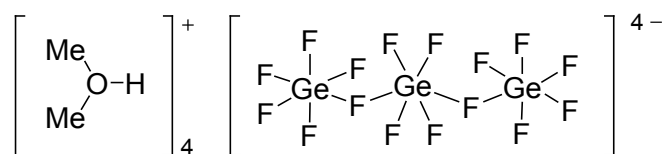
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (0.13 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend GeF_4 (0.30 g, 2.00 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 5 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, gelbe und klare Lösung vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF wurde im dynamischen Vakuum für 3 h bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ und für 12 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute gelbe, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-25\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.8 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$



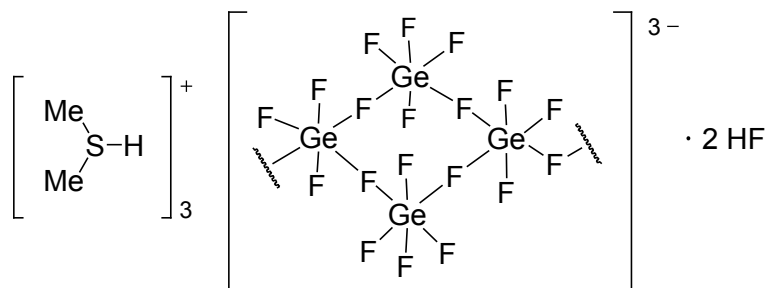
Me_2O (0.13 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend GeF_4 (0.30 g, 2.00 mmol / 0.15 g, 1.00 mmol / 0.07 g, 0.50 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für jeweils 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose klare Lösung vorlag und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und GeF_4 wurde im dynamischen Vakuum für 12 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und für 8 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.9 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$



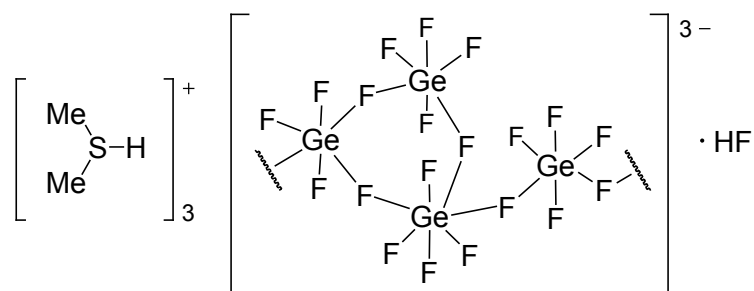
Bei der Synthese von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ bildeten sich, wenn der Reaktor 6 Tage in einem Dewar mit Trockeneis stehen gelassen wurde, im oberen Bereich des Reaktors farblose Kristalle. Die Temperatur an der Kristallisationsstelle lag bei ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Die Kristalle konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht und als $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ identifiziert werden. Sie waren hydrolyseempfindlich und bis ca. $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig.

5.3.10 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2\text{ HF}$



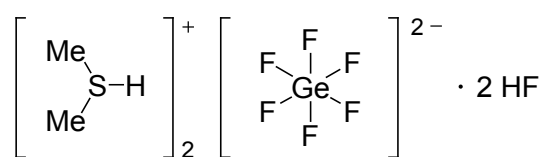
Me_2S (0.124 g, 2.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und HF (ca. 150 : 1) im Überschuss und anschließend GeF_4 (0.15 g, 1.00 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose klare Lösung vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und Me_2S wurden im dynamischen Vakuum für 48 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und für 10 h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.11 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$



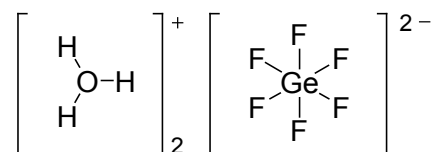
Me_2S (0.062 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend GeF_4 (0.15 g, 1.00 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene farblose klare Lösung vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und Me_2S wurden im dynamischen Vakuum für 16 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und für 15 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.12 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2\text{HF}$



Me_2S (0.062 g, 1.00 mmol) wurde in einem FEP-Reaktor vorgelegt. Dann wurde dieser auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und im Überschuss HF (ca. 150 : 1) und anschließend GeF_4 (0.30 g, 2.00 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, bis eine homogene, farblose und klare Lösung vorlag, und dann mit Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das überschüssige HF und GeF_4 wurden im dynamischen Vakuum für 30 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und für 13 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Man erhielt in quantitativer Ausbeute farblose hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig waren und sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.13 Darstellung von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$



Bei einer Umsetzung von Nitromethan mit HF/GeF₄ wurden neben den gelben Kristallen von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ farblose Kristalle entdeckt. Die farblosen Kristalle konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht und als $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ identifiziert werden.

5.3.14 Darstellung der deuterierten Verbindungen

Die Synthese der deuterierten Verbindungen erfolgte, soweit nicht anders beschrieben, analog zu den Synthesen der protonierten Verbindungen, mit dem einzigen Unterschied, dass DF anstatt HF verwendet wurde.

6 Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 6.1: Strukturdaten von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

Summenformel	$\text{CH}_2\text{F}_9\text{O}_3\text{SSb}$
M [g/mol]	386.836
Kristallgröße [mm^3]	0.4 x 0.3 x 0.2
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
a [Å]	7.0929(5)
b [Å]	7.6346(5)
c [Å]	8.8215(6)
α [°]	71.884(6)
β [°]	72.488(6)
γ [°]	84.509(6)
Index Bereich	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -10 \leq l \leq 10$
V [Å ³]	432.97(5)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.9673(3)
μ [mm ⁻¹]	3.569
F(000)	360
θ -Bereich [°]	4.31 – 25.99
Completeness to θ [%]	99.4
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	3364
Unabhängige Reflexe	1693
R_{int}	0.0135
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0144 / 0.0342
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0164 / 0.0345
Daten / Restraints / Parameter	1693 / 0 / 144
$GooF$	1.011
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.528 / 0.602
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.257 / 0.490
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa005
CCDC	782908

Tabelle 6.2: Strukturdaten von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_4\text{AsF}_7\text{O}_2$
M [g/mol]	267.962
Kristallgröße [mm^3]	0.46 x 0.16 x 0.09
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	8.1734(3)
b [Å]	9.7654(3)
c [Å]	11.4889(4)
α [°]	90
β [°]	129.158(2)
γ [°]	90
Index Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 11, -12 \leq l \leq 14$
V [Å ³]	711.05(4)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.50316(14)
μ [mm ⁻¹]	4.878
F(000)	512
θ -Bereich [°]	4.76–26.50
Completeness to θ [%]	99.3
Temperatur [K]	140
Gesammelte Reflexe	4882
Unabhängige Reflexe	1459
R_{int}	0.0229
R_1 / wR_2 [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0191 / 0.0428
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0256 / 0.0436
Daten / Restraints / Parameter	1431 / 0 / 117
GooF	0.980
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	0.496 / 0.421
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.077 / 0.391
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa002
CCDC	–

Tabelle 6.3: Strukturdaten von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_3\text{AsF}_8\text{O}_2$
M [g/mol]	285.953
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.21 x 0.19
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
a [Å]	6.1889(8)
b [Å]	7.3562(8)
c [Å]	8.0695(8)
α [°]	91.244(9)
β [°]	96.293(9)
γ [°]	90.768(10)
Index Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 6, -9 \leq l \leq 6$
V [Å ³]	365.03(7)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.6017(5)
μ [mm ⁻¹]	4.779
F(000)	272
θ -Bereich [°]	4.29 – 25.99
Completeness to θ [%]	99.40
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	2339
Unabhängige Reflexe	1421
R_{int}	0.0181
R_1 / wR_2 [$ I > 2\sigma(I) $]	0.0214 / 0.045
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0251 / 0.0456
Daten / Restraints / Parameter	1421 / 0 / 130
Goof	0.968
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.459 / 0.325
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.375 / 0.411
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa066
CCDC	-

Tabelle 6.4: Strukturdaten von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_2\text{AsF}_9\text{O}_2$
M [g/mol]	303.943
Kristallgröße [mm^3]	0.27 x 0.20 x 0.16
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
a [Å]	5.6941(4)
b [Å]	6.6096(5)
c [Å]	10.3171(8)
α [°]	86.946(6)
β [°]	89.227(6)
γ [°]	79.312(7)
Index Bereich	$-6 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 7, -12 \leq l \leq 11$
V [Å ³]	381.01(5)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.6494(3)
μ [mm ⁻¹]	4.605
F(000)	288
θ -Bereich [°]	4.35 – 26.00
Completeness to θ [%]	99.30
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	2454
Unabhängige Reflexe	1487
R_{int}	0.0203
R_1 / wR_2 [$ >2\sigma>(I)$]	0.0274 / 0.0625
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0336 / 0.0636
Daten / Restraints / Parameter	1487 / 0 / 135
Goof	0.983
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.409 / 0.901
Absorptionskorrektur	analytisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.440 / 0.567
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa063
CCDC	-

Tabelle 6.5: Strukturdaten von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_3\text{F}_6\text{O}_2$
M [g/mol]	353.306
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.22 x 0.18
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	5.4531(2)
b [Å]	8.9550(3)
c [Å]	19.3461(8)
α [°]	90°
β [°]	92.442(4)°
γ [°]	90°
Index Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 11, -25 \leq l \leq 14$
V [Å ³]	943.86(6)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.48633(16)
μ [mm ⁻¹]	4.514
F(000)	672
θ -Bereich [°]	4.22 – 28.00
Completeness to θ [%]	99.40
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	5459
Unabhängige Reflexe	2267
R_{int}	0.0239
R_1 / wR_2 [$ \gt 2\sigma\langle I \rangle$]	0.0212 / 0.0397
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0312 / 0.0407
Daten / Restraints / Parameter	2267 / 0 / 135
$GooF$	0.868
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.324 / 0.475
Absorptionskorrektur	analytisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.361 / 0.521
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa064
CCDC	-

Tabelle 6.6: Strukturdaten von $[(C_6H_5NO_2H)_2]^{2+}[Ge_2F_{10}]^{2-}$

Summenformel	$C_6H_6F_5GeNO_2$
M [g/mol]	291.72
Kristallgröße [mm ³]	0.3 x 0.3 x 0.15
Farbe, Habitus	gelber Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a [Å]	7.4719(9)
b [Å]	7.4969(9)
c [Å]	9.0481(11)
α [°]	65.896(12)
β [°]	79.398(10)
γ [°]	86.675(10)
Index Bereich	$-9 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -11 \leq l \leq 10$
V [Å ³]	454.67(10)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.1309(5)
μ [mm ⁻¹]	3.429
F(000)	284
θ -Bereich [°]	4.35 – 25.99
Completeness to θ [%]	98.90
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	2989
Unabhängige Reflexe	1766
R_{int}	0.0185
R_1 / wR_2 [$l > 2\sigma(l)$]	0.0275 / 0.0702
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0326 / 0.0717
Daten / Restraints / Parameter	1766 / 0 / 140
Goof	0.991
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.656 / 1.277
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.403 / 0.598
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa049
CCDC	-

Tabelle 6.7: Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{Ge}_2\text{O}_2$
M [g/mol]	429.360
Kristallgröße [mm^3]	0.3 x 0.3 x 0.1
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
a [Å]	5.8272(5)
b [Å]	7.8348(7)
c [Å]	7.8935(8)
α [°]	62.147(10)
β [°]	80.850(8)
γ [°]	75.678(8)
Index Bereich	$-7 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 11$
V [Å ³]	308.33(5)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.3124(4)
μ [mm ⁻¹]	4.993
F(000)	208
θ -Bereich [°]	4.17 – 30.08
Completeness to θ [%]	99.6
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	3185
Unabhängige Reflexe	1798
R_{int}	0.0250
R_1 / wR_2 [$l > 2\sigma(l)$]	0.0242 / 0.0473
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0304 / 0.0483
Daten / Restraints / Parameter	1798 / 0 / 88
GooF	0.940
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.589 / 0.531
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.467 / 0.607
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa014
CCDC	-

Tabelle 6.8: Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{F}_{16}\text{Ge}_3\text{O}_4$
M [g/mol]	710.110
Kristallgröße [mm^3]	0.2 x 0.05 x 0.05
Farbe, Habitus	farbloses Prisma
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	6.7681(3)
b [Å]	8.8979(7)
c [Å]	9.7025(7)
α [°]	85.661(6)
β [°]	81.253(5)
γ [°]	75.484(5)
Index Bereich	$-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 11$
V [Å ³]	558.64(6)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.1108(2)
μ [mm ⁻¹]	4.154
F(000)	348
θ -Bereich [°]	4.25 – 25.99
Completeness to θ [%]	99.4
Temperatur [K]	123
Gesammelte Reflexe	3819
Unabhängige Reflexe	2181
R_{int}	0.0212
R_1 / wR_2 [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0233 / 0.0498
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0305 / 0.0507
Daten / Restraints / Parameter	2181 / 0 / 154
Goof	0.942
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.605 / 0.371
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.608 / 0.812
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa015
CCDC	-

Tabelle 6.9: Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{HF}$

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{23}\text{F}_{21}\text{Ge}_4\text{S}_3$
M [g/mol]	880.850
Kristallgröße [mm^3]	0.41 x 0.27 x 0.27
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.3534(6)
b [Å]	8.8428(6)
c [Å]	8.9804(6)
α [°]	104.223(6)
β [°]	104.710(6)
γ [°]	96.945(6)
Index Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 11$
V [Å ³]	609.95(7)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.3981(3)
μ [mm ⁻¹]	5.292
F(000)	424
θ -Bereich [°]	4.76 – 26.00
Completeness to θ [%]	99.3
Temperatur [K]	123
Gesammelte Reflexe	7490
Unabhängige Reflexe	2370
R_{int}	0.0281
R_1 / wR_2 [$ >2\sigma>(I)$]	0.0211 / 0.0485
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0282 / 0.0498
Daten / Restraints / Parameter	2370 / 0 / 171
$GooF$	0.982
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.356 / 0.434
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.158 / 0.244
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa035
CCDC	-

Tabelle 6.10: Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{22}\text{F}_{20}\text{Ge}_4\text{S}_3$
M [g/mol]	860.840
Kristallgröße [mm^3]	0.4 x 0.3 x 0.2
Farbe, Habitus	farbloses Prisma
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	13.0897(4)
b [Å]	17.2701(5)
c [Å]	21.4416(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Index Bereich	$-13 \leq h \leq 15, -11 \leq k \leq 20, -25 \leq l \leq 14$
V [Å ³]	4847.1(2)
Z	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.35933(10)
μ [mm ⁻¹]	5.319
F(000)	3312
θ -Bereich [°]	4.27 – 25.00
Completeness to θ [%]	99.3
Temperatur [K]	123
Gesammelte Reflexe	12258
Unabhängige Reflexe	4242
R_{int}	0.0288
R_1 / wR_2 [$ >2\sigma>(I)$]	0.0214 / 0.0359
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0392 / 0.0371
Daten / Restraints / Parameter	4242 / 0 / 326
$GooF$	0.801
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.508 / 0.400
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.216 / 0.345
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa038
CCDC	-

Tabelle 6.11: Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{HF}$

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{F}_8\text{GeS}_2$
M [g/mol]	352.900
Kristallgröße [mm^3]	0.3 x 0.2 x 0.1
Farbe, Habitus	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
a [Å]	17.6926(9)
b [Å]	22.0465(12)
c [Å]	6.3959(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Index Bereich	$-24 \leq h \leq 24, -30 \leq k \leq 30, -8 \leq l \leq 8$
V [Å ³]	2494.8(2)
Z	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.87914(15)
μ [mm ⁻¹]	2.858
F(000)	1408
θ -Bereich [°]	4.36 – 29.99
Completeness to θ [%]	99.7
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	7911
Unabhängige Reflexe	1808
R_{int}	0.0225
R_1 / wR_2 [$ I > 2\sigma(I) $]	0.0123 / 0.0267
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0134 / 0.0268
Daten / Restraints / Parameter	1808 / 1 / 80
<i>GooF</i>	0.975
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.133 / 0.278
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.536 / 0.751
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa040
CCDC	-

Tabelle 6.12: Strukturdaten von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$

Summenformel	$\text{F}_6\text{GeH}_6\text{O}_2$
M [g/mol]	224.650
Kristallgröße [mm^3]	0.17 x 0.09 x 0.08
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	5.2756(5)
b [Å]	9.2306(10)
c [Å]	5.8885(7)
α [°]	90
β [°]	95.227(9)
γ [°]	90
Index Bereich	$-5 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 1, -7 \leq l \leq 7$
V [Å ³]	285.56(5)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.6127(5)
μ [mm ⁻¹]	5.433
F(000)	216
θ -Bereich [°]	4.42 – 26.83
Completeness to θ [%]	98.4
Temperatur [K]	123
Gesammelte Reflexe	1058
Unabhängige Reflexe	607
R_{int}	0.0181
R_1 / wR_2 [$ I > 2\sigma(I) $]	0.0211 / 0.0387
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0298 / 0.0396
Daten / Restraints / Parameter	607 / 0 / 55
GooF	0.891
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.417 / 0.388
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.556 / 0.657
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa048
CCDC	-

Tabelle 6.13: Strukturdaten von NaH₄F₅

Summenformel	F ₅ H ₄ Na
M [g/mol]	122.014
Kristallgröße [mm ³]	0.37 x 0.07 x 0.04
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>I</i> 41/ <i>a</i>
a [Å]	6.0284(3)
b [Å]	6.0284(3)
c [Å]	11.6317(15)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Index Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -11 \leq l \leq 14$
V [Å ³]	422.71(6)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.9173(3)
μ [mm ⁻¹]	0.356
F(000)	240
θ -Bereich [°]	5.93 – 28
Completeness to θ [%]	98.1
Temperatur [K]	100
Gesammelte Reflexe	1375
Unabhängige Reflexe	254
R_{int}	0.0211
R_1 / wR_2 [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0181 / 0.0396
R_1 / wR_2 [alle Reflexe]	0.0255 / 0.0405
Daten / Restraints / Parameter	254 / 0 / 18
<i>Goof</i>	0.987
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.12 / 0.153
Absorptionskorrektur	analytisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.966 / 0.985
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoK α
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Messcode	xa044
CCDC	-

7 Verzeichnisse

7.1 Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis

a	Winkel (angle)
Å	Ångström (10^{-10} m)
Å ⁴ μ ⁻¹	Raman Aktivität; μ: induziertes Dipolmoment
as	antisymmetrisch
ber.	berechnet
br	broad (IR)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d	Abstand, Dublett (NMR)
δ	Deformationsschwingung (IR und Raman); chemische Verschiebung (NMR)
<i>et al.</i>	et alii
exp.	experimentell
F _e	Fluoratom in äquatorialer Stellung
F _μ	verbrückendes Fluoratom
<i>Goof</i>	Goodness of fit
h	Stunde
i.p.	<i>in phase</i>
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	medium (IR)
Me	Methyl
μ	verbrückend
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>v</i>	Streckschwingung
o.o.p.	<i>out of phase</i>
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	strong (IR); Singulett (NMR); symmetrisch (Schwingungsspektroskopie)
sh	shoulder
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
vs	very strong (IR)
vw	very weak (IR)
w	weak (IR)
<i>Z</i>	Anzahl der Formeleinheiten in der Zelle
λ	Wellenlänge
ρ	<i>rocking</i> -Schwingung (IR und Raman), Dichte
τ	Torsionsschwingung
ω	Schaukelschwingung (<i>wagging</i>)

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Strukturen von Cyanoform (links) und Dicyanoketenimin (rechts).	4
Abbildung 3.1:	Kristallstruktur von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5]^{[29]}$	6
Abbildung 3.2:	Struktur von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ im Kristall mit Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen der benachbarten $[\text{SbF}_6]^-$ -Anionen	9
Abbildung 3.3:	Kristallpackung von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	10
Abbildung 3.4:	Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.	11
Abbildung 3.5:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	12
Abbildung 3.6:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	13
Abbildung 3.7:	Asymmetrische Einheit $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall	17
Abbildung 3.8:	Kristallpackung von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	17
Abbildung 3.9:	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	18
Abbildung 3.10:	Koordination zweier $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen zur $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe	19
Abbildung 3.11:	Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.	20
Abbildung 3.12:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	21
Abbildung 3.13:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	22
Abbildung 3.14:	Asymmetrische Einheit $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall	26
Abbildung 3.15:	Kristallpackung von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	26
Abbildung 3.16:	Koordination zweier $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen zur $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe	28
Abbildung 3.17:	Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.	29
Abbildung 3.18:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	32
Abbildung 3.19:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	32
Abbildung 3.20:	Asymmetrische Einheit von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall	34
Abbildung 3.21:	Kristallpackung von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	34
Abbildung 3.22:	Koordination zweier $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen zur positiven $\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe	36
Abbildung 3.23:	Quantenchemisch berechnete Struktur der $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2^+$ Einheit.	36
Abbildung 3.24:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	39
Abbildung 3.25:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	39
Abbildung 3.26:	Asymmetrische Einheit $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ im Kristall	42
Abbildung 3.27:	Kristallpackung von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	42
Abbildung 3.28:	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	43
Abbildung 3.29:	Quantenchemisch berechnete Struktur der $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit.	44
Abbildung 3.30:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	45
Abbildung 3.31:	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	46

Abbildung 3.32: Strukturen von Cyanoform, Dicyanoketenimin und Oxoniumtricyanomethanid ^[20]	49
Abbildung 3.33: ¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von Ca(C(CN) ₃) ₂ und HF	51
Abbildung 3.34: ¹³ C-NMR-Spektrum von HC(CN) ₃	52
Abbildung 3.35: links: Struktur von C(CN) ₃ ⁻ in Ca(C(CN) ₃) ₂ , mittig: berechnete Struktur von HC(CN) ₃ , rechts: berechnete Struktur von C(CN) ₂ CNH.....	53
Abbildung 3.36: Schwingungsspektren der Umsetzung von Ca(C(CN) ₃) ₂ mit HF: b) Raman-Spektrum, c) IR Spektrum; und von der Umsetzung von Ca(C(CN) ₃) ₂ mit DF: a) Raman-Spektrum (* Schwingungsbanden von Ca(HF ₂) ₂).	55
Abbildung 3.37: Struktur von [(C ₆ H ₅ NO ₂ H) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	59
Abbildung 3.38: Struktur des [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻ -Anions	60
Abbildung 3.39: Kristallpackung von [(C ₆ H ₅ NO ₂ H) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻ mit interionischen Kontakten entlang der <i>a</i> -Achse	61
Abbildung 3.40: [C ₆ H ₅ NO ₂ H] ⁺ mit interionischen Kontakten	62
Abbildung 3.41: Quantenchemisch berechnete Struktur von [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	63
Abbildung 3.42: Raman-Spektrum von [(C ₆ H ₅ NO ₂ H) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	63
Abbildung 3.43: Struktur von [(Me ₂ OH) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	66
Abbildung 3.44: Kristallstruktur von [(Me ₂ OH) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	67
Abbildung 3.45: Raman-Spektrum von [(Me ₂ OH) ₂] ²⁺ [Ge ₂ F ₁₀] ²⁻	68
Abbildung 3.46: Struktur von [(Me ₂ OH) ₄] ⁴⁺ [Ge ₃ F ₁₆] ⁴⁻ im Kristall.....	71
Abbildung 3.47: Kristallstruktur von [(Me ₂ OH) ₄] ⁴⁺ [Ge ₃ F ₁₆] ⁴⁻	71
Abbildung 3.48: Quantenchemisch berechnete Struktur von [Ge ₃ F ₁₆] ⁴⁻	73
Abbildung 3.49: Struktur von [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · 2 HF im Kristall	75
Abbildung 3.50: Links: Struktur der Kationen in [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · 2 HF, rechts: repetitive Einheit des Anions mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen [pm] (schwarz)	76
Abbildung 3.51: Kristallstruktur von [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · 2 HF	77
Abbildung 3.52: Quantenchemisch berechnete Struktur von [Ge ₄ F ₂₀] ⁴⁻ mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen [pm] (schwarz).....	78
Abbildung 3.53: Raman-Spektrum von [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · 2 HF.....	79
Abbildung 3.54: Struktur von [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · HF im Kristall	84
Abbildung 3.55: Oben: Struktur der Kationen in [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · HF, unten: repetitive Einheit des Anions mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen (schwarz)	84
Abbildung 3.56: Kristallstruktur von [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · HF, links: entlang der <i>b</i> -Achse, rechts: entlang der <i>c</i> -Achse	86
Abbildung 3.57: Quantenchemisch berechnete Struktur von [Ge ₃ F ₁₅] ³⁻ mit Winkeln [°] (blau) und Bindungslängen [pm] (schwarz).....	87
Abbildung 3.58: Raman-Spektrum von [(Me ₂ SH) ₃] ³⁺ [Ge ₄ F ₁₉] ³⁻ · HF.....	88

Abbildung 3.59: Struktur von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$ im Kristall	91
Abbildung 3.60: Raman-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$	93
Abbildung 3.61: Struktur von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ im Kristall	94
Abbildung 3.62: Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ mit interionischen Kontakten	95
Abbildung 3.63: $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Kation mit Wasserstoffbrückenbindungen	96
Abbildung 3.64: Isolierte Fluorogermanate: links: $[\text{GeF}_6]^{2-}$ -Oktaeder in $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$; mittig: $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Dimer in $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$; rechts: $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Trimer in $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$	97
Abbildung 3.65: Polymere Fluorogermanate: oben/links: <i>cis-μ</i> - $([\text{GeF}_5]^-)_n$ in $[\text{XeF}_5]^+[\text{GeF}_5]^{-[21]}$; oben/rechts: <i>trans-μ</i> - $([\text{GeF}_5]^-)_n$ in $[\text{XeF}_5]^+[\text{GeF}_5]^{-[21]}$; mittig: $([\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-})_n$ in $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$; unten: $([\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-})_n$ in $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$	98
Abbildung 3.66: Raman-Spektren von: a) $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$; b) $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$; c) $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$; d) $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$; (* Schwingung des Kations)	99
Abbildung 3.67: Raman-Spektren der Anionen von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ (schwarz) und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ (blau)	100
Abbildung 4.1: Berechnete Struktur von Cyanoform.	102
Abbildung 4.2: Oben: Isolierte Fluorogermanate: links: $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ -Dimer in $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$; rechts: $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Trimer in $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$; unten: polymere Fluorogermanate: links: $([\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-})_n$ in $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$, rechts: $([\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-})_n$ in $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$	103
Abbildung 5.1: Tieftemperatur-Schutzgasküvette.	106
Abbildung 5.2: Tieftemperatur-IR-Zelle.	107

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, das berechnete $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$ und die berechnete $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit	10
Tabelle 3.2:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+$	14
Tabelle 3.3:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}_2]^+$	15
Tabelle 3.4:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$, $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und die berechnete $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit....	18
Tabelle 3.5:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+$	23
Tabelle 3.6:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2(\text{HF})_2^+$ und $\text{CH}_2\text{FC}(\text{OD})_2^+$	24
Tabelle 3.7:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{H}$, $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und die berechnete $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ -Einheit....	27
Tabelle 3.8:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+$	30
Tabelle 3.9:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2^+$ und $\text{CHF}_2\text{C}(\text{OD})_2^+$	31
Tabelle 3.10:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CF}_3\text{CCO}_2\text{H}$, $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und die berechnete $[\text{CF}_3\text{CC}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ Einheit.....	35
Tabelle 3.11:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+$	38
Tabelle 3.12:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+$	40
Tabelle 3.13:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und die berechnete $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2^+$ Einheit	43
Tabelle 3.14:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+$	47
Tabelle 3.15:	Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2(\text{HF})_2]^+$ und $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OD})_2]^+$	48

Tabelle 3.16: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{HC}(\text{CN})_3$ und $\text{DC}(\text{CN})_3$	54
Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ und des berechneten $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	60
Tabelle 3.18: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	64
Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ und des berechneten $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	66
Tabelle 3.20: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ sowie berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{OH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	68
Tabelle 3.21: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ und von der berechneten $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Einheit	72
Tabelle 3.22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ und von der berechneten $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ -Einheit..	77
Tabelle 3.23: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-}$	80
Tabelle 3.24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ und vom berechneten $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$	85
Tabelle 3.25: Wasserstoffbrückenbindungen von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ (Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$])	86
Tabelle 3.26: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[\text{Me}_3\text{SH}]_3^+[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{Ge}_3\text{F}_{15}]^{3-}$.	89
Tabelle 3.27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$ und vom berechneten $[\text{GeF}_6]^{2-}$	91
Tabelle 3.28: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{Me}_2\text{SH}(\text{HF})]^+$ und $[\text{GeF}_6]^{2-}$...	92
Tabelle 3.29: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ und des berechneten $[\text{GeF}_6]^{2-}$	95
Tabelle 3.30: Wasserstoffbrückenbindungen von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$ (Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$])	96
Tabelle 3.31: Vergleich der Ge:F-Stöchiometrien der Fluorogermanatanionen	97
Tabelle 3.32: Vergleich der Ramanfrequenzen der Fluorogermanatanionen	98
Tabelle 3.33: Gegenüberstellung der Schwingungen von $[\text{GeF}_5]^-$ in $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{GeF}_5]^-$ und $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	100
Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien.....	105
Tabelle 5.2: Deuterierte Lösungsmittel und Standards für die NMR-Spektroskopie.....	108
Tabelle 6.1: Strukturdaten von $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	117
Tabelle 6.2: Strukturdaten von $[\text{CH}_2\text{FC}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	118
Tabelle 6.3: Strukturdaten von $[\text{CHF}_2\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	119

Tabelle 6.4:	Strukturdaten von $[\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	120
Tabelle 6.5:	Strukturdaten von $[\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	121
Tabelle 6.6:	Strukturdaten von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	122
Tabelle 6.7:	Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_2\text{F}_{10}]^{2-}$	123
Tabelle 6.8:	Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{OH})_4]^{4+}[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$	124
Tabelle 6.9:	Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot 2 \text{ HF}$	125
Tabelle 6.10:	Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_3]^{3+}[\text{Ge}_4\text{F}_{19}]^{3-} \cdot \text{HF}$	126
Tabelle 6.11:	Strukturdaten von $[(\text{Me}_2\text{SH})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-} \cdot 2 \text{ HF}$	127
Tabelle 6.12:	Strukturdaten von $[(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}[\text{GeF}_6]^{2-}$	128
Tabelle 6.13:	Strukturdaten von NaH_4F_5	129

7.4 Literaturverzeichnis

- [1] Z. Sir Cope, *Med. Hist.* **1958**, 2, 163.
- [2] S. C. Gilfillan, *J. Occup. Environ. Med.* **1965**, 7, 53.
- [3] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1887**, 1, 631.
- [4] J. N. Brönstedt, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* **1923**, 42, 718.
- [5] T. M. Lowry, *Chem. Ind.* **1923**, 42, 42.
- [6] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Molecules*, The chemical catalogue Co., New York, **1923**.
- [7] H. Flood, *Acta Chem. Scand.* **1947**, 1, 781.
- [8] H. Flood, *Acta Chem. Scand.* **1947**, 1, 592.
- [9] H. Lux, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1939**, 45, 303.
- [10] L. P. Hammet, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2721.
- [11] G. A. Olah, G. K. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, *Superacid Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New Jersey, **2009**.
- [12] I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5114.
- [13] D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7037; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6885.
- [14] A. Kütt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I. A. Koppel, R. Y. Garlyauskayte, Y. L. Yagupolskii, L. M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito, *J. Org. Chem.* **2010**, 76, 391.
- [15] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5083.
- [16] N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3047.
- [17] G. A. Olah, E. Namanworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5327.
- [18] A. Commeyras, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2929.
- [19] R. Seelbinder, N. R. Götz, J. Weber, R. Minkwitz, A. J. Kornath, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 1026.
- [20] D. Šišak, L. B. McCusker, A. Buckl, G. Wuitschik, Y.-L. Wu, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 7224.
- [21] T. E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3160.
- [22] R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 202.
- [23] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4228.
- [24] A. Senning, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 385.

- [25] R. D. Howells, J. D. Mc Cown, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69.
- [26] J. B. Hendrickson, D. D. Sternbach, K. W. Bair, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 306.
- [27] V. W. Cicha, A. Kornath, R. J. McKinney, V. N. M. Rao, J. S. Trasher, A. Waterfeld, *U.S. 5,773,637*, E. I. du Pont de Nemours and Company, U.S., **1998**, p. 6.
- [28] A. Schulz, J. Thomas, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3696.
- [29] D. Mootz, K. Bartmann, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1659.
- [30] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1393.
- [31] R. Minkwitz, T. Hertel, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 1283.
- [32] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1404.
- [33] T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 16; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 20.
- [34] G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5481.
- [35] G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathew, Y. D. Vankar, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1958; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1875.
- [36] J. J. Lagowski, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1959**, *13*, 233.
- [37] G. K. S. Prakash, G. Rasul, A. Burrichter, K. K. Laali, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9253.
- [38] J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, A. Rozanski, *J. Chem. Soc* **1959**, 2492.
- [39] R. Seelbinder, *Dissertation* **2004**, Universität Dortmund.
- [40] K. Bartmann, D. Mootz, *Acta Crystallogr. C* **1990**, *46*, 319.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [42] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [43] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [44] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [45] S. P. Gejji, K. Hermansson, J. Lindgren, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6986.
- [46] Y. Katsuhara, R. M. Hammaker, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 607.
- [47] E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9310.
- [48] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart; 2. Neubearb. Auflage, **1988**.
- [49] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schöbel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 119; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 111.
- [50] G. Schultz, I. Hargittai, R. Seip, *Z. Naturforsch. A* **1981**, *36*, 917.
- [51] J. A. Kanters, J. Kroon, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 1946.

- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg, *101. Auflage*, Berlin (Germany), **1995**, p. Anhang V.
- [53] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 481.
- [54] J. R. Barceló, C. Otero, *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 1231.
- [55] J. M. J. M. Bijen, J. L. Derissen, *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 233.
- [56] I. Nahringsbauer, J.-O. Lundgren, E. K. Andersen, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 508.
- [57] P.-G. Jonsson, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4433.
- [58] R. Fausto, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Mol. Struct.* **1986**, *144*, 241.
- [59] H. Schmidtmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 1168.
- [60] B. Bak, C. Bjorkman, *J. Mol. Struct.* **1975**, *25*, 131.
- [61] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 217.
- [62] S. Trofimenko, E. L. Little, H. F. Mower, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 433.
- [63] A. Hantzsch, G. Osswald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 641.
- [64] A. F. E. Cox, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 948.
- [65] R. H. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 737.
- [66] B. A. Coyle, L. W. Schroeder, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 386.
- [67] T. Soltner, N. R. Götz, A. Kornath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *20*, 3076.
- [68] M. T. Reetz, I. Chatziiosifidis, *Synthesis* **1982**, 330.
- [69] R. A. Carboni, *Org. Synth.* **1959**, *39*, 64.
- [70] J. Konnert, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1193.
- [71] K. E. Bessler, C. C. Gatto, L. L. Romualdo, J. A. Ellena, M. J. d. A. Sales, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 285.
- [72] S. V. Garbuz, V. V. Skopenko, V. D. Khavryuchenko, N. N. Gerasimchuk, *Theor. Exp. Chem.* **1989**, *25*, 83.
- [73] H. Brand, J. F. Liebman, A. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4665.
- [74] J. Köhler, A. Simon, R. Hoppe, *J. Less Common Met.* **1988**, *137*, 333.
- [75] J. Trotter, M. Akhtar, N. Barlett, *J. Chem. Soc. A* **1966**, *1966*, 30.
- [76] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1834.
- [77] J. Koehler, J.-H. Chang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 596.
- [78] J. L. Hoard, W. B. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2849.
- [79] J. E. Griffiths, D. E. Irish, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1134.
- [80] H. C. Clark, *Chem. Commun. (London)*, , **1967**, 14.
- [81] K. O. Christe, R. D. Wilson, I. B. Goldberg, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1271.
- [82] I. Wharf, M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 2250.

- [83] D. J. Brauer, J. Wilke, R. Eujen, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 261.
- [84] Benennung nach Liebau (F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**).
- [85] S. A. Brewer, A. K. Brisdon, J. Fawcett, P. J. Holliman, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 325.
- [86] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1964**, 3714.
- [87] W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, H. Borrmann, R. E. Serfass, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3124.
- [88] J. H. Holloway, R. D. Peacock, R. W. H. Small, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1964**, 644.
- [89] B. G. Mueller, M. Serafin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 625.
- [90] A. J. Edwards, G. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 958.
- [91] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1991**.
- [92] L. Q. Tang, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2001**, 216, 389.
- [93] M. S. Dadachov, L. Q. Tang, X. D. Zou, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 605.
- [94] I. K. Becker, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 105.
- [95] N. R. Götz, *Dissertation* **2011**; Ludwig-Maximilians Universität, München.
- [96] J. Axhausen, A. Kornath, *to be published*.
- [97] N. R. Götz, A. Kornath, *to be published*.
- [98] W.-J. Feng, Z. Shu, X.-J. Ma, Z.-M. Jin, *Acta Crystallogr. E* **2007**, 63, m2411.
- [99] I. W. Levin, R. A. R. Pearce, J. R. C. Spiker, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3471.
- [100] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1971, 2318.
- [101] D. Mootz, A. Deeg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 109.
- [102] J. L. Hoard, W. B. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2849.
- [103] R. Minkwitz, V. Gerhard, T. Norkat, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, 44, 1337; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*
- [104] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Mueller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3167.
- [105] A. J. Edwards, K. O. Christe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 175.
- [106] *OPUS Version 6.5*, Bruker, Ettlingen, **2008**.
- [107] L. Bayersdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 137.
- [108] *DELTA Version 4.3.6*, JEOL Inc., Peabody, USA, **2000**.

-
- [109] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [110] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [111] L. A. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 1999.
- [112] *MERCURY 2.3 (Build RC4)*, Copyright CCDC 2001-2009.
- [113] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2f*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [114] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. V. Jr., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Revision B.03 ed., Gaussian Inc., Pittsburgh (PA, USA), 2003, Pittsburgh (PA, USA), **2003**.
- [115] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **1984**, *114*, 31.

Lebenslauf

geb. am 30.10.1979 in Cottbus
Nationalität: deutsch

AUSBILDUNG

Promotion im Bereich der Anorganischen Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. A. Kornath <i>„Neue Aspekte der Chemie des supersauren Mediums HF/GeF₄ und Beiträge zur Protonierung sehr starker organischer Säuren“</i> Ludwig-Maximilians Universität München	seit 10/07
Betriebswirt (IWW) Institut für Wirtschaftswissenschaften (IWW), FernUniversität Hagen	09/09 – 03/11
Master of Science, Chemie Ludwig-Maximilians Universität München	09/04 – 11/06
Bachelor of Science, Chemie/Biochemie Ludwig-Maximilians Universität München	10/01 – 09/04

BERUFLICHE ERFAHRUNGEN

ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe <i>Freiberuflicher wissenschaftlicher Berater</i> <ul style="list-style-type: none">• Synthese von Feinchemikalien• Informationsbeschaffung in den Bereichen Silicium- und Fluorchemie	08/07 – 03/11
Wacker Chemie AG (Consortium für elektrochemische Industrie), München <i>Mitarbeiter im Forschungsbereich Organische Synthese</i> <ul style="list-style-type: none">• Durchführung von Hochdruckreaktionen inklusive Apparatetechnischer Aspekte (Planung, Aufbau, Wartung)• Charakterisierung der Reaktionsprodukte mit verschiedenen Methoden• Synthese von Reagenzien und Katalysatoren	02/07 – 08/07

STUDIENBEGLEITENDE TÄTIGKEITEN

Fachschaftsinitiative Chemie, LMU, München <i>gewählter studentischer Vertreter</i>	10/02 – 11/06
Ludwig-Maximilians-Universität, München <i>studentische Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von PD. Dr. H. Huppertz</i>	03/05 – 09/06
Fachbereichsrat der Fakultät Chemie u. Pharmazie, LMU, München <i>gewählter studentischer Vertreter</i>	10/03 – 10/05
Forschungspraktikum in Organischer Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. P. van Leeuwen Universität von Amsterdam, Niederlande	08/05 – 10/05

SCHULBILDUNG

Comenius-Gymnasium Deggendorf, Abitur	09/90 – 07/99
--	---------------

PUBLIKATIONSLISTE

ZUSCHRIFTEN

- **The Protonation of Mono-, Di-, and Trifluoroacetic Acid**
T. Soltner, A. Kornath
in preparation
- **The Structural Diversity of Fluorogermanates**
T. Soltner, A. Kornath
in preparation
- **The Protonation of CF₃SO₃H: Preperation and Characterization of Trifluoromethanedihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonate [CF₃SO₃H₂]⁺[SbF₆]⁻**
T. Soltner, N. R. Goetz, A. Kornath
Eur. J. Inorg. Chem., in press, DOI: 10.1002/ejic.201001339
- **Spiking of Hydrocarbon Fuels with Silanes-based Combustion Enhancers**
B. Hidding, M. Fikri, M. Bozkurt, C. Schulz, T. Soltner, A. Kornath, M. Pfitzner, A. Adamczyk, L. Broadbelt, H. Ellerbrock, D. Simone, C. Bruno
ISTS Special Issue: Selected papers from the 27th International Symposium on Space Technology and Science, 2010, 8, 39.
- **High-Precision Catalysts: Regioselective Hydroformylation of Internal Alkenes by Encapsulated Rhodium Complexes**
M. Kuil, T. Soltner, Piet W. N. M. van Leeuwen, Joost N. H. Reek
J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 11344.
- **δ-La(BO₂)₃ (= δ-LaB₃O₆): A New High-Pressure Modification of Lanthanum meta-Oxoborate**
G. Heymann, T. Soltner, H. Huppertz
Solid State Sci. 2006, 8, 821.
- **The High-Pressure Modification of CePtSn – Synthesis, Structure, and Magnetic Properties**
J. Riecken, G. Heymann, T. Soltner, R.-D. Hoffmann, H. Huppertz, D. Johrendt, R. Pöttgen
Z. Naturforsch. 2005, 60b, 821.

KONFERENZBEITRÄGE

- **Die Strukturelle Vielfalt von Fluorgermanaten**
T. Soltner
14. Deutscher Fluortag, Dorfweil (D), 27.–29. September 2010, Vortrag.
- **The Protonation of CF₃SO₃H: Preperation and Characterization of Trifluoromethanedihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonate [CF₃SO₃H₂]⁺[SbF₆]⁻**
T. Soltner, A. Kornath
16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana (SLO), 18.–23. July 2010, Poster.
- **Protonation of Mono-, Di-, and Trifluoroacetic Acid**
T. Soltner, A. Kornath
19th International Symposium on Fluorine Chemistry, Wyoming (USA), 23.–28. August 2009, Poster.

